

Ca와 Nb가 첨가된 BaTiO₃의 결함 화학 Defect Chemistry of Ca- and Nb-doped BaTiO₃

정재호 · 한영호* · 박순자

서울대학교 무기재료공학과

*성균관대학교 재료공학과

Defect Chemistry of Ca- and Nb-doped BaTiO₃

Jai Ho-Jung, Young Ho-Han* and SoonJa-Park

Dept. of Inorganic Materials Eng, Seoul National University

*Dept. of Materials Eng, Sung Kyun Kwan

초 록 BaTiO₃에 Ca가 첨가되면 상온 저항을 증가시키며 이는 Ca²⁺가 Ti⁴⁺를 치환하여 acceptor 불순물을 형성하기 때문이라고 생각된다. 그러나 Ca²⁺는 Ti⁴⁺보다 이온 반경이 크므로 그 자리를 치환하지 않는다는 주장도 있다. 본 실험에서는 BaTiO₃에 Ca에 의한 acceptor가 존재하는지 알아보기 위하여 Ba/(Ti+Ca+Nb)=1이 되도록 Ca와 Nb를 첨가하여 산소 분압의 변화에 따른 고온 평형 전기 전도도를 측정하였다. 측정은 1000°C에서 행하였으며 산소 분압은 10⁻¹⁵~1기압의 범위에서 조절하였다. 첨가된 Ca와 Nb의 농도를 변화시킨 결과, acceptor와 donor의 상호 보상 효과가 나타났다. 즉, Nb에 의한 donor를 보상하는 acceptor가 존재함을 확인하였고, 전도도 곡선의 결함 화학적인 해석에 의하여 Ca가 Ti자리를 치환함을 알았다. 이러한 acceptor의 존재는 ICTS에 의해서도 확인되었다.

Abstract The increase in the resistance of BaTiO₃ with addition of Ca is attributed to the formation of the acceptor impurity by Ca²⁺ which substitutes Ti⁴⁺. However, some authors suggested that Ca²⁺ can not substitute Ti⁴⁺ because of its larger ionic radius. In this work, the existence of acceptor by Ca has been studied through the high temperature equilibrium electrical conductivity of BaTiO₃ codoped with Ca and Nb, where Ba/(Ti+Ca+Nb) was kept equal to unity. It was measured at 1000°C, and the oxygen partial pressure was controlled between 10⁻¹⁵~1 atm. Changing the amount of added Ca and Nb resulted in the compensation effect between donor and acceptor, i.e., Nb was compensated by the acceptor. And through the defect chemical interpretation of the measured data, it was concluded that Ti can be substituted with Ca. The existence of such acceptor was reaffirmed by ICTS(Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy) measurements.

1. 서 론

BaTiO₃는 perovskite 구조를 갖는 복합 산화물로서 강유전성, 압전성, 등을 나타내는 전자 세라믹 재료이다. 이러한 성질은 PTC thermistor, transducer 등에 이용되며 특히 다층 세라믹 캐패시터나 원판형 캐패시터의 유전체 재료로도 널리 쓰이고 있다.¹⁻⁵⁾

캐패시터에 사용되는 BaTiO₃에는 Ca, Sr, Mn, Nb, Bi, Pb, Zr 등의 많은 원소가 첨가된다. 그 중 acceptor형 첨가물은 환원성 분위기에서 소결시 유전체의 내환원성을 증가시키는 것으로 알려져 있다.⁵⁻⁹⁾ Ca는 Ba와 같은 원자가를 갖는 원소로, Ba 자리가 아닌 Ti 자리에 치환되는 경우에는 acceptor를 형성하는 것으로 생각된다.^{5,8,9)} 그런데 Ca²⁺의 반경은

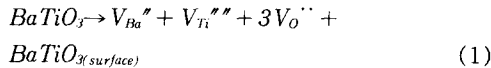
Ti⁴⁺의 반경보다 크므로 BaTiO₃ 내에서 Ca²⁺가 그 자리를 치환할 수 있는가에 대하여서는 많은 논란이 있다. Han^{8,9)}은 (Ba+Ca)/Ti > 1인 경우, 고온 전기 전도도 곡선 최소점의 이동과 편평화에 의하여 Ca_{ii}²⁺의 존재를 제시하였다. Sakabe⁵⁾은 {(Ba_{1-x}Ca_x)O}_mTiO₂에 0.3% Nb를 첨가하여 m > 1인 경우에 m < 1인 경우보다 저항이 매우 증가함을 보이고 이에 의하여 Ca에 의한 acceptor가 Nb에 의한 donor를 보상한다고 주장하였다. 반면, Lin⁶⁾은 TiO₂과다인 경우 Ca의 첨가에 의하여 저항이 증가하지 않으므로 Ca_{ii}²⁺가 존재할 수 없으며, 앞의 연구자들에 의해 보고된 결과는 육방정 BaTiO₃의 형성에 의한 결과라고 주장하였다.

본 실험에서는 칼슘과 나이오븀이 동시에

타이타늄 자리를 치환하도록 조성을 맞춘 Ba (Ti_{1-x-2y}Ca_xNb_{2y})O_{3-x+y}의 고온에서의 전기 전도도를 측정함으로써 acceptor와 donor의 보상효과가 나타나는가를 확인하여 보고, 이의 결합화학적 해석에 의하여 Ca₁₁^{''}의 존재 가능성을 살펴보았다. 또한 ICTS에 의해서도 Ca가 첨가된 BaTiO₃에 이러한 acceptor가 존재함을 확인하여 보았다.

2. BaTiO₃의 결합 화학

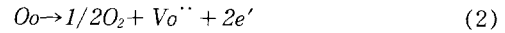
BaTiO₃에서의 주된 전하 전달자는 전도성 전자와 정공이며, 이들의 농도는 산소 공공이나 타원자가 불순물 등의 이온 결합의 농도와 밀접한 관계를 갖는다. BaTiO₃의 Schottky결합의 형성식은 다음과 같다.



이러한 반응이 일어나는데 소요되는 에너지는 11.5eV이고, 이에 의한 상온과 1000°C사이에서의 산소 공공의 농도는 $2.4 \times 10^{-39} \sim 7.9 \times 10^{-16}$ 의 매우 낮은 값으로 계산된다.¹⁰⁾ 또한 band gap을 통한 이온화나 양이온 과다 등에 의해서도 전하 전달자가 생성이 되나 이러한 것들도 실제 BaTiO₃의 전도도 특성에 주된 영향을 미치지 않는 것으로 보고되어 있다.¹¹⁻¹³⁾ 반면 BaTiO₃의 전기 전도도는 순수한 시편의 경우에는 acceptor에 의한 특성을 나타내는 것으로 보고되어 있다.¹¹⁻¹⁴⁾ Long등^(11,14)은 불순물이 첨가되지 않은 BaTiO₃의 p형 전도도를 설명하기 위하여 불순물에 의한 acceptor level의 존재를 제시하였다. 그리고 Chan등¹²⁾은 이 acceptor가 자연에 존재하는 Na⁺, K⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Al³⁺ 등에 의한 것이고 그 양은 희토류 따위의 donor 불순물에 비해 상대적으로 많으며, 또 낮은 농도로도 결합 화학에 영향을 미치기에 충분하다고 설명하였다. 이러한 불순물은 배경 acceptor라 하며 이에 의한 전도도 특성은 CaTiO₃, SrTiO₃등의 다른 perovskite에서도 동일하게 나타나는 것으로 보고되어 있다.¹⁵⁻²¹⁾

Acceptor에 의하여 특징지어진 BaTiO₃의 전기 전도도는 다음과 같이 해석된다. 산소 분압이 낮은 경우, 즉 환원성 분위기에서는 격자 내의 산소 이온이 분리되어 나오는 환원

반응이 활발히 일어난다. 이 때의 결합 형성식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



산소 분압이 매우 낮아서 강환원성 분위기가 조성된 경우에는 (2)의 반응이 가장 지배적인 반응이 되고 따라서 산소 공공과 전자가 주된 격자 결합이므로 다음과 같은 산소 분압 의존도를 보인다.

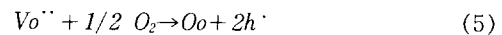
$$\sigma \propto n \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (3)$$

따라서 이러한 영역을 내인성 전도 영역 (intrinsic conduction region)이라고 부른다. 그런데 산소 분압이 조금 증가하면 환원 반응에 의해 발생하는 산소 공공과 전자의 양이 감소한다. 이 경우 주된 결합은 불순물에 의한 acceptor결합과 이 때에 발생하는 산소 공공으로 바뀐다. 즉, 산소 공공의 농도는 첨가된 acceptor의 양에 의하여 고정되고 전기 전도도는 다음과 같은 산소 분압의 의존성을 보인다.

$$\sigma \propto n \propto P_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (4)$$

이 영역은 외부에서 첨가된 불순물에 의한 전도 특성이 나타나므로 외인성 전도 영역 (extrinsic conduction region), 또는 불순물 조절 영역 (impurity-controlled region)이라고 부른다. 이상에서의 전기 전도에는 열기전력과 Hall 상수 측정에 의해 전자가 주된 전하 전달자의 역할을 하는 것으로 보고되었다.^{12,22)} 따라서 환원성 분위기 하에서의 전기 전도도는 n형 전도도이다.

반면 산소 분압이 높은 산화성 분위기에서는 다음과 같은 반응이 일어난다.



그런데 실험적으로 행하여지는 1기압 이하의 산소 분압에서는 내인성 전도 영역은 나타나지 않으며 산소 공공의 농도는 불순물에 의해 결정된다. 따라서 이 영역은 외인성 전도 영역이 되며, 이 때의 전기 전도도는 식(5)에 의해 다음의 산소 분압 의존도를 나타낸다.

$$\sigma \propto p \propto P_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (6)$$

이러한 영역에서는 정공이 주된 전하 전달

자의 역할을 하므로 이 영역을 p형 전도 영역이라고 한다.

이상에 의하여 acceptor에 의한 전도도 특성을 정리하면 다음과 같다. 산소 분압이 매우 낮은 영역에서는 그 산소 분압이 증가함에 따라 전도도는 $-1/6$, $-1/4$ 제곱에 비례하여 감소한다. 그리고 전도도 최소점을 지나면 전도도는 산소 분압의 $1/4$ 제곱에 비례하여 증가하게 된다. 전도도 최소점이 나타나는 산소 분압은 n형 -p형 전도도 곡선의 교점에 의해 다음과 같이 계산된다.²³⁾

$$P^*(O_2) = 4 \left(\frac{\mu_n}{\mu_p} \right)^2 \frac{1}{[A']^2} \frac{K_n}{K_p} e^{-(\Delta H_n - \Delta H_p)/kT} \quad (7)$$

여기에서는 K_n 과 K_p 는 각각 환원과 산화에 대한 질량반응상수이고, ΔH_n 과 ΔH_p 는 각각 환원과 산화에 대한 표준엔탈피 변화를 나타낸다. 이 전도도 최소점은 acceptor의 농도나 산화, 환원 엔탈피에 따라 이동하는 것으로 알려져 있다.^{9, 23)}

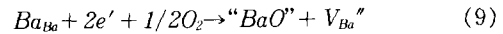
반면 BaTiO₃에 donor를 첨가하면 그 첨가량의 증가에 따라 전도도 특성은 다음과 같이 변화한다. Donor가 소량 첨가된 경우, 자연 존재하는 배경 acceptor가 보상된다. 즉 net acceptor의 양이 감소하는 결과를 낳게 되므로 환원 반응식 (2)가 지배하는 영역이 더 확장된다. 이 acceptor의 donor에 의한 보상이 완벽하게 일어난다면 기울기 $-1/4$ 의 영역은 사라지고 밴드 갭을 통한 이온화 반응이 지배하는 산소 분압 무관 영역이 나타난다. 첨가된 donor의 양이 더 늘어나면 산소 분압에 무관한 영역의 전기 전도도는 전자 농도가 donor양과 함께 증가함에 따라 점차 증가한다. 이 때, 이 전기 전도도는 산소 분압뿐 아니라 온도에도 무관하게 된다.

한편, donor가 acceptor를 보상하는 것이 상으로 첨가된 경우의 전도도 곡선을 산소 분압 영역에 따라 살펴보면 다음과 같다. 산소 분압이 매우 낮은 환원성 분위기에서는 acceptor 첨가의 경우와 마찬가지로 불순물의 영향을 받지 않는 내인성 전도 영역이 나타난다. 이때의 전도도는 식 (3)에 의하여 표시된다. 산소 분압이 높아지기 시작하면 donor에 의해 전자 농도가 결정되는 평평한 불순물 조절 영역이 나타난다. 이 전자 보상 영역의 전

기 전도도는 다음의 식으로 표시된다.

$$\sigma \propto n \propto [D'] = \text{const.} \quad (8)$$

즉, donor가 첨가된 BaTiO₃의 전기 전도도는 산소 분압의 $-1/6$ 제곱에 비례하는 부분과 산소분압에 대해 일정한 부분으로 나뉜다. 그런데 donor의 농도가 매우 높을 경우에는 중간 영역에서 산화 영역 쪽으로 $-1/4$ 제곱에 비례하는 부분이 매우 넓게 나타난다.^{24, 25)} 이는 산소가 donor에 의한 전자들을 모두 흡수하여 격자 이온으로서 자리를 잡기 때문이며, 이때 산소 이온은 BaTiO₃로부터 추출된 Ba와 결합하여 "BaO"과다상을 형성한다는 모델로써 설명된다.^{25, 26)}



따라서 Donor가 V_{Ba}'' 에 의해 보상되며 이에 의해 산소 분압의 $-1/4$ 제곱에 비례하는 영역이 나타나게 된다. 이러한 반응을 이차상을 형성시키는 반응이므로 평형에 도달하기 위해서는 상대적으로 많은 시간을 필요로 한다.

3. 실험 방법

시편을 만들기 위한 분말은 균일한 조성을 얻기 위하여 액상 제조법인 Pechini법²⁶⁾에 의하여 제조하였다. Ti(IV) isopropoxide, ethylene glycol, citric acid를 혼합하여 Ti solution을 제조하였으며 여기에 BaCO₃, CaCO₃, Nb ethoxide를 용해시킨 뒤 하소하여 분말을 얻었다. 하소된 분말은 분순물의 혼입을 방지하기 위하여 ball mill을 행하지 않았다. 각 조성의 분말은 직사각형의 몰드에서 100MPa로 일축 성형된 후 900MPa로 정수압 성형되었다. 이 성형체에 드릴로 구멍을 뚫고 전압 측정용 백금선을 삽입한 후 1400°C에서 5시간 소결하였다. 시편 양단의 전류 공급용 백금선은 백금 paste를 바른 후 부착하여 900°C에서 소부하였다. 이렇게 제작된 직류 4점법 측정용 시편은 대략 1mm×5mm×12mm의 크기를 가지며 전류 측정선 간의 거리는 약 7mm가 되었다.

평형 전기 전도도의 측정을 위하여 제조된 다섯 가지 시편에 첨가된 Ca와 Nb의 양을 Table 1에 나타내었다. 이 표에서 Ca와 Nb에

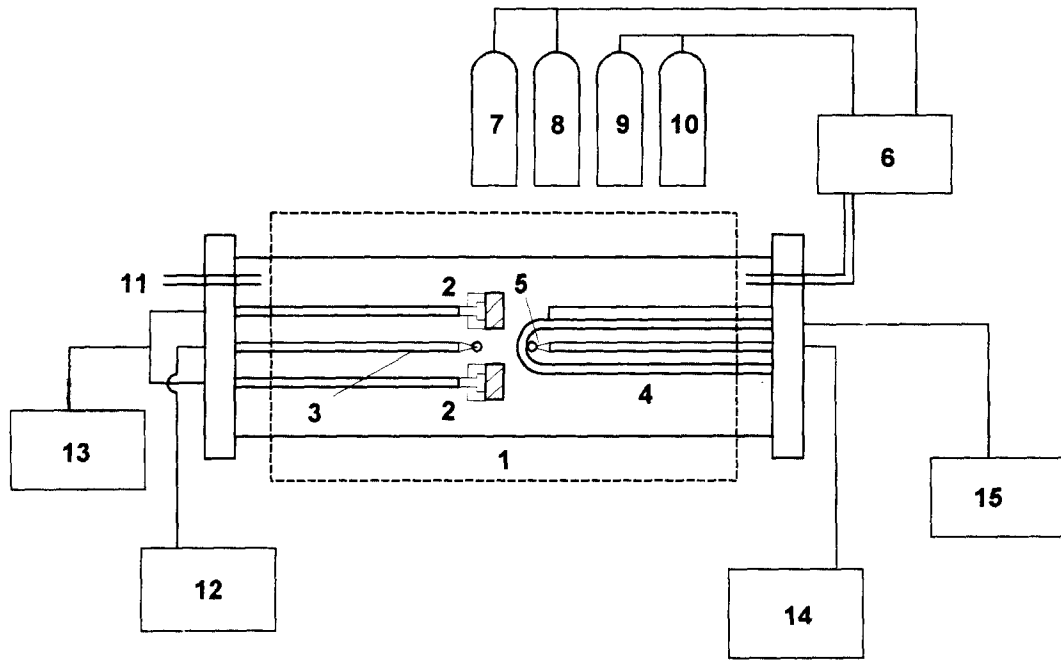


Fig. 1 The Schematic diagram of the equipment for electrical conductivity measurement.

해당하는 열에 나타낸 값은 조성식 $Ba(Ti_{1-x-2y}Ca_xNb_{2y})O_{3-x+y}$ 에서의 x , $2y$ 값과 같다. 그리고 그 우측 두열에는 Ca^{2+} 가 Ti^{4+} 를 완전히 치환하였다고 가정하였을 때의 순 donor와 acceptor농도를 1가의 불순물의 양으로 환산하여 나타내었다.

Fig. 1은 제작된 시편의 전기 전도도 측정에 사용된 고온 측정로의 개략적인 그림이다. 수평로의 온도는 siliconit 발열체와 R-type 열전대, 그리고 P-100형 controller를 사용하여 $\pm 1^\circ C$ 이내의 범위에서 제어하였다. 산소 분압은 Ca-stabilized ZrO_2 cell을 이용하여 기전력을 측정하여 결정하였다. 또한 측정 온도는 측정로 제어용 열전대와 별도로 시편 옆에 다른 열전대를 장치하여 DMM으로 기전력을 측정하여 확인하였다. 측정 온도로는 $1000^\circ C$ 를 택하였다. 이러한 온도를 택한 이유는 산소 분압의 변화에 따라 시편의 결합 농도가 비교적 짧은 시간내에 열역학적 평형에 도달할 수 있도록 하면서 한편으로 소결의 진행 등 시편의 변형이 일어나지 않도록 하기 위함이었다. 산소 분압의 조절에는 산화 영역에서

는 산소와 질소의 혼합, 환원 영역에서는 이산화탄소와 일산화탄소의 혼합 기체를 이용하였다. 각각의 기체는 mass flow meter에 의해 그 비율이 조절되었으며 $1000^\circ C$ 에서는 $10^{-15} \sim 10^{-7}$, $10^{-4} \sim 1$ 기압의 산소 분압을 얻을 수 있었다.

직류 4점법에서 전류는 Yokogawa 2553 DC voltage current standard를 이용하여 공급하였다. 이에 의한 전압 강하는 주열의 발생을 억제하면서도 신호에 잡음의 영향을 배제할 수 있는 500mV내외가 되도록 하였으며 Yokogawa 3033 X-Y recorder를 이용하여 측정하였다. 평형 전기 전도도의 값은 X-Y recorder에 의하여 측정된 전압 강하의 시간에 따른 변화곡선이 점차 포화되어 수평에 도달한 때의 값을 읽음으로써 결정하였다. 그리고 측정시 열기 전력에 의한 효과나 기기에 의한 오차를 줄이기 위하여 (+), (-) 방향으로 전류를 흘렸을 때의 전압 강하의 차를 이용하여 전도도를 계산하였다. 평형에 도달하는 시간은 acceptor에 의한 특성을 나타내는 시편이 수분에 불과한 반면 donor에 의한 특성을

나타내는 시편은 수시간이 소요되었다.

Ca가 첨가된 BaTiO₃에 acceptor가 존재함을 확인하기 위한 부수적인 실험으로 등은 용량 과도 분광법, 즉 ICTS 측정을 하였다. 여기서 시간에 따른 축전 용량의 변화 측정에는 YHP 4192A LF impedance analyzer를 사용하였고, 축전 용량을 짧은 시간 내에 측정하기 위하여 1MHz 주파수에서 측정하였다. 축전 용량의 변화는 30V의 바이어스를 30초간 인

가한후, 바이어스를 끊은 상태에서 나타나는 변화를 시간에 따라 측정하여 구하였다. 측정시 표유전하의 영향에 의한 잡음을 배제하기 위하여 Kelvin method를 사용하였다. 측정시상은 부근에서 정밀한 온도를 유지하기 위하여 cryostat을 사용하였는데, Pt 100Ω 측은 저항체와 P-100형 controller를 사용하여 0.1°C이내의 오차 범위로 제어하였다.

Table 1. The values of added Ca and Nb per unit Ba of each sample for equilibrium electrical conductivity measurements. Calculated net donor and acceptor concentrations are also listed.

Ca	Nb	net[D']	net[A']
0	0.015	0.015	-
0.003	0.012	0.006	-
0.005	0.01	0	0
0.007	0.008	-	0.006
0.015	0	-	0.015

4. 결과 및 고찰

1000°C에서 측정한 Ca, Nb가 co-doping된 BaTiO₃의 평형 전기 전도도 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 실험에 사용된 시편의 조성식은 Ba(Ti_{0.985}Ca_xNb_{0.015-x})O_{3.0075-1.5x} (x=0, 0.003, 0.005, 0.007, 0.015)로 나타낼 수 있다. 이들 시편에 첨가된 Ca와 Nb의 양은 Table 1에 나타내었다. Ca가 Ti자리를 완전히 치환했다고 가정하였을 경우, 각 시편의 순 donor, acceptor의 농도는 [D'] = 1.5, 0.6, 0, [A'] = 0.6, 1.5%가 된다. 이하에서는 편의상 이들을 각각 D15, D6, AD0, A6, A15라고 부르기도 한다. Fig. 2는 가로와 세로축에 각각 산소 분압과 전기 전도도를 log scale로 나타냄으로써, 전기 전도도의 산소 분압에 대한 지수적 비례 관계를 간단히 기울기로서 알 수 있도록 하였다. 이 그림에서 각 곡선들은 Ca와 Nb의 첨가량 변화에 따라 acceptor에 의한 특성에서 donor에 의한 특성으로 변화해가는 모습을 잘 보여준다.

Acceptor가 첨가된 BaTiO₃에서 산소 분압이 매우 낮은 경우에는 산소 원자가 격자를 이탈하여 산소 분자를 형성하는 환원 반응에 의하여 발생하는 산소 공공과 전자가 가장 주된 결함이 된다. 따라서 이 경우 전기 전도도

는 산소 분압의 -1/6 제곱에 비례한다. 즉, log-log graph에서 -1/6의 기울기를 갖는 직선이 나타난다. 산소 분압이 조금 높아지면 환원 반응에 의한 산소 공공이 점차 줄어들고 acceptor를 보상하기 위한 산소 공공이 상대적으로 많아진다. 이때 전기 전도도는 산소 분압의 -1/4제곱에 비례한다. 반면 산소 분압이 상압에 가까운 산화 영역에서는 주된 전하 전달자가 정공으로 바뀌며, 이 정공은 산소 분자가 격자 내의 산소 공공을 채우는 산화 반응에 의하여 발생한다. 이 때, 산소 공공의 농도는 acceptor에 의하여 고정되므로 전기 전도도는 산소 분압의 1/4제곱에 비례한다.

Donor에 의한 특성을 나타내는 BaTiO₃에서는 acceptor가 첨가된 경우와 비하여 p형 전도 영역, 즉 산소 분압의 증가에 의하여 전기 전도도가 증가하는 영역이 거의 사라진다. 이것은 donor가 많은 양의 전자를 공급하는 역할을 하기 때문이다. 우선 donor가 첨가되면 낮은 산소 분압 쪽에서 나타나는 식 (2)에 의한 내인성 n형 전도 영역, 즉 전기 전도도가 산소 분압의 -1/6 제곱에 비례하는 영역이 크게 확장된다. acceptor에 의한 효과가 없으므로 ±1/4 제곱에 비례하는 영역은 사라지며 그 대신 높은 산소 분압 쪽에 donor가 전자에 의하여 보상되는 평평한 전자 보상

영역이 나타난다. 이 영역은 전자의 농도가 donor에 의하여 고정되므로 산소 분압에 무관한 전기 전도도를 나타낸다. 이 영역을 편평화 수평역이라고 부른다. 이 수평역은 donor의 농도가 증가할수록 확장된다. 한편 donor의 농도가 매우 커지면 Schottky 결합 형성에 의하여 나타나는 양이온 공공에 의하여 donor가 보상되는 이온 보상 영역이 나타난다.²⁴⁾ 이 때의 전기 전도도는 산소 분압의 -1/4 제곱에 비례한다.

A6의 전도도 곡선은 이상에서 설명한 acceptor에 의한 전도도 특성과 잘 일치하는 결과를 보여 준다. 즉 이 결과에는 -1/6, -1/4, 그리고 1/4의 기울기를 갖는 전도도 영역이 잘 나타나 있다. 그런데 이 시편에는 상당히 많은 양의 Nb가 첨가되어 있다. 0.8%의 donor농도는 BaTiO₃ 내에 전형적인 donor특성을 나타내기 위한 농도인 약 0.02%²⁶⁾에 비하여 40배 높은 값이다. 그러나 A6의 전도도 곡선은 donor에 의한 특성이 아니라 acceptor에 의한 특성을 보여준다. 이는 0.8%의 donor가 모두 acceptor에 의하여 보상되었다는

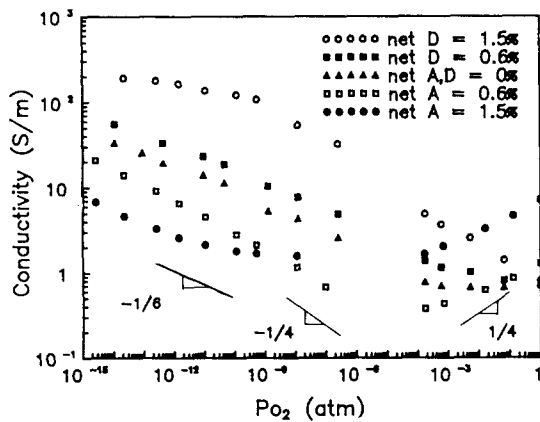


Fig. 2 Equilibrium electrical conductivity of Ca, Nb co-doped BaTiO₃ measured at 1000°C. Net donor and acceptor concentrations of each sample are D = 1.5, 0.6, 0, and A = 0.6, 1.5%, respectively.

것을 의미한다. 따라서 A6 내에는 이러한 농도 이상의 다량의 acceptor가 포함되어 있어야 한다. 한편 Ca만이 첨가된 A15의 경우에는 A6에 비하여 n형 전도도는 감소하였으며 p형 전도도는 증가하였다. 즉 전도도 최소점

이 낮은 산소 분압 쪽으로 이동하였다. 이러한 전도도 최소점의 이동은 acceptor의 양이 증가함에 따라 발생하는 것으로 보고되어 있다.²³⁾ 또한, 이 전도도 최소점의 형태가 매우 평평해짐을 보여주고 있는데, 이러한 최소점의 편평화 현상은 acceptor에 의하여 생성된 extrinsic V_o에 의한 이온 전도의 영향인 것으로 보고되어 있다.⁹⁾

Fig. 2에 나타내었던 전도도 곡선들 중 AD0, D6, D15의 전도도를 따로 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 이들의 전도도 곡선은

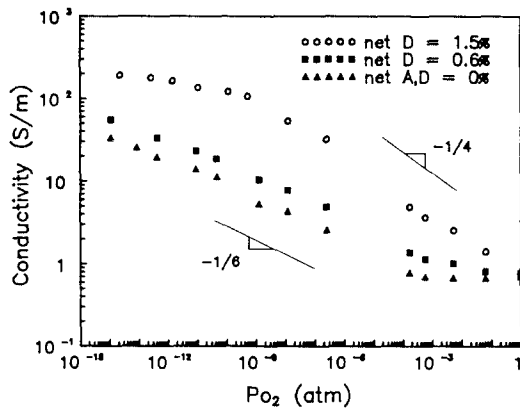


Fig. 3 Equilibrium electrical conductivity of pure and Ca, Nb co-doped BaTiO₃ measured at 1000°C. Net donor concentrations of doped samples are 1.5, 0.6, and 0% respectively.

이상에서 설명한 donor에 의한 특징을 잘 보여 주는 한편 그 농도 증가에 따른 변화 양상을 보여 준다. AD0의 경우, -1/6의 기울기를 갖는 내인성 n형 전도 영역이 매우 넓게 나타나며 1기압 부근에서 산소 분압에 무관한 좁은 수평역이 나타나고 있다. AD0에 첨가된 Ca와 Nb의 양은 각각 0.5%, 1.0%이다. 그러나 이에 의한 전도도 곡선은 Chan등²⁶⁾에 의하여 보고된 결과와 비교하였을 때 Nb가 0.0151~0.0216% 첨가되었을 때의 결과와 유사하다. 이것으로부터 A6의 경우와 마찬가지로 AD0 시편에는 상당량, 즉 1%에 가까운 많은 양의 acceptor가 존재하는 것을 알 수 있다.

한편, D15의 경우 수평역은 10⁻¹⁰atm 이하의 낮은 산소 분압 영역에서 나타나며 그 이

상의 영역에서는 $-1/4$ 의 기울기를 갖는 전도도 곡선을 보여준다. Daniels등²⁴⁾이 1200°C 에서 측정된 결과에 의하면 BaTiO_3 에 La를 0.3% 이상 첨가하였을 경우 수평역이 낮은 산소분압 쪽에서 나타나며 첨가량이 증가할수록 $-1/4$ 제곱 비례 영역이 확장되는 것으로 나타났다. 그는 이러한 현상이 2가 금속 공공에 의하여 donor가 보상되기 때문이라고 설명하였다. 또한 Witek²⁵⁾에 의하면 $A/B=0.995$ 인 SrTiO_3 에 1000°C 에서 Nb가 1.5% 이상 첨가된 경우 수평역이 거의 사라지면서 전 영역에서 이온 보상 영역이 나타난다. D15의 전도도 곡선은 이들의 보고와 매우 비슷한 결과를 보여주며 이는 식 (9)로 나타낸 'BaO' 과다 이차상의 형성에 의한 V_{Ba}^{\bullet} 의 생성에 의한 것으로 생각된다. 그리고 D6의 경우는 AD0에서 D15로 변화하는 중간의 형태를 보여준다.

이상을 정리하여 보면 BaTiO_3 에 Ca만 첨가된 조성으로부터 Nb의 첨가량이 점차 증가함에 따라 donor에 의한 전도도 특성이 나타나고 있기는 하나 그 영향은 acceptor의 존재에 의하여 상당히 잘 보상되고 있음을 알 수 있다. Ca와 Nb가 첨가된 BaTiO_3 에서 $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$ 를 보상하는 acceptor로 작용할 수 있는 결합으로는 $\text{Ca}_{\text{Ti}}^{\bullet}$, V_{Ba}^{\bullet} , V_{Ti}^{\bullet} 등을 생각할 수 있다. V_{Ba}^{\bullet} 와 비슷한 V_{Sr}^{\bullet} 의 경우, Witek²⁵⁾의 실험에서 acceptor로 작용한 바 있다. 그러나 이 경우는 $A/B=0.995$ 이었다. 반면, 본 실험에 사용한 조성은 $(\text{Ba} + \text{Ca})/(\text{Ti} + \text{Nb}) > 1$ 이므로 V_{Ba}^{\bullet} 가 높은 농도로 존재하기 힘들다. 즉 V_{Ba}^{\bullet} 가 어느 정도 이상 존재하면 Ca가 Ti자리를 치환하지 않고 에너지적으로 안정한 V_{Ba}^{\bullet} 가 어느 정도 이상 존재하면 Ca가 Ti자리를 치환하지 않고 에너지적으로 안정한 Ba자리를 치환하게 되므로 유효 전하를 갖지 않는 Ca_{Ba} 를 형성하게 된다. 또한 V_{Ti}^{\bullet} 는 유효 전하가 크므로 에너지적으로 불안정하기 때문에 역시 0.1% 이상의 높은 농도로 존재하는 것은 불가능하다. 한편 Lin등⁶⁾은 육방정 BaTiO_3 형성으로 Ca 첨가시 n형 전도도의 감소와 p형 전도도의 증가를 설명한 바 있다. 그러나 육방정의 형성에 의한 산소 공공의 감소는 본 실험에서와 같은 1%에 달하는 donor의 보상 효과를 설명할 수 없다. 따라서 1% 내외의 높은 농도로 존재하는 donor를 보상하는 acceptor로

서는 $\text{Ca}_{\text{Ti}}^{\bullet}$ 이외의 것을 생각할 수 없다.

A6의 경우, 0.8%의 donor를 보상하고 전형적인 acceptor 특성을 나타내기 위해서는 그 이상의 acceptor가 존재해야 한다. 이것은 0.7% 첨가된 Ca에 의한 것으로 생각된다. Ti 자리에 Al이 치환된 경우에 생성되는 acceptor는 -1의 유효 전하를 가지며 두개의 acceptor center에 하나의 산소 공공이 발생한다. 반면 여기에 Ca가 치환된다면 이는 -2의 유효 전하를 갖게 되고, 이 경우에는 하나의 acceptor center에 하나의 산소 공공이 발생한다. 따라서 acceptor로서의 역할에 있어서 이상적인 경우 Ti 자리에 치환된 Ca는 Al에 비하여 두 배의 효과를 갖는다고 할 수 있다. 이는 A6에 첨가된 또한 Ca의 절대량이 Nb의 것보다 적음에도 acceptor에 의한 전도도 특성을 나타낸다는 결과와 일치한다. AD0는 이러한 것을 고려하여 첨가된 Ca : Nb 농도를 1 : 2로 하여 순 acceptor나 donor 농도가 0이 되도록 조절한 것이다. 그러나 전도도 곡선이 donor에 의한 특성을 나타내는 것으로 보아 Ca에 의한 Nb의 보상이 완전하게 일어난 것으로는 보이지 않으며 약 0.02% 내외의 net donor가 남아 있다고 생각된다. 이러한 결과는 소량의 Ca가 Ba자리를 차지하여 acceptor 효과를 다소 감소시켰기 때문일 것으로 추측된다.

한편, Ca가 첨가된 BaTiO_3 에 높은 농도로 존재하는 acceptor를 다른 방법으로 확인하기 위하여 ICTS에 의해 전하 trap의 존재를 검출하여 보았다. Fig. 4에 $\text{BaCa}_{0.01}\text{Ti}_{3.01}$ 의 바이어스 인가 여부에 따른 축전 용량의 시간 변화를 나타내었다. 28°C 에서 측정된 이 결과에 의하면 30V의 바이어스를 인가한 후와 제거한 후의 축전 용량은 모두 감소하는 형태를 나타내었다. 이러한 특성은 측정 온도에 관계없이 모두 동일하게 나타났으나, 측정 온도가 증가할수록 감소의 폭이 작아지는 것으로 나타났다. 이와의 비교를 위하여 측정된 $\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{TiO}_3$ 에서는 축전 용량의 뚜렷한 변화가 나타나지 않았다. 따라서 검출된 trap은 BaTiO_3 , 또는 CaTiO_3 자체 내에 존재하는 것이 아니라 과다로 첨가된 CaO에 의하여 발생하는 것임을 알 수 있다. ICTS에서 trap 준위 중 입내 준위가 지배적인 경우에는 바이어스

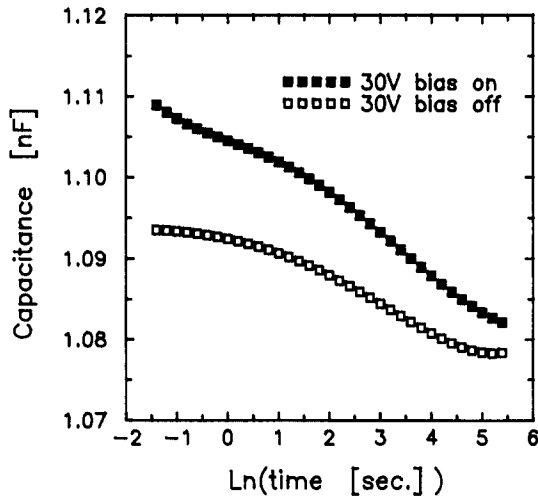
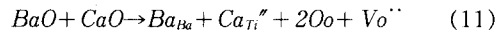


Fig. 4 Transient capacitance of excess CaO added BaTiO₃ at 28°C with bias on or off.

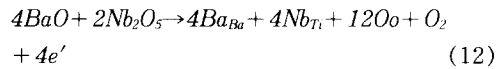
인가 전후의 용량 변화의 극성이 동일하며, 입계 준위가 지배적인 경우에는 극성이 반전된다.²⁸⁾ 또한, 바이어스 제거 후 용량의 변화는 존재하는 trap 준위가 acceptor에 의한 것일 경우에는 감소하고 donor에 의한 것일 경우에는 증가한다.²⁹⁾ 따라서 측정된 시편에 존재하는 trap 준위는 acceptor형 입내 준위로 해석된다. 과다의 CaO의 첨가된 경우에는 BaTiO₃내에 존재하는 acceptor로는 Ca_{Ti}^{''}, V_{Ba}^{''}, V_{Ti}^{'''}등을 들 수 있다. 그런데 ICTS는 가장 주된 trap 준위에 의한 축전 용량의 미세변화를 측정하는 방법이므로 그 농도가 매우 낮은 경우에는 검출이 되지 않는다. CaO가 과다로 첨가된 경우에 V_{Ba}^{''}가 어느 정도 존재하면 Ca_{Ba}를 형성할 것이므로 V_{Ba}^{''}의 존재는 무시할 수 있다. 또한 Ca가 Ba의 자리만을 치환한다면 V_{Ti}^{'''}가 ~1%의 높은 농도를 나타내야 하나 V_{Ti}^{'''}는 높은 유효 전하값으로 인해 이러한 농도로 존재할 수 없다. 따라서 첨가된 Ca의 일부가 Ti자리를 치환하여 생성된 Ca_{Ti}^{''}가 가장 주된 trap 준위를 형성하는 것으로 생성된다.

이상에서 Ca는 Nb에 의한 donor를 보상하는 acceptor로서 작용한다고 말할 수 있다. 이러한 acceptor는 Ca가 Ti자리를 치환함으로써 형성된다. BaTiO₃내에서 Ca²⁺가 acceptor로 작용할 때의 혼입 반응식은 다음 식으로

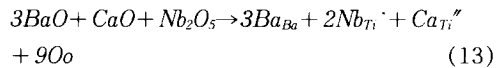
나타낼 수 있다.



또한 Nb⁵⁺가 donor로 작용할 때의 혼입 반응식은 다음으로 나타내어진다.



이 두 식을 합하여 Ca와 Nb가 co-doping되었을 때의 혼입 반응식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



즉 BaTiO₃에 첨가된 Ca가 Ti 자리를 치환할 경우, 이 결합은 두개의 Nb에 의한 donor를 보상하는 acceptor로서 작용한다고 할 수 있다.

5. 결 론

Ba(Ti_{1-x-2y}Ca_xNb_{2y})O_{3-x+y}의 고온 평형 전기 전도도와 ICTS를 측정하여 donor인 Nb_{Ti}'를 보상하는 acceptor가 존재함을 밝혔다. 이 acceptor는 Ca_{Ti}^{''}로 생각되며 측정된 전도도 곡선은 이에 의한 결합 모델과 잘 맞았다. 따라서 Ca²⁺는 Ti⁴⁺를 치환한다고 할 수 있다. 이러한 Ca_{Ti}^{''}는 Nb_{Ti}'를 대부분 보상하였으나 위와 같은 조성에서도 어느 정도의 Ca는 Ba 자리를 치환하는 것으로 생각된다.

감사의 글

본연구는 한국과학재단의 핵심연구과제 연구비 지원으로 수행된것으로 관계제위 여러분께 감사드립니다.

6. 참고 문헌

- 1) J. Daniels, K. H. Härdtl and R. Wernicke, "The PTC Effect of Barium Titanate," Philips Technical Review, 38 [3] 73-82 (1978)
- 2) D. Y. Wang and K. Umeya, "Electrical Properties of PTCR Barium Titanate," J. Am. Ceram. Soc., 73 [3] 669-77 (1990)
- 3) G. V. Lewis and C.R.A Catlow, "PTCR Effects in BaTiO₃," J. Am. Ceram. Soc.,

- 68 [10] 555-58 (1985)
- 4) I. Burn, "Ceramic Disk Capacitors with Base-Metal Electrode," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57 [6] 600-04(1978)
 - 5) Y. Sakabe, "Dielectric Materials for Base-Metal Multilayer Ceramic Capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 [9] 1338-41 (1987)
 - 6) T. F. Lin and C. T. Hu, "Influence of CaO Addition on the Electrical Properties of BaTiO₃ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, 67 [2] 1042-47 (1990)
 - 7) T. F. Lin, J. L. Lin, C. T. Hu and I. N. Lin, "The Microstructure Development and Electrical Properties of Calcium-Modified Barium Ta Ceramics," *J. Mater. Sci.*, 26 491-96 (1991)
 - 8) X. W. Zhang, Y. H. Han, M. Lal and D. M. Smyth, "Defect Chemistry of BaTiO₃ with Additions of CaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [2] 100-103 (1987)
 - 9) Y. H. Han, J. B. Appleby and D.M. Smyth, "Calcium as an Acceptor Impurity in BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [2] 96-100 (1987)
 - 10) 한영호, "ATiO₃ 단순 페롭스카이트 결합 구조," *한국 재료학회지*, 2[4] 248-56 (1992)
 - 11) N. H. Chan and D. M. Smyth, "Defect Chemistry of BaTiO₃," *J. Electrochem. Soc.*, 123 [10] 1584-85 (1976)
 - 12) N. H. Chan, R. K. Sharma and D. M. Smyth, "Nonstoichiometry in Undoped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [9] 556-562 (1981)
 - 13) S. A. Long and R. N. Blumenthal, "Ti-Rich Nonstoichiometric BaTiO₃ : I, High Temperature Electrical Conductivity Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 [10] 515-19 (1971)
 - 14) S. A. Long and R. N. Blumenthal, "Ti-Rich Nonstoichiometric BaTiO₃ : II, Analysis of Defect Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 [11] 577-83 (1971)
 - 15) G. M. Choi and H. L. Tuller, "Defect Structure and Electrical Properties of Single Crystal Ba_{0.03}Sr_{0.97}TiO₃" *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [4] 201-205 (1988)
 - 16) N. H. Chan, R. K. Sharma and D. M. Smyth, "Nonstoichiometry in SrTiO₃," *J. Electrochem. Soc.*, 128 [8] 1762-69 (1981)
 - 17) U. Balachandran and N. G. Eror, "Electrical Conductivity in Strontium Titanate," *J. Solid State Chem.*, 39, 351-59 (1982)
 - 18) N. G. Eror, and U. Balachandran "Electrical Conductivity in Strontium Titanate with Nonideal Cationic Ratio," *J. Solid State Chem.*, 42, 227-41 (1982)
 - 19) U. Balachandran, B. Odekik and N. G. Eror, "Electrical Conductivity in Calcium Titanate," *J. Solid State Chem.*, 41, 185-94 (1982)
 - 20) U. Balachandran and N. G. Eror, "Electrical Conductivity in Calcium Titanate with Excess CaO," *Mater. Sci. Engineer.*, 54, 221-228 (1982)
 - 21) N. G. Eror, and U. Balachandran "On the Defect Structure of Calcium Titanate with Nonideal Cationic Ratio," *J. Solid State Chem.*, 43, 196-203 (1982)
 - 22) H. Yamada and g. R. Miller, "Point Defects in Reduced Strontium Titanate," *J. Solid State Chem.*, 6 [1] 169-77 (1973)
 - 23) N. H. Chan, R. K. Sharma and D. M. Smyth, "Nonstoichiometry in Acceptor-Doped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 [3] 167-77 (1982)
 - 24) J. Daniels and K. H. Härdtl, "Defect Chemistry and Electrical Conductivity of Doped Barium Titanate; I, Electrical Conductivity at High Temperature of Donor-Doped Barium Titanate Ceramics," *Philips Res.Repts.*, 31, 489-504 (1976)
 - 25) S. R. Wite, "The Effect of Sr/Ti Ratio and Additives on the Microstructure and Electrical Conductivity of SrTiO₃," M. S. Thesis, Lehigh University, 1982
 - 26) N. H. Chan, and D. M. Smyth, "Non-stoichiometry in Donor-Doped BaTiO₃," *J.*

- Am. Ceram. Soc., 67 [4] 285-88 (1989)
- 27) M. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coatings Using the Same to Form a Capacitor," U.S. Pat. No.3330607, 1967
- 28) T. Maeda and M. Takata, "Detection and characterization of Trap Centers in ZnO Varistors by ICTS," Jpn. J. Ceram. Soc., 97 [10] 1219-24 (1989)
- 29) H. Okushi and Y. Tokumaru, "Isothermal Capacitance Transient spectroscopy for Determination of Deep Level Parameters," Jpn. J. Appl. Phys., 19 [6] L335-L338 (1980)