

BaTiO₃ 세라믹의 전기적성질(Ⅱ)

윤기현 · 송효일 · 윤상옥 · 이형복

연세대학교 공과대학 요업공학과
(1981년 1월 12일 접수)

Electrical Property of BaTiO₃ Ceramics(Ⅱ)

Ki-Hyun Yoon, Hyo-Il Song, Sang-Ok Yoon and Hyung-Bok Lee

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received Jan. 12, 1981)

ABSTRACT

The electrical conductivity of $(M_2O_3)_x (BaTiO_3)_{1-x}$ has been measured over the temperature range of 30 to 270°C. The substitution of rare earth oxide such as La₂O₃, Nd₂O₃ or Dy₂O₃ can be represented by M₂O₃. The additional mole fraction of the rare earth oxide is ranged over 0.0015 to 0.0030.

The electrical conductivity exhibits an anomalous decrease near the tetragonal to cubic transition about 120°C. The decrease in the electrical conductivity is observed at the higher impurity concentrations owing to space charge layer. The increase in the electrical conductivity is observed as the impurity ion is varied from La⁺³ and Nd⁺³ to Dy⁺³, due to overlap of 4f electrons of the inner shell.

I. 서 론

일반적으로 BaTiO₃는 상온에서 높은 비저항($\rho > 10^{10}$ ohm cm)을 갖으나 강력한 환원 분위기에서 annealing 하거나 란탄계 산화물과 같은 산화물을 첨가해주므로써 반도체성으로 전환할수 있다고 보고되었다¹⁻²⁾.

많은 연구자들은³⁻⁷⁾ BaTiO₃에 불순물(산화물)을 첨가시키므로써 tetragonal structure에서 cubic으로의 전이 온도인 약 120°C에서 급격한 비저항의 변화를 보여주었다고 발표하였다 특히 Tenney⁶⁾ 등은 BaTiO₃의 Ba⁺²와 비슷한 이온 반경을 가진 +3 상태의 이온이나, Ti⁺⁴와 비슷한 이온 반경을 가진 +5나 혹은 +6 상태의 이온을 적당량 첨가하여 조절한 BaTiO₃는 적류 비저항이 상온에서 10²~10⁴ ohm cm의 범위내에 든다고 발표하였다.

특히 란탄계 산화물을 첨가하였을 때 BaTiO₃의 전도 기구를 Saburi⁴⁾는 valency controlled barium titanates 로 설명한바 있으며 이와는 달리 Heywang⁵⁾은 grain boundary에서 형성되는 blocking layer로 설명하였다.

불순물이 첨가된 BaTiO₃의 전기적 성질은 불순물의 종류 및 첨가량 그리고 시료를 만드는 과정 및 소결 온도 등과 밀접한 관계가 있다.

본 연구자는 BaTiO₃를 수소 분위기에서 환원시키므로써 BaTiO₃내의 산소 결핍 전도 기구를 연구²⁾한 바 있다.

본 연구에서는 경 란탄계 산화물인 La₂O₃ 및 Nd₂O₃ 그리고 중 란탄계 산화물인 Dy₂O₃를 첨가제로 첨가하여 BaTiO₃의 전기 전도도 기구를 연구하므로써 앞으로 연구할 BaTiO₃의 유전성에 미치는 polarization mechanism과의 상호 관계를 논하는 기초자료를 마련코자 한다.

II. 실험

1. 시편 제조

본 실험에 사용한 BaTiO₃는 다음과 같이 제조하였다. 순도 99.9%의 BaCO₃와 TiO₂를 1:1의 몰비로 평량한 후 ethyl alcohol을 첨가하여 mortar grinder와 ball mill에 넣고 5~6시간 혼합하였다. 이렇게 혼합한

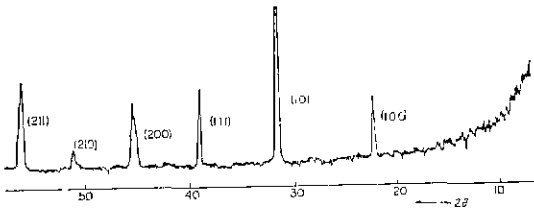


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of BaTiO₃ prepared by BaCO₃+TiO₂

시료를 60°C로 유지된 건조기속에서 24시간 건조한 후 1000°C의 전기로에서 12시간 소성하였다. 이렇게 만든 분말의 X-선 분석 결과는 Fig. 1과 같으며, 이는 BaTiO₃로 확인되었다. 시편 제조를 위하여 위에서 언급한 BaTiO₃와 여기에 불순물로 American Potash & Chemical Corp.의 99.99% La₂O₃, Nd₂O₃ 및 Dy₂O₃를 각각 0.0015, 0.0020, 0.0025 및 0.0030의 몰비 조성으로 평량한 후 BaTiO₃제조 과정과 같이 혼합하였다. 이렇게 혼합한 시료를 mortar grinder로 5시간 재분쇄한 후 15,000 psi의 압력을 가하여 직경이 15mm 및 두께가 1.5mm인 원추형 시편을 만들었다. 시편을 백금 boat 속에 넣어 전기로속에서 상압하에, 200°C/hr의 가열 속도로 1350°C까지 가열한 후 그 온도에서 3시간 유지시켰다.

시편을 공기중에서 서냉한후 desicator 속에 보관하던 서 전기 전도도 측정시에 꺼내 사용하였다. 특히 첨가제를 가장 많이 첨가하였을 때의 X-선 pattern도 그림 1과 같아 BaTiO₃와 첨가제 사이에 세로운 화학 반응물이 생성되었다고는 볼수 없었다.

2. 전기 전도도 측정

전기 전도도 측정 장치 및 실험 과정은 이미 발표된 본 연구자의 논문⁹⁻¹⁰에 의거 standard four probe d. c. technique을 사용하였고 전기 전도도의 계산은 Valdes의 논문¹¹에 따라 계산하였다. 상압하에서 상온에서부터 약 270°C의 온도 범위내에서 10°C의 온도 간격으로 전기 전도도를 측정하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 2에서 보는 바와 같이 La₂O₃에서 Nd₂O₃ 그리고 Dy₂O₃로 란타게 원소의 원자 번호가 증가됨에 따라 전기 전도도의 값이 증가되었다. 이러한 경향은 란타게 원자의 4f shell 전자의 wave function이 서로 overlap¹²되기 때문이라고 할수 있다. 이들 원자의 전자 배열을 비교하면 La는 4f⁰인데 비하여 Nd는 4f⁴

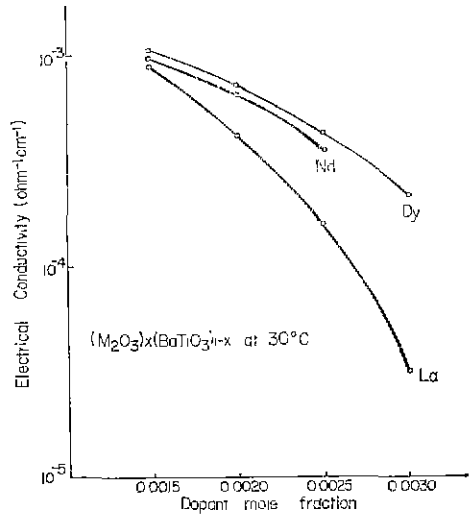


Fig. 2 Electrical conductivity as a function of dopant concentration

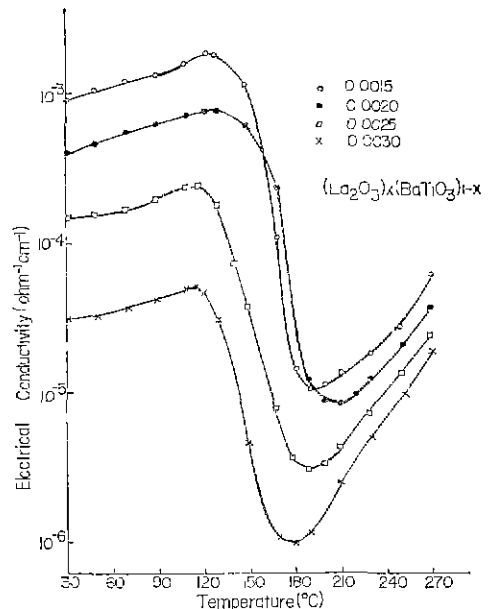


Fig. 3 Electrical conductivity of (La₂O₃)_x (BaTiO₃)_{1-x} as a function of temperature

그리고 Dy는 4f¹⁰으로 위의 설명을 뒷받침할수 있다.

Fig. 3, 4 및 5는 각각 La₂O₃와 Nd₂O₃ 및 Dy₂O₃의 일정량을 BaTiO₃에 첨가하였을 때 온도 변화에 따른 전기 전도도의 변화를 그린것으로서 0.0015mol%의 란

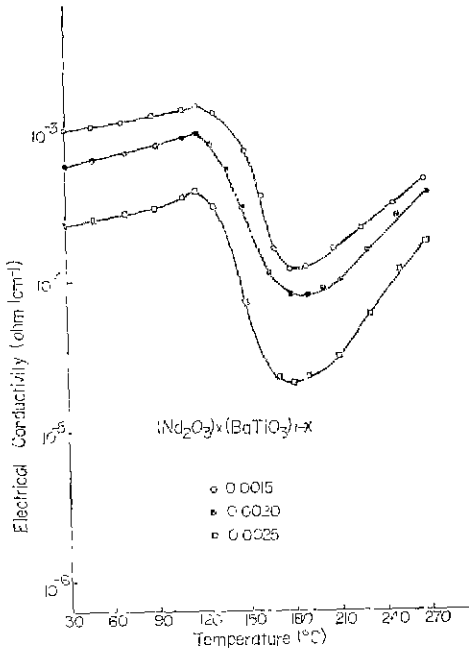


Fig. 4 Electrical conductivity of $(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ as a function of temperature

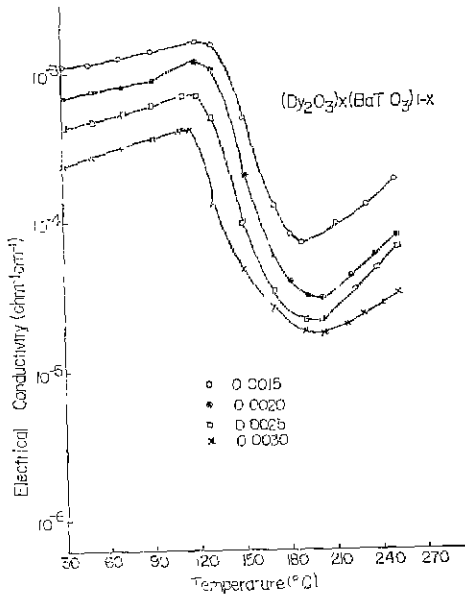


Fig. 5 Electrical conductivity of $(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x(\text{BaTiO}_3)_{1-x}$ as a function of temperature

란계 산화물을 첨가하였을 때 전기 전도도는 가장 높은 값을 나타냈으며 첨가제의 양이 증가됨에 따라 전

기 전도도의 값은 낮아졌다. 특히 La₂O₃에서는 첨가제 양의 차이에 따라 전기 전도도 값에 차이가 많았으나 Nd₂O₃ 그리고 Dy₂O₃로 변환에 따라 그 변화 폭이 줄어들었다.

일반적으로 BaTiO₃에 Ba⁺²와 이온 반경이 비슷하고 원자가가 +3인 양 이온을 첨가하면 Controlled valency principle에 의거 $\text{Ba}^{+2}\text{Ti}^{+4}\text{O}_3^{-2} + x\text{La} = \text{Ba}^{+2}_{1-x}\text{La}^{+3}_x\text{Ti}^{+4}_{1-x}\text{O}_3^{-2}$ 와 같은 결합 반응식으로 결정 내부의 변화를 포시할수 있다. 따라서 BaTiO₃에 M₂O₃로 표시되는 란탄계 산화물을 첨가하면 이온 반경이 Ba⁺²와 비슷하므로 Ba⁺²와 치환되어 전체적으로 전하의 중성을 유지키위하여 Ti⁺⁴와 Ti⁺³ 사이의 3d 전자의 교환을 일으키게 되어 그 결과로 전기전도가 이루어진다고 하겠다. 한편 Koenig¹³⁾등은 BaZnO₃에 란탄계 산화물을 첨가하였을 때 Unit cell 크기가 수축되었다고 하였다. 즉 La⁺³이 Ba⁺² 자리로 치환되므로 수축이 일어났으며 전하의 중성을 유지하기 위하여 La⁺³이온이 두개 첨가될때 마다 V_{Ba}['](2개의 음 전하를 띤 Ba 공위) 하나가 생성되므로서 전하 운반체인 전자가 hole과의 반응으로 전기 전도도는 줄어진다 고하였다. 또 다른 수축이유로서 La⁺³이온 반경이 1.15Å 인데 비하여 Ba⁺²이온 반경이 1.35Å 이기 때문에 수축이 일어나 V_{Ba}[']가 생성된다고 하겠다. 이와같은 이론이 옳다면 Nd 및 Dy로 원자 번호가 증가됨에 따라 Nd⁺³의 이온 반경은 1.08Å 이고 Dy⁺³의 이온 반경은 0.99Å로 줄어들기 때문에 Unit Cell의 수축은 더욱 크게 일어나 V_{Ba}[']의 생성 확률이 크게되어 전기 전도도의 값은 떨어져야 하는데 La로부터 Nd 및 Dy로 변화함에 따라 전기 전도도의 값은 첨가제가 증가하면 떨어지는 경향은 있으나 증가되었다. 따라서 이와같은 설명은 본 연구 결과에는 적합치 않다고 하겠다. 그러나 첨가제와 Ba⁺²사이의 이온 반경의 차이로 인한 Curie점에서 lattice distortion⁷⁾으로 curie 온도가 약간 낮아졌다고 하겠다.

첨가제의 양이 증가됨에 따라 grain들이 서로 다른 orientation¹⁴⁾으로 접촉하고 있을 때 그들의 Fermi level이 평행되므로 grain boundary에서 space charge가 생긴다 따라서 space charge는 donor 첨가 이온으로 부터 전도 전자를 위한 potential barrier를 형성하게 되며 이 potential barrier가 넓어지므로서 전기 전도도 값은 떨어졌다고 하겠다. 이는 Murakami 등의 실험 즉 BaTiO₃에 Gd를 약 0.15at. %까지 첨가하였을때까지는 전도전도도가 증가하고 그 이상 첨가하였을시 는 전기 전도도가 작소하는 결과와 잘 일치하고 있다.

한편 첨가제의 농도가 증가됨에 따라 BaTiO₃에 첨가된 란탄계 산화물의 제한된 용해도로 인하여 insulative

layer인 second phase²⁾가 이루어져 전도 전자의 이동을 방해하므로써 전기 전도도가 감소되지 않았느냐하는 의심도 있지만 Dy₂O₃를 0.0030mol% 첨가한 X-ray pattern이 순수한 BaTiO₃의 X-ray Pattern과 같은 것으로 보아 측단하기 힘들며 SEM과 같은 기구로 시편의 표면 연구를 더할 필요성은 있다고 하겠다.

전기 전도도 값이 약 120°C에서 급격하게 변화하는 것은 tetragonal에서 cubic으로 phase transition이 일어남을 보여주는 것이다. 즉 tetragonal에서 cubic으로의 전이에 따른 결정의 격자 변화로 인한 주 전하 운반자의 mobility의 감소로 인하여 전도 전도도는 급격하게 감소되었으며 이는 일반적으로 단 결정에서의 상 변화에 따른 전기전도도의 급격한 변화에 비하면 broad하게 나타났다.

N. 결론

1) 첨가제가 La₂O₃로 부터 Nd₂O₃ 및 Dy₂O₃로 원자 번호가 증가됨에 따라 전기 전도도는 4f 계도의 전자 중첩 효과로 증가되었다.

2) 약 120°C 근처에서 tetragonal에서 cubic으로의 상 변화로 인하여 전기 전도도의 값이 급격히 떨어졌으며 단 결정에 비하여 상 변화가 broad하게 나타났다.

3) 첨가제가 0.0015mol%때 전기 전도도는 가장 높이가 낮을 나타냈으며 첨가제의 량이 증가됨에 따라 space charge layer로 인하여 감소되는 경향을 보여주었으며 La₂O₃에서 Nd₂O₃ 및 Dy₂O₃로 원자 번호가 증가됨에 따라 이온 반경이 감소되어 (M₂O₃)_x(BaTiO₃)_{1-x}에서의 contraction으로 감소폭이 줄어지는 경향을 보여주었다.

감사의 말씀

본 연구는 한국과학재단 연구비로 이루어진 것으로 한국과학재단에 감사드린다.

References

1. J. V. Biggers and G.G. Cardopee, "Hydrogen Recuotion of BaTiO₃ Ceramics", *Ceram. Bull.*, **53**(12) 853 (1974)
2. K.H. Yoon, H.E. Lee, H.I. Song and S.O. Yoon, "Electical Property of BaTiO₃ Ceramics (I)", Yonsei Engineering Report, **12**(2) 219 (1980)
3. H.A. Sauer and S.S. Flaschen, "Oxide Thermistors with Large Positive Temperature Coefficient of Resistance". *Ceram. Ind.*, **66**(2) 95 (1956)
4. O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanata", *J. Phys. Soc. Japan*, **14**(9) 1159 (1959)
5. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanats", *J. Am. Cer. Soc.*, **47**(10)484 (1964)
6. V.J. Tennery and R.L. Cook, "Investigation of Rare-Earth Doped Barium Titanate", *J. Am. Cer. Soc.*, **44**(4) 187(1961)
7. W.T. Peria, W.R. Bratschun and R.D. Fenity, "Possible Explanation of Positive Temperature Coefficient in Resistivity of Semiconducting Ferroelectrics", *J. Am. Cer. Soc.*, **44**(5) 249(1961)
8. W. Heywang, "Barium Titanate as a Semiconductor with Blocking Layers". *Solid State Electronics*. **3**(1) 51(1961)
9. J.S. Choi and K.H. Yoon, "Electrical Conductivity of the Nickel Oxide- α Ferric Oxide System", *J. Phys. Chem.*, **74**, 1095 (1970)
10. K. H. Yoon, J. S. Choi and Y.H. Kang, "Defect Structure and Electrical Conductivity of Gadolinium Sesquioxide", *J. Kor. Cer. Soc.*, **17**, 5(1980)
11. L.B. Valdes, "Resistivity Meaurements on Germanium for Transistor", *Proc. IRE*, **43**.420(1954)
12. G.G. Harman, "Electrical Properties of BaTiO₃ Containing Samarium", *Rhys. Rev.*, **108**, 1358 (1957)
13. K. Koenig and B. Jaffe, "Barium Zirconate Modified with Lanthanum, a High-Temperature Capacitor Dielectric", *J. Am. Cer. Soc.*, **47**(2) 87 (1964)
14. G. Goodman, "Electrical Conduction Anomaly in Samarium-Doped Barium Titanate," *J. Am. Cer. Soc.*, **46**(1) 48(1963)
15. T. Murakami, T. Miyashita, M. Nakahara and E. Sekinc, "Effect of Rare-Earth Ions on Electrical Conductivity of BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Cer. Soc.*, **56**(6) 294(1973)