

## Microstructure and dielectric properties in the $\text{La}_2\text{O}_3$ -doped $\text{BaTiO}_3$ system

Woo-Jin Choi and Kyoung-Seok Moon<sup>†</sup>

School of Materials Science & Engineering, Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received May 14, 2020)

(Revised May 25, 2020)

(Accepted June 1, 2020)

**Abstract** The effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  addition on the crystalline phase, microstructure, and dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  has been studied as a function of the amounts of  $\text{La}_2\text{O}_3$ . 0.3 mol%  $\text{TiO}_2$ -excess  $\text{BaTiO}_3$  powder was synthesized by solid-state reaction, and then the powder compacts with various amounts of  $\text{La}_2\text{O}_3$  were sintered at 1250°C for 2 hours. Room temperature XRD showed changes in the lattice parameters and a decrease of tetragonality ( $c/a$ ) as the amounts of  $\text{La}_2\text{O}_3$  increased. It can be explained that the phase transition from tetragonal to cubic phase occurred because  $\text{La}^{3+}$  replaced  $\text{Ba}^{2+}$  site, which increased the instability of the tetragonal phase. As  $\text{La}_2\text{O}_3$  was added over 0.1 mol%, the critical driving force for growth ( $\Delta g_c$ ) increased over maximum driving force ( $\Delta g_{\text{max}}$ ). As the result, the grain size decreased with  $\text{La}_2\text{O}_3$  addition. Dielectric constant decreased as the amounts of  $\text{La}_2\text{O}_3$  increased, which was analyzed with crystal structure and microstructure.

**Key words**  $\text{BaTiO}_3$ , Dielectric, Microstructure, Crystal structure, Grain growth

## $\text{La}_2\text{O}_3$ 첨가에 따른 $\text{BaTiO}_3$ 의 미세구조 및 유전특성

최우진, 문경석<sup>†</sup>

경상대학교 나노·신소재공학부, 진주, 52828

(2020년 5월 14일 접수)

(2020년 5월 25일 심사완료)

(2020년 6월 1일 게재확정)

**요약**  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 결정상 및 미세구조 변화와 유전특성과의 상관관계에 대해 연구하였다. 고상반응법을 이용하여 합성된 0.3 mol%  $\text{TiO}_2$  과잉  $\text{BaTiO}_3$  분말에 대해  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량을 다르게 첨가하여 1250°C에서 2시간 동안 소결되었다. 상온에서 측정된 XRD는  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가함에 따라 lattice parameter가 변화하였고, 정방정비가 감소하였다. 이는  $\text{La}^{3+}$ 가  $\text{Ba}^{2+}$  자리에 치환되어 정방정상의 불안정성을 높여 입방정상으로 상전이 된 것으로 설명할 수 있다.  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가할 때, 임계입자성장구동력( $\Delta g_c$ )이 최대 입자성장구동력 ( $\Delta g_{\text{max}}$ )보다 높아져, 입자크기와 밀도가 감소하였다. 유전상수는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 증가함에 따라 감소하였는데, 이를 결정상 및 미세구조의 변화에 대한 효과로 분석하였다.

### 1. 서론

$\text{BaTiO}_3$ 는 페로브스카이트 (perovskite) 구조로 상온에서 정방정상일 때 강유전성을 가지는 것으로 알려져 있다 [1-4]. 페로브스카이트 구조는 일반적으로  $\text{ABO}_3$ 의 화학적 조성을 가진다[5]. A 자리에는 2가 금속 원소, B 자리에는 4가 금속 원소로 구성되고, A 자리와 B 자리에 존재하는 2가, 4가 금속 원소는 산소와 각각 12 배위, 6 배

위로 결정구조를 형성하고, A 자리 2가 금속 원소는 B 자리 4가 금속 원소에 비해 상대적으로 큰 이온 반경을 가진다[5]. 이때 일반적으로 A, B-site로의 치환은 donor/acceptor 원소의 이온 반경에 의해 결정되고, 상대적으로 큰 이온 반경을 가지는 원소는 A 자리, 작은 이온 반경을 가지는 원소는 B 자리로 치환된다[6].

$\text{BaTiO}_3$ 는 산화물로 보통  $10^{12} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$  이상의 비저항을 가지는데,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  이온 보다 각각의 자리에 원자가 전자가 많은  $\text{A}^{3+}$ ,  $\text{B}^{5+}$  donor 원소를 첨가를 통하여  $10^2 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$  이하의 비저항을 가지는 n-type 반도체로 전기적 특성을 변환시킬 수 있다고 알려져 있다[7,8]. Donor

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: ksky.moon@gnu.ac.kr

원소가 첨가된 BaTiO<sub>3</sub>는 정방정상에서 입방정상으로 상전이 되는 Curie transition 온도인 125°C 부근에서 비저항이 10<sup>6</sup>~10<sup>7</sup> 배만큼 커지는 전기적 특성을 가지는데, 이러한 현상을 PTCR(Positive Temperature Coefficient Resistivity)효과라고 한다[7,8]. Donor 원소가 첨가된 BaTiO<sub>3</sub>의 입계는 양이온 공공, 산소 흡착 등으로 인해 acceptor 상태가 되고, 입자 내부는 donor 원소에 의해 donor 상태가 되어 입계와 입자 내부는 다른 전기적 특성을 가지게 된다[9,10]. 입계의 acceptor 상태는 입자 내부의 전자를 끌어당겨 depletion layer를 형성하고, 전자는 입계에 포착되게 된다[9,10]. 온도가 증가함에 따라 포착된 전자의 에너지와 potential barrier가 증가하게 되고, 포착된 전자의 에너지가 Fermi level에 도달하는 온도에선 포착된 전자가 conduction band로 이동하여 potential barrier와 비저항의 증가를 억제하기 때문에 전기 전도성을 높일 수 있다[9]. 하지만 온도가 curie 점 이상으로 증가하게 되면 상전이에 의해 BaTiO<sub>3</sub>의 유전상수가 낮아지게 되고, 이로 인해 potential barrier가 증가하여 비저항이 급격하게 증가하게 된다[8-10]. 이 원리를 이용하여 회로의 전류가 일정값 이상으로 증가하는 것을 방지하거나, 회로의 온도를 감지하는 센서인 열가변저항기(Thermister)에 활용될 수 있다[11]. 열가변저항기로 활용되기 위해서는 상온에서 절연체인 BaTiO<sub>3</sub>를 100 ohm·cm 이하의 비저항을 가지는 반도체로 전기적 특성의 제어가 필요하다[12].

La<sup>3+</sup> 첨가에 따른 BaTiO<sub>3</sub>의 유전특성 변화에 대한 연구에 따르면, La<sup>3+</sup>의 이온 반경은 1.15 Å로, 1.35 Å의 이온 반경을 가지는 Ba<sup>2+</sup>가 존재하는 A 자리에 치환되고, 0.68 Å를 가지는 Ti<sup>4+</sup> 보다 큰 이온 반경을 가지기 때문에 Ti<sup>4+</sup>가 존재하는 B 자리에 치환되기 어렵다[13]. 이온 반경이 상대적으로 작은 La<sup>3+</sup>의 A 자리로의 치환은 BaTiO<sub>3</sub>의 정방정상의 불안정성을 높이고, Ti<sup>4+</sup> 공공을 생성하여 Ti-O-Ti 결합 파괴를 통해 상전이 온도가 낮아진다[13]. 따라서 La<sup>3+</sup> 첨가량이 높아짐에 따라 상전이 온도가 낮아지는 거동을 보인다고 보고하였다[13].

BaTiO<sub>3</sub>는 입자 평균 크기에 따라 유전상수가 변하는 특성을 가지는데 이를 “size effect”라고 한다[14-19]. 입자 평균 크기가 작아질수록 domain width가 줄어들게 되고, 이에 따라 domain의 밀도가 증가하여 유전상수가 증가하게 된다[16,19]. 하지만 입자 평균 크기가 약 1.1 μm 이하가 되면 입계의 증가로 격자 불완전의 영향으로 domain wall의 이동이 억제되고, 이로 인해 dipole polarization이 억제되므로, 격자 불완전은 ionic polarization을 억제한다고 보고하였다[16,19]. 입자 평균 크기 감소는 입계 면적을 증가시키고, 입계 증가에 따라 불완전한 격자의 밀도가 높아지므로 BaTiO<sub>3</sub>의 입자 평균 크기가 약

1.1 μm 일 때 유전 상수가 가장 높고, 입자 평균 크기가 이보다 작거나 클 경우 유전 상수가 감소하게 된다[19]. 첨가 원소는 전기적 특성뿐만 아니라 미세구조에도 영향을 준다[9,20]. 모조성 외 원소가 첨가될 경우, 입계에 용질 원자가 석출되거나 편석되어 입계의 이동속도를 감소시켜 입자성장을 억제시킬 수 있다[9,20]. 첨가 원소에 의한 안정한 이차상이 형성되면, 이차상의 입자들이 입계에 존재하는 것이 전체 계면 에너지를 감소시키므로, 열역학적으로 이차상이 계면에 존재하게 된다[21]. 이때 입계에 존재하는 이차상이 입계의 이동을 억제할 수 있다[21]. 그러나, 2차원 핵생성 입자성장을 하는 경우[21], 첨가된 원소에 의해 입계의 구조가 변하게 된다면, 성장에 필요한 임계성장구동력이 변화하여 입자성장이 급격히 증가할 수도 있고, 일부 입자만 증가하거나, 모든 입자들이 성장을 멈추게 되는 현상이 발생할 수 있다[21, 22]. 고상 입자들은 소결 중에 입자크기에 따른 용해도 차이에 의해 Ostwald ripening 현상으로 작은 입자들은 녹고, 큰 입자들은 성장하게 된다[21]. 이때, 반경이 r인 입자의 성장구동력( $\Delta g$ )은  $\Delta g = 2\gamma V_m(1/r^* - 1/r)$ 로 여기서  $\gamma$ 는 계면 에너지,  $V_m$ 은 몰부피,  $r^*$ 는 성장하지도 수 축하지도 않는 임계 입자크기이다. 이때 입자크기(r)는 분포를 가지므로, 입자성장구동력( $\Delta g$ ) 또한 분포를 가지게 되고, 가장 큰 입자의 성장구동력이 최대성장구동력( $\Delta g_{max}$ )이 된다[21,22]. 2차원 핵생성 입자성장 이론에 따르면[21], 소결 중 물질의 이동은 입자성장구동력과 입자성장속도(v)가 선형 비례하는 확산 지배와 입자성장구동력과 입자성장속도가 지수 함수에 비례하는 계면반응이 연속적으로 진행되고, 상대적으로 느린 반응에 의해 전체 물질 이동 속도가 결정이 된다[21]. 계면 반응의 경우, 성장을 위해 극복해야 하는 임계성장구동력( $\Delta g_c$ )이 존재하며,  $\sigma^2/T$ 에 비례하는 값으로, 여기서,  $\sigma$ 는 step free energy, T는 온도이다[22]. 즉, 계면 반응이 지배적인 경우, 입자성장구동력( $\Delta g$ )이 임계성장구동력( $\Delta g_c$ )보다 커야 성장이 가능하다.

BaTiO<sub>3</sub>는 정방정상을 가질 때 주파수에 따라 지배적인 분극 기구가 바뀌게 되어 유전상수가 달라지는 특징을 가진다[23]. 주파수가 높아짐에 따라 공간 전하 분극, 쌍극자 분극, 배향 분극, 이온 분극, 전자 분극 순서대로 지배적인 분극 기구가 바뀌게 되고, 고주파에 지배적인 분극 기구일수록 외부 전기장에 대한 분극 반응이 빠르다[23].

Donor 원소 첨가는 유전체의 전기적 특성과 미세구조에 영향을 끼치기 때문에 이에 대한 이해와 연구가 필요하다. 본 연구는 희토류 원소의 산화물 중 하나로 A 자리에 치환될 수 있는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 BaTiO<sub>3</sub>에 첨가하여 첨가량에 따른 BaTiO<sub>3</sub>의 미세구조, 결정구조, 유전특성의 변화에 대해 이해하고자 실험 및 분석하였다.

## 2. 실험 방법

TiO<sub>2</sub> 과잉 조건의 BaTiO<sub>3</sub>에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하기 위해 Barium Carbonate(BaCO<sub>3</sub>, 99.98 %, ALDRICH), Titanium Oxide(TiO<sub>2</sub>, 99.7 %, ALDRICH), Lanthanum Oxide(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 99.99 %, ALDRICH)를 출발 원료로 사용하였다. 0.3 mol% TiO<sub>2</sub> 과잉 조건의 BaTiO<sub>3</sub>에서 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가 조건에 따른 BaTiO<sub>3</sub>의 미세구조 및 유전 특성 변화를 관찰하기 위해 각각 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 0, 0.1, 0.2, 0.4 mol% 첨가 조건에 맞게 무게를 측정하고, PP(Polypropylene) 병에 넣어 YSZ(Yttria-stabilized Zirconia)와 Ethanol(99.9 %, SAMCHUN)을 이용하여 볼밀로 110 rpm에서 24시간 혼합하였다. 혼합이 완료된 슬러리를 80°C에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 5°C/min의 승온 속도로 900°C에서 4시간 공기 중에 열처리하였고, 열처리된 분말을 0.5 g 씩 금속 몰드에 넣어 성형한 후, 성형 밀도를 높이기 위해 CIP(Cold isostatic pressing)를 이용해 180 MPa의 압력으로 15분간 가압하였다. 성형된 시편을 5°C/min의 승온 속도로 1250°C에서 2시간 열처리하여 소결하였다.

결정상의 변화를 관찰하기 위해 소결한 시편을 유발 분쇄하여 분말로 만들어 X-선 회절 분석기(D8 Advance A25, Cu X-ray tube, BRUKER, Japan)를 통해 20°에서 60°의 2θ 범위에 대해 분석하였다. 소결한 시편의 미세구조는 SEM(Scanning Electron Microscopy, MIRA3 LM, TESCAM, Czech Republic)을 이용하여 관찰하였다. 소결한 시편에 대한 유전 상수 및 유전 손실을 측정

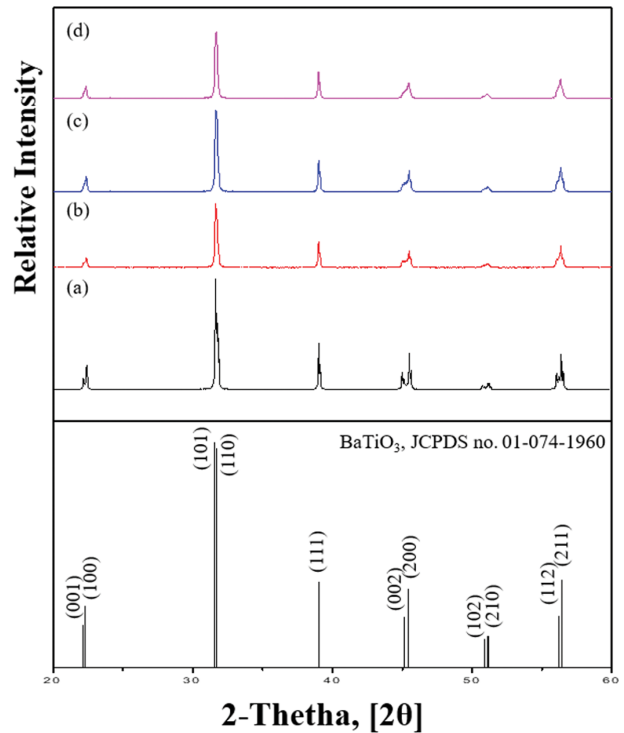


Fig. 1. Room temperature X-ray diffraction patterns of (a) undoped, (b) 0.1, (c) 0.2, and (d) 0.4 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> sintered at 1250°C for 2 hours in air.

하기 위해 양면에 Silver paste(Han Tech, SJA-43-251)를 도포하여 건조한 후, paste에 남아있던 유기물들을 휘발시키기 위해 800°C에서 10분간 열처리하였다. LCR meter(E4980AL, KEYSIGHT, USA)를 이용하여 100

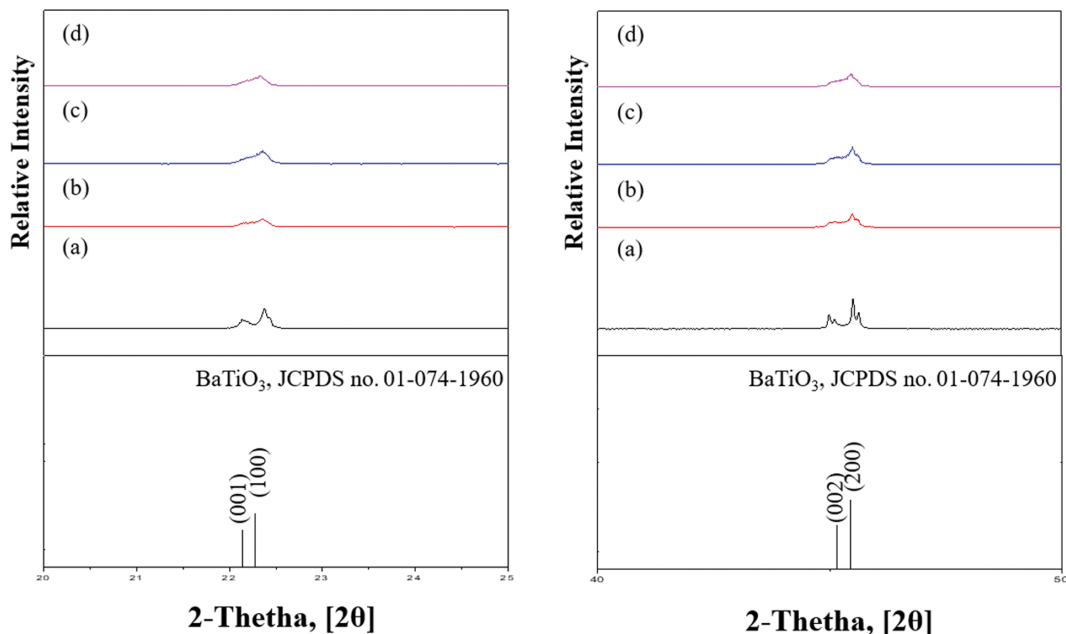


Fig. 2. Room temperature X-ray diffraction patterns of (a) undoped, (b) 0.1, (c) 0.2, and (d) 0.4 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> in selected 2θ range 20~25° and 40~50°.

Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz로 교류 전류의 주파수를 변경하여 유전 손실 및 정전용량을 측정 후 유전상수를 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

$\text{La}_2\text{O}_3$ 의 함량을 달리한  $\text{BaTiO}_3$ 의 시편들을 각각  $1250^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결한 후 XRD 패턴의 변화에 대해 관찰하였다. Figure 1을 통해  $\text{BaTiO}_3$  이외의 이차상은 발견되지 않았고, 모두  $\text{BaTiO}_3$  정방정상( $\text{BaTiO}_3$ , JCPDS no. 01-074-1960)의 단일상으로 확인되었다.  $\text{La}^{3+}$ 가  $\text{BaTiO}_3$ 에 모두 고용되었거나, 액상을 형성했을 것으로 판단된다.  $\text{BaTiO}_3$ 는 상온에서 정방정상을 갖기 때문에  $\{001\}$ ,  $\{002\}$  면의 peak이 선명하게 나뉠 때, 결정 구조의 정방정비가 높다고 평가한다[24]. Figure 2를 통해  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가할 경우, 첨가하지 않은 경우보다  $\{001\}$ ,  $\{002\}$  면의 peak이 선명하게 나뉘지 않았고, 이는 결정구조의 정방정비가 감소하고 입방정상으로 변한 것을 나타낸다고 보고하였다[24]. 이를 정량적으로 분석하기 위해 단위포의 a, c 축에 대한 lattice parameter를  $\{002\}$  면의 peak를 이용하여 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. 정방정

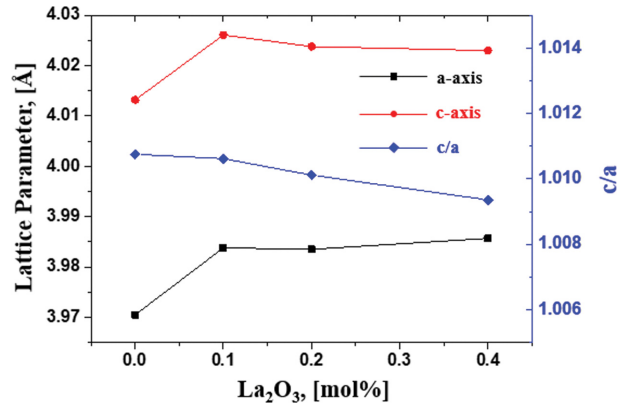


Fig. 3. Room temperature lattice parameters of undoped, 0.1, 0.2, and 0.4 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{BaTiO}_3$ .

비(c/a)는  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가함에 따라 감소하였다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가할 경우 결합 보상을 위해  $\text{Ti}^{4+}$  공공이 증가하게 되고, 정방정상의 불안정성을 증가시켜 정방정상의 비율을 감소시키는 원인 중 하나가 될 수 있다고 보고하였다[1,24]. 따라서  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 상온에서  $\text{BaTiO}_3$ 의 정방정상의 불안정성을 증가시켜 정방정상의 비율을 감소시킨 것으로 판단된다.

$\text{La}_2\text{O}_3$  첨가에 따른  $\text{BaTiO}_3$ 의 미세구조를 관찰하기 위

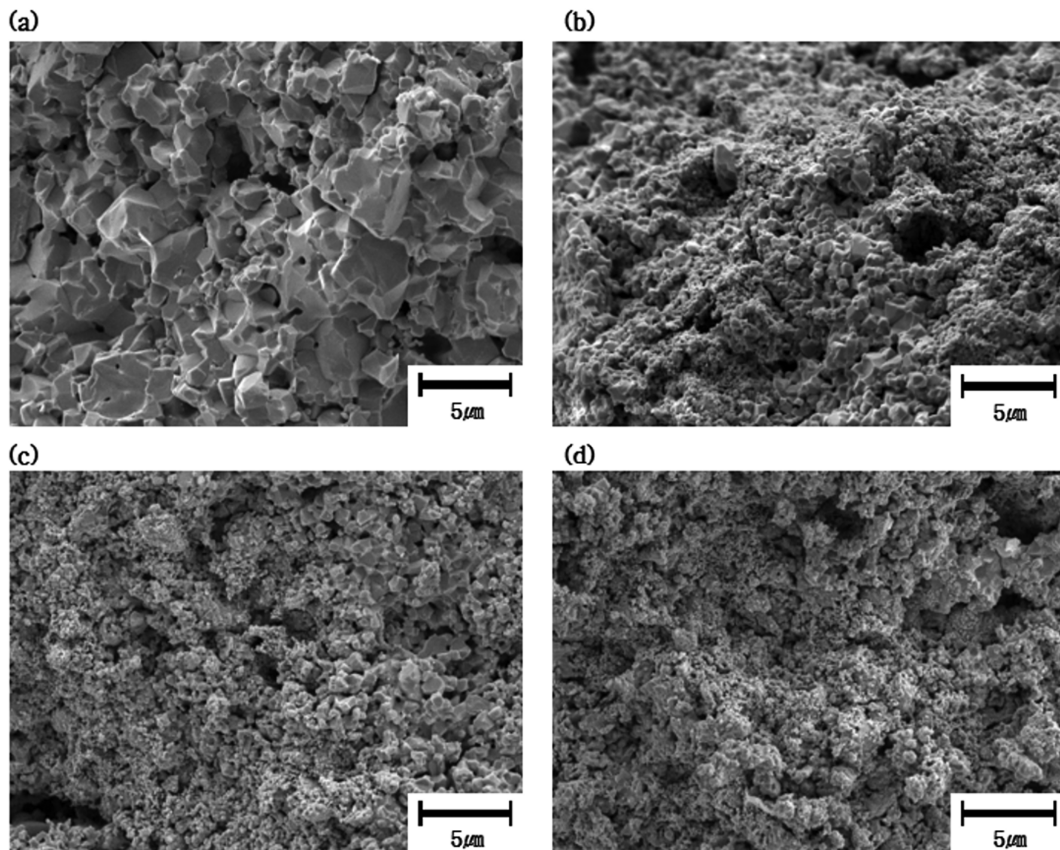


Fig. 4. SEM micrographs of (a) undoped, (b) 0.1, (c) 0.2, and (d) 0.4 mol%  $\text{La}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  sintered at  $1250^\circ\text{C}$  for 2 hours in air.

해 1250°C에서 2시간 동안 소결된 시편의 파단면을 관찰하였다. Figure 4에서 0.1 mol% 이상의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 첨가되는 경우, 첨가되지 않은 BaTiO<sub>3</sub> 보다 동일한 소결 온도와 시간에서 입자크기가 급격하게 감소되었다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 경우, 소결 초기 단계에서부터 입자성장이 억제되어 치밀한 구조를 확보하지 못하였다. 모두 80% 이하의 상대 밀도를 나타내어 소결 중기 단계 진입 후 말기 단계로 진행되지 못하였다[21]. Donor 원소 첨가 시 소결 과정 중 입계 사이에 용질 원자 편석에 의해 계면 이동 시 필요한 에너지가 커지게 되고, 입계의 이동속도가 감소하여 입자성장을 억제한다는 보고가 있다[9,20]. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 BaTiO<sub>3</sub>에 첨가할 경우 입계의 이동속도 감소로 입자크기가 작아진 것으로 판단될 수 있다. 그러나, Fig. 1에서 확인된 바와 같이 단일상으로 존재하므로 고상의 이차상의 존재는 확인되지 않았다. XRD 분석에서 확인되지 않은 경우, 첨가 원소는 고상 입자로 존재하는 것이 아니라, 모두 고용되었거나, 액상으로 존재할 것으로 판단된다[9,25,26]. 첨가 원소가 이차상의 고상 입자로 형성되지 않고, 액상으로 존재하는 경우 입계의 구조가 변화될 수 있고[9,25], 고상/액상의 계면이 형성되어 계면의 종류와 구조가 변화될 수 있다[26,27]. 정확한 입계나 계면의 구조를 파악하기 위해서는 투과전자현미경 등 고배율의 전자현미경을 통해 원자 수준에서 분석이 요구되지만[25,26], 2차원 핵생성 입자성장 이론과 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>의 입자성장 거동의 결과를 바탕으로 Fig. 5와 같이 입자성장구동력( $\Delta g$ )과 입자성장속도 ( $v$ )와의 관계를 모식적으로 나타낼 수 있다[21,22,26]. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않는 경우, 모든 입자들이 성장한 것을 보

아 (Fig. 4(a)) 대부분의 입자성장구동력( $\Delta g$ )이 임계성장구동력( $\Delta g_c$ )보다 크기 때문에 대부분의 입자들이 성장할 수 있게 된 것으로 판단된다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되는 경우 대부분의 입자들이 성장하지 못한 것을 관찰할 수 있는데 (Fig. 4(b)~(d)), 이는 소결 초기에 대부분의 입자성장구동력( $\Delta g$ )이 임계성장구동력( $\Delta g_c$ )보다 작기 때문에, 소결 초기 단계에서 입자성장이 억제된 것으로 보인다. 2차원 핵생성 입자성장의 경우 임계성장구동력( $\Delta g_c$ )이 존재하기 때문에, 분포를 갖는 입자성장구동력에서 최대 입자성장구동력( $\Delta g_{max}$ ) 대비 임계성장구동력( $\Delta g_c$ )이 크기 관계에 따라 비정상 입자 성장 거동이 나타날 수 있으며 bimodal 입자크기 분포가 나타날 수 있다[21,26]. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 경우, bimodal 입자크기 분포를 가지는 것을 볼 수 있다(Fig. 4(b)~(c)).

Figure 6(a)는 BaTiO<sub>3</sub>에 대해 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 정전용량을 유전상수로 계산한 값으로, 주파수를 변경하며 측정하였다. 주파수가 증가함에 따라 모든 시편의 유전상수가 감소하였다. 이러한 현상에 대한 원인은 주파수가 증가하게 되면 유전상수에 대해 지배적인 분극 기

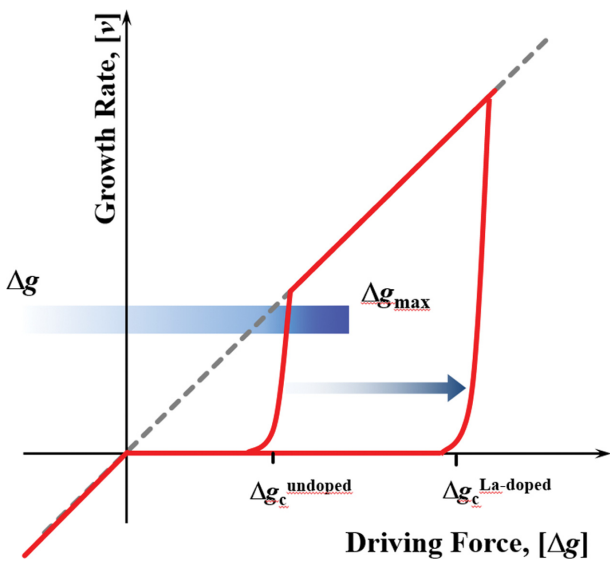


Fig. 5. Schematic showing the relationship between grain boundary migration rate and the driving force for diffusion (dashed line) and mixed control (solid lines) mechanisms.

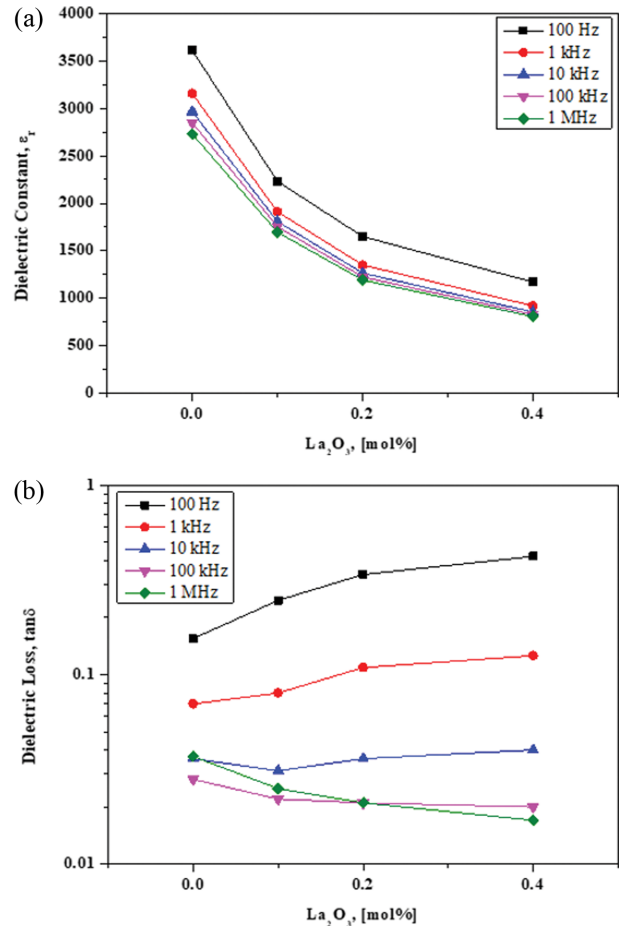


Fig. 6. (a) Dielectric constant and (b) dielectric loss of BaTiO<sub>3</sub> with various amount of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at room temperature.

구의 단위 길이 짧아지게 되고, 낮은 주파수에서의 쌍극자 분극, 배향 분극 등이 높은 주파수에선 유전상수에 끼치는 영향이 매우 작아지기 때문이다[23]. 측정된 주파수(100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz) 영역에서  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가함에 따라 유전상수가 낮아지는 경향을 가졌다. 이는 밀도, 상의 변화로 야기된 것으로 생각된다.  $\text{BaTiO}_3$ 의  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가하여 강유전상인 정방정상에서 상유전상인 입방정상으로 상전이 하게 되면, 강유전성을 가지는 상의 분율이 적어지게 되고 상유전성을 가지는 상이 많아지게 되어 유전상수가 감소할 수 있다[28]. 밀도가 감소하게 될 경우, 기공의 증가로 유전율이 감소하고, 또한 입자 사이의 내부 응력이 감소하게 되고 이로 인해 domain width가 작아진다는 보고가 있으며[29], Domain width가 작아지게 되면 domain 밀도가 감소하여 유전상수가 감소할 수 있을 것으로 판단할 수 있다[29].

Figure 6(b)를 통해 100 Hz, 1 kHz의 주파수에서 유전손실은  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가함에 따라 같이 증가함을 관찰하였다. 10 kHz의 주파수에서  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 0 mol%에서 0.2 mol%로 증가할 때 유전 손실이 감소하였다가, 0.4, 0.8 mol%로 증가함에 따라 다시 유전 손실이 증가하는 것을 관찰하였다. 100 kHz, 1 MHz의 주파수에선  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가함에 따라 유전 손실이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 주파수 100 Hz~1 kHz의 저주파 영역에서는 공간전하(space charge)에 의한 분극이 지배적이므로 유전체와 전극 사이의 계면 상태가 특성에 직접적으로 영향을 미치게 된다[23].  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 첨가되어 밀도가 감소하였고, 금속 전극과 유전체의 계면 사이의 접합이 감소하여 유전 손실이 증가한 것으로 판단된다. 10 kHz 이상의 주파수에서는 금속 전극과 유전체의 계면에 대한 영향이 약해지고,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 첨가에 따라 domain width가 작아지므로, 유전 손실도 감소하게 된 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

$\text{BaTiO}_3$ 의  $\text{TiO}_2$  잉여 첨가 조건에서  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 결정구조 및 미세구조의 변화와 유전특성과의 상관관계에 대해 연구하였다.  $\text{BaTiO}_3$ 에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 이 첨가될수록 결정구조의 정방정비가 감소하였고, 평균 입자크기 및 유전 상수가 감소하였다. 0.4 mol%의  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량까지 단일상으로 확인되기 때문에, 계면에서의 용질 원자의 석출이나 편석에 의한 입계의 이동속도 저하는 그 원인으로 부족하다. 2차원 핵생성 입자성장 이론에 의해  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가하지 않은 경우 모든 입자들이 성장한 것을 보아 대부분의 입자성장구동력( $\Delta g$ )이 입계성장구동력

( $\Delta g_c$ )보다 크지만,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우 입계성장구동력( $\Delta g_c$ )이 증가하여, 대부분의 입자들이 소결 초기에 성장하지 못한 것으로 판단된다. 입자성장이 억제되어 치밀한 구조를 확보하지 못하고, 밀도가 감소하게 되면 입자간의 내부 응력이 낮아지게 된다. 이로 인해 domain width가 작아지게 되어 유전상수가 낮아지기 때문에  $\text{La}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가함에 따라 유전상수가 감소할 수 있다. 한편,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 이 첨가될수록 결정구조의 정방정비가 감소하였고, 상온에서 입방정상의 비율이 높아져 결과적으로 유전상수가 낮아지게 된다고 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 차세대 공학연구자육성사업(NRF-2019H1D8A2105994)과 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업의 지원(2019R111A3A0106243712)을 받아 수행된 연구 과제로 이에 감사드립니다.

#### References

- [1] F.D. Morrison, A.M. Coats, D.C. Sinclair and A.R. West, "Charge compensation mechanisms in La-doped  $\text{BaTiO}_3$ ", *J. Electroceram.* 6 (2001) 219.
- [2] F.D. Morrison, D.C. Sinclair and A.R. West, "An alternative explanation for the origin of the resistivity anomaly in La-doped  $\text{BaTiO}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 474.
- [3] J.-I. Itoh, D.-C. Park, N. Ohashi, I. Sakaguchi, I. Yashima, H. Haneda and J. Tanaka, "Oxygen defects related to electrical properties of La-doped  $\text{BaTiO}_3$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 3798.
- [4] V. Paunović, L. Živković and V. Mitić, "Influence of rare-earth additives (La, Sm and Dy) on the microstructure and dielectric properties of doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics", *Sci. Sintering* 42 (2010) 69.
- [5] C. Randall, R. Newnham and L. Cross, "History of the first ferroelectric oxide,  $\text{BaTiO}_3$ ", *Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, Pa, USA* (2004) 1.
- [6] Y. Sakabe, Y. Hamaji, H. Sano and N. Wada, "Effects of rare-earth oxides on the reliability of X7R dielectrics", *Japanese J. Appl. Phys.* 41 (2002) 5668.
- [7] O. Saburi, "Semiconducting bodies in the family of barium titanates", *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961) 54.
- [8] J. Daniels, K. Hårdtl and R. Wernicke, "The PTC effect of barium titanate", *Philips Technical Review* 38 (1978) 73.
- [9] Y. Chen and S. Yang, "PTCR effect in donor doped barium titanate: review of compositions, microstructures, processing and properties", *Adv. Appl. Ceram.* 110

- (2011) 257.
- [10] Y.M. Chiang and T. Takagi, "Grain-boundary chemistry of barium titanate and strontium titanate: II, origin of electrical barriers in positive-temperature-coefficient thermistors", *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 3286.
- [11] D.C. Sinclair and J.P. Attfield, "The influence of A-cation disorder on the Curie temperature of ferroelectric ATiO<sub>3</sub> perovskites", *Chem. Commun.* 16 (1999) 1497.
- [12] F.D. Morrison, D.C. Sinclair and A.R. West, "Doping mechanisms and electrical properties of La-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 1205.
- [13] M. Vijatović, B. Stojanović, J. Bobić, T. Ramoska and P. Bowen, "Properties of lanthanum doped BaTiO<sub>3</sub> produced from nanopowders", *Ceram. Int.* 36 (2010) 1817.
- [14] G. Arlt, D. Hennings and G. De With, "Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics", *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 1619.
- [15] N. Wada, H. Tanaka, Y. Hamaji and Y. Sakabe, "Microstructures and dielectric properties of fine-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) 5141.
- [16] T. Hoshina, K. Takizawa, J. Li, T. Kasama, H. Kakemoto and T. Tsurumi, "Domain size effect on dielectric properties of barium titanate ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 7607.
- [17] T. Hoshina, "Size effect of barium titanate: fine particles and ceramics", *J. Ceram. Soc. Japan* 121 (1410) (2013) 156.
- [18] D. Ghosh, A. Sakata, J. Carter, P.A. Thomas, H. Han, J.C. Nino and J.L. Jones, "Domain wall displacement is the origin of superior permittivity and piezoelectricity in BaTiO<sub>3</sub> at intermediate grain sizes", *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 885.
- [19] T. Hoshina, S. Hatta, H. Takeda and T. Tsurumi, "Grain size effect on piezoelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 0902BB.
- [20] S.-M. An and S.-J.L. Kang, "Boundary structural transition and grain growth behavior in BaTiO<sub>3</sub> with Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping and oxygen partial pressure change", *Acta Materialia* 59 (2011) 1964.
- [21] S.-J.L. Kang, "Sintering: densification, grain growth and microstructure", Elsevier (2004).
- [22] Y.-I. Jung, S.-J.L. Kang and D.Y. Yoon, "Coarsening of polyhedral grains in a liquid matrix", *J. Mater. Res.* 24 (2009) 2949.
- [23] L.L. Hench and J.K. West, "Principles of electronic ceramics", Wiley (1989).
- [24] J.N. Wilson, J.M. Frost, S.K. Wallace and A. Walsh, "Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites", *APL Mater.* 7 (2019) 010901.
- [25] S.Y. Chung, S.J.L. Kang and V.P. Dravid, "Effect of sintering atmosphere on grain boundary segregation and grain growth in niobium-doped SrTiO<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2805.
- [26] K.-S. Moon, D. Rout, H.-Y. Lee and S.-J.L. Kang, "Effect of TiO<sub>2</sub> addition on grain shape and grain coarsening behavior in 95Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>-5BaTiO<sub>3</sub>", *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 1915.
- [27] Y.K. Cho, D.Y. Yoon and B.K. Kim, "Surface roughening transition and coarsening of NbC grains in liquid cobalt-rich matrix", *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 443.
- [28] A. Ianculescu, Z. Mocanu, L. Curecheriu, L. Mitoseriu, L. Padurariu and R. Truşcă, "Dielectric and tunability properties of La-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 10040.
- [29] H.-I. Hsiang, F.-S. Yen and C.-Y. Huang, "Effects of porosity on dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 1922.