

BaTiO₃계 세라믹의 Al₂O₃ 첨가에 따른 유전 특성

Dielectric properties of BaTiO₃ system Ceramics Doped with Al₂O₃

허영식, 이원섭, 이성갑
(Young-Sik Heo, Won-Sub Lee, Sung-Gap Lee)

Abstract

(Ba_{0.6-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO₃ (x=0.10, 0.15, 0.20) ceramics were fabricated by the mixed-oxide method and their structural and dielectric properties were investigated with variation of composition ratio and an amount of Al₂O₃ (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 wt%) doping content. As a result of the X-ray diffraction BSCT specimens showed dense and homogeneous structure without presence of the second phase. The sintered density was decreased with increase an Al₂O₃ doping content. The Curie temperature and relative dielectric constant at room temperature were decreased with increasing an amount of Al₂O₃ doping content. The dielectric loss is minimum for BSCT doped with 1.5wt% Al₂O₃ content. The tunability was decreased with increasing an Ca content and is about 4.2% for BSCT(50/40/10) doped with 2.0wt% Al₂O₃ content.

Key Words : barium strontium calcium titanate ceramics, dielectric constant, dielectric loss, tunability

1. 서 론

ABO₃ 페로브스카이트형 결정구조를 갖는 강유전성 BaTiO₃ 세라믹은 적층 세라믹 커패시터, PCT 서미스터, 압전변환재료, DRAM 소자용 유전체 재료 및 적외선 검출기등에 사용되는 매우 유용한 전자 세라믹 재료중의 하나이다[1-2]. 그러나 BaTiO₃ 세라믹은 120℃ 부근에서 결정구조가 강유전상의 정방정계에서 상유전상의 입방정계로 변화하는 상전이 온도를 가지고 있으며, 0℃와 -90℃부근에서도 결정구조가 변화하는 전이온도를 가지고 있어 온도

에 따라 전기적 특성이 크게 변화하는 단점을 가지고 있다[3].

최근에는 BaTiO₃의 다양하고 우수한 전기적 특성을 응용하고자하는 목적에 적합하도록 불순물 첨가와 제조방법을 변화시키는등 다양하고 방법을 이용하여 전기·전자소자로의 응용을 위한 활발한 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 인가전압에 따라 유전상수가 변화하는 특성을 이용하여 위상배열안테나로의 응용[4] 가능성을 조사하기 위해 BaTiO₃ 세라믹에 Sr과 Ca 이온을 첨가한 (Ba,Sr,Ca)TiO₃(BSCT)시편을 제작하였으며, Al₂O₃ 첨가량 및 온도, 주파수, 인가전압에 따른 유전특성을 조사하였다.

서남대학교 전자전기공학부
(전북 남원시 광치동 720,
Fax : 063-620-0211
E-mail : lsgap@tiger.seonam.ac.kr)

2. 실험

본 연구에서는 조성식 $(\text{Ba}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.10, 0.15, 2.0$)에 따라 BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 및 TiO_2 시료를 평량한 후 Al_2O_3 를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 wt%를 첨가하여 일반소성법으로 제작하였다. 먼저 평량한 각 시료를 아세톤을 분산매로 지르코니아 볼로 24시간 혼합 분쇄하였으며, 혼합 분쇄된 시료를 100°C의 전기오븐에서 24시간동안 건조, 건조된 시료를 알루미늄 유발에서 재분쇄하여 1100°C에서 2시간동안 하소하고, PVA를 3wt% 첨가한후 #100 메쉬체로 체가름하였다. 체가름한 분말을 원통형 금형($\phi 12\text{mm}$)에 넣고 1[ton/cm²]의 압력으로 성형한 후, 1450°C에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 1[mm]의 두께로 연마한 후, 시편의 양면에 실리콘스크린법으로 은전극을 부착하였으며, 시편을 0 [V/cm]~400 [V/cm]의 전계를 인가하고, HP4294 Impedance Material Analyser를 이용하여 주파수변화에 따른 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 BSCT 시편의 조성비와 Al_2O_3 첨가량에 따른 X-선 회절모양을 나타낸 것이다. 제작된 모든 시편에서 전형적인 페로브스카이트 구조를 갖는 다결정성의 X-선 회절모양을 나타내었으며, Al_2O_3 의 첨가량에 따른 이차상 및 미반응물질 등은 관찰되지 않았다.

그림 2는 BSCT 시편의 Al_2O_3 첨가량 및 온도에 따른 비유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. 모든 조성의 시편에서 Al_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 비유전상수와 상전이온도가 감소하는 특성을 나타내었다. 유전손실은 Al_2O_3 의 첨가량이 1.5wt%까지는 감소하는 경향을 나타내었으며, 그 이상 첨가된 시편에서는 증가하는 특성을 나타내었다. 2wt% 이상 첨가한 경우에는 비정질 구조를 갖는 저유전상의 결정입계층의 증가에 따라 유전손실이 증가한 것으로 사료된다. 그리고 $(\text{Ba,Sr,Ca})\text{TiO}_3$ 시편의 Ca 조성이 증가할수록 상전이온도가 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 Ca의 첨가량이 증가함에 따라 상전이온도를 감소시키는 Sr의 조성비가 상대적으로 증가하였기 때문이다[5]. 일반적으로 BaTiO_3 세라믹에 이온반경이 작은 Sr(1.13Å) 원소를 불순물로 첨가하는 경우 Ba(1.35Å)의 자리에 일부의 Sr 원소가 치환함에 따라 페로브스카이트 구조의 A-자리 원소와 산소와의 결합력은 증대하는 반면,

Ti-O(Sr) 사이의 결합력은 Ti-O(Ba)의 결합력 보다 감소하게 된다. 따라서 Ti 이온과 산소 이온과의 결합력 감소에 따른 산소 8면체 구조의 변형과 c/a 축 비의 감소에 따라 상전이온도는 감소하게 된다 [6].

그림 3은 BSCT 시편의 Al_2O_3 첨가량에 따른 tunability 특성이며, 1MHz에서 직류 0.4kV/cm의 전계를 인가하여 유전상수의 변화율로서 나타내었

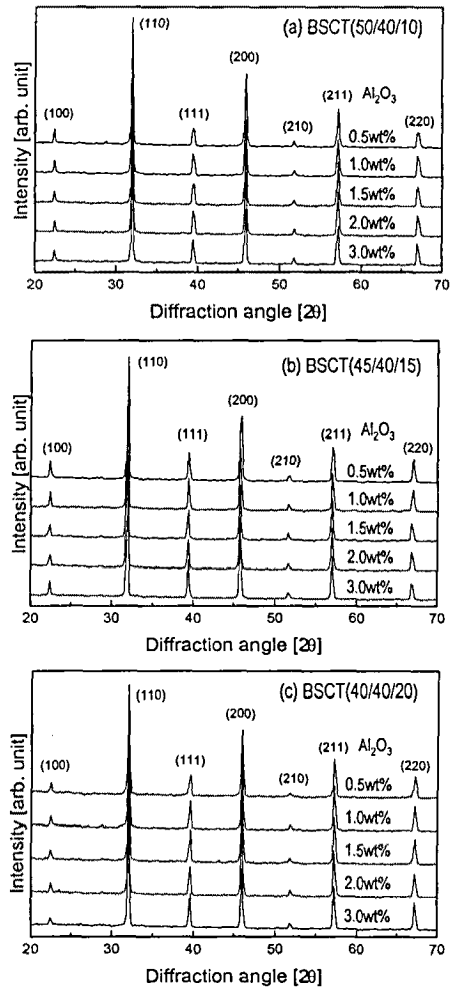


그림 1 BSCT 시편의 Al_2O_3 첨가량에 따른 X-선 회절모양

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of BSCT specimens as a function of the Al_2O_3 doping content.

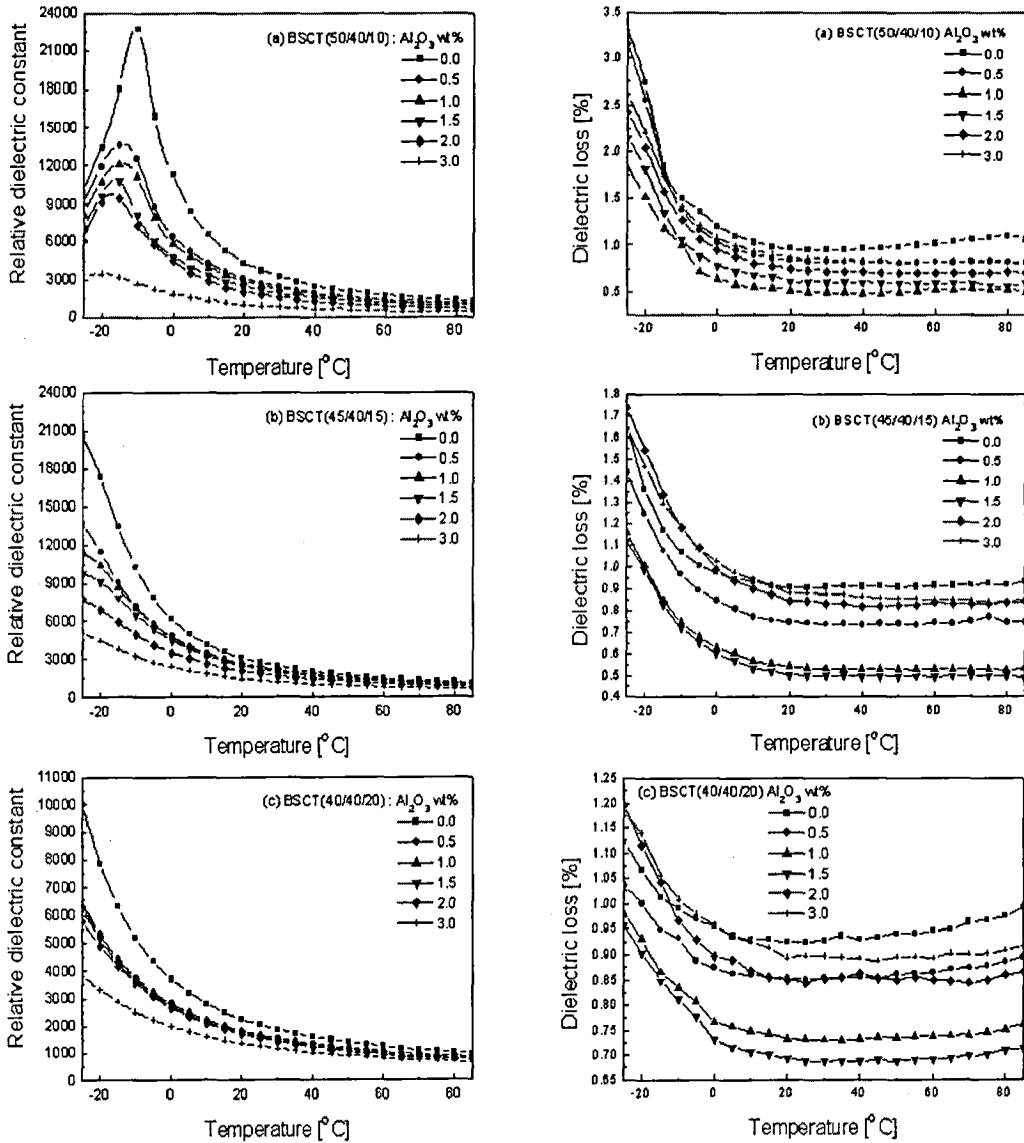


그림 4 BSCT 시편의 Al_2O_3 첨가량과 온도에 따른 비유전상수와 유전손실(1kHz)

Fig. 4 Relative dielectric constant and dielectric loss at 1kHz of BSCT specimens as a function of the Al_2O_3 doping content and temperature.

다. Tunability 특성은 Ca의 조성비가 증가할수록 감소하였으며, Al_2O_3 첨가량이 2wt%에서 가장 우수한 특성을 나타내었다. 확산형 상전이 특성을 갖는

BSCT(50/40/40) 시편의 경우 실온에서 각 이온간의 결합력 약화에 기인하여 유전상수가 인가 전계의 영향을 크게 받기 때문에 높은 tunability 특성을 나타낸 것으로 사료된다. 또한 Ca의 조성비가 증가할

수록 큐리온도가 감소하여, 실온에서 안정한 입방정계의 결정구조를 갖는 상유전상을 가짐으로서 tunability가 감소하는 것으로 생각된다. 그리고 Al₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 tunability도 증가하여 2wt% 첨가된 시편에서 최대 특성을 나타낸 후, 그 이상 첨가한 시편에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 3wt% 첨가된 시편의 경우에는 과잉 첨가에 의해 단위 격자의 심한 왜형이 발생하여 Ti 이온의 변위가 억제됨에 따라 tunability 특성이 감소하는 것으로 사료된다.

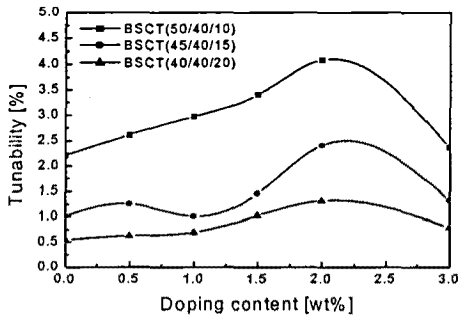


그림 3 BSCT 시편의 Al₂O₃ 첨가량에 따른 tunability 특성
 Fig. 3 Tunability of BSCT specimens as a function of the Al₂O₃ doping content.

4. 결론

본 연구에서는 조성식 (Ba_{0.6-x}Sr_{0.4}Ca_x)TiO₃ (x=0.10, 0.15, 2.0) 세라믹스를 일반 소성법으로 제작한 후, 조성비와 Al₂O₃ 첨가량에 따른 구조적, 유전적 특성을 고찰하였다. X-선 회절분석 결과 모든 조성의 시편에서 2차상 또는 미반응 물질이 없는 다결정성의 미세구조를 나타내었으며, 모든 조성의 시편에서 Al₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 비유전상수와 상전이온도가 감소하는 특성을 나타내었다. 또한, 유전손실은 Al₂O₃가 1.5wt% 첨가된 시편에서 가장 우수한 특성을 나타내었다. Tunability 특성은 Ca의 조성비가 증가할수록 감소하였으며, Al₂O₃ 첨가량이 2wt% 첨가된 BSCT(50/40/10) 시편에서 약 4.2%의 가장 우수한 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (2000-1-30200-016-2) 지원으로 수행되었음

참고문헌

- [1] 이영희 등, "BSST 세라믹스의 마이크로파 유전 특성에 미치는 Nd₂O₃ 첨가효과", 한국전기전자재료학회, Vol.5, No.5, pp.439~444, 1996
- [2] T. Horikawa, N Mikami, T. Makita, J. Tanimura, M. Kataoka, K. Sato and M. Nunoshita, "Dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films deposited by rf sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.32, No.9, pp.4126~4130, 1993
- [3] B. Jaff, W. R. Cook and H. Jaff, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, 1971
- [4] Long Wu, Yih-Chien Chen, Yi-Ping Chou, Yuan-Tu Tsai and Sheng-Yuan Chu, "Dielectric Properties of Al₂O₃-Doped Barium Strontium Titanate for Application in Phased Array Antennas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, No.9A, pp.5154~5161, 1999.
- [5] J.M. Herbert, Ceramic Dielectrics and Capacitors, Gordon and Breach Science Pub. pp. 150-171, 1985
- [6] J. Ravez, "Ferroelectricity in solid state chemistry", C.R.Acad. Sci. Paris, Serie IIc, Chimie/Chemistry Vol. 3, pp.267-283, 2000.