

균일침전법으로 제조된 란타이 혼입된 BaTiO₃의 전기적 특성

허우영, 류경열, 김승원*, 이 철

한양대학교 자연과학연구소, 자연과학대학 화학과, 서울, 133-791

*여수대학교 화학공학과, 여수, 550-749

(1999년 7월 21일 접수)

Electrical properties of La-doped BaTiO₃ synthesized by homogeneous precipitation

Woo Young Huh, Kyoung Youl Ryu, Seung Won Kim* and Chul Lee

Research Institute for Natural Science and Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Chemical Engineering, Yosu 550-749, Korea

(Received July 21, 1999)

요 약 La가 혼입된 BaTiO₃를 균일침전법으로 제조하여 La의 혼입량 및 입자의 크기 변화에 따른 전기적 특성을 관찰하였다. 온도변화에 따른 저항을 측정한 결과 란타의 농도가 0.6 mol%일 때 그리고 입자의 크기가 1.0 μm으로 작을 때 가장 큰 PTCR 효과를 나타내었다. 상전이온도(T_c) 이상에서 온도와 $1/\epsilon_m(T)$ 의 관계를 나타낸 도시에 의하면 유전상수의 변화가 Curie-Weiss 법칙에 잘 따름을 알 수 있었다. 측정한 비저항과 유전상수로부터 계산한 전위장벽의 높이도 란타의 농도가 0.6 mol%일 때 입자의 크기가 1.0 μm으로 작을 때 가장 큰 전위장벽을 나타내었다.

Abstract La-doped BaTiO₃ ceramics were prepared from BaTiO(C₂O₄)₂ · xH₂O(BTO), which was synthesized by homogeneous precipitation using dimethyl oxalate. The electrical properties of La-doped BaTiO₃ were investigated with variation of La-contents and particle size. It was found that a large PTCR (positive temperature coefficient of resistivity) effect was appeared in the conditions at the 0.6 mol% of La-content and at small particle size of BTO as 1.0 μm. The plot of temperature vs. $1/\epsilon_m(T)$ above Curie temperature (T_c) was agreed with Curie-Weiss law. The potential barrier calculated from measured resistance and capacitance of specimen, also gave higher value at small particle size of BTO as 1.0 μm and at La-content of 0.6 mol%.

1. 서 론

최근 큰 발전을 보이고 있는 반도체 세라믹스 소자는 thermistor, varistor, solar cell, light emitting diode 등에 널리 사용되고 있다[1]. BaTiO₃는 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지며 상온에서는 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 비저항을 가지나 Ba 자리에 La 등을 극미량 혼입하면 상온에서의 비저항이 $10 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 낮아지며 상전이온도(Curie temperature, T_c) 부근에서 비저항이 급격히 증가하는 정온도저항계수(positive temperature coefficient of resistivity, PTCR) 효과를 나타낸다[2, 3]. 이와 같은 비저항의 이상증가 현상은 1955년 Haayman[4] 등에 의해서 발견된 이래 오늘날까지 많은 연구의 대상이 되고 있다. PTCR 효과는 Heywang[5]이 입계(grain boundary)

의 표면상태에 의해 발생하는 전위장벽층(potential barrier)으로 설명한 이후로 Jonker 등에 의해 여러 수정된 이론들이 발표되었다[6, 7].

지금까지는 주계(donor)나 받계(acceptor)의 혼입 유무에 따른 BaTiO₃계 세라믹의 전위장벽층의 높이 변화를 나타냄으로써 반도체성의 여부를 확인하는 연구에 한정되어 왔다. 본 연구에서는 dimethyl oxalate를 침전제로 사용한 균일침전법으로 입자의 크기가 다른 La이 혼입된 BaTiO(C₂O₄)₂ · xH₂O(BTO)를 합성하고 이를 하소하여 La이 혼입된 BaTiO₃를 제조하였다. 각기 다른 입자크기를 가진 La이 혼입된 BaTiO₃의 저항 및 정전용량을 측정하여 Heywang model에 따른 전위장벽의 높이를 도시함으로써 La 혼입량과 입자크기의 변화에 따른 PTCR 효과와 전위장벽의 높이와의 상관관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험

BaCl₂(99%, Katayama)를 증류수에 녹인 다음 0.2 M 이 되도록 하여 Ba²⁺ 이온의 저장용액을 만들었다. 반도체성을 부여하기 위하여 LaCl₃(99%, Aldrich)를 증류수에 녹인 다음 0.01 M이 되도록 하여 La³⁺ 이온의 저장용액을 만들었다. Ti⁴⁺ 이온의 저장용액은 TiCl₄(EP, Yakuri) 약 160 ml를 차가운 증류수에 강하게 저으면서 서서히 가하여 준 다음 1로 희석하여 제조하였으며 정확한 티탄의 함량은 수산화침전법에 의한 무게분석법으로 결정하였다. 균일침전을 위한 침전제로는 dimethyl oxalate(DMO, EP, Katayama)를 사용하였다.

1.0, 1.5 및 3.0 μm의 크기를 가진 BTO 입자의 제조에 관해서는 전보[8, 9]에 상세히 기술한 바 있으며 간략하게 설명하면 다음과 같다. 적정량의 양이온 저장용액과 지지음이온인 염산이온의 짝산인 염산을 증류수와 함께 전체량이 200 ml 보다 적게 되도록 혼합하였다. 여기에 일정량의 DMO를 가하여 녹인 다음 최종적으로 소량의 증류수를 가하여 그 부피가 200 ml가 되게 하였다. 이때 Ba²⁺ 및 Ti⁴⁺의 초기농도 ([Ba²⁺]₀+[Ti⁴⁺]₀)가 0.04 M이었으며 양이온에 대한 침전제인 DMO의 초기 농도는 [DMO]₀/([Ba²⁺]₀+[Ti⁴⁺]₀)가 6이 되도록 하였다. 숙성시간을 2시간으로 고정시켜서 비커 바닥에 축적된 침전물을 분리회수하여 3.0 μm BTO를 제조하였다. 1.5 μm 크기의 BTO는 Hydroxy propyl cellulose(HPC, average molecular weight = 100,000, Aldrich)를 분산제로 사용하여 제조하였으며, 1.0 μm 크기의 BTO는 물-에탄올 혼합용매를 사용하여 제조하였다. 또 La의 혼입량은 0.2~0.8 mole%가 되도록 조절하여 첨가함으로써 La이 혼입된 1.0 μm의 BTO를 제조하였다. 각 조건에서 합성된 BTO 침전물을 증류수와 에탄올로 각각 2번씩 씻은 후 침전물을 80°C에서 10시간 건조하여 BTO 분말을 얻었다. BTO 분말은 에탄올 용매에서 sonicator로 1시간 분산시킨 후 그 현탁액을 건조시켜 주사전자현미경(JEOL JSM-5800LV)에 의하여 입자의 크기를 관찰하였다. 또 BaTiO₃는 BTO 분말을 900°C에서 하소시켜 제조하였으며 같은 방법으로 입자의 크기를 관찰하였다. BaTiO₃ 분말의 결정상은 Ni-filter로 단색화된 Cu Kα 선의 X-선회절분석장치(Rigaku RAD-C 4037 A1)를 이용하여 측정하였다. BaTiO₃의 조성은 BaTiO₃를 진한 황산에 녹인 다음 Ba²⁺의 양은 황산 바륨에 의한 무게분석법으로, Ti⁴⁺의 양은 UV 분광분석계(HP8452)를 이용한 비색분석법으로 결정하였다[10]. 본 연구에서는 Ba/Ti가 0.996~1.004 범위를 가진 시료를 사용하였다.

최초 합성된 분말이 단일크기의 구형입자이기 때문에 ball mill을 하지 않고 입자크기 별로 합성된 BaTiO₃ 및 La의 양을 변화시켜 혼입한 BaTiO₃ 분말로 직경 10 mm,

두께 2 mm인 시편을 제조하여 백금 판 위에 올려놓고 전기로에 넣은 다음 공기분위기로 1350°C에서 1시간 유지시켜 소결하였다. 소결한 시편은 SnCl₂, PdCl₂ 및 NiSO₄ 수용액을 이용하여 Ni 도금을 하고 400°C에서 약 10분간 열처리한 후 리드선을 부착하여 온도 변화에 따른 정전용량 및 저항을 LCR meter(ADEX AX-221)와 digital multimeter(FLUKE-45)로 측정하였다. 측정을 끝낸 시편은 SiC 연마지(#400, #800, #1200, #2000)와 알루미늄 연마분(φ 1 μm)으로 단계적으로 연마한 후 H₂O₂, HF, HCl 및 H₂O의 혼합 에칭액으로 화학적 에칭과정을 거쳐 광학현미경(Nikon Optiport-2 EFD)으로 입계구조를 관찰하였다. 이때 결정입(grain)의 평균크기는 단면분석법으로 측정하였다[11].

3. 결과 및 고찰

BTO로부터 BaTiO₃를 제조할 경우 하소 온도에 따라 BaTiO₃는 다른 결정구조를 가지고 있다[12]. 즉 미세 입자의 BTO는 하소 온도가 약 1000°C 이하에서는 정방(tetragonal) 구조를 가지며, 1000°C 이상에서는 결정의 크기가 증가하면서 입방(cubic) 구조를 갖는다고 알려져 있다. 이런 영향을 배제하기 위하여 본 연구에서는 하소 온도를 900°C로 고정하였다. 각기 다른 크기를 가진 BTO, 이들 BTO로 제조된 BaTiO₃ 및 BaTiO₃로 소결한 소결 시편의 형상을 Fig. 1에 함께 나타내었다. 초기에 제조된 BTO의 입자가 작을수록 BaTiO₃ 분말의 입자도 작았으며 거의 같은 크기를 유지하였다. BTO로부터 제조된 BaTiO₃ 분말의 격자상수를 Cohen's method[13]를 이용하여 측정하였으며 이를 Table 1에 나타내었다. BTO 입자의 크기가 작아질수록 BaTiO₃ 분말의 결정 구조가 입방구조(pseudo-cubic)로 바뀔 수 있다. Cubic에서 tetragonal로 결정구조가 바뀌는 임계 크기는 1.0 μm 이하이나[14, 15], 균일침전법으로는 1.0 μm 이하의 분말을 제조할 수 없어서 정확한 값은 측정할 수 없었으며 작은 입자가 cubic 상으로 안정화되는 것은 표면에너지 효과 때문인 것으로 생각된다. 즉 입자가 작을수록 비표면적이 크고 이로 인해 큰 표면에너지를 갖게 된다. cubic 상에서 tetragonal 상으로 전이하는 과정의 전이엔탈피는 작은 입자가 큰 입자에 비해 작게 나타나며 이로 인해 표면에너지의 손실이 작으며 cubic 상을 안정화시키게 되는 것이다[16].

1350°C에서 1시간 소결한 경우 결정입의 비정상적인 성장은 관찰되지 않았고 이론밀도의 97%까지 소결이 이루어졌기 때문에 BaTiO₃ 분말의 크기에 따른 결정입의 형상을 이 조건에서 관찰하였다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 BTO 및 BaTiO₃ 분말의 입자 크기가 적을수록 단면분석

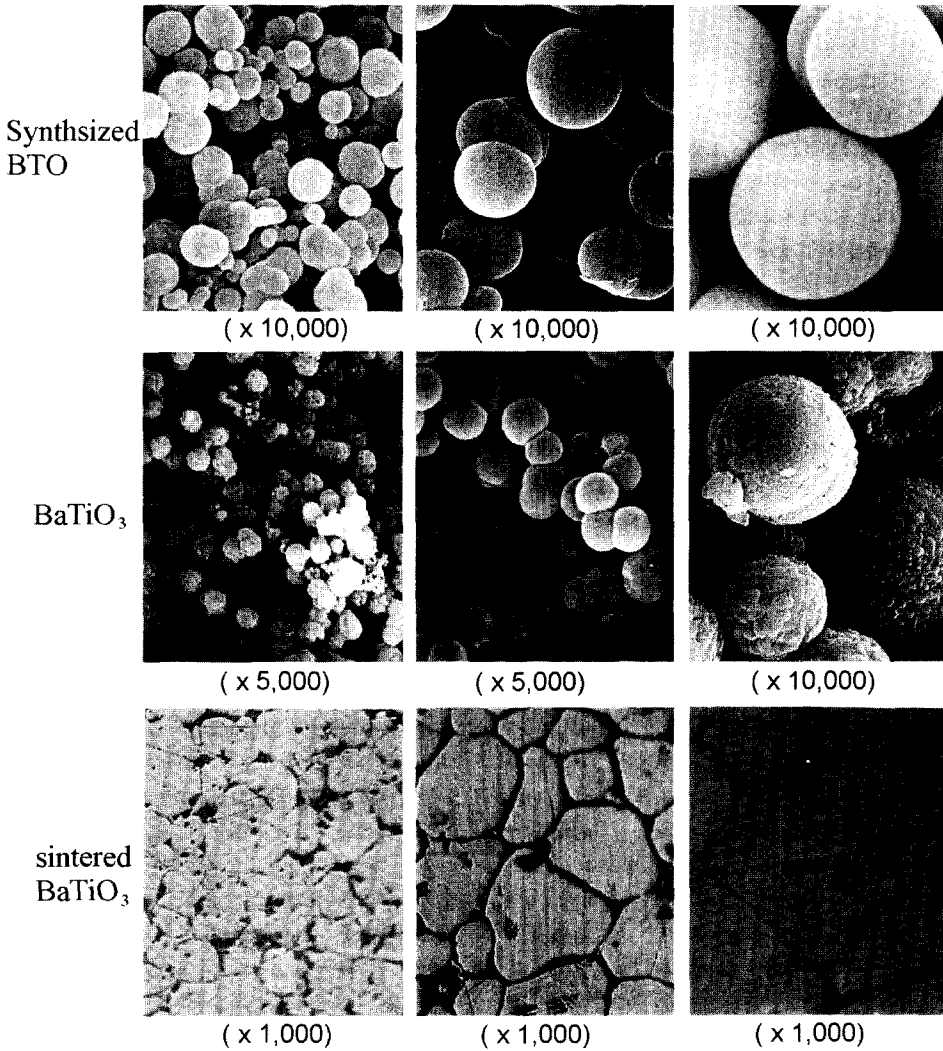


Fig. 1. Morphologies of (a) synthesized BTO, (b) BaTiO₃ calcined from BTO and (c) grain of sintered specimens.

Table 1
Lattice constant and crystal structure of BaTiO₃ prepared from the various particle size of BTO

Particle size of BTO (μm)	Lattice constant (nm) c/a			Crystal structure
	a	c		
1.0	0.4009	0.4013	1.001	pseudo-cubic
1.5	0.3992	0.4033	1.010	tetragonal
3.0	0.3981	0.4045	1.016	tetragonal

Table 2
Relative sintered density and grain size of BaTiO₃ prepared from the various particle size of BTO

Particle size (μm)	Relative sintered density (%)	Grain size (μm)
1.0	96.9	10.1
1.5	95.4	22.7
3.0	92.1	37.2

범으로 구한 결정입의 평균 크기는 감소하는 경향을 나타내었으나, 소결밀도는 Table 2에 나타난 바와 같이 증가하였다. 같은 크기의 분말로 제조한 BaTiO₃ 소결 시편의 소결밀도는 소결온도와 소결시간에 따라 증가하며 결정입의

크기가 증가하는 것이 일반적이다. 이에 반해 본 연구의 결과는 결정입의 크기가 작을수록 소결밀도가 커서 일반적인 경향과는 반대되는 현상을 나타낸다. 이는 작은 입자일수록 소결이 잘 이루어졌으며 초기입자의 크기에 따른 효과라고 생각되나 지속적인 연구가 요구되는 부분이다.

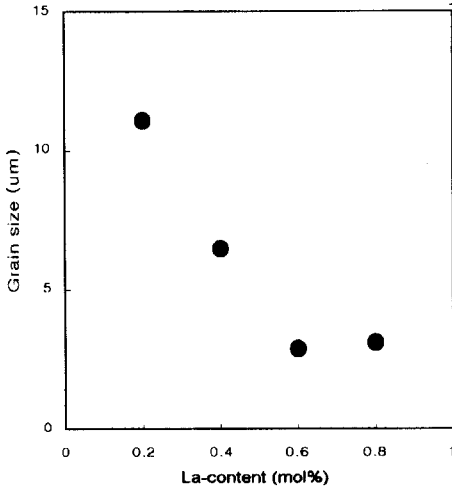


Fig. 2. Grain size of La-doped BaTiO₃ with variation of La contents.

Table 3
Grain size of La-doped BaTiO₃ having the various particle size of BTO

Particle size (μm)	Grain size (μm)	
	La-content (mol%)	
	0.6	0.8
1.0	2.9	3.2
1.5	4.1	4.5
3.0	5.7	6.1

BTO의 입자 크기 및 1.0 μm의 크기를 가진 BTO에 La의 혼입량에 따른 결정입의 크기를 측정된 결과를 Fig. 2 및 Table 3에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 La의 혼입량이 0.6 mol%까지는 결정입의 크기는 감소하였는데 이는 희토류 원소의 첨가가 결정입의 성장을 억제하여 혼입량이 많아질수록 결정입 크기가 점차 감소한다는 결과와 일치함을 알 수 있었다[17]. 특히 La의 혼입량이 0.6 및 0.8 mol%일 때 BTO의 입자의 크기에 따른 결정입의 크기를 측정된 결과 Table 3과 같이 초기 제조된 BTO 입자의 크기가 클수록 소결된 시편의 결정입 크기는 증가하는 경향을 보였다.

Figs. 3와 4는 La의 혼입량과 BTO의 입자 크기에 따라 제조된 시편의 온도 변화에 따른 비저항의 변화를 도시한 것이다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 La의 혼입량이 0.6 mol%일 때 가장 큰 PTCR 효과를 나타내었고, La의 혼입량이 0.6 mol%까지 증가할수록 상온 저항이 낮아지고 동시에 ρ_{max}/ρ_{min}의 비율이 증가함을 알 수 있었다. 또 Fig. 4에서는 BTO나 BaTiO₃ 분말의 크기가 1.0 μm일 때 상

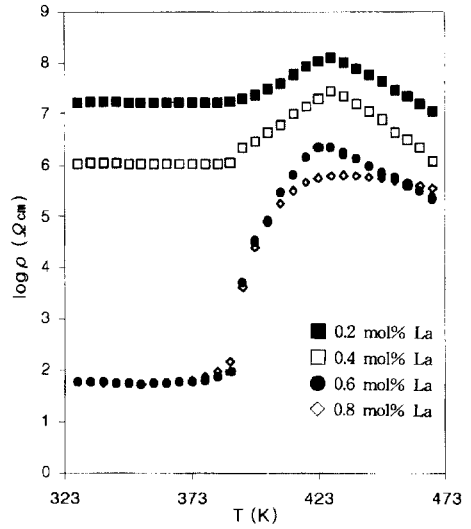


Fig. 3. Temperature dependence of resistivity for La-doped BaTiO₃ with variation of La contents.

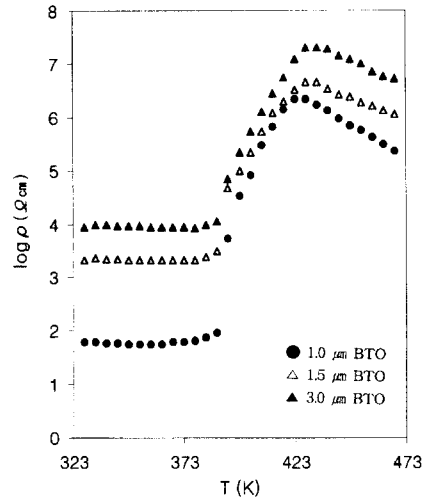


Fig. 4. Temperature dependence of resistivity for 0.6 mol% La-doped BaTiO₃ with variation of particle size of BTO.

온저항이 가장 낮았으며, ρ_{max}/ρ_{min}의 비가 증가하고 PTCR 효과도 증가함을 알 수 있었다. 이는 소결 후 결정입의 크기가 작으므로 인해 입계(grain boundary)가 상대적으로 증가하게 되며 보다 큰 PTCR 효과를 가지게 된 것이다.

Table 4에 나타낸 바와 같이 BTO 입자의 크기가 1.0 μm이면서 La의 혼입량이 0.2, 0.4 및 0.6 mol%인 시료와, La의 혼입량이 0.6 mol%이면서 BTO 입자의 크기가 1.0, 1.5 및 3.0 μm인 시료로 제조한 소결 시편의 유전상수를 온도 변화에 따라 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 유전상수의 피크가 393 K 부근에서 나타났으며 이는 BaTiO₃의

Table 4
Denotation of La-doped BaTiO₃ having the various La-content and particle size of BTO

Sample number	Symbol	La content (mol%)	Particle size (μm)
1	■	0.2	1.0
2	□	0.4	1.0
3	●	0.6	1.0
4	△	0.6	1.5
5	▲	0.6	3.0

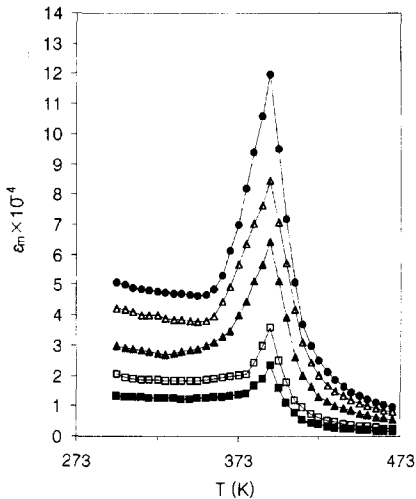


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant for La-doped BaTiO₃ with variation of La contents and particle size of BTO. Denotation for the samples is listed in Table 4.

상전이 온도(T_c)와 일치하였다. 일반적으로 주제가 혼입된 BaTiO₃의 유전 상수 $\epsilon_m(T)$ 은 상전이 온도(T_c) 이상에서 식(1)과 같은 Curie-Weiss 법칙을 따른다.

$$\epsilon_m(T) = C/(T-T_c) \quad (1)$$

T_c 이상에서는 온도가 상승함에 따라 자발 분극에 의해 생성된 쌍극자가 존재하지 않거나 무질서하게 존재하게 되므로 유전 상수가 급격히 감소하게 되는 것이다.

Heywang과 Jonker의 이론에 따르면 입계의 표면상태가 전자를 포획하여 전위장벽층을 이루고 이 전위장벽은 T_c 이하에서는 강유전상상의 자발분극에 의해 생기는 전하에 의하여 보상되기 때문에 전도성을 지니게 된다. 그러나 T_c 이상에서는 강유전상인 정방정계에서 입방정계로의 전이에 의해 분극현상이 사라지므로 높은 전위장벽으로 인하여 저항이 높아지게 된다. 이때 전위장벽의 높이는 식(2)과 같이 나타낼 수 있다[5, 6, 18].

$$e\Phi = e^2 n_s(T) d / 8\epsilon_0 \epsilon_m(T) \quad (2)$$

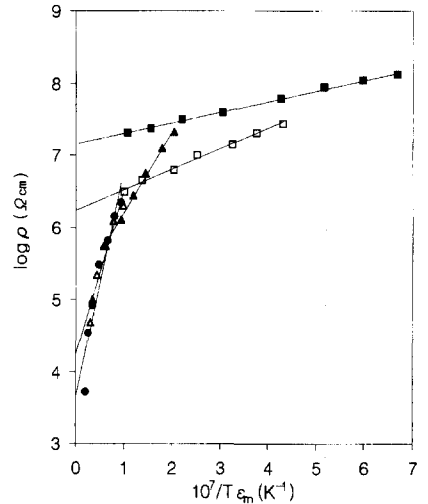


Fig. 6. The $\log \rho$ vs. $1/T\epsilon_m$ for La-doped BaTiO₃ with variation of La contents and particle size of BTO. Denotation for the samples is listed in Table 4.

비저항 ρ 가 전위장벽을 넘어가는 여기과정(activation process)에서 비롯된다고 가정하면 비저항 ρ 는 식(3)으로 나타낼 수 있다.

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(e\Phi/kT) \quad (3)$$

여기서 e 는 전자의 전하량이고, n_s 는 표면 반계의 밀도, ϵ_0 는 진공상태에서의 유전율, $\epsilon_m(T)$ 은 유전상수, d 는 결정 입(grain)의 평균 크기, k 는 Boltzmann 상수, T 는 절대 온도이며 ρ_0 는 상수이다. Heywang 모델에 따른 T_c 이상에서의 저항 증가 현상은 입계층에 생긴 전위장벽의 높이가 증가하기 때문으로써 전위장벽의 높이와 비저항과의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(e^2 n_s(T) d / 8kT\epsilon_0 \epsilon_m(T)) \quad (4)$$

이를 간단히 표시하면

$$\log[\rho(T)] = \log\rho_0 + G/T\epsilon_m(T) \quad (5)$$

으로 나타낼 수 있고 여기서 G 는 상수으로써 다음과 같다.

$$G = e^2 n_s(T) d / 8k\epsilon_0 \quad (6)$$

식(5)에서 $\log[\rho(T)]$ 와 $1/T\epsilon_m(T)$ 의 함수 관계를 Arrhenius 도식으로 나타낸 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 모두 직선 관계를 나타내어 입계에서의 자발분극의 생성 및 소멸로 비저항 및 유전상수를 설명하는 Heywang 모델이 적용됨을 알 수 있었다. Fig. 7의 $\log \rho$ 를 외삽하여 계산한 ρ 는 Fig. 3 및 4에서 측정된 상온 비저항 값과 일치함을 확인하였다.

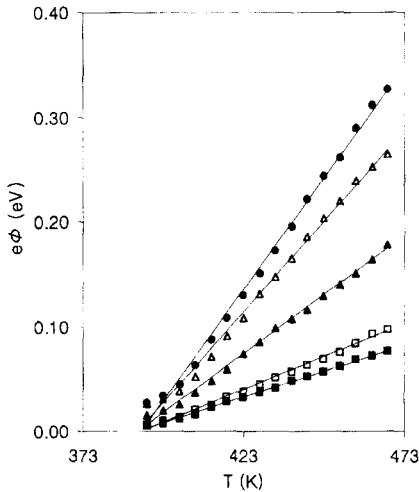


Fig. 7. Potential barrier height vs. temperature for La-doped BaTiO₃ with variation of La contents and particle size of BTO. Denotation for the samples is listed in Table 4.

식(2)와 식(6)으로부터 전위장벽의 높이 $e\Phi$ 를 식(5)에서 구한 G 값을 이용하여 구할 수 있다.

$$e\Phi = kG/\epsilon_m(T) \tag{7}$$

Table 4에 나타낸 시료에 대하여 La의 혼입량 변화 및 BTO 입자의 크기에 따른 전위장벽의 높이를 Fig. 7에 나타내었다. La 첨가량이 증가할수록 전위장벽의 높이가 커짐을 알 수 있는데 이는 결정입이 작을수록 입계의 면적이 커지며 이로인해 큰 PTCR 효과를 가지게 된 것과 같다. 이 결과는 온도와 비저항과의 관계를 나타낸 Fig. 4의 결과와 일치한다. BTO 입자의 크기가 1.0 μm 이며 La의 혼입량이 0.6 mol%일 때 가장 큰 전위장벽을 가지며 이로인해 PTCR 효과가 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

La이 혼입된 BaTiO₃를 균일침전법으로 제조하여 La의 혼입량 및 입자의 크기 변화에 따른 전기적 특성을 관찰하였다. 온도변화에 따른 저항을 측정된 결과 란타의 농도가 0.6 mol%일 때 그리고 입자의 크기가 1.0 μm 으로 작을

때 가장 큰 PTCR 효과를 나타내었다. 상전이온도(T_D) 이상에서 온도와 $1/\epsilon_m(T)$ 의 관계를 도식한 결과 유전상수의 변화가 Curie-Weiss 법칙에 잘 따름을 알 수 있었다. 측정된 비저항과 유전상수로부터 계산한 전위장벽의 높이도 란타의 농도가 0.6 mol%일 때 그리고 입자의 크기가 1.0 μm 으로 작을 때 가장 큰 전위장벽을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은(1998)년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

- [1] M. McQuarrie, Am Ceram. Soc. Bull. 34 (1955) 169.
- [2] O. Saburi, J. Am. Ceram. Soc. 44 (1961) 54.
- [3] G.V. Lewis, C.R.A. Cathlow and R.E.W. Casselton, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 555.
- [4] P.W. Haayman, R.W. Dam and H.A. Klasens, German Pat. 929,350 (1955) June 23.
- [5] W. Heywang, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 484.
- [6] G.H. Jonker, Solid-State Electron. 6 (1964) 895.
- [7] J. Illingworth, H.M. Al-Allak, A.W. Brinkman and J. Woods, J. Appl. Phys. 67 (1990) 2088.
- [8] C. Min, S. Kim and C. Lee, Bull. Kor. Chem. Soc. 18 (1997) 600.
- [9] C. Min and C. Lee, Anal. Sci. and Tech. 10 (1997) 203.
- [10] N.H. Furman, Standard Methods of Chemical Analysis (van Nostrand, Princeton, 1962) p. 1107.
- [11] L.H. Van Vlack, Elements of Materials Science and Engineering (Addison-Wesley, New York, 1989) p. 217.
- [12] F.S. Yen and Y.H. Chang, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 3422.
- [13] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction (Adison-Wesley, Reading, MA, 1978) p. 363.
- [14] B.D. Begg, E.R. Vance and J. Nowotny, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 3186.
- [15] B.W. Lee and K.H. Auh, J. Mater. Res. 10 (1995) 1418.
- [16] H.I. Hsiang and F.S. Yen, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1053.
- [17] L.A. Xue, Y. Chen and R.J. Brook, J. Mater. Sci. Lett. 7 (1988) 1163.
- [18] W. Heywang, Solid-State Electron. 3 (1961) 51.