

티탄산바륨 나노 분말의 구조분석

김용일¹, 유권상^{2*}, 정재갑², 남승훈³

¹ 한국표준과학연구원 물질량표준부

² 한국표준과학연구원 전자기표준부

³ 한국표준과학연구원 환경안전계측센터

1. 서론

ABO₃형 페로스카이트 구조를 갖는 티탄산바륨(BaTiO₃)은 다층 커패시터(multi-layer capacitor; MLCC), 적외선 검파기(infrared detector), 서미스터(thermistor) 및 전기광학 장치(electro-optic device)에 사용되는 핵심 소재이다[1]. 티탄산바륨은 전이온도에 따라 삼방정계(rhombohedral), 사방정계(orthorhombic), 정방정계(tetragonal), 입방정계(cubic) 등 네 종류의 결정상을 가지며, 이 가운데 상온에서 안정된 정방상(tetragonal phase)으로 되어 있어야 강유전 특성을 가져 커패시터로써 사용할 수 있다. 그러나 티탄산바륨 결정자의 크기(crystallite size)가 감소하여 나노 크기로 되면, 120 °C 이상에서만 안정되고 커패시터로 사용할 수 없는 상유전 특성을 지닌 입방상(cubic phase)이 존재할 수 있다[2]. 이와 같이 티탄산바륨의 상변환(phase transformation)은 온도뿐만 아니라 결정자의 크기에 의존하게 되므로, 상온에서 안정된 상은 정방상이지만 결정자의 크기가 작아지면 정방상에서 입방상으로 전이가 일어나게 된다[3]. 따라서 나노 크기의 티탄산바륨 입자를 사용하여 MLCC를 제작하기 위해서는 상변환이 일어나는 임계크기(critical size)에서 티탄산바륨 분말의 구조에 대한 정량적인 정보가 매우 중요하다.

본 연구에서는 ¹³⁷Ba 원자핵의 요슬각도 자전 핵자기공명(magic angle spinning nuclear magnetic resonance; MAS NMR), Raman 분광법과 X-선 분말 회절 데이터를 이용한 Rietveld refinement로 나노 티탄산바륨 분말의 결정구조를 분석하였다.

2. 실험방법

시료준비는 출발물질(precursor)로 TiCl₄와 Ba(OH)₂를 사용하여 150 °C에서 수열합성법(hydrothermal process)으로 제조하였다. 티탄산바륨의 입자형태와 크기는 TEM으로 관측하였고, phase identification을 위해 Nd-YAG 레이저에서 여기된 1064 nm 선원(line source)을 갖는 Raman 분광기를 사용하였다. ¹³⁷Ba의 MAS NMR 측정을 위해 Larmor 주파수가 69,699 MHz(외부 자기장 B₀ = 14.1 T)인 NMR 분광기(Varian, UnityNOVA 600)를 사용하였다. 자전속도는 14 kHz ± 3 Hz였고, π/2 펄스의 폭은 1.5 μs이었으며 repetition delay 시간은 0.1 s이었다. X-선 소스로 Copper를 이용한 X-선 회절데이터는 2θ를 0.01 °씩 산란각 15° ~ 130°에서 측정하였고, 결정구조 정밀화를 위하여 General Structure Analysis System(GSAS) 프로그램을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1과 같이 TEM을 이용하여 티탄산바륨의 형태와 입자크기를 관찰하였는데, 티탄산바륨의 입자는 거의 구형으로 되어 있으며, 입자의 크기는 약 100 nm임을 알 수 있다. 그림 2는 평균입자의 크기가 100 nm인 티탄산바륨의 Raman spectrum을 보이고 있으며, 120 °C 이상에서 안정한 상인 입방상이 상온임에도 불구하고 존재하고 있다는 것을 알 수 있다. 그림 3은 티탄산바륨의 입자의 크기가 400 nm일 때 상온에서 안정한 정방상이 100%인 시료와 수열합성으로 만든 100 nm 시료에 대해 측정된 ¹³⁷Ba 원자핵의 MAS NMR 신호이다. Raman 결과에서와 같이 입방상과 정방상이 존재함을 알 수 있습니다. 그림 4는 두 상이 섞여있는 시료에서 측정된 Rietveld refinement 패턴을 보이고 있다. X-선 데이터와 GSAS 프로그램을 이용하여 결정구조 정밀화를 한 결과 약 100 nm 입경을 지니고 있는 티탄산바륨은 입방상과 정방상으로 이루어져 있으며 그 양을 80:20으로 구성되어 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 티탄산바륨의 입방상의 격자상수는 a(=b=c) = 4.01771 Å이고, 정방상의 격자상수 a(=b) = 3.99710 Å, c = 4.03096 Å이며, 원자위치와 thermal factor도 구하였다.

4. 결론

수열합성으로 제조한 티탄산바륨의 입자형태는 구형이고, 평균입경은 약 100 nm이다. 입경이 약 400 nm인 시료는 정방상으로 구성되어 있고, 약 100 nm인 시료는 입방상과 정방상으로 구성되어 있

었으며, 두 상의 양은 80:20이었다. 입방상의 격자상수는 $a (= b = c) = 4.01771 \text{ \AA}$ 이고, 정방상의 격자 상수 $a (= b) = 3.99710 \text{ \AA}$, $c = 4.03096 \text{ \AA}$ 이었다.

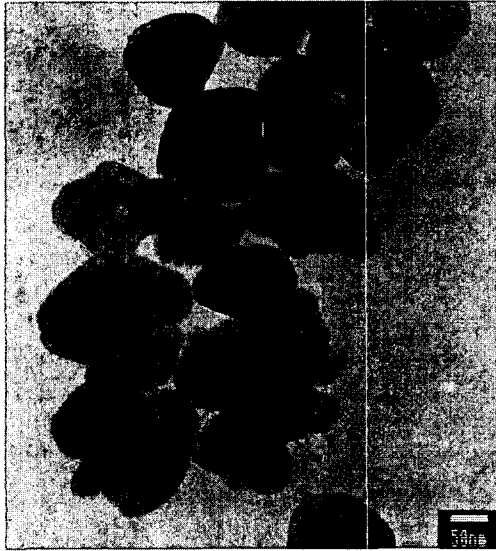


Fig.1. TEM micrographs of nano BaTiO₃ powder.

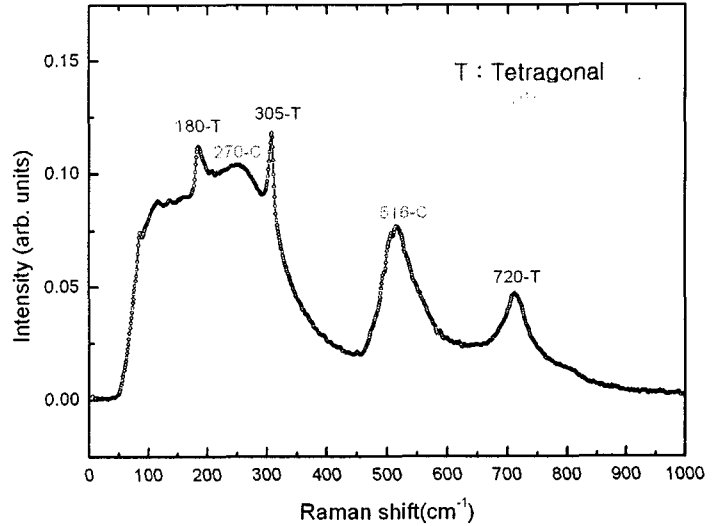


Fig.2. The Raman spectra of hydrothermal synthesized BaTiO₃ powder at room temperature.

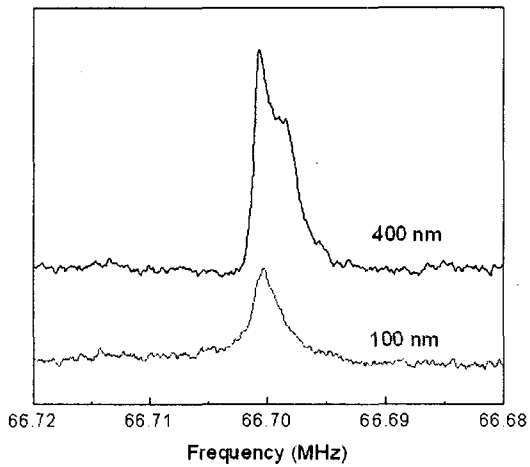


Fig.3. The ¹³⁷Ba MAS NMR spectra for the BaTiO₃ powder with only tetragonal phase (a) and the hydrothermal synthesized BaTiO₃ powder (b), respectively.

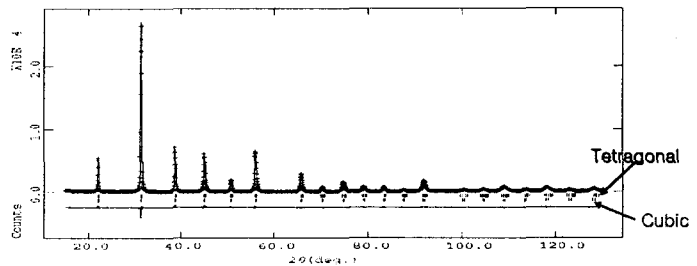


Fig.4. The structural refinement patterns of BaTiO₃ using X-ray powder diffraction data for a mixture of tetragonal and cubic phases. Plus (+) marks represent the observed intensities, and the solid line is calculated ones. A difference (obs. cal.) plot is shown beneath. Tick marks above the difference data indicate the reflection position. The upper and lower tick marks above the difference data indicate the reflection position for tetragonal and cubic phases, respectively.

이 연구는 나노메카트로닉스 기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

- [1] G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, *J. Appl. Phys.*, **58**(4), 1619 (1985).
- [2] K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1155 (1989).
- [3] T. Yamamoto, K. Urabe, and H. Banno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4272 (1993).