

BaTiO₃에 Ca 고용에 의한 전자상태 변화 Electronic State of Ca-doped BaTiO₃

장명철, 유수창*

군산대학교 공과대학 재료공학과, 자연과학대학 화학과*

커패시터 재료로 많이 사용되는 BaTiO₃에는 Ni과 같은 저렴한 가격의 전극을 형성시키기 위해서는 전극형성 시 환원소성을 하게 되고 이때 유전특성을 유지키 위해 BaTiO₃ 원료에 Ca 혹은 Nb 등을 고용시키게 된다. 이같은 첨가물의 고용에 의해 저항이 증가하는 기구에 대한 연구는 주로 결합화학적 관점에서 전기전도도의 산소분압 의존성을 측정한다거나 혹은 ICTS(Deep Level Transient Spectroscopy) 같은 방법으로 깊은 에너지 준위(Deep Level)를 구하는 등의 연구가 있어 왔다.

BaTiO₃에 Ca를 고용시키는 방법으로는 BaCO₃, TiO₂, CaCO₃를 소정의 몰비로 섞어 혼합 후 하소하여 상을 형성시키는 방법과 유기금속화합물을 이용하는 페치니법 등이 있으나 혼합도의 차이가 있을 뿐 그 고용기구는 같다. 즉, 실질적으로 Ba 위치 혹은 Ti 위치에 Ca를 치환하도록 조성식을 꾸며 조합물을 만들게 되나 고온에서의 고상반응에서 Ca가 Ba, Ti 중 어느 위치로 고용(Incorporation)되어 들어가는지를 확인키는 간단치 않다. 첨가량이 0.1% ~ 1.5% 정도로 미량이나 전기적으로 측정되는 효과는 매우 커서 고용반응에 대한 정확한 추론이 필요하다. 본 연구에서는 분자동력학적으로 분자궤도에너지를 구하는 DV-X α 법을 사용하여 Ca의 치환고용(Incorporation)되는 위치에 따라 모델 클러스터의 전자에너지를 구하고 전자상태 밀도 분포로부터 실험적으로 구한 O1s의 X선 친이스펙트럼(XPS)의 결과와 비교분석하여 보았다. Ba_{1-x}Ca_xTiO₃, BaTi_{1-x}Ca_xO₃, Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Ca_yO₃ 등의 고용상태가 구현되도록 클러스터 모델을 구성하였다. Ba 위치에 Ca를 첨가한 경우 535eV 주위에 O1s피크가 발달하고 있고 Ti위치에 Ca를 치환한 경우 달리 532.5 eV 주위에서 피크가 발달하고 있다. 이는 모델클러스터에 대해 DV-X α 법으로 구한 전자에너지로부터 전자상태밀도를 구했을 때 Ba 위치와 Ti 위치 모두에 Ca이 고용(Incorporation)되어 있는 결과를 보여주어 Ba 위치에 Ca를 첨가하더라도 일부는 Ti 위치로 고용되어 들어가는 것으로 해석된다.