

Pb₅Ge₃O₁₁에 의한 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 저온소결성

윤상옥* · 정형진** · 윤기현

연세대학교 요업공학과

*강릉대학교 재료공학과

**한국과학기술연구원 세라믹스부

(1991년 2월 27일 접수)

Low-Temperature Sinterbility of Semiconducting BaTiO₃ Ceramics with Pb₅Ge₃O₁₁ Additives

Sang Ok Yoon*, Hyung Jin Jung** and Ki Hyun Yoon

Dept. of Ceram. Eng., Yonsei University

*Dept. of Mater. Eng., Kangnung Nat'l. Univ.

**Div. of Ceramics, KIST

(Received February 27, 1991)

요 약

반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 저온소결에 의한 제조를 위하여 소결조제로 Pb₅Ge₃O₁₁을 0.25 mol%부터 2.5 mol%까지 첨가하여 BaTiO₃의 소결성 및 격자에 미치는 영향을 조사하였다.

Pb₅Ge₃O₁₁ 첨가량이 증가함에 따라 액상소결에 의해 BaTiO₃의 소결 특성은 1150°C 부근에서 크게 증가하였으며 첨가된 Pb₅Ge₃O₁₁는 소결과정 중에 Pb⁻² 이온은 소량 격자내에 침투하였으나 Ge⁺⁴ 이온은 입체에 존재하였다. 따라서 BaTiO₃ 격자는 확산된 Pb⁺² 이온에 의해 c축이 크게 변화함으로써 tetragonality(c/a)가 증가하였다.

ABSTRACT

The effects of Pb₅Ge₃O₁₁ on the sinterbility and lattice variation of the semiconducting 0.15 mol% Y₂O₃ doped BaTiO₃ have been investigated as functions of additive contents (from 0.25 mol% to 2.5 mol%) and sintering temperatures (from 1100°C to 1300°C).

As the amount of Pb₅Ge₃O₁₁ increases, the sinterbility of BaTiO₃ increases abruptly at around 1150°C. During the sintering, the most of Pb⁺² ions in additives penetrate into BaTiO₃ lattices and Ge⁺⁴ ions present at grain boundaries. Therefore the c lattice of the BaTiO₃ increases largely and then the tetragonality increases due to the diffusion of the Pb⁺² ions.

1. 서 론

강유전성 물질인 BaTiO₃는 고유전율 재료로서 많이 이용되고 있으며 그 후 경계층 유전체, 압전체 및 온도계수 저항체의 기본재료로서 그 용도가 확장되어 현재 전자요업재료를 대표하는 물질이 되었다¹⁾.

순수한 BaTiO₃는 절연체이나 환원분위기에서 소결하

거나 적당량의 donor를 첨가하던 반도체화가 가능하며 donor 이온을 첨가한 BaTiO₃를 반도체화하기 위해서는 보통 1350°C 이상에서 1시간 이상 소결되지 않으면 안된다²⁻⁴⁾. 그러므로 BaTiO₃를 보다 낮은 온도에서 소결하여 제조함으로써 공정을 단순화시키고 단가를 낮추기 위한 연구가 많이 진행되고 있다⁵⁻⁷⁾. 그러나 반도체성 BaTiO₃ 요업체는 소결조제에 의한 보상효과(compensa-

Table 1. Characteristics of BaTiO₃ Powder.

Characteristics	Average particle size	; 1.8 μm		
	Surface area	; 1.8 M ² /gm		
	(Ba+Sr) O Assay	; 62.21%		
	TiO ₂ Assay	; 33.84%		
	(Ba+Sr)O : TiO ₂ Ratio	; 1.004		
Impurities(%)	Al ₂ O ₃	0.09	P ₂ O ₅	0.10
	CaO	0.06	SO ₃	0.28
	Fe ₂ O ₃	0.01	SiO ₂	0.0006
	K ₂ O	0.05	SrO	0.67
	Na ₂ O	0.02	ZrO ₂	0.007

tion effect) 때문에 저온소결에 큰 어려움이 있다.

한편 Pb₅Ge₃O₁₁(이하 PGO로 약함)는 740°C 부근에서 용융됨으로써 BaTiO₃에 저온 액상소결 조제로서 작용할 수 있으며, Pb와 Ge가 각각 +2가와 +4가를 나타내므로 Ba와 Ti에 대해 원자가의 영향을 미치지 않을 것으로 생각할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 BaTiO₃에 PGO를 0.25 mol%부터 2.5 mol%까지 첨가하여 1100°C부터 1300°C까지의 온도범위에서 소결하여 BaTiO₃의 소결성과 격자에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 원료준비

주원료인 BaTiO₃ 분말은 실험의 균일성을 높이기 위하여 미국 Alfa사의 합성된 시약을 사용하였으며 그 제반특성과 불순물은 Table 1과 같다.

한편 donor 첨가제로서 Y₂O₃를 사용하였으며 소결조제인 PGO는 본 실험에서 다음과 같이 합성하여 사용하였다.

PGO는 750°C 이상에서 용융시켜 유리를 제조하여 분쇄하는 방법과 650°C에서 열처리하여 합성하는 방법이 있으며 본 실험에서는 하소하는 방법을 사용하였다⁸⁻¹¹⁾. 즉, PbO와 GeO₂를 몰비 5 : 3으로 칭량한 후 ZrO₂ 불로서 6시간 동안 혼합하여 MgO 도가니에 넣어 650°C에서 24시간 반응시킨 다음 다시 6시간 동안 재분쇄하여 동일조건에서 한번 더 반응하여 Fig. 1과 같이 완전히 반응된 PGO 분말을 얻었다¹²⁾.

또한, X-선 입도분석기(Micromeritics Co., U.S.A)로써 입도를 분석한 결과 합성된 PGO의 평균입경은 0.6 μm임을 알 수 있었다.

2.2. 시편제조

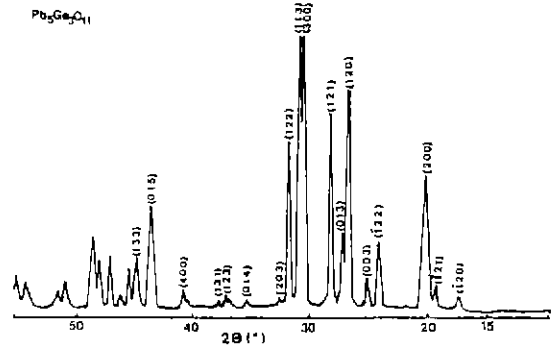


Fig. 1. XRD pattern of the synthesized Pb₅Ge₃O₁₁.

Table 2. Composition of Specimens.

No.	Composition
P-0	BaTiO ₃ +0.15 mol% Y ₂ O ₃ +0 mol% Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁
P-1	BaTiO ₃ +0.15 mol% Y ₂ O ₃ +0.25 mol% Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁
P-2	BaTiO ₃ +0.15 mol% Y ₂ O ₃ +0.5 mol% Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁
P-3	BaTiO ₃ +0.15 mol% Y ₂ O ₃ +0.75 mol% Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁
P-4	BaTiO ₃ +0.15 mol% Y ₂ O ₃ +1.0 mol% Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁
P-5	BaTiO ₃ +0.15 mol% Y ₂ O ₃ +2.5 mol% Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁

준비된 원료는 Table 2에 제시한 조성에 의거하여 정확히 평량한 후 plastic 볼밀에서 ZrO₂불과 함께 증류수를 매체로 하여 혼합과 분쇄를 행하고 건조하였다. 혼합된 분말은 결합제로 0.5 wt% PVA를 첨가하여 잘 섞은 후 지름 1 cm의 원형 steel mold에서 1275 kg/cm²의 압력으로 원판형 시편을 성형하였다. 성형체는 ZrO₂ 기판위에 올려놓고 전기로 속에서 500°C/hr의 속도로 승온하여 1100°C부터 1300°C 사이의 온도에서 각각 30분간 유지한 후 동일속도로 다시 냉각하였다. 또한 소결시편은 SiC 분말(#1200)로서 잘 연마하여 초음파 세척을 행하였다.

2.3. 측정 및 관찰

시편의 소결특성은 선수축율과 밀도의 변화로서 관찰하였다. 시편의 선수축율은 원래의 길이에 대해 수축된 길이를 백분율로서 나타내었으며, 밀도는 ASTM standard에 준하여 측정하였다¹³⁾.

소결체의 상과 격자상수의 변화를 보기 위하여 X-선 회절분석을 행하였다. 격자상수의 변화를 정확히 관찰하기 위하여 각의 변화가 큰 고각도 부분의 (402)와 (301)면의 회절 peak로서 격자상수를 계산하였다¹⁴⁾.

한편, 소결시편의 2차상의 생성여부 및 기공 등을 전자현미경을 이용하여 파단면을 관찰하였다.

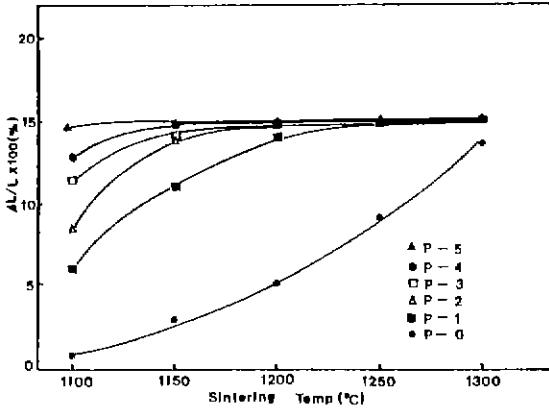


Fig. 2. Linear shrinkage of BaTiO₃ ceramics with Pb₅Ge₃O₁₁ vs. sintering temperature.

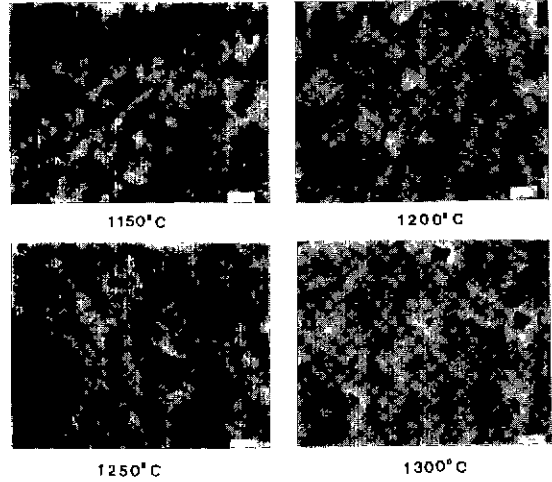


Fig. 4. SEM photographs of fractured surface for BaTiO₃ ceramics with 0.25 mol% Pb₅Ge₃O₁₁ (bar=2 μm).

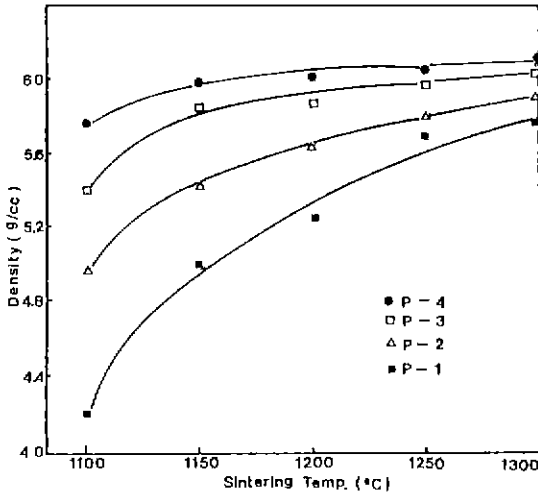


Fig. 3. Density of BaTiO₃ ceramics with Pb₅Ge₃O₁₁ vs. sintering temperature.

3. 결과 및 고찰

3.1. PGO가 소결에 미치는 영향

Fig. 2는 소결온도에 따른 시편의 선수축율을 나타낸 그림으로 PGO가 2.5 mol% 첨가한 경우 1150°C에서 수축이 완료되고 있으며 전체적으로 소결의 완료에 따른 선수축율은 15.5% 정도이다. 한편, PGO가 0.25 mol% 첨가되는 경우에 1200°C 정도에서 충분한 소결이 이루어짐을 알 수 있으며 순수한 BaTiO₃는 1300°C까지도 소결이 완전히 이루어지지 않음을 볼 수 있다.

또한 소결온도에 따른 시편의 밀도변화는 Fig. 3과 같으며 이 결과는 Fig. 2에 나타난 선수축율의 변화와 유

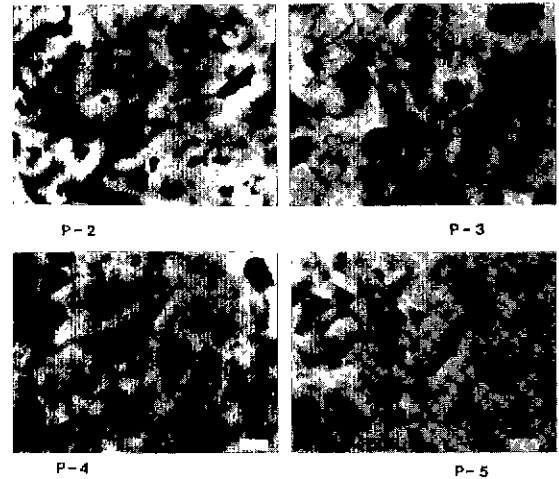


Fig. 5. SEM photographs of fractured surface for BaTiO₃ ceramics with Pb₅Ge₃O₁₁ sintered at 1150°C (bar=2 μm).

사한 경향을 보여줌을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 PGO가 과량 첨가되는 경우 소결시편의 밀도가 순수한 BaTiO₃의 이론밀도 6.08 g/cc보다 높은 값을 나타내고 있는데 이는 밀도가 높은 PGO(d=7.35 g/cc)가 첨가됨으로서 나타난 결과로 설명할 수 있다. 이상과 같은 PGO의 첨가에 따른 소결성의 증진은 Fig. 4와 Fig. 5에서 보여주는 미세구조 관찰결과로 잘 설명될 수 있다.

Fig. 4는 PGO가 0.25 mol% 첨가된 시편에서 소결온도에 따른 파단면의 미세구조 변화로서 소결온도가 올

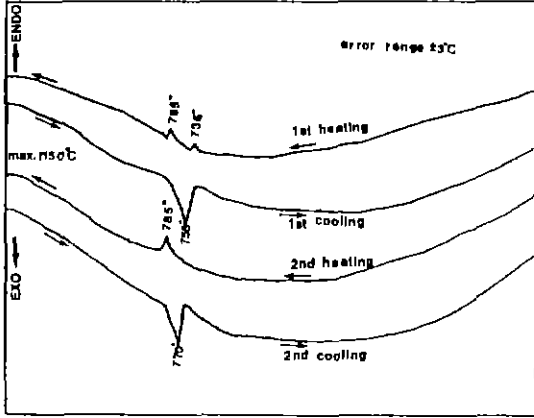


Fig. 6. DTA curves of mixtures of BaTiO₃ and 10 mol% Pb₃Ge₃O₁₁.

라감에 따라 기공이 감소하고 있음을 볼 수 있다. 또한, Fig. 5는 PGO의 첨가량이 다른 시편을 1150°C에서 소결한 경우의 파단면의 미세구조 변화를 보여주는 것으로 역시 첨가량이 증가함에 따라 기공이 감소함을 알 수 있다. 한편, PGO가 2.5 mol% 첨가된 시편에서 표시 A와 같은 석출물을 관찰할 수 있었으며 이에 대해서는 뒤에 EDAX 분석 결과에서 설명하고자 한다.

Fig. 6은 소결과정 중의 BaTiO₃와 PGO간의 반응을 관찰하기 위하여 PGO가 10 mol% 첨가된 혼합 분말을 1150°C까지 승온과 냉각을 두 번 행한 DTA 분석 결과이다. 그림에서 1차 승온시에는 두 개의 흡열 peak가 관찰되고 있으나 2차 승온시에는 하나의 흡열 peak만 나타나고 있으며 발열 peak도 2차 냉각시에는 고온쪽으로 이동하고 있음을 볼 수 있다. Zwicker 등¹¹⁾에 의하면 PGO와 PbGeO₃의 용융온도는 각각 740±5°C와 795±5°C이며, 결정화 온도는 각각 704±3°C와 635±8°C로 보고하였다. 그림에서 보는 바와 같이 1차 승온시 735°C 부근에서 나타난 흡열 peak는 PGO의 용융에 의해 나타난 peak임을 알 수 있으며, 785°C 부근에서 나타난 peak는 PbGeO₃와 유사한 용융 온도를 나타내나 냉각시에 나타나는 발열 peak는 결정화 온도와 큰 차이를 나타내고 있다. 따라서 본 실험에서 PGO는 735°C 부근에서 용융되어 BaTiO₃를 액상소결 시키며 다시 PbGeO₃와 유사한 물질이 형성됨을 예측할 수 있고 이 석출물은 용융온도 보다는 결정화 온도가 크게 변화를 일으킴을 알 수 있다.

PGO가 2.5 mol% 첨가된 시편에서 Fig. 5에서와 같은 작은 석출물을 관찰할 수 있으며 이에 대한 EDAX 분석 결과는 Fig. 7에서 보는 바와 같다. 석출물 A와 BaTiO₃

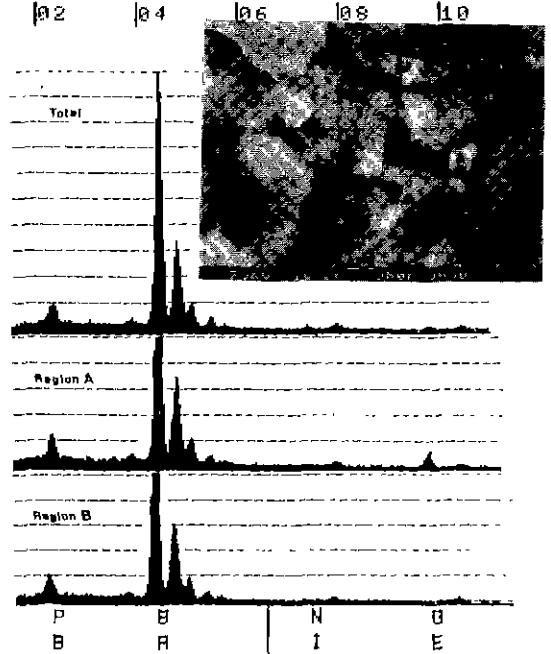


Fig. 7. EDAX analysis of the 2.5 mol% Pb₃Ge₃O₁₁ added BaTiO₃ ceramics.

결정립 B를 비교하여 보면 Pb 량은 역시 석출물에 과량 존재하고 있지만 BaTiO₃ 결정립에도 다량 확산되어 존재하고 있음을 볼 수 있다. 또한 Ge의 경우 석출물에만 과량 존재하며 BaTiO₃ 결정립에서는 전혀 관찰되지 않고 있고 석출물에서도 Ba가 다량 존재하고 있음을 볼 수 있다.

이상의 결과를 앞서 언급한 DTA 분석 결과와 연관해서 고찰하면 액상의 PGO는 785°C 부근에서 PbGeO₃로 변화되며 온도가 올라감에 따라 Ba²⁺와 Pb²⁺ 이온의 상호확산에 의해 결정립은 (Ba, Pb) TiO₃ 그리고 입계에는 (Pb, Ba) GeO₃ 형태로 존재한다고 할 수 있으며, Fig. 6에서 열처리에 따라 발열 peak가 변화하는 것은 (Pb, Ba) GeO₃ 격자에 Ba²⁺ 이온의 확산량이 증가하기 때문으로 설명할 수 있다.

3.2. PGO가 격자에 미치는 영향

Fig. 8은 PGO의 첨가량이 다른 시편을 1150°C에서 소결하여 (301)과 (402)면에 대해서 X-선 회절 분석한 결과로서 첨가량이 증가함에 따라 peak가 크게 splitting되고 있으며 c축에 대한 peak의 강도가 크게 증가하고 있음을 볼 수 있다 이와 같은 결과는 Fig. 7의 EDAX 결과로부터 알 수 있듯이 PGO의 Pb²⁺ 이온이 BaTiO₃의 격자내에 치환되어 들어감으로써 격자의 tet-

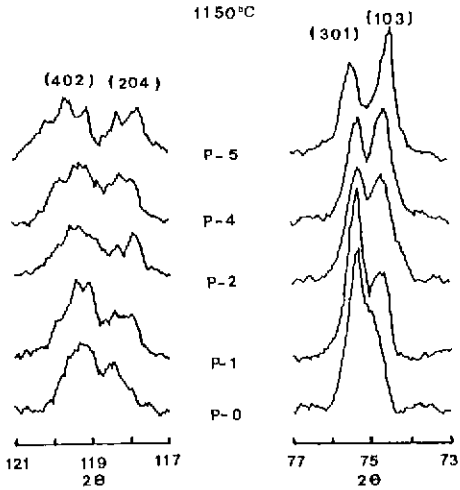


Fig. 8. XRD patterns diffracted at (402) and (301) plane of the BaTiO₃ ceramics with Pb₅Ge₃O₁₁ at 1150 °C.

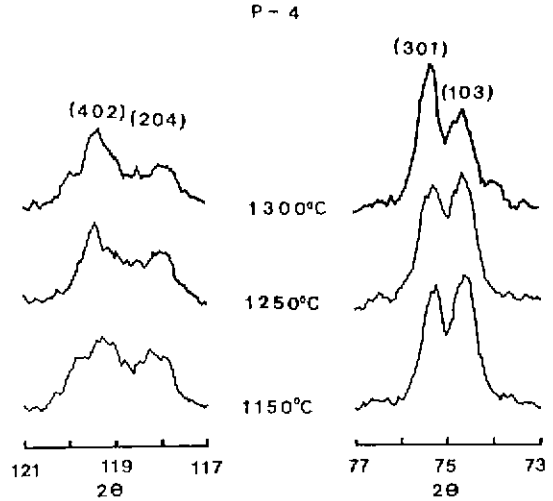


Fig. 10. XRD patterns diffracted at (402) and (301) plane of the BaTiO₃ ceramics with 1.0 mol% Pb₅Ge₃O₁₁.

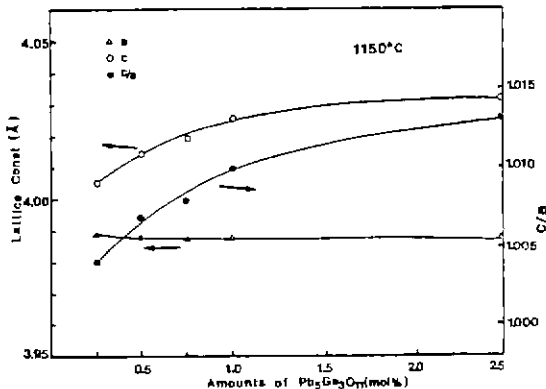


Fig. 9. Variations of lattice constant and c/a ratio concerned with Fig. 8.

ragonality가 증가하여 나타난 결과라고 할 수 있으며 Park¹⁵⁾도 BaTiO₃에 PGO를 다량 첨가하여 950°C 내에서 저온 소결 유전체를 제조한 실험에서 이와 같은 BaTiO₃의 격자변화를 관찰하였다.

이 변화를 정확히 관찰하기 위하여 격자상수와 c/a비를 계산하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다¹⁶⁾. 그림에서 보는 바와 같이 Pb^{1/2} 이온의 확산에 의해 a축은 소량 변화되나 c축이 크게 변화함으로써 첨가량이 증가됨에 따라 c/a비가 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 PGO의 첨가에 따른 Curie 온도의 증가현상과도 잘 일치하는 결과이다¹⁷⁾.

한편, PGO가 1 mol% 첨가된 시편을 소결온도에 따

라서 (402)와 (301)면에 대해 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 10에 나타내었으며 소결온도가 증가함에 따라서는 BaTiO₃ 격자가 크게 변화하지 않음을 볼 수 있다. 따라서 Pb⁻² 이온의 확산이 1150°C에서 거의 일어났음을 알 수 있다.

4. 결 론

1. PGO 첨가량이 증가함에 따라 액상소결에 의해 1150 °C에서 BaTiO₃의 소결 특성은 크게 증가하였다.
2. 첨가된 PGO는 소결과정 중에 Pb⁺² 이온은 소량 격자내에 침투하며 Ge⁺¹ 이온은 입체에 존재하였다.
- 3 BaTiO₃ 격자는 확산된 Pb⁺² 이온에 의해 c축이 크게 변화함으로써 tetragonality(c/a)가 증가하였다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, W.R. Cook Jr. and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, p.53, Academic Press Inc., New York (1971).
2. I. Ueda and Ikegami, "Oxidation Phenomena in Semiconducting BaTiO₃," *J Phys. Soc. Jpn.*, **20**(4), 546 (1963).
3. E.J.W. Verwey, P.W. Haaijman *et al.*, "Controlled Valancy Semiconductors," *Philips Res. Rep.*, **5**(6), 173 (1950).

4. O. Saburi, "Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanates," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**(9), 1159 (1959).
5. Y. Matsuo, M. Fujimura, H. Sasaki *et al.*, "PTCR Behavior of BaTiO₃ with Nb₂O₅ and MnO₂ Additives," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **47**(3), 292 (1968).
6. W.Y. Howng and C. McCutcheon, "Electrical Properties of Semiconducting BaTiO₃ by Liquid-phase Sintering," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(2), 231 (1983)
7. S. Kamigaito, T. Hioki *et al.*, "Semiconductive Barium Titanate," US Patent 4, 384, 989 (1983).
8. D.A. Payne and S.M. Park, "Heterophasic Ceramic Capacitor," US Patent 4, 158, 219 (1979).
9. S.J. Jang, W.A. Schulze and J.V. Biggers, "Low-firing Capacitor Dielectrics in the System Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O₃-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb₅Ge₃O₁₁," *Am. Ceram Soc Bull.*, **62**(2), 216 (1983).
10. W.A. Schulze and J.V. Biggers, "Piezoelectric Properties of Pb₅Ge₃O₁₁ Bonded PZT Composites," *Mat. Res. Bull.*, **14**(5), 721 (1979).
11. W.K. Zwicker, M. Delno *et al.*, "Formation of Secondary Phases During Crystal Growth of Pb₅Ge₃O₁₁," *J. Elect. Mat.*, **6**(2), 125 (1977).
12. H. Hasegawa, M. Shimada and M. Koizumi, "Phase Relations and Crystallization of Glass in the System PbO-GeO₂," *J. Mat. Sci.*, **8**, 1725 (1973).
13. ASTM standard C373-72 (reapproved 1977).
14. K.H. Yoon, J.H. Kim, K.H. Jo, S.O. Yoon *et al.*, "Structure and Dielectric Studies in the (Ba_{0.9}Ca_{0.1})(Ti_{1-x}Sn_x)O System," *J. Mat. Sci.*, **23**(1), 61 (1988).
15. S.M. Park, "Liquid Phase Sintering of Heterophasic Dielectric in the System Barium Titanate-lead(5) Germanium(3) Oxygen(11)," Ph.D Thesis, Univ. of Illinois at Urbana-Champaign (1977).
16. B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, p.501, Addison-Wesley Pub. Co., California (1978).
17. S.O. Yoon, "Low Temperature Sintering and Electrical Properties of Semiconducting BaTiO₃ Ceramics and Interfacial Analysis by the Complex Impedance Resonance Method," Ph.D. Thesis, Yonsei University (1988).