

Ba/Ti 비에 따른 BaTiO₃의 전기전도도

여흥구, 김명호, 송태권, 박태곤*, 이순일**, Clive A. Randall*

창원대학교 세라믹공학과, 창원대학교 전기공학과,

Center for Dielectric Studies, Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, USA**

Electrical conductivity of BaTiO₃ under Ba/Ti Ratio

Hong-Goo Yeo, Myong-Ho Kim, Tae-Kwon Song, Tae-Gone Park*, Soon-Il Lee**, Clive A. Randall*

Department of Ceramic Engineering, Changwon National University

Department of Electrical Engineering, Changwon National University*

Center for Dielectric Studies, Materials Research Institute The Pennsylvania State University, USA**

Abstract

MLCC의 주재료인 BaTiO₃는 금속전극의 산화를 방지하기 위해 환원분위기에서 소결하는데 이는 비화학양론적 조성 및 전기적 성질, 결합 그리고 상의 변화를 가져온다. 본 연구에서는 상의 변화를 다양한 온도 범위에서 BaO 또는 TiO₂를 첨가시킨 BaTiO₃ powder을 가지고 급냉시킨 후 이를 X-선 회절 분석을 통하여 이들의 이차상 형성 여부 등을 조사하였다. 1320°C에서는 TiO₂의 고용도가 BaO의 고용도에 비해 상당히 큰 값을 가짐을 알 수 있었다. 이런 결과를 바탕으로 Ba/Ti 비, 산소분압 및 온도에 따른 BaTiO₃의 전기전도도 거동에 의하면, 고용범위내에서 BaO 첨가량이 증가할수록 전기전도도의 최소점은 낮은 산소분압쪽으로 이동함을 관찰하였으며 이는 Ti⁴⁺ 빈자리에 따른 산소빈자리가 형성되는 결합 모델로 설명되어진다.

Key Words : BaTiO₃, Conductivity, Solid Solution, Ba/Ti Ratio

1. 서 론

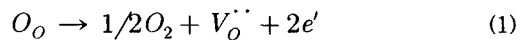
강유전성과 압전성을 가지고 있는 페로브스카이트 구조의 BaTiO₃는 가장 중요한 전자세라믹 재료 중에 하나로서 이것은 주로 서미스터, 센서 그리고 캐패시터 등에 사용되어 왔다. 특히 캐패시터를 chip화 시킨 대표적인 경우인 멀티레이어 세라믹 캐패시터 (MLCC)는 전극의 산화를 방지하기 위해 환원 분위기에서 소결이 이루어지고 있다. 이러한 소결 분위기는 산소빈자리 형성을 야기시키고 이는 결합, 비화학양론적 조성 및 전기적 성질 그리고 상의 변화를 가져오는 문제점을 야기시킨다.

지금까지 BaTiO₃의 결합구조에 대해 많은 결합 모델들이 제안되어 있지만 아직도 주된 결합에 대해서는 연구자간에 논란이 되고 있다[1-6].

대표적으로 양이온 비화학양론성을 제안한 Seuter, 외인성 모델을 제안한 Long와 Blementahl 그리고 Chan과 Smyth, 마지막으로 Daniels 등에 의해서 제시되어진 quasi-Schottky 모델이 있다. 이렇게

서로 다른 결합 모델들이 제시되어지는 것은 BaTiO₃ 시편들의 불순물 농도와 화학양론적조성에서의 차이 이외에도 연구자간의 실험방법의 차이에 의한 것으로 생각된다.

위의 연구자들 대부분은 고온 및 낮은 산소분압에서는 내인성 산소빈자리에 의한 전자가 생성되는 다음과 같은 반응식을 제시하였다.

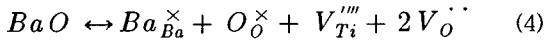
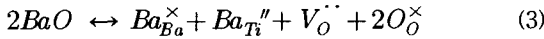
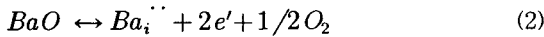


이 반응식에 질량작용 법칙을 적용하고 여기에 전기적 중성 조건인 $2[V_o^{\bullet\bullet}] \approx n$ 을 대입하게 되면 전기전도도와 산소분압과의 관계가 $-1/6$ 기울기를 갖는다. 반면에 중간산소분압과 n-p전이 영역 부근에서 전기전도도와 제안한 결합 모델에서는 연구자간에 차이점을 보이고 있다.

본 연구에서는 비화학양론성의 차이에 의한 불일치를 알아보기 위해 BaO와 TiO₂의 첨가량을 조절하여 만든 비화학양론 BaTiO₃ 시편의 전기전도도를 측정하여, 이 데이터를 바탕으로 결합 모델을

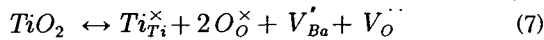
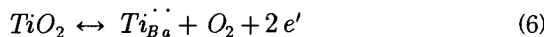
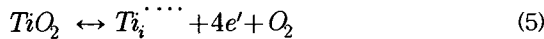
알아보고자 한다.

고용도내에서 Ba/Ti>1인 경우 나타낼 수 있는 결합 반응식은 다음과 같다.



이 중 반응식 (2)인 경우 조밀 perovskite 구조를 가진 BaTiO₃에서서는 커다란 양이온의 침입은 일어나기 어려울 것이며, 식(3)은 치환되는 양이온간의 크기 차이에 의해 일어나기 힘들것이라 예상된다. 하지만 BaTiO₃내에 Ca²⁺이온이 Ti⁴⁺이온 자리를 차지한다는 연구결과는 보고가 된 바가 있다[7].

Ba/Ti<1인 경우 역시 다음과 같은 세가지 반응식으로 나타낼 수 있다.



여기서도 식(5)인 경우 식 (2)와 같은 이유로 일어나기 어려울것으로 생각된다. 만약 식 (4)와 (7)과 같은 반응에 의해 외인성 산소빈자리가 생성된다면 전도도 최소점인 n-p 전이점이 낮은 산소 분압쪽으로 이동된다는 것을 다음과 같은 식에 의해서 나타낼 수 있다[8].

$$\frac{d \log P_{O_2}(\min)}{d \log [V_O^{\cdot\cdot}]} = -2 \quad (8)$$

이 식은 외인성 전자 전도도와 외인성 홀 전도도가 같다는 $n\mu_n = p\mu_p$ 의 관계를 이용해서 얻을 수 있으며 외인성 산소빈자리 농도가 증가할수록 전도도의 최소점은 낮은 산소분압쪽으로 이동하게 될 것이다. 따라서 이것은 식 (4)와 (7)의 반응이 일어날 경우 관찰될 수 있을 것으로 생각된다. 반면에 양이온 치환이 일어나는 식 (6)인 경우 산소분압에 따른 전기전도도의 거동은 도너를 첨가한 n-type BaTiO₃와 유사할 것으로 생각된다.

2. 실험

다양한 Ba/Ti 비의 BaTiO₃ 조성의 분말을 만들기 위해 기본적으로 액상 제조법인 Pechini[9]법을 이용하여 제조하였다. 초기시약은 고순도 BaCO₃와

Ti(IV) isopropoxide(Alfa Aesar)을 각각 citric acid와 혼합하여 만든 titanium citrate 용액과 Ba citrate 용액을 가지고 metal-organic precursor의 문침 방지 및 분말들의 반응을 촉진하기 위해 질산을 첨가한 후 여기에 수산화 암모늄으로 pH를 8로 조절한다. 이 용액을 100~120°C 가하여 물을 제거한 후 180°C에서 열처리 한 후 이 citrate powder precursor를 다시 950°C에서 열처리하여 이 분말을 온도별로 급냉시킨 후 X-ray 회절 분석을 통해 상의 형성을 조사하였으며 또한 전기전도도 측정을 위해 일부 분말들을 rectangular bar 형태로 성형한 후 1320°C에서 소결을 하였다. 이 시편에 Pt paste를 도포하고, Pt wire를 감은 후 4단자법으로 HP34420A Nano volt / micro ohm meter을 이용하여 H₂-Ar, CO-CO₂ 및 O₂-Ar의 혼합 가스의 비를 달리하여 산소분압을 변화시켜 전기전도도를 측정함과 동시에 안정화 ZrO₂의 기전력을 측정하여 산소분압을 모니터링하였다. 실제 산소분압이 PO₂ 10⁻¹⁸~1 atm 범위내에서 전기전도도값을 얻을 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pechini 법으로 Ba/Ti 비를 조절한 시편들을 1400°C 30시간동안 대기중에 열처리 한 후 급냉 시킨 시편들의 XRD 데이터로서 Ba-rich 인 경우 Ba/Ti=1.011부터 이차상이 형성됨을 확인하였으며 Ti-rich인 경우 Ba/Ti=0.926에서 BaTi₂O₅의 이차상이 생성됨을 알 수 있었다.

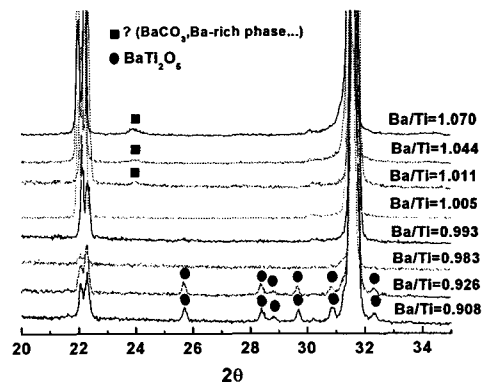


Fig. 1. XRD of Samples Quenched from 1400°C

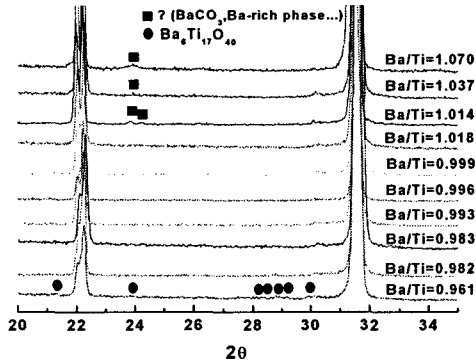


Fig. 2. XRD of Samples Quenched from 1320°C

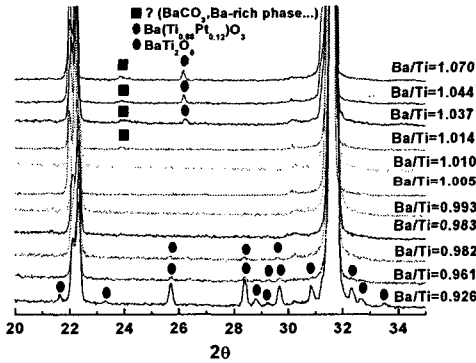


Fig. 3. XRD of Samples Quenched from 1200°C

그림 2는 1320°C에서 열처리한 시료를 급냉한 시편들의 XRD 데이터이다. 이 경우 BaO를 첨가한 시편의 고용도의 범위는 크게 변화가 없었지만 TiO₂를 첨가한 시편인 경우 Ba/Ti=0.983 범위까지 이차상을 발견할 수 없었다.

1200°C에서 급냉한 시편들의 XRD 데이터인 그림 3에서는 다시 Ti-rich 영역의 고용도 범위가 줄어들었지만 전체적으로 보면 Ba-rich 영역에 비해 Ti-rich 영역에서 완전 고용도가 더 넓음을 확인할 수 있었다. G, V Lewis 등의 연구에서는 Ti⁴⁺의 빈자리 형성 에너지가 2.9eV로서 Ba²⁺ 빈자리 형성 에너지 2.58eV 보다 크다는 결과가 보고된 바 있다[10]. 이는 Ba²⁺ 빈자리의 형성이 Ti⁴⁺ 빈자리보다 쉽게 일어나므로 TiO₂의 고용도가 상대적으로 BaO 고용도보다 크다고 말할 수 있으며, 이는 본 연

구의 결과와 부합된다.

특히 1320°C에서 TiO₂ 고용도 영역의 확대는 Ba₆Ti₁₇O₄₀의 녹는점이 1320°C 부근이고 따라서 이런 이차상은 solidified liquid로 구성되어질 것이므로 이로 인해 고용도의 확대를 가져오는 것으로 생각되어진다.

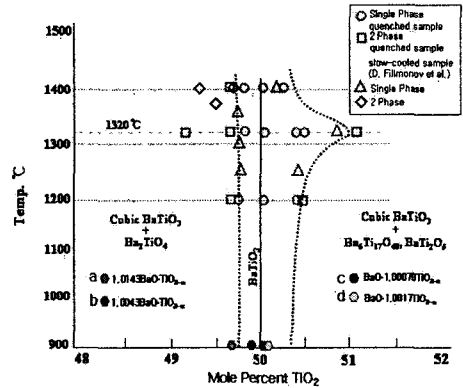


Fig. 4. Phase Diagram around Stoichiometric BaTiO₃ at BaO-TiO₂ System

이렇게 얻은 각 온도별 결과를 정리하면, 그림 4와 같은 화학양론적 BaTiO₃ 부근의 BaO-TiO₂ 상태를 그릴 수 있다.

이 상태도는 기존에 상태도에서 자세히 조사되지 않았던 1200~1400°C에서 화학양론적 BaTiO₃ 부근에 영역을 이해하는데 도움을 줄 것이다.

이렇게 얻어진 XRD 데이터를 바탕으로 각 BaO-rich 영역과 TiO₂-rich 영역에서의 고용 범위를 확인할 수 있었으며 이 결과는 다음에 보여질 Ba/Ti 비에 따른 전기전도도 특성을 설명하는데 필요한 데이터가 된다.

그림 5는 양이온이 이상적으로 화학양론적 조성이 가까운 두 시편을 가지고 900~1300°C 범위에서 산소분압에 따른 전도도를 측정하여 얻은 데이터이다. 아래와 같은 그래프는 이전에 보고 되어진 undoped된 BaTiO₃에서 산소분압에 따른 전도도의 거동과 유사함을 보여주고 있다[5,11,12]. 높은 온도와 낮은 산소분압에서는 전체적으로 -1/6의 기울기 값을 가지는데 이것은 기본적인 내인성 결함모델로서 반응식(1)에서 얻을 수 있는 이론적 기울기 값과 일치한다.

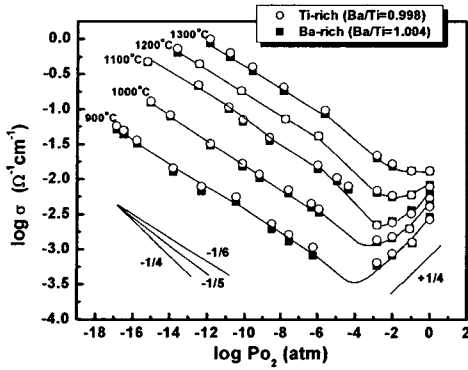


Fig. 5. Electrical Conductivity around Stoichiometric BaTiO₃ as a function of PO₂

높은 산소분압에서 기울기는 +1/4로서 이것은 산소빈자리에 산소가 침입이 되어 이에 따라 자유 홀이 생성되는 p-type 전도도로서 설명되어진다. 이 영역에서는 온도가 증가할수록 영역이 감소되는 특징이 보여지는데, 이 같은 결과는 기존에 발표되었던 보고서들과 유사한 결과이다[2,12]. 이것은 높은 온도일수록 내인성 산소빈자리 형성이 보다 쉽게 일어나 이에 따라 주 운반자가 전자인 영역의 확대에 의한 것으로 생각된다.

이렇게 기본적으로 화학양론성에 가까운 BaTiO₃ 시편들의 각 온도별 전기전도도를 기본으로 해서 다양한 Ba/Ti 비에 따른 시편의 전기전도도를 측정하였다.

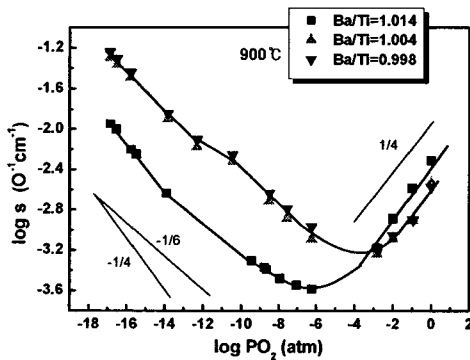


Fig. 6. Electrical Conductivity as a function of Ba/Ti Ratio at 900°C

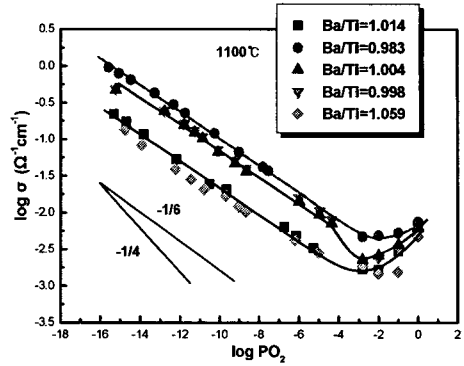


Fig. 7. Electrical Conductivity as a function of Ba/Ti Ratio at 1100°C

그림 6은 900°C에서 Ba/Ti>1 시편과 Ba/Ti=0.998인 시편의 전도도를 비교하였다. BaO 첨가량이 증가할수록 n-p 전이점은 낮은 산소분압쪽으로 이동하였는데, 이와 같은 전기전도도 거동은 Ti 빈자리와 산소빈자리가 형성되는 반응식 (4)로 설명될 수 있다. 1100°C에서는 보다 더 다양한 시편을 가지고 산소분압에 따라 전도도 값을 측정하였는데 여기서 특이한 것은 고용 범위를 넘어선 Ba/Ti=1.059의 시편인 경우 Ba/Ti=1.014에 비해 전도도 값의 차이가 거의 없음을 알 수 있었다. 이것은 BaO 첨가가 외인성 산소빈자리 생성에 영향을 미치지 않고 이차상의 형성되는데 기여함으로써 전도도 값의 이동이 나타나지 않는 것으로 생각된다.

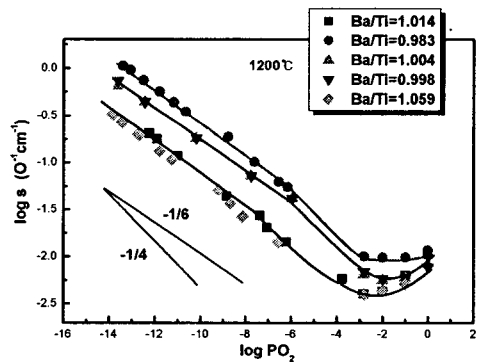


Fig. 8. Electrical Conductivity as a function of Ba/Ti Ratio at 1200°C

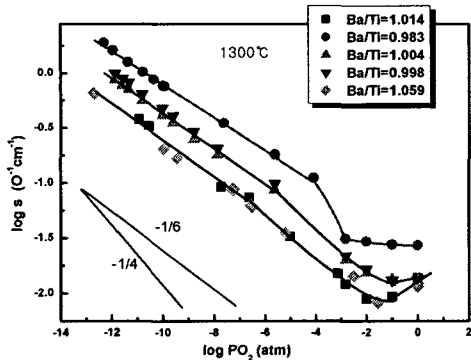


Fig. 9. Electrical Conductivity as a function of Ba/Ti Ratio at 1300°C

이 같은 결과는 1200°C와 1300°C에서도 같은 결과를 보이고 있다. 즉 식(8)은 고용 범위내인 단일상 영역에서 BaO-rich 시편에 대해서 적용되어지고 이 영역을 벗어나 이차상이 생성되어지는 영역에서는 이 식이 적용이 되지 않음을 알 수 있었다.

TiO₂가 첨가된 Ba/Ti=0.983 시편인 경우 전체적인 전도도 값이 화학양론적 조성에 가장 가까운 Ba/Ti=0.998에 비해 증가를 가져올 뿐만 아니라, 산소분압에 의존하지 않고 일정한 전도도 값을 지니는 영역도 관찰이 되었다. 이 같은 전기전도도는 주로 외인성 전자가 형성되는 도너를 첨가한 BaTiO₃의 전도도에서 이와 같은 특징이 나타나는 것으로 알려져 있다[13,14]. 따라서 이러한 결과는 TiO₂가 첨가됨에 따라 전자가 발생하는 경우를 고려하여야 하는데, 이것을 설명할 수 있는 결합 모델로는 Ba 빈자리에 Ti 이온이 치환되어 전하 보상을 위해 전자가 발생하는 반응식(6)을 제안하였다.

4. 결론

다양한 Ba/Ti 비, 열처리 온도에 따른 BaTiO₃ 시편들을 X-ray 회절 분석 및 산소분압에 따라 전기전도도를 측정하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 1200~1400°C 온도범위에서 고용범위를 파악하고 이를 바탕으로 상태도를 그릴 수 있었다.
- 2) 1320°C에서 TiO₂의 고용범위는 BaO에 비해 상당히 넓은 영역을 가짐을 확인할 수 있었다.
- 3) Ba/Ti>1인 시편의 경우 화학양론성에 가까운

시편에 비해 전기전도도가 낮은 산소분압쪽으로 이동되었다.

- 4) 이차상이 형성된 BaO-rich 시편인 경우 BaO 첨가에 따른 전기전도도의 이동은 없었다.
- 5) TiO₂-rich 시편의 경우 BaO-rich 시편과는 다르게 도너가 첨가된 BaTiO₃의 전기전도도와 유사한 거동을 보였다.

참고 문헌

- [1] A.M.J.H. Seuter, "Defect Chemistry and Electrical Transport Properties of Barium Titanate," Phil. Res. Repts. Suppl., Vol. 3, p. 1, 1974.
- [2] S.A. Long and R.N. Blumenthal, "Ti-Rich Nonstoichiometric BaTiO₃: I, High-Temperature Electrical Conductivity Measurement," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 54, No. 10, p.515, 1971.
- [3] N.G. Eror and D.M. Smyth, "Nonstoichiometric Disorder in Single-Crystalline BaTiO₃ at Elevated Temperatures" J. Solid State Chem., Vol. 34, p. 233, 1978.
- [4] N.-H. Chan and D.M. Smyth, "Defect Chemistry of BaTiO₃" J. Electrochem. Soc., Vol. 123, No. 10, p. 1584, 1976.
- [5] N.-H. Chan, R.K. Sharma and D.M. Smyth, "Nonstoichiometry in Undoped BaTiO₃" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 64, No. 9, p. 556, 1981.
- [6] J. Daniels and K.H. Härdtl, "Part I. Electrical Conductivity at High Temperatures of Donor-Doped Barium Titanate Ceramics," Philips Res. Repts., Vol. 41, p. 489, 1976.
- [7] N.-H. Chan, M.P. Harmer, M. Lal, and D.M. Smyth, "Calcium Site Occupancy in BaTiO₃," Mater. Res. Soc. Symp., 31, 345-50 (1984)
- [8] N.-H. Chan, R.K. Sharma, and D.M. Smyth, "Nonstoichiometry in SrTiO₃" J. Electrochem. Soc., Vol. 128, No. 8], p. 1762, 1981.
- [9] M. Pechini. "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coatings Using the Same to Form a Capacitor," U. S. Pat. 2 220 697, 1967.
- [10] G.V. Lewis and C.R.A. Catlow, "Defect

Studies of Doped and Undoped Barium Titanate Using Computer Simulation Techniques." J. Phys. Chem. Solids, Vol. 47, No. 1, p. 89, 1986.

[11] Y.H. Hu, M.P. Harmer, and D.M. Smyth, "Solubility of BaO in BaTiO₃" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 68, No. 7, p. 372, 1985.

[12] J.-H. Hwang, Y.-H. Han, "Defect Chemistry of BaTiO₃ under Nonstoichiometric Ba/Ti Ratio" Electrochemistry, Vol. 68. No. 6, p. 423, 2000.[13]

[13] N.-H. Chan, and D.M. Smyth, "Defect Chemistry of Donor-Doped BaTiO₃" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, No. 4, p. 285, 1984.

[14] K. Takada, E. Chang, D.M. Smyth., " rare earth additions to BaTiO₃," in: J.B. Blum, W.R. Cannon (Eds), Advances in Ceramics, Vol. 19, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, p. 147, 1987.