

Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ 계의 유전성

윤기현 · 김재현 · 조경화 · 송효일
연세대학교 요업공학과
(1985년 8월 8일 접수)

Dielectric Properties of Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{1-x}Sn_x)O₃

K. H. Yoon, J. H. Kim, K. H. Jo and H. I. Song
Dept. of Ceram. Eng., Yonsei Univ.
(Received 8 August, 1985)

ABSTRACT

Dielectric properties of Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ were investigated from x=0 to 0.20, and temperature range -40°C~130°C. Density and grain size decreased with increasing Sn content due to grain growth inhibitor. Dielectric constant below the Curie temperature increased with increasing Sn content and dissipation factor decreased. These results are due to grain size effect and internal stress. Curie temperature was shifted to lower temperature with increasing ratio of total polarizability to volume resulting from substitution of Ba²⁺ ion with Ca²⁺ ion, Ti⁴⁺ ion with Sn⁴⁺ ion.

1. 서 론

유전체가 capacitor로 응용되기 위해서는 높은 유전 상수 뿐만 아니라 낮은 온도계수가 요구되고 있다^{1)~3)}. 그러나 perovskite 구조의 세라믹 유전체는 한정된 좁은 온도 범위에서만 사용이 가능하였다. 따라서 Wainer는⁴⁾ BaTiO₃에 다른 Titanate나 Stannate, Zirconate 등을 첨가하여 산화물 고용체를 형성시킴으로써 큐리 온도를 변화시킬 수 있음을 보고 하였다. 또한 여러 연구자들이 BaTiO₃에 같은 perovskite 구조를 가진 두 가지 이상의 화합물을 치환 고용시킴으로써 온도에 따른 유전상수의 변화를 감소시킬 수 있음을 제시하였다^{5)~8)}. 본 연구에서는 BaTiO₃에의 고용한계 범위 내에서 Ba²⁺ 이온에 Ca²⁺ 이온, Ti⁴⁺ 이온에 Sn⁴⁺ 이온을 치환 고용시킴으로써 첨가량의 변화 및 온도 특성에 따른 유전성, 미세 구조의 변화등을 관찰하고자 한다.

2. 실험

(1) Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ 고용체 합성 및 시편제조

고용체 합성을 위한 시약은 순도 99.9%이상의 BaCO₃(Kanto Chemical Co., Japan), CaCO₃ 및 TiO₂(Hayashi pure Chemical Co., Japan)와 SnO₂(Rare Metallic Co., Japan)의 특급시약을 Table 1과 같은 물기로 평량하여 에칠알콜을 혼합 메카로하여 10시간 동안 습식혼합하고 완전히 건조한 후 분쇄하여 전기로에서 백금도가니틀 이용하여 1250°C로 두시간 동안 하소하였다. 하소된 기료를 재분쇄한 후 등압성형기(Autoclave Eng. Inc. TP-23-30, U. S. A.)를 이용하여 20,000psi의 압력으로 직경 14mm, 두께 4mm의 원통형 시편으로 성형하고 성형된 시편을 전기로에서 백금도가니틀 이용하여 1430°C로 각각 0.5, 4, 8시간동안 유지후 서냉하였다. 이때 가열속도는 350°C/hr로 하였다. 소성된 시편을 두께가 일정하도록 연마한 후 아세톤 및 증류수로 세척하고 건조한 후 양면에 상온용 silver paste를 발라 완전히 건조하여 직경 0.26mm의 구리선을 부착하여 최종시편으로 하였다.

(2) 측 정

고용체 합성 결과 및 결정구조의 변화는 X-선회절분

Table 1. Composition Variation of Samples

Component No. of Sample.	Ba	Ca	Ti	Sn
S-1	0.90	0.10	1.00	0
S-2	0.90	0.10	0.95	0.05
S-3	0.90	0.10	0.90	0.10
S-4	0.90	0.10	0.875	0.125
S-5	0.90	0.10	0.85	0.15
S-6	0.90	0.10	0.80	0.20

(Molar Ratio)

석기(Rigaku 290612 A14, Japan)을 사용하여 측정하였으며, 밀도는 KSL 3114 와 같은 방법으로 측정하였다. 열처리 시간 및 첨가량 변화에 따른 미세구조는 시편의 표면을 깨끗이 연마하고 100°C의 85% 인산(H₃PO₄) 용액 중에서 1 시간 동안 etching 한 후 금속현미경(Nikon AFX Type 104, Japan)을 이용 관찰 하였으며, 열처리 시간 및 조성의 변화에 따른 capacitance 및 유전손실의 변화는 LCR meter (Ando, Type AG 4303, Japan)을 사용하여 측정하였고 이때 측정주파수는 1.02KHz로 하였다. 온도는 -40°C~130°C의 범위에서 온도를 낮춰가며 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

BaTiO₃에 CaO, TiO₂, SnO₂를 첨가하던 양이은의 이온 반경의 차이로 인하여 전 조성범위에서 고용체를 이루지 못하여 상분리 영역을 갖게 된다^{9),10)}. 본 실험에서는 CaO, SnO₂ 각각의 고용한계 범위인 20mol%¹⁰⁾,

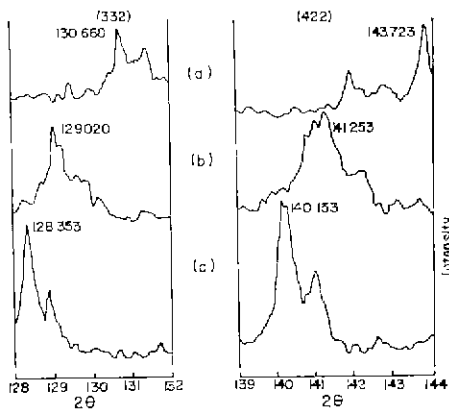


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ sintered at 1430°C for 4 hrs. (a) x=0 (b) x=0.1 (c) x=0.2

Table 2 Variation of Lattice Parameter with SnO₂ Content and Soaking Time

Lattice parameter	Ba _{0.9} Ca _{0.1} (Ti _{1-x} Sn _x)O ₃			Ba _{0.9} Ca _{0.1} (Ti _{0.9} Sn _{0.1})O ₃		
	x			soaking time (hr)		
	0	0.1	0.2	0.5	4	8
a	3.9178	3.9731	4.0161	3.9178	3.9731	3.9668
c	4.2718	4.1425	4.0024	4.4357	4.1425	4.1812

(±0.0005Å)

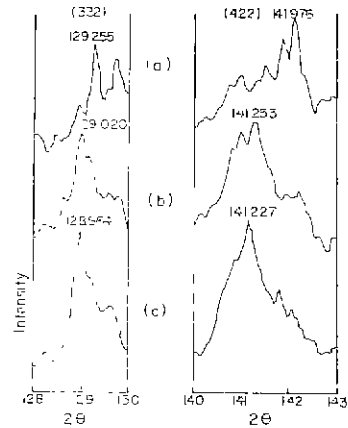


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₃ sintered at 1430°C for soaking time (a) 0.5hr. (b) 4 hrs. (c) 8 hrs.

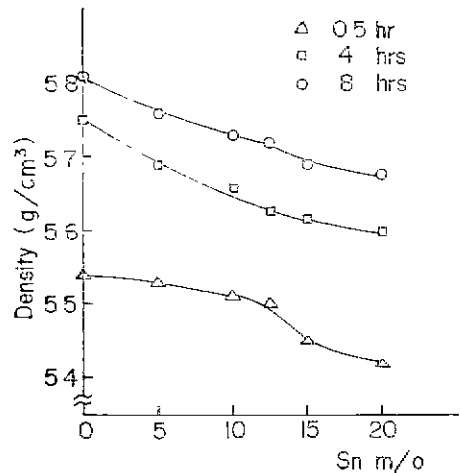


Fig. 3 Density vs. soaking time and SnO₂ content. 45mol%¹⁰⁾내에서 실험을 행하였으므로 제 2 상의 존재

$Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ 계의 유전성

를 배제할 수 있으며 이를 X-선회절분석 결과로도 계 2 상의 특성 peak 는 발견할 수 없었다. $BaO-CaO-TiO_2-SnO_2$ 계에서 $CaTiO_3$ 를 10mol%로 고정하고 SnO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 Fig. 1에서와 같이 $BaTiO_3$ 의 tetragonal 결정구조에 따른 잔 특성 peak 는 감소하면서 cubic 에 가까운 예리한 특성 peak 가 나타났다. 또한 2θ 의 값은 낮은 각도로 이동하였다. 이때 회절분석에 (332)면과 (422)면을 택한 것은 θ 의 값이 클수록 θ 에 대한 $\sin\theta$ 의 오차가 적어 2θ 값의 변화를 쉽게 관찰할 수 있기 때문이다. Table 2는 Fig. 1로부터 얻은 격자상수 a, c의 값을 표시한 것인데 이 Table에

서 보는바와 같이 SnO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 a 축은 점차 길어지고, c 축은 점차 감소하면서 cubic 에 가까워짐을 알 수 있다. Fig. 2는 동일 조성의 시편을 소결온도에서 유지시간 변화에 따른 X-선회절분석 결과로 유지시간이 길어질에 따라 2θ 각도로 이동됨을 볼 수 있다. Table 2에서 Fig. 2를 근거로 계산한 격자상수 a, c를 보면 0.5시간에서 4시간으로 유지시간이 길어지면서 a 축은 증가하고 c 축은 감소하는 반면, 4시간에서 8시간으로 그 유지시간이 길어짐에 따라 큰 변화를 볼 수 없다. 이는 일격효과에 따라 4시간 정도부터 치환되는 이온의 분포가 균질해지기 때

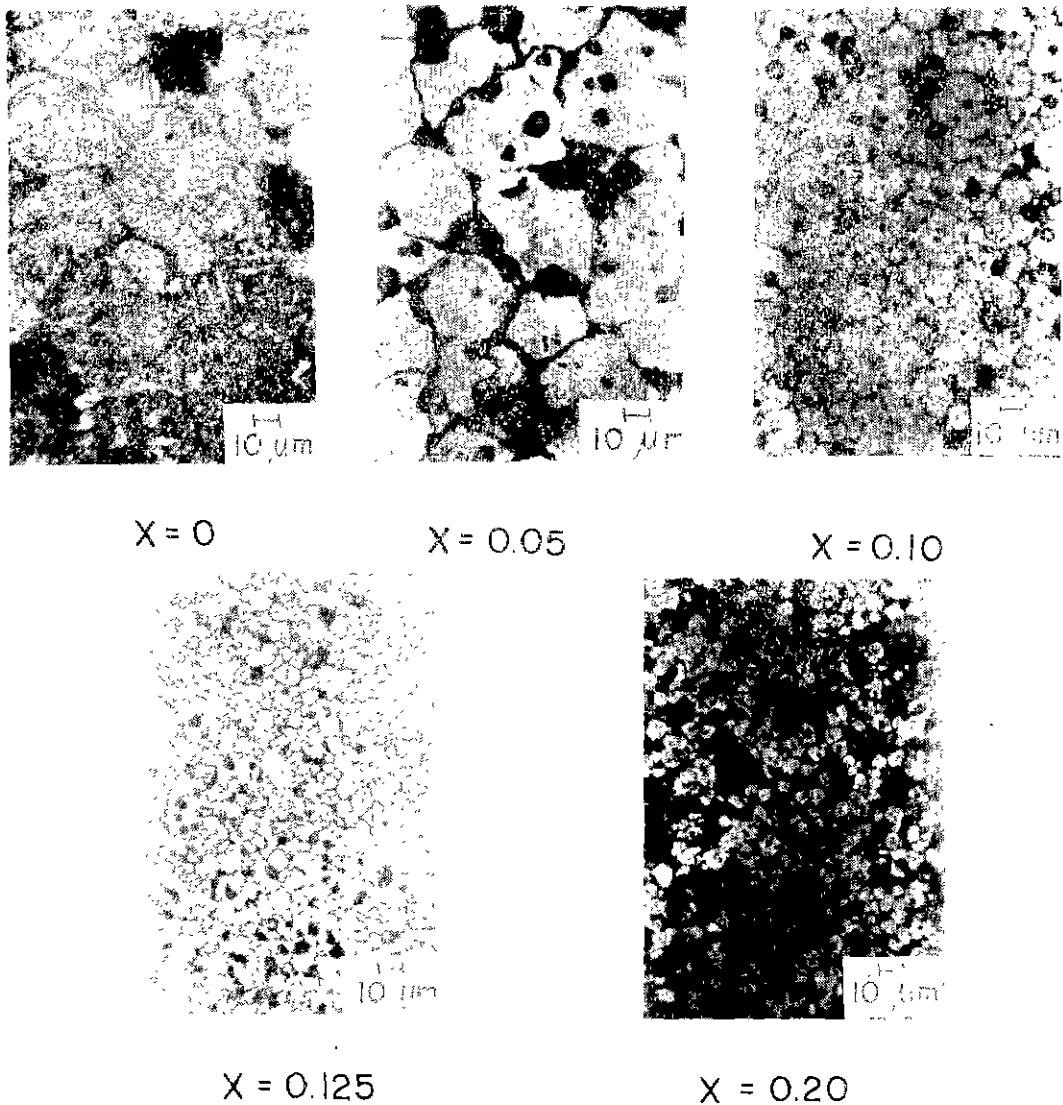


Fig. 4. Microstructures of $Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ sintered at 1430°C for 8 hrs. (X400).

문이라고 설명할 수 있다.

(1) 밀도 및 미세구조의 변화

Fig. 3에서 보는바와 같이 SnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 감소하는 경향을 보인다. Swilam¹¹⁾ 등이 BaTiO₃ 에 SiO₂ 나 SnO₂ 를 첨가한 경우 밀도가 감소한다고 보고하였으며 SiO₂ 의 경우 비활성의 액상이 존재함에 따라 소결성의 감소에 따른 결과라 추측했으나 SnO₂ 의 첨가 효과는 밝혀지 못했다. 이를 확인하기 위해 본 실험에서는 미세구조를 관찰한 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 SnO₂ 가 결정립 성장 억제인자로 작용하여 SnO₂ 의 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기가 감소하고 기공의 분포가 증가하였으며 밀도의 감소 효과를 뒷받침할 수 있겠다. 또한 SnO₂ 가 첨가되지 않은 경우에는 domain 이¹²⁾ 결정립내부에 생성되는 것을 관찰할 수가 있으나 SnO₂ 가 첨가되면서 이러한 domain 들은 보이지 않았다. 이는 입자크기가 감소하면서 90° twin 의 발생빈도가 낮아져서 domain 의 생성이 어렵기 때문이다¹³⁾.

(2) 유전상수 및 유전손실의 변화

Fig. 5, Fig. 6 및 Fig. 7은 1430°C 에서 유지시간이 각각 0.5시간, 4시간, 8시간에서 SnO₂ 첨가량에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것으로 큐리온도 이하에서의 유전상수는 SnO₂ 의 고용량이 증가함에 따라 증가하였으며, 큐리온도는 저온으로 이동하였다. BaTiO₃ 구조에서 Ba²⁺ 이온(1.34Å)보다 이온반경이 작은 Ca²⁺ 이온(0.99Å)이 Ba²⁺ 이온과 치환되어 들어가고 Ti⁴⁺ 이온(0.76Å)은 이온 반경이 큰 Sn⁴⁺(0.93Å)이온과 치환됨으로써 산소와 Ti 이온간에 더욱 강한 결합을 하게 되어 분극이 일어나기 어렵게 된다¹⁴⁾. Table 2에서 언급한 바와같이 SnO₂ 량이 증가함에 따라 a 축이 증가

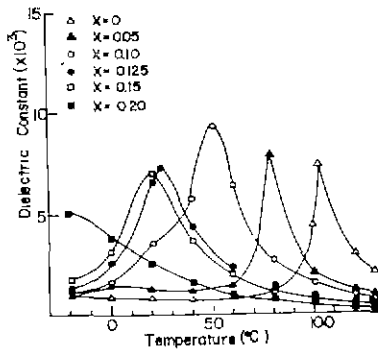


Fig. 5. Dielectric constants vs. temperature for Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ sintered at 1430°C for 0.5hr.

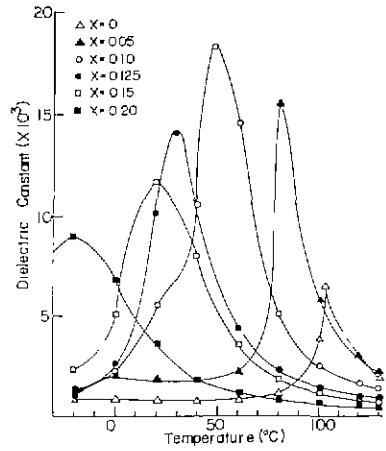


Fig. 6. Dielectric constants vs. temperature for Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ sintered at 1430°C for 4 hrs.

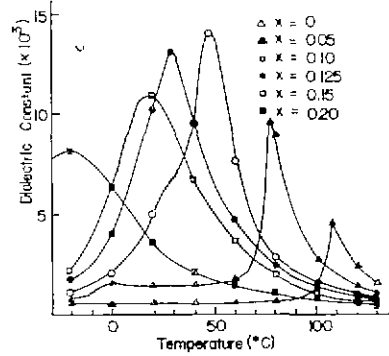


Fig. 7. Dielectric constants vs. temperature for Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ sintered at 1430°C for 8 hrs.

하게 되어 tetragonal 에서 cubic 으로의 상전이하는 온도가 낮아짐에 따라 큐리온도는 저온으로 이동하게 된다. Fig. 5, Fig. 6 및 Fig. 7에서의 같이 결정립 크기와 유전상수의 관계는 Bussem¹³⁾ 등이 제시한 내부 응력 모델로써 설명할 수 있겠다. BaTiO₃ 가 고온에서 큐리온도를 거쳐 냉각될 때 결정구조가 cubic 에서 tetragonal 로 전이되면서 적자상수의 변화를 가져오면서 입자 계면의 표면장력으로 인하여 큰 내부응력을 일으키게 된다. 이때 90° twinning 이 일어나면 a 축과 c 축이 90°로 만나는 domain 들이 생기면서 응력을 감소시키게 된다¹⁵⁾. 입자가 크면 90° twinning 이 잘 일어나므

로 domain 들이 내부응력을 감소 시킬 수 있으나 입자가 작으면 90° twinning의 발생 빈도가 낮아져 내부응력을 감소시키지 어렵게 되어 높은 유전상수를 갖게 되는데¹⁶⁾ 본 실험의 결과로도 이를 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 5, Fig. 6 및 Fig. 7에서 보는 바와 같이 tetragonal에서 orthorhombic으로 전이되는 온도는 고온 쪽으로 이동하고 있는데 이는 BaTiO₃에서 입자가 작아지면 이 전이 온도가 점차 고온으로 이동한다는 Drexler¹⁾, Kinoshita¹⁷⁾ 등의 실험 결과와 일치한다. SnO₂의 고용량이 10mol% 이상에서는 이러한 전이점은 발견할 수 없었으며 폭선은 명확한 큐리 점이 나타나지 않고 broad 해 지는데 이는 diffuse phase transition 현상으로^{18), 19)} 설명할 수 있겠다. diffuse phase transition 현상은 내부 조성상의 불균질성이나 분극의 변동 때문에 일어나며 이에 수반되어 발생하는 내부응력 때문에 극성 micro-region과 비극성 micro-region이 존재하게 되어 각 micro-region마다 상 변태온도가 다르게 되어 명확히 상변태 온도가 구분되지 않는다. 따라서 폭선은 broad 하게 된다.

Fig. 8, Fig. 9 및 Fig. 10은 1430°C 소결온도에서 유지시간이 각각 0.5시간, 4시간, 8시간에서 SnO₂첨가량 및 온도변화에 따른 유전손실을 나타 낸 것으로 Ba²⁺ 이온과 Cu²⁺ 이온, Ti⁴⁺ 이온과 Sn⁴⁺ 이온의 상호 치환에 의한 구조상의 강한 결합이 Ti⁴⁺ 이온의 진동 현상을 둔화시켜 SnO₂의 첨가량이 증가 함에 따라 대체로 낮은 값을 보이고 있다²⁰⁾.

4. 결 론

- (1) 시편의 밀도 및 결정립의 크기는 첨가된 SnO₂의 양이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다.
- (2) 큐리온도 이하의 유전상수 값은 첨가된 SnO₂의 양이 증가함에 따라 증가하였으며, 유전 손실은 대체로 낮은 값을 보였다.
- (3) 큐리온도는 첨가된 SnO₂의 양이 증가함에 따라 저온으로 이동하였으며 diffuse phase transition 현상에 의해 폭선은 broad 해 졌다.

Reference

1. A. L. Gray and J. M. Herbert, "The Preparation of Barium Titanate as a Ceramic Transducer material", ACUSTICA, 6(2) 229-234(1956).
2. 岡崎清, "Ceramic 技術과 Ceramic Condenser", 電子工業 12月号, 50-57(1962).
3. R. J. Lockhart and J. Magder, "Ferroelectrics

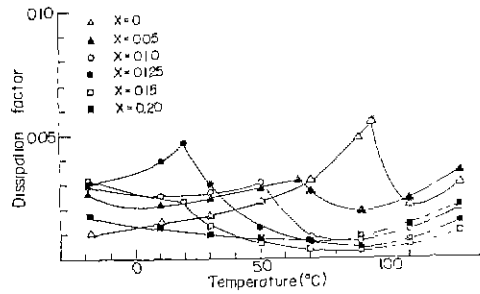


Fig. 8. Dissipation factors vs. temperature for Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ sintered at 1430°C for 0.5 hr.

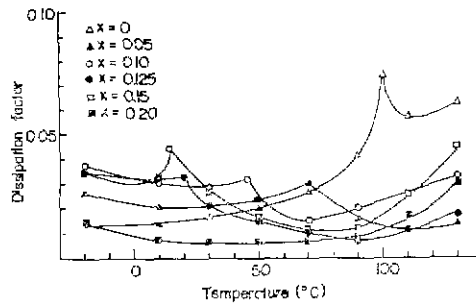


Fig. 9. Dissipation factors vs. temperature for Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ sintered at 1430°C for 4 hrs.

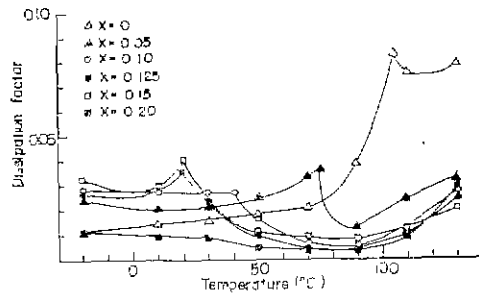


Fig. 10. Dissipation factors vs. temperature for Ba_{0.9}Ca_{0.1}(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ sintered at 1430°C for 8 hrs.

of Ultrafine Particle Size. III, Thin Barium Titanate Layers for Capacitor", J. Am. Ceram. Soc., 49(6) 299-302(1966).

4. O. Drexler and B. R. Schat, "Development of Ceramic Materials with a Dielectric Constant of 10000 at Room Temperature", Science of Cera-

- mics, Academic Press, Vol. 1, 239-254(1961).
5. G. H. Jonker and W. Kwestroo, "The Ternary Systems $BaO-TiO_2-SnO_2$ and $BaO-TiO_2-ZrO_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**(10) 390-394(1958).
 6. W. W. Coffen, "Dielectric Bodies in the Quaternary System $BaTiO_3-BaSnO_3-SrSnO_3-CaSnO_3$ ", *ibid.*, **36**(7) 215-221(1953).
 7. M. McQuarrie and F. W. Behnke, "Structural and Dielectric Studies in the System (Ba, Ca)(Ti, Zr) O_3 ", *ibid.*, **37**(11) 539-543(1954).
 8. D. Hennings and H. Schreinmachei, "Temperature Dependence of the Segregation of Calcium Titanate from Solid Solution of (Ba, Ca)(Ti, Zr) O_3 and its Effect on the Dielectric Properties", *Mat. Res. Bull.*, Vol. 12, 1221-1226(1977).
 9. R. H. Dungan, D. F. Kane and L. R. Bickford, Jr., "Lattice Constant and Dielectric Properties of Barium Titanate-Barium Stannate-Strontium Titanate Bodies", *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**(12) 318-321(1952).
 10. G. Drust, M. Grotenhuis and A. G. Barkow, "Solid Solubility Study of Barium, Strontium, and Calcium Titanate" *ibid.*, **33**(4) 133-139(1950).
 11. M. N. Swilam and A. M. Gadalla, "Effect of Additions on the Sinterability of Barium Titanate". *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **74**(5) 165-169(1977).
 12. R. C. DeVries and E. Burke, "Microstructure of Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**(6), 200-206(1957).
 13. W. R. Buessem, L. E. Cross and A. K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate", *ibid.*, **49**(1) 33-36(1966).
 14. J. C. Slater, "Lorentz Correction in Barium Titanate". *Phys. Rev.*, Vol. 78, 748-761(1950).
 15. W. R. Cook, Jr., "Domain Twinning in Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(1), 17-19(1956).
 16. D. Hennings and A. Schnell, "Diffuse Ferroelectric Phase Transition in $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)_3O_3$ Ceramics", *ibid.*, **65**(11) 539-544(1982).
 17. K. Kinoshita and A. Yamaji, "Grain Size Effects on Dielectric Properties in Barium Titanate Ceramics", *J. Appl. Phys.*, **47**(1) 371-373(1976).
 18. E. E. Hegebaath, "The influence of Hydrostatic Pressure on the Phase Transition of Some Ferroelectrics". *Ferroelectrics*, **20** 79(1978)
 19. G. A. Smolensky, "Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition", *J. Appl. Soc. Jpn.*, **28**, Suppl. 26(1970).
 20. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York, 847-910(1976).