

## BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>2</sub> 계의 고상반응과 유전성

윤 기 현 · 조 경 화 · 이 남 양\*

연세대학교 공과대학 요업공학과

\*한국과학기술원 계측소자 연구실

(1985년 3월 9일 접수)

### Solid State Reactions and Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> System

Ki-Hyun Yoon, Kyung-Hwa Jo and Nam-Yang Lee\*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

\*Electrical Sensors and Devices Lab., KAIST

(Received 9 March, 1985)

#### ABSTRACT

BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> were mixed with the mole ratio of 36 : 64, 50 : 50 and 65 : 35 and then heated at 1100°C~1300°C for 1~64 hrs. The solid state reactions and dielectric properties were investigated as a function of amount of solid solution. Activation energy of solid solution decreased with increasing amount of BaTiO<sub>3</sub> due to fast diffusion of Ba<sup>2+</sup> ions.

Dielectric constants increased with increasing the soaking time at 1250°C and 1300°C, and Curie Temperature shifted to higher temperature with increasing the soaking time at 1250°C and 1300°C. It attributes to the amount of solid solution and grain growth.

Dielectric constants decreased and Curie Temperatures shifted to lower temperature due to decreasing polarizability.

#### 1. 서 론

BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>는 Ba<sup>2+</sup>와 Sr<sup>2+</sup>이온의 상호 입경차가 15%이내이고, 동일한 원자가를 지녀 전체적으로 전기적 중성이 유지되며 두 물질 모두 perovskite 결정 구조를 가지고 있어 전 조성범위에서 고용체를 형성하므로 많은 관심을 지니게 되었다<sup>1)~3)</sup>. 이러한 고용체 형성 반응기구는 주로 이온 확산에 의해 일어나는 것으로 고전적 Jander model<sup>4)</sup>에서부터 Kroger, Ziegler<sup>5)</sup>를 거쳐 Carter<sup>6)</sup>에 이르기까지 확산반응이 연구되어 왔다.

본 실험실에서는 이미 저온에서 BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> 고용체의 유전성에 대해 연구<sup>7)</sup>한 바 있으며 본 연구에서는 X선회절 분석기구를 정량적으로 이용하여 BaTiO<sub>3</sub>-SrTi

O<sub>3</sub> 고상반응기구를 논하고 이때 형성된 고용체의 유전성을 연구하였다.

#### 2. 시편제조 및 측정

본 실험에서는 BaCO<sub>3</sub>(Hayashi Pure Chemical CO. Japan), TiO<sub>2</sub>(Junsei Chemical Co. Japan), SrCO<sub>3</sub>(Matheson Cdean and Bell Co. America) 특급시약을 사용하여 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 각각 물비 1 : 1로 평량하여 ethanol을 혼합매체로하여 6시간동안 습식으로 alumina ball을 사용하여 ball milling하였다. 이렇게 혼합된 시료를 전기로에서 BaTiO<sub>3</sub>는 1250°C에서 2시간, SrTiO<sub>3</sub>는 1200°C에서 6시간 동안 열처리하여 합성한 후 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>를 35 : 65, 50 : 50, 65 : 35의 물비로 평량하여 위의 동일하게

혼합 건조하였으며 1,400kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 14 mm 두께 4 mm로 성형하였다. 성형한 시편을 백금도가니를 사용하여 200°C/h의 속도로 가열한 후 서냉시켰다. 이때 열처리 온도범위는 1100~1300°C이고 유지시간 범위는 1~64시간으로 하였다. X선회절분석은 (Ni filter, CuK $\alpha$  radiation 30kV 10mA)경량적 분석을 위해 특정 peak의 intensity와 그 peak의 area를 peak의 중심으로부터  $\pm \frac{1}{32}$  단위 만큼을 step scan<sup>6)</sup>시켜 고용체 정량분석에 이용하였다. 본 실험에서는 BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> 고상반응을 잘 관찰할 수 있는 (211)면을 선택하였다. 제작된 시편의 유전상수는 일반적인 방법으로 전극을 부착시켰으며 측정온도 범위는 -120~120°C로 온도를 낮춰가면서 10°C마다 측정하였으며, C.A. 열전대를 사용하여 온도를 측정하였다. 측정 주파수는 1.02KHz로 하여 시편의 capacitance를 LCR meter로 측정하고 이 값을 이용하여 계산하였다. 미세 구조는 SEM(Hitachi H600 Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

고상반응에서 Jander<sup>4)</sup>는 구형입자에 대해 다음의 이론식을 제시하였다.

$$(1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^2 - (K \cdot D/r^2) \cdot t = k \cdot t$$

이 식에서  $t$ 는 시간,  $D$ 는 확산계수,  $r$ 은 입자크기,  $K$ 는 비례상수,  $\alpha$ 는 반응율을 나타낸다. 위에서 반응율  $\alpha$ 와 반응시간은 직선의 관계를 갖는 것을 알 수 있으며 실험적으로 Jander의 model은 반응율이 0.6 이하에서 잘 맞으나 그 이상에서는 편기편을 보여준다. 이는 반응이 진행됨에 따른 생성층의 체적이 고려되지 않은 결과로써 Carter는<sup>4),7)</sup> 이런 단점을 보완하기 위해 매개변수  $Z$ (반응에 참가한 주상의 단위부피당 생성물의 부피)를 도입하여 다음식으로 발견시켰다.

$$\begin{aligned} & [1 + (Z-1) \cdot \alpha]^{\frac{2}{3}} + (Z-1) \cdot (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \\ & = Z + (1-Z) \cdot (kt/r^2) \end{aligned}$$

Fig. 1은 1150°C에서 열처리한 (Ba<sub>0.35</sub>Sr<sub>0.65</sub>)TiO<sub>3</sub>의 유지시간에 따른 X선회절분석 결과이다. 같은 열처리 온도에서 유지시간이 길어짐에 따라 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>의 특정 peak의 intensity는 감소하며 고용체 peak는 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub> peak 사이에서 SrTiO<sub>3</sub>쪽에 가깝게 나타나며 이 peak는 점차 그 intensity가 증가하는 것을 볼 수 있다. Ba<sup>2+</sup>이온이 SrTiO<sub>3</sub>로 확산되는 속도와 Sr<sup>2+</sup>이온이 BaTiO<sub>3</sub>로 확산되는 속도를 그 이등에 필요한 활성화에너지로 비교하였다. Fig. 2는 (Ba<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.35</sub>)TiO<sub>3</sub>에서 X선회절분석의 step scan 범

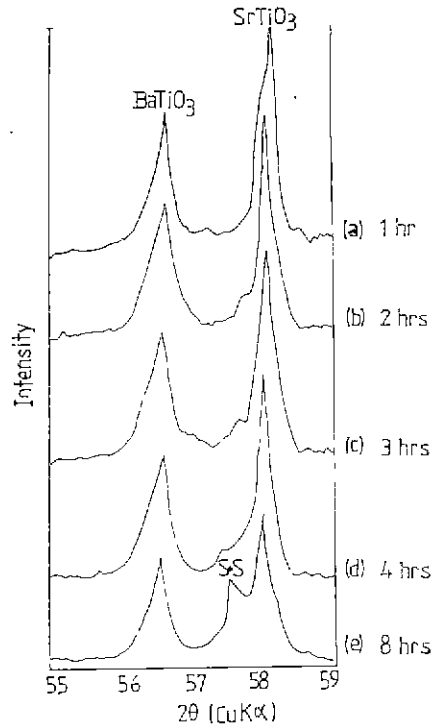


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (Ba<sub>0.35</sub>Sr<sub>0.65</sub>)TiO<sub>3</sub> heated at 1150°C.

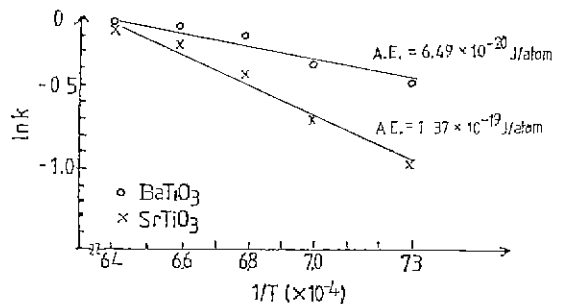


Fig. 2. lnk vs. 1/T for (Ba<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.35</sub>)TiO<sub>3</sub> heated for 4 hrs.

에 의해 얻은 자료를 사용하여 동일한 물질에 대해 시간의 함수로 나타냈을때 그 기울기가 시간에 관계없이 일정하였으므로 온도만의 함수라는 가정하에 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>에 대해 각각 Arrhenius plot한 것이다. 각 직선의 기울기로부터 Ba<sup>2+</sup>이온과 Sr<sup>2+</sup>이온의 확산에 필요한 활성화에너지를 구한 결과 Sr<sup>2+</sup>이온이 Ba<sup>2+</sup>이온보다 더 큰 활성화에너지 값을 나타낸다. 이는 Ba<sup>2+</sup>이온이 SrTiO<sub>3</sub>로 확산되는 속도가 Sr<sup>2+</sup>이온이 BaTiO<sub>3</sub>

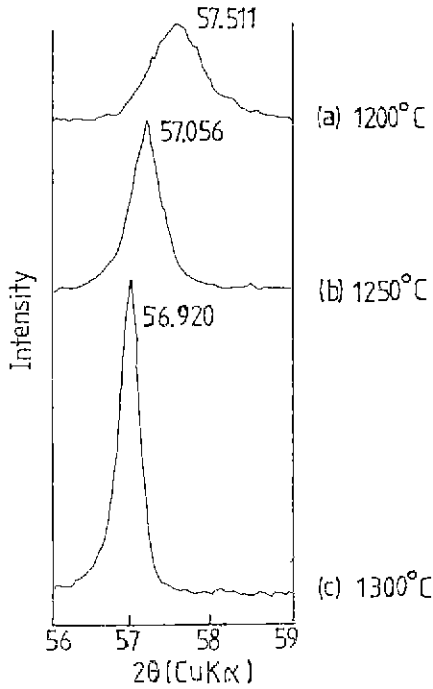


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> heated for 4 hrs.

로 확산되는 속도보다 빠르다는 것을 의미한다<sup>8),9)</sup>. 이는 Uusmäki 와<sup>8)</sup> Kolar 등<sup>9)</sup>의 결과와 잘 일치한다. Fig. 3 은 1200°C, 1250°C, 1300°C 에서 4 시간 동안 열처리한 (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 의 특정 peak 이다. 이 그림에서 반응이 진행될수록 그 고용체의 특정 peak 는 열처리온도가 증가함에 따라 intensity 가 증가하고 또 그 위치가 저각도로 이동됨을 볼 수 있는데 이는 앞의 Fig. 2 에서 나타났듯이 Sr<sup>2+</sup> 이온의 이온반경 (1.27Å) 보다 큰 이온반경을 갖는 Ba<sup>2+</sup> 이온 (1.43Å) 의 확산이 빠르게 격자상수가 증가된다고 할 수 있다<sup>10),11)</sup>. Carter 의 model 은 주로 구형의 미세한 입자의 확산에 의한 고용반응기구를 고려한 model 이므로 본 실험에서도 BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> 의 고용체 형성은 이온확산에 의해 주로 진행되고 BaTiO<sub>3</sub> 와 SrTiO<sub>3</sub> 를 구형의 딱딱한 입자로 가정했을때 확산반응의 경도를 Carter model 의 경우에 적용이 가능하다. Fig. 4 는 Carter model 을 적용하여 반응 유지시간에 대해서 그린 것이다. 이 그래프에서는 편지됨이 없이 적선의 형태를 나타내어 Carter model 에 잘 일치함을 알 수 있다. Table 1 은 Arrhenius plot 에서 계산한 BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> 고용체의 활성화 에너지와 Carter model<sup>12)</sup> 에서 구한 활성화 에너지를 나

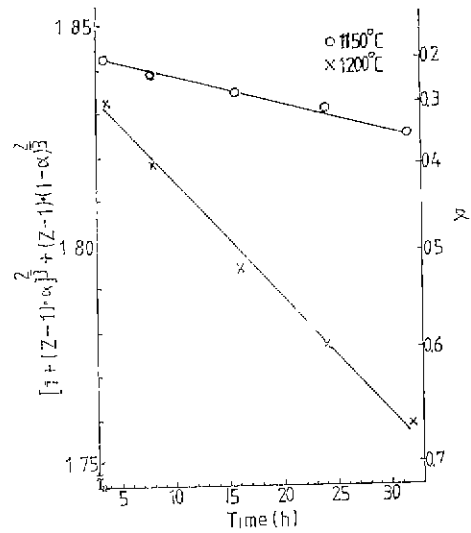


Fig. 4. Plot of  $[1 - (Z-1) \cdot \alpha]^2 + (Z-1) \cdot (1-\alpha)^2$  vs time at 1150°C and 1200°C.

Table 1. Activation Energy of Solid Solution of BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> System. J/atom

Comp. Model	(Ba <sub>0.35</sub> Sr <sub>0.65</sub> )TiO <sub>3</sub>	(Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub>	(Ba <sub>0.65</sub> Sr <sub>0.35</sub> )TiO <sub>3</sub>
Carter's Model	2.26 × 10 <sup>-19</sup>	3.66 × 10 <sup>-19</sup>	4.32 × 10 <sup>-19</sup>
Arrhenius Plot	2.39 × 10 <sup>-19</sup>	3.49 × 10 <sup>-19</sup>	4.16 × 10 <sup>-19</sup>

타낸 표이다. Arrhenius plot 에서 구한 값은 (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 의 고용체에서 x 가 0.35 에서 0.65 로 갈수록 감소하게 되어 고용체 형성이 더 용이해짐을 알 수 있다. Carter model 에서 구한 (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 의 활성화 에너지 3.5 × 10<sup>-19</sup>J 과 거의 흡사한 값을 나타냈다<sup>8)</sup>. 또한 Arrhenius plot 을 해서 구한 값과 거의 일치하는 값을 나타냈다. Carter model 에서 반응이 진행됨에 따라 생성층의 부피를 고려치 않은 Jander model 의 단점을 보완하기 위한 부피보정계수는 (Ba<sub>0.35</sub>Sr<sub>0.65</sub>)TiO<sub>3</sub>, (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>, (Ba<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.35</sub>)TiO<sub>3</sub> 에 대해 각각 1.64, 1.85, 1.46 의 값을 갖는다. Fig. 5 는 1300°C 에서 열처리한 (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 의 온도 변화에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이며 유지시간이 증가됨에 따라 더욱더 sharp 한 형태를 띠고있다. 이 유전상수의 곡선의 broad 한 형태는 Ba<sup>2+</sup> 이온과 Sr<sup>2+</sup> 이온의 불균질성에 의해 나타나는 현상으로 혼합된 BaTiO<sub>3</sub> 와 SrTiO<sub>3</sub> 의 조성과

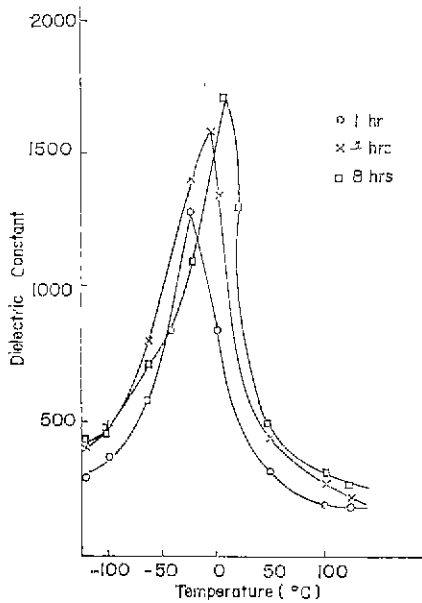


Fig. 5. Dielectric constant vs. temperature curves for  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$  heated at  $1300^\circ C$

내부응력의 불균질에 의한다<sup>12)</sup>. 또한  $1250^\circ C$ ,  $1300^\circ C$ 에서 모두 유지시간이 길어짐에 따라 유전상수 값은 증가하고 큐리 온도도 고온으로 이동하였다. 이는 고용체의 형성이 증가되고<sup>13), 14)</sup> 입자가 성장된 결과이며 이는 Fig. 6의 미세구조도로 알 수 있다. 밀도가 증가됨에 따라 유전율이 증가되는 것은 단위 부피당 분극성 물질의 양이 증가되어 capacitance가 증가되기 때문이다<sup>15)</sup>. 큐리 온도는 확산이 빠른  $Ba^{2+}$  이온에 의한 영향으로 고온으로 이동되었다고 할 수 있다. Fig. 6은

$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$ 의  $1300^\circ C$ 에서 열처리한 시편의 SEM을 통해 관찰한 미세구조로 열처리 온도가 높아 질수록 동일 온도에서는 유지시간이 길어짐에 따라 입자가 성장됨을 알 수 있다. Fig 7은 각각  $1300^\circ C$ 에서 8시간 열처리한 각 조성시편의 온도 변화에 따른 유전상수 값의 변화를 나타냈다. Sr 양이 증가할수록 paraelectric 특성의  $SrTiO_3$ 가 ferroelectric 특성의  $BaTiO_3$ 에 비해 상대적으로 그 양이 증가되면서 그 유전성은 감소된다. 큐리 온도는 polarizability, lattice parameter

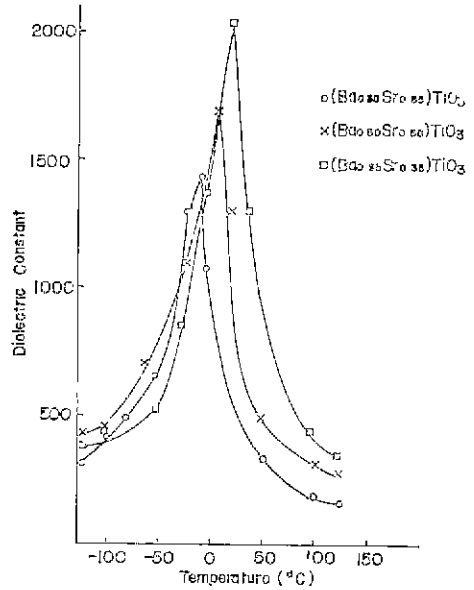
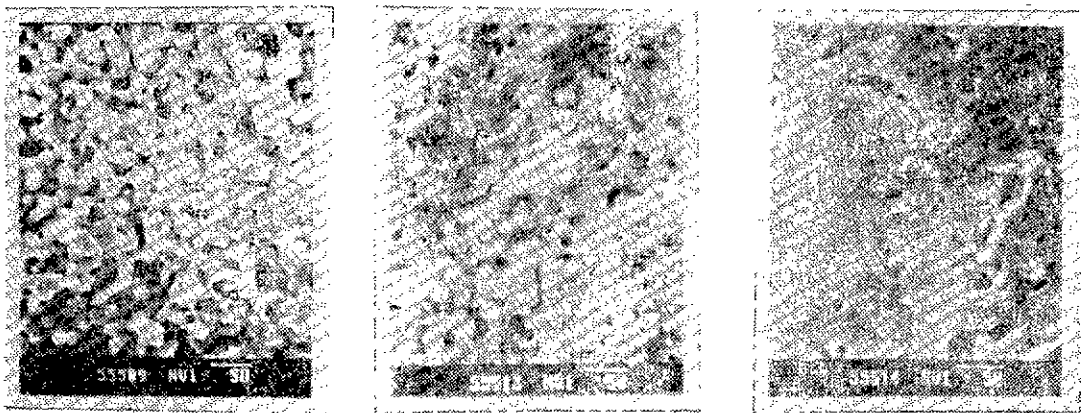


Fig. 7. Dielectric constant vs. temperature curves for  $(Ba_{0.35}Sr_{0.65})TiO_3$ ,  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$  and  $(Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO_3$  heated at  $1300^\circ C$  for 8 hrs.



(a) 1 hr

(b) 4 hrs

(c) 8 hrs

Fig. 6. Scanning electron micrograph of  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_2$  heated at  $1300^\circ C$  for 1 hr, 4 hrs, 8 hrs

등에 의해 영향을 받는데<sup>16)</sup> Merz<sup>17)</sup>는 물질에 hydrostatic pressure 을 가함으로써 그 물질의 격자상수가 감소하게 되어 큐리 온도는 저온으로 이동된다고 하였다. 본 실험에서는 Sr 량이 증가함에 따라 큐리온도가 저온으로 이동됨을 알 수 있는데 동일한 원리로 설명되어질 수 있겠다. 즉 Ba<sup>2+</sup> 이온에 비해 이온반경이 상대적으로 작은 Sr<sup>2+</sup> 이온이 증가됨에 따라 그 격자상수는 감소하게 되어 큐리 온도는 저온으로 이동된다.

#### 4. 결 론

① Ba<sup>2+</sup> 이온이 Sr<sup>2+</sup> 이온보다 작은 활성화에너지를 갖기 때문에 Ba<sup>2+</sup> 이온이 SrTiO<sub>3</sub> 로 확산되는 속도보다 빠르다. 고용체 (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 에서는  $x$  가 0.35 에서 0.65 로 갈수록 고용체 형성이 더 용이해진다.

② 1250°C, 1300°C 에서 유지시간이 길어짐에 따라, Ba의 량이 증가함에 따라 유전상수는 증가하고 큐리 온도는 고온으로 이동하였다.

#### Reference

1. J. A. Basmajian and R. C. DeVries, "Phase Equilibria in the System BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**(11) 373(1957).
2. R. C. DeVries and R. Roy, "Phase Equilibria in the System BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(4) 142(1955).
3. G. Durst, M. Grotenhuis, and A. G. Barkow, "Solid Solubility Study of Barium, Strontium, and Calcium Titanates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**(4) 133(1950).
4. R. E. Carter, "Kinetic Model for Solid-State Reaction." *J. Chem. Phys.*, **34**(6) 2010(1961).
5. K. H. Yoon, N. Y. Lee and K. H. Jo. "Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> System". *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21**(4) 341(1984).
6. Instruction Manual for Rigaku X-Ray Diffractometer System page 36. Manual No. ME. 200DX (1982) Rigaku Corporation, Japan.
7. Hiromu Sasaki, "Introduction of Particle Size Distribution into Kinetic of Solid-State Reactions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(10) 512(1964).
8. A. Üsümäki, J. Vähäkangas, and S. Leppävuori, "Reaction Rates of BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(3) 147(1982).
9. D. Kolar, M. Trontelj, and Z. Stadler, "Influence of Interdiffusion on Solid Solution Formation and Sintering in the System BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(10) 470(1982).
10. R. H. Dungan, D. F. Kane, and L. R. Bickford, "Lattice Constants and Dielectric Properties of Barium Titanate-Barium Stannate-Strontium Titanate Bodies", *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**(12) 318(1952).
11. Shunkichi Kisaka, Seijikogami and Hiromu Sasaki, "Dielectric Properties of Mixed Crystals of Barium-Strontium Titanate", *J. Phys. Soc. Jap.*, **14**(12) 1680(1959).
12. D. Hennings and H. Schreinemacher, "Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in Ba(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(11) 539(1982).
13. D. Hennings and H. Schreinemacher, "Temperature Dependence of the Segregation of Calcium Titanate from Solid Solution of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O<sub>3</sub> and its Effect on the Dielectric Properties", *Mat. Res. Bull.*, **12**(12) 1221(1977).
14. Shoichiro Nomura, "On a Change of Dielectric Property of (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramics due to the Thermal Treatment", *J. Phys. Soc. Jap.*, **11**(4), 803(1956).
15. A. A. El-Kolali and N. M. Ghoneim. "Proprietä Elettiche e Termiche di Titanato di Bario Impuro", *Ceramurgia.*, **7**(1) 13(1977).
16. T. Mitsui and W. B. Westphal, "Dielectric and X-ray Studies of Ca<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> and Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>", *Phys. Rev.*, **124**(5) 1354(1961).
17. W. J. Merz, "The Effect of Hydrostatic Pressure on the Curie Point of Barium Titanate Single Crystals", *Phys. Rev.*, **77**(7) 52(1950).