

Effect of sintering temperature on microstructure and dielectric properties in (Dy, Mg)-doped BaTiO₃

Jong-Won Woo, Sung-Hyun Kim, Moon-Hee Choi* and Sang-Chae Jeon†

School of Materials Science and Engineering, Changwon National University, Changwon 51140, Korea

*Nanomaterials and Nanotechnology Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

(Received August 25, 2022)

(Revised September 5, 2022)

(Accepted September 14, 2022)

Abstract Rare-earth elements were doped with Mg to enhance the temperature stability of dielectric properties of BaTiO₃ for its application to MLCC (Multi-Layer Ceramic Capacitor). The additives strongly affect both grain growth and densification behaviors during sintering, and hence dielectric properties. The additive effects therefore should be examined in each system with different additives. This study investigated the crystal structure, grain growth and densification behaviors and related variations in dielectric constant with respect to sintering temperature. Dielectric constant appears to be varied with grain size in a temperature range between 1200 and 1300°C, suggesting the importance of grain size control. The temperature dependence of grain size variation was well explained by an established theory correlating the grain growth behavior with grain boundary structure. This accordance provides a basis for sintering technique to control grain growth thus to improve dielectric constant in rare-earth doped BaTiO₃.

Key words BaTiO₃, Rare earth, Grain growth, Densification, Dielectric property

Dy 및 Mg가 첨가된 BaTiO₃에서 소결 온도가 미세구조와 유전특성에 미치는 영향

우종원, 김성현, 최문희*, 전상채†

창원대학교 신소재공학부, 창원, 51140

*한국세라믹기술원 전자융합본부 나노소재-공정센터, 진주, 52851

(2022년 8월 25일 접수)

(2022년 9월 5일 심사완료)

(2022년 9월 14일 게재확정)

요약 MLCC(Multi-Layer Ceramic Capacitor)의 유전체 층에 사용되는 BaTiO₃는 유전 특성의 온도안정성을 향상시키기 위해 첨가제로서 희토류 및 Mg를 사용한다. 이러한 첨가제는 소결 중 입자성장 및 치밀화 거동, 결국 유전 특성에 지대한 영향을 주게 되므로 조성에 따른 미세구조 발현 양상을 살펴보는 것이 중요하다. 본 연구는 95BaTiO₃-1Dy₂O₃-2MgO-2SiO₂ (mol%)의 조성에서 온도 변화에 따른 결정구조, 입자성장 및 밀도 변화를 관찰하고 이러한 변화가 유전 상수에 미치는 영향을 관찰하였다. 1200~1300°C의 온도범위에서 소결 온도가 증가함에 따라, 평균 입도는 눈에 띄게 커지는 반면 밀도의 변화는 미미하여 입자크기가 주요한 미세구조적 요소임을 밝혔다. 본 실험에서 관찰된 입자크기의 온도의존성은 기존 입자성장 이론에서 설명한 온도 변화에 따른 입자성장 거동의 변화양상과 잘 부합하였으며, 이러한 이해는 향후 희토류가 첨가된 BaTiO₃에서 유전 특성 향상을 위한 소결 미세구조 제어에 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

1. 서론

BaTiO₃(BT)는 대표적인 강유전체로서 높은 유전 상수와 절연저항, 우수한 화학적 안정성 등의 장점으로 전자 기기에 매우 광범위하게 활용되고 있다. 특히, 최근 전장

용 등으로 그 쓰임새가 확장되고 있는 다층 적층 구조 커패시터인 MLCC(Multi-Layer Ceramic Capacitor)에서 유전소재로 사용된다[1-4]. 하지만, BT의 경우 고유의 상 전이에 기인하는, 온도 변화 시 특정 온도에서 유전 상수가 급격히 증가하는 민감한 유전 특성을 보이는데 이는 온도가 변하는 환경에서 회로의 안정성에 위협이 되므로 이를 보완하는 것이 중요하다[4-10]. 따라서, 많은 연구자들이 BT의 온도 안정성을 향상시키기 위해 다

†Corresponding author
E-mail: scjeon@changwon.ac.kr

양한 시도를 해 왔고, 그 동안의 방법들 중 가장 널리 사용된, 가장 효과적인 것이 첨가제의 도핑이다[3,5-14]. 이러한 첨가제들은 대부분 산화물 형태로, 화학적으로 안정하며 현재의 상용 공정에 잘 부합하여 분말 준비 과정에서 첨가 가능하다는 장점을 지닌다.

BT의 온도 안정성 향상을 목적으로 하는 다양한 연구들 중, Khan 등[6]은 BT에 Nb를 도핑할 경우 독특한 입자를 형성하면서 온도 안정성이 획기적으로 향상됨을 처음 밝혔고, 이후 관련 연구들이 이어져 왔다[5,7-18]. Core-shell 구조는 소결 중에 형성된 입자구조로 core와 shell이 화학 조성과 결정구조, 그리고 미세구조로 구별된다. Core는 순수 BT 이므로 Curie 온도에서 뚜렷한 상 전이 거동을 보이며 민감한 온도의존성을 갖는 반면 첨가제 농도가 높은 shell은 저온 영역으로 상 전이 온도가 shift되고, 상 전이가 특정 온도에 집중된 것이 아닌 분산된 형태의 확산 상 전이 거동(Diffuse Phase Transition, DPT)을 보이므로 전체 유전 거동은 두 상의 기여에 의해 결국 상온 이하의 저온 영역에서 Curie 온도에 이르기까지 DPT 거동을 보이면서 온도 변화에도 비교적 안정된 유전율을 갖게 된다[17-19]. Core-shell 구조가 보이는 DPT 거동의 원인으로, Jeon 등에 의한 최근 연구[19]에서는 core와 shell 계면에서 형성되는 정합변형에너지(coherency strain energy)라는 것이 밝혀진 바 있다. 이렇듯 BT의 안정된 온도-유전 거동을 위해 학계에서 그동안 많은 연구가 이뤄져 왔고, 산업에서 또한 MLCC의 경우, 온도 안정성을 주요한 성능 지표로 삼아 정전용량 변화율이 어느 정도 온도 범위에서 어느 정도의 편차를 갖게 되는지를 기준으로 X5R, X7R 등의 구체적인 규격을 사용할 만큼 주요 이슈로 인식하고 있다.

한편, 다양한 첨가제 중 학계와 산업계에서는 희토류 산화물에 주목 해 왔다[12-19]. 특히, 희토류와 MgO가 함께 첨가되는 경우 core-shell 구조가 형성되며 극히 안정된 온도-유전 거동을 보인다[19-21]. 하지만, 유전 특성의 온도 안정성에 초점을 맞춰 오면서 입자 크기나 밀도 제어 등 기초적인 미세구조 제어 연구는 여전히 미미한 실정이다. 유전 특성에 대한 입자 크기 효과를 살펴본 지난 연구가 대표적이며, 희토류 등이 첨가된 특정 계에서는 그대로 적용하기는 어려울 것이다. 즉, 희토류의 종류와 첨가량, 함께 첨가된 Mg와의 양 비 등에 따라 예민하게 변할 수 있는 유전 특성을 고려하면 해당 연구가 특정 조성 계에서 이뤄져야 한다. 희토류가 Mg와 함께 첨가된 계에서 미세구조 발현 원리를 탐구한 이전 연구[22]가 있긴 하나, 입자 크기와 밀도 등 BT의 유전 특성에 직접적인 영향을 주는 미세구조 변수에 대한 기초 연구가 반드시 필요하다.

이러한 배경에서, 본 연구에서는 MLCC용 유전체에 실제 사용되는 Dy와 Mg를 함께 첨가한 BT 계에서 입

자 크기와 밀도 변화를 살펴보고 유전 특성과의 관련성을 살펴보았다. 즉, 소결 온도에 따른 입자 크기와 유전 상수를 측정 비교하고, 이미 잘 정립되어 있는 입자성장 원리를 적용하여 입자성장 양상을 살펴 보았다. 본 결과는, 향후 효과적인 미세구조 제어를 위한 기초 자료로 활용될 가치가 있다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 시편은 모두 상용 분말을 원료로 하여 $95\text{BaTiO}_3\text{-}1\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-}2\text{MgO-}2\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ 의 조성으로 분말을 정밀 칭량한 후 turbula mixer를 이용해 30분간 균질화 하였다. 균질화 된 분말은 고순도 에탄올(99.9%, SAMCHUN Chemical)을 용매로 하고 ZrO_2 ball을 사용하여 310 rpm의 속도로 24시간(h) ball mill하여 분말을 분쇄 및 혼합하였다. 이를 통해 얻어진 슬러리(slurry)는 60°C 에서 24 h 동안 건조하였고 건조된 분말은 유발에서 추가 분쇄한 후 체거름(sieving)을 통해 $125\ \mu\text{m}$ 이하의 입도를 갖는 분말들을 분리하여 실험에 사용했다. 직경 8.8 mm의 몰드(mold)에 약 0.3 g의 분말을 장입한 후, 일축 가압 프레스(press)를 이용하여 $1\ \text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가하여 펠렛 형태로 성형하였고, 압분된 직후 펠렛의 직경과 높이, 무게를 각각 측정하여 성형밀도를 구하였다. 압분체는 분당 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 1200°C , 1250°C , 1300°C , 1350°C 에서 각각 1 h 동안 대기 분위기에서 소결하였다. 기지상을 제외한 첨가제가 입계 상으로 머물러 있을 것을 예상하여[17,22] 첨가제들에 의해 소결 후 형성되는 입계상을 미리 예측하기 위해 HSC Chemistry(ver. 10.0.6.7)의 Equilibrium Composition 기능을 이용하였다.

수침법(water immersion method)을 활용하여 소결된 펠렛의 밀도를 측정했고 X-ray diffraction(XRD)으로 시편 내 결정상의 회절 패턴을 얻어서 MDI Jade(version 6)를 이용해 분석하였다. 미세구조를 관찰하기 위해 일부 시편은 파단하고, 일부는 diamond saw로 소결된 시편의 내부를 노출시킨 후 표면을 연마하였다. 연마는 SiC sand paper로 격면을 확보한 뒤 diamond suspension을 사용하여 6, 3, $1\ \mu\text{m}$ 순서로 진행하였고 별도로 에칭(etching)은 하지 않았다. 입자와 입계 구조, 이차 상 등의 미세구조적인 특징은 Scanning Electron Microscope(SEM, MIRA I, TESCAN, Czech Republic)으로 관찰하였고 구성원소의 분포는 SEM에 부착된 Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS)로 관찰면을 mapping하여 살펴 보았다. 유전 특성 측정을 위해 소결된 펠렛의 양면을 연마한 후 Ag paste를 도포하고 오븐에 넣어 80°C 에서 24 h 동안 건조하였다. 이후, LCR meter(HP 4194A, Hewlett-

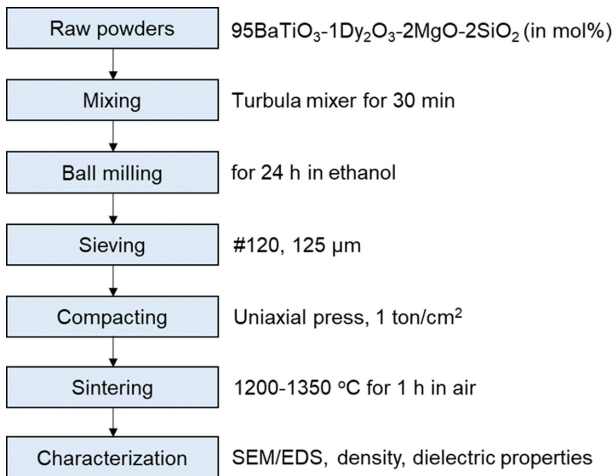


Fig. 1. A flowchart of the experimental procedures.

Packard, USA)로 capacitance와 dissipation factor 값을 측정하고, 시편의 dimension을 적용하여 해당 식($\epsilon_r = C \cdot d / \epsilon_0 \cdot A$; ϵ_r : 유전상수, C: capacitance, d: 전극 간 거리, ϵ_0 : 진공의 유전율, A: 유효전극면적)으로부터 유전율 ϵ 를 구했다. 유전 특성의 측정은 모두 주파수 1 MHz, 전압 1 V_{rms} 조건하에서 이루어졌다. 이상의 실험 방법은 Fig. 1에 요약하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 1200에서 1350°C에 이르는 여러 온도에서 소결된 95BaTiO₃-1Dy₂O₃-2MgO-2SiO₂(mol%) 시편의 XRD 패턴을 나타낸다. 20~70°의 2 theta 범위 내에서 관찰되는 주요 peak를 명확히 확인할 수 있고 하단에 함께 표시된 JCPDS 결과(05-0626 in Jade)와 비교 해 보면, 4 종류의 시편에서 모두 BaTiO₃ 결정상이 잘 드러난다. 소결 온도가 증가하더라도 Fig. 2a의 XRD 패턴 상에서 특별한 변화는 없었다. 다만, (002)와 (200)의 정보를 담고 있는 45도 부근의 peak를 확대 해 보면 소결 온도 변화에 따라 미세한 변화가 관찰된다. Figure 2b에서, (200) peak로부터 소결 온도가 증가하면서 peak position이 점차 오른쪽으로 shift 되는 경향을 볼 수 있는데 (1200°C: 45.318°, 1250°C: 45.339°, 1300°C: 45.377°, 1350°C: 45.378°), 이는 해당 결정방향으로 격자상수가 작아짐을 의미한다. XRD 결과에 드러나는 기지상인 BaTiO₃의 격자상수의 변화는 첨가한 이종 원소가 BaTiO₃ 격자 내에 치환되는 결과로 생각된다. 일반적으로 이종 원소의 치환 자리는 이온의 크기에 의해 결정 되는데, 본 연구에서 첨가한 Dy의 경우 이온의 크기가 Ba와 Ti의 사이에 놓이므로(Dy: 105.2, Ba: 149, Ti: 74.5 in pm[23]), A-, B-자리 모두에 치환 가능하여 양쪽성(amphoteric)

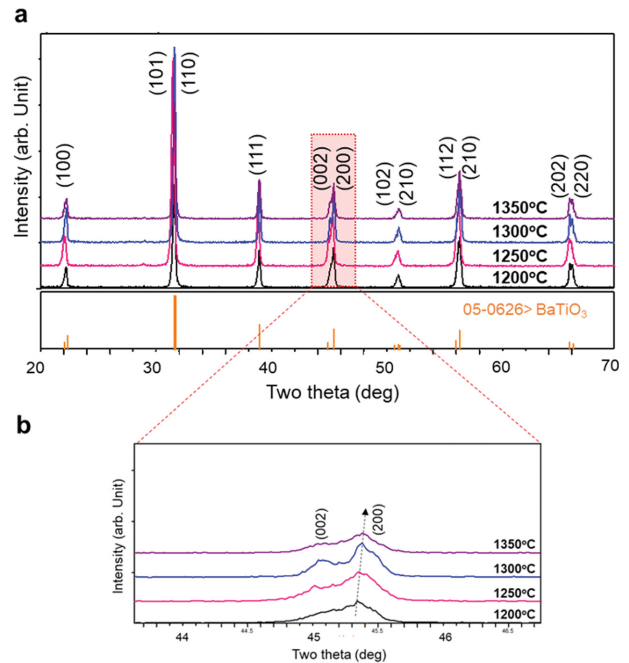


Fig. 2. (a) XRD patterns of (Mg, Dy)-doped BaTiO₃ sample sintered at different temperatures. (b) an enlarged view containing the 2 theta value of 44~46°.

원소라고 불린다[15,16]. 한편, Mg의 경우, Ti이온의 크기에 더 가까워(Mg: 72 pm[23]), 주로 B-자리에 치환된다고 알려져 있으며, 양쪽성 원소와 함께 첨가되는 경우 양쪽성 원소를 A-자리에 치환되도록 한다[16]. 본 실험에서 또한 Dy와 Mg가 각각 A-, B-자리에 치환될 것이라 판단하며 Dy에 의한 A-자리 치환 때문에 격자상수가 작아지는 현상이 드러난 것으로 본다. 소결 온도가 증가함에 따라 격자상수의 감소가 두드러지는 것은, 입계에 머무르던 첨가제 이종 원소들이 기지상인 BaTiO₃ 입자 내부로 확산되는 현상이 고온에서 촉진되기 때문이다. 이러한 가설은 Fig. 3에 나타난 격자상수 변화로 뒷

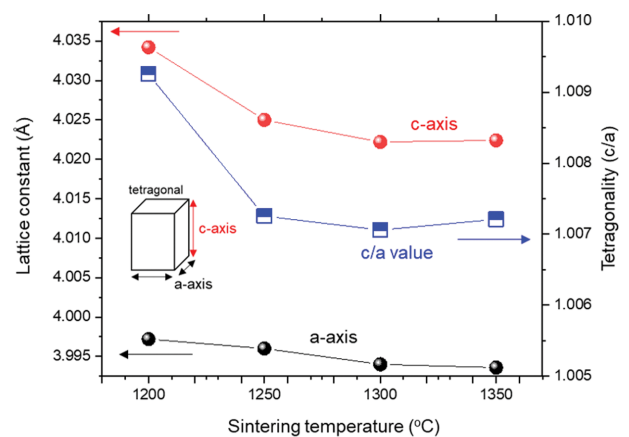


Fig. 3. Variations of lattice constant and tetragonality (c/a) with respect to sintering temperature.

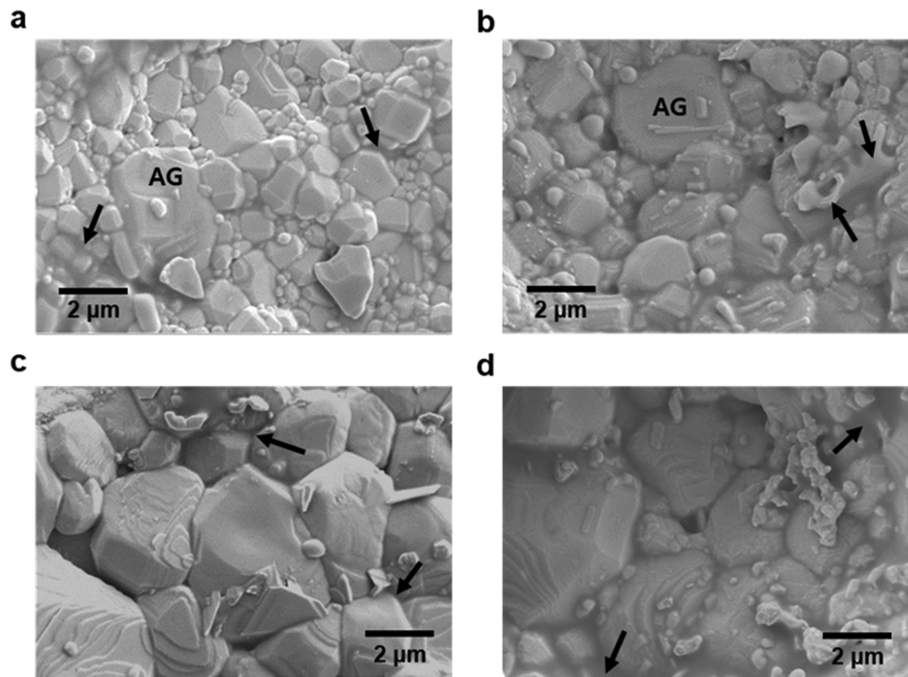


Fig. 4. SEM micrographs of fracture surface in (Mg, Dy)-doped BaTiO_3 samples sintered at different temperatures: (a) 1200°C , (b) 1250°C , (c) 1300°C , (d) 1350°C . Arrows indicate liquid phases formed at grain boundaries.

받침 된다. 다시 말해, 소결 온도가 높아지면 첨가제 원소들의 확산이 촉진되어 BaTiO_3 의 격자상수가 작아진 shell의 비율이 증가하고, 이것이 XRD 분석에서 격자상수가 감소하는 경향으로 드러난다. Figure 3은 소결 온도에 따른 격자상수 및 tetragonality(c/a)의 변화를 보인다. 소결 온도가 증가하면서 a, c축 모두 격자상수가 일관되게 감소하는 경향을 보이며 감소 폭은 c축이 보다 두드러진다. 이는 앞선 Fig. 2에서 (200) 방향과 (002) 방향의 격자상수 변화 경향과 일치한다. 두 축방향 모두 감소하지만 감소 폭의 차이에 의해 tetragonality의 변화는 소결 온도가 1200°C 에서 1250°C 로 증가하면서 c/a 값이 감소하다가 그 이상의 온도에서는 큰 변화없이 유지된다. 일반적으로 tetragonality가 클수록 유전 상수는 증가[24,25]하므로 유전상수에서도 같은 온도 의존성이 예상된다.

Figure 4는 $1200\sim 1350^\circ\text{C}$ 의 범위 내 여러 온도에서 1 h 동안 소결한 뒤 SEM으로 관찰한 파단면 사진을 나타내었다. 소결 온도가 높아짐에 따라 평균 입자 크기가 일관된 경향으로 증가하였다. 입자 크기 분포 측면에서는 소결 온도가 상대적으로 저온(1250°C 이하)일 때에는 상대적으로 크게 구별되는 입자(Fig. 4a, b에 AG로 표기)에 의해 bi-modal 하다고 유추할 수 있는 반면, 고온(1300°C 이상)일 때에는 uni-modal 한 것으로 유추된다. 입자성장 이론에서 소결 시간의 흐름에 따라 bi-modal한 입자 크기 분포를 나타내는 경우 비정상입자성장(Abnormal Grain Growth, AGG) 양상으로 구분 짓는데, AGG의 경

우 주변 입자들에 비해 구별되게 큰 비정상 입자(Abnormal grain, AG)가 별도의 분포를 하나 더 형성한다[26].

한편, 모든 시편에서 입계에 액상이 관찰되며 각 사진에 화살표로 나타내었다. 액상은 특정 영역에 국부적으로 모여있지 않고 입계를 따라 퍼져 있으며 시편 전반에서 흔히 관찰되었다. 이는 액상이 BaTiO_3 기지상 입자 표면에 대해 젖음성이 우수한 데 기인하며, 이 경우 이면각(dihedral angle)이 작다. 이러한 경우, 액상은 소결 중 기지상 입자들 간 물질 확산 속도를 증가시켜 미세구조 발전을 촉진시킨다. BaTiO_3 의 경우 액상이 있는 경우 AGG가 일어나는 것을 보고된 이전 결과들[22,27]이 있으며, 본 실험에서도 이와 유사한 경우로 이해하면 무리가 없을 것으로 본다. 소결 온도가 1300°C 및 1350°C 로 높아지면 대부분의 입자들이 1200°C 와 1250°C 에서 관찰되는 AG와 유사한 크기로 성장했음을 볼 수 있다. 이는 보다 높은 온도에서 AGG가 더 빠른 속도로 진행되면서 작은 입자들이 거의 소모된 결과로 보인다. 액상의 조성을 SEM/EDS를 통해 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. EDS Mapping 결과로 시편 내 주요 구성 원소들의 공간적인 분포를 보인다. 이를 통해, 그림 4에서 관찰한 바와 같이 소결 과정 중 액상이 입계로 고루 침투하여 주변입자들을 적시는 것을 알 수 있고 Si가 액상을 이루는 주요 원소임을 볼 수 있다. Si, Mg가 Y와 함께 첨가된 BaTiO_3 [22] 및 Si와 Ti가 첨가된 BaTiO_3 [28]에서도 본 실험과 유사하게 입계를 적시는 Si를 포함하는 액상이 관찰되었고, 입계의 액상을 통한 물질이동으로

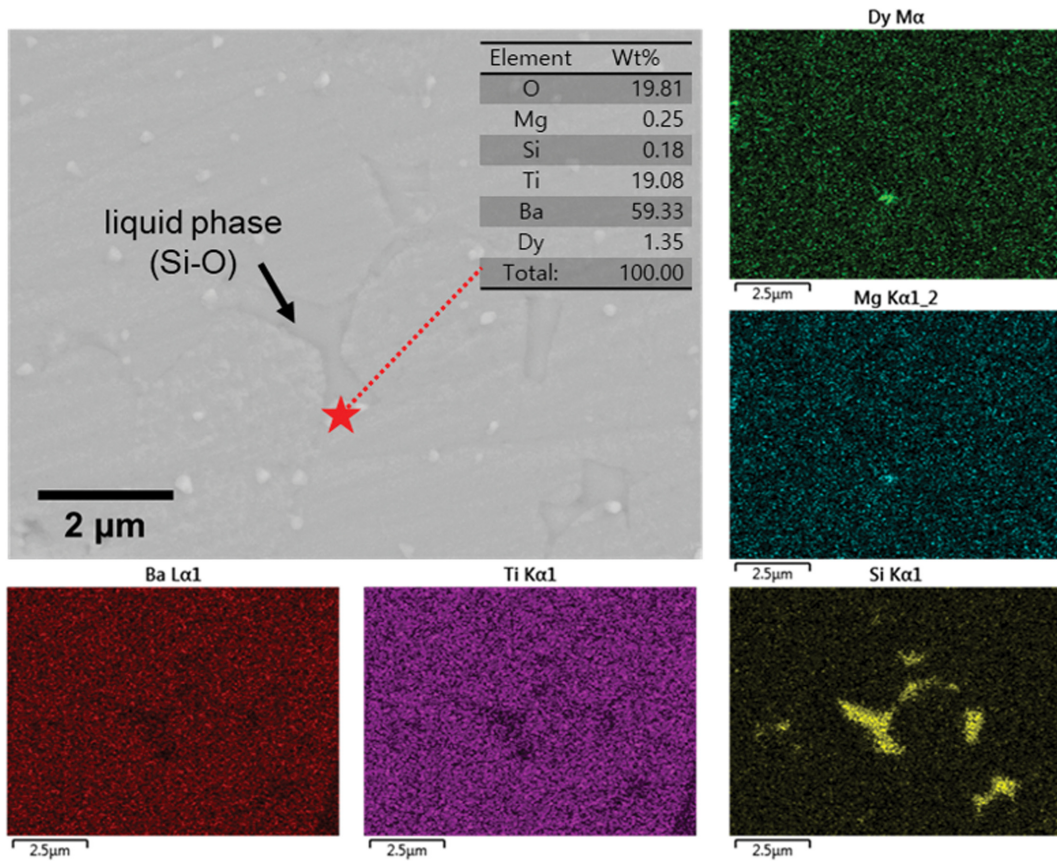


Fig. 5. SEM/EDS result showing spatial distribution of elements. Inset table shows point scan result collected from a liquid phase denoted by star in the micrograph.

전형적인 액상소결 현상을 관찰한 바 있으며 본 실험에서도 액상소결의 증거로 생각된다. 한편, Si와 함께 첨가된 Dy와 Mg는 Si에 비해 덜 관찰되며 특정 영역에서만 종종 검출되었다. 첨가량이 비슷함에도 입계 액상에서 검출 빈도에 차이가 있는 이유는 첨가된 원소들이 BaTiO₃ 기지상 입자 내부로 확산하는 정도에 차이가 있기 때문이다. Figure 5의 EDS 결과는 Dy와 Mg가 기지상 입자 내부로 쉽게 확산됨을 시사한다. 본 연구와 유사하게 히토류와 Mg, Si가 함께 첨가된 BaTiO₃에서 core-shell 구조가 형성되며, shell 영역 내에서 히토류와 Mg가 검출된 EDS 결과가 이를 뒷받침 한다[11,16,20]. 즉, 기지상 입자 내 확산에 참여하지 않은 Dy와 Mg 일부가 입계에 있는 Si-기반 액상 영역에서 종종 관찰되며 Fig. 5에서 붉은 별 모양으로 표시한 영역이 그에 해당한다. 다만, 본 연구에서 관찰한 표면에서는 입자의 내부 단면이 노출되지 않아 core-shell 구조가 명확히 드러나지 않은 것으로 보인다.

EDS mapping은 구성 원소들의 분포를 볼 수 있지만 각 원소들이 이루는 상에 대한 정보는 없으므로 이를 살펴보기 위해 HSC Chemistry를 이용하여 평형 조성을 예측하였다. Figure 6은 HSC chemistry를 이용하여 온

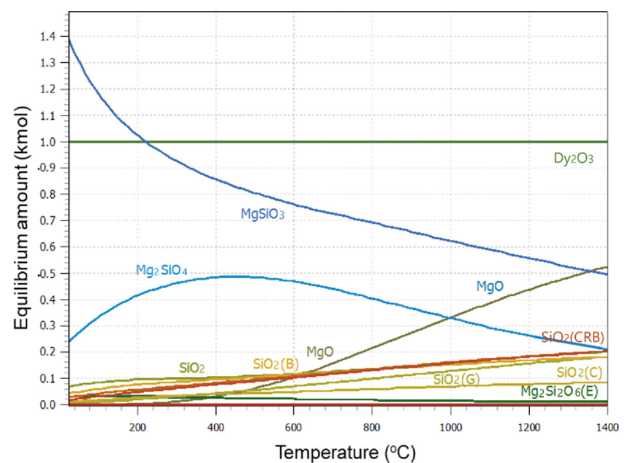


Fig. 6. Expected equilibrium composition of liquid phase in a wide temperature range.

도에 따른 평형 조성을 나타낸 그림이다. BaTiO₃를 제외한 첨가제를 반응물로 입력한 결과, 본 연구의 소결 온도 영역(1200~1350°C)에서는 Dy₂O₃와 MgO, MgSiO₃, MgSiO₄, SiO₂ 등이 주요 구성 상으로 예측된다. 이는, 원료 분말의 첨가제 조성을 그대로 유지하는 경우를 나타내며, 실제로는 앞서 보인 바와 같이 Dy와 Mg가 기

지상 입자 내로 확산하여 그 양이 줄어들기 때문에 Fig. 6에서 얻은 결과에 비해 Dy 및 Mg를 포함하는 상들의 양이 다소 감소할 것으로 본다. 이를 감안하고, 구성 상의 종류에 초점을 두면, Dy와 Mg 모두 산화물 형태로 SiO₂와 함께 입계 영역을 차지하고 있으며 Dy의 경우 원료로 첨가한 산화물 형태인 Dy₂O₃로, Mg의 경우 MgO 뿐 아니라 Mg-Si-O 형태로 존재할 수 있음을 알 수 있다. 즉, EDS mapping에서 Dy와 Mg가 유사한 위치에 있지만 두 원소가 함께 화합물을 이루지는 않은 것으로 생각된다.

앞서 기술한대로, 입자성장 양상은 소결 시간에 따라 입자크기 분포의 변화 양상을 살펴봐야 하지만, 입계의 시점에서 bi-modal한 분포가 관찰된다면 AGG에 해당한다고 볼 수 있다. 학계에서는 그 동안 입자성장 양상이 입계 구조에 의존한다고 꾸준히 밝혀 왔으며[22,26-30], 본 연구와 같이 첨가제를 포함하는 BaTiO₃에서도 그 의존성이 검증된 바 있다[22]. 해당 이론에 따르면, AGG가 일어나는 계에서 기지상 입자의 입계 구조는 facet면들이 흔히 관찰되는 특징을 보인다. 이는 SEM과 같이 비교적 거시적으로 관찰할 때 다각형 모양의 입자로 나타나며, TEM 등의 원자 수준의 관찰에서는 입계에서 선호되는 facet 면들이 명확히 드러나므로 입계 구조의 관찰이 요구된다. 입자성장 양상을 설명하기 위해 흔히 입자의 성장구동력(Δg) 대비 성장속도(v) 그래프로 도식화하여 나타낸다[26-29].

Figure 7에 본 실험에서 얻은 결과를 요약하는 그래프와 입자 표면 구조를 드러내는 SEM 사진을 함께 나타내었다. 다결정체 내에서 Δg 는 입자 하나하나의 성장구동력이 분포를 이루게 되므로 구동력(driving force) 따

로 그래프에 나타냈고, 가장 큰 입자가 갖게 되는 최대 성장구동력은 띠에서 오른쪽 가장자리에 놓인다. 입자성장을 완성하는 경로 상의 율속 단계에 따라 확산 지배인 경우 diffusion control로 표기한, Δg 과 v 가 선형인 관계인 반면, 계면반응이 율속인 경우 interface reaction control로 표기한 지수함수 그래프를 따르게 되며 입계 구조가 다소 faceted되어 상당한 Δg_c 값을 갖는 경우 두 가지 기구가 혼합된 mixed control 관계를 따른다. 한편, 입계 성장구동력인 Δg_c 는 온도의 함수이므로 온도의 증가에 따라 Fig. 7에 나타낸 식대로 감소하게 되며, 동시에 확산 속도는 빨라지게 되므로 diffusion control의 직선관계에서 기울기가 증가하게 된다. 본 실험에서는 모든 온도에서 계단식 표면이 관찰되어 입계가 각져 있음을 유추할 수 있으며 이는 상당한 Δg_c 값을 갖는 AGG 거동임을 시사한다. 비교적 저온 영역(1250°C 이하)에서는 Δg_c 가 크므로 이를 넘어서는 입자의 수가 적어 선택적으로 소수만 크게 자라게 되므로, Fig. 4a와 b와 같이 소수의 AG가 관찰된다. 반면 고온 영역(1300°C 이상)에서는 Δg_c 의 감소로 보다 많은 수의 입자가 자랄 수 있으며 Fig. 4c와 d가 이 경우에 해당한다. 즉, SEM에서 관찰된 대부분의 입자는 Δg 가 Δg_c 보다 커서 선택적으로 자란 입자들이다. 고온일수록 확산속도가 빨라지므로 저온영역에서 관찰되는 AG보다 더 큰 입자로 자란 것을 볼 수 있다. 이렇듯 입자성장 양상은 기존에 잘 알려진 입계구조 의존성으로 설명되며 Fig. 4에서 보인 소결 온도 변화에 따른 입자크기 및 크기분포 변화를 Δg_c 의 변화로 설명할 수 있다. 즉, Δg_c 를 조절하기 위해서는 입계구조를 제어해야 하며[26], 이는 첨가제의 사용[29,30], 산소분압의 조절[22,29,30] 등으로 구현 가능

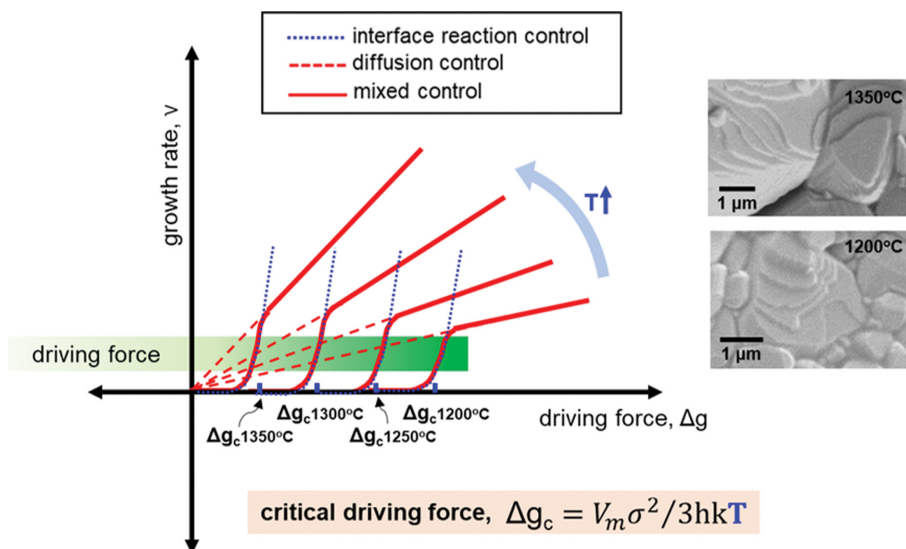


Fig. 7. Schematic showing the relationship between growth rate (v) and driving force for grain growth (Δg). Temperature-dependent critical driving forces (Δg_c) are shown along the x-axis.

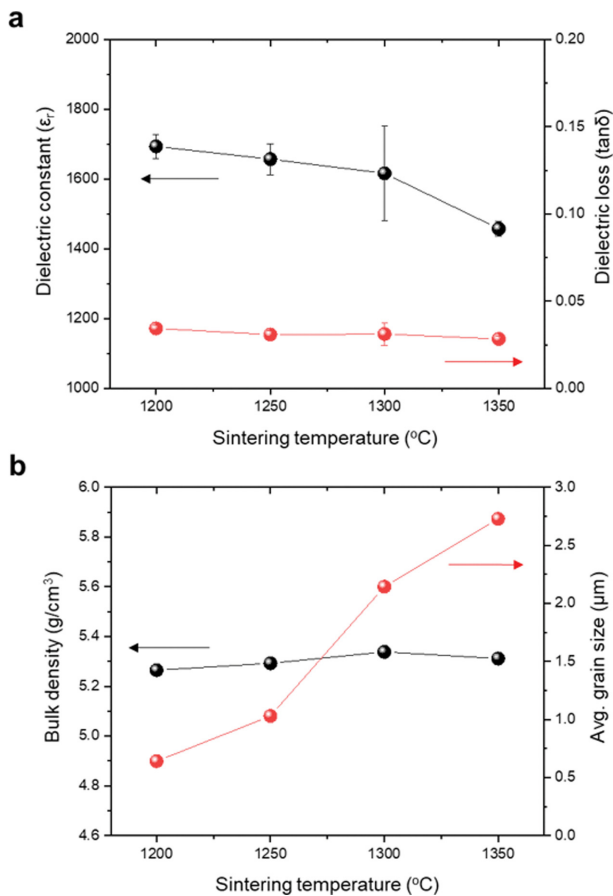


Fig. 8. Temperature dependences of (a) dielectric constant and dielectric loss, (b) bulk density and average grain size in the temperature range, 1200~1350°C.

하다.

Figure 8a는 유전 상수(dielectric constant, ϵ_r)과 유전 손실(dielectric loss, $\tan\delta$)을 소결 온도에 따라 나타낸 것이다. 소결 온도가 증가함에 따라 유전상수가 가시적으로 감소하는 반면, 유전 손실은 큰 변화가 관찰되지 않는다. 유전 상수 측면에서 1350°C 이상의 고온 소결은 바람직하지 않다. 입자크기와 밀도는 유전 특성에 영향을 미치는 미세구조 변수로 잘 알려져 있으며 Fig. 8b로부터 본 실험에서 관찰된 유전 상수의 감소 원인을 파악할 수 있다. 즉, Fig. 8b에서 소결 온도가 높을수록 평균 입자 크기가 증가하지만(1200°C: 0.64 μm ; 1250°C: 1.03 μm ; 1300°C: 2.14 μm ; 1350°C: 2.73 μm), 벌크 밀도는 비교적 유사하므로 소결 온도가 증가에 의한 유전 상수의 감소는 입자크기 증가 효과가 주된 원인으로 보인다. BaTiO₃ 계에서 입자크기 효과를 살펴본 이전 보고에서 평균 입도가 약 0.94 μm 일 때 최대의 유전 상수 값을 보였던 것[25]과 부합하며 입자크기 제어, 즉 입자성장 거동의 제어가 중요함을 보인다. 또한, 입자 성장을 제어하기 위해서는 입자성장거동의 이해가 필수적이며 이는 입계구조의 제어로 실현된다.

4. 결 론

본 실험에서는 Dy와 Mg가 함께 첨가된 BaTiO₃ 계에서 소결 온도에 따른 결정구조, 입자 크기 및 밀도 변화를 관찰하고 유전 특성과의 관련성을 살펴보았다. 우선, 1200°C에서 1350°C에 이르는 여러 온도에서 소결된 시편 모두 결정상의 BaTiO₃임을 관찰하였으며, 소결 온도가 증가하면서 평균 입자 크기가 일관된 경향으로 증가하였다. Tetragonal의 a, c 축 방향 모두 격자상수가 일관되게 감소하는 경향을 보였고 c축에서 보다 감소폭이 커서 tetragonality(c/a)가 감소하다가 1250°C 이상에서는 유지되었다.

소결 온도가 증가함에 따라 유전 상수가 가시적으로 감소하는 반면, 유전 손실에서의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 1300°C 이상의 고온 소결시 유전 상수가 낮아지므로, 고온 소결은 바람직하지 않다. 소결 온도가 높을수록 평균 입자 크기가 증가하지만, 벌크 밀도는 비교적 유사한 것을 감안하면 본 연구에서 관찰된 소결 온도 증가에 따른 유전 상수의 감소는 입자 크기의 증가 효과로 볼 수 있다. 이는 소결 중 입자크기 제어가 중요함을 시사한다. 본 실험에서 소결 온도에 따른 관찰된 입자크기 변화는 기존에 잘 정립 되어있는 입자성장 이론에 잘 부합하였다. 즉, 입계 구조에 따라 성장 구동력과 입계구동력 간의 관계에 의해 입자성장 양상이 달라지며, 그에 따라 최종 미세구조 또한 달라진다. 역으로, 유리한 입자 성장 양상의 발현을 위해 입계구조를 제어하는 일이 중요하겠다. 본 연구 결과는 Dy와 Mg가 함께 첨가된 BaTiO₃ 계에서 미세구조를 유리하게 재단하는 데 해당 이론이 유용하게 활용 될 수 있음을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2021~2022년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임

References

- [1] T. Nagai and K. Iijima, "Effect of MgO Doping on the phase transformations of BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.* 83[1] (2000) 107.
- [2] C. Randall, R. Newnham and L. Cross, "History of the first ferroelectric oxide, BaTiO₃", *Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, Pa, USA* (2004) 1.
- [3] T.M. Noh, J.S. Kim, J.S. Ryu and H.S. Lee, "Electrical properties and temperature stability of dysprosium and erbium co-doped Barium Titanate with perovskite struc-

- ture for X7R MLCCs”, *J. Korean Ceram. Soc.* 48[4] (2011) 323.
- [4] S.C. Jeon, “TCC behavior of a shell phase in core/shell structure formed in Y-doped BaTiO₃: an individual observation”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 30[3] (2020) 110.
- [5] H.K. Park, J.Y. Lee, S.W. Cho and J.S. Kim, “Overview on the Technologies for Extraction of Rare Earth Metals”, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* 21[3] (2012) 74.
- [6] M. Kahn, “Effects of sintering and grain growth on the distribution of niobium addition in barium titanate ceramics”, Ph.D. Thesis, Pennsylvania State University, University Park, PA (1969).
- [7] B.S. Rawal, M. Kahn and W.R. Buessem, “Grain core-grain shell structure in barium titanate-based dielectrics” pp. 172-88 in *Advances in Ceramics, Vol. 1, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics.* Edited by L. M. Levinson. American Ceramic Society, Columbus, OH (1981).
- [8] D. Hennings and G. Rosenstein, “Temperature-stable dielectrics based on chemically inhomogeneous BaTiO₃”, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 249.
- [9] H.Y. Lu, J.S. Bow and W.H. Deng, “Core-shell structures in ZrO₂-modified BaTiO₃ ceramic”, *J. Am. Ceram. Soc.* 73[12] (1990) 3562.
- [10] H. Chazono and M. Fujimoto, “Sintering characteristics and formation mechanisms of ‘Core-Shell’ structure in BaTiO₃-Nb₂O₅-Co₃O₅ ternary system”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 5354.
- [11] S.C. Jeon, C.S. Lee and S.J.L. Kang, “The mechanism of core/shell structure formation during sintering of BaTiO₃-based ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 2435.
- [12] F.D. Morrison, A.M. Coats, D.C. Sinclair and A.R. West, “Charge compensation mechanisms in La-doped BaTiO₃”, *J. Electroceram.* 6 (2001) 219.
- [13] F.D. Morrison, D.C. Sinclair and A.R. West, “An alternative explanation for the origin of the resistivity anomaly in La-doped BaTiO₃”, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 474.
- [14] J.I. Itoh, D.C. Park, N. Ohashi, I. Sakaguchi, I. Yashima, H. Haneda and J. Tanaka, “Oxygen defects related to electrical properties of La-doped BaTiO₃”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 3798.
- [15] V. Paunović, L. Živković and V. Mitić, “Influence of rare-earth additives (La, Sm and Dy) on the microstructure and dielectric properties of doped BaTiO₃ ceramics”, *Sci. Sintering* 42 (2010) 69.
- [16] K.J. Park, C.H. Kim, Y.T. Kim and K.H. Hur, “The doping effects of intermediate rare-earth ions (Dy, Y and Ho) on BaTiO₃ ceramics”, *J. Korean Ceram. Soc.* 46[2] (2009) 181.
- [17] S.C. Jeon, C.S. Lee, K.H. Kim and S.L. Kang, “Effect of core/shell volumetric ratio on dielectric-temperature behavior in (Mg, Y)-doped BaTiO₃”, *J. Adv. Ceram.* 3[1] (2014) 76.
- [18] S.C. Jeon and S.J.L. Kang, “Oxidation-induced strain relaxation and related dielectric-temperature behavior in core/shell grained BaTiO₃”, *J. Electroceram.* 35 (2015) 129.
- [19] S.C. Jeon and S.J.L. Kang, “Coherency strain enhanced dielectric-temperature property of rare-earth doped BaTiO₃”, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 112915.
- [20] C.H. Kim, K.J. Park, Y.J. Yoon, M.H. Hong, J.O. Hong and K.H. Hur, “Role of yttrium and magnesium in the formation of core-shell structure of BaTiO₃ grains in MLCC”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1213.
- [21] C.S. Chen, C.C. Chou, W.C. Yang and I.N. Lin, “TEM microstructures of X7R type base-metal electrode BaTiO₃ capacitor materials co-doped with MgO/Y₂O₃ additives”, *Ferroelectrics.* 332 (2006) 41.
- [22] S.C. Jeon, S.Y. Kim and K.S. Moon, “Interface structure dependent step free energy and grain growth behavior of core/shell grains in (Y, Mg)-doped BaTiO₃ containing a liquid phase”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 2804.
- [23] R.D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- [24] S.D. Cho, J.Y. Lee and K.W. Paik, “Study on the effects of BaTiO₃ particle size on dielectric constant and leakage current of epoxy/BaTiO₃ composite films for embedded capacitors”, *J. Microelectron. Electron. Packag.* 9[2] (2002) 11.
- [25] P. Zheng, J.L. Zhang, Y.Q. Tan and C.L. Wang, “Grain-size effects on dielectric and piezoelectric properties of poled BaTiO₃ ceramics”, *Acta Mater.* 60 (2018) 5022.
- [26] S.J.L. Kang, “Sintering: densification, grain growth and microstructure”, Elsevier (2004).
- [27] Y.I. Jung, S.J.L. Kang and D.Y. Yoon, “Coarsening of polyhedral grains in a liquid matrix”, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 2949.
- [28] Y.H. Heo, S.C. Jeon, J.G. Fisher, S.Y. Choi, K.H. Hur and S.J.L. Kang, “Effect of step free energy on delayed abnormal grain growth in a liquid phase-sintered BaTiO₃ model system”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 755.
- [29] K.S. Moon, D. Rout, H.Y. Lee and S.J.L. Kang, “Effect of TiO₂ addition on grain shape and grain coarsening behavior in 95Na1/2Bi1/2TiO₃-5BaTiO₃”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 1915.
- [30] S.M. An and S.J.L. Kang, “Boundary structural transition and grain growth behavior in BaTiO₃ with Nd₂O₃ doping and oxygen partial pressure change”, *Acta Mater.* 59 (2011) 1964.