Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 38, No. 3, pp. 251~255 2001.

$SrTeO_3$ 강유전 세라믹스의 상형성 및 유전특성에 미치는 Pb 치환 효과

천채일† · 김정석 · 이봉연 · 김준철* · 방규석* · 이형규*
호서대학교 신소재 · 기계공학부
*전자부품연구원, 소자통신부품센터
(2000년 12월 14일 접수, 2001년 2월 23일 승인)

Effect of Pb Substitution on Phase Development and Dielectric Properties of $SrTeO_3$ Ferroelectric Ceramics

Chae Il Cheon†, Jeong Seog Kim, Bong Yeon Lee, Jun Chul Kim*, Kyu Seok Bang* and Hyeung Gyu Lee*
Dept. of Materials & Mechanical Eng., Hoseo University, Asan, 336-795, Korea
*Electronic Components Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Pyung-Taek, 451-865, Korea
(Received December 14, 2000, Accepted February 23, 2001)

초 록

$SrTeO_3$는 312°C~485°C의 제한된 온도범위에서 강유전성이 나타난다고 보고된 바 있다. 본 연구에서는 $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$(x=0~0.15) 고용체의 상형성 거동, 미세구조, 유전특성 등을 조사하였다. 700°C에서 하소하였을 때 질소 기체 분위기에서는 $SrTeO_3$ 상이 함성되었지만 공기 중에서는 더욱 산화된 상인 $SrTeO_4$ 상이 주된 상으로 존재하였다. $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$ 세라믹스에서 Pb 치환량이 0.15 몰까지 증가함에 따라 최적 소결온도가 800°C에서 650°C로 감소하였고, 입자 크기는 증가하였으며, 유전상수가 13에서 25로 증가하였다. 또한, Pb 치환량이 0.05 이상일 때 강유전상이 안정한 온도 영역이 상온까지 확장되었다.

ABSTRACT

$SrTeO_3$ has been reported to show ferroelectricity in a limited temperature range of 312°C~485°C. In this work, the phase development, microstructure, and dielectric properties of the $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$(x=0~0.15) solid solution were studied. $SrTeO_3$ phase was stable when calcined under N_2 atmosphere, while more oxidized $SrTeO_4$ phase was stable when calcined under air atmosphere at 700°C. By increasing the Pb content to x=0.15 in $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$, optimum sintering temperature decreased from 800°C to 650°C, grain size increased, and dielectric constant increased from 13 to 25. Ferroelectric temperature region extended down to room temperature at Pb content of $x \geq 0.05$.

Key words : $SrTeO_3$, Pb substitution, Ferroelectric temperature region, Dielectric constant

1. 서 론

1970년대 초반 Yamada 등에 의하여 $SrTeO_3$ 단결정이 312°C~485°C의 온도범위에서 강유전성을 갖는다는 사실이 보고되었다.[1] $SrTeO_3$ 단결정은 단사정(monoclinic) 결정구조를 가지며 단사정의 b-축만이 분극 축(polar axis)이다.[1,2,3] 강유전특성이 가장 크게 나타나는 312°C에서 $SrTeO_3$ 단결정의 잔류 분극(remanent polarization, P_r)은 3.7 $\mu C/cm^2$이고 항전계(coercive field, E_c)는 7 kV/cm이다.[1,2] 상온에서의 유전상수(ε_r)는 결정학적 방향에 따라 10~20 범위의 값을 가지며 ε_{11}=19, ε_{22}=16, ε_{33}=11이다.[1,2] $SrTeO_3$ 단결정의 이러한 강유전 특성은 MFSFET(metal ferroelectric semi conductor field effect transistor) 또는 MFISFET(metal ferroelectric insulator semiconductor field effect transistor) 구조의 비파괴형 강유전 메모리(NDRO Ferroelectric Memory) 등 낮은 유전상수를 갖는 강유전체가 요구되는 분야로의 응용이 기대된다.[4-7] 그러나 $SrTeO_3$ 재료가 실용적으로 응용되기 위해서는 강유전성을 나타내는 온도범위가 상온까지 확장되어야 하며, 이를 위하여 $SrTeO_3$의 Sr 대신 Ca, Ba, Pb 등을 치환한 연구가 보고된 바 있다.[2,5]

Yamada 등은 Ca와 Ba를 $SrTeO_3$의 Sr 자리에 치환하고 이들의 유전특성을 측정하여 강유전성이 나타나는 온도 영역을 조사하여 보고하였는데 Ca의 치환에 의해서는 강유전상의 안정한 온도 영역이 크게 변화하지 않았으나 Ba가 30 at% 이상 치환되면 강유전상의 온도 영역이 상온까지 감소하였다.[2] 그러나 Ba의 치환량이 30 at% 근처가 되면 강유전상이 상유전상으로 변화하는 상전이 온도에서 나타나는 유전상수의 피크가 둔화되어 온도에 따라 유전상수의 변화

†Corresponding author : cicheon@office.hoseo.ac.kr

가 매우 완만하였으며 이로부터 이 조성에서는 우수한 강유전 특성이 얻어지기 힘들다고 판단된다. 한편, Simon 등은 $SrTeO_3$의 Sr 자리에 Pb를 치환하고 격자상수의 변화를 측정하여 Pb가 0.035 mole% 이상 치환되면 강유전상이 안정한 온도 범위의 저온 쪽이 상온까지 감소할 것이라고 예측한 바 있다.[8] 그러나 $(Sr,Pb)TeO_3$계의 물리화학적 특성과 유전 특성 등에 관하여는 아직 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 $SrTeO_3$에서 Sr의 일부를 Pb로 치환한 $(Sr,Pb)TeO_3$ 세라믹스의 상형성 거동, 소결특성, 미세구조 및 유전특성 등을 조사하였다. 또한 유전상수의 온도의존성을 측정하여 상전이 온도를 결정하여 강유전상이 안정한 온도영역을 조사하였다.

2. 실험방법

출발물질로 $SrCO_3$(99%, Strem Chemicals, Inc.), PbO (99.9+%, Aldrich Chemical Co., Inc.), TeO_2(99+%, Strem Chemicals, Inc.)를 사용하였으며, 화학양론 조성비에 따라 칭량한 후 24시간 볼 밀링하여 혼합하였다. 혼합 분말을 650~800°C에서 2시간 유지하여 하소하였으며 이 때의 분위기는 각각 공기 중과 질소 기체 분위기였다. 하소한 분말을 23시간 볼 밀링한 후 결합제로 PVA 0.5 wt%를 첨가하여 1시간 더 볼 밀링하였다. 핫 플레이트 위에서 건조한 분말을 100 메쉬 체를 이용하여 조립화(granulation)한 후 직경이 12 mm인 금형에 넣고 1.2 ton/cm^{2}의 압력으로 가압성형하였다. 550°C에서 2시간동안 열처리하여 결합제를 제거한 후 650~800°C에서 2시간 유지하여 소결하였고, 소결하는 동안 질소 기체를 흘려주었다. 전기적 특성의 측정을 위하여 소결 시편의 양면에 Au를 스퍼터링하여 전극으로 사용하였다. 하소 및 소결 후의 상 형성은 X-선 회절 분석(Shimadzu, XD-D1)을 이용하여 조사하였으며, 소결 시편의 미세구조는 주사 전자 현미경(RJ Lee Instrument, PSM-75)을 이용하여 관찰하였다. 시편의 정전용량(capacitance)은 임피던스 애널라이저(HP 4192A)를 이용하여 측정하였다. 또한 온도에 따른 유전상수의 변화를 측정하기 위하여 시편을 전기로에 넣고 상온에서 600°C까지 온도를 조절하면서 정전용량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $SrCO_3$와 TeO_2를 1:1의 몰 비로 혼합한 분말을

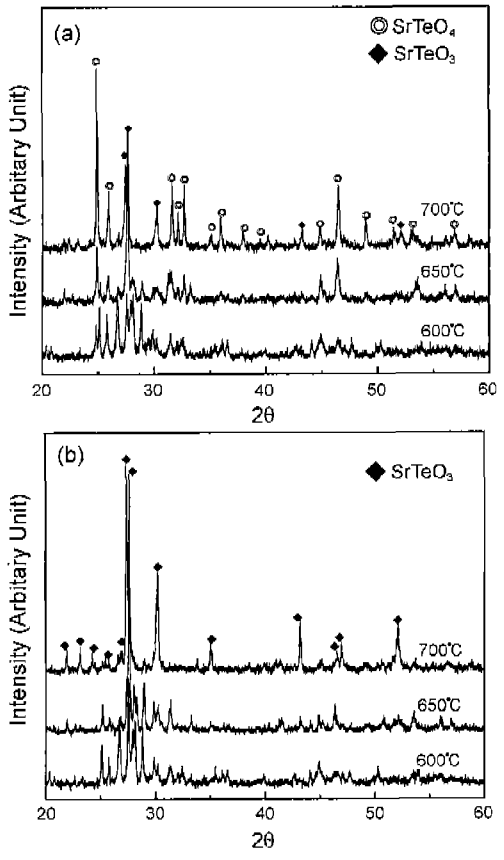

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $SrCO_3$-TeO_2 mixtures (1:1 mole ratio) calcined at different temperatures under (a) air and (b) N_2 atmosphere.

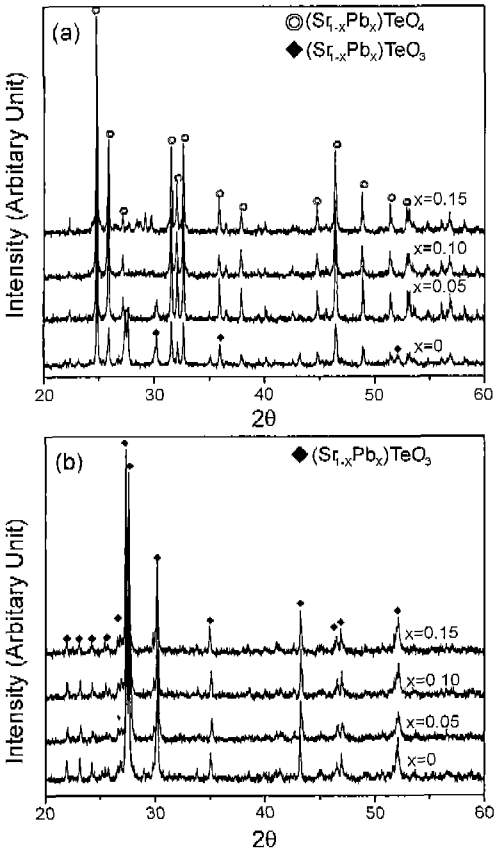

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_y$ calcined at 700°C under (a) air and (b) N_2 atmosphere.

각각 공기중에서와 질소 기체 분위기에서 하소한 후 얻은 X-선 회절 패턴이다. Fig. 1(a)로부터 약 700°C에서 화합물의 합성반응이 완료됨을 알 수 있으며 공기 중에서 하소한 경우는 강유전상인 $SrTeO_3$ 상은 소량만 존재하며 더욱 산화된 상인 $SrTeO_4$ 상이 주된 상임을 알 수 있다. 그러나 Fig. 1(b)에서 볼 수 있는 것처럼 질소 기체 분위기에서 하소한 분말의 경우는 700°C에서 $SrTeO_3$ 단일 상만이 존재하고 있다. 이로부터 $SrTeO_3$ 강유전상을 얻기 위해서는 질소 기체 등과 같은 환원성 분위기에서 열처리해야 함을 알 수 있다. Fig. 2는 $SrCO_3$ 대신 x mole만큼 PbO가 치환된 분말을 700°C에서 하소한 후 얻은 X-선 회절 패턴이다. Fig. 2로부터 실험한 조성범위(x=0~0.15)내에서는 Pb가 $SrTeO_3$에 완전하게 고용됨을 알 수 있다. 또한 Pb의 치환에 관계없이 Fig. 1과 동일하게 공기 중에서 하소한 분말은 $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_4$ 상이 주된 상이었으며, 질소 기체 분위기에서 하소한 분말은 $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$ 단일 상만이 얻어 졌다.

질소 기체 분위기에서 750°C에서 3시간 유지하여 소결한 시편은 모두 $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$ 단일 상이었으며 이들의 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 Pb 치환량이 증가함에 따라 입자 크기가 증가하였다. Pb 치환에 따른 소결 거동의 변화를 알기 위하여 소결 온도에 따른 수축률의 변화를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4로부터 소결온도를 650°C에서 800°C까지 변화시켰을 때 최대의 수축률을 나타내는 온도는 Pb 치환량이 0, 0.05, 0.10, 0.15 mole일 때 각각 800°C, 750°C, 700°C, 650°C임을 알 수 있다. 즉, Pb 치환량이 증가함에 따라 최적 소결온도는 선형적으로 감소하였다. 이는 $PbTeO_3$의 용융온도가 560°C로 $SrTeO_3$의 용융온도(1030°C)보다 낮아[9,10] $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$ 고용체에서 Pb 치환량이 증가함에 따라 용융온도가 감소하기 때문이라고 판단된다.

$(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$(x=0~0.15) 세라믹스에서 Pb 치환량에 따른 유전상수의 변화는 Fig. 5와 같으며 소결밀도의 영향을 최소화하기 위하여 최대의 수축률을 보이는 온도에서 각각 소결한 시편의 유전 상수를 측정하였다. Pb 치환량이 0에서 15 mole%까지 증가함에 따라 유전상수가 13에서 25까지 연속적으로 증가하였다. 그러나 Pb가 치환된 시편들도 다른 강유전 세라믹스와 비교하여 여전히 매우 작은 유전상수 값을 가지고 있었다. Fig. 6은 $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$(x=0~0.15) 세라믹스의 온도변화에 따른 유전상수의 변화를 보여 주고 있다. Yamada 등은 $(Sr_{1-x}Ba_x)TeO_3$ 세라믹스에서 유전상수의 온도에 따른 변화를 측정하고 Ba 치환량에 따른 유전상수의 피크와 변곡점의 변화로부터 강유전상이 안정한 온도 영역의 변화를 조사하였다.[2] 본 연구에서는 $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$ 세라믹스에서 Pb 치환량에 따른 강유전상이 안정한 온도 영

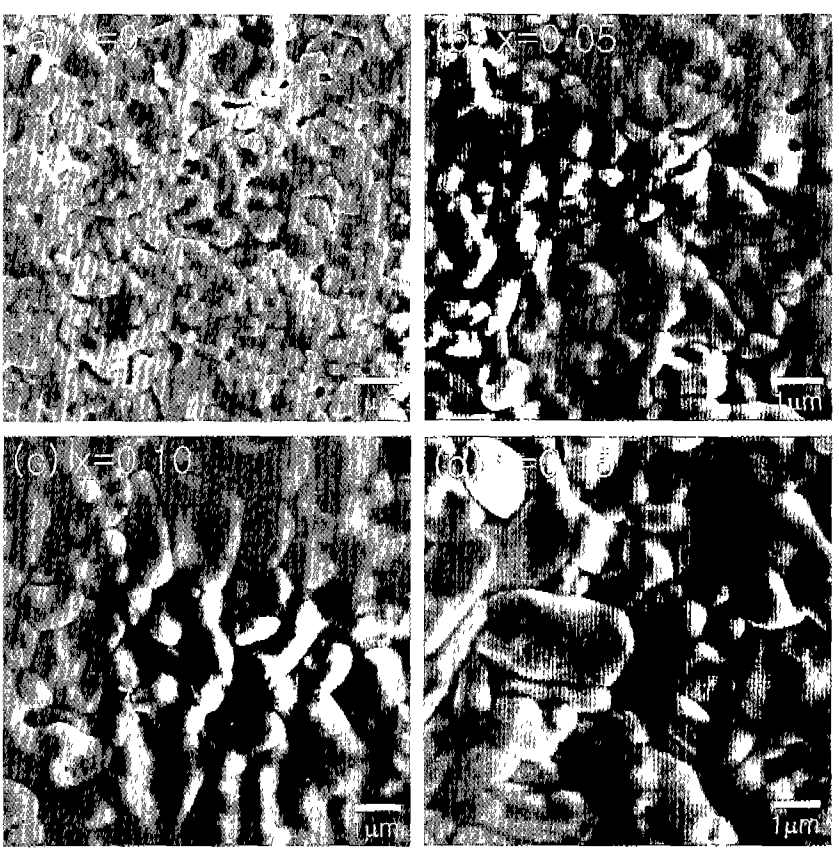

Fig. 3. Microstructures of $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$ ceramics sintered at 750°C for 2 h under N_2 atmosphere.

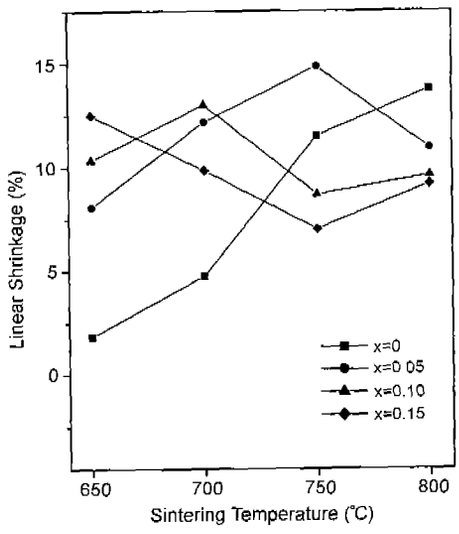

Fig. 4. Linear shrinkage change with sintering temperature in $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$ ceramics.

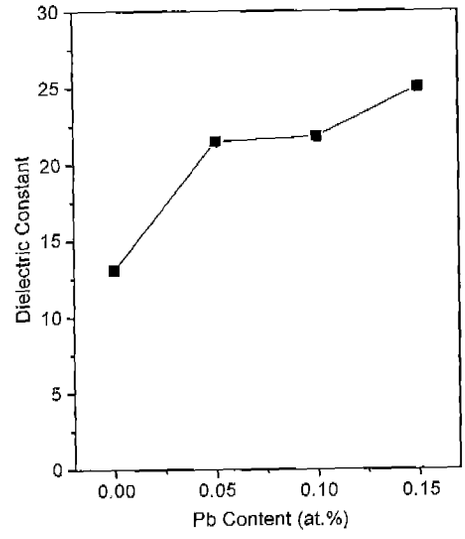

Fig. 5. Changes of dielectric constant with Pb content in $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$ ceramics.

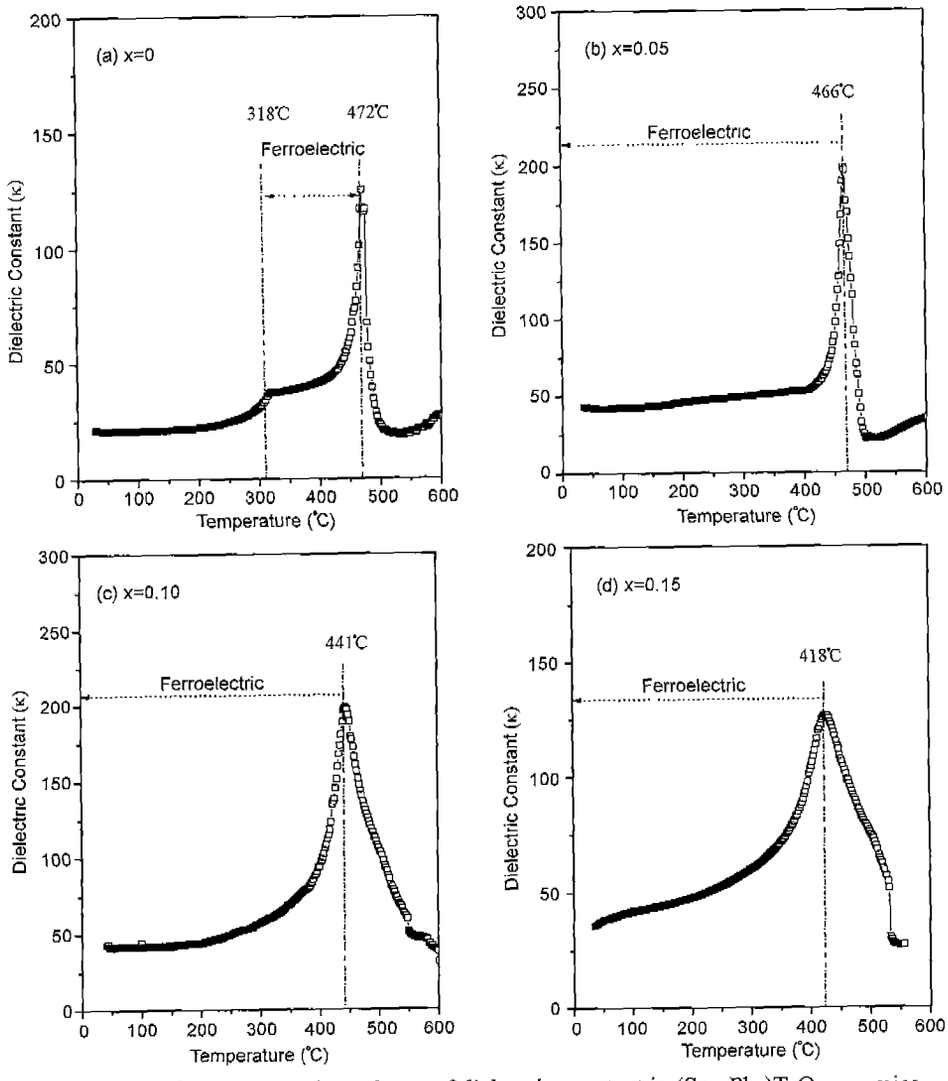

Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant in $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$ ceramics.

역의 변화를 같은 방법으로 관찰하였다. Fig. 6으로부터 Pb가 치환되지 않은 $SrTeO_3$ 세라믹스의 경우 유전상수의 피크는 472°C에서 관찰되며 약 318°C에서 유전상수의 변화가 불연속적인 변곡점이 있음을 알 수 있다. 이로부터 본 실험에서 제조된 $SrTeO_3$ 세라믹스에서 강유전상이 안정한 온도 영역은 318°C에서 472°C 사이임을 알 수 있다. Fig. 6의 (b)는 Pb가 0.05 mole 치환된 $(Sr_{0.95}Pb_{0.05})TeO_3$ 세라믹스의 유전상수의 변화로 강유전-상유전 상전이가 일어나는 유전상수의 피크가 약 466°C에서 관찰되며, $SrTeO_3$ 세라믹스와는 다르게 이보다 낮은 온도에서의 유전상수의 불연속적인 변화는 관찰되지 않았다. 즉, $(Sr_{0.95}Pb_{0.05})TeO_3$ 세라믹스는 강유전상의 저온 쪽 상전이 온도가 상온까지 존재하지 않고 강유전상이 안정한 온도 영역이 상온까지 확장되었다. Fig. 6의 (c)와 (d)는 Pb 치환량이 각각 0.1, 0.15 mole인 $(Sr_{0.90}Pb_{0.10})TeO_3$, $(Sr_{0.85}Pb_{0.15})TeO_3$ 세라믹스의 유전상수의 변화를 나타낸 것이며, 각각 441°C와 418°C에서 유전상수의 피크가 관찰되며 이로부터 $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$ 세라믹스에서 Pb 치환량이 증가함에 따라 강유전-상유전 상전이 온도가 지속적으로 감소함을 알 수 있다. 그리고 $(Sr_{0.90}Pb_{0.10})TeO_3$, $(Sr_{0.85}Pb_{0.15})TeO_3$ 세라믹스 모두 이보다 낮은 온도에서는 유전상수의 불연속적인 변화가 관찰되지 않았다. 이로부터 $SrTeO_3$ 조성에 Pb를 5 at.% 이상 치환하면 강유전상이 안정한 온도 영역이 상온까지 확장됨을 알 수 있다. Simon 등은 X-선 회절 패턴의 면간 거리의 변화로부터 Pb의 치환량이 3.5 at.% 이상이 되면 저온쪽 상전이가 상온이하로 확장된다고 예측한 바 있는데,[8] Fig. 6의 결과는 이를 입증하고 있다.

4. 결 론

$SrCO_3$와 TeO_2를 혼합하여 700°C에서 하소하였을 때 질소 기체 분위기에서는 $SrTeO_3$ 상이 합성되었지만 공기 중에서는 더욱 산화된 상인 $SrTeO_4$ 상이 주된 상으로 존재하였다. Sr 자리에 Pb를 0~0.15 mole 치환한 조성의 경우에도 700°C의 질소 기체 분위기에서 하소하였을 때 $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$상이 합성되었다. $(Sr_{1-x}Pb_x)TeO_3$ 세라믹스에서 Pb 치환량이 0, 0.05, 0.10, 0.15 mole로 증가함에 따라 최적 소결 온도가 각각 800°C, 750°C, 700°C, 650°C로 계속 감소하였고, 입자 크기가 계속 증가하였으며, 유전상수는 13에서 25로 계속 증가하였다. 또한, Pb 치환량이 0.15 mole까지 계속 증가함에 따라 고온 쪽의 강유전-상유전 상전이 온도는 472°C에서 418°C로 계속 감소하였으며, 저온 쪽의 상전이는 $SrTeO_3$에서는 318°C에서 관찰되었으나 Pb 치환량이 0.05 mole 이상인 조성에서는 저온 쪽의 상전이가 관찰되지 않았다. 이로부터 Pb 치환량이 0.05 mole 이상일 때 강유전상이 안정한 온도 영역이 상온까지 확장되었음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부에서 시행한 대학기초연구지원사업으로 수행된 것이며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. T. Yamada and H. Iwasaki, "New Ferroelectric Compound $SrTeO_3$," *Appl. Phys. Lett.*, **221**(3), 89-90 (1972).
2. T. Yamada and H. Iwasaki, "Ferroelectric, Piezoelectric and Optical Properties of $SrTeO_3$ Single Crystals and Phase-transition Points in the Solid-solution Systems," *J. Appl. Phys.*, **44**(9), 3934-39 (1973).
3. I. H. Ismailzade, A. Yu. Kudzin and L. Ya. Sadovskaya, "X-ray Diffractional and Optical Investigations of Ferroelectric $SrTeO_3$," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **52**, K105-K109 (1979).
4. H. N. Lee, Y. T. Kim and S. H. Choh, "Comparison of Memory Effect between $YMnO_3$ and $SrBi_2Ta_2O_9$ Ferroelectric Thin Films Deposited on Si Substrate," *Appl. Phys. Lett.*, **76**(8), 1066-68 (2000).
5. N. Wakiya, J. Wang, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Formation Condition and Ferroelectric Properties of Niobate Tetragonal Tungsten Bronze (TTB) type Ferroelectrics," *The Korean Journal of Ceramics*, **6**(4), 380-84 (2000).
6. S. W. Choi, Y. S. Choi, D. G. Lim, S. I. Moon, S. H. Kim, B. S. Jang and J. Yi, "Effect of RTA Treatment on $LiNbO_3$ MFS Memory Capacitors," *The Kor. J. Ceram*, **6**(2), 138-42 (2000).
7. J. H. Kim, S. G. Kang and H. T. Eun, "Effects of Y_2O_3 Buffer Layer on Ferroelectric Properties of $YMnO_3$ Thin Films Fabricated on $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ Substrate," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(11), 1097-1104 (2000).
8. A. Simon, R. Muhll and J. Hagenmuller, "Synthesis d'une Phase de Type $SrTeO_3$ Ferroelectrique" (*in Fre.*), *Mat. Res. Bull.*, **14**, 27-32 (1979).
9. E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. 3, p.125, The American Ceramic Society, INC., USA, 1975.
10. E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. 4, p.112, The American Ceramic Society, INC., USA, 1981.