creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학박사학위논문

$BaTiO_3$ 유전체의 절연저항열화 기구 및 속도론

Insulation Resistance Degradation Mechanism and Kinetics in Bulk Dielectric $BaTiO_3$

2016년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

권 형 순

초 록

$BaTiO_3$는 각종 분야에서 사용되고 있는 세라믹 재료로써, 특히 최근에는 전자 제품의 필수 부품 소자 중 하나인 MLCC(multi-layer ceramic capacitor)의 유전체층(dielectric layer)에 주로 사용되고 있다. 하지만, 최근 MLCC의 소형화, 고용량화 추세와 더불어 $BaTiO_3$의 절연저항 열화로 인한 MLCC 불량으로 인해 제품의 신뢰성 저하가 큰 문제로 대두되고 있다. 기본적으로 절연저항 열화 현상이란, 소결 및 재산화 공정 등의 고온 공정에서 생성된 산소 빈자리 등의 결함들이 저온에서 동결되고 이후 외부에서 가해지는 전기적 구동력에 의해 서서히 이동하면서 발생하는 현상으로 현재 이해되고 있다. 절연저항 열화의 기구를 설명하기 위한 여러 모델들이 제안되어 왔으나, 첨가물 종류 및 첨가 농도 등에 따른 절연저항 열화 거동 차이의 이유를 설명하기는 쉽지 않은 실정이었다. 따라서 본 연구에서는 절연저항 열화의 과정을 결함화학적인 측면에서 이해하고 이를 토대로 절연저항 열화를 정량적으로 예측하고 사전에 예방하고자 하였다.

먼저 절연저항 열화를 발생시키는 원인으로 생각되는 것은, 저온에서 동결된 결함들의 종류 및 농도로써 유전체가 특정 조건에서 동결되었을 때 그 결함 구조를 예측하고 그로부터 절연저항 열화와의 상관 관계를 실험적으로 확인하는 것이 필수적으로 생각되었다. 동결 결함 구조를 예측하는 작업은 이미 여러 연구자들에 의해 진행이 되어 왔으나 동결 결함 구조는

실험적으로 확인되지 않은 상황이었다. 본 연구에서는 새로운 저온 급랭 장치를 고안하여 Al(1.8 m/o), Mn(1.0 m/o) 첨가 경우에 대해 $-18 < \log a_{O_2} \leq 0$ 의 급랭 산소 분압 및 24°C~221 °C의 온도 범위에서 임피던스를 이용하여 전기 전도도를 측정하였고, 이를 예측한 동결 결함 구조와 비교함으로써 실험적으로 동결 결함 구조를 확인하였다. 다음으로 이러한 상관 관계에 기반하여 동결 결함 구조로부터 결함들이 이동할 때 절연저항 열화 거동을 예측할 수 있는 수치 해석 계산 방법을 제안하였다. 또한 전극/시편 계면 저항을 제거하기 위해 시편 내부에 inner-probe를 추가로 설치하여 시편 바대만의 열화 거동을 관찰하고자 하였으며, 절연저항 열화 관찰은 첨가물 종류(Al, Mn) 및 첨가 농도(0.1 m/o, 0.3 m/o, 1.0 m/o)에 따라 250°C의 정전류 조건 (i_o=0.94 μA/cm^2)에서 진행되었다. 이렇게 관찰된 절연저항 열화 결과와 동결 결함 구조로부터 계산된 결과는 서로 열화 거동의 경향성이 동일하다는 것이 확인되었으며, 그러한 비교를 통해 동결 결함 구조에서 나타나는 S/I 전이(semiconductor-to-insulator transition) 지점이 절연저항 열화 속도를 결정하는 중요한 요소임을 알게 되었다. 외부 구동력이 가해졌을 때 산소 빈자리 결함이 이동하여 한쪽에서 그 농도가 증가하게 되는데 S/I 지점에 해당하는 산소 빈자리 결함 농도에 다다르게 되면 그 지점은 n형 반도체로 변하게 되면서 유전체의 저항이 급격히 감소하게 된다. 따라서 S/I 전이 지점에 해당하는 산소 빈자리 결함 농도가 클수록

n형 반도체로 변하는데 걸리는 시간이 길어지기 때문에 결과적으로 절연저항 열화 속도 역시 느려지게 된다. 이러한 S/I 전이 지점의 위치는 첨가물 종류 또는 첨가 농도에 따라 달라지게 되는데, 이것이 바로 서로 다른 절연저항 열화 속도의 원인이다. 이는 본 연구에서 주로 다룬 Al 및 Mn 첨가 $BaTiO_3$ 계뿐만 아니라 다른 불순물(Fe, V)이 첨가된 경우에서도 동일하게 절연저항 열화 속도를 결정하는 요인임을 실험적으로 확인하였다. 이와 같은 절연저항 열화 거동에 대한 결함화학적 이해를 바탕으로 이를 사전에 예방하는 방안을 제안할 수 있었다. 첫 번째는 S/I 전이 지점에 해당하는 산소 빈자리 결함 농도를 증가시키는 방법인데, 이는 받개 첨가물 농도를 증가시키거나 정공 포획 에너지가 큰 받개 첨가물을 사용함으로써 가능하다. 두 번째는 산소 빈자리 결함 농도를 감소시켜서 외부 구동력이 가해지더라도 산소 빈자리 결함의 전계 이동 자체가 일어나지 않도록 하는 방법인데, 이는 받개/주개를 동시 첨가하는 방법을 통해 가능하다. 본 연구에서 논의된 절연저항 열화 속도론 및 그에 따른 절연저항 열화 억제책이 실제 MLCC 제품 신뢰성을 향상시키는 데 도움을 줄 수 있을 것으로 기대한다.

주요어 : $BaTiO_3$ 유전체, 동결 결함 구조, S/I 전이, 산소 빈자리 결함의 전계 이동, 절연저항 열화

학 번 : 2007-22947

목 차

초록 i

목차 iv

List of Figures vii

List of Tables xvi

1. 서론 1

1.1 연구 목적 및 배경 1

2. 문헌 연구 4

2.1 MLCC 발전사 4

2.2 절연저항 열화 모델들 7

2.3 문헌에 보고된 절연저항 열화 연구들 고찰 29

2.4 절연저항 열화 기구 및 속도론에 대한 접근 방법 44

3. 절연저항 열화 거동의 이론적 예측 방법 46

3.1 동결 결함 구조 계산 47

3.2 절연저항 열화 거동 계산 ····· 76

4. 실험 방법 ····· 91

4.1 Al 및 Mn-doped $BaTiO_3$ 제조 ····· 91

4.2 저온 급랭 및 열화 거동 관찰 방법 ····· 94

5. 실험 결과 및 토의 ····· 105

5.1 저온 결함 구조 확인 ····· 105

5.2 전극/시편 계면 영향 확인 ····· 120

5.3 절연저항 열화 거동 관찰 및 계산 결과와의 비교 ····· 124

5.3.1 받개 첨가물 종류에 따른 절연저항 열화 거동 비교 ··124

5.3.2 받개 첨가 농도에 따른 절연저항 열화 거동 비교 ····· 130

5.4 절연저항 열화 속도론에 대한 이해 ····· 135

5.4.1 열화 속도 지배 요인 고찰 ····· 135

5.4.2 절연저항 열화 속도 비교 및 결함화학적 원인 분석 ··150

5.4.3 절연저항 열화 속도 지배 요인 분석 시 주의점 ····· 166

5.5 절연저항 열화 속도론 확인 168

5.5.1 초기 급랭 조건을 달리한 경우 168

5.5.2 Fe 첨가 경우 173

5.5.3 Vanadium(V) 첨가 경우 179

5.6 절연저항 열화 억제책 제안 192

6. 추가 연구 성과-양이온 빈자리 결함 종류에 따른 절연저항 열화 억제 효과 200

6.1 Undoped-$BaTiO_3$의 고온 결함 구조 200

6.2 Undoped-$BaTiO_3$의 저온 결함 구조 202

6.3. 소결체 제조 및 실험 방법 204

6.4 Ba/Ti비에 따른 저온 동결 상태의 전기 전도도 및 절연저항 열화 거동 비교 205

7. 결론 및 요약 210

8. 참고 문헌 213

List of Figures

Fig.1. Time-dependent IR degradation behavior [42]

Fig.2. (a) Leakage current of $BaTiO_3$ at 300°C (I : 6000V/cm, II : 4000V/cm, III: 2000V/cm, IV: 4000V/cm(single crystal), 300°C), (b) Potential distribution of sample I : (1) 0 ; (2) 14 ; (3) 52 ; (4) 79 ; (5) 117 ; (6) 135 ; (7) 195 min) [5]

Fig.3. Schematic description of degradation process in Mn-$BaTiO_3$ [21]

Fig.4. Potential energy distribution of electron when electric field applied 20

Fig.5. (a) Leakage current with time, (b) applied voltage vs. lifetime of insulator [6]

Fig.6. Temperature dependence of lifetime for $BaTiO_3$ [42]

Fig.7. (a) Degradation behavior according to dopant type (Al and La-doped $BaTiO_3$, 300°C, E=2 V/μm), (b) electro-coloration (Fe- $SrTiO_3$, 180°C, E=0.125 V/μm) [2]

Fig.8. Illustration of electrocoloration kinetics of $BaTiO_3$ [67]

Fig.9. Intergranular voids at near cathode (BF image TEM) [68]

Fig.10. (a) Typical TSC spectra, (b) Model for explaining the

existence of the TSC peaks [64]

Fig.11.TSC spectra in Fe(1 m/o)−$SrTiO_3$ (dashed arrows indicate the maximum peak current position) [60]

Fig.12. (a)A series of complex impedance spectroscopy plots of MLCC, (b)resistance variation as a function of MLCC states [32]

Fig.13. (a) The calculated frozen−in defect structure, (b) calculated conductivity at quenched state (acceptor(0.1 m/o) doped $SrTiO_3$, 227°C) [76]

Fig.14. Brouwer diagram of Al−doped $BaTiO_3$ in equilibrium state

Fig.15. Brouwer diagram of Al−doped $BaTiO_3$ in quenched state

Fig.16. Brouwer diagram of Al−doped $BaTiO_3$ at near S/I transition (the dotted line represents defect concentration of equilibrium state)

Fig.17. Brouwer diagram of Mn−doped $BaTiO_3$ in equilibrium state

Fig.18. Brouwer diagram of Al−doped $BaTiO_3$ in quenched state

Fig.19. (a) The calculated frozen−in defect structure, (b) the calculated conductivity at quenched state (Al(1.8 m/o, 200°C)

Fig.20. (a) The calculated frozen-in defect structure, (b) the calculated conductivity at quenched state (Mn(1.0 m/o, 200°C)

Fig.21. Mesh of points in the discretized domain (F.D.E)

Fig.23. The numerical solutions : (a) oxygen vacancy concentration, (b) electron and hole concentration, (c) conductivity with time (Mn(0.1 m/o), 250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

Fig.23. The numerical solutions : (a) oxygen vacancy concentration, (b) electron and hole concentration, (c) conductivity with time(Mn(0.1 m/o), 250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

Fig.24. The schematic illustration of quenching equipment

Fig.25. The expanded image of inner part in quenching equipment

Fig.27. The measured impedance data of Al(1.8 m/o), 300°C (a) quenched at $\log a_{O_2} = -6.5$, (b) quenched at $\log a_{O_2} = -9.5$

Fig.28. The schematic cell design for (a) measuring IR degradation and (b) identifying the electrode interface effect

Fig.29. (a) The calculated defect structure in equilibrium state and (b) the measured conductivity (Al(1.8 m/o) doped, 900°C)

Fig.30. (a) The calculated defect structure in equilibrium state

and (b) the measured conductivity (Mn(1.0 m/o) doped, 1000°C)

Fig.31. (a) The calculated defect structure in quenched state(200°C) and (b) the measured conductivity of Al(1.8 m/o) doped case

Fig.32. (a) The calculated defect structure in quenched state(200°C) and (b) the measured conductivity of Mn(1.0 m/o) doped case

Fig.33. Conductivity activation energy in the quenched state vs. quenching oxygen activity for Al(1.8 m/o) and Mn(1.0 m/o) doped $BaTiO_3$ (The line segments represent the average values)

Fig.34. Al−$BaTiO_3$ ((a): Al(0.1 m/o), (b): Al(1.0 m/o)) : (i) the equilibrium defect structure (1000°C), (ii) the frozen−in defect structure(250°C), (iii) conductivity at quenched state(250°C)

Fig.35. Mn−$BaTiO_3$ ((a): Mn(0.1 m/o), (b): Mn(1.0 m/o)) : (i) the equilibrium defect structure (1000°C), (ii) the frozen−in defect structure(250°C), (iii) conductivity at quenched state(250°C)

Fig.36. The leakage current of Al(0.1 m/o) doped $BaTiO_3$ depending on electrode material (E=2 kV/cm, 250°C)

Fig.37. (a) The voltage drop of Al(0.1 m/o) doped $BaTiO_3$

depending on electrode material (i=0.94 μA/cm^2, 250°C) and (b) the voltage drop between inner-probe at same specimen

Fig.38. Al(0.1 m/o) doped case : (a) The local voltage drop distribution, (b) the mean resistivity (dotted lines and open symbols are calculation results) (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

Fig.39. Al(0.1 m/o) doped case : (a) The local voltage drop distribution, (b) the mean resistivity (dotted lines and open symbols are calculation results) (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

Fig.40. The voltage variation of bulk part in Al(0.1 m/o) doped case(dotted line is calculation result)(250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

Fig.41. The voltage variation of bulk part in Mn(0.1 m/o) doped case(dotted line is calculation result)(250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

Fig.42. The voltage variation of bulk part according to Al doping level (dotted lines are calculation results)(250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

Fig.43. The voltage variation of bulk part according to Mn doping level (dotted lines are calculation results)(250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

Fig.44. The calculated oxygen vacancy concentration variation : (a) Al(0.1 m/o) doped case, (b) Mn(0.1 m/o) doped case

(250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

Fig.45. Al(0.1 m/o) doped case : (a) the ionic transference number and (b) the oxygen vacancy flux with time (t_0=0s, t_1=1.5x10^{2}s, t_2=10^{3}s, t_3=3x10^{3}s) (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

Fig.46. Mn(0.1 m/o) doped case : (a) the ionic transference number and (b) the oxygen vacancy flux with time (t_0=0s, t_1=4x10^{5}s, t_2=7x10^{5}s , t_3=3x10^{6}s) (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

Fig.46. The schematic description of IR degradation progress due to electrotransport of oxygen vacancies

Fig47. The calculation results of $\mathbf{t'}$ with decreasing $\mathbf{\Delta x}$

Fig.48. The calculated ionic transference number variation of Al(0.1 m/o) doped case at $\mathbf{x = L - \Delta x\ (\Delta x \approx 0.003\ cm)}$ ($\overline{\mathbf{t_{ion}}}$ =0.63)

Fig.49. The calculated ionic transference number variation of Mn(0.1 m/o) doped case at $\mathbf{x = L - \Delta x\ (\Delta x \approx 0.003\ cm)}$ (the inset graph shows t_{ion} variation at near S/I transition) ($\overline{\mathbf{t_{ion}}}$ =0.39)

Fig.50. The calculated ionic transference number variation according Al doping level at $\mathbf{x = L - \Delta x\ (\Delta x \approx 0.003\ cm)}$

Fig.51. The calculated ionic transference number variation according Mn doping level at $\mathbf{x = L - \Delta x\ (\Delta x \approx 0.003\ cm)}$

Fig.52. The calculated moving velocity of S/I transition boundary from x=L according to doping level at each doped cases (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

Fig.53. The voltage variation of bulk part according to initial condition at (a) Al(0.1 m/o) doped case and (b) Mn(0.1 m/o) doped case (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

Fig.54. (a) Conductivity at quenched state and (b) $\mathbf{t_{ion}}$ (250°C) of Al(0.1 m/o) doped case at different initial condition

Fig.55. (a) Conductivity at quenched state and (b) $\mathbf{t_{ion}}$ (250°C) of Mn(0.1 m/o) doped case at different initial condition

Fig.56. The measured conductivity of Fe-doped $BaTiO_3$ at quenched state(250°C)

Fig.57. The calculated frozen-in defect structure in Fe-doped $BaTiO_3$ (a) 0.1 m/o, (b) 0.3 m/o), (c) 1.0 m/o (250°C)

Fig.58. The voltage variation of bulk part according to Fe doping level (dotted lines are calculation results)(250°C, i_o=0.94 μA/cm^2

Fig.59. (a) The conductivity and (b) thermoelectric power of V doped $BaTiO_3$ as a function of oxygen activity at 1100°C

Fig.60. (a) The conductivity and (b) thermoelectric power of V

doped $BaTiO_3$ as a function of oxygen activity at 1000°C

Fig.61. (a) The conductivity and (b) thermoelectric power of V doped $BaTiO_3$ as a function of oxygen activity at 900°C

Fig.62. The conductivity at quenched state(250°C) in V doped $BaTiO_3$

Fig.63. (a) The voltage variation of bulk part according to vanadium doping level (250°C, i_o=0.94 $\mu A/cm^2$), (b) the comparison among V, Al, and Mn doped case

Fig.64. The voltage variation of bulk part according to initial condition at (a) V(0.1 m/o) and (b) V(0.3 m/o) doped case (250°C, i_o=0.94 $\mu A/cm^2$)

Fig.65. The calculated defect structure of Mn/Y codoped $BaTiO_3$(Y=0.18 m/o, Mn=0.1 m/o) (a) at 1000°C and (b) 250°C, (c) the calculated conductivity at quenched state(250°C)

Fig.66. The calculated ion transference number of Mn/Y codoped $BaTiO_3$(Y=0.18 m/o, Mn=0.1 m/o) at 250°C

Fig.67. The calculated and observed voltage variation of bulk part in Mn/Y codoped $BaTiO_3$ (Y=0.18 m/o, Mn=0.1 m/o) (250°C, i_o=0.94 $\mu A/cm^2$)

Fig.68. The comparison of conductivities in the equilibrium

state(1000°C) of undoped-$BaTiO_3$ and Al(1.8 m/o) doped $BaTiO_3$[113]

Fig.69. The comparison of conductivities in the quenched state of undoped-$BaTiO_3$, Al(1.8 m/o) doped and Mn(1.0 m/o) doped $BaTiO_3$[114]

Fig.70. The comparison of conductivities in the quenched state of undoped-$BaTiO_3$ made of different Ba/Ti ratio(250°C) (r=Ba/Ti), Al(1.8 m/o) and Mn(1.0 m/o) doped $BaTiO_3$

Fig.71. The comparison of degradation behavior of undoped-$BaTiO_3$ made of different Ba/Ti ratio, Al(0.1 m/o), and Mn(0.1 m/o) doped $BaTiO_3$ (250°C, i_o=0.94 $\mu A/cm^2$)

List of tables

Table.1. The representative models about degradation mechanism

Table.2. Literature list of IR degradation observation

Table.3. Piecewise solutions for defect of Al-doped $BaTiO_3$ in equilibrium state

Table.4. Piecewise solutions for defect of Al-doped $BaTiO_3$ in quenched state

Table.5. Piecewise solutions for defect of Mn-doped $BaTiO_3$ in equilibrium state

Table.6. Piecewise solutions for defect of Mn-doped $BaTiO_3$ in equilibrium state

Table.7. The calculated $\mathbf{t'}$ and $\overline{\mathbf{t_{ion}}}$ according to doping level and acceptor type ($\overline{\mathbf{t_{ion}}}$ is temporal average from t=0 to $\mathbf{t'}$)

Table.8. The confirm of Ba/Ti ratio by XRF

1. 서론

1.1 연구목적 및 배경

$BaTiO_3$는 압전 재료, 광전 재료 등 각종 분야에서 응용되고 있는 세라믹 재료로써, 특히 최근에는 MLCC(multi-layer ceramic capacitor)의 유전체층(dielectric layer)에 주로 사용되고 있다. MLCC는 유전 용량을 늘리기 위해 유전체와 전극을 겹겹이 쌓은 형태로 만든 축전기로써 컴퓨터, 휴대폰 등 각종 전자 기기가 소형화, 고출력화되면서 이와 같은 수요에 따라 MLCC 역시 소형화, 고용량화 되는 추세이다. 소형화 및 고용량화를 동시에 달성하는 방법은 MLCC 내부의 유전체층 및 전극층의 두께를 얇게 하여 많은 수를 적층하는 것인데, 현재 유전체층 두께가 약 0.5μm 수준까지 도달한 상태이며 계속하여 박층화가 진행되고 있다. 이런 상황에서 유전체층의 내전압 특성의 신뢰성 확보가 유전 재료의 주된 문제로 대두되고 있으며, 아울러 유전체의 절연저항 열화 불량이 증가하여 품질 및 수율 관리에 중요한 현안 문제가 되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 유전체의 절연저항 열화 현상(insulation resistance degradation)의 원인과 기구를 정확히 이해하고, 나아가 이를 바탕으로 유전체 소재의 조성을 설계해야 한다.

정의에 따르면, 절연저항 열화 현상[1,2]는 전기적 구동력에

의하여 유전체 내에서 전자와 이온이 서서히 혹은 급격히 이동하여 종국에는 전도체가 되는 현상이다. 이미 MLCC가 상용화되기 전부터 이 현상에 대해 많은 연구가 진행되어 왔으며[1-42] 절연저항 열화를 일으키는 기구에 대해 여러 가지 의견[1-6,23-25,29,32-34]들이 제안되어 왔지만 여전히 실제 절연저항 열화 거동을 설명하고 방지하는 것에 이르지 못하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구의 주된 목표는 유전체의 절연저항 열화 기구를 설명할 수 있을 뿐 아니라, 열화 속도에 영향을 주는 요인을 확인하여 절연저항 열화를 정량적으로 예측하고 사전에 예방하고자 하는 것이다. 이를 위해서 먼저 기존에 보고된 여러 열화 기구들의 비교를 통해 가장 유력한 기구를 선정하고 그로부터 열화 속도를 예측할 수 있는 방법을 확립하고, 실제 절연저항 열화 거동의 관찰을 통해 열화 속도를 결정하는 요인에 대한 이해를 넓히고자 한다.

서론과 결론을 제외한 본 논문의 구성 내용은 다음과 같다. 먼저 제2장에서는 지금까지의 MLCC 발전사를 통해 절연저항 열화를 해결하기 위한 시도들을 요약하고 현재까지 제안된 열화 기구에 대한 모델들 및 그들의 장단점을 정리하고자 한다. 또한 현재까지 보고된 절연저항 열화에 대한 연구들을 정리하고 그를 통해 본 논문에서 절연저항 열화를 이해하기 위한 접근 방법에 대해 설명하고자 한다. 제3장에서는 실험 방법 및 결과를 이해하기 위해 필요한 동결 결함 구조의 이론적 계산 방법, 그러한 동결 결함 구조에 기반하여 절연저항 열화를 정량적으로 계산할 수 있는

수치해석 방법 및 계산 결과, 열화 거동 계산 및 관찰 시 정전류 조건 사용의 이유를 설명하게 된다. 제4장에서는 시편을 고온 평형 상태에서 저온으로 급랭시키는 방법 및 정전류 하 절연저항 열화 거동을 측정하는 실험 방법에 대해 설명하였다. 제5장에서는 관찰된 절연저항 열화와 계산 결과와의 정량적 비교를 통해 열화 속도를 좌우하는 요인을 결함화학적인 측면에서 설명하고 이를 다른 시스템에서도 확인한 후, 절연저항 열화를 억제할 수 있는 방안들을 제시하였다. 제6장에서는 본 연구를 진행하면서 추가적으로 알게 된 $BaTiO_3$ 내 양이온 빈자리 결함 종류에 따른 절연저항 열화 속도 차이에 대한 내용을 정리하였다.

2. 문헌 연구

2.1 MLCC 발전사

먼저 1965년 J. M. Herbert[43]가 현재 MLCC 형태의 축전지(capacitor)에 대해 보고하였다. 이 때 가장 중점을 두고 고려한 부분은 1) 유전체의 유전상수가 클 것(4000 이상), 2) 전극 물질의 비용이 싸고 공정이 간단해야 된다는 것이었다. 먼저 유전체의 경우 MLCC 작동 온도(−55°C~120°C)에서 가장 큰 유전상수를 가지는 $BaTiO_3$가 결정되었고, 초기 전극 물질은 팔라듐(Pd)/은(Ag) 합금이 사용되었다. 은의 경우 녹는 점(960°C)이 낮아서 저온 소결해야만 했는데, 이 경우 추가로 저온 소결을 위한 첨가제들이 들어가면서 이들의 낮은 유전상수로 인해 $BaTiO_3$ 의 유전상수까지 낮아지는 문제가 발생하였다. 이를 해결하기 위해 $BaTiO_3$ 대신 납(pb)이 포함된 perovskite 구조의 물질을 유전체로 사용하고자 하였다. 대표적으로 $Pb(Fe_{1/3}W_{2/3})O_3$, $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 등[44,45]이 있으며 이들은 저온 소결하더라도 높은 유전상수(25000 이상)를 유지함이 보고되었다. 하지만 납 사용이 환경적인 문제로 금지되고, 팔라듐의 가격이 급격히 증가하면서 유전체는 $BaTiO_3$를 쓰고, 전극 물질을 가격이 저렴한 Ni 혹은 Cu로 바꾸고자 하는 시도들이 생기게 되었다. 특히 Cu(1040°C)에

비해 Ni(1450°C)의 녹는점이 더 높았기 때문에 전극 물질로 Ni을 사용하게 되었다. 하지만 이 경우 고온 소결은 가능해졌지만 Ni의 산화로 인해 환원 분위기에서 소결해야만 했고, 결과적으로 전자 농도가 증가하면서 유전체의 전기전도도가 증가하는 문제가 발생하였다. 이 때 이러한 전자 농도를 감소시키기 위해 받개(Cr, Mn, Fe 등)를 첨가하면 유전체의 전기 전도도를 낮게 유지할 수 있음이 보고되었다[46]. 이러한 연구를 바탕으로 1979년 최초의 상용 MLCC가 제조되었으며, 1985년 Ni-based MLCC가 본격적으로 양상 되기 시작했다. 하지만 기존의 팔라듐 전극 MLCC에 비해 유전체의 절연저항이 오래 유지되지 못했고[47], 이러한 절연저항 열화의 기구를 찾기 위해 많은 연구들이 진행되었다[1-6]. 그 결과, 받개 첨가에 따른 산소 빈자리 결함 농도 증가가 절연저항 열화에 큰 영향을 준다는 것이 알려지게 되었다. 따라서 산소 빈자리 결함 농도를 감소시켜 절연저항 열화를 억제하기 위한 방안으로 환원 분위기에서 소결 후 재산화 공정을 거치는 방안이 제시되었다[7]. 또한 특히 Mn을 첨가하는 경우 산소 빈자리 결함과 Mn^{2+} 가 결함 연계(defect association)를 하기 때문에 이동 가능한 산소 빈자리 결함 농도가 감소되어 유전체의 절연저항 열화가 효과적으로 억제됨이 보고되었다[15-17]. 이 후 1986년 N. Fujikawa 등[18]이 Mn/Y을 동시 첨가하는 경우 이유는 알 수 없지만 유전체 열화가 억제됨을 보고하였고, 이렇게 받개와 주개를 동시에 넣어 열화를 억제하고자 하는 시도들이 계속되었다. 현재까지 알려진 바로는 $BaTiO_3$ 의 A,B 자리 모두

치환 가능한 양상성(amphoteric) 물질을 첨가하는 경우 열화 억제 효과가 매우 좋다는 것이 보고되어 있다[19,48-51](희토류 금속인 Dy, Er, Ho 등이 모두 이에 해당한다). 이와 같이 재산화 공정의 추가와 희토류 금속의 첨가로 인해 유전체 절연 열화를 억제시킴으로써 Ni-based MLCC가 높은 신뢰성을 보일 수 있게 되었고, 다른 전자 제품의 발달과 더불어 고부가가치 제조 산업으로 급성장하게 되었다. 하지만 절연저항 열화의 기구에 대한 연구가 많이 진행되었음에도 불구하고 현재까지 열화 속도를 좌우하는 요인에 대한 의견은 분분한 상황이다. 다음 절에서는 현재까지 제안된 절연저항 열화 기구에 대한 모델들을 먼저 설명하고자 한다.

2.2 절연저항 열화 모델들

먼저 절연 열화 현상에 대해 연구자들이 정의하고 있는 바를 보면, 전장 하에서 절연체의 누설 전류(leakage current)가 시간에 따라 증가하는 현상이라 말하고 있다[1-6,20-25]. 이렇게 누설 전류가 증가하는 원인에 대해서는 크게 2가지가 제시되어 있는데, 하나는 전장 하 산소 빈자리 결함의 분극(polarization)을 누설 전류의 증가 원인으로 보는 것이며 다른 하나는 입계(grain boundary)의 전위 장벽 감소 및 입계 주변 전자 농도 증가(Poole-Frenkel emission)를 누설 전류의 증가 원인으로 보는 것이다. 이러한 두 범주에 따라 현재까지 제시된 모델들을 구분해 보면, 절연 열화의 기구를 절연체 내부의 산소 빈자리 결함의 분극으로 보는 K. Lehovec 등의 Reduction 모델[5], R. Waser 의 demixing 모델[1-4]과 입계 근처의 Poole-Frenkel 전류 및 입계 전위 장벽 감소로 보는 E. Loh 의 Grain boundary 모델[6]이 있다. 물론 이러한 모델들 외에도 Y. Watanabe 등[29], G. Y. Yang 등[32,33], A. V. Polotani 등[34]은 $BaTiO_3$과 금속 전극간 계면 저항의 변화가 절연 저항 열화를 결정짓는 가장 중요한 요인이라고 보고하기도 했다.

또한 절연 열화 현상을 제대로 서술하기 위해서는 절연 열화 발생을 판단 내릴 수 있는 기준이 필요하다. MLCC 제조 초창기에는 아래와 같이 경험적으로 얻어진 식에 기반하여

절연체의 수명(lifetime)을 결정하였다[52].

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^n \exp\left(\frac{E_A}{k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \qquad (2.1)$$

이는 특정 온도(T_1), 전압(V_1) 조건에서 절연체의 수명(t_1)을 먼저 정한 뒤, 다른 온도(T_2), 전압(V_2) 조건에서 절연체의 수명(t_2)을 예상하는 방법이다 (n : voltage acceleration exponent, $\mathbf{E_A}$: activation energy governing the degradation process, 이 값들도 경험적으로 결정되었다).

이후 연구자들이 주로 사용해온 절연 열화의 발생 기준은 R. Waser 등[1,2]에 의해 최초 정의된 것으로써, 일정 전압을 인가했을 때 절연체의 최소 누설 전류량보다 10배 이상 누설 전류량이 증가하는 시점 혹은 절연체의 최대 저항값보다 10배 이상 저항이 감소하는 시점이었다. Desu 등[42]이 정리하여 보고한 시간에 따른 절연저항 열화 거동을 (Fig.1)에 나타내었다. 그에 따르면 전체 열화 과정을 3개의 구간으로 나누어 초기에는 누설 전류가 감소하는 전하 충전 구간이 나타나고, 이후 일정한 크기의 최소 누설 전류값을 보이는 구간을 지나 누설 전류가 증가하기 시작하여 최소 누설 전류값보다 10배 증가하기까지의 구간을 실제 열화 구간으로 분류하여 설명하였다. 이 때 역시 최소 누설

전류값보다 누설 전류가 10배하는 시점을 절연체의 수명으로 보고 있다. 도식도의 절연저항 열화 구간에서 앞서 언급한 세 가지 모델 외에 potential barrier reduction model이 표시되어 있는데, 이는 H. Y. Lee 등[23-25]이 주장한 것으로 reduction model과 grain boundary model로부터 각각 입자 내 산소 빈자리 결함 분극 및 외부 전장에 의한 입계 전위 장벽 감소의 개념을 가져와서 이 두 가지의 조합으로 절연저항 열화를 설명하는 모델이다. 이론적으로 새로운 개념이 아니기에 대표적인 모델 언급 시 본 연구에서는 다루지 않았다. 이제 각 모델들을 자세하게 알아보고 그 장단점을 파악해보도록 하겠다.

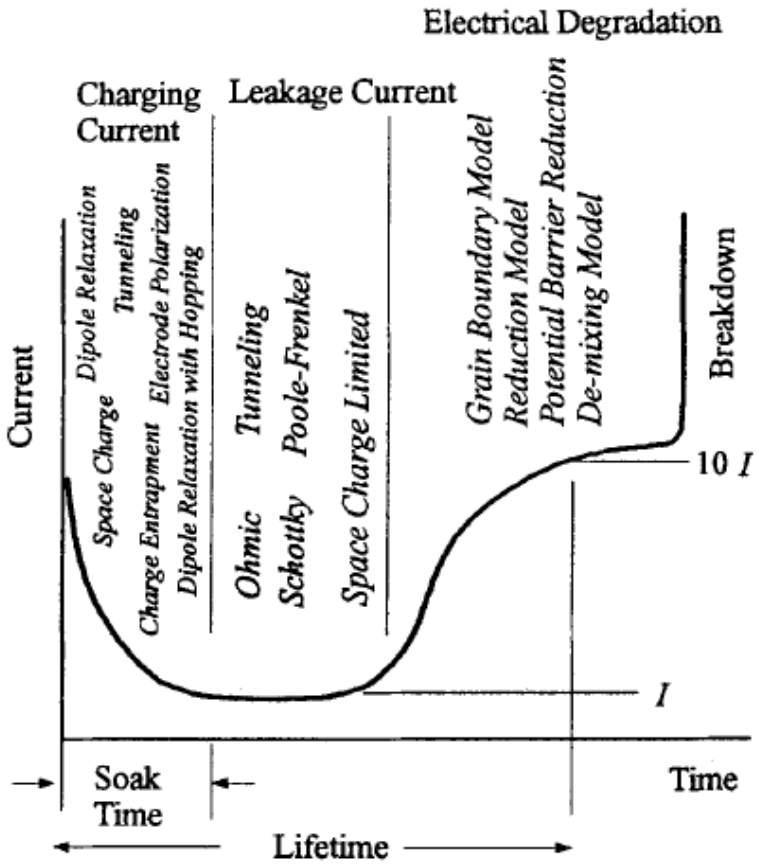


Fig. 1. Time-dependent IR degradation behavior [42]

1) Reduction model

Reduction model에서는 기본적으로 산소 빈자리 결함의 분극에 의해 절연저항 열화가 일어난다고 보고 있다. 이 모델에서 전제하는 것은 일반적으로 절연체로 쓰이는 물질이 산화물(oxide)을 기반으로 한 물질이기 때문에 산소 이온이 주된 이온 나르개일 것이며 저온에서도 산소 이온의 이동도가 충분히 높다고 가정한다. 이러한 절연체에 전장이 가해지는 경우 산소 이온이 이동하게 되며, 이것은 양극(anode)에서 산화되어 식(2.2)와 같은 산소 출입 반응에 의해 산소 기체로 누설됨으로써 산소 빈자리 결함과 전자를 생성하게 된다(이후 본 논문에서 결함 표기는 모두 Kröger-Vink 표기법[53]을 따른다).

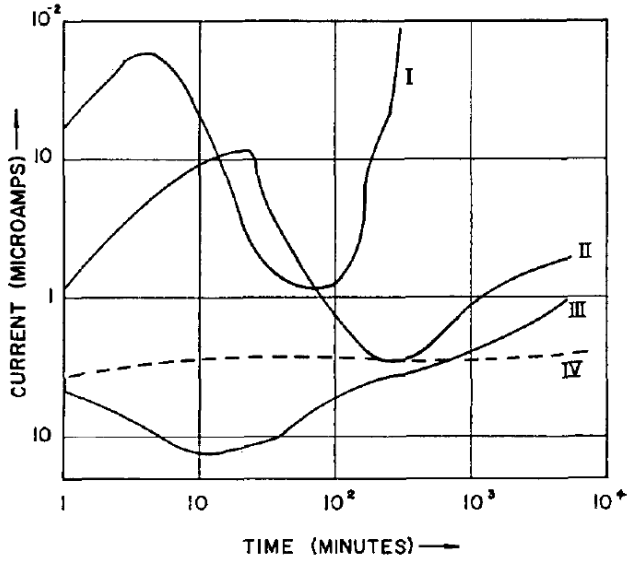
$$\mathbf{O_o^{\times} \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + V_o^{\bullet\bullet} + 2e'} \qquad (2.2)$$

이렇게 생성된 산소 빈자리 결함들은 음극(cathode)으로 이동하여 쌓이게 되며, 이를 보상하기 위해 전자의 농도가 증가하게 되고 결과적으로 전자에 의한 전기 전도도가 음극에서부터 증가하기 시작한다는 것이다. 이 모델에서는 양쪽 전극 조건에 대한 정의가 상이한데, 산소 기체가 누설되는 양극 쪽은 이온이 자유롭게 통과할

수 있는 반면, 음극 쪽은 이온 차단 조건으로 가정하여 산소 빈자리 결함이 쌓인다고 보고 있다. Reduction model로 절연저항 열화를 설명한 연구자들에 대해 간략히 정리해 보겠다.

먼저 K. Lehovec 등[5]은 이러한 reduction model을 주장한 선구자로써 디스크 형태의 $BaTiO_3$ 다결정 양단에 일정 전압을 걸어주고 시간에 따른 전류 양을 측정하였다. 이 때 측정 온도 범위는 250°C~300°C, 가해준 전기장은 2 kV/cm ~ 6 kV/cm 였다. 특징적인 점이라면, 텅스텐 탐침을 이용하여 위치 별 전압 변화 역시 관찰했다는 것이다(Fig.2). 관찰 결과를 보면 전기장 인가 후 약 79분이 지날 때까지 산소 빈자리 결함이 쌓이는 음극 근처에서 상대적으로 걸리는 전압이 작아짐을 알 수 있으며(Fig.2(b)), 전체 누설 전류 거동을 보면 일정 시간 경과 후 누설 전류가 감소했다가 증가하기 시작한다(Fig.2(a)). 이 결과를 통해 음극 쪽에서 전기전도도가 큰 영역이 양극 쪽으로 이동해온다고 보고하였으나 왜 누설 전류가 감소했다가 증가하는 거동을 보이는 지에 대해서는 설명하지 못했다.

(a)



(b)

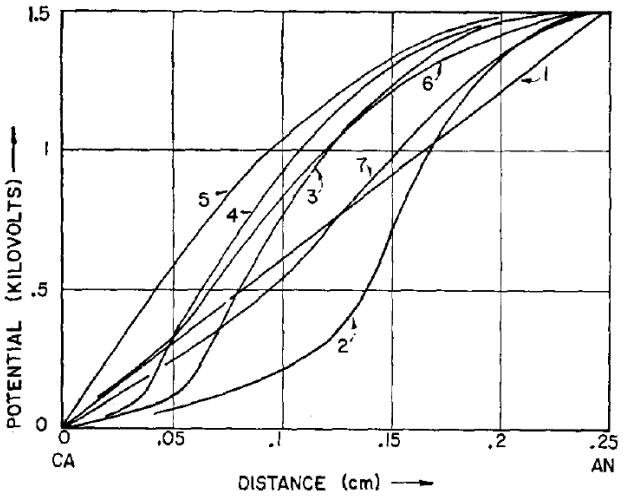


Fig.2. (a) Leakage current of $BaTiO_3$ at 300°C (I : 6000V/cm, II : 4000V/cm, III: 2000V/cm, IV: 4000V/cm(single crystal), 300°C), (b) Potential distribution of sample I : (1) 0 ; (2) 14 ; (3) 52 ; (4) 79 ; (5) 117 ; (6) 135 ; (7) 195 min) [5]

다음으로 J. Rodel 등[21]은 다중 전자가 받개인 Mn이 첨가된 $BaTiO_3$를 가지고 실험을 진행했다. 그들은 열화 현상 발생 전후의 시편에 대해 온도에 따른 전기 전도도를 측정한 후 그로부터 전기 전도도의 활성화 에너지를 계산하여 Mn^{2+} 이온의 농도 변화에 대해 보고하였다. 실험 온도는 160°C였으며, 디스크 형태의 시편에 3kV/cm까지 전기장을 인가하였다. 이들도 누설 전류가 10배 증가하는 시점을 절연 열화 발생 기준으로 잡았으며, 열화 현상 전후로 전기 전도도의 활성화 에너지가 1.01eV에서 0.88eV로 감소한 것을 관찰하였는데 이것은 Mn^{4+} 이온이 산소 이온으로부터 전자를 받아 Mn^{2+}로 환원된 결과라고 주장하였다(Fig.3).

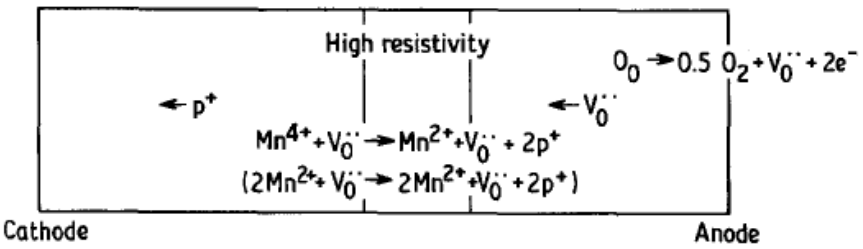


Fig.3. Schematic description of degradation process in Mn-$BaTiO_3$ [21]

하지만, Mn^{4+}이온이 전자에 의해 환원되는 쪽이 양극 쪽이라고 주장하였는데 이는 산소 빈자리 결함과 전자 농도가 음극 쪽에서 증가한다는 것을 고려할 때 Mn^{4+}이온이 환원되는 쪽은 음극 쪽이 되어야 옳을 것으로 판단된다.

이처럼 reduction model은 절연저항 열화 연구 초창기에 제기된 모델로써 양쪽 전극 조건에 대한 정의가 불분명하며 관찰된 열화 거동 중 일부만을 설명할 수 있었다. 하지만 가장 먼저 절연저항 열화의 기구로 산소 빈자리 결함의 분극을 제안하고 그를 이용해서 열화 거동을 설명하고자 시도했다는 것에 의의가 있다.

2) Grain boundary model

Grain boundary model에서는 입자(grain)보다 상대적으로 저항이 큰 입계(grain boundary)에 큰 전장이 인가되고 이러한 고전장 하에서 입계 근처 Poole-Frenkel 방출[54]에 의한 전자 농도가 증가할 뿐 아니라 입계 전위 장벽도 낮아져서 이렇게 생성된 전자들이 쉽게 통과할 수 있기 때문에 누설 전류가 증가하는 절연저항 열화 현상이 발생한다고 보고 있다. Grain boundary model을 다루기 전에 먼저 Poole-Frenkel 효과에 대해 알아보고 넘어가도록 하겠다.

a. Poole-Frenkel 효과

일반적으로 전극/절연체 간 계면에 고전장이 인가되는 경우 계면 전위 장벽 저하에 의해 누설 전류가 증가하는 현상이 발생하는 데 이를 쇼트키 효과(Schottky effect)[54]라 지칭한다. 하지만 절연체 내부에서도 동일한 효과가 발생할 수 있는데, 절연체 내부에서 주개 등의 불순물에 포획된 전자에 대해 고전장이 인가되는 경우, 역시 포획 장벽(trapping barrier)이 저하되기 때문에 상대적으로 쉽게 전자가 전도 띠(conduction band)로 이동할 수 있게 되어 누설 전류가 증가하게 된다. 이를 Poole-

Frenkel 효과라고 한다[54]. 구속된 전자가 방출될 때 받는 힘을 계산하여 Poole-Frenkel 방출과 누설 전류와의 관계식을 유도할 수 있다. 먼저 Poole-Frenkel 효과에서는 한쪽 양전하가 고정되어 있고 음전하와 양전하 사이의 거리를 x라 두면, 음전하가 받는 쿨롱 힘은

$$\mathbf{F} = -\frac{\mathbf{e}^2}{4\pi\varepsilon\mathbf{x}^2} \tag{2.3}$$

음전하를 x위치에서 쿨롱 힘이 미치는 않는 위치까지 떼어내기 위해 필요한 포텐셜 에너지를 구해보면,

$$\mathbf{W_e} = -\int_{\infty}^{\mathbf{x}} \mathbf{F}\,\mathbf{dx} = \int_{\infty}^{\mathbf{x}} \frac{\mathbf{e}^2}{4\pi\varepsilon\mathbf{x}^2}\,\mathbf{dx} = -\frac{\mathbf{e}^2}{4\pi\varepsilon\mathbf{x}} \tag{2.4}$$

이 때, 외부 인가 전기장(E)에 의해 음전하가 추가로 받는 포텐셜 에너지는

$$\mathbf{W_f} = -\mathbf{eEx} \tag{2.5}$$

이 두 포텐셜 에너지의 합으로부터 외부에서 전기장이 인가되었을 때 x 위치에 있는 음전하의 포텐셜 에너지를 구할 수 있다.

$$\mathbf{W = W_e + W_f = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon x^2} - eEx} \qquad (2.6)$$

이 때 이 포텐셜 에너지를 미분하여 그 값이 최대가 되는 x값을 계산해보면,

$$\mathbf{\frac{dW}{dx} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon x^2} - eE = 0} \qquad (2.7)$$

$$\mathbf{x = x_m = \left(\frac{e}{4\pi\varepsilon E}\right)^{1/2}} \qquad (2.8)$$

이 $\mathbf{x_m}$ 으로부터 포텐셜 에너지의 최대값을 구해보면,

$$\mathbf{W_m = -\beta_{PF} E^{1/2}} \qquad (2.9)$$

로 주어지며, $\beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi\varepsilon}\right)^{1/2}$ 를 Poole-Frankel constant라고 한다[54]. 이제 이를 이용하여 Poole-Frankel 방출과 누설 전류와의 관계식을 구해보면

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{e\phi}{2kT}\right)\exp\left(\frac{\beta_{PF}E^{1/2}}{2kT}\right) \tag{2.10}$$

와 같은 형태로 나타난다[54]. 즉, 외부 전기장의 세기가 증가할수록 누설 전류는 지수함수에 비례하여 증가하게 된다. 외부 전기장 인가 시 거리에 따라 전자가 느끼는 포텐셜 에너지 크기를 (Fig.4)에 나타내었다. 여기서 x=0에 해당되는 지점은 주개 등의 불순물이 위치한 곳이다. W_m 크기의 포획장벽을 넘으면 전자는 전도 띠로 이동할 수 있다.

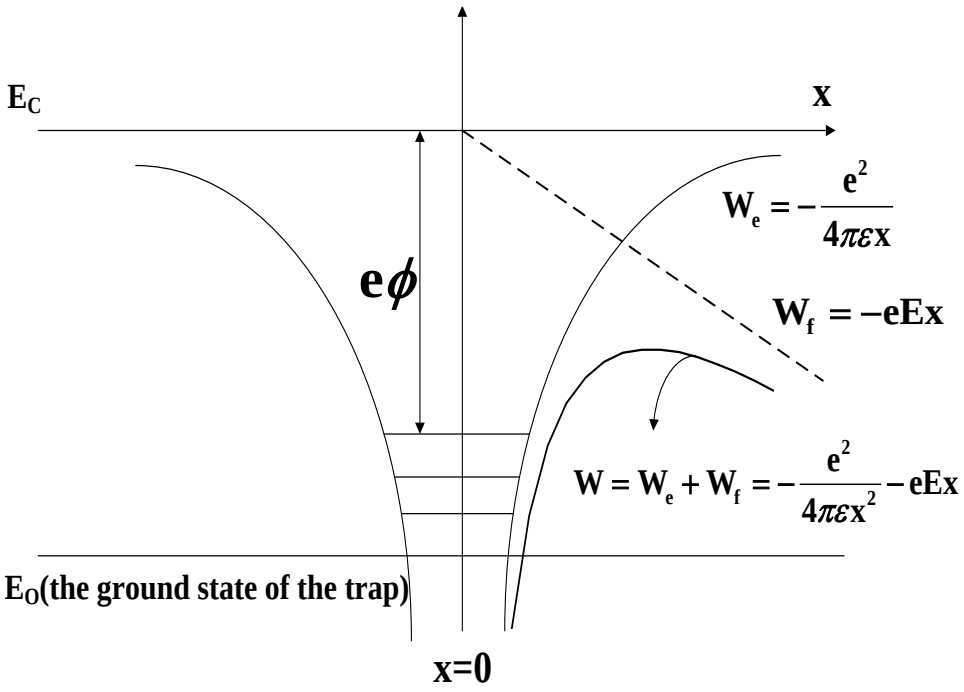
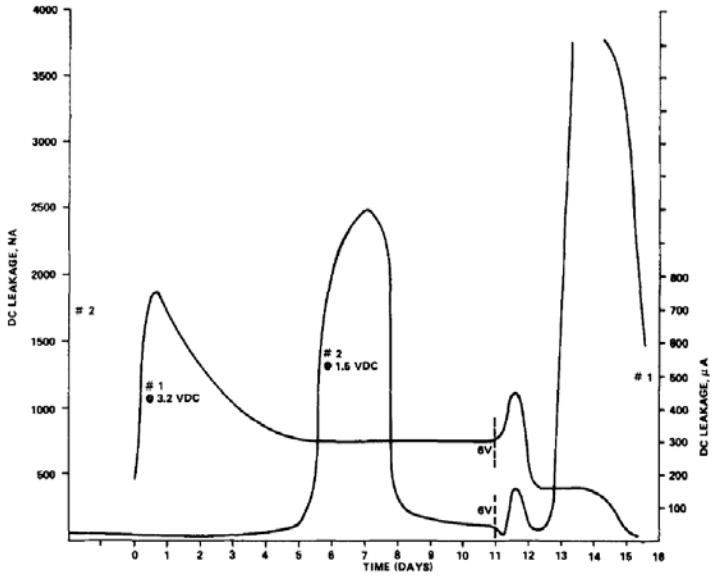


Fig.4. Potential energy distribution of electron when electric field applied

b. 관련 문헌

이에 대한 이해를 바탕으로 grain boundary model을 주장한 연구자들을 살펴보면, 먼저 E. Loh[6]는 다른 연구자들이 관찰한 결과들[55-57]을 Poole-Frenkel 효과를 이용하여 설명하였다. Poole-Frenkel 효과에 의해 발생하는 누설 전류의 양은, 앞서 언급한 것처럼 절연체 양단에 걸어주는 전압에 대해 지수함수의 형태로 비례하게 되는데, 이런 누설 전류량이 증가할수록 절연체의 열화 시간이 짧아질 것으로 보고 인가 전압과 절연체의 수명은 서로 반비례 관계에 있을 것이라 주장하였다(Fig.5(b)). 특히 보고된 열화 거동을 보면, 앞선 K. Lehovec 등의 결과와는 반대로 누설 전류가 최대값을 보인 후 다시 감소하는 거동을 보여주는데 (Fig.5(a)), 이러한 거동에 대해서는 정확한 설명을 하지 못하고, 다만 인가 전압이 증가하여 누설 전류 최대값이 증가할수록 절연체 수명이 그에 반비례해서 감소함을 주장하였다.

(a)



(b)

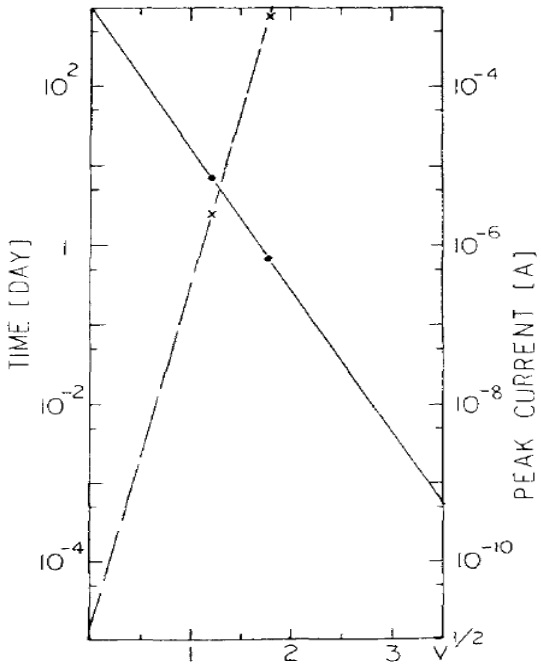


Fig.5. (a) Leakage current with time, (b) applied voltage vs. lifetime of insulator [6]

S. B. Desu 등[42]도 Poole-Frenkel 효과에 의한 전자 생성을 절연 열화의 기구로 보고하였다. 그들은 (Fig.6)에 나타낸 것과 같이 시편의 온도와 전기장을 바꿔가면서 시편의 누설전류가 초기값보다10배 증가하기까지 걸리는 시간(τ)을 관찰하여 그로부터 $\tau = \tau_0 \exp[A(E)/kT]$ 라는 관계를 이끌어 내었고 이 때 A(E)는 가해준 전기장과 $A(E) = A_0 - BE^{1/2}$ 의 관계에 있다는 결론을 얻었다. 이 형태는 식(2.10)에서 포획 장벽의 크기에 해당하는 $W_m = -\beta_{PF} E^{1/2}$ 와 유사하며 따라서 A(E)는 Poole-Frenkel 효과에서처럼 전자가 방출되는 것을 막고 있는 포획 장벽의 개념이라고 설명하였다. 이를 바탕으로 그들은 Poole-Frenkel 효과를 절연저항 열화의 주된 기구라고 주장하였다.

이처럼 Grain boundary model은 인가 전기장 크기와 누설 전류량 간의 관계로부터 입계 근처의 Poole-Frenkel 효과에 의한 누설 전류 증가를 절연저항 열화의 주된 기구로 보고 있으며, 따라서 입계의 면적이 열화 속도를 결정하는 중요한 요소가 된다. 이 모델의 경우 입자 크기가 작아질수록 일반적으로 열화 속도가 느려지는 결과를 설명하기에 용이하다. 하지만, 입자 크기가 비슷할 때, 첨가물 종류(받개,주개)에 따른 열화 속도 차이를 설명하기에는 어려움이 있다.

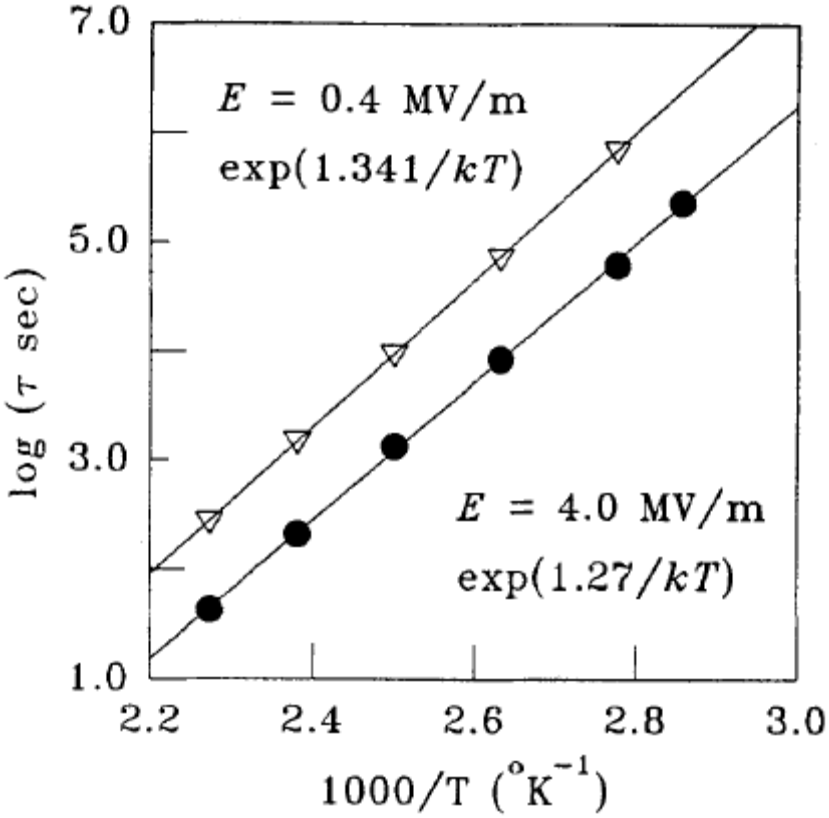


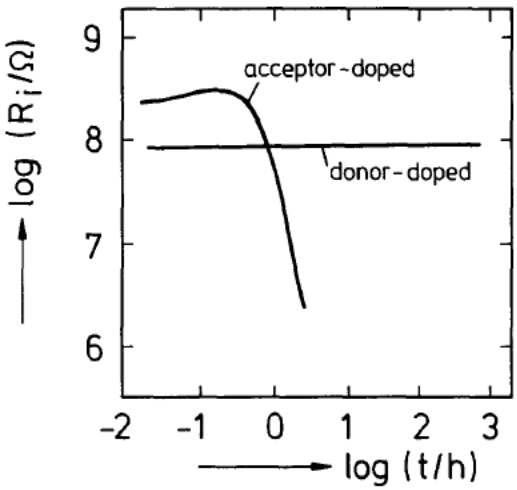
Fig.6. Temperature dependence of lifetime for $BaTiO_3$ [42]

3) Demixing model

Demixing model은 R. Waser[1-4]가 주장한 것으로써 절연체 내부에 존재하는 산소 빈자리 결함이 분극되고 이것으로 인해 양 전극 부근에서부터 전도성 영역이 생성되어 이 전도성 영역이 시간에 따라 점차 증가하면서 절연저항 열화 현상이 발생한다고 설명하고 있다. 앞의 reduction model과 동일하게 절연 열화 현상의 기구를 산소 빈자리 결함의 분극으로 보고 있으나, 양 전극에서 산소 기체가 출입하지 않는 이온 차단 조건을 정확히 제시한 것이 차이점이라 할 수 있다. 이 모델에 따르면, 먼저 전압이 인가되었을 때 절연체 내부에 존재하는 산소 빈자리 결함의 분극이 발생하게 된다(이를 초기 상태와 비교했을 때 산소 빈자리 결함 농도가 demixing 되었다고 표현하였다). 이 때 저온이어서 시편 표면을 통한 가스 출입이 없다고 보았으며 양쪽 전극에서도 산소 기체 출입 반응을 할 수 없다고 보았다. 따라서, 음극(cathode) 쪽에서는 산소 빈자리 결함 농도가 증가하면서 이를 보상하기 위해 전자 농도가 계속 증가하게 되고 결과적으로 음극이 n형 반도체로 변하게 된다. 양극(anode) 쪽에서는 산소 빈자리 결함 농도가 감소하면서 이를 보상하기 위해 정공 농도가 계속 증가하게 되고 결과적으로 양극이 p형 반도체로 변하게 된다. 이러한 n, p형 반도체 영역이 서로를 향해 계속 성장하게 되면 절연체의 저항이 점차 감소하다가 n, p형 영역이 서로 만나는 순간 급속히 저항이

감소하여 더 이상 절연체가 아닌 전도체가 된다고 설명하였다. 그들은 이러한 demixing model을 기반으로 하여 다음과 같이 관찰된 열화 거동들을 설명하였다. 먼저 (Fig.7(a))에서 받개(Al)와 주개(La)를 각각 첨가한 경우 절연체의 저항 변화를 관찰하였는데, 주개를 첨가한 경우 열화가 되지 않는 것은, 상대적으로 산소 빈자리 결함 농도가 작기 때문이라고 설명하였다. 또한 (Fig.7(b))에서 Fe를 첨가한 $SrTiO_3$ 의 시간에 따른 변색 거동을 관찰하였다. Fe^{3+} 농도가 증가할수록 밝은 색으로 변하고, Fe^{4+} 농도가 증가할수록 어두운 붉은색으로 변하게 되는데, 실험 결과 음극에서는 산소 빈자리 결함 농도 증가에 따라 전자 농도가 증가하고 따라서 평형 반응에 의해 Fe^{3+}의 농도가 증가했음을 보고하였다. 양극에서는 반대로 산소 빈자리 결함 농도 감소에 따라 정공 농도가 증가하고 따라서 Fe^{4+} 농도가 증가했음을 보고하였다. Demixing model은 이전 모델들이 가지는 한계에 비해 첨가물 종류, 입자 크기 등에 따라 서로 다르게 관찰된 열화 거동을 모두 설명할 수 있었기 때문에 이후 많은 연구자들[10-14,38-41,58-66]도 demixing model에 기반하여 산소 빈자리 결함의 분극을 절연저항 열화의 주된 기구로 보았다. 절연저항 열화 기구를 설명하는 대표적인 세 가지 모델들을 정리하여 (Table.1)에 나타내었다.

(a)



(b)

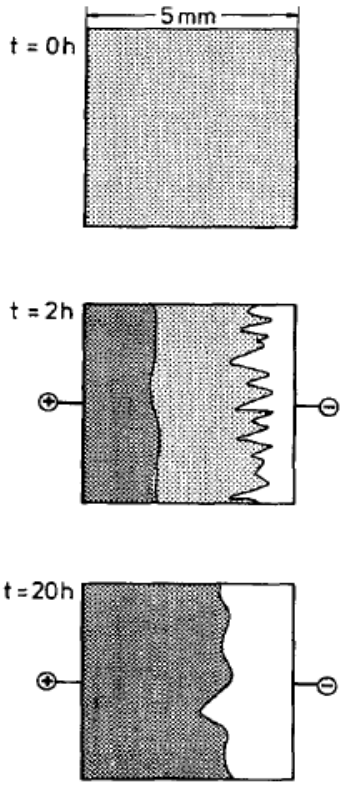


Fig.7. (a) Degradation behavior according to dopant type (Al and La-doped $BaTiO_3$, 300°C, E=2 V/μm), (b) electro-coloration (Fe- $SrTiO_3$, 180°C, E=0.125 V/μm) [2]

	Reduction model	Grain boundary model	Demixing model
주원인	산소 빈자리 결함 분극	Poole-Frenkel 효과에 의한 전자 방출, 입계 전위 장벽 저하	산소 빈자리 결함 분극
주요 내용	(+) : 산소 출입 반응에 의해 산소 이온이 산소 기체로 누설, (-) : 산소 빈자리 결함 농도 증가	외부 인가 전기장에 의한 입계 전위 장벽 저하, Poole-Frenkel 효과로 생성된 전자들이 쉽게 이동	음극에서는 산소 빈자리 결함 농도 증가, 양극에서는 산소 빈자리 결함 농도 감소, 그에 따라 n,p형 반도체 영역 생성
한계	양극, 음극 영역이 동시에 변하는 전기변색 거동 설명 못함.	입자 크기가 비슷할 때 불순물 종류(받개,주개)에 따른 열화 속도 차이 설명 못함 입자 크기가 비슷할 때 불순물 종류(받개,주개)에 따른 열화 속도 차이 설명 못함.	
관련 문헌	[5],[21]	[6],[42]	[1-4]

Table.1. The representative models about degradation mechanism

2.3 문헌에 보고된 절연저항 열화 연구들 고찰

이번 절에서는 문헌에 보고된 절연저항 열화에 대한 다양한 연구 내용들을 정리 및 고찰하고자 한다. 그를 통해 절연저항 열화를 이해하기에 효과적인 접근 방법 또는 주의를 기울여야 할 부분들을 고려하여 결과적으로 본 논문에서 다루고자 하는 절연저항 열화의 연구 방법에 대해 설명하고자 한다.

1) 산소 빈자리 결함 분극의 증거

많은 연구자들이 절연저항 열화를 다루기에 앞서 실제로 산소 빈자리 결함의 분극이 발생하는지 여부를 확인하기 위한 실험을 진행하였다. 먼저 H. -I. Yoo 등[67]은 단결정 $BaTiO_3$ 에 전기장을 인가하였을 때 단결정의 음극 쪽에서는 푸른 색이 발현되고, 양극 쪽에서는 갈색이 발현됨을 관찰하였으며 그러한 변색 거동이 산소 빈자리 결함의 분극으로 설명될 수 있음을 보고하였다(Fig.8). 다음으로 H. W. Lee 등[68]은 절연저항 열화 과정 중에 산소 빈자리 결함의 분극이 발생하는지 여부를 TEM을 통해 확인하였다(Fig.9). 먼저 MLCC 시편에 전압을 인가하고, 열화 발생 후 MLCC의 단면을 확인하여 음극(cathode)에 해당하는 Ni

전극 부근에서 여러 개의 공극(pore)을 발견하였고, 이것이 산소 빈자리 결함 농도가 증가함에 따라 생성된 것이라 설명하였다. 즉, $\phi \leftrightarrow V''_{Ba} + V''''_{Ti} + 3V^{\bullet\bullet}_{O}$ 와 같은 내인성 쇼트키 결함 반응(intrinsic schottky defect reaction)에서 산소 빈자리 결함의 농도가 증가하게 되면 공극을 형성하는 반응이 원활해질 것이고, 따라서 음극 부근에서 새롭게 생성된 공극이 관찰된다는 것은 음극 부근의 산소 빈자리 결함 농도가 증가했다는 의미가 된다. 이와 같은 관찰 결과에 근거하여 이들은 절연저항 열화의 기구가 산소 빈자리 결함의 분극인 것을 확인했다고 보고하였다.

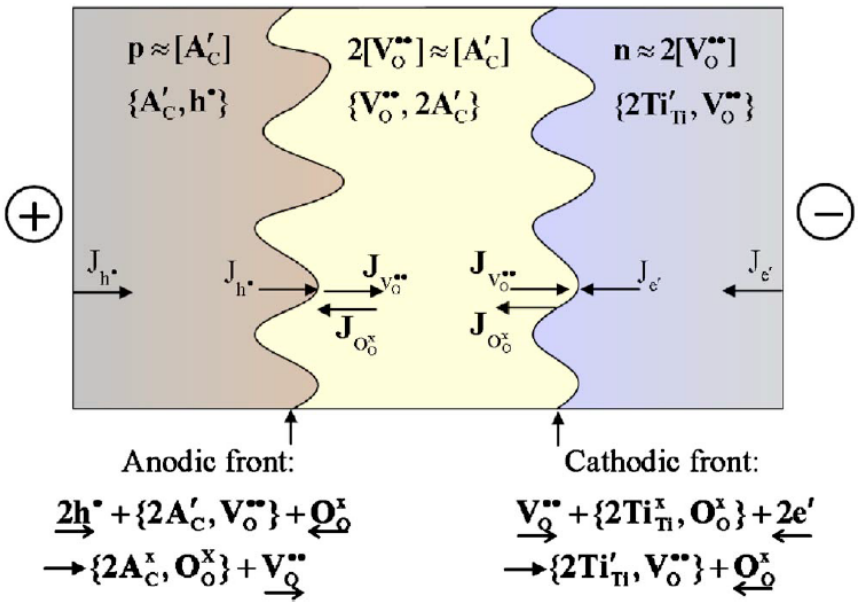


Fig.8. Illustration of electrocoloration kinetics of $BaTiO_3$ [67]

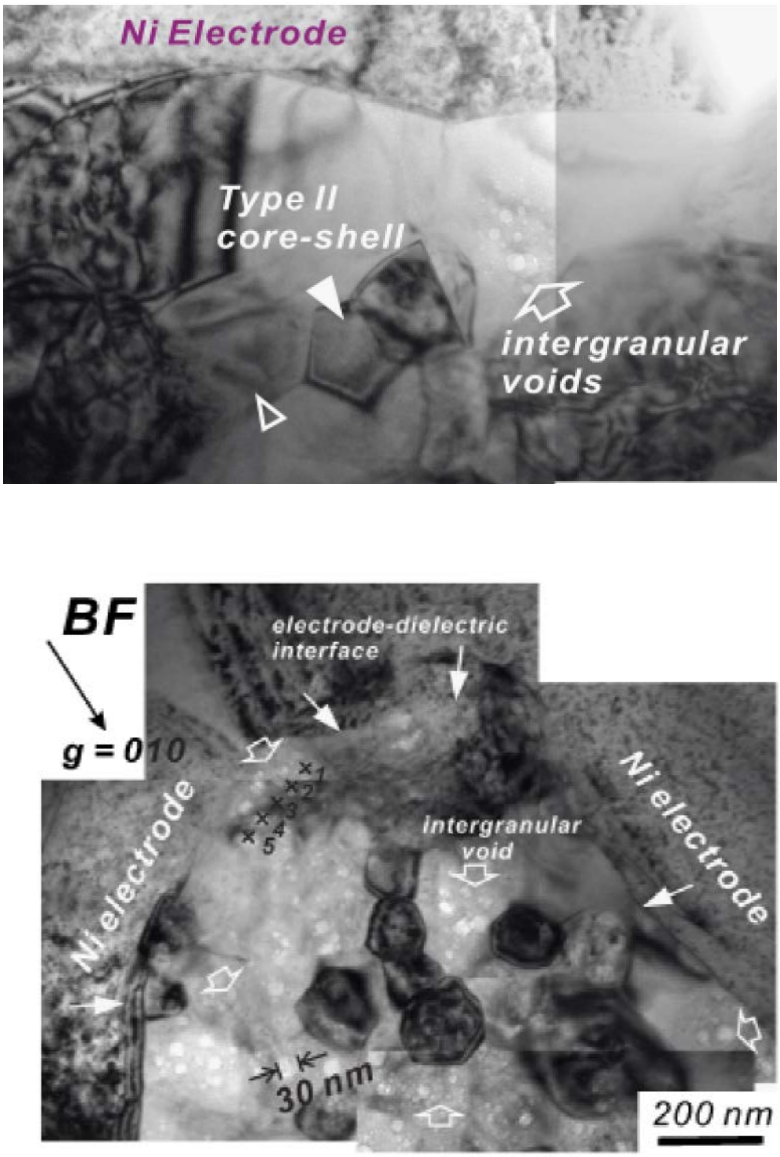
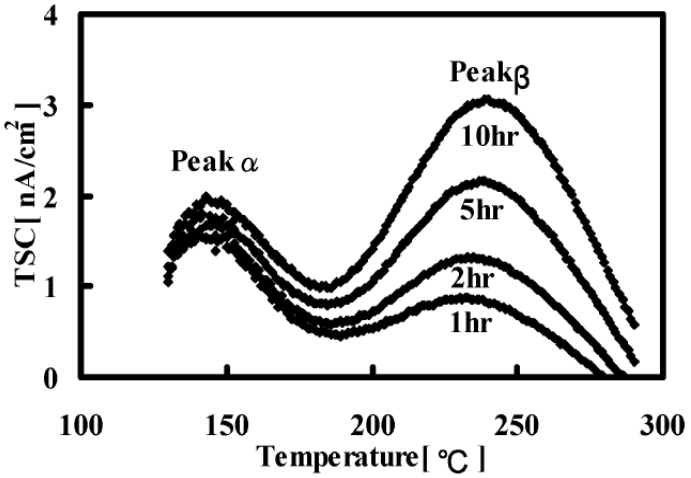


Fig.9. Intergranular voids at near cathode (BF image TEM) [68]

S. Takeoka 등[64]은 TSDC(Thermally Stimulated Depolarization Current) 분석을 통해 절연저항 열화의 기구를 확인하고자 하였다. 이들은 MLCC 시편을 150°C의 온도, 25V/μm의 전기장을 가한 후 0°C까지 급속 냉각시키고 다시 5°C/분의 속도로 승온해 가면서 발생되는 전류를 측정하였다. 전기장을 가한 시간에 따라 2개의 peak이 계속해서 발생하는 것을 관찰하였고, 특히 두 번째 peak(peak β)의 경우, 전기장을 가해준 시간에 따라 그 높이가 크게 달라짐을 보고하였다(Fig.10(a)). 이로부터 S. Takeoka 등은 peak β가 절연 열화와 관련 있는 부분이라고 보았으며, 2개의 peak이 나타나는 온도와 산소 빈자리 결함의 분극 과정을 연결시켜 (Fig.10(b))와 같이 해석하였다. 기본적으로 전제하고 있는 것은 인가 전기장 하에서 산소 빈자리가 음극(cathode) 쪽에 쌓이게 된다는 것이며, 이들이 냉각과정에서 동결되었다가 승온 과정을 통해 동결이 풀리면서 음극에 쌓였던 산소 빈자리 결함들이 다시 원래 자리로 복귀한다는 것이다. 이 과정이 2가지 단계로 나타나게 된다고 주장하였는데, 1) 산소 빈자리가 입자 내부에서 평형 상태에 도달하는 단계, 2) 산소 빈자리가 입계를 넘어 시편 전체적으로 평형 상태에 도달하는 단계이다. 이 때, 상대적으로 입계를 넘어가는 과정이 더 큰 에너지를 필요로 하므로, 더 높은 온도에서 나타나는 peak β가 산소 빈자리가 입계를 넘어가는 단계를 나타내며, 낮은 온도에서 나타나는 peak α가 산소 빈자리가 단지 입자 내에서 평형 상태에 도달하는 단계라고 설명하였다. 이들의 관찰 결과는 역시 절연저항 열화의 주된 기구가 산소 빈자리 결함의 분극임을 뒷받침해준다.

(a)



(b)

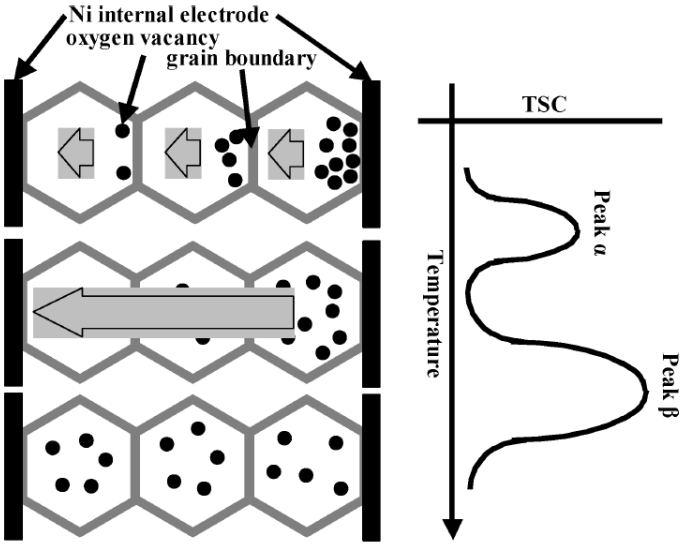


Fig.10. (a) Typical TSC spectra, (b) Model for explaining the existence of the TSC peaks [64]

그 뒤, W. Liu 등[60-61]도 TSDC 측정을 통해 절연 열화의 기구를 알아내고자 하였다. 그들은 Fe-$SrTiO_3$ 단결정을 가지고 실험을 진행하였는데 앞선 S. Takeoka 등[64]의 경우와 실험 과정은 유사하나, 인가 전기장의 세기를 달리하면서 관찰한 것이 차이점이다. 이들은 총 3개의 peak을 관찰하였다고 보고하였으며 (Fig.11), 각각의 peak의 의미를 다음과 같이 해석하였다. 먼저 가장 낮은 온도에서 발생하는 peak A의 경우(이 peak A의 경우는 앞선 S.Tekeoka 등의 연구에서는 관찰되지 않은 부분이다), 인가 전기장 세기에 의존적이고 결정적으로 Fe 첨가 농도에 따라 그 크기가 크게 달라지는 것으로부터 그 기원이 $\left(Fe'_{Ti} - V_O^{\bullet\bullet}\right)$ 라고 보고하였다. 일반적으로 TSDC가 nA 이하 수준이어서 외부 노이즈 때문에 peak을 구분하기가 쉽지 않으므로, 관찰자에 따라 peak의 개수가 달라지는 것으로 생각된다. 그리고 peak B의 경우는 Fe^{3+}/Fe^{4+}의 전자 포획과 관련된 부분으로 설명하였으며, peak C의 경우 온도에 따른 활성화 에너지가 대략 1eV이기 때문에 산소 빈자리 결함과 관련된 부분이라고 설명하였다. 이 연구에서는 절연 열화 진행 정도를 peak C의 변화로 알 수 있다고 보고하였다.

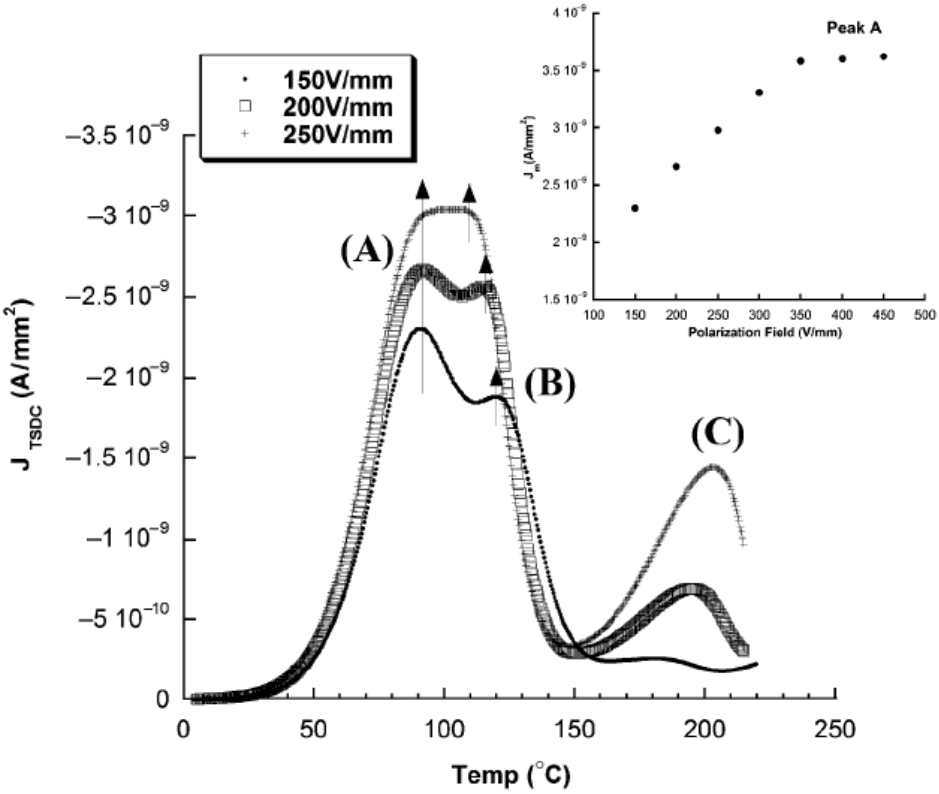


Fig.11. TSC spectra in Fe(1 m/o)−$SrTiO_3$ (dashed arrows indicate the maximum peak current position) [60]

2) 전극/유전체 계면 저항의 중요성

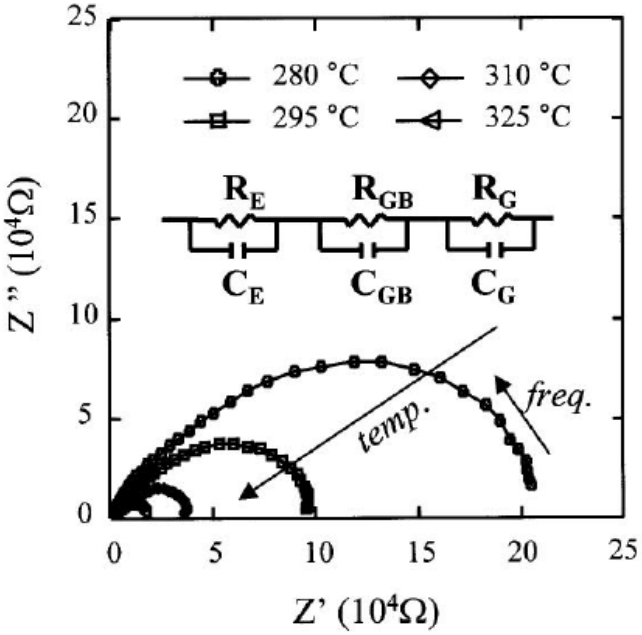
다음으로 언급할 문헌들은 산소 빈자리 결함의 분극을 주된 열화 기구로 보는 기존의 견해와 달리 전극/유전체 계면 저항의 변화가 절연저항 열화를 발생시키는 원인이라고 본 연구들이다. 일반적으로 유전체층의 두께가 얇아질수록 전체 저항에서 전극/유전체 계면 저항이 차지하는 비중이 커지기 때문에, MLCC의 경우 절연저항으로 나타나는 성분은 유전체의 저항이 아니라 전극/유전체 계면 저항이며 이 계면 저항의 감소가 곧 절연저항 열화로 이어진다는 것이다.

먼저 G. Y. Yang 등[32,33]은 MLCC의 저항을 유전체 바대 저항, 유전체 입계 저항, 전극/유전체 계면 저항의 3가지 성분으로 구분하였으며, 이 중 전극/유전체 계면 저항이 가장 크기 때문에 이 저항이MLCC 전체 저항을 좌우함을 보고하였다. 특히 (Fig.12)와 같이 재산화[1] 공정 전후 (as-cofired : 재산화 전 시편, as-produced : 재산화 후 시편)의 MLCC 시편에 대해 임피던스 분석을 통해 전체 저항을 바대, 입계, 계면 저항으로 분리하였으며, 이 중 계면 저항이 가장 크고 재산화 공정을 통해 역시 계면 저항이 가장 크게 증가한다고 보고하였다.

---

[1] 여기서 재산화 공정이란 MLCC 유전체층의 산소 빈자리 결함 농도를 줄이기 위해 소결 분위기에 비해 상대적으로 산화 분위기에서 다시 일정 시간 처리하는 것을 말함.

(a)



(b)

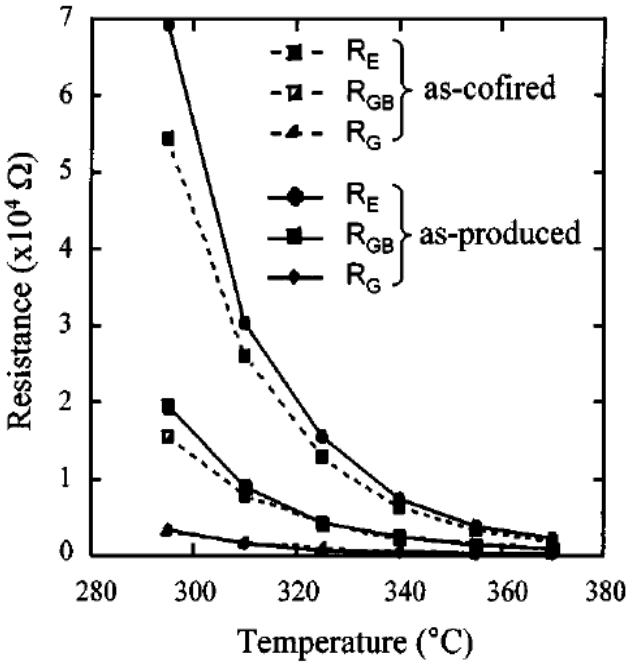


Fig.12. (a)A series of complex impedance spectroscopy plots of MLCC, (b)resistance variation as a function of MLCC states [32]

A. V. Polotai 등[34]도 전극/유전체 계면 저항의 변화가 절연저항 열화를 일으키는 원인이라고 주장하였다. 이들의 핵심적인 아이디어는 바로 MLCC의 Ni 전극에 다른 금속 물질을 첨가하여 전극/유전체 계면의 쇼트키 장벽(schottky barrier) 높이에 영향을 줌으로 절연저항 열화 거동이 어떻게 달라지는지 확인한 것이다. 이들은 Ni에 Cr을 추가적으로 첨가하여 인가 전압에 따른 절연저항 열화 차이를 관찰하였는데, 초기 절연저항 값은 Cr을 첨가한 경우가 다소 높을지라도, 전압이 인가되기 시작하면 Ni만 있는 경우에 비해 더 급격하게 절연저항 열화가 발생함을 보고하였다. 이 실험의 변수는 오직 Ni 전극의 차이로써, 만약 유전체가 절연저항 열화를 발생시키는 주된 요인을 포함하고 있다면, 위의 두 가지 경우는 차이가 없어야 할 것이다. 따라서 절연저항 열화는 전극/유전체 계면의 저항 감소에서 기인한다고 설명하였다. 이런 관찰 결과에 기반하여 MLCC의 절연저항이 큰 이유는 유전체의 저항 때문이 아니라 전극/유전체 계면 저항이 크기 때문이라고 설명하였다.

이와 비슷하게 H. Chazono 등[69]도 임피던스 분석을 통해 저항 성분을 분리하여 각 성분의 크기 및 변화 정도를 비교함으로써 절연저항 열화의 원인을 찾고자 하였다. 앞선 연구들과의 차이점은 MLCC를 이루는 저항 성분을 4개로 보았다는 점이다. 입계, 전극/유전층 계면 외에 바대 성분을 core와 shell의 2가지 성분으로 다시 나누었다. 전압 인가 후 각 저항 성분의 변화를 관찰하여 내린 결론은 앞선 연구자들과 동일하게, 전극/유전체 계면

저항의 변화가 절연저항 열화를 발생시키는 주된 요인이라는 것이다.

이들의 주장은 유전체의 절연저항 열화 거동을 관찰함에 있어 중요하게 고려해야 할 부분을 지적하고 있다. 일반적으로 각 문헌들에서 유전체의 절연저항 열화를 관찰하는 방법은 이단자 정전압법이다. 이 경우 전극/유전체 계면 저항과 유전체의 저항이 직렬로 연결되어 있기 때문에 전극/유전체 계면 저항의 변화에 따라 유전체에 인가되는 전압의 크기가 달라지게 된다. 따라서 반드시 필요한 전제는 전극/유전체 계면 저항이 무시 가능할 정도로 작아야 한다는 것이다. 만약 전극/유전체 계면 저항이 무시 가능하지 않다면, 관찰한 절연저항 열화 거동을 유전체만의 것이라 보기 어렵다. 다음 절에서는 이에 대해 더 자세히 알아보도록 하겠다.

3) 현행 절연저항 열화 관찰 방법의 문제

절연저항 열화에 관한 연구들 중에서 유전체의 절연저항 열화 거동을 실제로 관찰하고 그 거동을 보고한 연구들만을 정리하여 (Table.2)에 나타내었다. MLCC가 정전압 조건에서 작동하기 때문에 모든 연구자들이 정전압 조건 하에서 이단자 법을 사용하여 절연저항 열화 거동을 관찰해왔다는 것을 알 수 있다. 하지만 여기서 주목해야 할 부분은 절연저항 열화 거동의 재현성에 대해 제대로 보고된 바가 없다는 것이다. 또한 관찰 결과를 비교해 보면 동일한 경향성이 보고된 경우도 있지만(Mn 첨가의 경우 모두 동일하게 그 첨가량이 증가할수록 열화가 억제된다고 보고됨 [7,16,17,39,58,62]), 서로 모순되는 부분도 존재함을 알 수 있다. 대표적으로 S. -H. Yoon[39], S. Takeoka[64]는 고정 전자가 받개인 Mg를 첨가하는 경우 그 첨가 농도가 증가할수록 열화 속도가 가속된다고 보고하였는데, 동일하게 고정 전자가 받개인 Al[2], Fe[62]를 첨가한 경우에는 첨가 농도에 따른 열화 속도 변화의 경향성이 없다는 보고가 있었다. 또한 I. Burn[7], S. -H. Yoon[39]은 환원 분위기에서 소결할수록 열화가 억제된다고 보고한데 비해 Y. Yamamatsh[70]는 환원 분위기에서 소결할수록 열화 속도가 가속된다는 반대 결과를 보고하였다. 이러한 모순점들이 바로 열화 관찰 방법의 문제에서 기인하는 것으로 생각된다. 일반적으로 이단자 법 하에서는 전극/시편 계면 저항의

영향을 무시할 수 없다는 것이 이미 잘 알려져 있다. 상대적으로 시편 바대의 저항이 항상 크다는 것이 전제된다면 문제가 없지만, 시편 바대 저항이 계속해서 감소하는 열화 거동을 관찰함에 있어 언젠가는 전극/시편 계면 저항의 영향을 받게 된다. 이러한 전극/시편 계면 저항의 영향으로 인해 문헌에서 보고된 절연저항 열화 거동들이 동일한 경향성을 보이지 못하고 모순점을 보였을 가능성이 있다. 따라서 절연저항 열화를 관찰하면서 시편 바대만의 저항 변화가 관찰되고 있는지, 또는 관찰된 열화 거동이 재현되는지 여부를 반드시 주의해서 확인할 필요가 있다고 생각된다.

저자	대상시편	실험방법	실험결과
I. Burn (1975) [7]	Mn-BTO;bulk	이단자 정전압법	환원 분위기 소결 시편이 더 열화 억제
R. Waser (1990) [2]	Al, La-BTO;disk	이단자 정전압법	1. La 첨가 경우 열화가 느림. 2. Al 첨가 농도에 따른 열화 속도 경향성 관찰 못함 3. 입자크기가 작아질수록 열화 억제
J. Yamamatsu (1996) [70]	MLCC	이단자 정전압법	소결한 분위기가 N_2 분위기에서 환원 분위기로 갈수록 열화 가속
W. Hofman (1997) [71]	La, Fe, Mn-STO;thin film(550~650nm)	이단자 정전압법	1. La 첨가 경우 열화가 느림 2. 첨가 농도에 따른 열화 속도 경향성 관찰 못함
M. Grossmann (1998) [62]	Mn-BSTO; thin film(200~300nm)	이단자 정전압법	1. Mn 첨가 농도 증가 시 열화 억제 2. 전극 물질에 따라 열화 거동이 달라짐. Pt 전극에서 가장 열화 억제. 3. 입자 크기가 작아질수록 열화 억제

K. Morita (2002) [58]	Mn-BTO; MLCC	이단자 정전압법	Mn 첨가 농도 증가 시 열화 억제
J.Jeong (2006) [16]	Mg, Mn-BTO;bulk	이단자 정전압법	Mn 첨가 경우 열화가 느림
S. Takeoka (2007) [64]	Mg-BTO; MLCC	이단자 정전압법	Mg 첨가 농도 증가시 열화 가속
J. Kim (2010) [66]	MLCC	이단자 정전압법	1. La 첨가 경우 열화가 느림 2. 첨가 농도에 따른 열화 속도 경향성 관찰 못함
S.-H.Yoon (2010) [39]	Mg, Mn-BTO; MLCC	이단자 정전압법	1. Mn 첨가 경우 열화가 느림. 2. Mn 첨가 농도가 증가시 열화 억제, Mg는 반대 3. N_2 분위기 급랭 시편 열화 억제

Table.2. Literature list of IR degradation observation

2.4 절연저항 열화 기구 및 속도론에 대한 접근 방법

이제까지 보고된 문헌 결과들을 종합해보면 산소 빈자리 결함의 분극이 절연저항 열화의 주된 기구 중 하나임은 분명하다. 따라서 본 연구에서도 산소 빈자리 결함의 분극을 절연저항 열화의 주요 기구로 보고 열화 속도를 좌우하는 요인을 이해하는 부분에 중점을 두고자 한다.

일반적으로 고온 평형 상태에서는 각 결함들의 이동도가 알려진 경우, 결함 구조로부터 전하 나름 특성을 예측하고, 반대로 전하 나름 특성으로부터 결함 구조를 예측하는 일이 가능함이 알려져 있다[72]. 만약 이러한 상관 관계가 저온 동결 상태에서도 적용된다고 하면, 각 결함들의 이동도를 아는 경우 동결 결함 구조로부터 전하 나름 특성을 예측할 수 있고, 이는 곧 전기장이 인가되었을 때 결함들이 분극된 상황으로부터 위치 별 저항 변화를 예측할 수 있음을 의미한다. 하지만, 고온 평형 상태의 평형 결함 구조로부터 동결 결함 구조를 예측하는 이론적인 방법에 대해서는 많은 연구들[73-79]이 진행되어 왔지만, 그 동결 결함 구조를 실험적으로 확인한 결과에 대한 보고는 없었다. 따라서 가장 먼저 선행되어야 하는 작업은 바로 저온 동결 상태에서의 동결 결함 구조를 확인하는 것이다. 동결 결함 구조만 확인된다면 전하 나름 특성과의 상관 관계로부터 절연저항 열화를 이론적으로 예측하는 것이 가능해진다.

다음으로 중요한 작업은 앞 절에서 언급한 것처럼 절연저항 열화를 전극/시편 계면 저항의 영향 없이 측정하는 것이다. 이를 위해서는 기존 이단자 정전압법이 아닌, 추가적인 내부 탐침을 이용한 방법으로 시편 바대만의 열화 거동을 관찰해야만 한다. 이 관찰 결과와 이론적으로 예측한 결과와의 비교를 통해 실제 절연저항 열화 거동을 정량적으로 분석할 수 있게 될 것이다. 열화 거동을 정량적으로 분석할 수 있다면, 열화 속도를 좌우하는 요인이 무엇인지 이해할 수 있게 되리라 생각된다. 이러한 요인들을 제어함으로써 궁극적으로는 열화를 억제할 수 있는 방안을 제안할 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서 절연저항 열화 속도를 이해하기 위한 접근 방법은 다음과 같은 순서로 진행될 것이다.

1) 저온 동결 상태에서의 동결 결함 구조 확인

2) 동결 결함 구조에 기반하여 절연저항 열화 거동의 이론적 계산

3) 전극/시편 계면 저항 없이 시편 바대만의 열화 거동 관찰

4) 관찰 결과와 이론적인 예측 결과와의 비교를 통한 절연저항 열화 거동의 정량적 분석

5) 열화 속도를 좌우하는 요인 이해 및 열화 억제 방안 제안

다음 장에서는 먼저 평형 결함 구조로부터 동결 결함 구조를 계산하는 방법 및 동결 결함 구조로부터 절연저항 열화를 정량적으로 계산하는 하는 방법을 설명하고자 한다.

3. 절연저항 열화 거동의 이론적 예측 방법

이 장은 크게 두 가지 내용을 설명한다. 첫 번째 내용은 고온 평형 상태의 결함 구조로부터 저온 동결 상태의 결함 구조를 계산하는 것이며 두 번째 내용은 이러한 동결 결함 구조에 기반하여 산소 빈자리 결함의 분극으로부터 절연저항 열화 거동을 이론적으로 계산하는 것이다. 특히 본 연구에서 선택한 대상 계는 Al 및 Mn이 각각 첨가된 $BaTiO_3$이다. 이 두 첨가물은 이미 MLCC의 유전체 층에 널리 첨가되는 재료이며 또한 이 첨가물들이 포함된 경우에 대해서는 이미 많은 선행 연구들[80-84]로 인해 고온 평형 상태에서의 각 결함들의 이동도 및 평형반응 상수들이 잘 알려진 상태이므로, 이들을 외삽하여 사용한다면 동결 결함 구조를 예측하는 것이 용이하기 때문이다.

3.1 동결 결함 구조 계산

1) 이론적 배경

저온 동결 상태의 결함 구조에 대한 논의는 이미 Jonker[73], Kroger[74], Heyne[75] 등에 의해 진행되어 왔으며, 이 후 Waser[76], Smith[77] 등이 받개 결함의 정공 포획을 고려하여 동결 결함 구조를 예상하기도 하였다(Fig.13). 가장 최근에는 Sasaki 등[78,79]이 고온 평형상태의 결함 구조로부터 저온 동결 상태의 결함 구조를 구하는 방법을 체계적으로 정리하여 보고하였다.

하지만 이렇게 동결 결함 구조에 대한 논의가 오래 전부터 이론적으로 진행되어 왔음에도 불구하고 그를 뒷받침할 수 있는 실험적 증거가 전무한 상황이었다. 이는 실험적으로 고온에서 저온으로 시편을 효과적으로 급랭시키는 것이 쉽지 않았기 때문인 것으로 생각된다. 그렇지만 동결 결함 구조를 실험적으로 확인해야만, 동결 결함 구조와 전하 나름 특성 간 상관 관계에 기반하여 절연저항 열화 거동을 이해, 예측할 수 있게 된다. 동결 결함 구조가 제대로 확인되지 못했기 때문에 이후 많은 연구자들이 절연저항 열화 거동을 관찰했음에도 불구하고 동결 결함 구조에 기반하여 절연저항 열화 속도론을 정확히 이해하지 못하고 있는

상황이었다. 동결 결함 구조를 실험적으로 확인하기 위해 본 연구에서는 새로운 급랭 장치 및 실험 방법을 고안하였다. 이에 대한 설명은 4장에서 자세하게 기술될 것이며, 먼저 선행 연구자들에 의해 알려진 동결 결함 구조를 이론적으로 계산하는 방법을 설명하고자 한다.

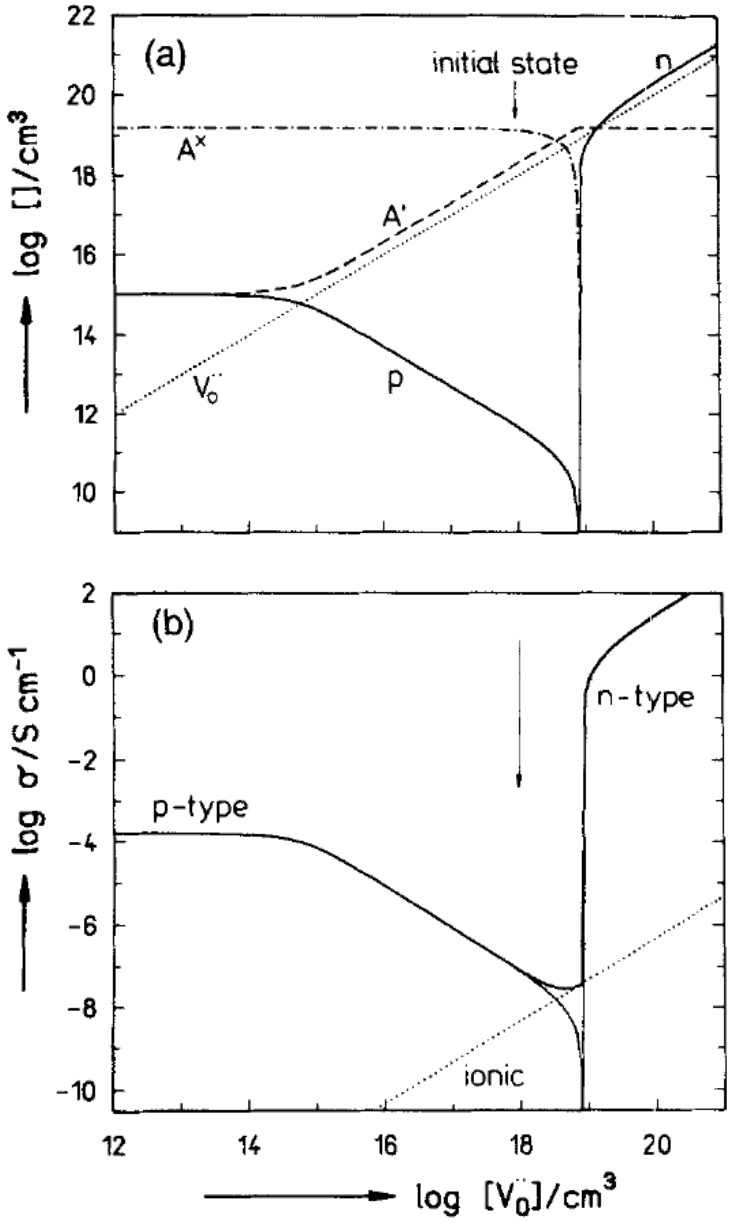


Fig.13. (a) The calculated frozen-in defect structure, (b) calculated conductivity at quenched state (acceptor(0.1 m/o) doped $SrTiO_3$, 227°C) [76]

2) 고정 전자가 받개(Al) 첨가 경우

a. 고온 평형 상태

먼저 고정 전자가 받개인 Al이 첨가된 경우 가능한 결함들을 기술하면, 다음과 같다.

$$\{Al'_{Ti},\ Al^{\times}_{Ti},\ V_O^{\bullet\bullet},\ n,\ p\} \qquad (3.1)$$

여기서 $Al^{\times}_{Ti}$ 는 포획된 정공 $(Al'_{Ti}, h^{\bullet})^{\times}$ 을 의미한다[81]. 이로부터 고온 평형 상태에서의 평형 반응식들은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$0 = e' + h^{\bullet} \quad ; \quad n_E p_E = K_{i,E} \qquad (3.2)$$

$$Al^{\times}_{Ti} = Al'_{Ti} + h^{\bullet} \quad ; \quad \frac{[Al'_{Ti}]_E p_E}{[Al^{\times}_{Ti}]_E} = K_{A,E} = K_{A,o} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \qquad (3.3)$$

$$O^{x}_{O} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \quad ; \quad [V_O^{\bullet\bullet}]_E n_E^{\ 2} = K_{R,E} a_{O_2}^{-1/2} \qquad (3.4)$$

$$\mathbf{m = [Al'_{Ti}]_E + [Al^{\times}_{Ti}]_E} \quad (3.5)$$

$$\mathbf{[Al'_{Ti}]_E + n_E = 2[V_O^{\bullet\bullet}]_E + p_E} \quad (3.6)$$

식 (3.2)은 전자와 정공의 내부 평형 반응(intrinsic electron hole generation equilibrium), (3.3)의 경우 첨가물의 이온화 또는 정공 방출 반응(ionization or hole release equilibrium of the acceptors)을 나타내며, 식 (3.4)의 경우 산소 출입 평형 반응(redox equilibrium), 그 뒤는 각각 질량 보존 및 전하 중성 조건과 관계된 식이다 (아래 첨자 "E"로 표시된 것은 저온 동결 상태와 구분하기 위한 용도로써 고온 평형 상태임을 나타낸다). 또한 여기서 $\mathbf{K_{i,E}, K_{A,E}, K_{R,E}}$ 는 각 평형 반응식의 평형 상수를 나타낸다. $\mathbf{K_{A,o}}$ 는 pre-exponential factor이며, $\mathbf{E_a}$ 는 포획 센터($\mathbf{Al'_{Ti}}$)의 정공 포획 에너지를 의미한다. 이들은 선행 연구들[80,81]로부터 얻어진 800°C~1100°C 사이의 결과를 최소제곱추정법(least square estimation)을 사용하여 온도의 함수로 얻을 수 있다. 이 반응식들로부터 주된 결함 영역에 따라 각 결함 농도를 산소 분압의 함수로 나타낸 후(Table.3) 그 결함 구조를 Brouwer diagram으로 나타내었다(Fig.14). 이제 특정 산소 분압이 주어지면 그 지점에서의 결함 농도를 모두 계산할 수 있다.

b. 저온 동결 상태

다음으로 고온 평형 상태의 특정 산소 분압에서 급랭시키는 경우를 생각해 보겠다. 저온 동결 상태에서도 앞서 언급한 평형 반응식 중 식 (3.2), (3.3)는 성립함이 알려져 있다[78,79]. 하지만 산소 기체가 출입하는 식 (3.4)의 경우, 온도가 약 400°C 이하로 내려갈 때 그 출입 반응이 일어나지 않음이 알려져 있다[2]. 따라서 400°C 이하로 급랭시킨다면 더 이상 산소 출입 반응이 없으므로 시편 내 산소 이온 농도는 고온 상태에서의 농도와 동일하게 고정될 것으로 예상된다(이 경우 급랭시키는 중에 시편 표면에서 산소 출입 반응이 일어나 산소 이온 농도가 내부와 달라질 수 있으며 본 실험에서는 이에 의한 영향을 제거하기 위해 사용된 시편의 모든 면을 연마하여 사용하였다. 여기에 대해서는 4장에서 자세히 다루도록 하겠다). 따라서 저온 동결 상태에서의 반응식들은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mathbf{0 = e' + h^{\bullet} \quad ; \quad np = K_i} \tag{3.7}$$

$$\mathbf{Al_{Ti}^{\times} = Al'_{Ti} + h^{\bullet} \quad ; \quad \frac{[Al'_{Ti}]p}{[Al_{Ti}^{\times}]} = K_A = K'_{A,o}\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \tag{3.8}$$

$$\mathbf{[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_O^{\bullet\bullet}]_E} \tag{3.9}$$

$$\mathbf{m = [Al'_{Ti}] + [Al^{\times}_{Ti}]} \quad (3.10)$$

$$\mathbf{[Al'_{Ti}] + n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + p} \quad (3.11)$$

이 때, $\mathbf{K_i, K_A}$ 는 고온 영역에서 최적 추정한 값을 해당 온도까지 외삽하였을 때 얻어지는 값이며, $\mathbf{K'_{A,o}}$ 는 pre-exponential factor이다. 앞선 고온 평형 상태일 때와의 차이는 다만 식 (3.4)과 (3.9)의 차이이다. 이는 더 이상 산소 출입 반응이 없고, 산소 이온의 농도가 고온 평형 상태에서의 농도와 동일하다고 보았기 때문이다. 앞과 동일하게 주된 결함 영역에 따라 각 결함 농도를 급랭시킨 산소 분압의 함수로 나타낼 수 있으며(Table.4), 그 결함 구조를 Brouwer diagram으로 나타낼 수 있다(Fig.15). 이제, 고온에서 급랭시킨 산소 분압에서의 산소 빈자리 결함 농도가 주어지면, 바로 그 급랭 지점에서의 결함 농도를 모두 계산할 수 있다.

이 때, 고온 평형 상태 결함 구조와의 차이점은, 전자 및 정공의 농도가 급격하게 달라지는 지점이 존재한다는 것이다. 특히 이 지점에서 전자 전기전도도(electronic conductivity)가 크게 감소하면서 이온 전기전도도(ionic conductivity)가 드러나기 때문에 이를 반도체/절연체 전이(semiconductor/insulator transition, 이하 S/I) 지점이라 부른다[77]. 특히 Al 첨가 경우 S/I 전이는 $\mathbf{n = [Al^{\times}_{Ti}] + p\ (n \approx [Al^{\times}_{Ti}])}$ 인 지점에서 나타나는데 (Fig.14,

Fig.15), 바로 이 지점이 전자 정비조성점 (electronic stoichiometric composition)에 해당한다[85]. 즉, 전자 농도와 포획 정공 및 자유 정공의 농도의 합이 같아지는 지점이다 ($\mathbf{e' = (Al'_{Ti}, h^{\bullet})^{\times} + h^{\bullet}}$).

	$\log a_{O_2,E}$ →		
Limiting Cond. / Defects	$n_E \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]_E$	$2[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx [Al'_{Ti}]_E$	
	$m \approx [Al'_{Ti}]_E$	$m \approx [Al'_{Ti}]_E \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]_E$	$m \approx [Al^{\times}_{Ti}]_E$
$[V_O^{\bullet\bullet}]_E$	$[V_O^{\bullet\bullet}]_E$		
n_E	$2^{1/3}K_{R,E}{}^{1/3}a_{O_2}{}^{-1/6}$	$\left(\frac{2K_{R,E}}{m}\right)^{1/2} a_{O_2}{}^{-1/4}$	$\left(\frac{2K_{R,E}K_{i,E}}{mK_{1,E}}\right)^{1/3} a_{O_2}{}^{-1/6}$
$[Al'_{Ti}]_E$	m	m	$\frac{mK_{1,E}}{K_{i,E}} n_E$
$[Al^{\times}_{Ti}]_E$	$\frac{mK_{i,E}}{K_{1,E}}\left(2K_{R,E}\right)^{-1/3} a_{O_2}{}^{1/6}$	$\frac{mK_{i,E}}{K_{1,E}}\left(\frac{2K_{R,E}}{m}\right)^{-1/2} a_{O_2}{}^{1/4}$	m
p_E	$K_{i,E}n_E^{-1}$		

Table.3. Piecewise solutions for defect of Al−doped $BaTiO_3$ in equilibrium state

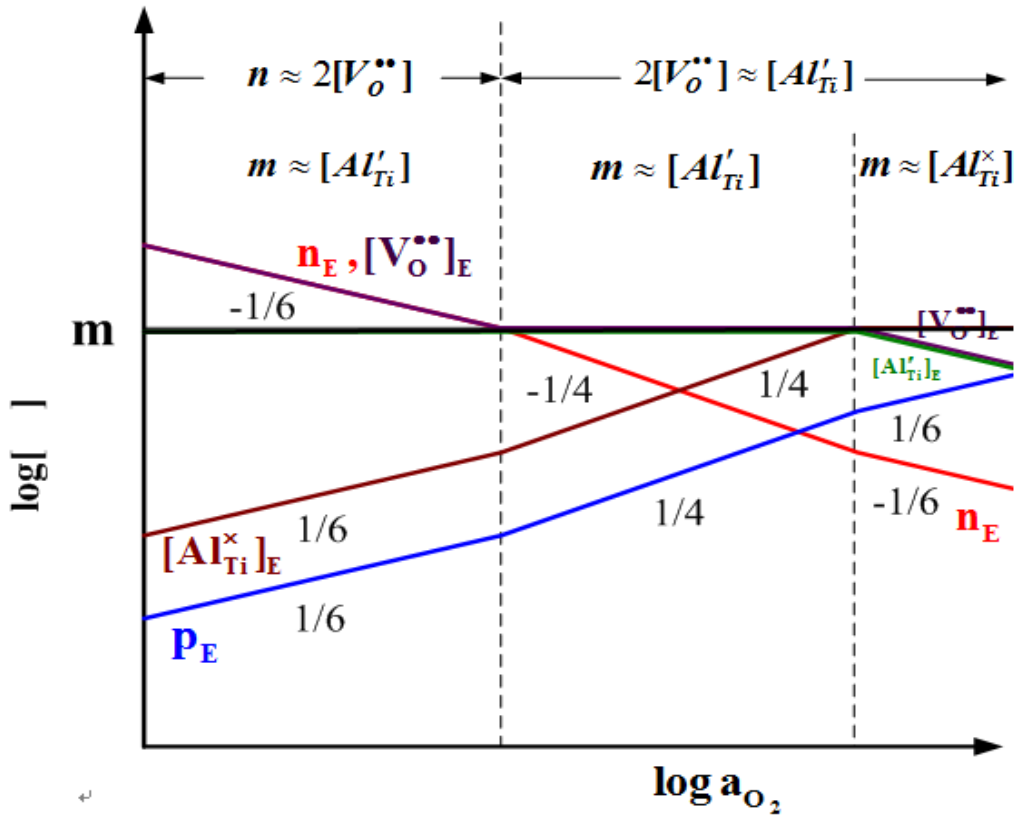


Fig. 14. Brouwer diagram of Al−doped $BaTiO_3$ in equilibrium state

	$\log a_{O_2}$ →				
Limting Cond.	$n_E \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]_E$	$2[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx [Al'_{Ti}]_E \approx m$			$2[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx [Al'_{Ti}]_E$
Defects	$n_E \gg m$	$n_E \gg [Al'_{Ti}]_E$	$n_E \approx [Al'_{Ti}]_E$	$n_E \ll [Al'_{Ti}]_E$	$[Al'_{Ti}]_E >> p$
$[V_O^{\bullet\bullet}]$	$[V_O^{\bullet\bullet}]_E$				
n	n_E	n_E	$\sqrt{\frac{mK_i}{K_1}}$	$\frac{mK_i}{K_1[Al^{\times}_{Ti}]_E}$	$\frac{K_i[Al'_{Ti}]_E}{mK_1}$
$[Al'_{Ti}]$	m	m	m	m	$[Al'_{Ti}]_E$
$[Al^{\times}_{Ti}]$	$\frac{mK_i}{K_1 n_E}$	$\frac{mK_i}{K_1 n_E}$	$\sqrt{\frac{mK_i}{K_1}}$	$[Al^{\times}_{Ti}]_E$	m
p	$\frac{K_i}{n}$				

Table. 4. Piecewise solutions for defect of Al-doped $BaTiO_3$ in quenched state

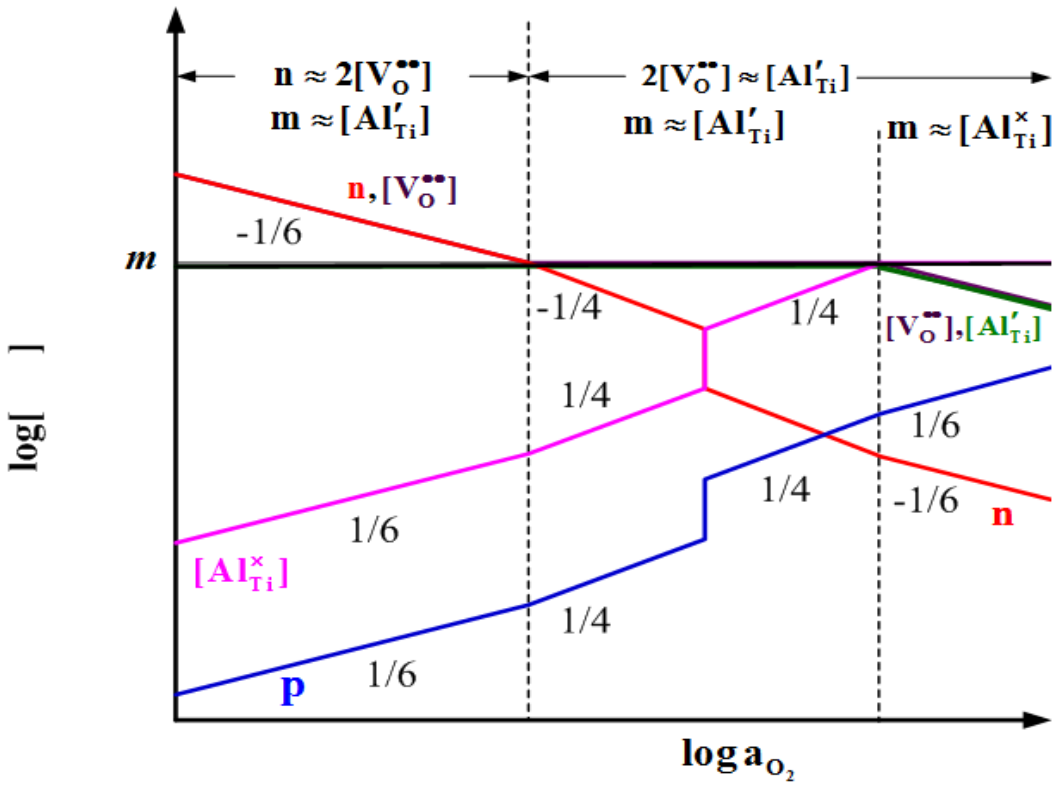


Fig. 15. Brouwer diagram of Al−doped $BaTiO_3$ in quenched state

c. 저온 동결 상태에서 S/I 전이가 나타나는 이유

저온 동결 상태에서 S/I 전이가 나타나는 이유에 대해 더 자세하게 알아보도록 하겠다. 이해를 돕기 위해 S/I 전이 근처의 결함 구조를 Brouwer diagram으로 나타내었다(Fig.16). 또한 S/I 전이가 $\mathbf{n \approx [Al_{Ti}^{\times}]}$ 지점에서 나타나므로 좀더 쉬운 설명을 위해 식(3.3),(3,8)에 해당하는 정공 방출 반응을 다음과 같은 전자 포획 반응으로 바꾸어 나타내었다.

$$\mathbf{Al_{Ti}^{\times} + e' = Al'_{Ti}} \quad ; \quad \frac{\mathbf{[Al'_{Ti}]}}{\mathbf{[Al_{Ti}^{\times}]n}} = \mathbf{K'_A} \qquad (3.12)$$

여기서 $\mathbf{K'_A}$ 는 위 전자 포획 반응의 평형 상수를 나타낸다. S/I 전이가 일어나는 지점은 저온 동결 상태에서 $\mathbf{n \approx [Al_{Ti}^{\times}]}$, 고온 평형 상태에서도 $\mathbf{n_E \approx [Al_{Ti}^{\times}]_E}$ 가 되는 지점이므로 이 조건을 식 (3.12)과 연계하여 정리하면($\mathbf{[Al'_{Ti}] \approx m}$)

$$\mathbf{n_E \approx [Al_{Ti}^{\times}]_E \approx \sqrt{\frac{m}{K'_{A,E}}} \; ; \; n \approx [Al_{Ti}^{\times}] \approx \sqrt{\frac{m}{K'_A}}} \qquad (3.13)$$

이 때 $\mathbf{Al_{Ti}^{\times}}$ 가 전자를 포획하여 $\mathbf{Al_{Ti}'}$ 가 되면 더 안정해지기 때문에 에너지를 방출하게 되고 따라서 이러한 전자 포획 반응은 발열 반응(exothermic reaction)에 해당한다. 그러므로 온도가 내려갈수록 전자 포획 반응은 더욱 원활히 일어날 것이며($\mathbf{K'_{A,E} < K'_A}$), 또한 전자 및 $\mathbf{Al_{Ti}^{\times}}$ 의 농도가 비슷할 때 가장 많은 수의 전자가 포획될 것으로 생각된다. 이제 $\mathbf{n_E \approx [Al_{Ti}^{\times}]_E}$ 지점에서 급랭 시 일어나는 일을 설명하면 바로 이 때 대다수의 전자가 $\mathbf{Al_{Ti}^{\times}}$ 에 포획되어 $\mathbf{Al_{Ti}'}$ 가 되어버리기 때문에 결과적으로 전자 및 $\mathbf{Al_{Ti}^{\times}}$ 의 농도가 큰 폭으로 감소하게 된다(Fig.16).

이제 $\mathbf{n >> [Al_{Ti}^{\times}]}$ 또는 $\mathbf{n << [Al_{Ti}^{\times}]}$ 인 영역에 대해서도 급랭 시 각 결함 농도가 어떻게 변하는지 알아보겠다. 이미 앞에서 중요하게 언급한 것처럼 저온 동결 상태에서의 산소 빈자리 결함 농도는 고온 평형 상태의 그것과 동일하다. 이를 식(3.6), (3.9), (3,11)과 연계하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\mathbf{(n-p)-[Al_{Ti}^{\times}]= (n_E - p_E)-[Al_{Ti}^{\times}]_E} \qquad (3.14)$$

일반적으로 Al 첨가 경우에는 측정 가능한 영역 안에서 정공의 농도가 다른 결함 농도에 비해 무시 가능할 정도로 작으므로(Fig.15(b)) 다시 아래와 같이 근사하여 나타낼 수 있다.

$$\mathbf{n - [Al_{Ti}^{\times}] \approx n_E - [Al_{Ti}^{\times}]_E} \qquad (3.15)$$

이 식은 고온 평형 상태에서의 전자 및 포획 정공 농도의 차이가 저온 동결 상태에서의 그것과 동일하다는 것을 나타낸다. 따라서 전자 혹은 포획 정공 농도 중 어느 한쪽이 상대적으로 클 경우($\mathbf{n >> [Al_{Ti}^{\times}]}$ 또는 $\mathbf{n << [Al_{Ti}^{\times}]}$), 다른 쪽의 농도를 무시하고 결과적으로 $\mathbf{n \approx n_E}$ 또는 $\mathbf{[Al_{Ti}^{\times}] \approx [Al_{Ti}^{\times}]_E}$ 의 관계가 되어야 함을 알 수 있다(Fig.16). 즉, $\mathbf{n \approx [Al_{Ti}^{\times}]}$ 인 지점을 경계로 하여 저온 동결 상태의 농도에서 고온 평형 상태에서의 농도로 급격한 농도 변화가 발생하게 되고, 결과적으로 $\mathbf{n \approx [Al_{Ti}^{\times}]}$ 지점에서 S/I 전이가 일어나게 되는 것이다.

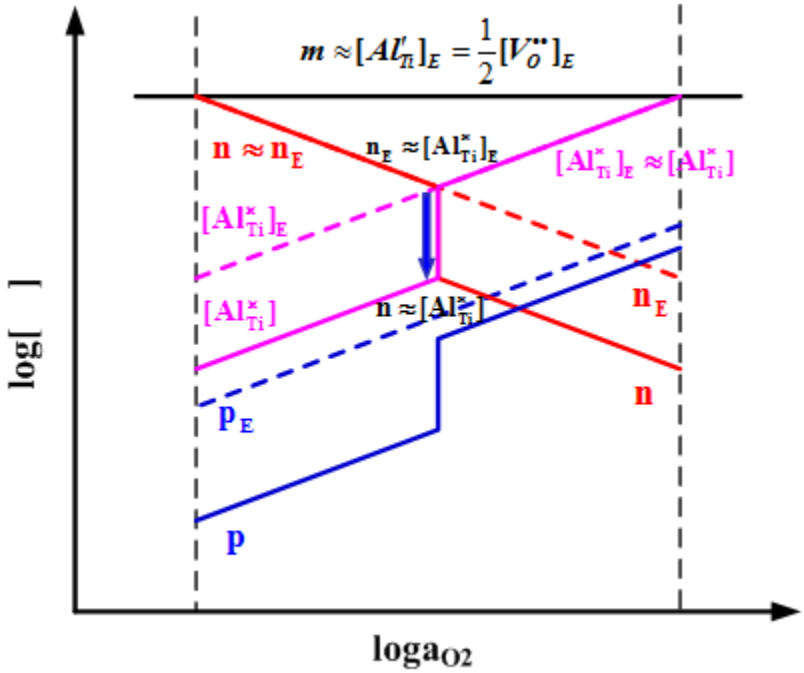


Fig.16. Brouwer diagram of Al-doped $BaTiO_3$ at near S/I transition (the dotted line represents defect concentration of equilibrium state)

3) 다중 전자가 받개(Mn) 첨가 경우

a. 고온 평형 상태

다중 전자가 받개인 Mn이 첨가된 경우 산소 분압이 증가함에 따라 Mn의 전자가가 +2,+3,+4로 변함이 이미 알려져 있다[82]. 따라서 산소 분위기가 환원 분위기에서 산화 분위기로 바뀌어 가면서 주된 결함 영역이 1) $\mathbf{n_E \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]_E}$, 2) $\mathbf{[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx [Mn''_{Ti}]_E \approx m}$, 3) $\mathbf{[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx \frac{1}{2}[Mn'_{Ti}]_E \approx \frac{1}{2}m}$, 4) $\mathbf{[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx \frac{1}{2}[Mn'_{Ti}]_E << m \approx [Mn^{\times}_{Ti}]_E}$ 순으로 바뀌게 된다. 따라서 이 때 가능한 결함들을 기술하면 다음과 같다.

$$\mathbf{\{Mn''_{Ti},\ Mn'_{Ti},\ Mn^{\times}_{Ti},\ V_O^{\bullet\bullet},\ n,\ p\}} \qquad (3.16)$$

이로부터 고온 평형 상태에서의 평형 반응식들은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mathbf{0 = e' + h^{\bullet}} \quad ; \quad \mathbf{n_E p_E = K_{i,E}} \qquad (3.17)$$

$$\mathbf{Mn_{Ti}^{\times} = Mn_{Ti}' + h^{\bullet}} \quad ; \quad \frac{[\mathbf{Mn_{Ti}'}]_E \mathbf{p_E}}{[\mathbf{Mn_{Ti}^{\times}}]_E} = \mathbf{K_{1,E} = K_{1,o}\, exp}\left(-\frac{\mathbf{E_1}}{\mathbf{kT}}\right) \quad (3.18)$$

$$\mathbf{Mn_{Ti}' = Mn_{Ti}'' + h^{\bullet}} \quad ; \quad \frac{[\mathbf{Mn_{Ti}''}]_E \mathbf{p_E}}{[\mathbf{Mn_{Ti}'}]_E} = \mathbf{K_{2,E} = K_{2,o}\, exp}\left(-\frac{\mathbf{E_2}}{\mathbf{kT}}\right) \quad (3.19)$$

$$\mathbf{O_O^x = \frac{1}{2} O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e'} \quad ; \quad [\mathbf{V_O^{\bullet\bullet}}]_E \mathbf{n_E}^2 = \mathbf{K_{R,E} a_{O_2}^{-1/2}} \quad (3.20)$$

$$\mathbf{m = [Mn_{Ti}'']_E + [Mn_{Ti}']_E + [Mn_{Ti}^{\times}]_E} \quad (3.21)$$

$$\mathbf{2[Mn_{Ti}'']_E + [Mn_{Ti}']_E + n_E = 2[V_O^{\bullet\bullet}]_E + p_E} \quad (3.22)$$

식 (3.17)는 전자와 정공의 내부 평형 반응, 식 (3.18), (3.19)는 첨가물의 이온화 혹은 정공 방출 반응을 나타내며, 식 (3.20)의 경우 산소 출입 반응, 그 뒤는 각각 질량 보존 및 전하 중성 조건과 관계된 식이다. 여기서 $\mathbf{K_{i,E}, K_{1,E}, K_{2,E}, K_{R,E}}$ 는 각 평형 반응식의 평형 상수를 나타내며 $\mathbf{K_{1,o}, K_{2,o}}$는 pre-exponential factor, $\mathbf{E_1, E_2}$ 는 포획 센터들($\mathbf{Mn_{Ti}', Mn_{Ti}''}$)의 정공 포획 에너지를 나타낸다. 이들은 모두 선행 연구들[82-84]로부터 얻어진 결과를 최소제곱 추정법을 사용하여 얻어낼 수 있다. 이 반응식들로부터 역시 주된 결함 영역에 따라 각 결함 농도를 산소 분압의 함수로 나타내고 (Table.5), 그 결함 구조를 Brouwer diagram으로 나타내었다 (Fig.17). 이제 특정 산소 분압만 주어지면 (Table.5)의 관계식을 이용하여 결함들의 농도를 모두 계산할 수 있다.

	$\log a_{O_{2,E}}$ →			
Limiting Cond. / Defects	$n_E \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]_E$	$[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx [Mn''_{Ti}]_E$	$2[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx [Mn'_{Ti}]_E << m$	
	$m \approx [Mn''_{Ti}]_E$	$m \approx [Mn''_{Ti}]_E \approx [V_O^{\bullet\bullet}]_E$	$m \approx [Mn'_{Ti}]_E$	$m \approx [Mn^{\times}_{Ti}]_E$
$[V_O^{\bullet\bullet}]_E$	$[V_O^{\bullet\bullet}]_E$			
n_E	$2^{1/3}K_{R,E}^{\ 1/3}a_{O_2}^{\ -1/6}$	$m^{-1/2}K_{R,E}^{\ 1/2}a_{O_2}^{\ -1/4}$	$\left(\frac{2K_{R,E}}{m}\right)^{1/2} a_{O_2}^{\ -1/4}$	$\left(\frac{2K_{R,E}}{mK'_{1,E}}\right)^{1/3} a_{O_2}^{\ -1/6}$
$[Mn''_{Ti}]_E$	m	m	$mK'_{2,E}n_E$	$mK'_{1,E}K'_{2,E}n_E^{\ 2}$
$[Mn'_{Ti}]_E$	$\frac{m}{K'_{2,E}}n_E^{-1}$	$\frac{m}{K'_{2,E}}n_E^{-1}$	m	$mK'_{1,E}n_E$
$[Mn^{\times}_{Ti}]_E$	$\frac{m}{K'_{1,E}K'_{2,E}}n_E^{-2}$	$\frac{m}{K'_{1,E}K'_{2,E}}n_E^{-2}$	$\frac{m}{K'_{1,E}}n_E^{-1}$	m
p_E	$K_{i,E}n_E^{-1}$			

Table.5. Piecewise solutions for defect of Mn−doped $BaTiO_3$ in equilibrium state

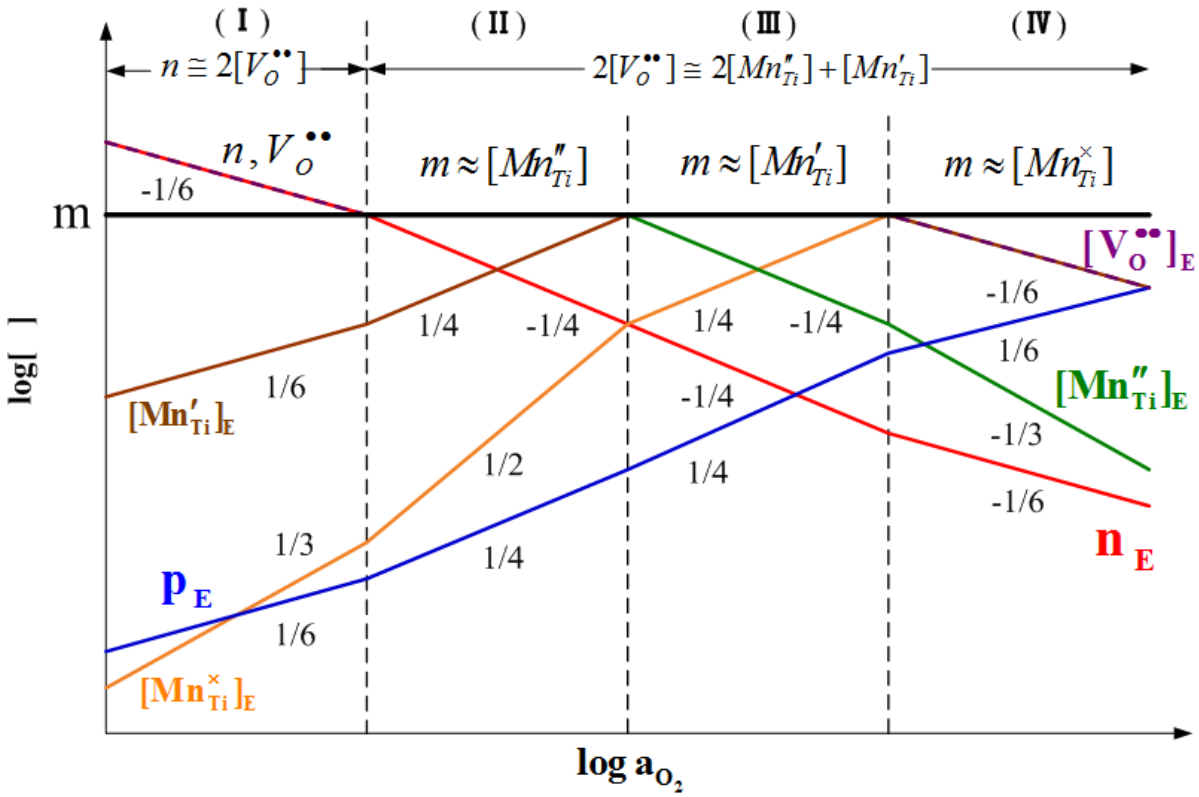


Fig.17. Brouwer diagram of Mn−doped $BaTiO_3$ in equilibrium state

b. 저온 동결 상태

고온 평형 상태의 특정 산소 분압에서 급랭시켜 그 산소 빈자리 결함 농도를 동결하는 경우를 생각해 보면 앞과 동일한 과정으로 식 (3.20)을 제외한 다른 평형 반응식들을 모두 성립하며 산소 빈자리 결함 농도는 고온 평형 상태의 값으로 고정된다. 이로부터 저온 동결 상태에서의 반응식들은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mathbf{0 = e' + h^{\bullet} \quad ; \quad np = K_i} \tag{3.23}$$

$$\mathbf{Mn_{Ti}^{\times} = Mn_{Ti}' + h^{\bullet} \quad ; \quad \frac{[Mn_{Ti}']p}{[Mn_{Ti}^{\times}]} = K_1 = K_{1,o}' \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)} \tag{3.24}$$

$$\mathbf{Mn_{Ti}' = Mn_{Ti}'' + h^{\bullet} \quad ; \quad \frac{[Mn_{Ti}'']p}{[Mn_{Ti}']} = K_2 = K_{2,o}' \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)} \tag{3.25}$$

$$\mathbf{[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_O^{\bullet\bullet}]_E} \tag{3.26}$$

$$\mathbf{m = [Mn_{Ti}''] + [Mn_{Ti}'] + [Mn_{Ti}^{\times}]} \tag{3.27}$$

$$\mathbf{2[Mn_{Ti}''] + [Mn_{Ti}'] + n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + p} \tag{3.28}$$

역시 $\mathbf{K_i, K_1, K_2}$ 는 고온 평형 상태에서 최적 추정한 값을 해당

저온까지 외삽하였을 때 얻어지는 값이며, $\mathbf{K'_{1,o}, K'_{2,o}}$ 는 pre-exponential factor이다. 앞과 마찬가지로 각 결함 농도를 급랭시킨 산소 분압의 함수로 나타내고(Table. 6) 그 결함 구조를 Brouwer diagram으로 나타내었다(Fig. 18). 역시 고온 평형 상태의 특정 산소 분압에서의 산소 빈자리 결함 농도가 주어지면 결함 농도들을 모두 계산할 수 있다.

Mn 첨가 경우 Al 첨가 경우와 다르게 전자 및 정공의 농도가 급격하게 달라지는 곳이 두 군데 존재함을 알 수 있다($\mathbf{n = [Mn'_{Ti}] + p}$, $\mathbf{[Mn''_{Ti}] = [Mn^{\times}_{Ti}]}$)(Fig.17, Fig.18). 두 지점 모두 전자 정비조성점에 해당하지만 전자는 S/I 전이가 일어나는 지점으로 전자와 포획 정공 및 자유 정공의 농도 합이 같아지는 곳($\mathbf{e' = (Mn''_{Ti}, h^{\bullet})^{\times} + h^{\bullet}}$)이며, 후자는 n-p 전이가 일어나는 지점으로 포획 전자와 포획 정공의 농도가 같아지는 곳($\mathbf{(Mn'_{Ti}, e')'' = (Mn'_{Ti}, h^{\bullet})^{\times}}$)이다. Mn 첨가 경우 S/I 전이가 발생하는 이유 역시 Al 첨가 경우와 동일하게 이해할 수 있다. 여기서 주목해야 할 부분은 Mn 첨가 경우 S/I 전이가 Al 첨가 경우보다 더 낮은 산소 분압에서 일어난다는 것이다. 이는 첨가물에 따른 정공 포획 센터의 포획 에너지 차이에서 기인한다. 문헌에서 보고된 바에 따르면 Al과 같은 고정 전자가 받개는 정공 포획 에너지가 1.0eV[80,81,86] 수준인데 비해 Mn과 같은 다중 전자가 받개는 정공 포획 에너지가 1.5eV 이상[83,84]으로 알려져 있다(식 (3.24)의 정공 포획 에너지는 약 1.5 eV, 식 (3.25)의

	$\log a_{O_2}$							
Limting Cond.	$n_E \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}]_E$	$[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx [Mn''_{Ti}]_E \approx m$			$2[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx [Mn'_{Ti}]_E \approx m$			$2[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx [Mn'_{Ti}$
Defects	$n_E \gg m$	$n_E \gg [Mn'_{Ti}]_E$	$n_E \approx [Mn'_{Ti}]_E$	$n_E \ll [Mn'_{Ti}]_E$	$[Mn''_{Ti}]_E \gg [Mn^{\times}_{Ti}]_E$	$[Mn''_{Ti}]_E \approx [Mn^{\times}_{Ti}]_E$	$[Mn''_{Ti}]_E \ll [Mn^{\times}_{Ti}]_E$	$[V_O^{\bullet\bullet}]_E \ll m$
$[V_O^{\bullet\bullet}]$	$[V_O^{\bullet\bullet}]_E$							
n	n_E	n_E	$\sqrt{\frac{m}{K'_2}}$	$\frac{m}{K'_2[Mn'_{Ti}]_E}$	$\frac{[Mn''_{Ti}]_E}{K'_2 m}$	$\frac{1}{\sqrt{K'_1 K'_2}}$	$\frac{m}{K'_1[Mn^{\times}_{Ti}]_E}$	$\frac{2[V_O^{\bullet\bullet}]_E}{K'_1 m}$
$[Mn''_{Ti}]$	m	m	m	m	$[Mn''_{Ti}]_E$	$\sqrt{\frac{K'_2}{K'_1}}m$	$\frac{K'_2 m^2}{K'_1[Mn^{\times}_{Ti}]_E}$	$\frac{4K'_2[V_O^{\bullet\bullet}]^2_E}{K'_1 m}$
$[Mn'_{Ti}]$	$\frac{m}{K'_2 n_E}$	$\frac{m}{K'_2 n_E}$	$\sqrt{\frac{m}{K'_2}}$	$[Mn'_{Ti}]_E$	m	m	m	$2[V_O^{\bullet\bullet}]_E$
$[Mn^{\times}_{Ti}]$	$\frac{m}{K'_1 K'_2 n_E^2}$	$\frac{m}{K'_1 K'_2 n_E^2}$	$\frac{1}{K'_1}$	$\frac{K'_2[Mn'_{Ti}]_E^2}{K'_1 m}$	$\frac{K'_2 m^2}{K'_1[Mn''_{Ti}]_E}$	$\sqrt{\frac{K'_2}{K'_1}}m$	$[Mn^{\times}_{Ti}]_E$	m
p	$\frac{K_i}{n}$							

Table.6. Piecewise solutions for defect of Mn-doped $BaTiO_3$ in equilibrium state

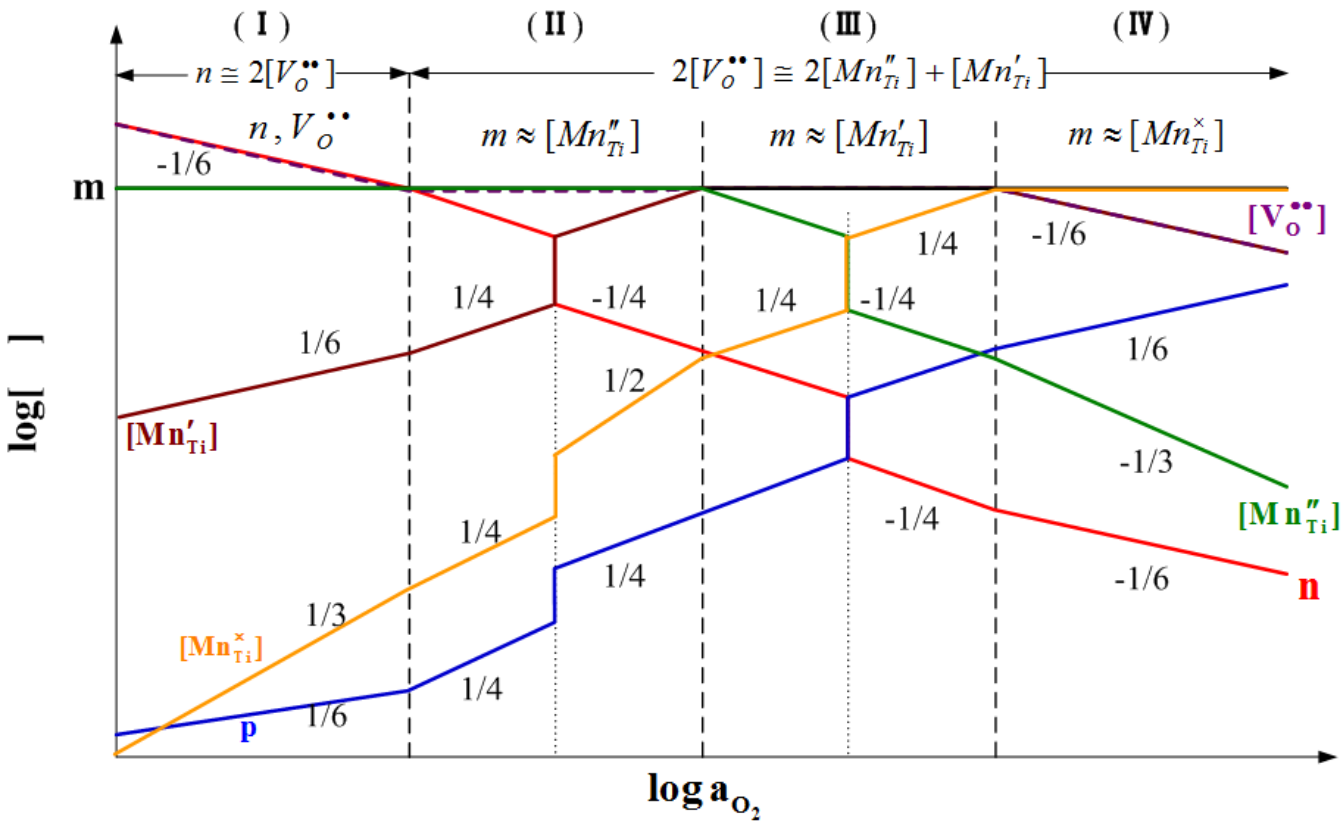


Fig.18. Brouwer diagram of Al−doped $BaTiO_3$ in quenched state

정공 포획 에너지는 약 2.1 eV로 보고되어 있다). 식 (3.8)에서 정공 포획 에너지 $\mathbf{E_a}$가 커질수록 $\mathbf{Al_{Ti}^{\times}}$가 더 안정하여 그 농도가 증가함을 의미하고 그에 따라 S/I 전이가 일어나는 $\mathbf{n \approx [Al_{Ti}^{\times}]}$ 지점은 전자 농도가 더 많아지는 환원 분위기로 이동하게 된다. 따라서 정공 포획 에너지가 더 큰 Mn 첨가 경우 S/I 전이가 더 낮은 산소 분압에서 일어나는 것이다. 이 S/I 전이 지점의 차이가 추후 Mn, Al 첨가 경우 열화 속도 차이를 설명하는 데 있어 가장 중요한 요인이 된다.

4) 저온 동결 상태에서의 전기 전도도 계산

이처럼 계산된 동결 결함 구조로부터 각 결함들의 이동도 정보가 주어진다면 전기 전도도를 계산할 수 있으며, 이를 동일한 조건에서 급랭시킨 시편의 실제 전기 전도도와 비교함으로써 동결 결함 구조와 전하 나름 특성간 상관 관계 성립 여부를 확인할 수 있다. 본 연구에서 사용한 이동도는 역시 선행 연구들[80,81]을 통해 얻어진 800°C~1100°C 사이의 결과를 최소제곱추정법을 사용하여 얻어진 것이다.

$$\nu_{n,E} \approx 0.044;\ \nu_{p,E} \approx 0.024;\ \nu_{V,E} \approx \frac{52}{T} e^{-0.84eV/KT}\ \ (cm^2V^{-1}s^{-1}) \quad (3.29)$$

이들은 각각 고온 평형 상태에서의 전자, 정공, 산소 빈자리 결함의 이동도를 나타낸다. 저온 동결 상태에서의 전자와 정공의 이동도의 경우 온도 의존성을 무시하고 저온 영역에서도 그 이동도가 동일하다고 보았으며[85], 산소 빈자리 결함의 이동도는 해당 온도까지 고온 평형 상태의 이동도를 외삽하여 얻을 수 있었다. 이 이동도를 이용하여 저온 동결 상태에서의 전기 전도도를 계산할 수 있다. 계산된 저온 동결 상태에서의 결함 농도 및 전기 전도도를 각각 (Fig.19), (Fig.20)에 나타내었다. 여기서 전자, 정공, 산소

빈자리 결함만을 고려하여 전기 전도도를 계산한 이유는 다음과 같다. 일반적으로 $BaTiO_3$와 같은 perovskite 계열에서는 쇼트키 결함(schottky disorder)이 우세하여 양이온 및 음이온 빈자리 결함이 생성됨이 알려져 있다[87]. 하지만 양이온 빈자리의 경우 그 이동도가 산소 빈자리 결함에 비해 매우 작기 때문에 이들은 이동하지 않는다고 보았다[8]. 또한 받개 첨가물들도 정공을 포획하는 센터로써 작용할 뿐 이동도가 작아서 이동하지 않는다고 보았다[81]. 따라서 이동 가능한 결함은 전자, 정공, 산소 빈자리 결함뿐이므로 전기 전도도 계산시 이들만을 고려한 것이다.

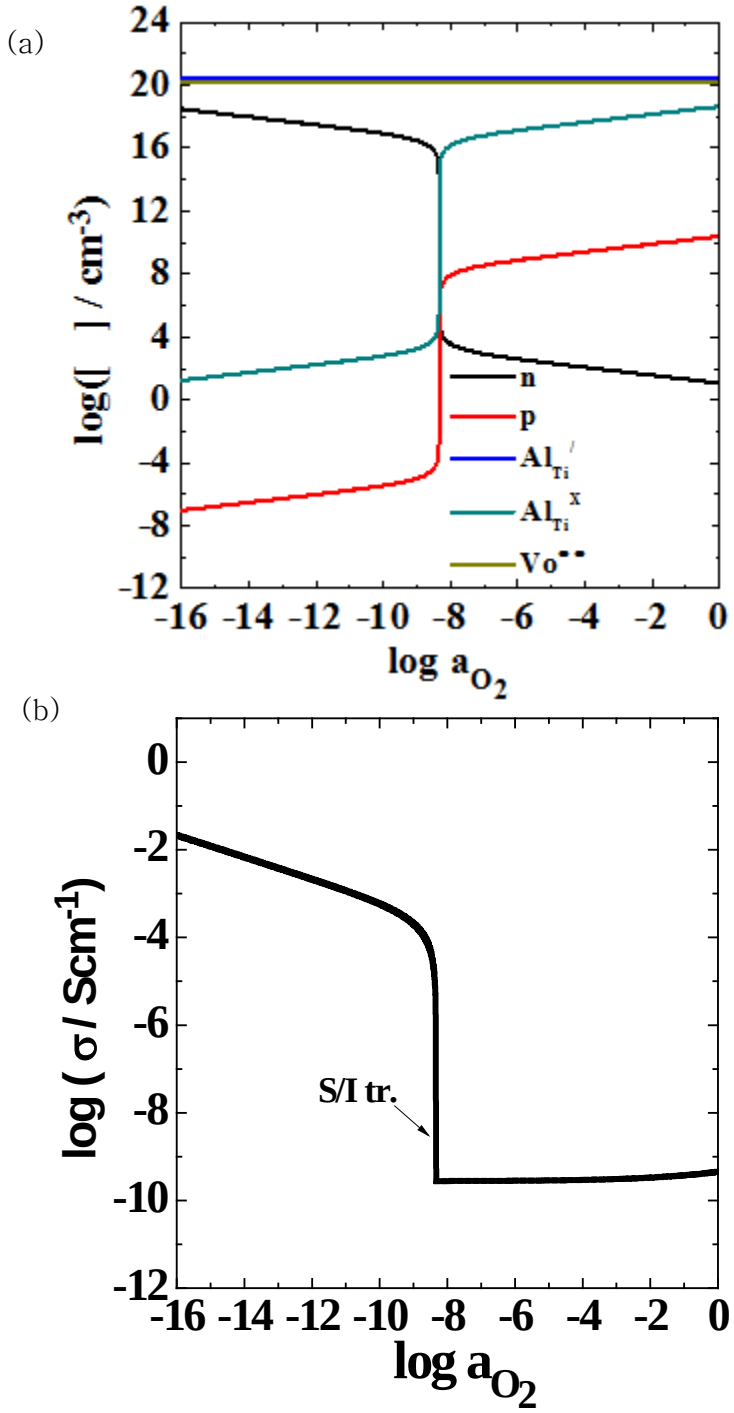


Fig.19. (a) The calculated frozen-in defect structure, (b) the calculated conductivity at quenched state (Al(1.8 m/o, 200°C)

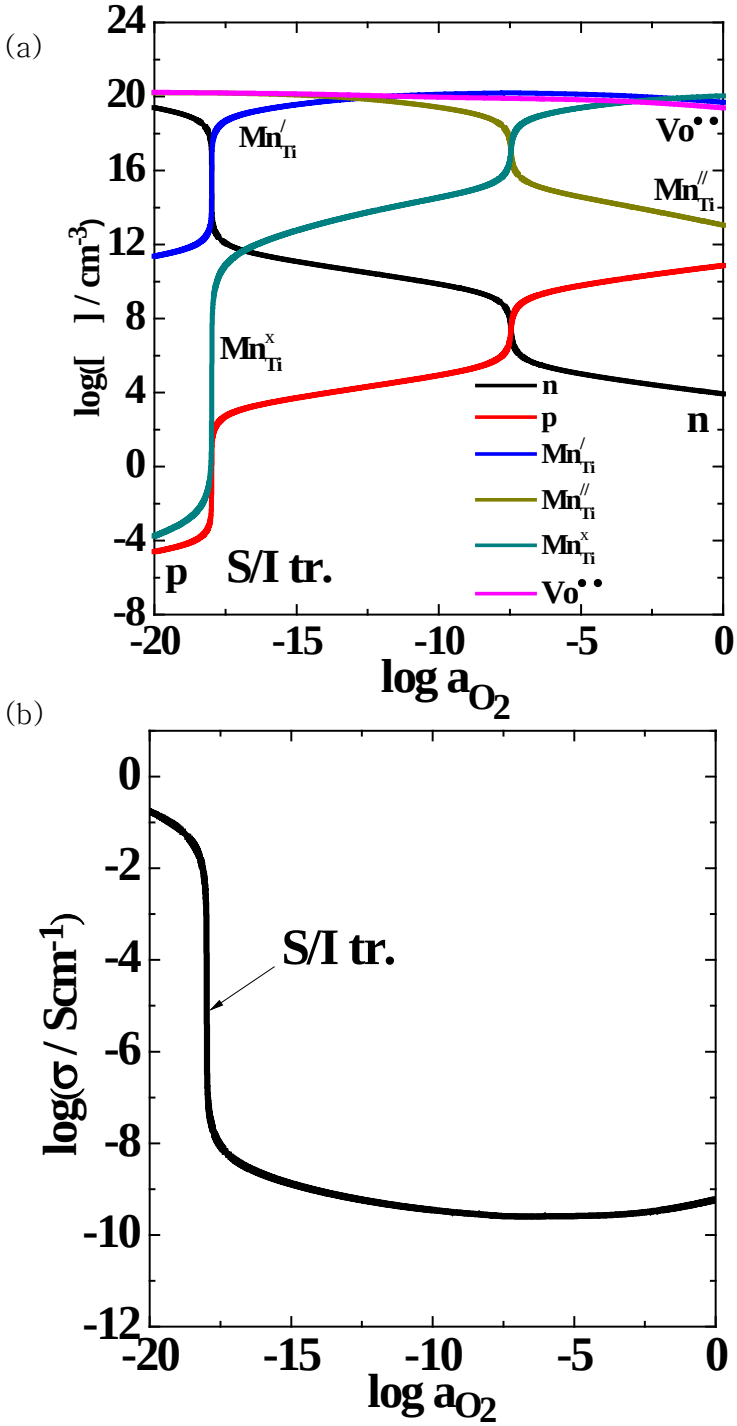


Fig.20. (a) The calculated frozen-in defect structure, (b) the calculated conductivity at quenched state (Mn(1.0 m/o, 200°C)

3.2 절연저항 열화 거동 계산

1) 이론적 배경

이제까지 동결 결함 구조와 전하 나름 특성간 상관 관계가 실험적으로 확인되지는 않았지만, 상관 관계가 있다는 가정 하에 절연저항 열화를 이론적으로 계산하고자 한 시도가 있었다. T. Baiatu 등[4]은 시편에 인가되는 전압을 전자의 정전기 포텐셜(electrostatic potential, ϕ) 차이로 보고 산소 빈자리 결함에 대한 연속 방정식(continuity equation)을 수치해석적으로 풀어 절연저항 열화 거동을 계산하고 그 결과를 보고하였다. 하지만 계산 결과를 증명할 수 있는 실험 결과를 보고하지는 못했으며, 전압을 전자의 정전기 포텐셜로 보고 식을 풀었다는 점에서 문제가 있다. 왜냐하면 많은 연구자들[88-91]이 정전기 포텐셜은 실제로 측정 가능한 개념이 아니며, 전압은 전자의 전기화학 포텐셜(electrochemical potential, η_n) 차이로 기술해야 함을 지적해오고 있기 때문이다. 시편에 가해지는 구동력을 어느 포텐셜로 보느냐에 따라 계산 결과가 양 전극 사이의 전자의 화학 포텐셜(chemical potential, μ_n) 차이만큼 달라지게 된다. 다만 양 전극 사이에 전자의 화학 포텐셜 차이가 없다는 것이 확실하게 증명된다면 전압을 정전기 포텐셜 차이로 봐도 무방하다.

이 후에도 동결 결함 구조로부터 박막의 전하 나름 특성을 계산하고자 한 시도들이 있었다[92-94]. 그들은 모두 전압을 전자의 전기화학 포텐셜 차이로 바르게 기술하였으며 또한 공통적으로 Poisson 식을 사용하였다. 계산을 진행한 대상들이 모두 박막 시편들이었기 때문에 공간 전하층(space charge layer)의 존재로 인해 전하 중성 조건이 성립하지 않는다고 본 것이다. 이러한 공간 전하층의 너비는 일반적으로 Debye 길이(λ_D)에 의해 정의된다. Debye 길이는 Debye-Hückel theory[95] 에 의해 아래와 같이 나타내어진다.

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_o kT}{\sum_i (z_i e)^2 c_o^*} \right)^{1/2} \tag{3.30}$$

여기서 $\varepsilon\varepsilon_o$ 는 해당 물질의 유전율, k 는 볼츠만 상수, z_i 는 해당 전하의 전하수, c_o^* 는 시편 바대에서의 전하 농도를 나타낸다. 이 식에 따르면 온도가 감소할수록, 또는 시편 바대의 전하 농도가 증가할수록 Debye 길이는 감소하게 된다. 본 연구의 대상 시스템인 받개 들인 $BaTiO_3$ 계에서는 고온 $\log a_{O_2} = -0.67$ 부근에서 급랭시킨 경우 전자나 정공에 비해 상대적으로 산소 빈자리 결함 농도가 크고(Fig.19(a), Fig.20(a)), 받개 첨가물들은 이동하지

못한다고 보았으므로 결과적으로 Debye 길이는 산소 빈자리 결함 농도에 의해 좌우되게 된다. 식 (3.28)을 이용하여 계산해보면 250°C, 0.1 m/o의 받개를 첨가한 경우에도 Debye 길이는 불과 몇 nm 수준임을 알 수 있으며 이는 본 연구의 대상 시스템에서 항상 전하 중성 조건이 확립한다고 볼 수 있다($\mathbf{L} >> \lambda_D$). 동일한 논리로 Y.Aoki 등[96]의 경우도 대상이 박막 시편임에도 불구하고 Debye 길이가 무시가능 할 정도로 작아 전하 중성 조건이 항상 성립한다고 보고 전하 나름 특성을 계산하기도 하였다.

2) 지배 방정식(Master equation)

본 연구에서의 지배 방정식은 아래와 같은 가정 하에 유도되었다.

- 결함들의 electrotransport를 쉽게 다루기 위해 이들이 1차원, 즉 시편의 길이 방향으로만 이동한다고 가정하였다. 이 때 시편 길이는 Debye 길이보다 충분히 길기 때문에 항상 전하 중성 조건을 만족한다고 할 수 있다($\mathbf{L >> \lambda_D}$).

- 입계는 고려하지 않고 시편은 단결정으로 가정하였다. 실제 열화 거동을 관찰하는 시편은 다결정 시편이 사용되었지만, 해당 실험 온도에서 임피던스 측정 시 입계 부분의 저항이 무시 가능할 정도로 작았으며 단결정으로 가정하고 계산한 결과가 다결정 시편의 관찰 결과와 유사하여 열화 거동을 정량적으로 분석하는데 문제가 없었기 때문에 계산은 시편을 단결정으로 가정하고 진행되었다.

- 시편에서 이동 가능한 전하 나르개들은 전자와 산소 이온이다. 앞서 언급한 것처럼 양이온 및 받개 첨가물은 이동도가 상대적으로 작아서 움직이지 못하고, 전하 나르개로 가능한 이온은 산소 이온만으로써 산소 빈자리 결함을 통해서만 이동할 수 있다.

- 양쪽 전극은 이온 차단 조건이며 시편 표면을 통한 물질 출입은

없다고 보았다. 이는 앞서 언급한 것처럼 온도가 400°C 이하로 내려갔을 때 산소 출입 반응이 일어나지 않음이 알려져 있기 때문이다[2]. 이는 곧 시편 내 산소 이온의 총량이 보존됨을 의미한다.

이러한 가정들 하에서 지배 방정식은 산소 빈자리 결함에 대한 연속 방정식(continuity equation)으로부터 유도된다.

$$\frac{\partial[\mathbf{V_O^{\bullet\bullet}}]}{\partial \mathbf{t}} = -\frac{\partial \mathbf{J_V}}{\partial \mathbf{x}} \tag{3.31}$$

여기서 $\mathbf{J_V}$ (particle flux of oxygen vacancy, #/cm^{2}s)는 산소 빈자리 결함의 흐름을 나타낸다. 이 연속방정식은 해당 전하 나르개가 특정 부위에서 생기거나 없어지는 반응이 없을 때 항상 성립한다. 이 때 $\mathbf{J_V}$는 다시 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mathbf{J_V} = \left(-\frac{\sigma_V}{4e^2} \frac{\partial \eta_V}{\partial x} \right) \tag{3.32}$$

여기서 σ_V 는 산소 빈자리 결함의 전기 전도도, η_V 는 산소 빈자리 결함의 전기화학 포텐셜을 나타낸다. 산소 빈자리 결함의 전기 전도도는 다음과 같이 정의된다.

$$\sigma_V = 2e\nu_V C_V \tag{3.33}$$

여기서 ν_V 는 산소 빈자리 결함의 이동도를 나타낸다. 그리고, 산소 빈자리 결함 및 전자의 전기화학 포텐셜을 정의에 따라 정전기 포텐셜과 화학 포텐셜의 합으로 각각 나타내면,

$$\frac{\partial}{\partial x}\eta_V = \frac{\partial}{\partial x}\mu_V + 2e\frac{\partial}{\partial x}\phi \tag{3.34}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\eta_n = \frac{\partial}{\partial x}\mu_n - e\frac{\partial}{\partial x}\phi \tag{3.35}$$

여기서 η_n 는 전자의 전기화학 포텐셜, μ_V , μ_n 는 각각 산소 빈자리 결함과 전자의 화학 포텐셜을 나타낸다. 이 둘을 연계하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial x}\eta_V = \frac{\partial}{\partial x}\mu_V + 2\left(\frac{\partial}{\partial x}\mu_n - \frac{\partial}{\partial x}\eta_n\right) \qquad (3.36)$$

본 연구에서 다루는 산소 빈자리 결함 및 전자 결함의 농도는 전체 격자에 비해 상대적으로 매우 작으므로(herian regime) 볼츠만 근사(Boltzmann approximation)를 사용해서 그 화학 포텐셜 물매를 각 결함의 농도 물매로 근사하여 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial x}\mu_V = kT\frac{\partial}{\partial x}\ln([V_O^{\bullet\bullet}]) \qquad (3.37)$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\mu_n = kT\frac{\partial}{\partial x}\ln(n) \qquad (3.38)$$

이제 식 (3.32)~(3.38)를 이용하면 식 (3.31)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial[V_O^{\bullet\bullet}]}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(-D_V\frac{\partial[V_O^{\bullet\bullet}]}{\partial x} - 2D_V[V_O^{\bullet\bullet}]\frac{\partial \ln(n)}{\partial x} + \frac{2D_V[V_O^{\bullet\bullet}]}{kT}\frac{\partial}{\partial x}\eta_n\right) \qquad (3.39)$$

여기서 $\mathbf{D_V}\left(=\frac{\nu_V kT}{2e}\right)$ 는 산소 빈자리 결함의 확산계수이다. 이미 전자의 농도는 산소 빈자리 결함 농도에 의해 표현될 수 있음을 알고 있으므로, 식 (3.39)은 오직 산소 빈자리 결함 농도와 전자의 전기화학 포텐셜로 표현됨을 알 수 있다. 여기서 추가적인 관계식이 하나 더 필요한데 그 식은 각 결함 흐름들의 합과 전류 밀도와의 관계에서 얻어진다.

$$\mathbf{i_o = 2eJ_V - eJ_n + eJ_p} \tag{3.40}$$

여기서 $\mathbf{i_o}$ 는 시편에 흐르는 전류 밀도를 나타내며, $\mathbf{J_n, J_p}$ 는 역시 다음과 같이 표현된다.

$$\mathbf{J_n = -\frac{D_n n}{kT}\frac{\partial \eta_n}{\partial x}} \tag{3.41}$$

$$\mathbf{J_p = -\frac{D_p p}{kT}\frac{\partial \eta_p}{\partial x}} \tag{3.42}$$

역시 $\mathbf{D_n}\left(=\frac{\nu_n kT}{e}\right)$, $\mathbf{D_p}\left(=\frac{\nu_p kT}{e}\right)$ 는 각각 전자, 정공의

확산계수이다. 식 (3.40)을 전자의 전기화학 포텐셜에 대해 정리하면

$$\frac{1}{e}\frac{\partial \eta_n}{\partial x} = \frac{i_o - (-2eD_V \frac{\partial}{\partial x}([V_O^{\bullet\bullet}]) - 4eD_V[V_O^{\bullet\bullet}]\frac{\partial}{\partial x}\ln(n))}{\sigma} \quad (3.43)$$

$$\sigma = \left(\frac{4e^2D_V[V_O^{\bullet\bullet}]}{kT} + \frac{e^2D_n n}{kT} + \frac{e^2D_p p}{kT}\right) \quad (3.44)$$

이제 식 (3.43)를 식 (3.39)에 대입하면 오직 산소 빈자리 결함 농도에 관한 식으로 나타낼 수 있으며, 적절한 초기 조건과 경계 조건이 주어지면 산소 빈자리 결함 농도를 시간과 위치의 함수로 알 수 있게 된다. 이 때 초기 조건은 다음과 같이 주어진다.

$$[V_O^{\bullet\bullet}](x,0) = [V_O^{\bullet\bullet}]^o \quad (3.45)$$

여기서 $[V_O^{\bullet\bullet}]^o$ 는 초기 상태 시편의 산소 빈자리 결함 농도를 나타낸다. 다음으로 경계조건은 시편 양 끝에서 이온 흐름이 차단되므로

$$\mathbf{J_V(x,t) = 0 \ \ at \ x = 0, L} \qquad (3.46)$$

이제 산소 빈자리 결함 농도를 수치해석 방법을 통해 시간과 위치의 함수로 풀어낼 수 있으며, 다른 모든 결함들의 농도를 계산해낼 수 있다. 따라서 결과적으로 시편의 전기 전도도를 시간과 위치의 함수로 알 수 있다. 여기까지는 정전류 조건에서의 지배 방정식을 기술한 것이며 정전압 조건으로 기술하고자 한다면 다만 식(3.43)이 달라지게 된다. 정전류 조건에서는 초기 전류 밀도가 주어지고, 그로부터 시간 및 위치에 따른 전자의 전기화학 포텐셜을 구하는 반면에 정전압 조건에서는 초기 전자의 전기화학 포텐셜 차이가 주어지고 그로부터 시간 및 위치에 따른 전류 밀도를 구하면 된다.

3) 수치해석 계산 방법(Finite Difference Method) 및 계산 결과

본 연구에서는 MATLAB (R2008b, USA) 프로그램을 이용하여 F.D.M(finite difference method)을 이용하여 수치해석 계산을 진행하였다. 이 방법을 간략히 설명하자면, 먼저 대상을 동일한 너비(Δx)로 n개의 조각으로 나눈다. 그리고 식(3.39)을 이용하여 임의의 i−1, i, i+1번째 조각으로부터 일정 시간 Δt 후의 i번째 조각의 산소 빈자리 결함 농도를 계산한다(Fig.21). 이를 모든 조각에 대해 실행하면 Δt 후 모든 지점에서의 산소 빈자리 결함 농도를 계산할 수 있다. 이제 이 값으로부터 다시 Δt 후 산소 빈자리 결함 농도를 계산하고 이를 반복하면 최종적으로 산소 빈자리 결함 농도를 위치와 시간의 함수로 얻어낼 수 있다. 물론 계산 결과가 실제 상황에 유사해지기 위해서는 Δx , Δt 를 최대한 작게 설정하는 것이 좋다. 하지만 이 값들을 줄일수록 계산 시간 역시 그에 비례하여 증가하기 때문에 무한정 줄일 수는 없고, 적절한 Δx , Δt 를 정해야 한다. 그 방법은 이 값들을 줄여가면서 계산 결과를 확인하면 그 계산 결과가 점차 특정값으로 수렴하게 되는데 이렇게 수렴하게 될 때의 Δx , Δt 를 결정하면 된다(본 연구에서는 n=250, $\Delta x \approx 0.003\text{cm}$, $\Delta t = 0.1\text{s}$ 의 값이 사용되었다). 이와 같은 계산 방법을 사용하여 얻어낸 계산 결과의 예로써 Al(0.1 m/o), Mn(0.1 m/o) 첨가 경우 정전류 조건 하 결함들의 농도 변화 및 시편의 전기 전도도 변화를 계산하여

(Fig.22),(Fig.23)에 나타내었다. 이렇게 계산으로 얻어진 절연저항 열화 결과는 5장에서 실제 관찰 결과와의 비교를 통해 절연저항 열화 속도론을 이해하는 용도로 다뤄질 것이다.

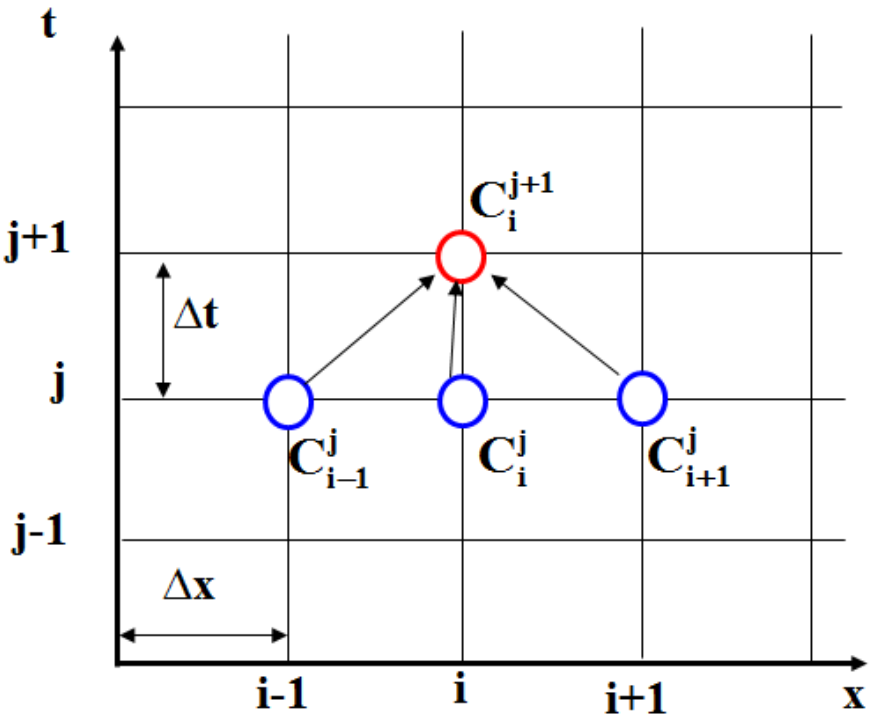


Fig.21. Mesh of points in the discretized domain (F.D.E)

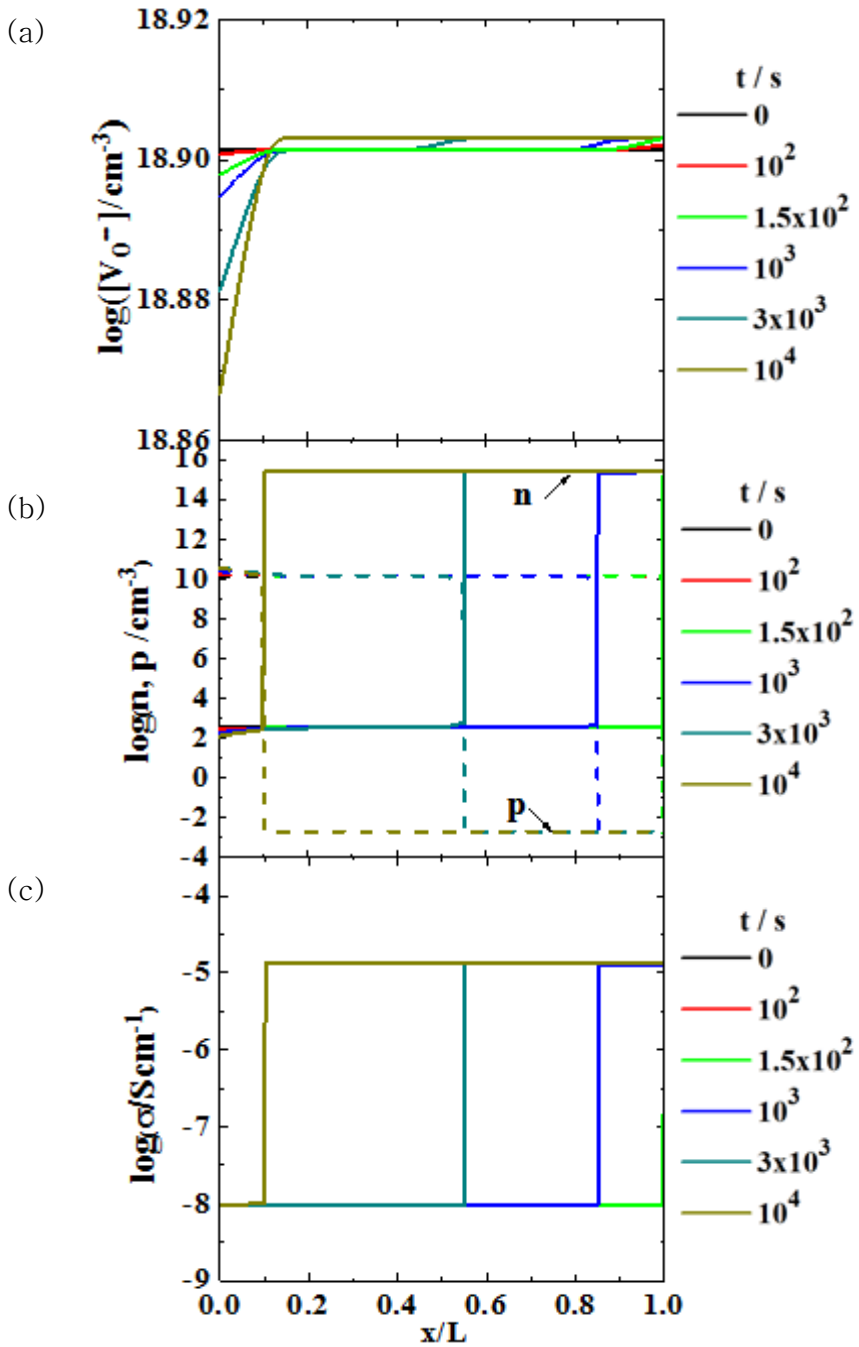


Fig.22. The numerical solutions : (a) oxygen vacancy concentration, (b) electron and hole(---) concentration, (c) conductivity with time (Mn(0.1 m/o), 250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

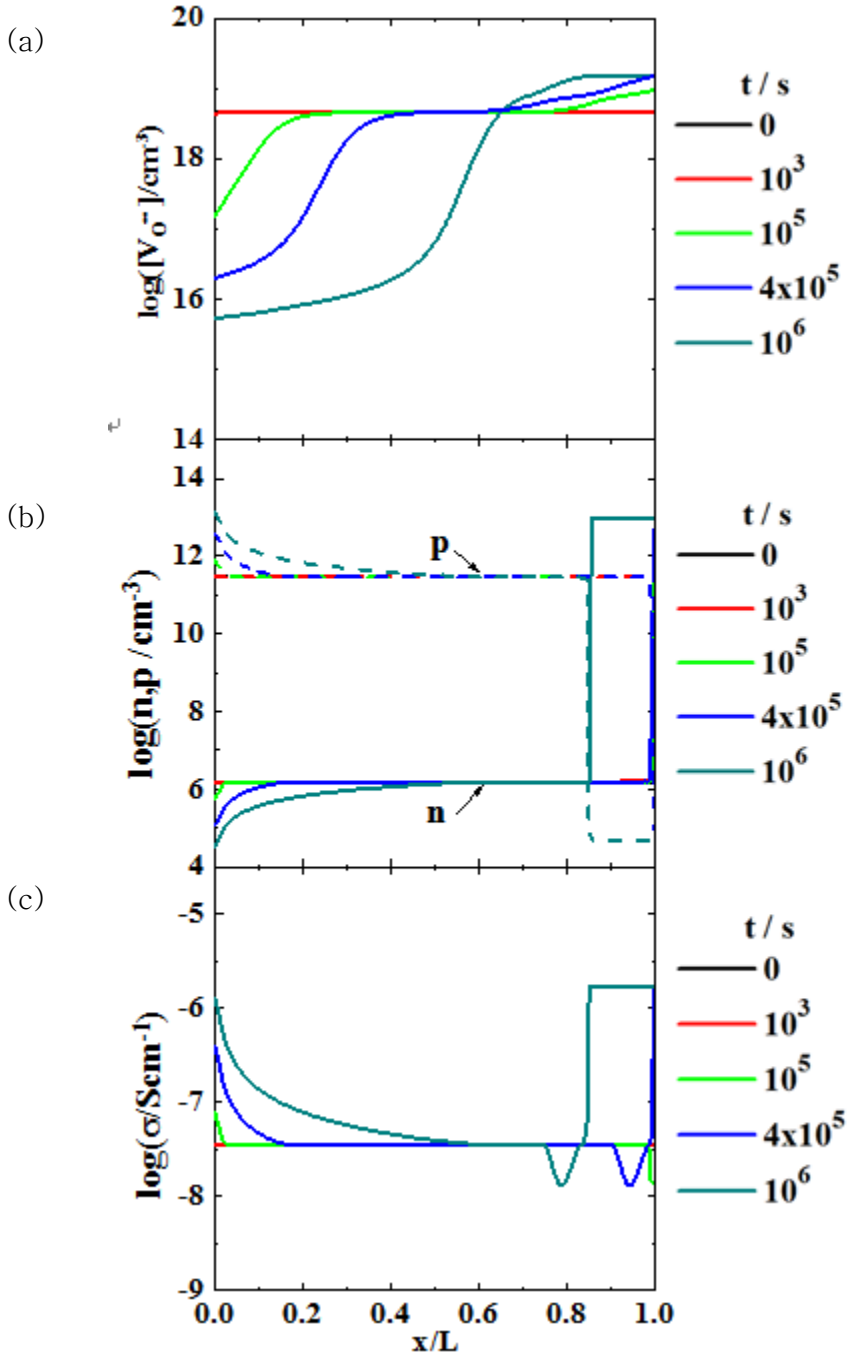


Fig.23. The numerical solutions : (a) oxygen vacancy concentration, (b) electron and hole(---) concentration, (c) conductivity with time(Mn(0.1 m/o), 250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

4) 절연저항 열화 계산 시 정전류 조건 사용의 이유

기존 문헌들에서는 정전압법으로 절연저항 열화 거동을 계산 및 관찰한 것과는 다르게 본 연구에서는 정전류법을 사용하여 절연저항 열화 거동을 계산하고 관찰하였다. 그 이유는 먼저 상대적으로 정전압 조건보다 정전류 조건에서의 계산식이 더 간편하고 수치해석 계산이 더 빠르게 진행된다는 장점이 있기 때문이다. 다른 이유는 2장에서 언급한 것처럼 이단자 정전압법으로 절연저항 열화 거동을 관찰하는 경우 전극/시편 계면 저항의 영향으로 시편에 걸리는 전압을 항상 일정하게 유지하기 어렵기 때문이다. 그에 비해 정전류 조건으로 절연저항 열화를 관찰하는 경우 전극/시편 계면 저항 변화에 상관없이 시편에 대해 항상 일정한 전류 조건을 유지할 수 있다. 전극/시편 계면 저항이 전체 절연저항 열화에 미치는 영향에 대한 실험적 증거는 5장에서 제시될 것이다.

4. 실험 방법

4.1 Al 및 Mn-doped $BaTiO_3$ 제조

실험에 사용한 시편은 Al이 0.1, 0.3, 1.0, 1.8 m/o, Mn이 0.1, 0.3, 1.0m/o 첨가된 $BaTiO_3$ 시편으로써 Al 첨가 경우 $BaTiO_3$(Aldrich, 99.98%), Al_2O_3(Wako pure chemical, 99.98%), $BaCO_3$(Aldrich, 99.98%)를 출발 물질로 하고 Mn 첨가 경우 $BaTiO_3$(Aldrich, 99.98%), MnO_2(Aldrich, 99.99%), $BaCO_3$(Aldrich, 99.98%)를 출발 물질로 하여 고상법(solid state reaction)을 이용하여 합성하였다[52,54]. 특히 Al(1.8 m/o) 첨가의 경우 문헌에 보고된 고온 평형 상태[52]의 전기 전도도와 비교하여 결함 구조를 예상하기 위한 용도로 추가되었다. 먼저 Al이 첨가된 $BaTiO_3$의 경우 혼합된 분말을 plantery mill을 이용하여 10시간 동안 분쇄한 후 950℃에서 10시간 동안 하소하였다. 그리고 하소된 분말을 160μm 체를 이용하여 골라낸 후 성형하고, 1330℃에서 10시간 동안 소결하여 제조하였다. 상대밀도는 96.0(±0.5)%로 측정되었다. 다음으로 Mn이 첨가된 $BaTiO_3$의 경우 위와 동일한 과정으로 분말을 제조하였으며 1380℃에서 10시간 동안 소결하여 제조하였다. 상대밀도는 97.9(±0.3)% 로

측정되었다. 입자 크기는 SEM(JEOL 5600, Japan)을 이용하여 관찰한 결과, Al 첨가 경우 26.2(±4.4) μm, Mn 첨가 경우 25.1(±2.5) μm 로 측정되었다.

이렇게 제조된 소결체들은 저온 절삭기(low speed saw)를 이용하여 측정이 용이한 크기로 가공되었다. 본 연구에서의 실험은 고온 평형 상태에서의 전기 전도도를 확인하여 고온 결함 구조와의 연관 관계를 확인한 후 해당 조건에서 급랭시켜 저온 비평형 상태에서의 전기 전도도를 확인하고 예상한 저온 결함 구조와 비교한 후 열화 거동을 관찰하는 순으로 진행되었다. 따라서 가장 먼저 직류 4단자법으로 전기 전도도를 측정하기 위한 용도의 소결체들은 Al 첨가의 경우 12.61(±0.03)×2.10(±0.01)×3.00(±0.02) mm^3, Mn 첨가의 경우 15.41(±0.02)×2.12(±0.01)×2.84(±0.01) mm^3 의 크기로 가공되었다. 다음으로 저온 급랭시키는 소결체들은 용도에 따라 3가지 크기로 가공되었다. 저온 전기 전도도를 측정하기 위한 용도의 소결체들은 임피던스 측정을 용이하게 하기 위해 얇은 두께의 판형으로 Al 첨가의 경우 2.12(±0.03)× 2.53(±0.02)×0.94(±0.01) mm^3, Mn 첨가의 경우 3.0(±0.02)× 3.5(±0.02)×1.1(±0.01) mm^3의 크기로 가공되었다. 열화 거동을 관찰하기 위한 용도의 소결체들은 시편 바대 저항을 최대한 크게 하기 위해 바 형태로 Al 첨가의 경우 8.13(±0.03)× 2.93(±0.02)×3.11(±0.01) mm^3, Mn 첨가 경우 8.04(±0.02)×3.41(±0.01)×3.52(±0.01) mm^3의 크기로 가공되었다.

추가적으로 앞장에서 언급한 전극/시편 계면 저항이 이단자법 하 절연저항 열화 거동 관찰에 미치는 영향을 알아보기 위해 Al(0.1 m/o)−$BaTiO_3$를 1.71(±0.03)× 1.24(±0.03)×1.11(±0.03) mm^3 크기로 가공하였다. 이는 전극/시편 계면 저항을 최대한 크게 하기 위해 시편의 길이를 줄이되, 시편 안쪽에 Pt선을 추가로 묶어 사단자법으로 측정하여 이단자법 결과와 비교할 수 있는 최소한의 크기이다. 이와 같은 가공된 소결체들은 본 연구를 통해 새롭게 고안된 (Fig.21)과 같은 실험 장치를 통해 고온 특정 산소 분압에서 효과적으로 저온 급랭시킬 수 있게 하였다.

4.2 저온 급랭 및 열화 거동 관찰 방법

먼저 고온 영역의 온도는 Al(1.8 m/o) 경우를 제외하고는 (Al(1.8 m/o) 경우는 기존 문헌에 보고된 고온 전기 전도도와의 비교를 위해 고온 평형 상태 온도를 900℃로 고정하였다), 모두 1000℃로 고정하였으며 산소 분압의 경우 $\log a_{O_2} = -19.1$부터 대기에 해당하는 $\log a_{O_2} = -0.67$에 이르기까지 변화시켰다. $\log a_{O_2} = -0.67$에서 −4 사이는 N_2/O_2 가스를 가지고 산소 분압을 조절하였으며, $\log a_{O_2} = -9.5$에서 −16.5 사이는 CO/CO_2 가스를 가지고 산소 분압을 조절하였다. 그 사이 구간인 $\log a_{O_2} = -4$에서 −9 사이는 N_2/CO 가스를 가지고 산소 분압을 조절하였다. $\log a_{O_2} = -16.5$ 이상은 H_2 가스를 이용하였다. 이렇게 산소 분위기를 바꾸었을 때 전기 전도도가 그에 따라 바뀌어 다시 안정된 값에 도달하게 되는데 이로부터 시편이 주어진 조건에서 평형 상태에 도달했다고 판단하였다. 이렇게 고온에서 평형상태에 도달한 시편들을 급랭시키는 방법은 다음과 같다. 먼저 급랭시킬 용도로 가공된 $BaTiO_3$ 시편들을 백금(Pt)선으로 묶은 후, 알루미나관(alumina tube)의 내부를 통과하는 굵은 백금선(0.3 mm)에 고리 모양으로 걸어둔다(Fig.25). 원하는 산소 분위기에서, (Fig.25)의 백금선을 위쪽으로 일정 길이만큼 잡아당기면 가장 아래쪽에 걸려

있던 시편은 바로 −80°C(드라이아이스+아세톤)의 냉매에 담겨진 황동 컵(brass cup)으로 떨어지게 된다(Fig.24). 이 때 떨어진 시편을 더 효과적으로 냉각시키기 위해 황동 컵 안에 얇은 구리(Cu) 선들을 채워 넣어 열전도를 좋게 하였다.

하지만 이런 방법들을 적용했음에도 불구하고, 고온의 전기로 중심에서 전기로 외부의 황동 컵까지 시편이 떨어지는데 약 0.3 초 정도의 시간이 걸리며, 또한 황동 컵에 떨어진 후에도 그 표면이 외부와 가스 교환을 하지 못하는 400 °C 이하의 온도[2]로 내려가기까지 일정 시간이 걸릴 것으로 예상되었다. 따라서 그 시간 동안 시편 표면에서는 산소 출입 반응이 일어날 수 있고, 고온 평형 상태에서 예상한 산소 이온 농도와 달라질 수 있을 것이라 판단하였다. 이를 확인하기 위해 저온 급랭시킨 시편의 표면을 일정한 두께로 연마해 가면서 임피던스를 이용하여 저온 전기 전도도를 측정 비교해 보았다(Fig.26). 그 결과 0.2mm 두께로 연마할 때까지 전기전도도가 달라지며 그 이후에는 일정한 값을 보임을 확인하였다. 이것은 전기로 중심에서 황동 컵까지 시편이 떨어져서 급랭되는 동안 시편 표면에서 산소 출입 반응이 일어나 약 0.2mm 두께까지는 산소 이온의 농도가 고온 평형 상태의 값과 달라짐을 의미하며, 이를 연마해서 제거해야만 고온 평형 상태에서 예상한 산소 이온 농도를 적용할 수 있을 것으로 판단하였다. 따라서 이후 저온 급랭시킨 모든 시편에 대해 모든 면을 약 0.2mm 두께만큼 연마한 후 실험을 진행하였다.

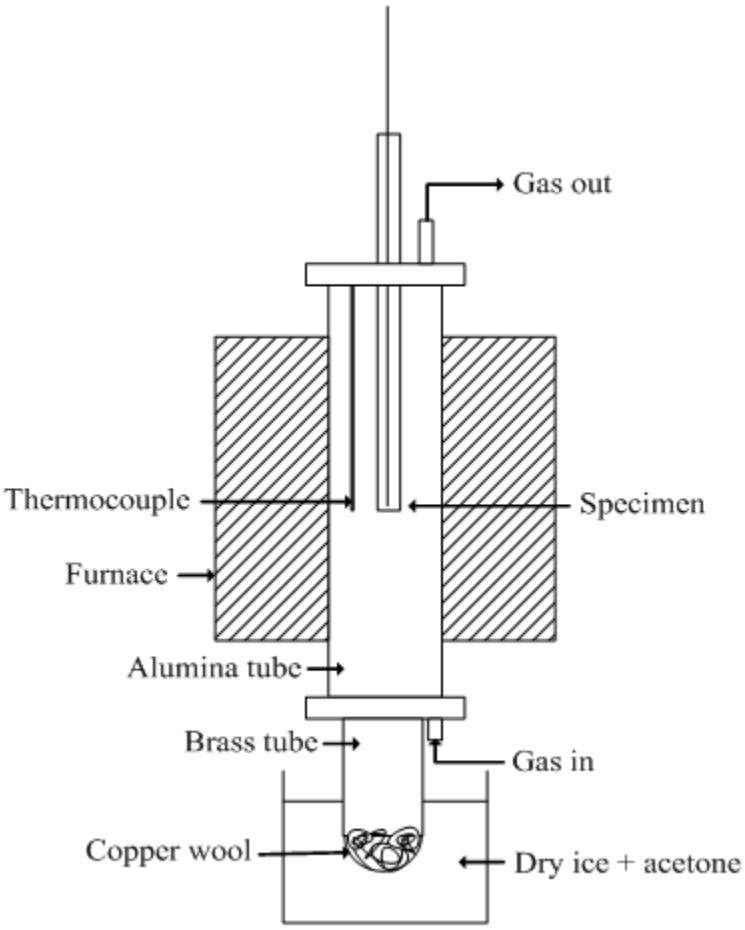


Fig.24. The schematic illustration of quenching equipment

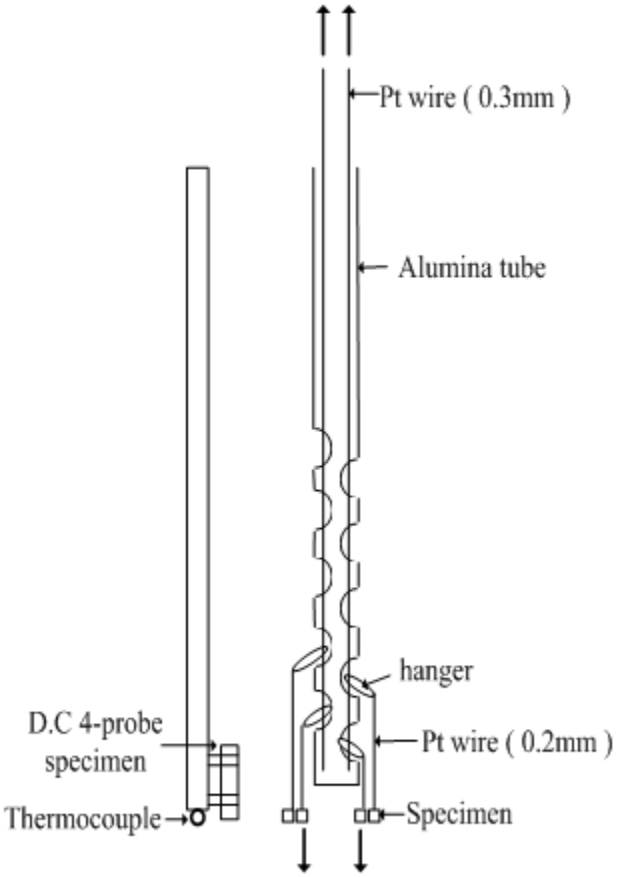


Fig.25. The expanded image of inner part in quenching equipment

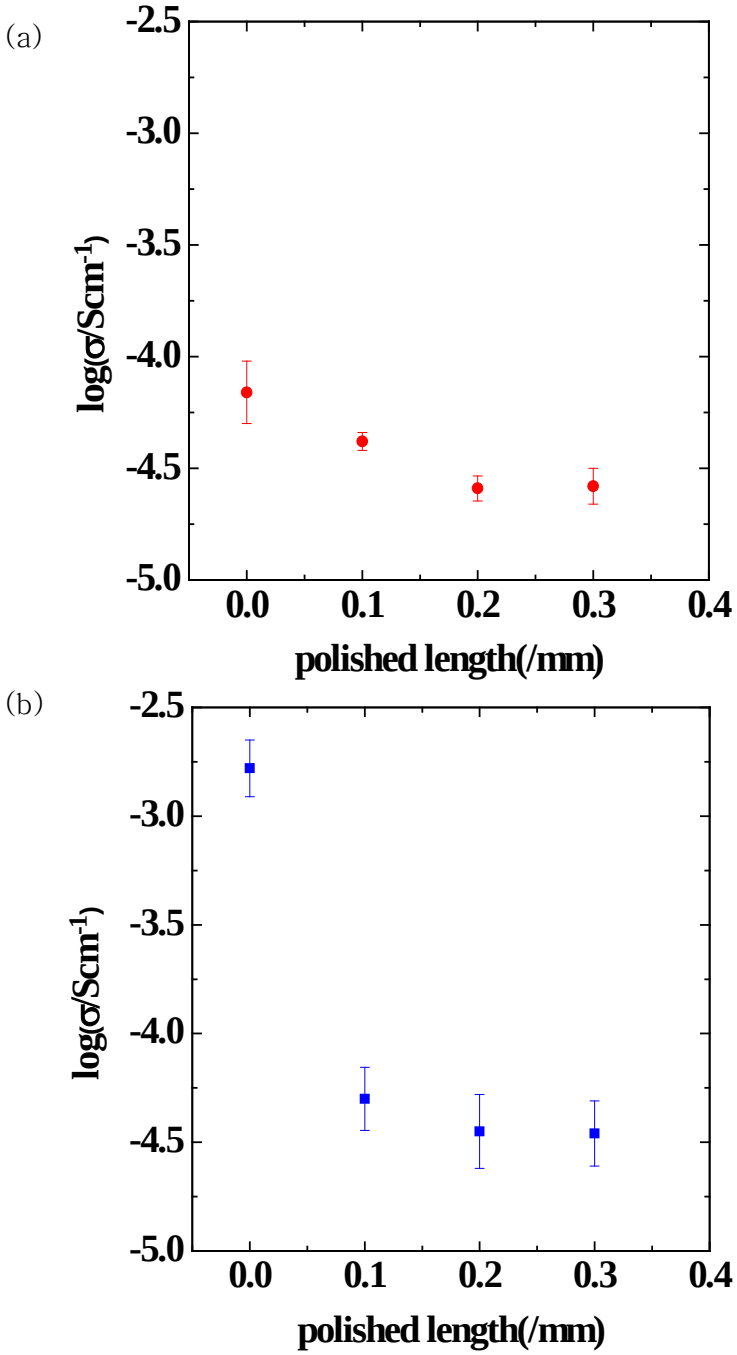


Fig.26. The conductivity measurement while polishing the surface of specimen (a) Al(1.8 m/o), (b) Mn(0.1 m/o) (300°C)

이와 같은 시편을 가지고 먼저 저온 전기 전도도를 확인하기 위해 24°C~221°C 사이에서 임피던스를 측정하였다. 특히 저온 전기 전도도를 확인하기 위한 용도에는 Al(1.8 m/o), Mn(1.0 m/o) 첨가 시편들이 사용되었는데, 그 이유는 해당 첨가 농도에서의 고온 나름 계수들이 이미 보고되어 있기 때문에[80,82] 이로부터 저온 결함 구조를 예상하기 용이했기 때문이다. 판형으로 가공된 시편의 양면에는 은 페이스트(Ag paste)를 발라 전극으로 이용하였다. 전기 전도도 측정 방법은 교류 2단자 법을 이용한 임피던스 측정이었으며 측정 기계는 임피던스 분석기(SI 1260, 1296 Solartron analytical, UK)을 이용하였다. 0.5V의 oscillation level과 0.1 Hz에서 1 MHz 의 주파수 영역에서 측정하였고, 측정 결과를 Zview(version 2.9c, Scribner Associates, Inc.) 프로그램을 통해 시편 바대의 저항 부분을 분리하였다(Fig.27). 관찰된 임피던스 결과를 보면, 급랭시킨 조건에 따라 2개 이상의 성분으로 구분되는 경우(Fig.27(a))도 있으며, 여러 개의 성분이 연결되어 나타나는 경우(Fig.27(b))도 있음을 알 수 있다. 일반적으로 임피던스 결과에서 시편의 저항 성분은 고주파 영역에서부터 시편 바대, 시편 입계, 전극 계면 저항의 순으로 나타난다고 알려져 있으며[97,98], 따라서 고주파 영역에서 첫 번째로 등장하는 성분을 시편 바대 저항으로 판단하였다.

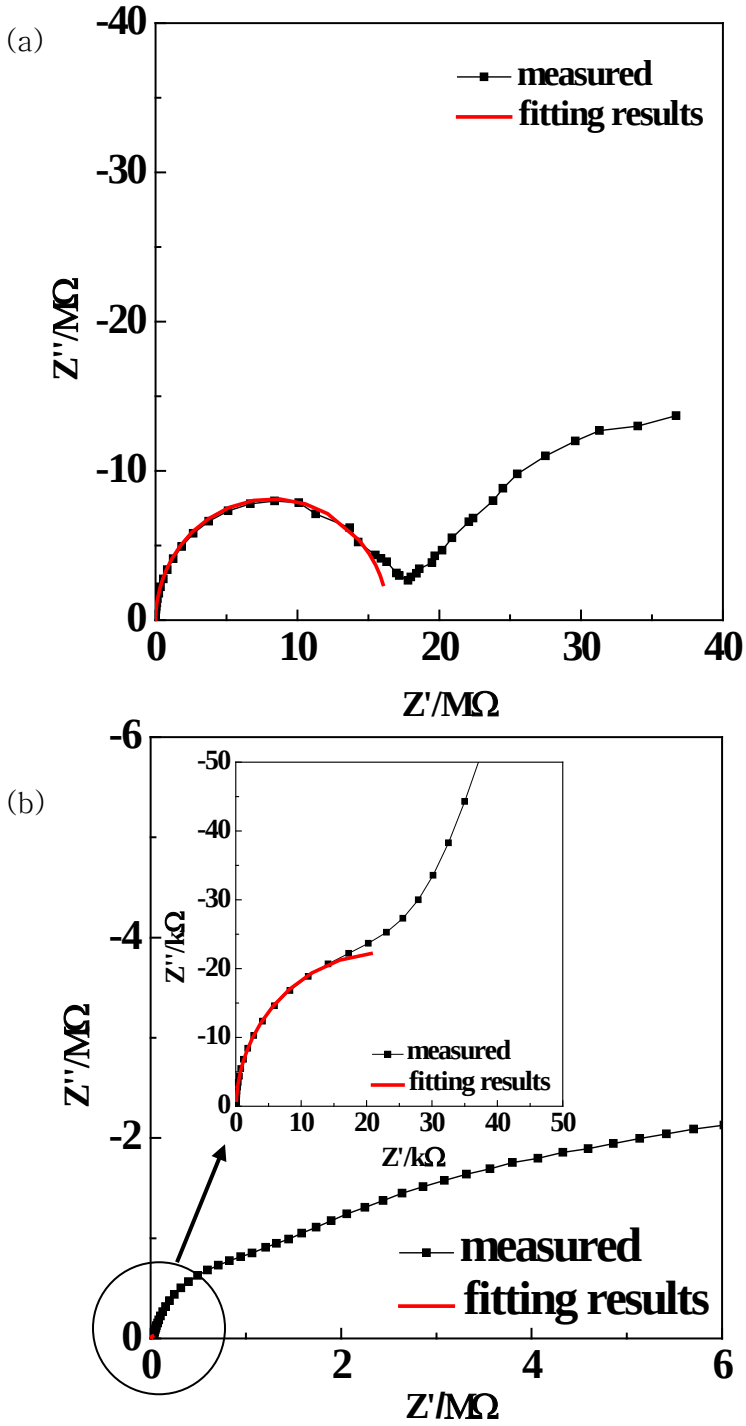
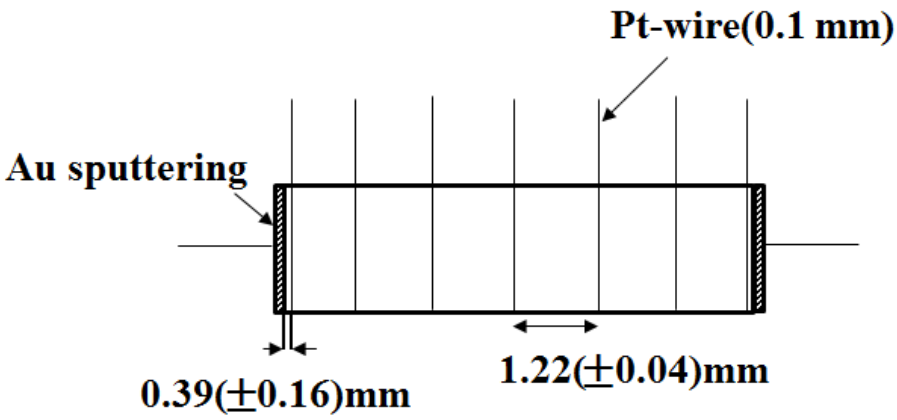


Fig.27. The measured impedance data of Al(1.8 m/o), 300°C (a) quenched at $\log a_{O_2} = -6.5$, (b) quenched at $\log a_{O_2} = -9.5$

다음으로 절연저항 열화를 관찰하기 위한 용도의 바 형태 시편은 (Fig.28(a))와 같은 형태로 가공되었다. 백금선(0.1 mm)을 1.22(±0.04) mm 간격으로 감아 총 6개의 영역에서 전압 강하를 관찰할 수 있도록 하였으며, 시편의 열화 거동과 상관없는 전극/시편 계면 영역(0.39(± 0.16) mm)의 신호는 제거할 수 있도록 하였다. 그리고 시편의 양 끝에는 전극으로 사용하기 위해 금(Au)을 약 300 nm 두께로 스퍼터링(sputtering)하였다.

전극/시편 계면 저항의 영향을 알아보기 위해 약 1.7 mm 길이의 바 형태로 가공한 시편의 양 끝에는 금(Au), 백금(Pt)의 2종류 금속을 각각 300 nm 두께로 스퍼터링하였다. 이 때 시편 내부에 2개의 추가적인 백금선을 1.03(±0.04) mm 간격으로 감아 시편 바대만의 열화 거동도 관찰 비교하였다(Fig.28(b)). 절연저항 열화 관찰을 위한 장비로는 high voltage source measure unit (Keithley 237, USA) 및 high resistance meter (Keithley 6517B, USA)가 사용되었다. 이 때 사용한 Keithley 6517B에는 최대 10개 채널을 동시에 읽을 수 있는 장치를 추가로 장착하여 여러 지점의 전압 강하를 동시에 읽을 수 있는 시스템을 구축하였다.

(a)



(b)

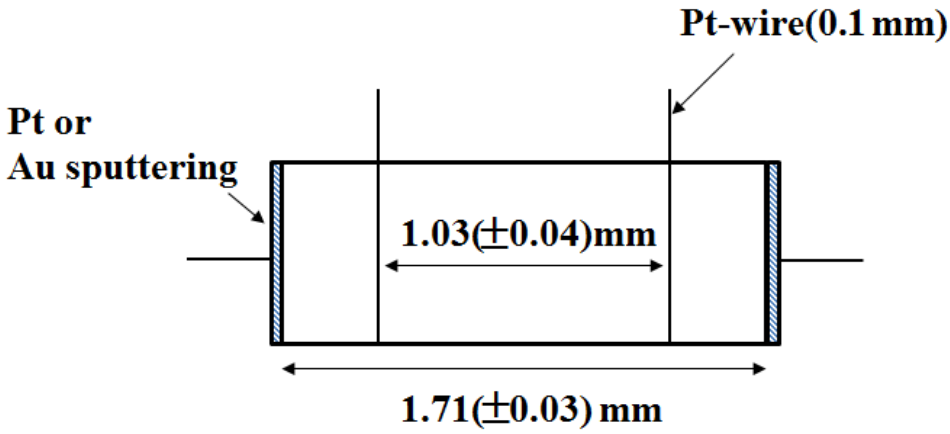


Fig.28. The schematic cell design for (a) measuring IR degradation and (b) identifying the electrode interface effect

절연저항 열화 관찰은 다음과 같이 진행되었다. 먼저 (Fig.28(a))의 시편 양단에 정전류를 인가한 후, 시편 내부에 감은 백금선들 사이의 전압 강하를 시간에 따라 관찰하였다. 이 때 인가한 정전류 크기는 Al, Mn 첨가 경우 모두 동일한 전류 밀도가 되도록 조절하였다. 이 후 전극/시편 계면 영역의 전압 강하를 제외시키고 시편 바대만의 절연저항 열화 진행 정도를 확인하였다. 바 형태로 가공된 시편의 전극/시편 계면 영역의 전압 강하 정도를 시편 바대 부분의 그것과 상대적으로 비교하면, 그 값이 시편 바대에서 측정되는 값의 5% 이하임을 확인할 수 있었다. 이는 바 형태로 시편을 가공한 의도대로 전극/시편 계면 영역의 영향이 최소화되었다고 판단할 수 있었다. 또한 내부 백금선 구간별 측정한 전압 강하로부터 각 영역의 평균 비저항(resistivity)를 계산하였다. 이는 산소 빈자리 결함의 이동으로부터 이론적으로 계산되는 비저항값과의 비교를 위한 것이었다. 측정 결과와 계산 결과와의 비교를 통해 본 논문에서 제시한 수치해석 방법이 실제 상황에 적용될 수 있는지 여부를 판단하였으며 역으로 실제 시편 내부에서 일어나는 것으로 예상되는 결함 농도 변화를 계산 결과로부터 유추하여 절연저항 열화 속도론을 이해하고자 하였다.

전극/시편 계면 저항의 영향을 확인하는 실험은 (Fig.28(b))와 같이 전극 물질만을 다르게 한 시편들에 대해 동일한 전압을 인가한 후 외부 표준 저항을 통해 누설 전류를 측정하거나 혹은 동일한 전류를 인가한 후 전극 사이의 전압 강하를 측정하여 비교하는 형태로 진행되었다. 전극 물질을 제외한 다른 실험

변인들은 모두 동일하게 제어하였기 때문에 그 결과물의 차이는 오직 전극 물질의 차이에서 비롯될 것임을 예상할 수 있다. 특히 정전류 조건에서 전극 물질에 따라 양 전극에서 얻어지는 전압 강하 차이와 비교하기 위해 안쪽에 추가로 설치한 백금선을 통해 시편 바대만의 전압 강하도 측정하였다. 이는 전극 물질의 영향 없이 시편 바대만의 결과이므로 이와 전극 사이에서 측정된 결과와의 비교를 통해 전극/시편 계면 저항이 절연저항 열화 거동에 영향을 주는지 여부를 확인할 수 있을 것이다.

5. 실험 결과 및 토의

5.1 저온 결함 구조 확인

먼저 고온 평형 상태에서 측정된 Al(1.8 m/0), Mn(1.0 m/o) 시편의 전기 전도도를 고온 평형 상태의 결함 구조와 함께 (Fig.29),(Fig.30)에 나타내었다. 그리고 고온의 특정 산소 분압에서 급랭시킨 Al(1.8 m/0), Mn(1.0 m/o) 시편의 전기 전도도 역시 계산된 저온 결함 구조와 비교하여 각각 (Fig.31),(Fig.32)에 나타내었다(저온 동결 상태를 나타낸 그래프에서 x축에 $\mathbf{a}_{O_2}$ 로 표기된 것은 급랭시킨 산소 분압 지점을 의미한다). 고온 평형 상태에서의 결함 구조 및 관찰된 전기 전도도를 비교하면 환원 분위기에서는 전자 농도의 변화에 따른 n형 전기 전도도 거동이 나타나며 산화 분위기에서는 정공 농도의 변화에 따른 p형 전기 전도도 거동이 나타난다. 익히 알려진 것처럼 그 결함 구조로부터 전하 나름 특성을 예측할 수 있고, 전하 나름 특성으로부터 결함 구조를 예상하는 것이 가능함을 알 수 있다. 저온 동결 상태에서의 결함 구조 및 관찰된 전기 전도도를 비교하면 이 역시 고온 평형 상태와 동일하게 결함 구조와 전하 나름 특성 간 상관 관계가 존재함을 알 수 있다. 특히 저온 동결 상태에서는 산소 빈자리 결함 농도를 제외한 다른 결함들의 농도가 좁은 영역에서 급격히

변화하는 지점이 존재하는데 이 곳이 바로 3장에서 언급했던 S/I 전이 지점이다. 첨가물 종류에 따라 S/I 전이 지점의 위치 역시 차이가 있는데, Al(1.8 m/o)의 경우 $\mathbf{log(a_{O_2})=-}8$ 부근에서 급격한 전기 전도도의 변화가 관찰되었으며, Mn(1.0 m/o)의 경우 $\mathbf{log(a_{O_2})=-}16$ 부근에서 그러한 전기 전도도의 변화가 관찰되었다. 이는 계산된 저온 결함 구조에서 예상되는 S/I 전이 지점과 일치하는 결과이다. 이렇게 계산된 동결 결함 구조로부터 예상한 S/I 전이 지점과 측정으로부터 얻어진 전기 전도도 결과로부터 얻어지는 S/I 전이 지점이 일치한다는 것은 저온 동결 상태에서도 고온 평형 상태와 동일하게 그 결함 구조로부터 전하 나름 특성 예측이 가능하다는 것을 의미한다. 또한 온도 별로 측정된 전기 전도도로부터 온도에 따른 활성화 에너지를 구해 (Fig.33)에 나타내었다. S/I 전이를 경계로 하여 유전체에서 n형 반도체로 바뀌기 때문에 S/I 전이 지점을 기준으로 왼쪽, 즉 더 환원 분위기에서 나타나는 0.3~0.5 eV의 활성화 에너지는 전자 전기 전도도에서 기인한 것으로 생각된다. 유전체 영역에서 나타나는 약 1.0 eV의 활성화 에너지는 일반적인 perovskite 산화물의 이온 전기전도도의 활성화 에너지 값[77,99]과 동일하다.

하지만, $\mathbf{log(a_{O_2})\approx}-4$를 경계로 하여 산화 분위기로 갈수록 저온 동결 상태에서의 전기 전도도가 증가하는 거동이 나타나며, (Fig.33)에서도 특히 Mn 첨가 경우에서 이보다 산화 분위기로 갈수록 0.4~0.5 eV의 활성화 에너지가 관찰되었다. 이러한 거동의

이유에 대해서는 아직 정확히 알 수 없지만, 아마도 정공 농도 증가로 인한 영향으로 생각되며 그에 따라 정공에 의한 전기 전도도가 드러나서 이온 전기 전도도의 활성화 에너지보다 작은 값이 관찰된 것으로 생각된다.

이렇게 $\mathbf{log(a_{O_2}) >} -4$ 의 영역을 제외하고는 고온 나름 계수들을 외삽하여 얻어진 동결 결함 구조가 실제 전기 전도도 거동과 잘 대응됨을 알 수 있으며 따라서 계산한 동결 결함 구조가 올바르게 예상되었고 동결 결함 구조를 실험적으로 확인했다고 말할 수 있다.

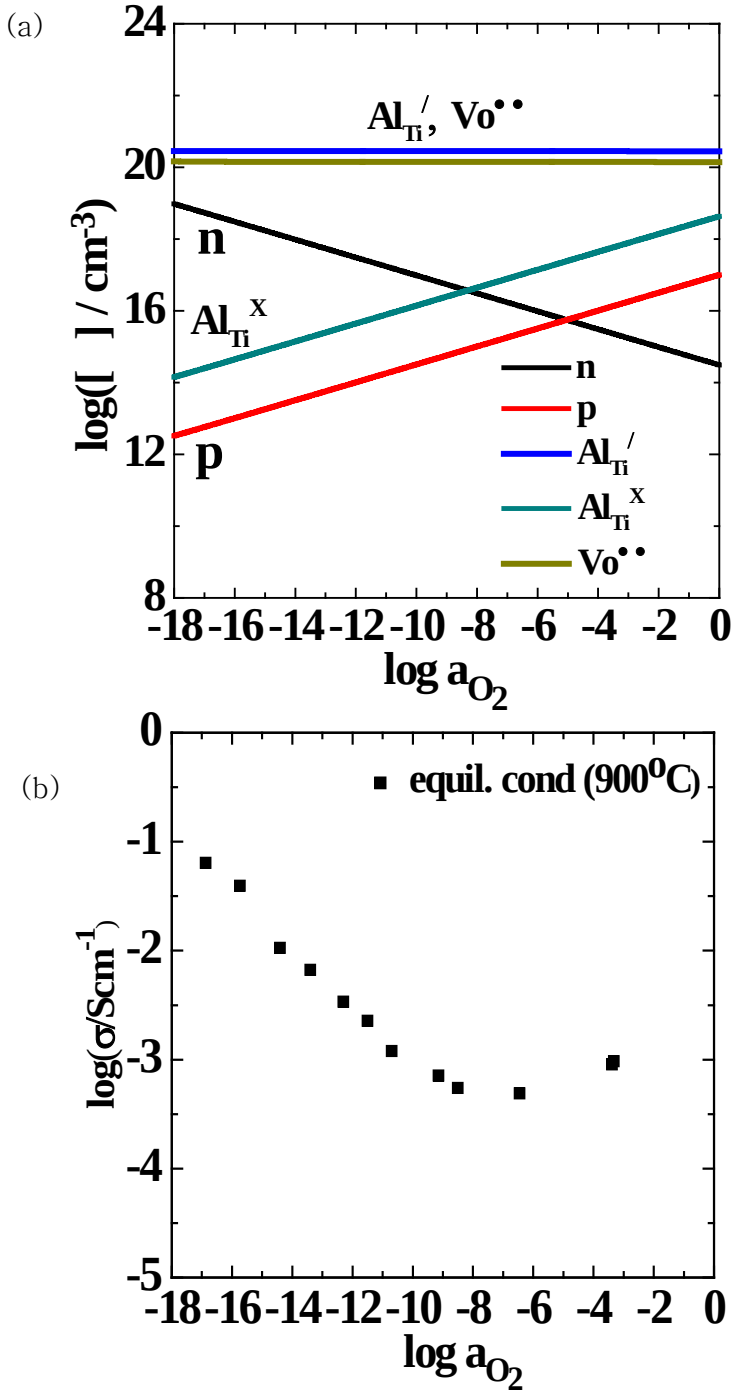


Fig.29. (a) The calculated defect structure in equilibrium state and (b) the measured conductivity (Al(1.8 m/o) doped, 900°C)

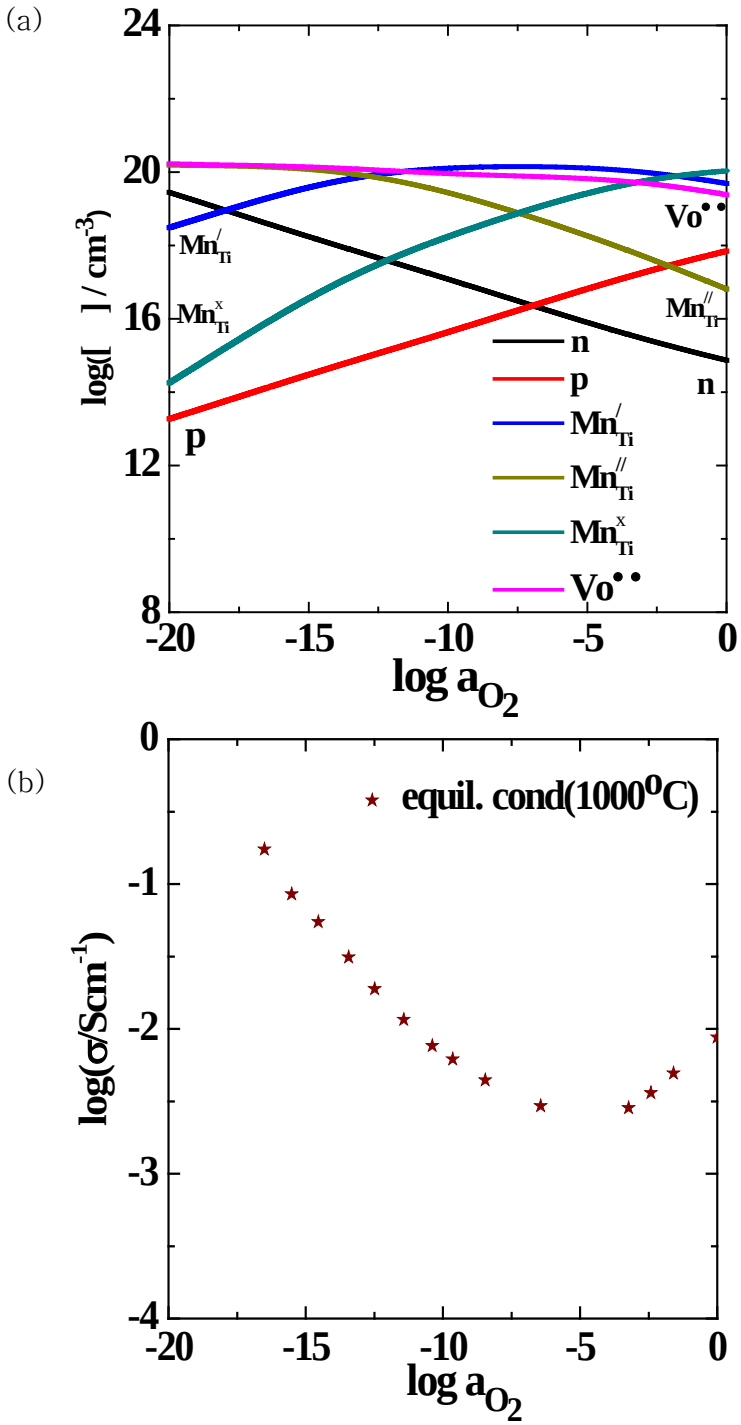


Fig.30. (a) The calculated defect structure in equilibrium state and (b) the measured conductivity (Mn(1.0 m/o) doped, 1000°C)

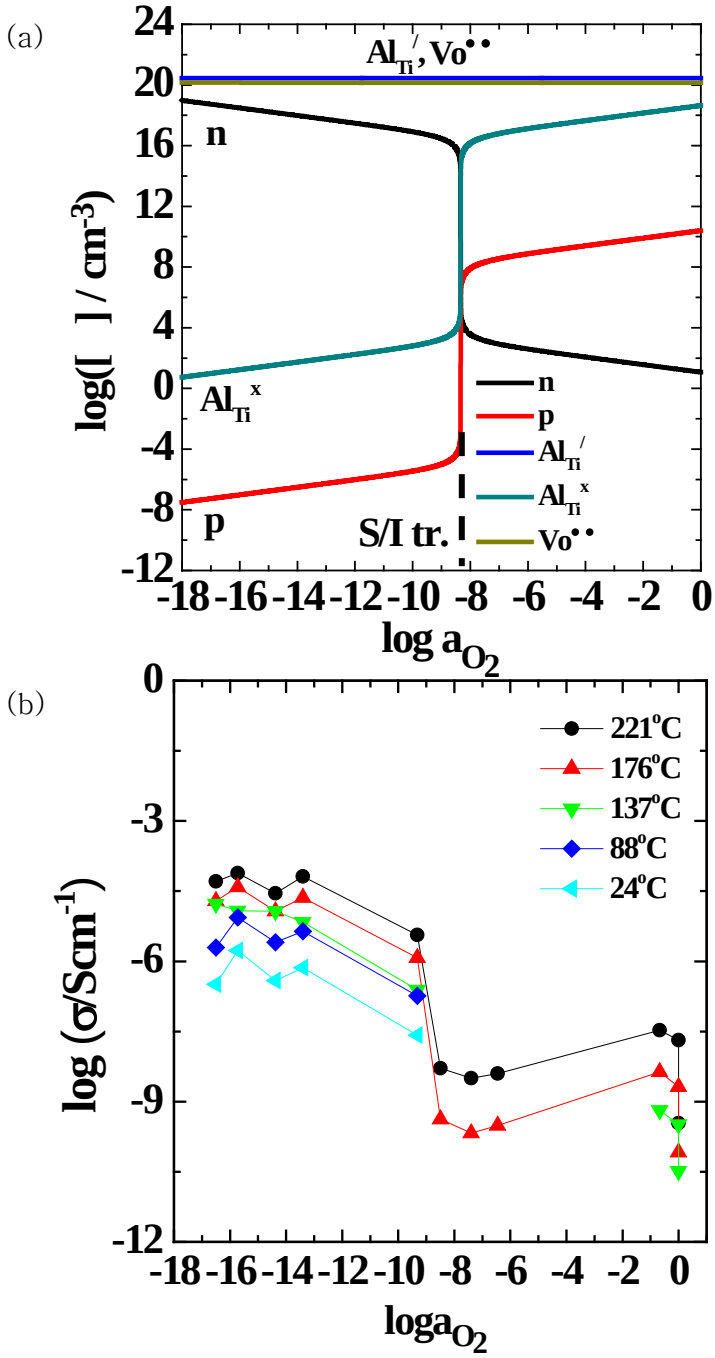


Fig.31. (a) The calculated defect structure in quenched state(200°C) and (b) the measured conductivity of Al(1.8 m/o) doped case

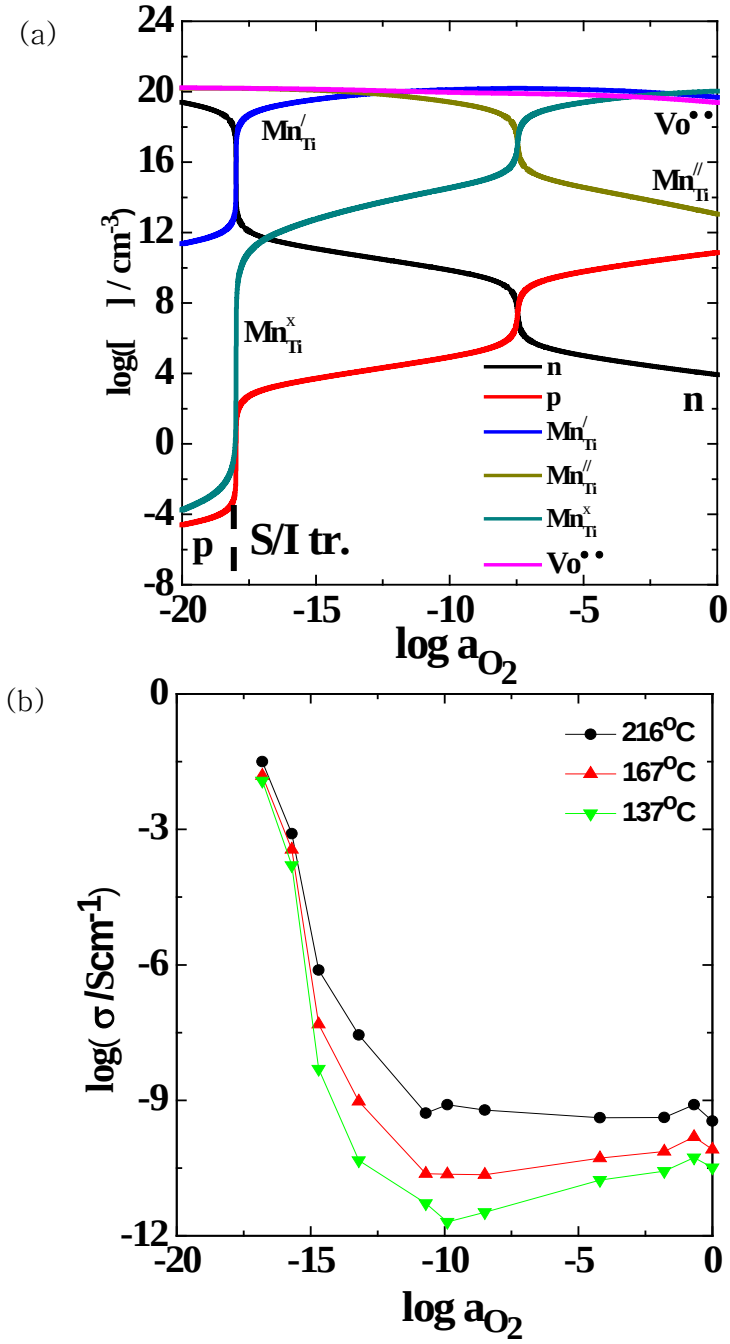


Fig.32. (a) The calculated defect structure in quenched state(200°C) and (b) the measured conductivity of Mn(1.0 m/o) doped case

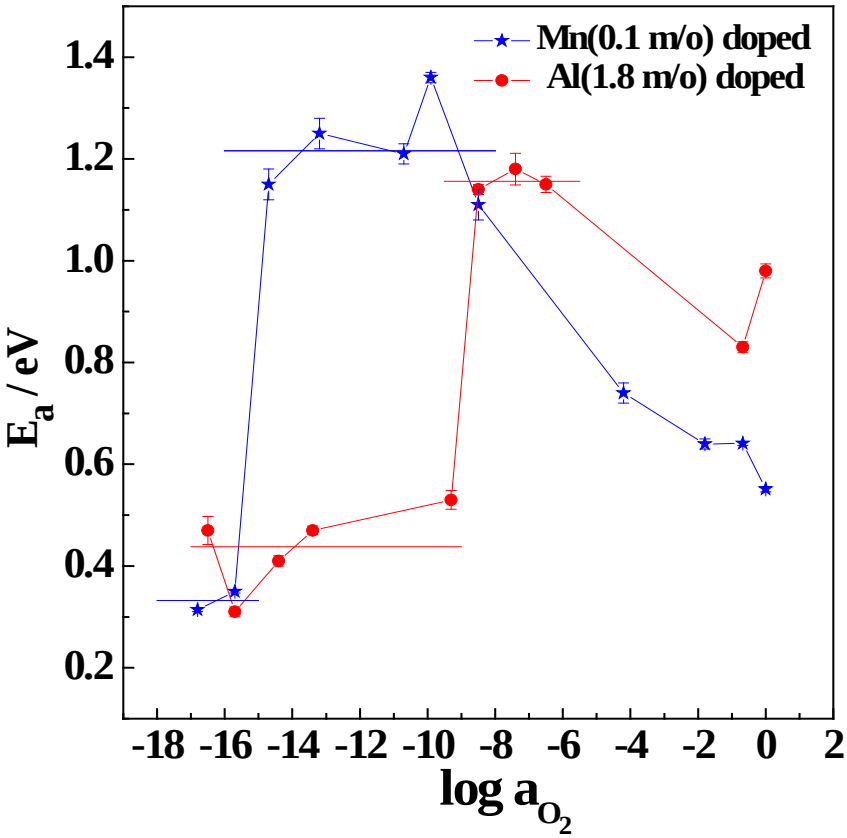


Fig.33. Conductivity activation energy in the quenched state vs. quenching oxygen activity for Al(1.8 m/o) and Mn(1.0 m/o) doped $BaTiO_3$ (The line segments represent the average values)

이처럼 급랭시킨 시편의 전기 전도도를 측정하여 저온 동결 상태에서도 결함 구조와 전하 나름 특성간 상관 관계가 존재함을 확인하였기 때문에 Al, Mn의 첨가 농도를 달리한 경우에 대해서도 이러한 상관 관계가 성립할 것으로 판단하였다. 따라서 절연저항 열화 거동 관찰에 사용된 Al(0.1, 0.3, 1.0 m/o), Mn(0.1, 0.3, 1.0 m/o) 시편에 대해 모두 저온 결함 구조를 계산하고 그로부터 전하 나름 특성을 예상하였으며 그로부터 첨가물 종류, 첨가 농도에 따른 절연저항 열화 거동을 이론적으로 계산할 수 있었다. 먼저 Al(0.1 m/o, 1.0 m/o), Mn (0.1 m/o, 1.0 m/o) 첨가 경우에 대해 계산된 고온 평형 상태의 결함 구조, 동결 결함 구조 및 그 때의 전기 전도도를 비교하여 (Fig.34),(Fig.35)에 나타내었다 (이 때 계산에 사용한 고온 평형 상태의 나름 계수들은 문헌들[80-84]에 보고된 값을 동일하게 사용하였다). 특히 본 연구에서는 절연저항 열화 거동을 관찰하는데 있어 시편들의 초기 지점을 동일하게 고온 평형 상태의 $\mathbf{log(a_{O_2}) = -0.67}$ 에서 급랭시킨 경우로 잡았다. 이후 별다른 언급이 없는 한 초기 지점은 항상 1000°C, $\mathbf{log(a_{O_2}) = -0.67}$ 에서 급랭시킨 것이다.

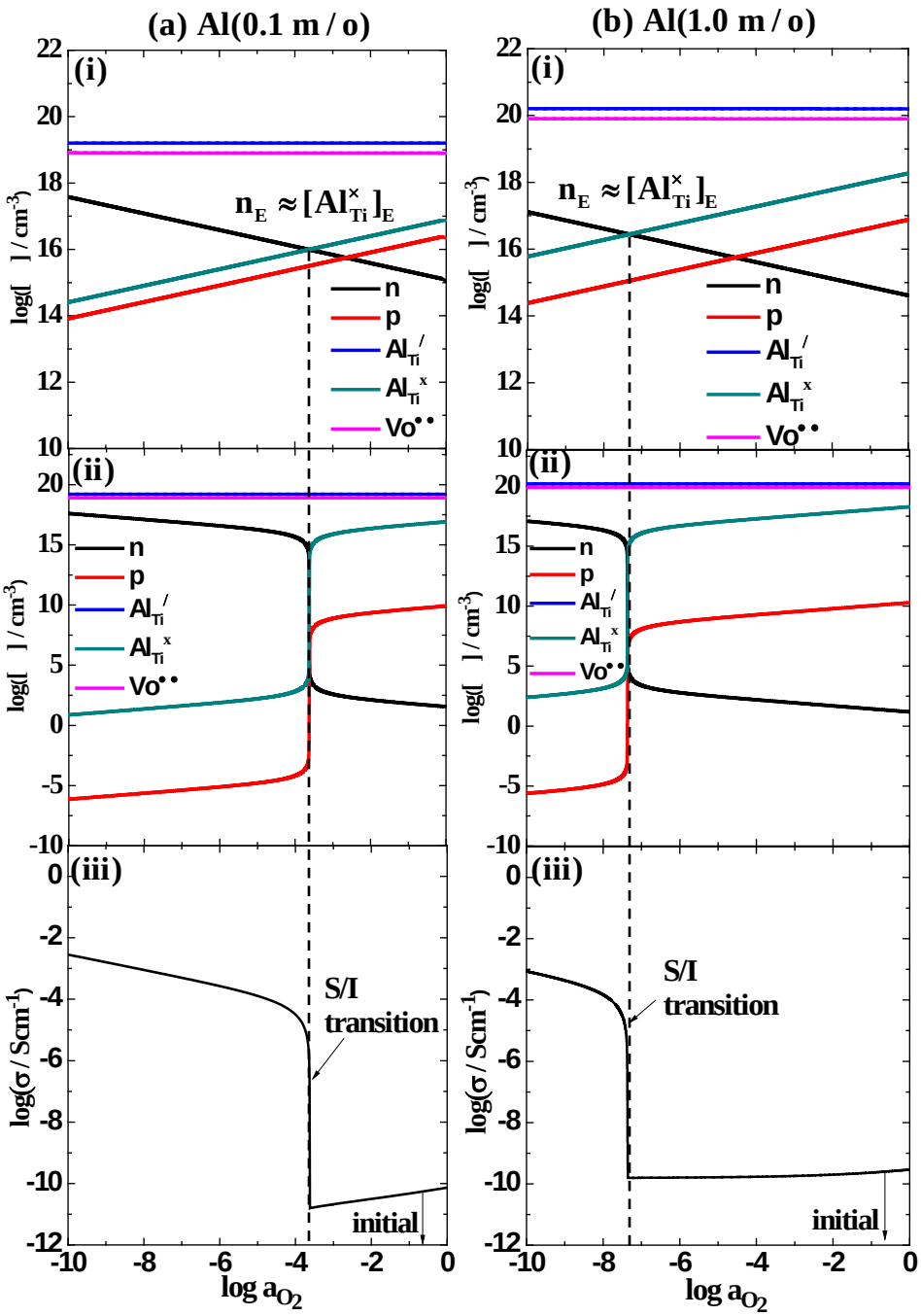


Fig. 34. Al−$BaTiO_3$ ((a): Al(0.1 m/o), (b): Al(1.0 m/o)) : (i) the equilibrium defect structure (1000°C), (ii) the frozen−in defect structure(250°C), (iii) conductivity at quenched state(250°C)

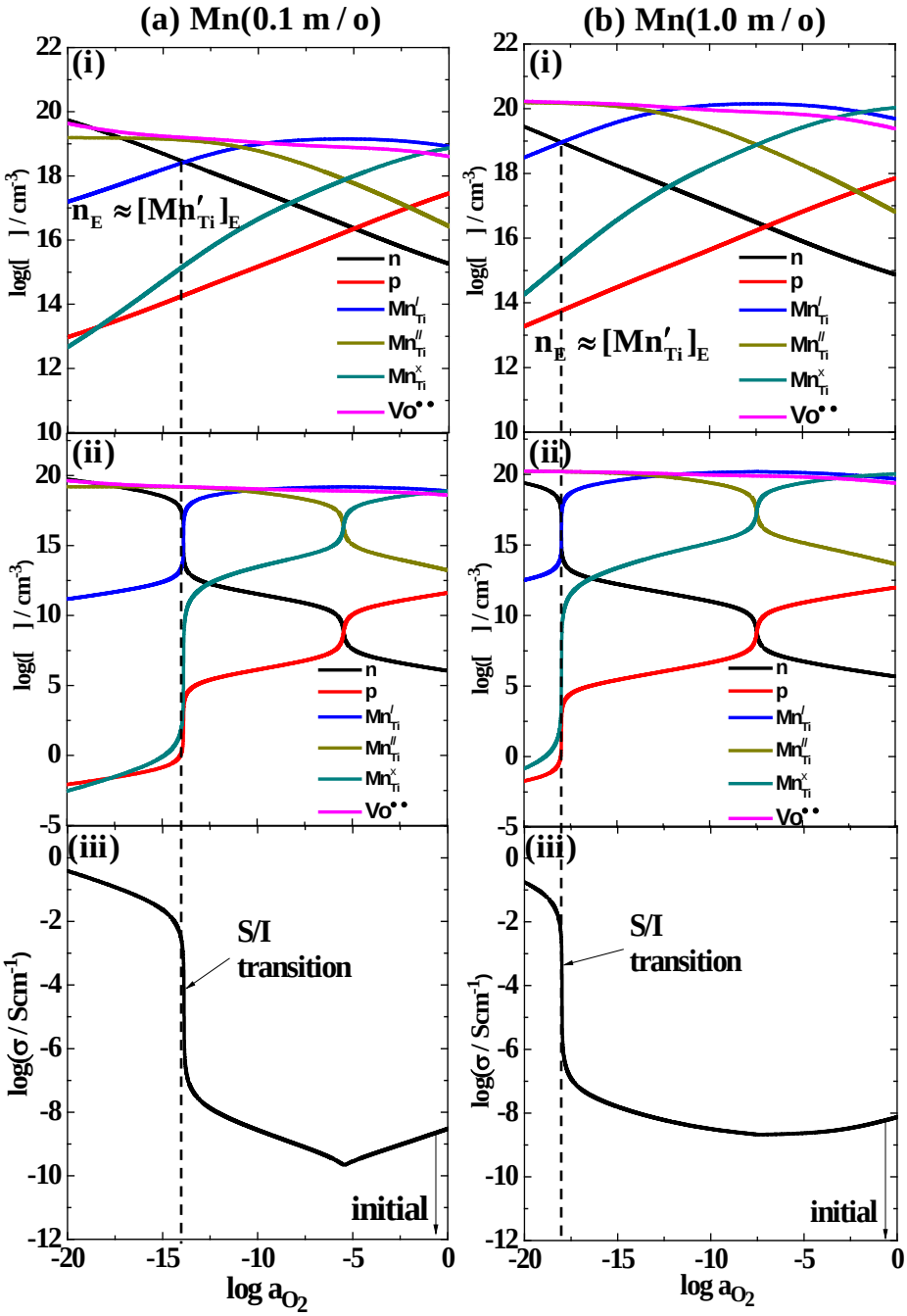


Fig. 35. Mn−$BaTiO_3$ ((a): Mn(0.1 m/o), (b): Mn(1.0 m/o)) : (i) the equilibrium defect structure (1000°C), (ii) the frozen−in defect structure(250°C), (iii) conductivity at quenched state(250°C)

먼저 첨가물 종류에 따른 차이를 보면, Al 첨가 경우에는 S/I 전이 지점 및 초기 지점이 모두 결함 영역 $[V_O^{\bullet\bullet}] \approx \frac{1}{2}[Al'_{Ti}] \approx \frac{1}{2}m$ 에 포함됨을 알 수 있다. 따라서 S/I 전이 지점과 초기 지점에서의 산소 빈자리 결함 농도($[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I}$, $[V_O^{\bullet\bullet}]^{o}$)가 첨가한 받개 농도에 의해 결정되고, 그 두 지점의 산소 빈자리 결함 농도는 큰 차이가 없을 것으로 예상된다($[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} \approx [V_O^{\bullet\bullet}]^{o}$).

반면 Mn 첨가 경우에는 S/I 전이 지점($[V_O^{\bullet\bullet}] \approx [Mn''_{Ti}] \approx m$)과 초기 지점 ($[V_O^{\bullet\bullet}] \approx \frac{1}{2}[Mn'_{Ti}] << m$)이 서로 다른 결함 영역에 포함되어 있음을 알 수 있다. 따라서 이 두 지점의 산소 빈자리 결함 농도 차이를 비교하면 Al 첨가 경우보다는 큰 차이를 보일 것으로 생각된다($[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} >> [V_O^{\bullet\bullet}]^{o}$).

또한 Al, Mn 첨가 경우 S/I 전이 지점과 전기 전도도 최소 지점 간 차이를 비교해보면 Al 첨가 경우에는 S/I 전이 지점과 전기 전도도 최소 지점이 동일한 지점에서 나타남을 알 수 있다. 전기 전도도 최소 지점은 결국 전자 전기 전도도가 최소값을 보이는 곳에서 나타나게 되는데 Al 첨가 경우는 전자 정비조성점에 해당하는 S/I 전이지점이 곧 전자 전기 전도도 역시 최소가 되는 지점이다. 따라서 저온 동결 상태에서의 전기 전도도 (Fig.34(iii))를 보면 S/I 전이에 도달할 때까지 계속해서 전기 전도도가 감소하다가 최소값을 보이고 S/I 전이에 의해 n형 반도체로 변하는 형태를

보여준다. 반면 Mn 첨가 경우는 S/I 전이 지점과 전기 전도도 최소 지점이 서로 다른 지점에서 나타난다. Mn 첨가 경우는 2개의 전자 정비조성점이 존재하는데, $\mathbf{n = [Mn'_{Ti}] + p}$ 이 되는 지점에서는 S/I 전이가 일어나고 $\mathbf{[Mn''_{Ti}] = [Mn^{\times}_{Ti}]}$ 이 되는 지점에서 전기 전도도 최소값을 보인다. 따라서 저온 동결 상태에서의 전기 전도도(Fig.35(iii))를 보면 S/I 전이에 도달하기 전에 이미 전기 전도도 최소값에 도달하고, 이후 다시 전기 전도도가 점차 증가하기 시작하여 S/I 전이에 도달하게 된다. 이는 Al, Mn 첨가 경우 S/I 전이 도달 직전의 이온 나름수(ionic transference number, $\mathbf{t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma}}$) 비교 시 Al 첨가 경우가 Mn 첨가 경우보다 더 크다는 것을 의미한다.

다음으로 첨가 농도에 따른 차이를 보면, Al, Mn 첨가 경우 모두 첨가 농도가 증가함에 따라 S/I 전이 지점이 더 환원 분위기로 이동함을 알 수 있다. 이것은 다음과 같은 관계식에 의해 간단히 이해할 수 있다. Al 첨가 경우를 예로 들어 설명하면, 고온 평형 상태에서 S/I 전이가 일어나는 지점에서는 전자의 농도가 특정 값으로 고정되게 된다($\mathbf{n_E \approx [Al_{Ti}^{\times}]_E}$). 이를 식 (3.3)과 연계하면,

$$\frac{[A_C']_E}{n_E^{\ 2}} \approx K_{1,E} \tag{5.1}$$

그리고 급랭시켰을 때 S/I 전이가 일어나는 고온 평형 상태에서의 산소 분압 지점은 역시 결함 영역 $\mathbf{2[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx [Al_{Ti}']_E \approx m}$ 에 속해 있으므로 식(5.1)에 대입하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$n_E \approx [Al_{Ti}^{\times}]_E \approx \sqrt{\frac{m}{K_{1,E}}} \tag{5.2}$$

이제 식(3.4)에 식(5.2) 및 $\mathbf{2[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx [Al_{Ti}']_E \approx m}$ 조건을 대입하면

$$\frac{1}{2}\mathbf{m} \times \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{K_{1,E}}} \approx \mathbf{K_{R,E}}(\mathbf{a}_{O_2}^{S/I})^{-1/2} \qquad (5.3)$$

따라서 급랭시켰을 때 S/I 전이가 일어나는 고온 평형 상태의 산소 분압 지점($\mathbf{a}_{O_2}^{S/I}$)은 첨가물 농도와 반비례 관계에 있음을 알 수 있다 ($\mathbf{a}_{O_2}^{S/I} \propto \frac{1}{\mathbf{m}^4}$). 그러므로 첨가물 농도가 증가할수록 S/I 전이 지점은 점점 환원 분위기로 이동하게 되며, 첨가물 농도가 10배 증가했을 때 $\mathbf{a}_{O_2}^{S/I}$는 log 스케일로 −4만큼 이동하게 된다. 현재 초기 조건은 고온 평형 상태의 $\mathbf{log(a_{O_2}) = -0.67}$ 에서 급랭시킨 경우로 고정된 상황이고 첨가물 농도가 증가할수록 S/I 지점은 환원 분위기로 이동하게 되므로 결과적으로 첨가물 농도가 증가할수록 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 크기가 점점 증가하게 됨을 의미한다.

5.2 전극/시편 계면 영향 확인

앞서 기존의 문헌들에서 사용된 것처럼 이단자 정전압법을 사용하여 절연저항 열화 거동을 관찰하는 경우 전극/시편 계면 저항의 영향을 피할 수 없음을 언급하였다. 이를 실험적으로 확인해보기 위해 Al(0.1 m/o)−$BaTiO_3$ 시편을 제4장에서 언급한 형태(Fig.28(b))로 가공하여 관찰 결과의 재현성을 확인해보았다. 이 때 길이 1.7mm 가량의 작은 바 형태로 시편을 가공한 이유는 시편 바대 저항을 최대한 줄이기 위함이었으며, 전극 물질을 각각 금, 백금의 2종류로 다르게 한 이유는 전극/시편 계면 저항의 영향을 비교하기 위함이었다. 동일한 크기로 가공하고, 전극 물질만 다르게 한 2개의 시편에 대해 동일한 정전압을 가해 주면서 외부의 표준저항에서 전류를 관찰한 결과 전극 물질에 따라 전류 거동이 다르게 관찰됨을 확인하였다(Fig.36). 전극 물질만 다르게 한 2개의 새로운 시편을 다시 준비하여 동일한 정전류를 흘려주면서 양 전극에서 전압을 관찰한 결과 역시 전극 물질에 따라 전압 거동이 다르게 관찰되었다(Fig.37(a)). 두 시편의 차이는 전극 물질밖에 없으므로 관찰 결과가 다르게 나온 원인은 전극/시편 계면 저항 차이 때문이라고밖에 볼 수 없다. 이와 비교되는 결과는 내부에 추가적으로 백금선을 묶어 그 사이에서 관찰한 경우, 전극 물질에 상관없이 동일한 결과가 측정됨을 알 수 있었다(Fig.37(b)). 이는 당연히, 4단자법으로 측정하는 경우 전극/시편 계면 저항의

영향이 제거되기 때문에 동일한 결과가 나온 것으로 생각된다. 이와 같은 관찰 결과들을 종합하면 시편 바대만의 저항 변화를 관찰하기 위해서는 시편 내부에 추가적인 탐침을 장치하여 전극/시편 계면 저항의 영향을 제거해야 함이 필수적으로 생각된다. 특히 유전체의 두께가 얇아질수록 상대적으로 전극/시편 계면 저항이 커지기 때문에 MLCC 형태의 시편을 대상으로 절연열화 거동을 관찰한 문헌들의 결과는 전극/시편 계면 저항의 영향에 대한 고려가 반드시 포함되어야 할 것으로 생각된다. 본 연구의 관찰 결과는 시편의 저항 변화와 상관없이 항상 일정한 조건을 유지할 수 있는 정전류 조건을 사용하고, 내부 탐침을 이용하여 시편 바대만의 열화 거동을 관찰했다는 점에서 이전 문헌 결과들과는 다른 의의를 가진다.

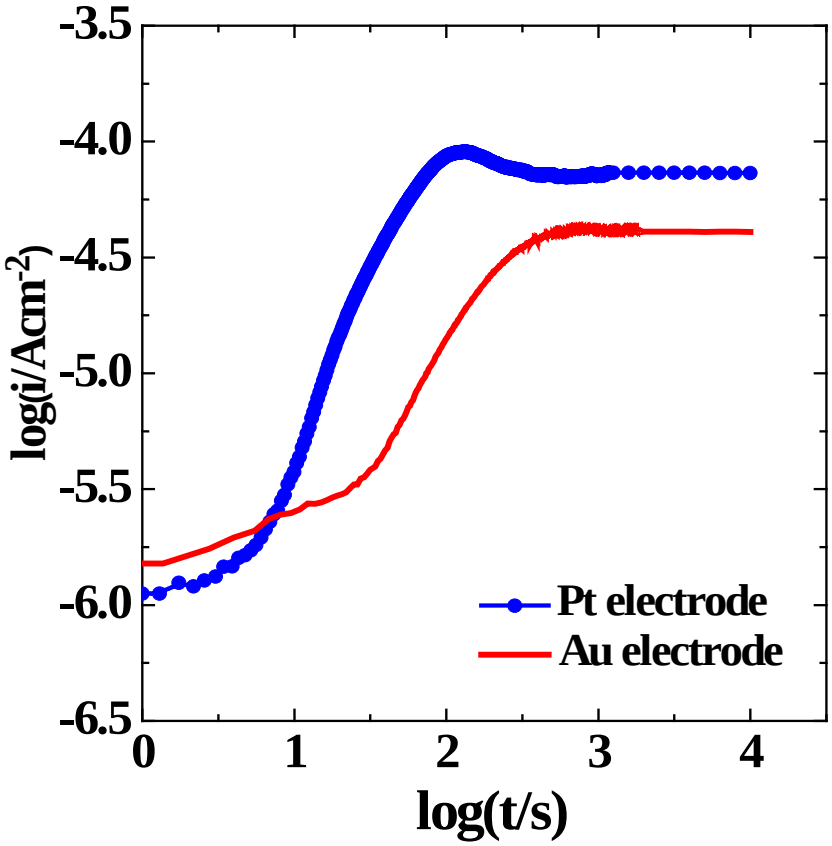


Fig. 36. The leakage current of Al(0.1 m/o) doped $BaTiO_3$ depending on electrode material (E=2 kV/cm, 250°C)

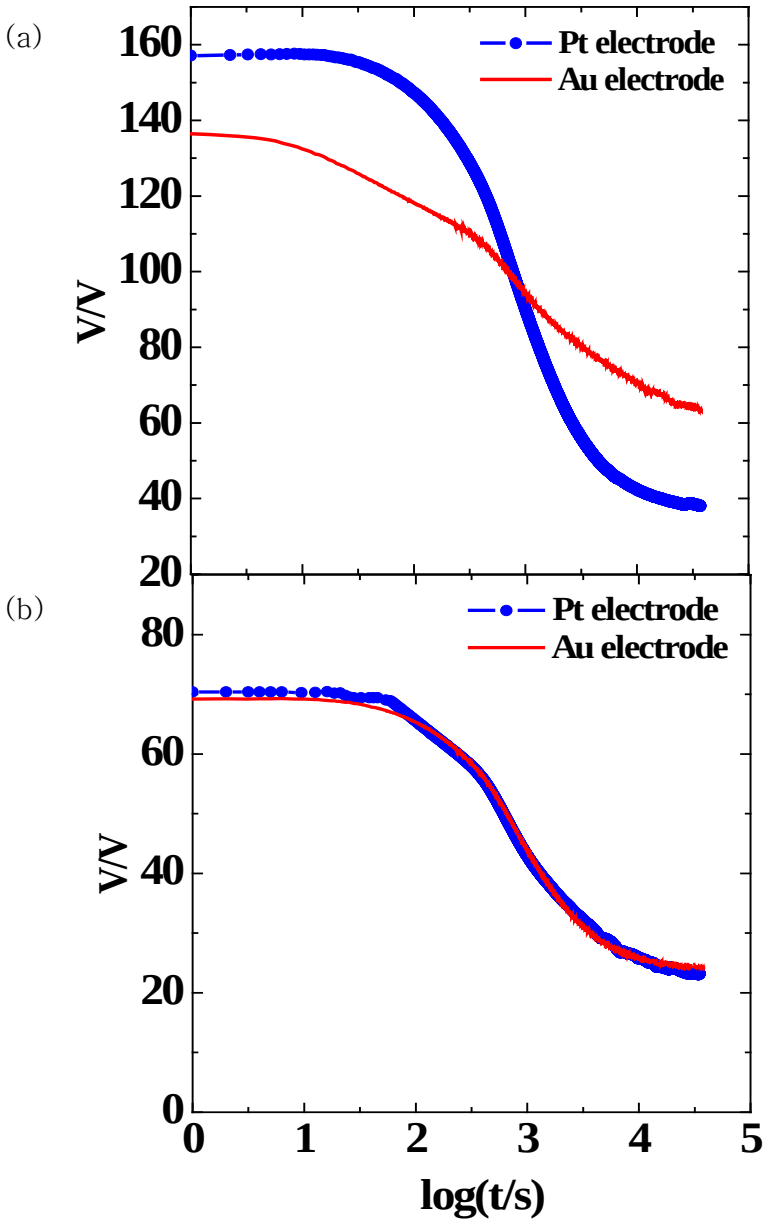


Fig. 37. (a) The voltage drop of Al(0.1 m/o) doped $BaTiO_3$ depending on electrode material (i=0.94 μA/cm^2, 250°C) and (b) the voltage drop between inner-probe at same specimen

5.3 절연저항 열화 거동 관찰 및 계산 결과와의 비교

5.3.1 받개 첨가물 종류에 따른 절연저항 열화 거동 비교

먼저 Al(0.1 m/o), Mn(0.1 m/o) 첨가 경우 정전류 조건에서 관찰된 국부 전압 강하 및 관찰된 국부 전압 강하들로부터 계산된 각 영역의 평균 비저항을 (Fig.38),(Fi.g39)에 나타내었으며 시편 바대의 전체 전압 강하는 (Fig.40),(Fig.41)에 나타내었다(계산 결과는 점선으로 표시하였다). 시간에 따른 국부 전압 강하를 보면, 전극/시편 계면 영역에서의 전압 강하가 시편 바대 영역의 1/20 수준임을 알 수 있고, 시간이 지나 시편 바대 영역의 전압 강하 크기가 감소한 후에도 여전히 시편 바대 영역보다는 그 크기가 작다는 것을 알 수 있다. 이것은 시편을 바 형태로 길게 만들었기 때문에 상대적으로 시편/전극 계면 저항의 크기가 줄어들었으며 따라서 그 영향 역시 감소했음을 의미한다. 각 영역에서 관찰된 국부 전압 강하를 모두 합한 것이 (Fig.40),(Fig.41)에 나타낸 것이다. 이는 곧 시편/전극 계면의 영향 없이 순수하게 시편 바대만의 저항 변화를 의미한다.

계산 결과와 관찰 결과를 비교해 보면, 시간에 따라 변해가는 거동이 서로 유사하고, 관찰 결과의 특징적인 부분들을 계산 결과가 잘 재현해내고 있음을 알 수 있다. 특히 Al 첨가 경우 비저항이 (–

)쪽에서부터 감소해오면서 그 감소된 영역이 점차 (+)쪽으로 이동하고 Mn 첨가 경우 정전류 인가 후 일정 시간이 지나면 (−)극 쪽 영역의 비저항 크기가 오히려 증가하게 되는데 이러한 특징들이 계산 결과에서도 동일하게 나타나고 있다. 특히 Mn 첨가 경우 일정 시간 동안 오히려 (−)극 쪽의 비저항 크기가 증가했다가 감소하는 거동은 Al 첨가 경우와는 다르게 S/I 전이 지점과 전기 전도도 최소 지점이 달라서 S/I 전이 도달 이전에 전기 전도도 최소값이 나타나기 때문인 것으로 생각된다(Fig.35(iii)).

물론 계산 결과와 관찰 결과가 완전히 일치한다고 말할 수는 없다. 그 이유는 먼저 수치해석 계산에 사용한 계산 상수들이 고온에서 외삽한 것이기 때문에 저온 영역에서 큰 오차 범위를 가지기 때문이다. 하지만 그럼에도 불구하고, 시편 바대의 초기 저항값을 계산으로 얻어낸 값과 비교해 보면 약 10%의 오차 범위에서 일치함을 보여준다. 또한 실제 실험이 다결정에서 진행된 것에 비해 계산은 단결정을 대상으로 진행된 것에 의한 차이 역시 포함되어 있을 것으로 생각된다. 하지만 이러한 오차 요인들에도 불구하고 결과적으로 계산 결과가 실제 관찰 결과의 경향성을 잘 따라가면서 실제 거동을 재현해내고 있다. 따라서 수치해석 계산 결과를 통해 실제로 시편 내부에서 일어나는 결함들의 변화를 유추하여 절연저항 열화를 이해하는 작업이 가능하리라 생각되었다.

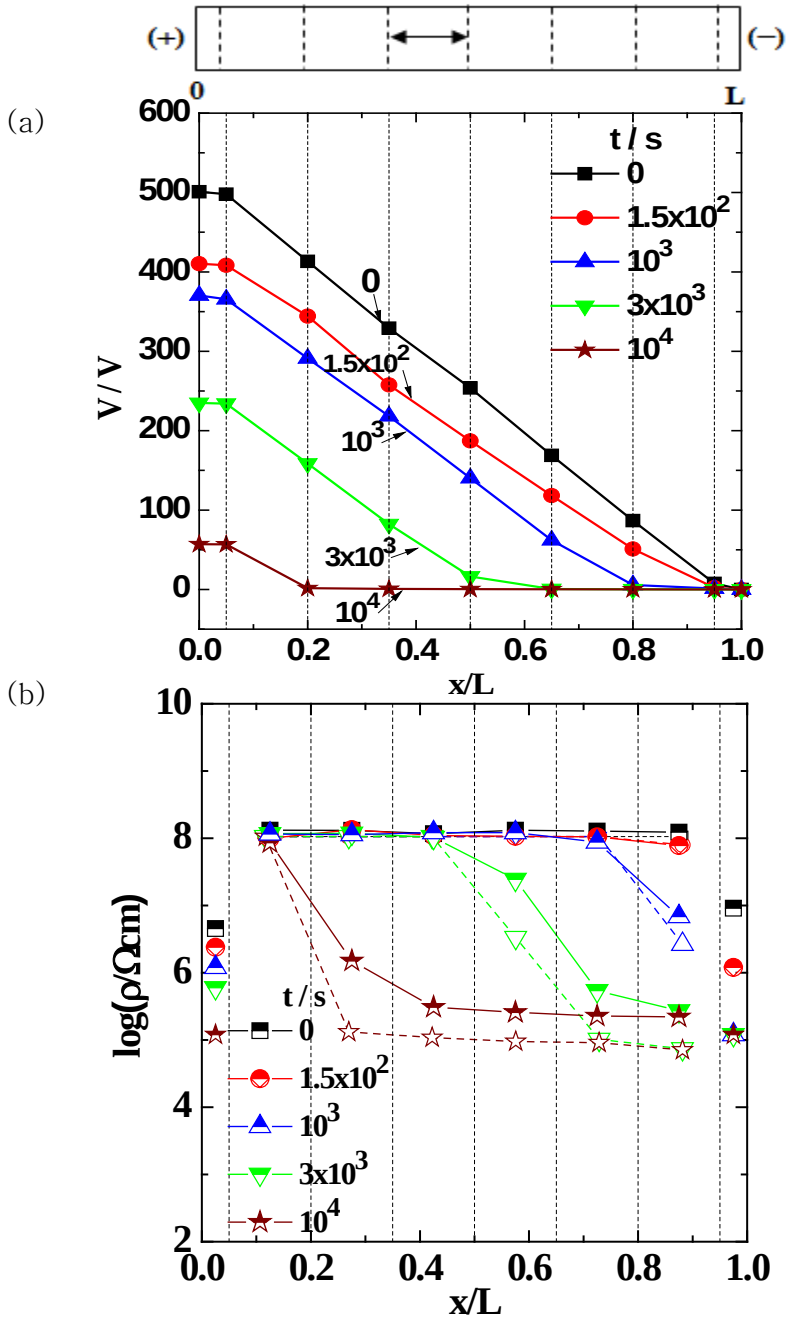


Fig.38. Al(0.1 m/o) doped case : (a) The local voltage drop distribution, (b) the mean resistivity (dotted lines and open symbols are calculation results) (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

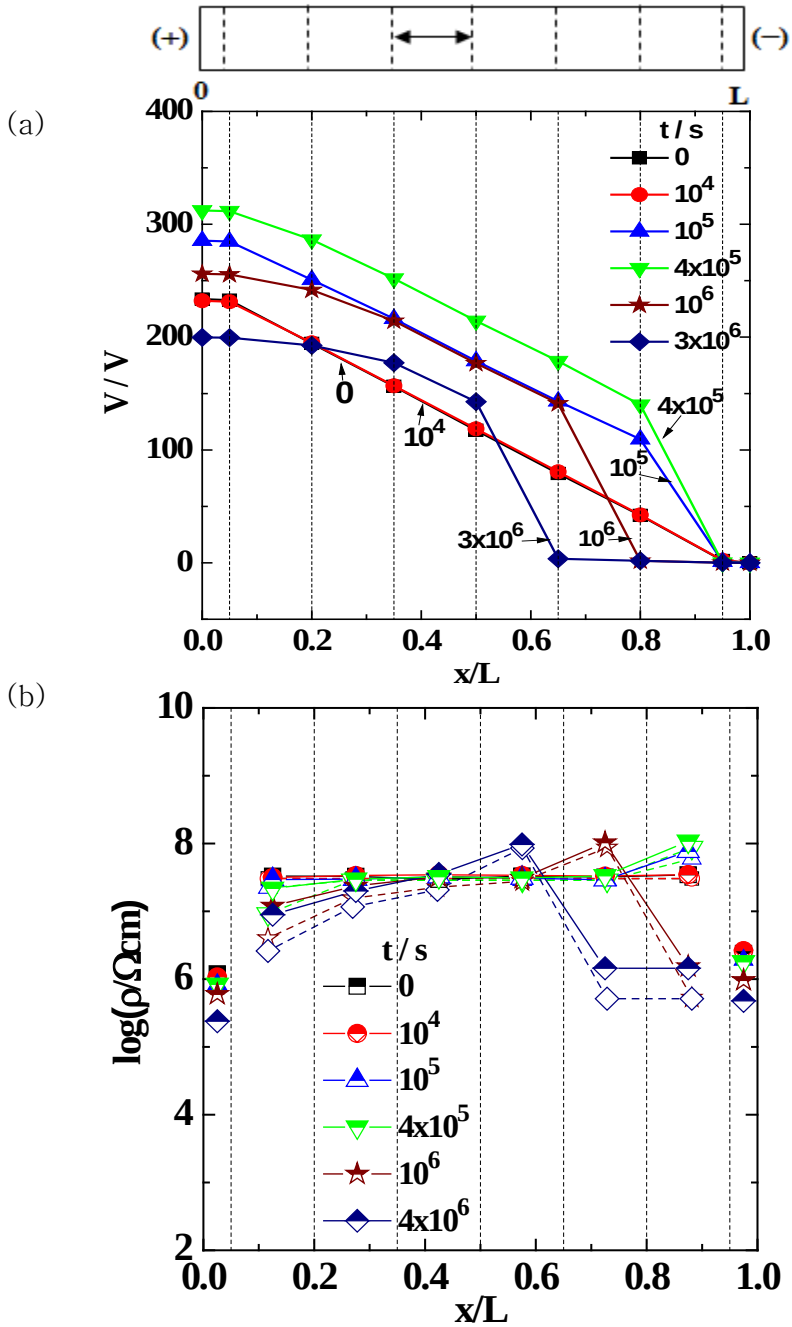


Fig.39. Al(0.1 m/o) doped case : (a) The local voltage drop distribution, (b) the mean resistivity (dotted lines and open symbols are calculation results) (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

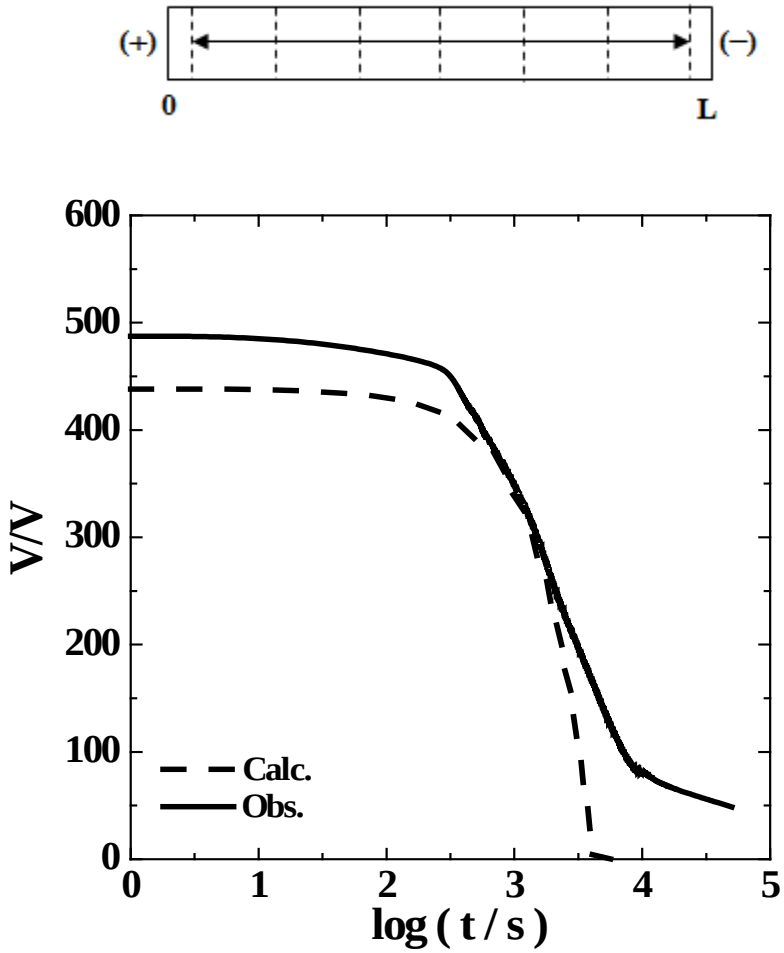


Fig.40. The voltage variation of bulk part in Al(0.1 m/o) doped case(dotted line is calculation result)(250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

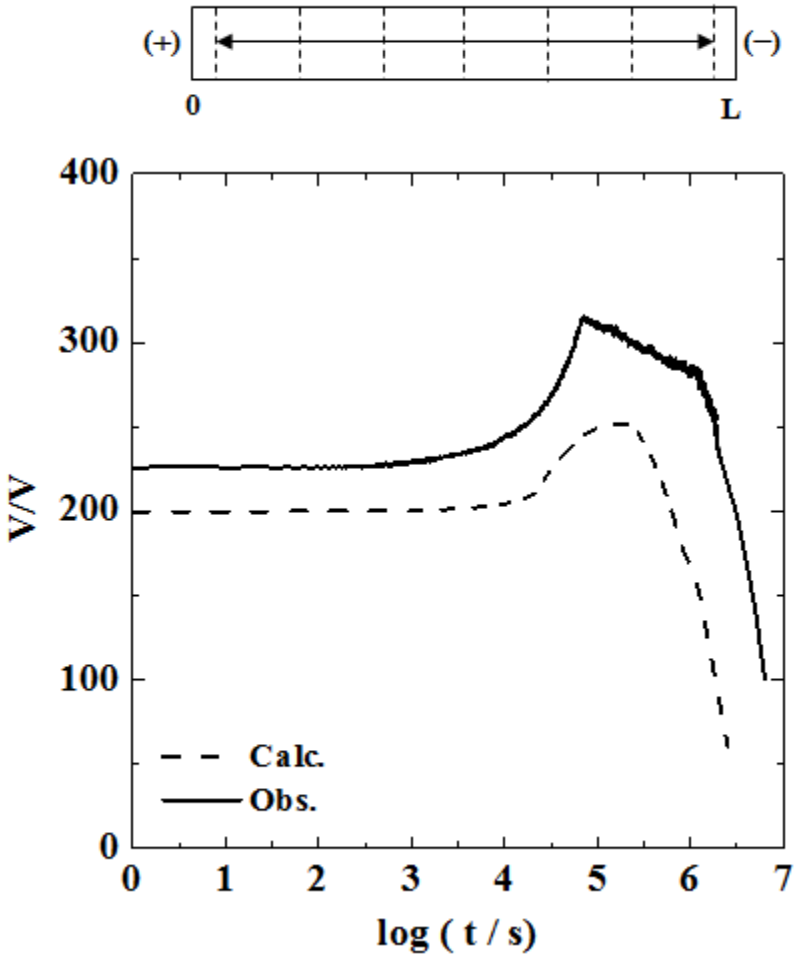


Fig.41. The voltage variation of bulk part in Mn(0.1 m/o) doped case(dotted line is calculation result)(250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

5.3.2 받개 첨가 농도에 따른 절연저항 열화 거동 비교

다음으로 첨가 농도에 따라 관찰된 시편 바대 전체의 전압 강하를 계산 결과와 비교하여 (Fig.42,43)에 나타내었다. Al, Mn 첨가 경우 모두 첨가 농도가 증가할수록 절연저항 열화 속도가 느려지는 것으로 관찰되었으며 계산 결과 역시 그와 동일한 경향성을 보여준다. 첨가 농도에 따른 절연저항 열화 차이 역시 계산 결과가 실제 결과를 잘 재현해내고 있는 것으로 생각된다. 관찰된 첨가 농도에 따른 열화 속도 경향성을 기존 문헌들 결과와 비교해보면 Mn 첨가 경우 첨가 농도가 증가할수록 열화 속도가 느려진다는 것은 이미 이전 문헌들[7,16,17,39,58,62]에서도 동일하게 보고된 바 있지만, Al 첨가 경우는 문헌에서 보고된 다른 종류의 고정 전자가 받개 첨가 경우와는 반대 경향을 보였다. 특히 고정 전자가 받개인 Mg 첨가의 경우 그 첨가 농도가 증가할수록 열화 속도가 증가한다는 것이 보고되어 있다[39,64]. 이러한 경향 차이를 설명할 수 있는 것은 앞서 언급한 것처럼 이단자 정전압 하에서는 전극/시편 계면 저항의 영향 때문에 시편 바대의 열화 거동이 제대로 관찰되지 않았기 때문일 수 있다. Mg 첨가 경우와는 다르게 역시 고정 전자가 받개인 Al, Fe 첨가 경우[2,62]에는 첨가 농도에 따른 경향성이 관찰되지 않는 것이 바로 그 이유라고 볼 수 있다.

여기에 추가적으로 측정 방법(정전류 또는 정전압)에 따라 첨가

농도에 따른 열화 속도 관찰 결과가 달라질 수 있음에 대해 언급하고 넘어가고자 한다. 이전 문헌들은 모두 정전압법만을 사용해서 절연저항 열화를 관찰했기 때문에 측정 방법에 따라 관찰 결과가 달라질 수 있다는 내용은 이제까지 다뤄지지 않았다. 절연저항 열화의 주된 기구가 산소 빈자리 결함의 분극이기 때문에, 절연저항 열화 속도는 결국 산소 빈자리 결함의 흐름(J_V)에 좌우되게 되는데, 이러한 산소 빈자리 결함의 흐름은 이온 나름수($\mathbf{t_{ion}}$)와 전류 밀도(i)의 곱으로 주어진다.

$$\mathbf{J_V = \frac{i}{2e} t_{ion}} \qquad (5.4)$$

정전류 조건에서는 전류 밀도가 항상 일정하고, 첨가 농도에 따라 이온 나름수만이 달라지게 되지만, 정전압 조건에서는 첨가 농도에 따라 시편의 저항이 달라지기 때문에 때문에 이온 나름수 뿐 아니라 전류 밀도도 달라진다. 일반적으로 받개 첨가 농도가 증가했을 때 그와 보상하는 산소 빈자리 결함 농도도 증가하기 때문에 이온 전기 전도도 역시 증가하게 되고 따라서 전체 저항은 감소하게 된다. 결과적으로 전체 저항 감소에 따라 동일한 전압 조건에서 시편을 통과하는 전류 밀도는 증가하게 된다. 즉, 받개 첨가 농도 증가에 따라 이온 나름수가 증가하는 정도는 측정

방법에 상관없이 동일할 것이지만 전류 밀도는 정전압 조건 관찰 시에만 증가한다. 따라서 정전류 조건으로 관찰하는 것에 비해 정전압 조건으로 관찰하는 경우 첨가 농도 증가 시 전류 밀도 증가 폭만큼 산소 빈자리 결함의 흐름이 증가하게 될 것이다. 측정 방법에 따라 산소 빈자리 결함의 흐름 크기가 달라진다는 것은 관찰되는 절연저항 열화 속도 역시 달라질 수 있음을 의미한다. 여기에 언급된 내용을 다시 정리하자면, 받개 첨가 농도가 증가하는 경우 정전압 조건으로 관찰 시 정전류 조건에 비해 산소 빈자리 결함 흐름 증가 정도가 더 크고 따라서 열화 속도가 더 빠르게 관찰될 가능성이 있다. 반대로 받개 첨가 농도가 감소하는 경우 정전압 조건으로 관찰 시 산소 빈자리 결함 흐름 크기 감소 정도가 더 작기 때문에 정전류 조건에 비해 오히려 열화 속도가 느리게 관찰될 가능성이 있다. 앞에서도 언급한 것처럼 이러한 고찰은 아직 이전 문헌들에서 한번도 고려되지 않았던 것이며 동일한 시편에 대해서도 서로 다른 측정 방법으로 절연저항 열화를 측정한다면 그 관찰 결과가 다르게 나올 수 있음을 의미한다. 본 연구를 제외하고는 현재까지 정전류법으로 절연저항 열화를 관찰한 경우가 없기 때문에 이후 이 논의를 확인하기 위한 추가적인 연구가 필요하다 하겠다.

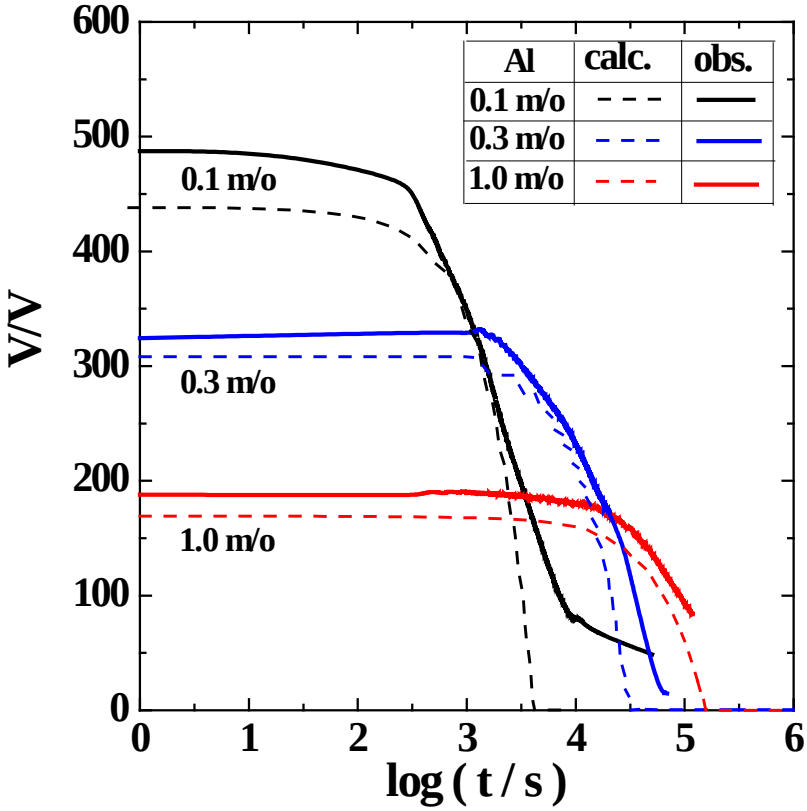


Fig.42. The voltage variation of bulk part according to Al doping level (dotted lines are calculation results) (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

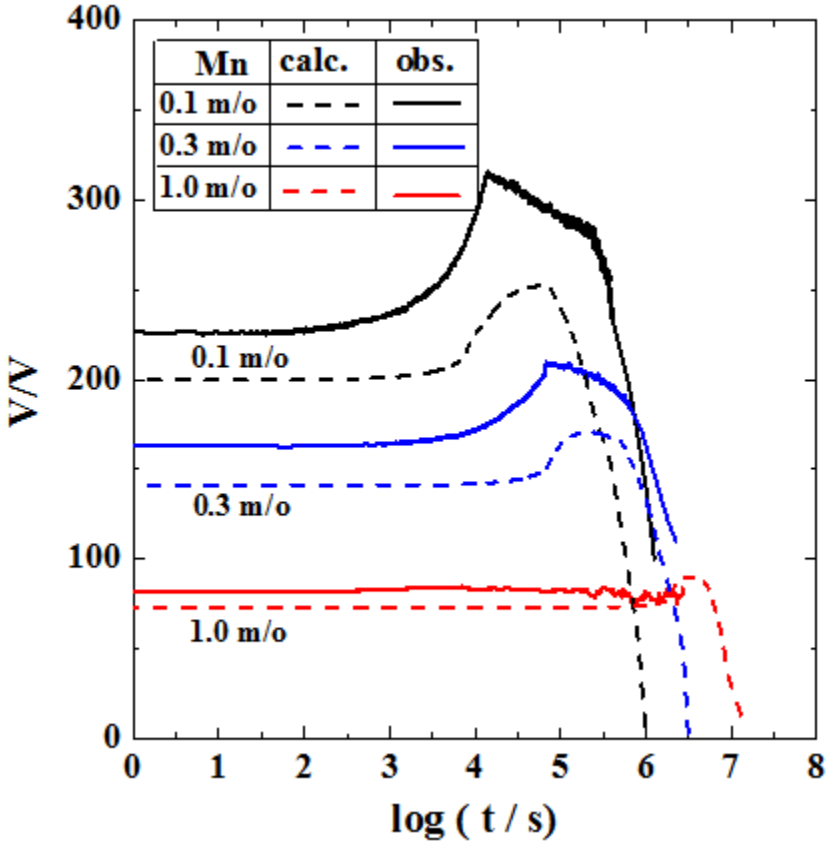


Fig.43. The voltage variation of bulk part according to Mn doping level (dotted lines are calculation results) (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

5.4 절연저항 열화 속도론에 대한 이해

5.4.1 열화 속도 지배 요인 고찰

앞 절의 관찰 결과와 계산 결과와의 비교를 통해 계산 결과가 실제 상황을 잘 재현해내고 있음을 알 수 있었으며 따라서 계산 결과를 통해 시편 내부에서 일어나는 결함들의 이동을 이해하는 것이 가능하다 생각되었다. 수치해석 계산 결과를 이용하여 시편 내에서 일어나는 열화 진행 과정을 유추해보았다. 먼저 외부에서 전류가 인가되면, 시편 내부의 산소 빈자리 결함들은 (+)극에서 (−)극으로 이동하여 쌓이게 된다. 시간이 지날수록 (−)극 쪽의 산소 빈자리 결함 농도가 계속해서 증가할 것이며 결국 S/I 전이 지점에 해당되는 농도에 도달하면 유전체에서 n형 반도체로 바뀌면서 전기 전도도가 급격히 증가하게 된다. 하지만 계산 결과로부터 주목해야 할 부분은 n형 반도체로 바뀐 후 더 이상 산소 빈자리 결함 농도가 증가하지 않는다는 것이다(Fig.44). 그 이유를 생각해보면 S/I 전이에 도달한 지점에서는 상대적으로 전자 전기전도도가 크게 증가하여 이온 나름수가 사실상 0이 된다($\mathbf{t_{ion} \approx 0}$). 이 경우 식(5.4)에 따라 산소 빈자리 결함의 흐름 역시 없어지게 되고($\mathbf{J_V \approx 0}$), 이는 더 이상 산소 빈자리 결함 농도 증가가 일어나지 않음을 의미한다.

Al(0.1 m/o) 첨가 경우 열화 진행에 따른 계산 결과를 보면 최초 (−)극 쪽의 이온 나름수가 계속 증가하다가 1에 도달한 후 급격히 감소하여 0이 되는 거동을 보여준다(Fig.45(a)). 그래프에 표시된 점선들이 각 시간대별로 S/I 지점을 나타내며 이 지점에 도달했을 때 이온 나름수가 급격히 감소함을 알 수 있다. 이러한 이온 나름수의 변화 거동은 저온 동결 상태의 전기 전도도 (Fig.34(a)iii)로부터 예상 가능한 거동이다. 또한 이 때 산소 빈자리 결함의 흐름 역시 이온 나름수의 변화에 따라 약 10^4배 정도 감소함을 알 수 있다(Fig.45(b)).

Mn(0.1 m/o) 첨가 경우 역시 산소 빈자리 결함의 분극에 따라 (−)극 쪽의 이온 나름수 변화 거동이 저온 동결 상태의 전기 전도도(Fig.35(a)iii)의 형태를 따르고 있음을 알 수 있으며 역시 S/I 전이에 도달하면 이온 나름수가 급격히 감소하여 0이 되고 (Fig.46(a)) 그 때 산소 빈자리 결함의 흐름 역시 약 10^5배 정도 감소함을 알 수 있다(Fig.46(b)). 물론 3장에서 언급했던 것처럼 S/I 전이 직전의 이온 나름수 크기는 Al 첨가 경우보다는 작다. 하지만 S/I 전이 도달 시 이온 나름수 크기는 Al 첨가 경우와 동일하게 큰 폭으로 감소하여 0이 된다(이는 뒤쪽의 (Fig.49)에서 다시 확인할 수 있다). 특히 Mn 첨가 경우에는 (+)극 쪽에서 p형 반도체 영역의 생성도 계산되는데, 이 쪽에서는 S/I 전이 지점과 같이 급격히 이온 나름수가 바뀌는 지점은 없으나 역시 지속적으로 산소 빈자리 결함 흐름이 감소하고 있음을 알 수 있다.

결과적으로 S/I 전이에 도달하여 n형 반도체로 바뀌게 되면 그 순간 산소 빈자리 결함의 흐름이 상대적으로 매우 작아지기 때문에 더 이상 산소 빈자리 결함 농도 증가가 일어나지 않는 것이다. 하지만 계속해서 산소 빈자리 결함들이 (+)극 쪽에서부터 (−)극 쪽으로 이동해오고 있기 때문에 n형 반도체로 변한 영역과 유전체 사이의 경계 면에서 산소 빈자리 결함 농도가 증가하게 되고, S/I 전이에 도달하게 되면서 새로운 n형 반도체 영역이 생성되게 된다(Fig.47). 이와 같은 과정이 반복 진행되면서 n형 반도체 영역이 계속해서 확장되게 되고 시편 전체 저항이 감소하면서 이것이 곧 절연저항 열화로 나타나는 것으로 생각된다.

다음으로 이미 n형 반도체 영역이 생성된 후 구동력을 반대로 걸어주는 경우를 생각해 보겠다. 구동력을 반대로 걸어주면 절연체 영역에서의 산소 빈자리 결함의 흐름이 반대가 되지만, n형 반도체로 변해버린 영역에서는 $\mathbf{J_V \approx 0}$이기 때문에 구동력의 방향과 상관없이 산소 빈자리 결함의 흐름이 존재하지 않는다. 따라서 절연체 영역에서의 산소 빈자리 결함 분극 정도가 달라지더라도 이미 n형 반도체 영역으로 변해버린 영역에는 영향을 주지 못한다. 이는 열화가 진행되어 n형 반도체 영역이 생성되어 버리면 다시 원래의 절연체로 돌아갈 수 없음을 의미한다.

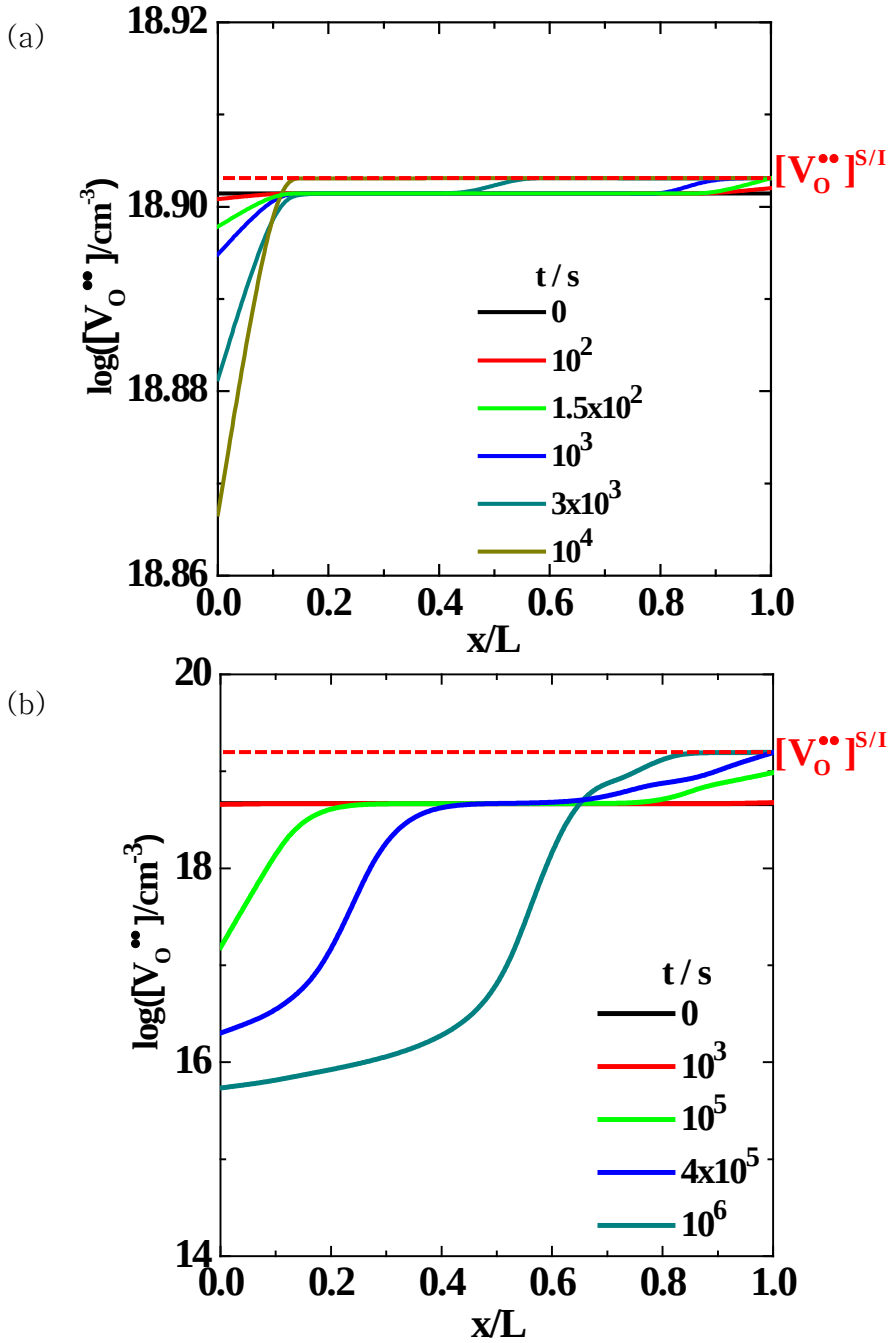


Fig.44. The calculated oxygen vacancy concentration variation : (a) Al(0.1 m/o) doped case, (b) Mn(0.1 m/o) doped case (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

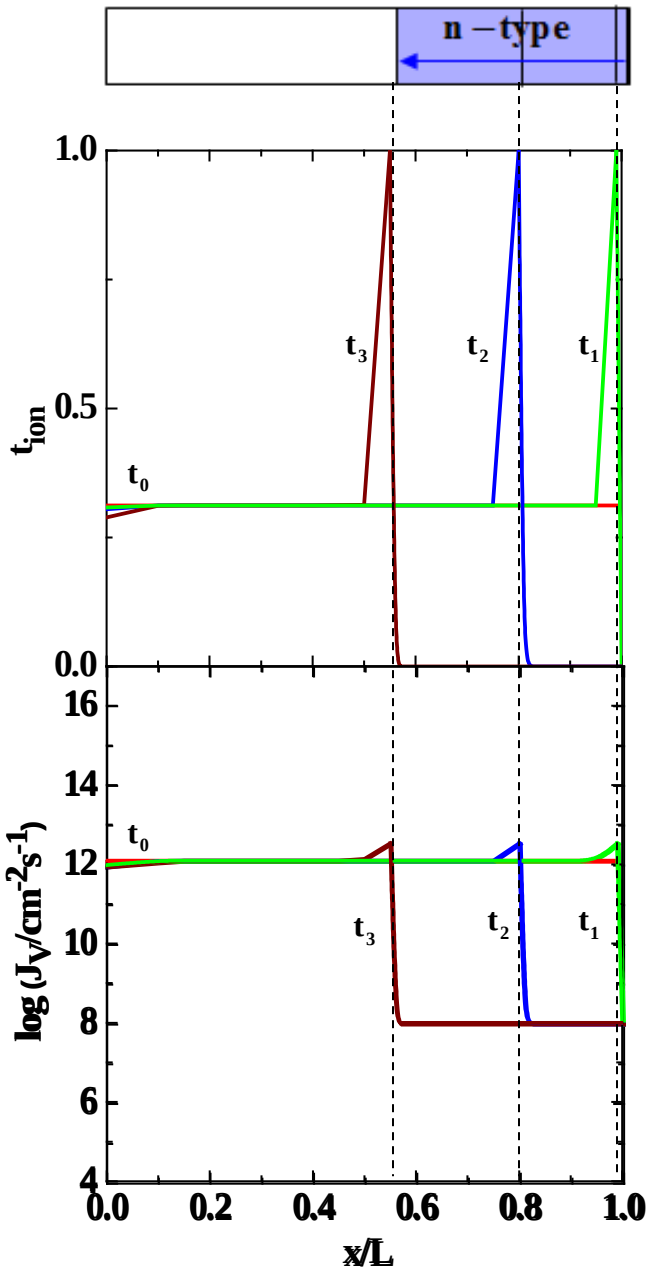


Fig.45. Al(0.1 m/o) doped case : (a) the ionic transference number and (b) the oxygen vacancy flux with time (t_0=0s, t_1=1.5x10^2s, t_2=10^3s, t_3=3x10^3s) (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

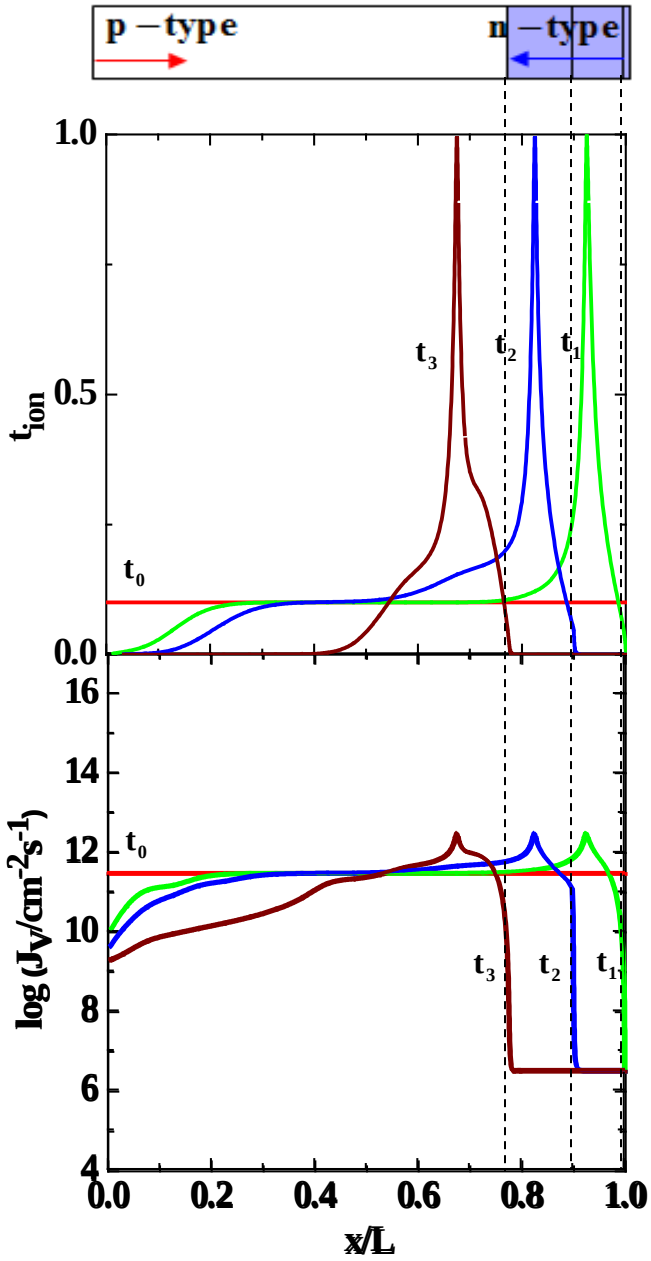


Fig.46. Mn(0.1 m/o) doped case : (a) the ionic transference number and (b) the oxygen vacancy flux with time (t_0=0s, t_1=4x10^{5}s, t_2=7x10^{5}s , t_3=3x10^{6}s) (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

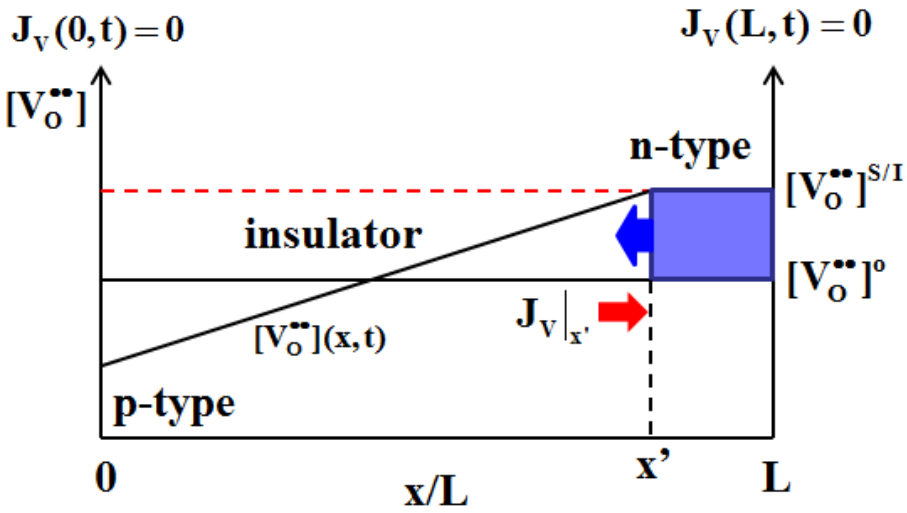


Fig.46. The schematic description of IR degradation progress due to electrotransport of oxygen vacancies

이처럼 계산 결과를 통해 역으로 시편 내부에서 일어나는 열화 진행 과정을 유추해보았다. 이 과정을 통해 절연저항 열화 속도를 좌우하는 중요한 요인 중의 하나가 바로 (−)극 쪽의 n형 반도체 영역의 생성과 성장임을 알 수 있다(Fig.38,39). 이러한 n형 반도체 영역의 확장과 더불어 절연저항 열화가 진행되기 때문이다. 그 중에서 특히 n형 반도체 영역의 생성은 S/I 전이에 해당하는 산소 빈자리 결함 농도($[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I}$)와 초기 산소 빈자리 결함 농도($[V_O^{\bullet\bullet}]^{o}$)의 차이에 의해 좌우됨을 알 수 있다. 즉, $[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I}$ 를 경계로 유전체와 n형 반도체 영역이 구분되며 유전체의 어떤 영역이든지 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 만큼 산소 빈자리 결함 농도가 증가해야만 비로소 n형 반도체로 변할 수 있기 때문이다. 또한 산소 빈자리 결함의 흐름이 동일하다고 가정할 때, $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 가 클수록 S/I 전이, 즉 n형 반도체에 도달하기 위해 걸리는 시간이 늘어날 것이며 이 경우 열화 속도가 느려질 것으로 예상할 수 있다. 따라서 서로 다른 열화 속도의 원인을 이해하기 위해서는 열화 속도를 좌우하는 중요한 요인으로 생각되는 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 의 차이를 이해하는 것이 필수적일 것이라 생각된다. 따라서 첨가물 종류, 첨가 농도에 따른 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 의 차이를 알아보았다.

먼저 Al 첨가 경우를 보면, 5.1절에서 언급한 것처럼 S/I 전이는 주된 결함 영역이 $[V_O^{\bullet\bullet}] \approx \frac{1}{2}[Al'_{Ti}] \approx \frac{1}{2}m$ 인 곳에서 일어나고, 시편을 $\log(a_{O_2}) = -0.67$ 에서 급랭시키면, 초기 지점 역시 주된 결함 영역이 $[V_O^{\bullet\bullet}] \approx \frac{1}{2}[Al'_{Ti}] \approx \frac{1}{2}m$ 인 곳에 속하게 된다(Fig.34, $0 \geq \log(a_{O_2}) \geq -10$ 의 범위에서 급랭시키는 경우 초기 지점은 항상 $[V_O^{\bullet\bullet}] \approx \frac{1}{2}[Al'_{Ti}] \approx \frac{1}{2}m$ 결함 영역에 속하게 된다). 따라서 두 지점의 산소 빈자리 결함 농도가 거의 동일하므로 그 차이가 받개 첨가 농도 m 과 비교하면 매우 작은 값이 될 것으로 예상 가능하다. 그 차이를 정확히 구해보면, 먼저 S/I 전이 지점에서의 산소 빈자리 결함 농도는 식 (3.10), (3.11)에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} = \frac{1}{2}(m - [Al_{Ti}^{\times}] + n - p) \tag{5.5}$$

이 때, S/I 전이는 바로 전자의 농도가 포획 정공 및 자유 정공의 농도의 합과 같아지는 지점($n = [Al_{Ti}^{\times}] + p$)에서 일어나므로

$$[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} = \frac{1}{2}m \tag{5.6}$$

임을 알 수 있다. 다음으로 초기 지점에서의 산소 빈자리 결함 농도는 식(5.5)와 동일한 형태로 나타낼 수 있지만, 이 경우 $[Al_{Ti}^{\times}] >> n, p$ 이므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[V_O^{\bullet\bullet}]^o \approx \frac{1}{2}(m - [Al_{Ti}^{\times}]) \tag{5.7}$$

따라서 이 두 농도의 차이를 구하면

$$[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^o \approx \frac{1}{2}[Al_{Ti}^{\times}] \tag{5.8}$$

로 주어진다. 결함 영역 $[V_O^{\bullet\bullet}] \approx \frac{1}{2}[Al'_{Ti}] \approx \frac{1}{2}m$ 에서 $[Al_{Ti}^{\times}]$는 받개 첨가 농도 m 보다는 매우 작을 것으로 예상되는데(Fig.34), 수치 해석 계산 결과로부터 대략적인 값을 구해보면 m 보다 약 10^3배 정도 작은 값임을 알 수 있었다.

이제 Mn 첨가 경우를 보면, 역시 5.1절에서 언급한 것처럼 S/I 전이 지점과 초기 지점이 서로 다른 결함 영역에 존재하기 때문에 두 지점 간 농도 차이가 Al 첨가 경우에 비해 더 클 것으로 예상할 수 있다. S/I 전이 지점에서의 산소 빈자리 결함 농도를 구해보면 식 (3.27), (3,28)으로부터

$$[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} = \frac{1}{2}(2m - [Mn'_{Ti}] + n - p) \tag{5.9}$$

로 나타낼 수 있다. 이 때, S/I 전이는 $n = [Mn'_{Ti}] + p$ 에서 일어나므로

$$[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} = m \tag{5.10}$$

다음으로 초기 지점에서의 산소 빈자리 결함 농도를 구해보면, $[V_O^{\bullet\bullet}] \approx \frac{1}{2}[Mn'_{Ti}] << m$ 인 결함 영역에서 $[Mn'_{Ti}] >> [Mn''_{Ti}], n, p$ 의 관계가 성립하므로 식(3.28)에 이를 대입하면

$$[V_O^{\bullet\bullet}]^o \approx \frac{1}{2}[Mn'_{Ti}] \qquad (5.11)$$

로 나타낼 수 있다. 이 때 초기 지점의 산소 빈자리 결함 농도는 받개 첨가 농도 **m** 보다 작은 값이므로 S/I 지점과 초기 지점간 산소 빈자리 결함 농도 차이를 구하면

$$[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^o \approx m \qquad (5.11)$$

으로 주어진다. 이는 Al 첨가 경우와 비교하면 약 10^3배 정도 큰 값이다.

다음으로 받개 첨가 농도에 따른 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 를 비교하면, Al 첨가의 경우 그 차이가 식(5.8)과 같이 초기 지점에서의 $[Al_{Ti}^{\times}]$ 의 농도로 주어지는데, 이 초기 지점은 $n << [Al_{Ti}^{\times}]$ 를 만족하는 영역이고(Fig.34), 따라서 식 (3.15)에 따라 $[Al_{Ti}^{\times}] \approx [Al_{Ti}^{\times}]_E$ 의 관계가 성립하게 된다. 이 때, $[Al_{Ti}^{\times}]_E$ 는 (Table.3)으로부터 다음과 같이 표현될 수 있음을 알 수 있다.

$$[Al_{Ti}^{\times}]_E = \frac{mK_{i,E}}{K_{1,E}} \left(\frac{2K_{R,E}}{m} \right)^{-1/2} P_{O_2}{}^{1/4} \qquad (5.12)$$

이 식을 통해 $[Al_{Ti}^{\times}]_E$ 는 $m^{3/2}$ 에 비례함을 알 수 있으며 따라서 $[Al_{Ti}^{\times}]$ 역시 $m^{3/2}$ 에 비례하게 된다. 그러므로 Al 첨가의 경우 받개 첨가 농도가 증가할수록 두 지점의 산소 빈자리 결함 농도 차이는 다음과 같이 비례해서 증가한다.

$$([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o}) \propto m^{3/2} \qquad (5.13)$$

Mn 첨가 경우는 식 (5.11)과 같이 S/I 지점과 초기 지점의 산소

빈자리 결함 농도 차이가 **m** 으로 주어지므로 받개 첨가 농도가 증가할수록 그 차이가 다음과 같이 비례해서 증가할 것임을 알 수 있다.

$$([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o}) \propto m \qquad (5.14)$$

이렇게 알아낸 첨가물 종류, 첨가 농도에 따른 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 차이를 통해 Al, Mn 첨가 경우 서로 다른 열화 속도를 이해할 수 있다. Mn 첨가 경우 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 크기가 Al 첨가 경우에 비해 약 10^3배 이상 크기 때문에 산소 빈자리 결함의 흐름이 서로 비슷한 수준의 크기를 가진다고 하면, (−)극 쪽에서 n형 반도체 영역이 생성되기까지 걸리는 시간 역시 약 10^3배 이상 느려질 것으로 예상되며 관찰 결과 역시 그러한 열화 속도 차이를 보여준다. 이처럼 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 크기는 n형 반도체 영역이 생성되기 위해 필요한 산소 빈자리 결함 농도를 의미하며 이 차이가 커질수록 열화 속도가 느려지고, 이 차이가 작아질수록 열화 속도가 빨라질 것으로 예상된다. 결국 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 크기는 절연저항 열화 속도를 좌우하는 중요 요소 중의 하나라고 볼 수 있다.

기본적으로 절연저항 열화는 산소 빈자리 결함의 분극에 의해

좌우되기 때문에 산소 빈자리 결함의 흐름($\mathbf{J_V}$) 역시 절연저항 열화 속도를 좌우하는 또 하나의 중요 요소라고 볼 수 있다. $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 크기가 n형 반도체 영역 생성을 위해 (−)극 쪽에 쌓여야 되는 산소 빈자리 결함 농도의 양을 의미한다면, $\mathbf{J_V}$는 (−)극 쪽으로 이동해가는 산소 빈자리 결함 농도의 양을 나타내기 때문에 이 두 가지 요소 모두 절연저항 열화 속도를 좌우하는 중요한 요인이라 할 수 있으며 이 둘을 모두 고려해야만 절연저항 열화를 이해할 수 있을 것으로 생각된다. 앞으로 받개 첨가물 종류, 첨가 농도에 따른 절연저항 열화 속도 차이의 원인을 이해해 나가는 과정에서 바로 이 두 가지 요소가 열화 속도 비교의 기준이 될 것이다.

5.4.2 절연저항 열화 속도 비교 및 결함화학적 원인 분석

앞에서 확인한 계산 결과를 통해 절연저항 열화 과정을 두 단계로 분리해서 생각할 수 있다. 먼저 (−)극이 최초로 $[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I}$ 에 도달하는 단계이다. 해당 농도에 도달하기 전까지는 n형 반도체 영역이 생성되지 않으므로 내부적으로 산소 빈자리 결함의 분극이 발생했다 하더라도 아직 절연저항 열화가 시작하지 않았다고 볼 수 있다. 따라서 최초로 $[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I}$ 에 도달했을 때를 절연저항 열화의 시작이라고 말할 수 있고, 이 때 도달하기까지의 시간을 절연저항 열화 시작 시간(**t'**)이라고 정의하도록 하겠다. 다음은 이후 n형 반도체 영역이 성장하면서 n형 반도체 영역과 유전체 영역의 경계선(이 경계선이 곧 S/I 전이의 경계)이 (+)극 쪽으로 이동해가는 단계이다. 이러한 n형 반도체 영역의 성장과 더불어 곧 절연저항 열화가 진행되므로 이 단계를 절연저항 열화의 진행 단계라고 말할 수 있다. 이와 같이 2개의 단계로 구분하여 절연저항 열화 속도를 비교해보도록 하겠다.

1) 절연저항 열화 시작 시간(t')

산소 빈자리 결함의 이동으로 인해 (−)쪽 전극과 시편 경계인 x=L 위치에서 산소 빈자리 결함 농도가 증가하여 최초로 $[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I}$ 에 도달하는 시간을 계산해보면 식(3.31)의 연속 방정식의 양변을 적분하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\int_{[V_O^{\bullet\bullet}](L,0)}^{[V_O^{\bullet\bullet}](L,t')} d[V_O^{\bullet\bullet}] = -\int_0^{t'} \frac{\partial J_V(L,t)}{\partial x} dt \qquad (5.15)$$

즉, x=L 위치에서 t' 에 도달할 때까지 증가한 산소 빈자리 결함 농도는 역시 t' 에 도달할 때까지 x=L 위치로 유입되는 산소 빈자리 결함의 흐름(J_V)의 총합과 같다. 왜냐하면 이온 차단 조건이어서 x=L 위치에서 외부로 방출되는 J_V 는 없기 때문이다. 이 때 수치해석 방법을 이용하여 t' 를 계산하기 위해 식 (5.15)를 다시 아래와 같은 형태로 바꾸어 나타낼 수 있다.

$$([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o}) = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{i_o}{2e} \int_0^{t'} \frac{t_{ion}(L-\Delta x, t)}{\Delta x} dt \qquad (5.16)$$

여기서 $[V_O^{\bullet\bullet}](L,t') = [V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I}$, $[V_O^{\bullet\bullet}](L,0) = [V_O^{\bullet\bullet}]^{o}$ 이며 Δx 를 감소시켜 0으로 보낼 때 t' 의 수렴값으로부터 t' 를 결정할 수 있다(Fig. 47). 그 계산 결과를 보면, $\Delta x < 0.01\ cm$ 인 조건에서 t' 가 수렴함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서의 수치해석 계산시 $\Delta x \approx 0.003\ cm$ 의 값이 사용되었다. 식 (5.16)으로부터 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 및 J_V 크기에 따른 t' 변화를 예상할 수 있다. 즉, $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$가 커질수록 t'가 커질 것으로 예상되며 J_V가 커질수록 t' 는 작아질 것으로 예상된다. 이는 물리적으로 쉽게 이해할 수 있다. S/I 전이에 도달하기 위해 필요한 산소 빈자리 결함 농도 크기가 커질수록 S/I 전이에 도달하는 시간이 길어지는 것이며, 유입되는 산소 빈자리 결함 농도 크기가 클수록 S/I 전이에 도달하는 시간이 짧아지는 것이다.

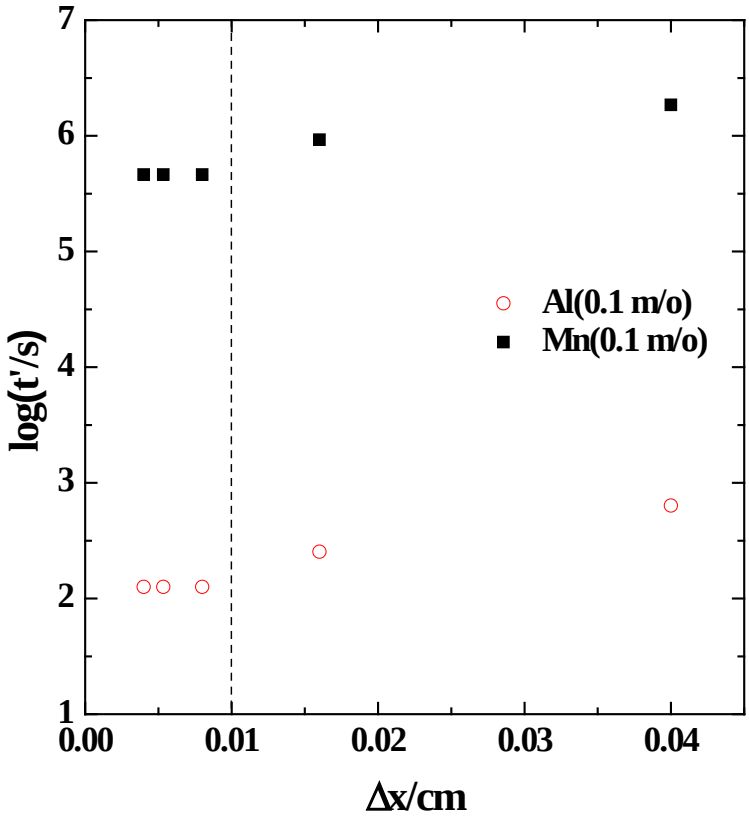


Fig47. The calculation results of **t'** with decreasing **Δx**

이제 받개 첨가물 종류에 따라 계산된 $\mathbf{t'}$를 비교하고 그 차이의 원인을 알아보기 위해 Al, Mn 첨가 경우 $\mathbf{x = L - \Delta x\ (\Delta x \approx 0.003\,cm)}$ 위치에서 S/I 전이에 도달할 때까지의 이온 나름수 변화 거동을 계산하여 (Fig.48),(Fig.49)에 나타내었다. 이 때 그래프에서 S/I 전이에 도달했을 때의 시간이 곧 $\mathbf{t'}$이다. Al 첨가 경우는 S/I 전이 지점과 전기 전도도 최소값 지점이 동일하기 때문에 S/I 전이에 도달하기 전까지 이온 나름수가 계속해서 증가하다가 $\mathbf{t_{ion} \approx 1}$이 되는 지점에서 S/I 전이가 일어나게 된다. 반면 Mn 첨가 경우는 S/I 전이 지점과 전기 전도도 최소값 지점이 다르기 때문에 S/I 전이 도달 이전에 $\mathbf{t_{ion} \approx 1}$에 도달했다가 다시 그 값이 감소하기 시작하여 $\mathbf{t_{ion} \approx 0.05}$가 되는 지점에서 S/I 전이가 일어나게 된다. 이제 계산된 $\mathbf{t'}$를 비교해보면 Mn 첨가 경우가 Al 첨가 경우에 비해 그 값이 약 10^3배 정도 크다는 것을 알 수 있다(Al(0.1 m/o):$\mathbf{t'/s}$=130, Mn(0.1 m/o):$\mathbf{t'/s}$=3.9×10^5).

Mn 첨가 경우 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$의 크기가 Al 첨가에 비해 약 10^3배 정도 크다는 것은 이미 알고 있으므로 $\mathbf{t'}$에 도달하기까지의 $\mathbf{J_V}$ 크기 변화를 비교해 보면, $\mathbf{t'}$를 결정하는 중요 요인이 무엇인지 판단할 수 있을 것이다. 식 (5.4)로부터 $\mathbf{J_V}$는 전류 밀도와 이온 나름수의 곱으로 주어지고, 현재 전류 밀도는 일정하기 때문에 $\mathbf{J_V}$는 오직 이온 나름수만의 함수로 나타낼 수 있다. 즉, (Fig.48), (Fig.49)에 나타난 이온 나름수 변화 거동이 곧 $\mathbf{J_V}$ 크기 변화

거동이다. 비교를 위해 t=0 부터 t= $\mathbf{t'}$ 까지 이온 나름수의 평균값($\overline{\mathbf{t_{ion}}}$)을 계산하였다. Al, Mn 첨가 경우 전류 밀도가 동일하므로 이 평균 이온 나름수의 비율이 곧 평균 $\mathbf{J_V}$ 크기 비율이 된다. 계산 결과 Al(0.1 m/o) 첨가 경우 $\overline{\mathbf{t_{ion}}}$ =0.63, Mn(0.1 m/o) 첨가 경우는 $\overline{\mathbf{t_{ion}}}$ =0.39 로 계산되었으며 이것은 Al(0.1 m/o) 첨가 경우의 평균 $\mathbf{J_V}$ 크기가 Mn(0.1 m/o) 첨가 경우에 비해 약 1.5배 정도 크다는 것을 의미한다.

따라서 Al, Mn 첨가 경우, 첨가물 종류에 따른 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 와 $\mathbf{J_V}$ 차이를 비교해 보면 상대적으로 $\mathbf{J_V}$ 는 비슷한데 비해, $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 가 큰 차이를 보임을 알 수 있고, 절연저항 열화 시작 시간($\mathbf{t'}$)의 차이 역시 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 차이와 유사한 것으로 보아 바로 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$이 첨가물 종류에 따른 절연저항 열화 시작 시간을 결정하는 중요 요인임을 알 수 있다.

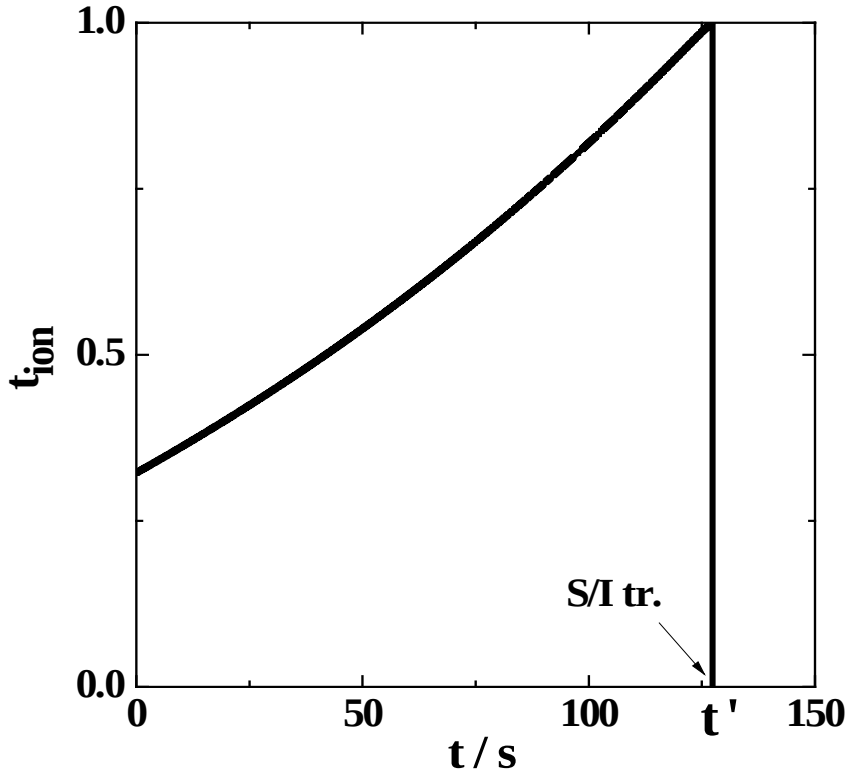


Fig.48. The calculated ionic transference number variation of Al(0.1 m/o) doped case at $\mathbf{x = L - \Delta x\ (\Delta x \approx 0.003\ cm)}$ ($\overline{t_{ion}}$ =0.63)

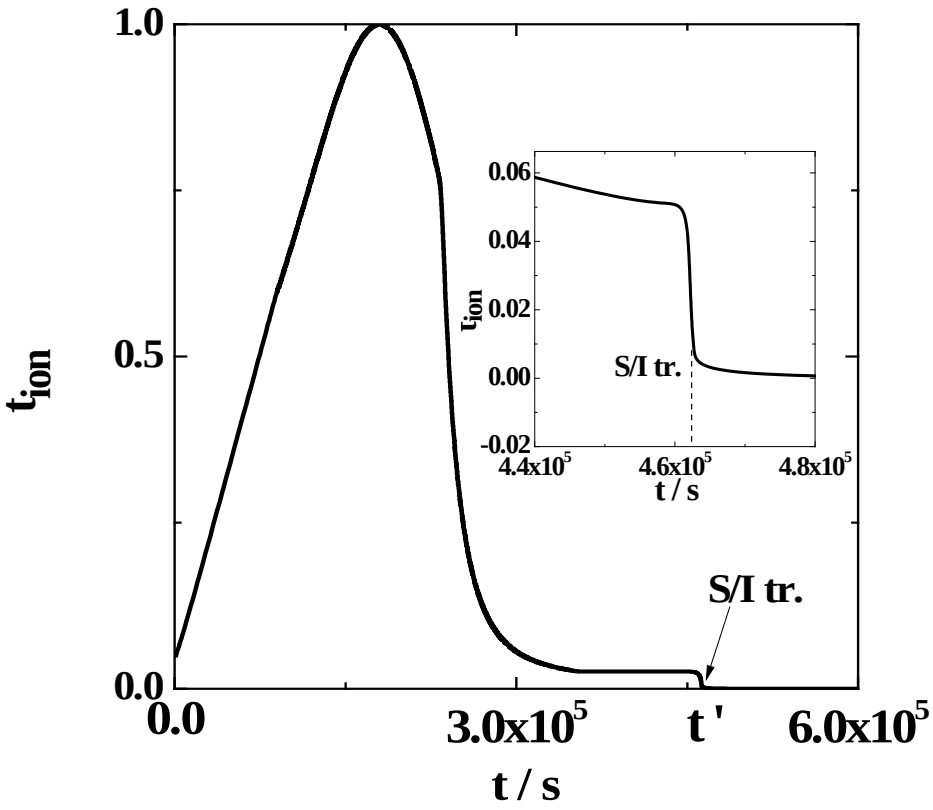


Fig.49. The calculated ionic transference number variation of Mn(0.1 m/o) doped case at $\mathbf{x = L - \Delta x\ (\Delta x \approx 0.003\,cm)}$ (the inset graph shows t_{ion} variation at near S/I transition) ($\overline{\mathbf{t_{ion}}}$ =0.39)

다음으로 받개 첨가 농도에 따라 계산된 $\mathbf{t'}$ 차이를 비교하고 그 차이의 원인을 알아보기 위해 역시 각 첨가 농도 별 $\mathbf{x = L - \Delta x\ (\Delta x \approx 0.003\,cm)}$ 위치에서 S/I 전이에 도달할 때까지의 이온 나름수 변화 거동을 계산하여 (Fig.50),(Fig.51)에 나타내었다. 또한 각 첨가 농도 별 계산된 $\mathbf{t'}$ 및 $\overline{\mathbf{t_{ion}}}$ 를 정리하여 (Table.7)에 나타내었다. 그 결과를 보면, Al 첨가 경우 그 첨가 농도가 10배 증가할 때, $\mathbf{t'}$는 약 40배 정도 증가함을 알 수 있으며, 이 때 평균 $\mathbf{J_V}$ 크기는 불과 1.2배 정도 증가함을 알 수 있다. Mn 첨가 경우 역시 그 첨가 농도가 10배 증가할 때, $\mathbf{t'}$는 약 10배 정도 증가하지만 평균 $\mathbf{J_V}$ 크기는 역시 1.2배 정도 증가함을 알 수 있다. 이미 언급한 것처럼 Al 첨가 경우 첨가 농도($\mathbf{m}$)가 증가할 때 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 크기는 $\mathbf{m^{3/2}}$ 에 비례하며, Mn 첨가 경우 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 크기는 $\mathbf{m}$ 에 비례함을 알고 있다. 첨가 농도에 따른 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 크기 변화가 바로 $\mathbf{t'}$ 변화 정도와 동일함을 알 수 있다.

따라서 Al, Mn 첨가 경우, 첨가 농도에 따른 $\mathbf{J_V}$ 크기는 상대적으로 비슷하기 때문에 첨가 농도에 따른 절연저항 열화 시작 시간($\mathbf{t'}$)이 역시 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 에 의해 좌우된다는 것을 알 수 있다. 정리하자면, Mn 첨가 경우 Al 첨가 경우보다 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 이 크기 때문에 절연저항 열화가 시작할 때까지 걸리는 시간이 크고, 두 첨가 경우 모두 첨가 농도가 증가할수록 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 크기

증가에 비례해서 절연저항 열화가 시작할 때까지 걸리는 시간도 커지게 된다는 것이다.

	Al-doped			Mn-doped		
Doping level (/m/o)	0.1	0.3	1.0	0.1	0.3	1.0
t'/s	130	800	5300	3.9×10^{5}	1.4×10^{6}	4.2×10^{6}
$\overline{\mathbf{t_{ion}}}$	0.63	0.72	0.80	0.39	0.44	0.47

Table.7. The calculated **t'** and $\overline{\mathbf{t_{ion}}}$ according to doping level and acceptor type ($\overline{\mathbf{t_{ion}}}$ is temporal average from t=0 to **t'**)

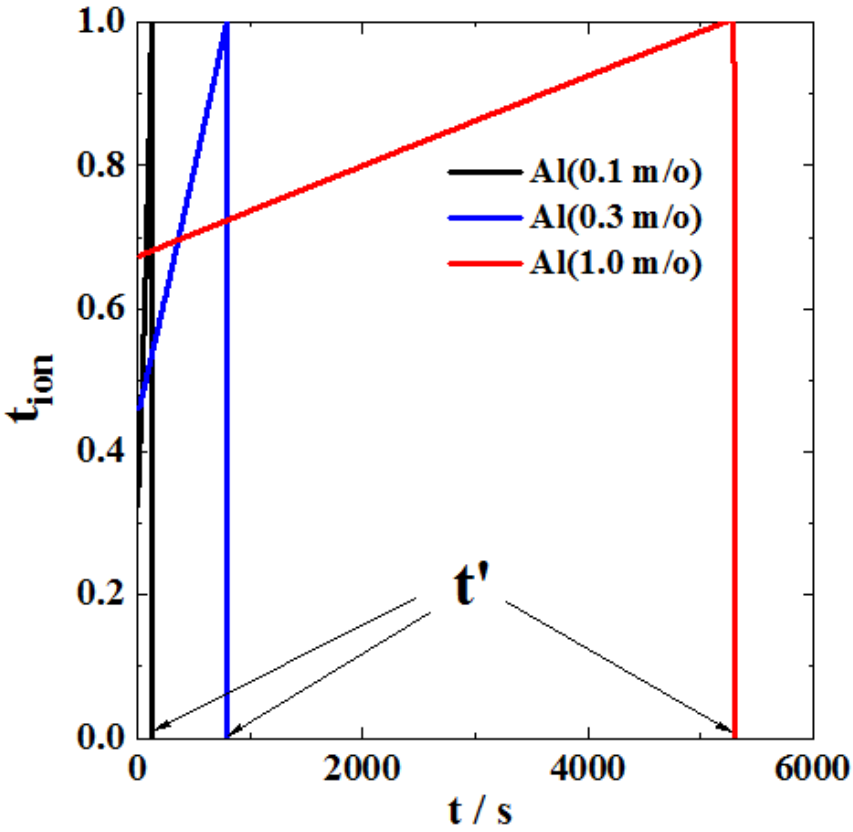


Fig.50. The calculated ionic transference number variation according Al doping level at $\mathbf{x = L - \Delta x\ (\Delta x \approx 0.003\,cm)}$

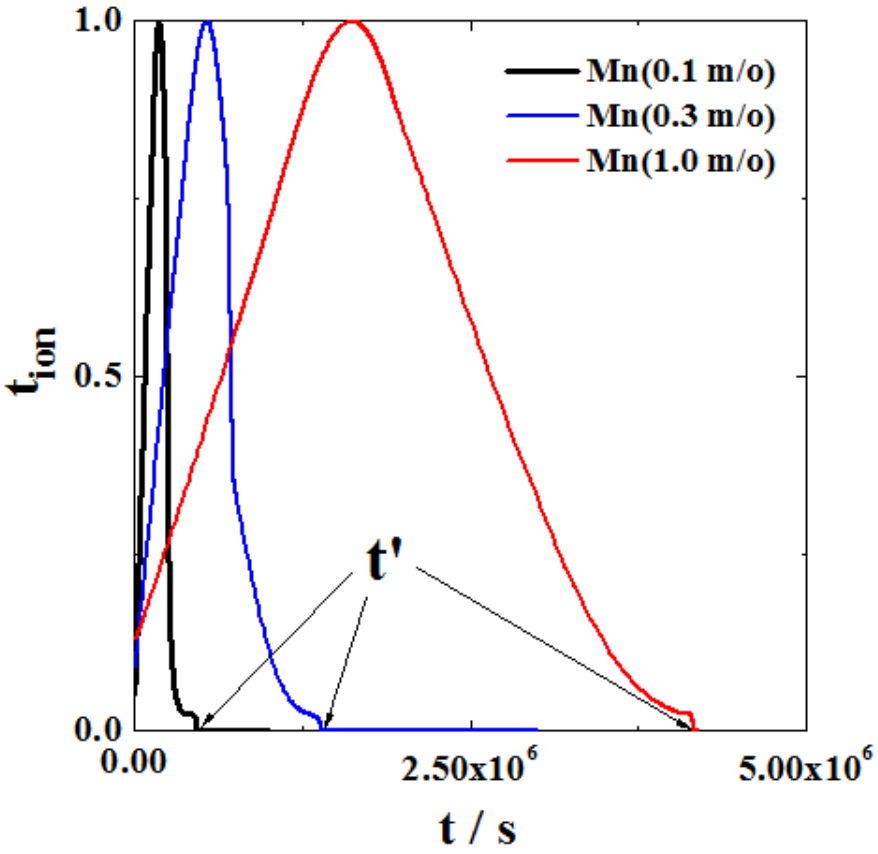


Fig.51. The calculated ionic transference number variation according Mn doping level at $\mathbf{x = L - \Delta x\ (\Delta x \approx 0.003\ cm)}$

2) S/I 전이 경계선의 이동 속도

절연저항 열화 진행 속도는 n형 반도체 영역과 절연체 영역의 경계선의 이동 속도를 통해 수치화시켜 비교할 수 있다. 이 때 이를 경계로 하여 S/I 전이가 일어나므로 그 경계선을 S/I 전이의 경계선으로 볼 수 있다. 바로 그 경계선에서 n형 반도체 영역($([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$)이 x 방향으로 Δx 만큼 성장하기 위해 필요한 산소 빈자리 결함 농도 크기는 곧 그 경계선에 Δt 시간 동안 유입된 J_V 의 합과 같을 것이다. 따라서 S/I 전이의 경계선의 위치 x' 에서 경계선의 순간 이동 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{J_V\big|_{x'}}{\left([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o}\right)} \tag{5.17}$$

즉, S/I 전이 경계선의 이동 속도는 n형 반도체 영역 바로 직전의 유전체 영역에서 유입되는 산소 빈자리 결함의 흐름($J_V\big|_{x'}$)과 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 에 의해 좌우된다. $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 가 커질수록 S/I 전이 경계선의 이동 속도가 느려지며 따라서 절연저항 열화 진행 속도 역시 느려질 것이다. $J_V\big|_{x'}$ 가 커질수록 S/I 전이

경계선의 이동 속도가 빨라지기 때문에 절연저항 열화 진행 속도 역시 빨라질 것이다.

Al, Mn 첨가 경우 첨가 농도 별 S/I 전이 경계선의 이동 속도를 계산하여 그를 비교해보았다(Fig.52). Al 첨가 경우 동일한 첨가 농도의 Mn 경우에 비해 그 이동 속도가 약 10^4배 빠른 것으로 계산되었으며 위치에 상관없이 그 이동 속도는 일정하게 계산되었다. 또한 Al, Mn 첨가 경우 모두 그 첨가 농도가 증가할수록 S/I 전이 경계선의 이동 속도는 감소하는 것으로 나타났다. 이미 앞에서도 계속 언급했던 것처럼 Al 첨가 경우 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 크기는 $\mathbf{m^{3/2}}$에 비례해서 증가하고, Mn 첨가 경우 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 크기는 Al 첨가 경우보다 약 10^3 배 크며, $\mathbf{m}$ 에 비례해서 증가함을 알고 있다. 이 때 $\mathbf{J_V}\big|_{x'}$는 S/I 도달 직전의 이온 나름수 크기로부터 계산할 수 있다. (Fig.50) 및 (Fi.g51)을 참고하면, Al 첨가 경우는 첨가 농도에 상관없이 S/I 도달 직전 $\mathbf{t_{ion} \approx 1}$이며, Mn 첨가 경우도 첨가 농도에 상관없이 S/I 도달 직전 $\mathbf{t_{ion} \approx 0.05}$ 의 값을 지닌다. 이렇게 위치에 상관없이 $\mathbf{J_V}\big|_{x'}$ 가 일정하기 때문에 경계선의 이동 속도 역시 위치에 상관없이 일정한 것이다. 그리고 이 결과는 상대적으로 Al 첨가 경우 $\mathbf{J_V}\big|_{x'}$ 크기가 Mn 첨가 경우에 비해 약 20배 크다는 것을 의미한다. 이를 종합하면 S/I 전이 경계선의 이동 속도에 $\mathbf{J_V}\big|_{x'}$ 차이도 영향을 주긴 하지만, 그보다 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 차이가 이동 속도 차이를

결정하는 주된 요인임을 알 수 있다. 특히 Al 첨가 경우 첨가 농도에 따라 $\mathbf{m^{3/2}}$ 에 반비례해서 S/I 전이 경계선의 이동 속도가 감소하고, Mn 첨가 경우 첨가 농도에 따라 $\mathbf{m}$ 에 반비례해서 S/I 전이 경계선의 이동 속도가 감소하는데 이는 첨가 농도에 따른 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 증가 비율과 동일하다. 따라서 S/I 전이 경계선의 이동 속도를 결정하는 요인은 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 차이임을 확인할 수 있다.

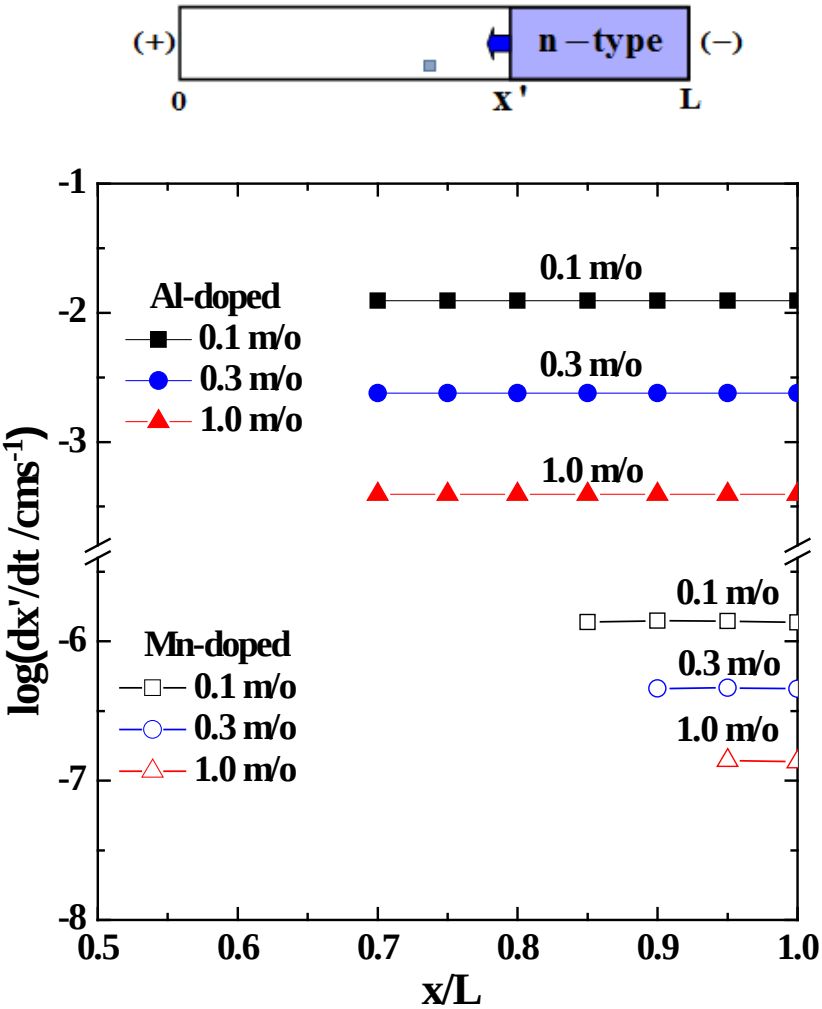


Fig.52. The calculated moving velocity of S/I transition boundary from x=L according to doping level at each doped cases (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

5.4.3 절연저항 열화 속도 지배 요인 분석 시 주의점

이처럼 Al, Mn 첨가 경우를 대상으로 하여 첨가물 종류, 첨가 농도에 따른 절연저항 열화 과정을 절연저항 열화 시작 시간($\mathbf{t'}$)과 S/I 전이 경계선의 이동 속도의 관점에서 비교하여 열화 속도 차이의 원인을 찾아보았다. 그 결과를 정리해보면, Mn 첨가 경우 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 이 크기 때문에 Al 첨가 경우보다 $\mathbf{t'}$ 가 커질 뿐 아니라 경계선의 이동 속도 역시 느려졌다. 이는 다시 말하면 절연저항 열화가 더 느리게 시작되면서 n형 반도체 영역의 성장 역시 느리다는 것이므로 Mn 첨가 경우의 열화 속도가 Al 첨가 경우에 비해 느린 이유를 설명해 준다. 또한 두 첨가 경우 모두 첨가 농도가 증가할수록 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 이 커지기 때문에 그에 비례해서 $\mathbf{t'}$ 가 커지고, 경계선의 이동 속도가 느려졌다. 이 역시 첨가 농도가 증가함에 따라 열화 속도가 느려지는 이유를 설명해준다.

앞서 절연저항 열화 속도의 지배 요인으로 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 와 $\mathbf{J_V}$ 의 두 가지 요인을 들었다. 하지만, 본 연구에서 대상으로 잡은 Al, Mn 첨가 경우에서는 첨가물 종류, 첨가 농도에 따른 $\mathbf{J_V}$ 의 크기가 큰 차이를 보이지 않았기 때문에 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 차이에 의해 절연저항 열화 속도가 결정되었다. $\mathbf{J_V}$ 크기가 비슷했던 이유는 본 연구에서 대상으로 잡은 Al, Mn 첨가 경우 초기 지점과

S/I 전이 지점 사이의 이온 나름수 크기가 서로 비슷한 수준이었기 때문이다. 만약 이온 나름수가 서로 크게 차이 나는 첨가물들을 비교했다고 하면, $\mathbf{J_V}$ 크기 차이 역시 절연저항 열화 속도를 좌우하는 중요 요인이 되었을 것으로 생각된다. 즉, 여기서 강조하고 싶은 것은 절연저항 열화 속도를 결정하는 지배 요인이 항상 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 차이가 아니라는 것이다. 이것은 본 연구에서 대상으로 잡은 계에 국한된 설명이며, 다른 계에 대해 적용할 때에는 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 및 $\mathbf{J_V}$ 의 두 가지 요인을 모두 고려해서 열화 속도 차이의 원인을 이해해야만 할 것이다.

5.5 절연저항 열화 속도론 확인

앞 절에서 Al, Mn 첨가 경우에 대해 그 첨가물 종류 및 첨가 농도에 따른 절연저항 열화 속도 차이의 원인을 결함화학적 측면에서 분석하였다. 이렇게 논의된 절연저항 열화 속도론에 대한 내용을 뒷받침하기 위한 근거로써 다른 조건, 다른 계에서도 동일한 설명으로 열화 속도 차이를 설명할 수 있는지 여부를 확인할 필요가 있다. 따라서 초기 급랭 조건을 달리한 경우, 다른 첨가물을 넣은 경우에 대해 절연저항 열화 거동을 관찰하고 앞 절과 동일한 내용으로 절연저항 열화 속도 차이를 이해할 수 있는지 확인해 보았다.

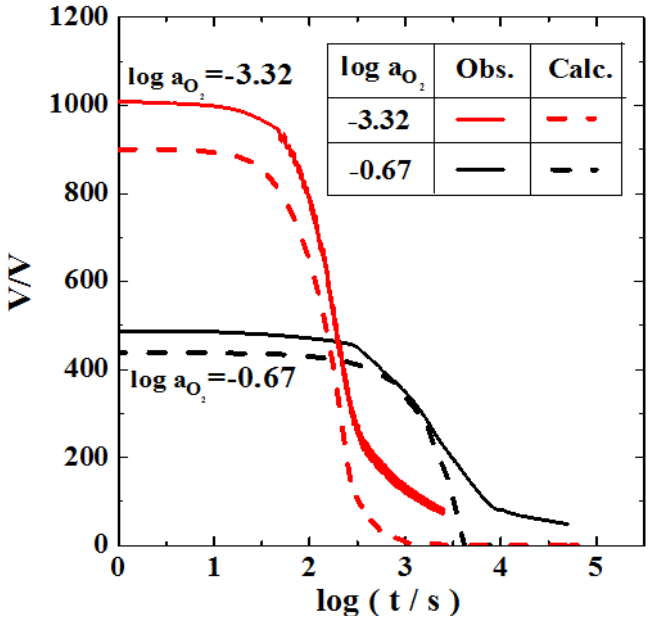
5.5.1 초기 급랭 조건을 달리한 경우

본 연구에서 초기 조건은 이제까지 1000°C, $\mathbf{log(a_{O_2}) = -0.67}$ 조건에서 급랭시킨 것으로 고정시켜 사용해 왔다. 이 초기 급랭 조건을 달리하였을 때, 절연저항 열화 거동을 비교해보고, $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 와 $\mathbf{J_V}$ 의 관점에서 열화 속도 차이의 원인을 분석해 보겠다. 먼저 Al(0.1 m/o) 첨가 시편에 대해 초기 급랭 지점을 기존보다 더 환원 분위기인 $\mathbf{log(a_{O_2}) = -3.32}$ 지점에서

급랭시켰고, Mn(0.1 m/o) 첨가 시편에 대해서도 역시 더 환원 분위기인 $\mathbf{log(a_{O_2}) = -5.31}$ 지점에서 급랭시켰다.

이렇게 급랭 지점을 달리한 시편에 대해 관찰된 시편 바대의 전압 강하 변화 거동을 비교하여 (Fig.53)에 나타내었다. 그 결과를 보면, Al, Mn 첨가 경우 모두 더 환원 분위기에서 급랭시킨 경우 열화 속도가 빨라지는 것으로 관찰되었다. 이를 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 와 $\mathbf{J_V}$ 의 관점에서 비교해 보면, 먼저 기존 $\mathbf{log(a_{O_2}) = -0.67}$ 조건에서 급랭시킨 것에 비해 환원 분위기로 이동할수록 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 크기는 계속 감소하게 된다. 또한 전기 전도도 최소 지점으로 접근해가기 때문에 이온 나름수 크기는 증가하게 되고, 따라서 정전류 조건일 때 $\mathbf{J_V}$ 는 증가하게 된다(Fig.54,55). 그러므로 식 (5.16)으로부터 절연저항 열화 시작 시간($\mathbf{t'}$)은 환원 분위기에서 급랭시킨 경우가 더 커질 것으로 예상되며, 식 (5.17)로부터 S/I 전이 경계선의 이동 속도는 환원 분위기에서 더 빨라질 것으로 예상된다. 이를 좀더 자세히 설명하면, 기존의 급랭 지점보다 환원 분위기로 이동할 경우 S/I 전이 지점 및 전기 전도도 최소 지점과의 거리가 가까워지므로 이는 곧, S/I 전이에 도달하기 위해 필요한 산소 빈자리 결함 농도가 줄어들 뿐 아니라 유입되는 산소 빈자리 결함의 흐름은 커진다는 것이다. 이처럼 초기 급랭 지점을 다르게 한 경우에도 예상 및 관찰되는 절연저항 열화 거동이 서로 일치함을 알 수 있다.

(a)



(b)

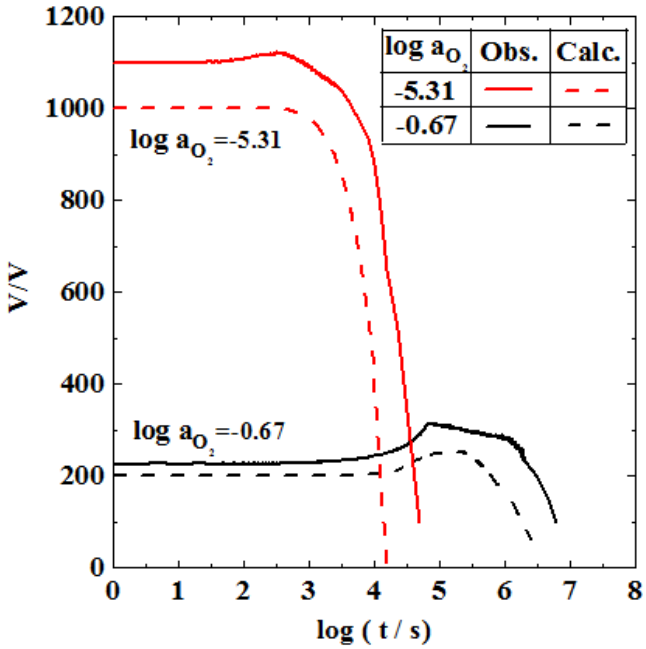


Fig.53. The voltage variation of bulk part according to initial condition at (a) Al(0.1 m/o) doped case and (b) Mn(0.1 m/o) doped case (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

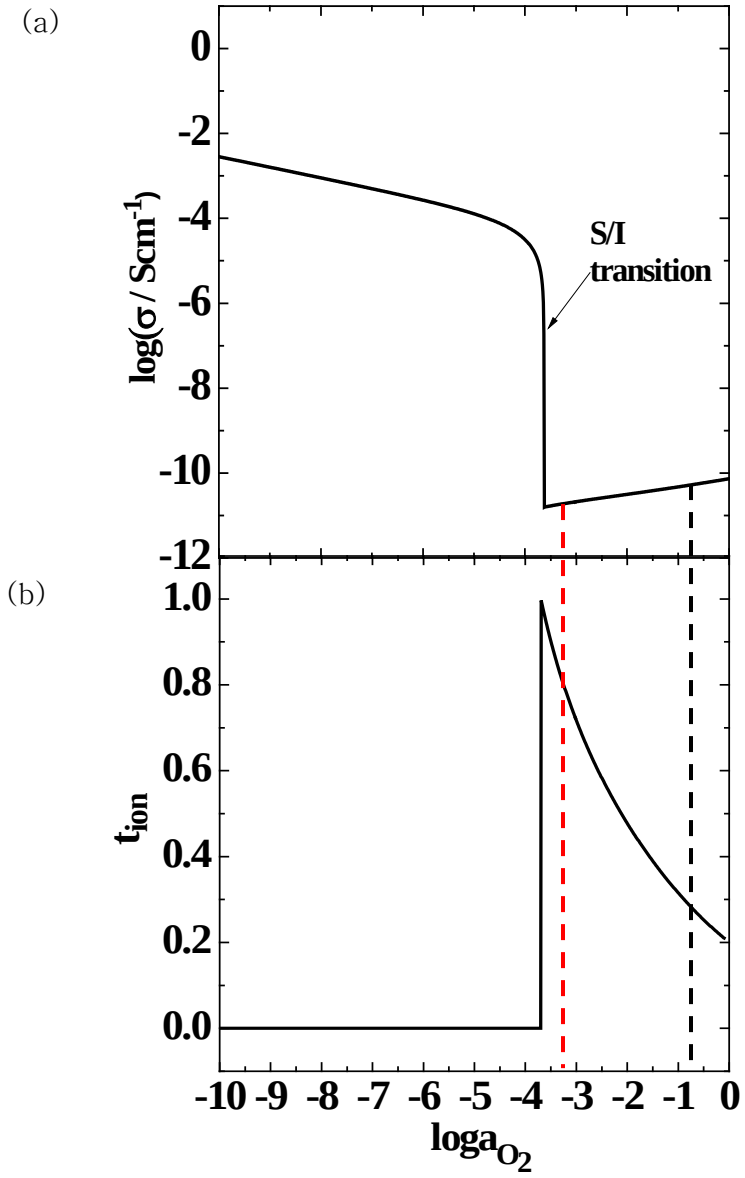


Fig.54. (a) Conductivity at quenched state and (b) t_{ion} (250℃) of Al(0.1 m/o) doped case at different initial condition

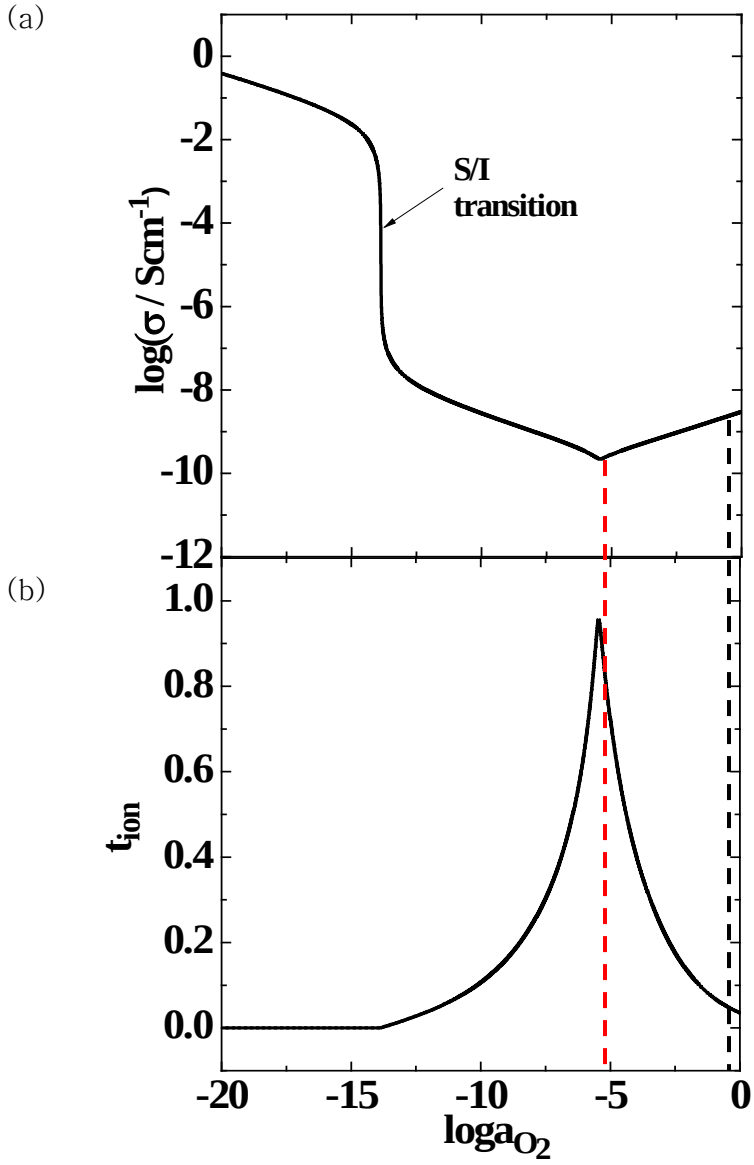


Fig.55. (a) Conductivity at quenched state and (b) t_{ion} (250°C) of Mn(0.1 m/o) doped case at different initial condition

5.5.2 Fe 첨가 경우

$BaTiO_3$에 첨가되는 불순물 중 정공 포획 에너지의 크기가 알려진 Fe을 첨가한 경우에 대해 저온 동결 상태의 전기 전도도 및 절연저항 열화 거동을 측정한 후 그를 계산 결과와 비교하여 관찰된 결과가 앞과 동일한 절연저항 열화 속도론으로 설명되는지 여부를 확인해 보았다.

1) 소결체 제조 및 실험 방법

실험에 사용한 시편은 Fe가 0.1, 0.3, 1.0 m/o 첨가된 $BaTiO_3$ 시편으로써 $BaTiO_3$(Aldrich, 99.995%), Fe_2O_3(Aldrich, 99.99%), $BaCO_3$(Aldrich, 99.98%)를 출발 물질로 하여 고상법(solid state reaction)을 이용하여 합성하였다. 먼저 혼합된 분말을 plantery mill을 이용하여 10시간 동안 분쇄한 후 900℃에서 4시간 동안 하소하였다. 그리고 하소된 분말을 160μm 체를 이용하여 골라낸 후 성형하고, 1330℃에서 10시간 동안 소결하여 제조하였다. 상대밀도는 95.2(±0.4)%로 측정되었다. 입자 크기는 SEM(JEOL 5600, Japan)을 이용하여 관찰한 결과, 21.8(± 3.5) μm로 측정되었으며 이차상은 관찰되지 않았다(Fe의 경우 Ti 자리에 10 m/o 까지도 치환 가능함이 알려져 있다[100]).

이렇게 제조된 소결체들은 측정이 용이한 크기로 가공되었다. 먼저 직류 4단자법으로 고온 평형 상태의 전기 전도도를 확인하기 위한 용도의 시편들은 첨가 농도에 상관없이 동일하게 11.88(± 0.03)×2.24(± 0.02)×2.76(± 0.02) mm^3 크기로 가공되었으며, 저온 급랭시키는 용도의 시편들은 임피던스 측정을 용이하게 하기 위해 3.22(±0.02)× 3.36(±0.03)×1.25(±0.04) mm^3 두께의 얇은 판형으로 가공되었다. 절연저항 열화 거동을 관찰하기 위한 용도의 시편들은 시편 바대 저항을 최대한 크게 하기 위해 7.85(±0.03)× 3.04(±0.03)×2.77(±0.03) 크기의 바 형태로 가공되었다. 이와 같이 가공된 소결체들은 앞선 Al, Mn 경우와 동일하게 (Fig.21)의 급랭 장치를 통해 각 고온 특정 산소 분압에서 급랭시켰다.

2) 저온 동결 상태의 전기 전도도 및 절연저항 열화 속도 비교

Fe의 경우 $BaTiO_3$ 내에서 그 전자가가 +2,+3,+4로 바뀔 수 있다고 알려져 있으나[101], Fe^{3+}에서 Fe^{2+}로 바뀌는데 필요한 에너지가 매우 커서(~2.4eV) 일반적으로 Fe의 전자가는 +3,+4만이 고려되고 있다[63,102]. 따라서 본 연구에서도 Fe의 전자가는 +3,+4만을 고려하였다. 그리고 정공 포획 센터인 $\mathbf{Fe'_{Ti}}$ 의 정공 포획 에너지는 약 0.8~1 eV[101,102]로 알려져 있는데, 이는 약 1 eV로 알려진 Al[80,81,86]보다도 작거나 같은 값으로써 S/I 전이 지점이 Al 첨가보다 비슷하거나 더 산화 분위기 쪽에 존재할

것으로 예상되었다.

먼저 Fe 첨가 농도 별로 측정된 저온 동결 상태의 전기 전도도 및 계산된 동결 결함 구조를 각각 (Fig.56),(Fig.57)에 나타내었다. 그 결과를 보면, 예상과 동일하게 Al 첨가 경우의 S/I 전이 지점(Fig.34)보다는 더 산화 분위기에서 S/I 전이가 발생하는 것으로 생각된다. Al(0.1 m/o) 첨가 경우, S/I 전이 지점이 $\mathbf{log\, a_{O_2}} \approx -4$ 정도로 예상되는데 Fe(0.1 m/o) 첨가 경우 S/I 전이 지점은 $\mathbf{log\, a_{O_2}} \approx -3$ 정도이다.

Fe 첨가 경우 첨가 농도에 따라 측정된 시편 바대의 전압 강하를 계산 결과와 함께 (Fig.58)에 나타내었다. 먼저 계산 결과가 측정 결과의 거동을 역시 잘 따라가고 있음을 알 수 있으며, 특히 Al 첨가 경우(Fig. 41)와 비교하면 S/I 전이 지점의 위치로부터 예상한 것과 같이 Al 첨가 경우보다 열화 속도가 더 빠른 것으로 관찰되었다. 이는 S/I 전이 지점이 산화 분위기 쪽으로 이동할수록 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 크기가 작아지기 때문에 열화 속도가 빨라지는 것으로 이해할 수 있다. 계산 결과로부터 얻어진 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 값을 비교해보면 Fe 첨가 경우가 Al 첨가 경우보다 약 3배 가량 작다는 것을 알 수 있었다.

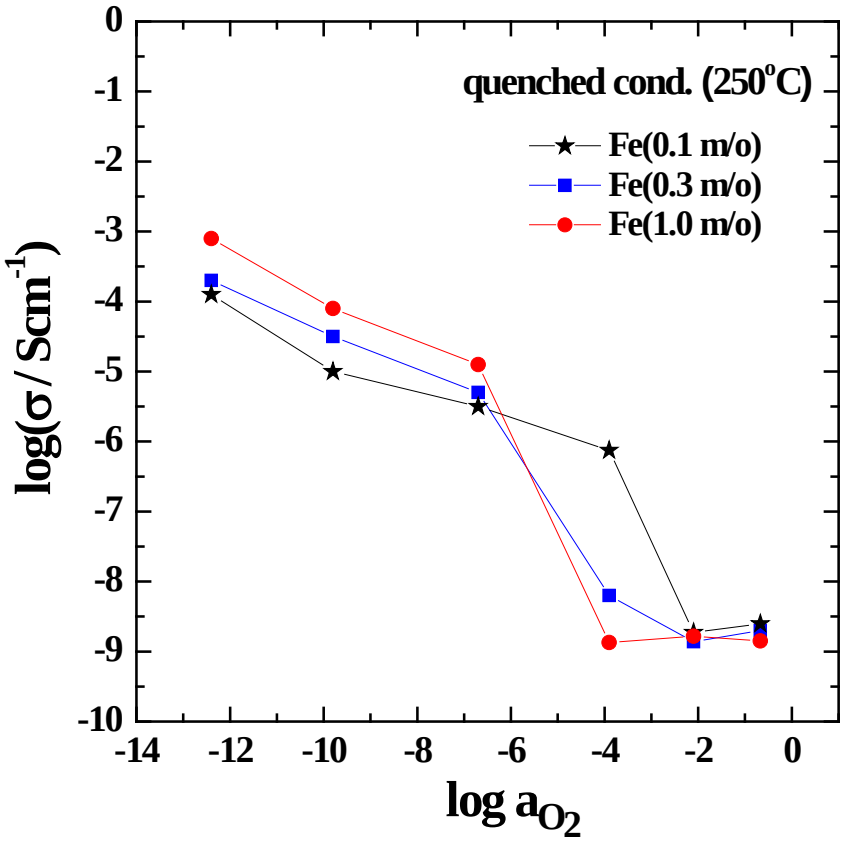


Fig.56. The measured conductivity of Fe-doped $BaTiO_3$ at quenched state(250°C)

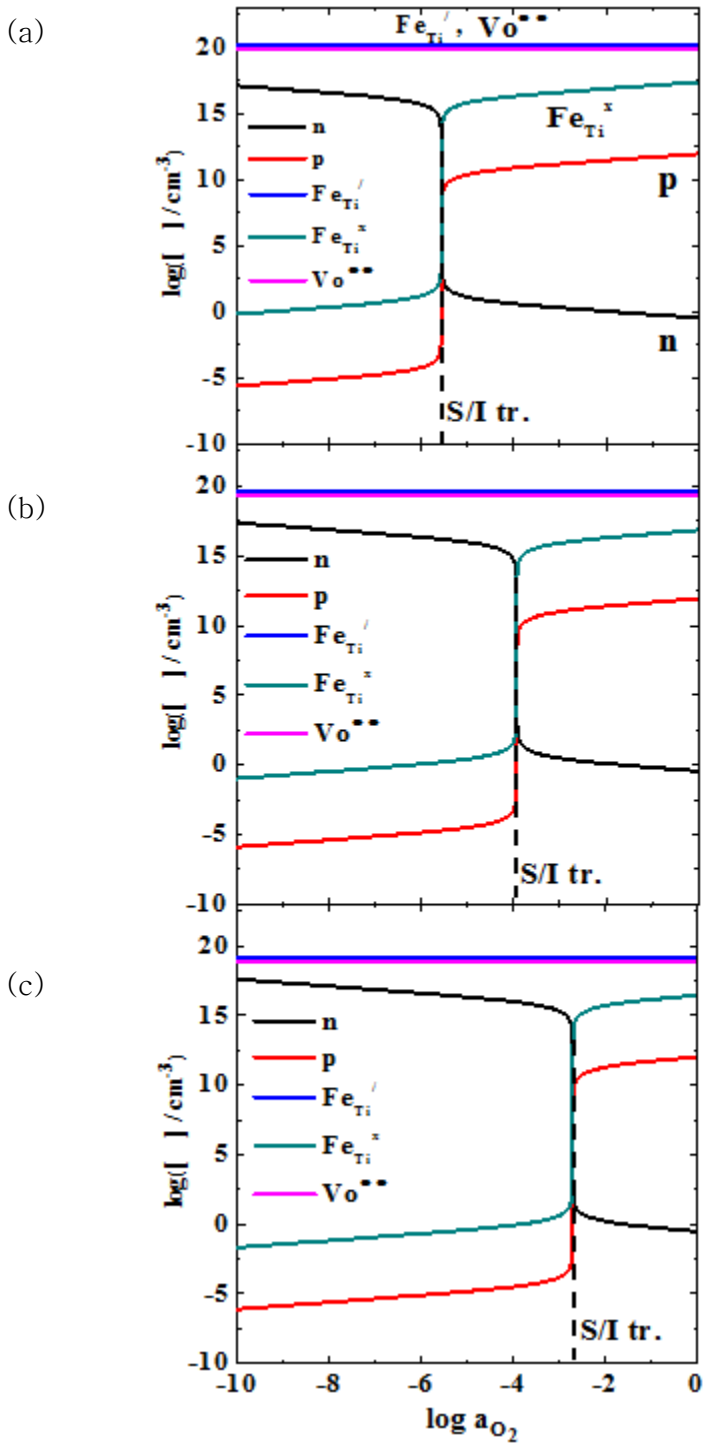


Fig.57. The calculated frozen-in defect structure in Fe-doped $BaTiO_3$ (a) 1.0 m/o, (b) 0.3 m/o), (c) 0.1 m/o (250°C)

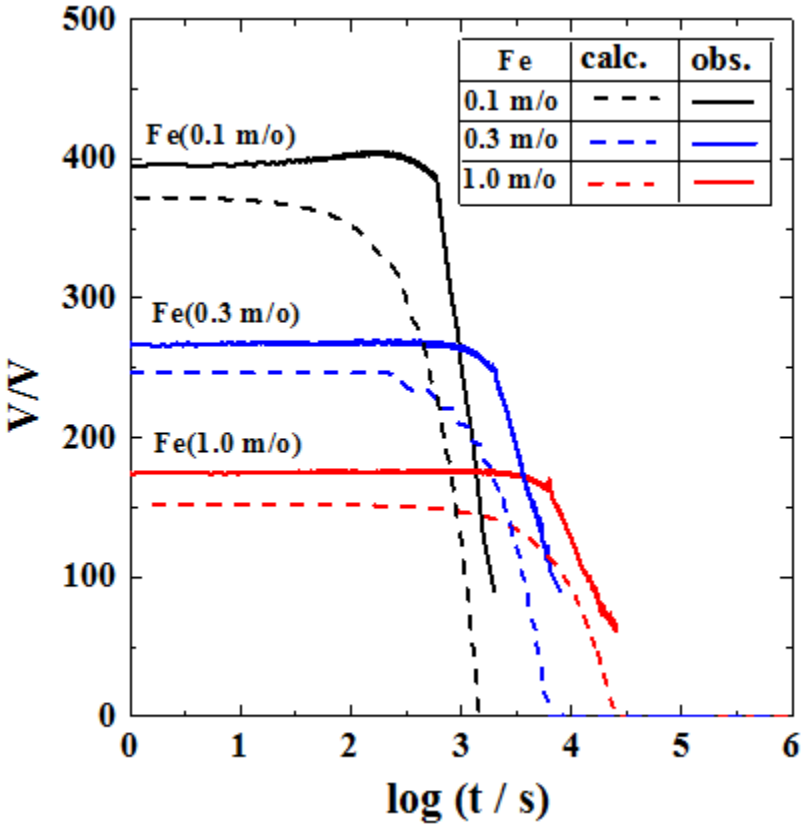


Fig.58. The voltage variation of bulk part according to Fe doping level (dotted lines are calculation results) (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

5.5.3 Vanadium(V) 첨가 경우

Vanadium(V)은 Mn과 더불어 MLCC 유전체에 주로 첨가되는 다중 전자가 받개 첨가물로써 절연저항 열화 억제에 효과적인 것으로 알려져 있다[103,104]. 하지만, Mn 첨가 경우에 대해서는 고온 평형 결함 구조 및 나름 계수들에 대한 연구가 많이 진행된 반면[82-84], V 첨가 경우에는 이러한 결함화학적 연구들이 진행되지 않았고, 다만 경험적으로 절연저항 열화 억제에 효과적임이 알려져 있을 뿐이다. 따라서 본 연구에서는 현재까지 알려지지 않은 고온 평형 상태의 결함 구조를 확인하는 한편 V 첨가 경우 저온 동결 상태의 전기 전도도 및 열화 거동을 관찰함으로써 S/I 전이 지점과 절연저항 열화 속도와의 연관성을 분석하고자 한다.

1) 소결체 제조 및 실험 방법

실험에 사용한 시편은 V 이 0.1, 0.3, 1.0 m/o 첨가된 $BaTiO_3$ 시편으로써 $BaTiO_3$(Aldrich, 99.995%), V_2O_5(Wako pure chemical, 99.99%), $BaCO_3$(Aldrich, 99.98%)를 출발 물질로 하여 고상법(solid state reaction)을 이용하여 합성하였다[105]. 먼저 혼합된 분말을 plantery mill 을 이용하여 10 시간 동안 분쇄한 후

1100℃에서 4 시간 동안 하소하였다. 그리고 하소된 분말을 160μm 체를 이용하여 골라낸 후 성형하고, 1350℃에서 10 시간 동안 소결하여 제조하였다. 상대밀도는 94.6(±0.6)%로 측정되었다. 입자 크기는 SEM(JEOL 5600, Japan)을 이용하여 관찰한 결과, V(0.1 m/o), V(0.3 m/o) 첨가 경우는 15.1(±2.3) μm, 14.9(±2.8) μm 의 서로 비슷한 크기로 관찰된 것에 비해 V(1.0 m/o) 첨가 경우 38.1(±7.1) μm 로써 상대적으로 2 배 정도 입자 크기가 큰 것으로 확인되었다. 입자 크기가 클수록 산소 빈자리 결함의 이동이 용이하여 절연저항 열화 속도가 증가되는 효과가 있으므로 이후 절연저항 열화 거동 분석 시 이를 반영하여 고려하도록 하겠다.

이렇게 제조된 소결체들은 측정이 용이한 크기로 가공되었다. 먼저 직류 4단자법으로 고온 평형 상태의 전기 전도도를 측정하고 또한 열기전력(thermoelectric power)을 확인하기 위한 용도의 시편들은 첨가 농도에 상관없이 동일하게 12.12(±0.04)×1.53(±0.03)×2.56(±0.03) mm^3 크기로 가공되었으며, 시편 한쪽에는 히터를 장치하여 최대 7°C의 온도 차가 시편에 걸릴 수 있도록 하였다. 이 때 열기전력은 정상 상태법(steady state technique)을 사용하여 측정되었다[106]. 다음으로 저온 급랭시키는 용도의 시편들은 임피던스 측정을 용이하게 하기 위해 3.14(±0.03)×3.51(±0.02)×1.43(±0.03) mm^3 두께의 얇은 판형으로 가공되었다. 마지막으로 절연저항 열화 거동을 관찰하기 위한 용도의 시편들은 시편 바대 저항을 최대한 크게 하기 위해 7.91(±

0.04)× 2.77(±0.03)×2.64(±0.02) 크기의 바 형태로 가공되었다. 이와 같이 가공된 소결체들은 앞선 경우와 동일하게 (Fig.21)의 급랭 장치를 통해 각 고온 특정 산소 분압에서 급랭시켰다.

2) 고온 평형 상태의 전기 전도도 및 열기전력

V의 경우 Mn과 동일하게 $BaTiO_3$ 내에서 다중 전자가 받개로 작용하고 산소 분압에 따라 V의 전자가가 +3,+4,+5로 바뀜이 보고되어 있다[104]. 먼저 고온 평형 상태에서 관찰된 온도 별 전기 전도도(Fig.59-61)을 보면 산소 분압에 따라 환원 분위기에서는 -1/4의 기울기로 감소하다가 산소 분압이 증가하면 1/6의 기울기로 증가함을 확인할 수 있다. 전기 전도도가 -1/4의 기울기를 보이는 영역은 주된 결함종이 $\mathbf{2[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx [Va'_{Ti}]_E}$ 으로 예상되는데 그 이유는 이 때 전자 농도가 -1/4로 감소하기 때문이다(Vacancy를 나타내는 "V"와의 혼동을 방지하기 위해 Vanadium 농도 표기시 "Va"로 표기하였다). 또한 전기 전도도가 1/6의 기울기를 보이는 영역은 주된 결함종이 $\mathbf{2[V_O^{\bullet\bullet}]_E \approx [Va'_{Ti}]_E << m \approx [Va^{\times}_{Ti}]_E}$ 으로 예상되는데 그 이유는 이 때 정공 농도가 1/6로 증가하기 때문이다. 고온 평형 상태의 전기 전도도 기울기만을 보면, V의 전자가가 +5가 되는 영역은 $\mathbf{\log a_{O_2} > 0}$ 에서 나타날 것으로 예상된다.

하지만 V 첨가 경우 고온 평형 상태의 전기 전도도에서 특징적인 부분은 첨가 농도에 따른 전기 전도도 크기 변화이다. 일반적으로 받개 첨가 농도가 증가할수록 $\mathbf{P}^{\mathbf{o}}_{\mathbf{O}_2}$ (n=p) 지점이 환원 분위기로 이동하기 때문에 n형 전기 전도도는 감소하고, p형 전기 전도도는 증가함이 알려져 있다[107]. 하지만 V 첨가 경우는 이러한 일반적인 받개 첨가물의 첨가 농도에 따른 전기 전도도 변화 거동과는 다르게 V의 첨가 농도가 증가하여도 환원 분위기 쪽 n형 전기 전도도는 동일한데 비해 산화 분위기 쪽 p형 전기 전도도는 오히려 감소하는 거동을 보여준다. 이제 열기전력 결과를 보면 V 첨가가 증가할수록 환원 분위기의 n형 영역에서는 열기전력이 증가하는 것으로 보아 상대적으로 전자의 농도가 증가함을 알 수 있으며 반대로 산화 분위기의 p형 영역에서는 열기전력이 오히려 감소하는 것으로 보아 상대적으로 정공의 농도가 감소함을 알 수 있다. 따라서 V 첨가 농도에 따른 전기 전도도 특이 거동의 원인은 이러한 전자 및 정공 농도 변화에 의한 것으로 이해될 수 있다. 하지만 현재까지 V 첨가 경우의 전하 나름 특성들이 전혀 보고되어 있지 않기 때문에 이와 같은 V 첨가 농도에 따른 전자 및 정공 농도 변화의 원인을 이해하기 위해서는 이후 추가적인 연구가 필요하다 하겠다.

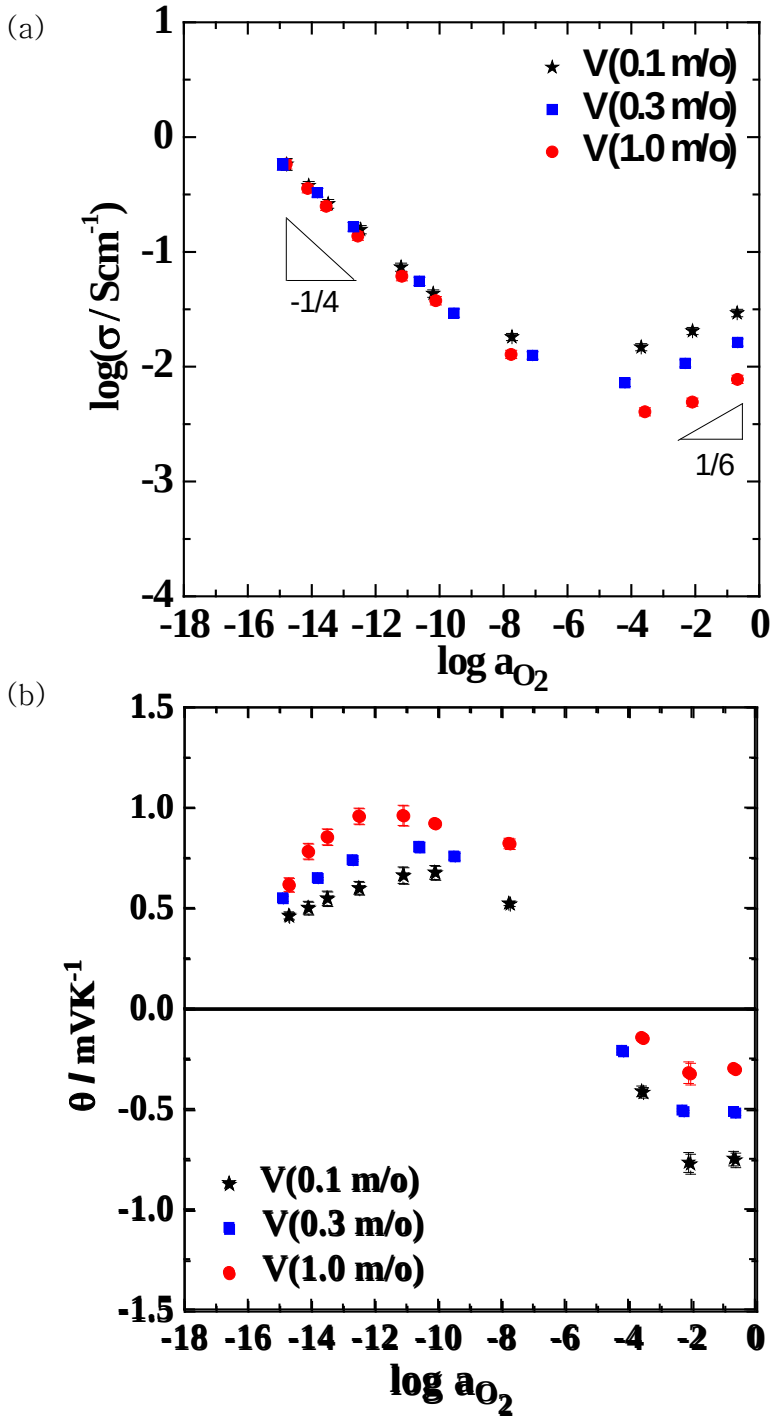


Fig.59. (a) The conductivity and (b) thermoelectric power of V doped $BaTiO_3$ as a function of oxygen activity at 1100°C

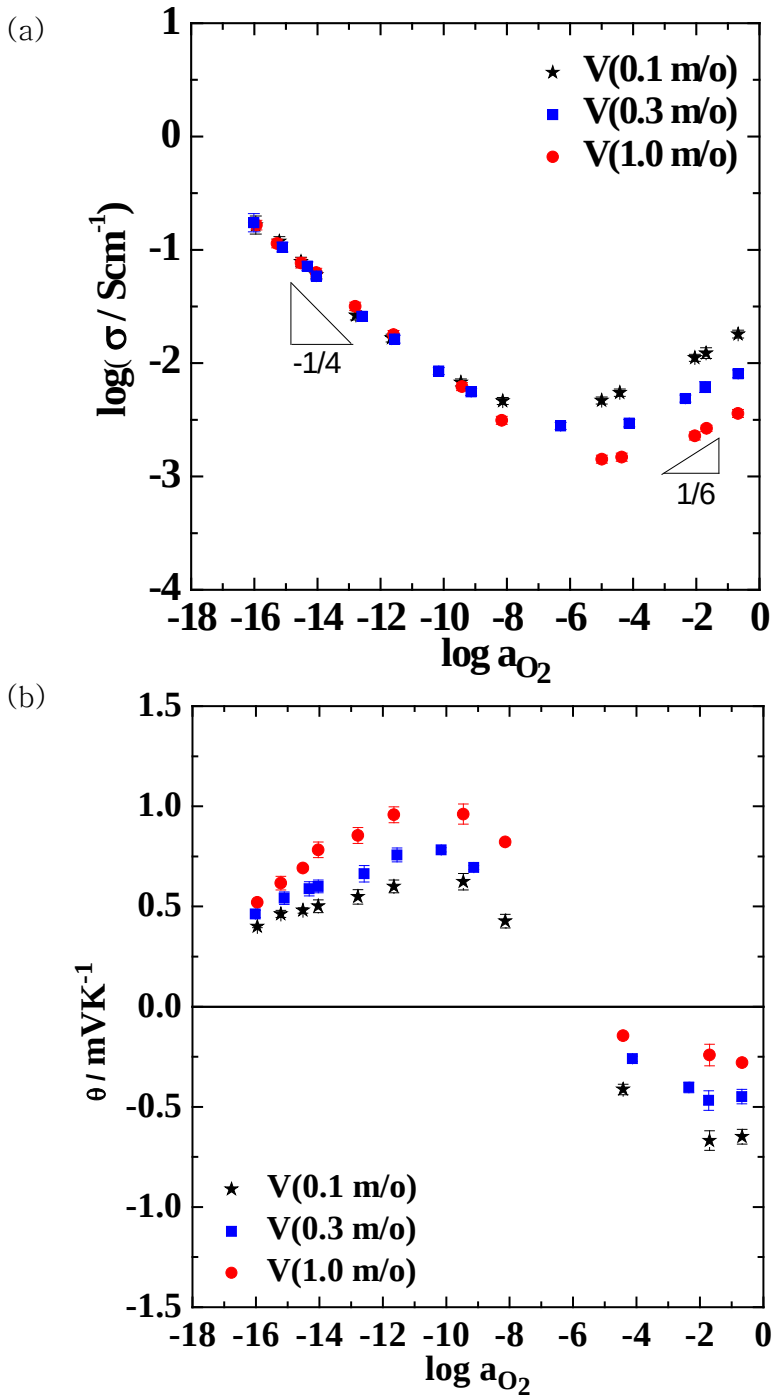


Fig.60. (a) The conductivity and (b) thermoelectric power of V doped $BaTiO_3$ as a function of oxygen activity at 1000°C

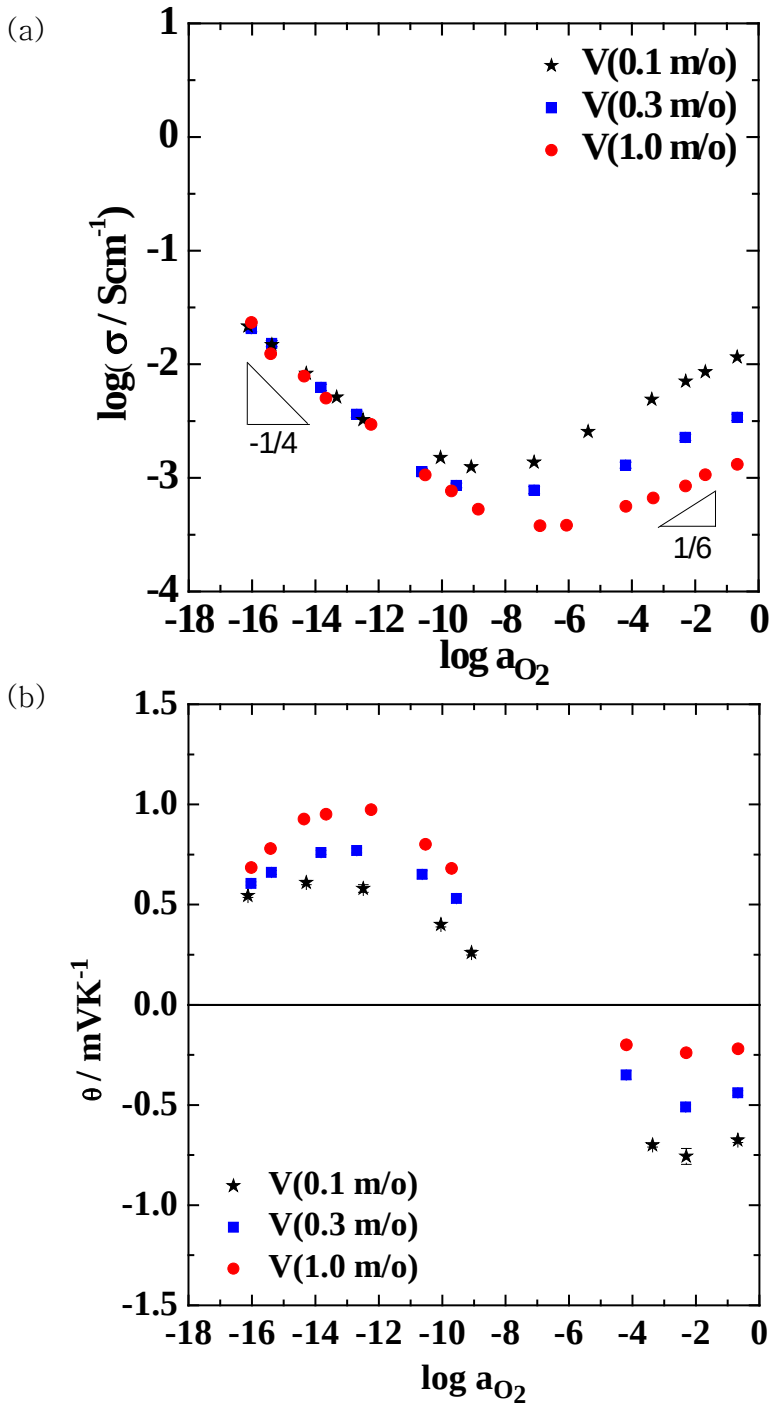


Fig.61. (a) The conductivity and (b) thermoelectric power of V doped $BaTiO_3$ as a function of oxygen activity at 900°C

3) 저온 동결 상태의 전기 전도도

다음으로 고온의 특정 산소 분압에서 급랭시킨 시편들의 전기 전도도를 임피던스를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 (Fig.62)에 나타내었다. 첨가 농도 별 S/I 전이 지점의 위치가 명확하게 구분되지는 않지만, Mn(1.0 m/o), 216°C 결과와 비교하면 S/I 전이 지점이 Mn(1.0m/o) 경우와 유사하다는 것을 알 수 있다. 아직은 V 첨가 경우 고온 평형 상태의 나름 계수들이 알려져 있지 상황이기 때문에 저온 동결 상태의 결함 구조를 예측하는 것은 어렵지만 S/I 전이 지점의 위치로부터 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 크기가 Al 첨가에 비해서는 클 것으로 예상되며 따라서 절연저항 열화 속도 역시 Al 첨가 경우보다는 느리고, Mn 첨가 경우와 비슷한 수준일 것으로 예상된다.

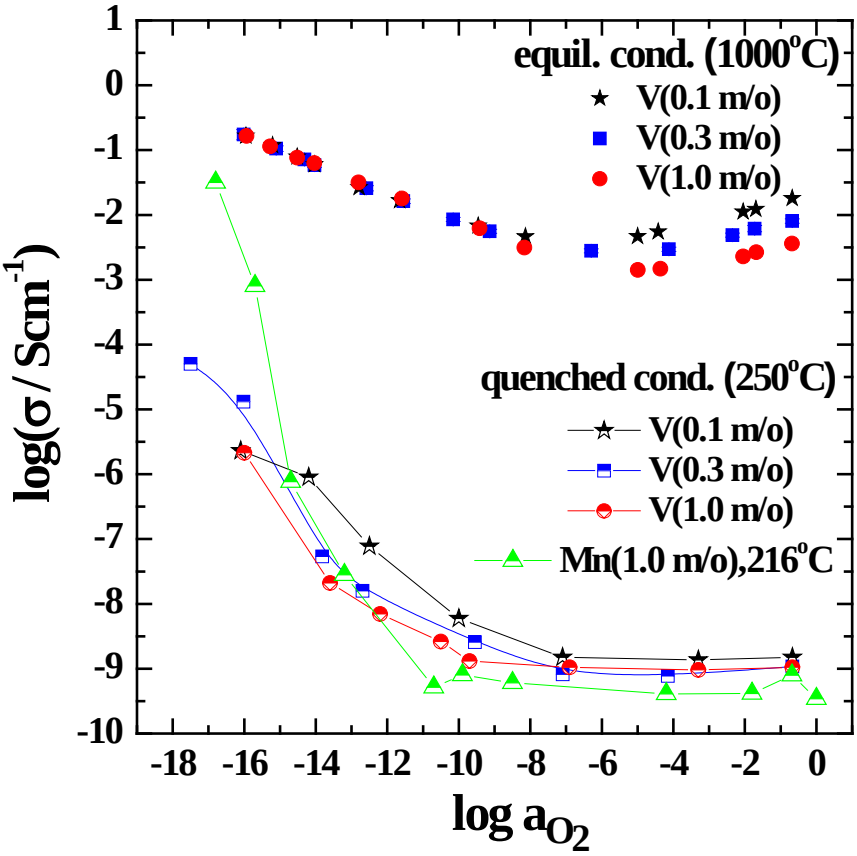


Fig.62. The conductivity at quenched state(250°C) in V doped $BaTiO_3$

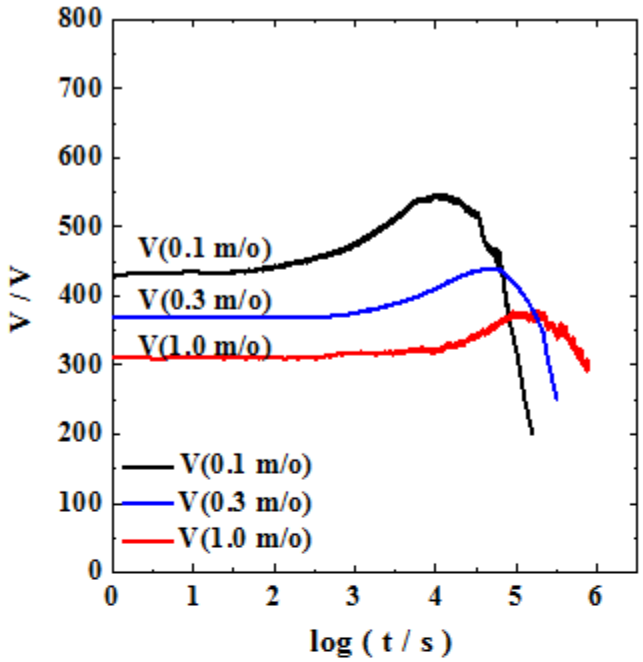
4) 절연저항 열화 거동

V 첨가 경우 첨가 농도에 따라 측정된 시편 바대의 전압 강하를 (Fig.63(a))에 나타내었다. 비교를 위해 V(0.1 m/o)을 Al(0.1 m/o), Mn(0.1 m/o) 첨가 경우와 같이 나타내었다(Fig.63(b)). S/I 전이 지점의 위치로부터 예상한 것과 같이 Al 첨가 경우보다는 열화 속도가 느리게 관찰되었으나 Mn보다는 절연저항 열화 속도가 빠른 것으로 관찰되었다. 이로써 V의 정공 포획 에너지가 현재 알려지지는 않았지만 절연저항 열화 속도 비교 결과로부터 그 값이 Al(1.0 eV)과 Mn(1.5 eV) 사이에 위치할 것으로 예상된다. 또한 V 첨가 경우 Mn 첨가 경우와 동일하게 열화 초기에는 시편 바대 저항이 점차 증가하다가 일정 시간이 지난 후에야 비로소 감소하기 시작하는 거동을 보여주었다. 이는 Mn 첨가와 동일하게 S/I 전이 지점과 전기 전도도 최소 지점이 서로 다르며 (−)쪽 영역이 S/I 전이에 도달하기 전, 전기 전도도 최소값을 지나가기 때문인 것으로 생각된다. 또한 첨가 농도에 따른 거동은 Al, Mn 첨가 경우와 동일하게 그 첨가 농도가 증가할수록 열화 속도가 느려지는 것으로 측정되었다.

추가적으로 초기 급랭지점을 달리하여 절연저항 열화 거동을 비교해보았다(Fig. 64). V(0.1 m/o), V(0.3 m/o) 모두 초기 급랭지점이 환원 분위기로 이동할수록 열화가 빠르게 일어나는 거동을 보여준다. 이는 Al, Mn 첨가 경우와 동일하게

$([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 크기가 감소하였기 때문으로 생각된다. V 첨가 경우 알려진 고온 평형 상태의 나름 계수들에 대한 정보가 부족하여 동결 결함 구조를 예측하기 어렵고 따라서 절연저항 열화 거동을 이론적으로 계산할 수는 없지만, S/I 전이 지점의 위치로부터 예상한 상대적인 절연저항 열화 속도가 측정 결과를 잘 설명해 주는 것으로 볼 때 앞에서 논의되었던 절연저항 열화 속도론에 대한 내용이 이 시스템에서도 그대로 성립한다는 것을 알 수 있다.

(a)



(b)

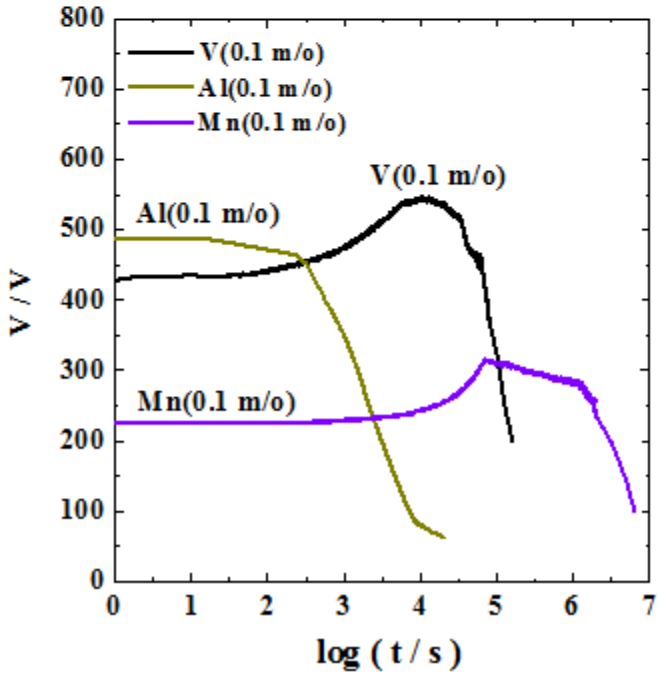
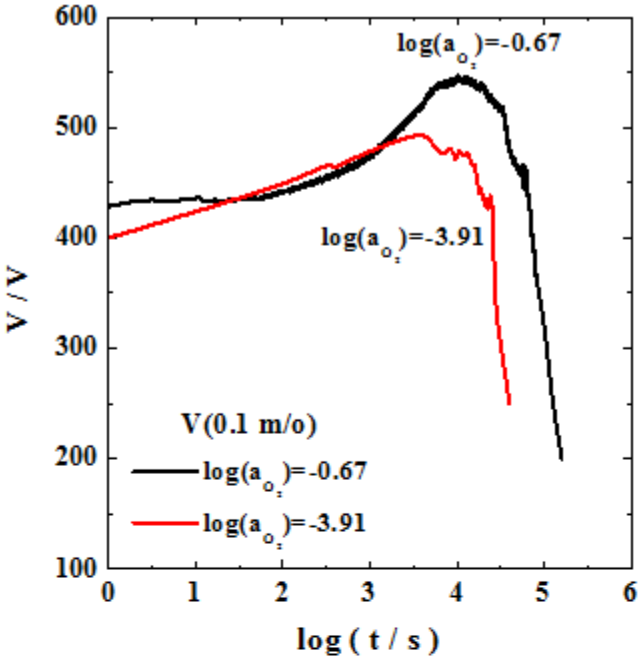


Fig.63. (a) The voltage variation of bulk part according to vanadium doping level (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2), (b) the comparison among V, Al, and Mn doped case

(a)



(b)

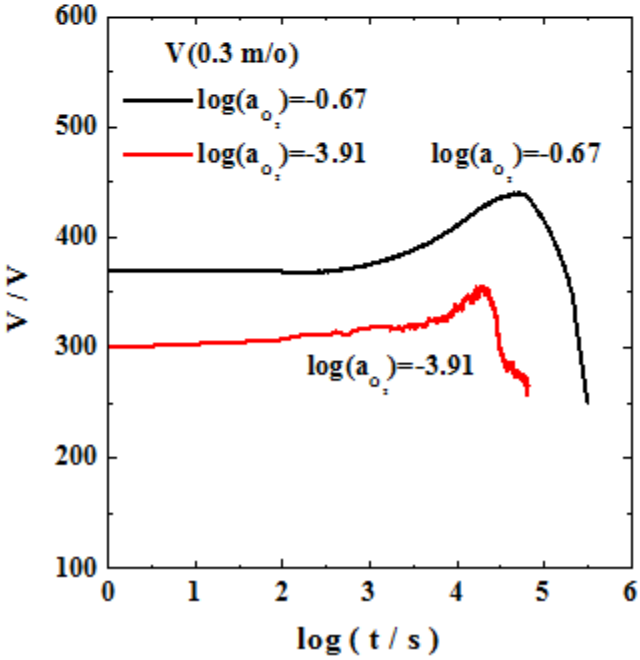


Fig. 64. The voltage variation of bulk part according to initial condition at (a) V(0.1 m/o) and (b) V(0.3 m/o) doped case (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

5.6 절연저항 열화 억제책 제안

이상으로 절연저항 열화 속도론에 대해 알아보았다. 지금까지 알게 된 내용을 바탕으로 하면 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 와 J_V 를 조절함으로써 절연저항 열화 속도를 조절할 수 있음을 이해할 수 있다. 결국 절연저항 열화를 가장 억제하는 방법은 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 크기를 최대한 늘리면서 J_V 크기는 최대한 감소시키는 방향으로 가는 것이다.

$([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 크기를 늘리는 방법은 다시 두 가지 방법이 있다. S/I 전이 지점을 더 환원 분위기로 이동시켜서 $[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I}$ 크기를 늘리는 방법 및 초기 급랭 지점을 더 산화 분위기로 이동시켜서 $[V_O^{\bullet\bullet}]^{o}$ 크기를 줄이는 방법이다. 하지만 $[V_O^{\bullet\bullet}]^{o}$ 크기를 줄이는 경우, 초기 급랭 지점을 기존 1000°C, $\log(a_{O_2}) = -0.67$ 에서 $\log(a_{O_2}) = 0$ 이상의 산화 분위기로 이동시키는 것은 기술적으로 매우 어렵다. 또한 상대적으로 크기가 작은 $[V_O^{\bullet\bullet}]^{o}$ 를 감소시키는 것은 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 크기를 키우는 측면에서 볼 때 크기 변화에 큰 영향을 끼치지 못한다. 따라서 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 크기를 늘릴 수 있는 효과적인 방법은 S/I 전이 지점을 더 환원 분위기로 이동시키는 것이다. 정전류 조건에서 이를 이룰 수 있는 가장 쉬운 방법 중의 하나는 바로 받개 첨가 농도를 증가시키는 것이다. (Fig.

34,35) 및 식(5.3)으로부터 알 수 있듯이 고온 평형 상태에서 S/I 전이가 일어나는 산소 분압은 받개 첨가 농도에 반비례 관계에 있다($\mathbf{a}_{O_2}^{S/I} \propto \frac{1}{\mathbf{m}^4}$). 따라서 받개 첨가 농도를 증가시킬수록 S/I 전이 지점은 환원 분위기로 이동하게 되고 결과적으로 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 크기가 늘어나 절연저항 열화가 억제되게 된다. 여기서 주의할 점은 정전압 조건일 경우 받개 첨가 농도가 증가할수록 시편의 이온 전기 전도도가 증가하여 전류 밀도가 증가하기 때문에 $\mathbf{J_V}$가 커져서 열화를 억제하는데 있어 효과적인 방법이 아닐 수 있다. 받개 첨가 농도를 증가시키는 방법 외에 S/I 전이 지점을 환원 분위기로 이동시킬 수 있는 방법을 찾아보면, 제3장에서 언급했던 내용처럼 정공 포획 에너지가 큰 받개 첨가물을 사용할수록 S/I 전이 지점이 환원 분위기로 이동하게 된다. 하지만 이 역시 현재까지 알려진 바로는 Mn의 정공 포획 에너지가 가장 큰 것으로 알려져 있다[52,53,55-56,58]. 만약 이후 Mn보다 더 큰 정공 포획 에너지를 가지는 받개 첨가물이 발견된다면 Mn 첨가보다 더 효과적으로 절연저항 열화를 억제시킬 수 있을 것으로 예상된다.

다음으로 $\mathbf{J_V}$ 크기를 감소시키는 방법은 이온 전기 전도도를 감소시키는 것이다. 전체 전기 전도도 크기에 비해 이온 전기 전도도가 작아질수록 이온 나름수가 작아지고 이는 유전체를 통과하는 전류가 이온의 흐름이 아닌 전자의 흐름이 됨을 의미한다. 즉, 정전류를 흘려도 이온의 흐름이 없기 때문에 산소 빈자리

결함이 이동하지 않으며 따라서 절연저항 열화가 진행되지 않게 된다. 일반적으로 $BaTiO_3$ 계에서 주개를 첨가하는 경우 이온 전기 전도도가 감소되는 것이 알려져 있다[108,109]. 하지만 주개만을 첨가하게 되면 전자 전기 전도도의 증가로 인해 유전체의 저항이 감소하게 되고 이는 곧 MLCC의 전기용량(capacitance) 감소로 이어지게 된다. 따라서 유전체의 저항을 일정 크기 이상으로 유지하면서 이온 전기 전도도를 감소시킬 수 있는 방법은 바로 다중 전자가 받개와 주개를 동시에 첨가 하는 것이다. 이와 같은 동시 첨가의 대표적인 예로써 다중 전자가 받개인 Mn과 고정 전자가 주개인 Y을 동시 첨가한 경우 고온 평형 상태 및 저온 동결 상태에서의 결함 구조가 보고되어 있다[110]. 이 문헌에서는 특히 받개 첨가물 농도(m_A)와 주개 첨가물 농도(m_D)가 특정 비율($1<m_D/m_A<2$)을 만족할 때, Fermi-level pinning 현상이 발생하여 전자 및 정공의 농도가 고정됨을 보고하고 있다. 이 Fermi-level pinning이 발생하는 결함 영역은 $[A'_{eff}] \approx [D^{\bullet}_{eff}]$인 영역 $([A'_{eff}] = 2[Mn''_{Ti}] + [Mn'_{Ti}] - [Y^{\bullet}_{Ba}],\ [D^{\bullet}_{eff}] = [Y^{\bullet}_{Ba}] - 2[Mn''_{Ti}] - [Mn'_{Ti}])$ 으로 산소 빈자리 결함 농도를 제외한 모든 결함 농도가 특정 농도로 고정되게 된다. 이 때 산소 빈자리 결함 농도는 식 (3.20)로부터 고온 평형 상태의 산소 분압에 반비례함을 알 수 있다($[V^{\bullet\bullet}_{O}] \propto a^{-1/2}_{O_2}$). 그러므로 Fermi-level pinning이 발생하는 결함 영역에서는 다른 결함 농도들은 모두 고정되고 산소 빈자리 결함 농도는 산소 분압에 반비례하여 감소하게 된다. 문헌[110]에

보고된 평형 상수들을 사용하여 Y/Mn=1.8 (Mn=0.1 m/o) 첨가 경우에 대해 고온 평형 상태의 결함 구조 및 동결 결함 구조 그리고 저온 동결 상태의 전기 전도도를 계산해 보았다(Fig. 65). 계산 결과를 보면, 결함 영역 $[\mathbf{A'_{eff}}] \approx [\mathbf{D^{\bullet}_{eff}}]$ 에서 Fermi-level pinning이 발생하여 다른 결함 농도들이 모두 고정되고, 산소 빈자리 결함 농도만이 감소하고 있음을 알 수 있다. 그리고 역시 다른 받개 첨가물처럼 S/I 전이처럼 보이는 지점이 나타남을 알 수 있다. 하지만 여기서 주의해야 할 것은 이 때 S/I 전이를 경계로 기존의 절연체(insulator) 구간처럼 보이는 영역은 이온 전기 전도도에 의한 구간이 아니라는 것이다. 일반적인 받개 첨가물의 경우 S/I 전이를 경계로 전자의 농도가 크게 감소하고 산소 빈자리 결함 농도는 받개 첨가물에 의해 고정되므로 이온 전기 전도도에 의한 절연체 구간이 나타나게 된다. 하지만 Mn/Y 동시 첨가 경우에는 S/I 전이를 경계로 전자 농도는 감소하다가 Fermi-level pinning에 의해 농도가 고정되고 오히려 산소 빈자리 결함 농도는 지속적으로 감소하기 때문에 결과적으로 절연체 구간처럼 보이는 영역은 여전히 전자 전기 전도도에 의한 구간이다(이온 전기 전도도는 이보다 훨씬 낮아진 상태이다).

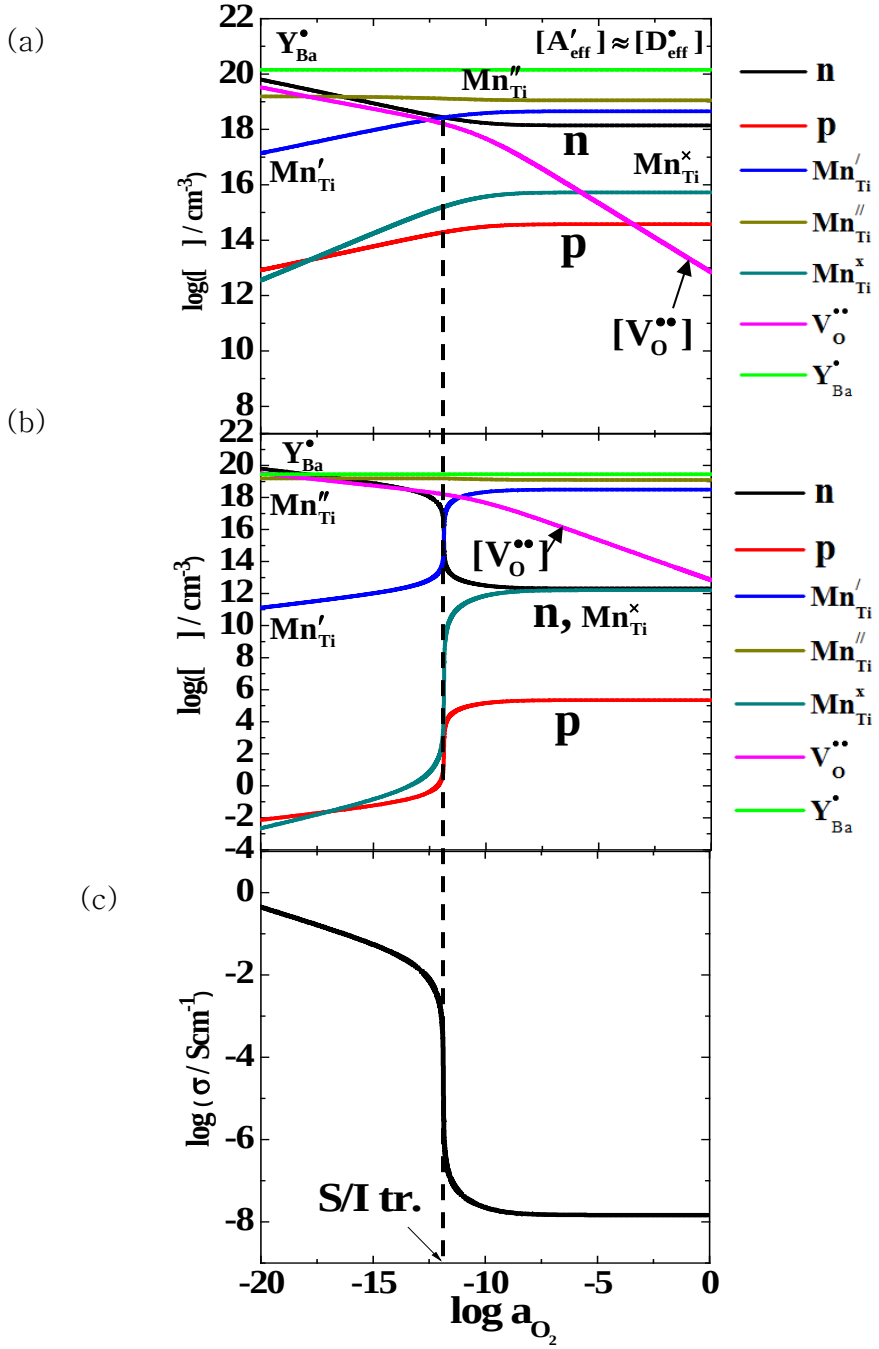


Fig.65. The calculated defect structure of Mn/Y codoped $BaTiO_3$(Y=0.18 m/o, Mn=0.1 m/o) (a) at 1000°C and (b) 250°C, (c) the calculated conductivity at quenched state(250°C)

이 사실은 계산된 결함 농도들로부터 얻어지는 이온 나름수(Fig.66)로부터 확인 가능한데 이를 보면 계산된 전 영역에서 $\mathbf{t_{ion} \approx 0\ (\log(t_{ion}) < -4)}$ 임을 알 수 있다. 이것은 S/I 전이 전/후의 전기 전도도가 모두 전자 전기 전도도임을 의미한다. 이 경우에는 $\mathbf{t_{ion} \approx 0}$ 이기 때문에 $\mathbf{J_V \approx 0}$ 이고 따라서 정전류를 흘려도 산소 빈자리 결함의 이동이 발생하지 않고 절연저항 열화 역시 일어나지 않는다. 이를 실험적으로 확인하기 위해 해당 문헌[110]에 보고된 시편 제조 방법을 이용하여 Mn/Y 동시 첨가(Y/Mn=1.8, Mn=0.1 m/o) 시편을 제조한 후 본 연구의 절연저항 열화 측정 방법을 이용하여 시간에 따른 시편 바대의 전압 강하 변화 거동을 관찰하고 동결 결함 구조로부터 계산한 결과와 비교하였다(Fig.67). 예상한 것과 동일하게 정전류를 흘려도 산소 빈자리 결함 이동이 없기 때문에 절연저항 열화 없이 시편 바대의 저항이 일정하게 유지됨을 관찰할 수 있었으며 계산 결과 역시 이와 동일한 경향성을 보여주었다. 일반적으로 받개/주개를 동시 첨가하는 방법이 절연저항 열화를 효과적으로 억제시킨다고 보고되고 있는데[19], 이처럼 $\mathbf{J_V}$ 크기 감소로 인해 산소 빈자리 결함 이동이 일어나지 않기 때문에 절연저항 열화 억제 효과가 좋은 것으로 생각된다. 즉, 기존 MLCC 유전체 조성에 소량의 주개를 첨가함으로써 유전체의 저항은 유지하되, 산소 빈자리 결함의 흐름을 감소시켜서 절연저항 열화를 억제할 수 있는 방안이라 할 수 있다.

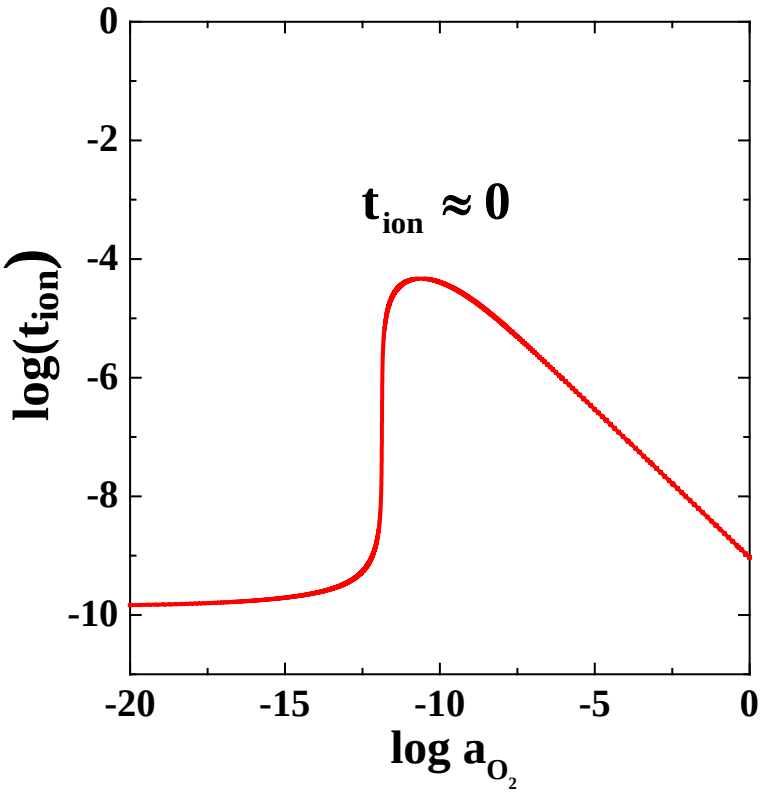


Fig.66. The calculated ion transference number of Mn/Y codoped $BaTiO_3$(Y=0.18 m/o, Mn=0.1 m/o) at 250°C

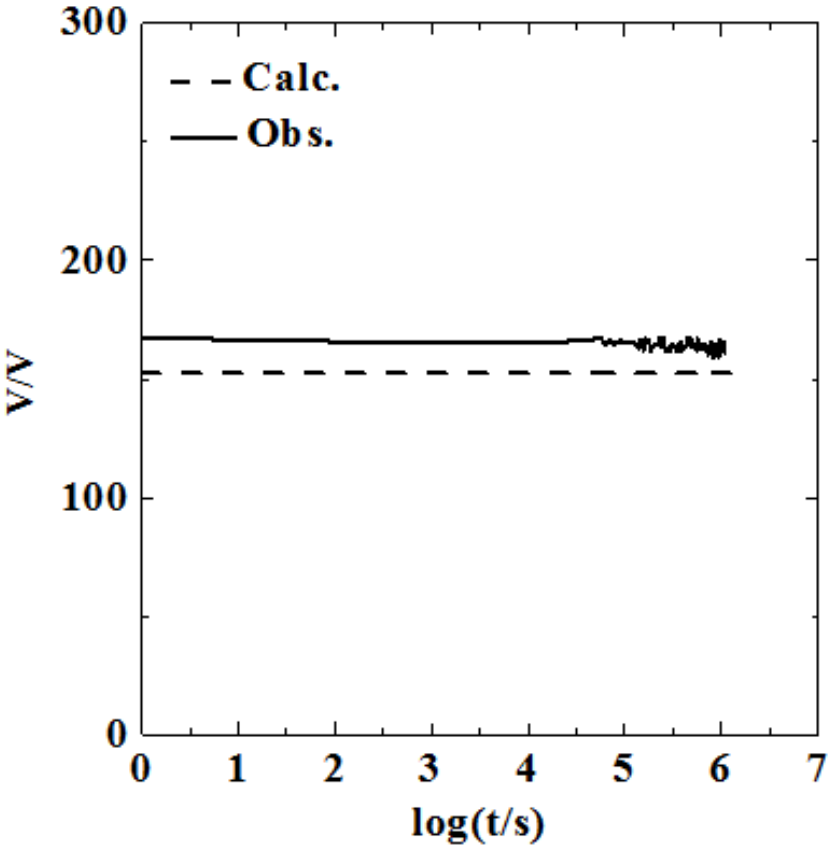


Fig.67. The calculated and observed voltage variation of bulk part in Mn/Y codoped $BaTiO_3$ (Y=0.18 m/o, Mn=0.1 m/o) (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

6. 추가 연구 성과 – 양이온 빈자리 결함 종류에 따른 절연저항 열화 억제 효과

이 장에서는 앞선 동결 결함 구조를 관찰하는 과정에서 알게 된 $BaTiO_3$의 양이온 빈자리 결함 종류에 따른 열화 억제 효과에 대한 연구 결과를 정리하고자 한다.

6.1 Undoped-$BaTiO_3$의 고온 결함 구조

일반적으로 Undoped- $BaTiO_3$의 경우 고온 평형 상태에서는 Al 첨가 경우와 유사함이 알려져 있는데, 이것에 대해서는 제조 공정상에서 첨가되는 피할 수 없는 받개 불순물(Al)에 의한 영향이라고 알려져 있다[111,112]. 즉, 100ppm 정도의 받개 불순물이 항상 첨가되기 때문에 undoped-$BaTiO_3$의 고온 평형 상태가 받개 불순물이 첨가된 경우와 유사하다는 것이다. 문헌[113]에 보고된 undoped-$BaTiO_3$와 Al 첨가 경우 고온 평형 상태의 전기 전도도를 (Fig.68)에 나타내었다.

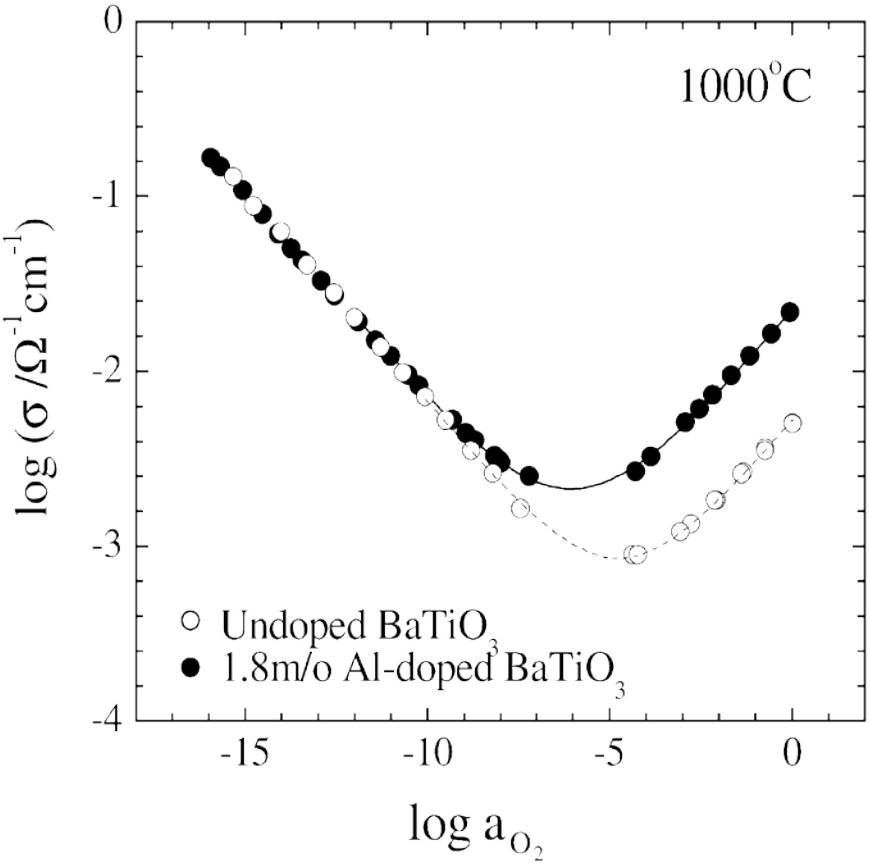


Fig.68. The comparison of conductivities in the equilibrium state(1000°C) of undoped-$BaTiO_3$ and Al(1.8 m/o) doped $BaTiO_3$[113]

6.2 Undoped-$BaTiO_3$의 저온 결함 구조

이와 같은 논리에 의해 undoped-$BaTiO_3$의 동결 결함 구조는 받게 불순물(Al)이 첨가된 경우와 동일할 것으로 예상되어 왔다. 하지만 K. D. Becker 등[114]은 undoped-$BaTiO_3$의 저온 결함 구조가 예상과 다르게 Al 첨가 경우보다는 오히려 Mn 첨가 경우와 비슷함을 보고하였다(Fig.69). 보고된 결과에 따르면 undoped-$BaTiO_3$의 S/I 전이 지점이 Mn(1.0 m/o) 첨가 경우보다 더 환원 분위기로 이동해 있음을 알 수 있다. 이미 앞에서 언급한 것처럼 이와 같이 S/I 전이 지점이 더 환원 분위기로 이동하기 위해선 Mn 이상의 정공 포획 에너지를 가지는 받개 첨가물이 있어야만 한다. 기본적으로 $BaTiO_3$의 경우 쇼트키 결함(Schottky defect)이 우세하기 때문에[87] 외부에서 불순물이 첨가되지 않은 경우 유전체 내부에 존재 가능한 정공 포획 센터는 양이온 빈자리 결함($\mathbf{V''_{Ba}}$, $\mathbf{V''''_{Ti}}$) 뿐이다. 만약 양이온 빈자리 결함들이 정공 포획 센터로 작용한다고 한다면 Ba/Ti 비를 조절하여 양이온 빈자리 결함 농도를 다르게 할 경우 서로 다른 동결 결함 구조가 관찰될 것으로 예상되었다. 따라서 본 연구에서는 양이온 빈자리 결함들이 정공 포획 센터로 작용하는지 여부를 확인하고, 나아가 이들이 절연저항 열화 속도에도 영향을 주는지 확인할 필요가 있다고 판단하였다.

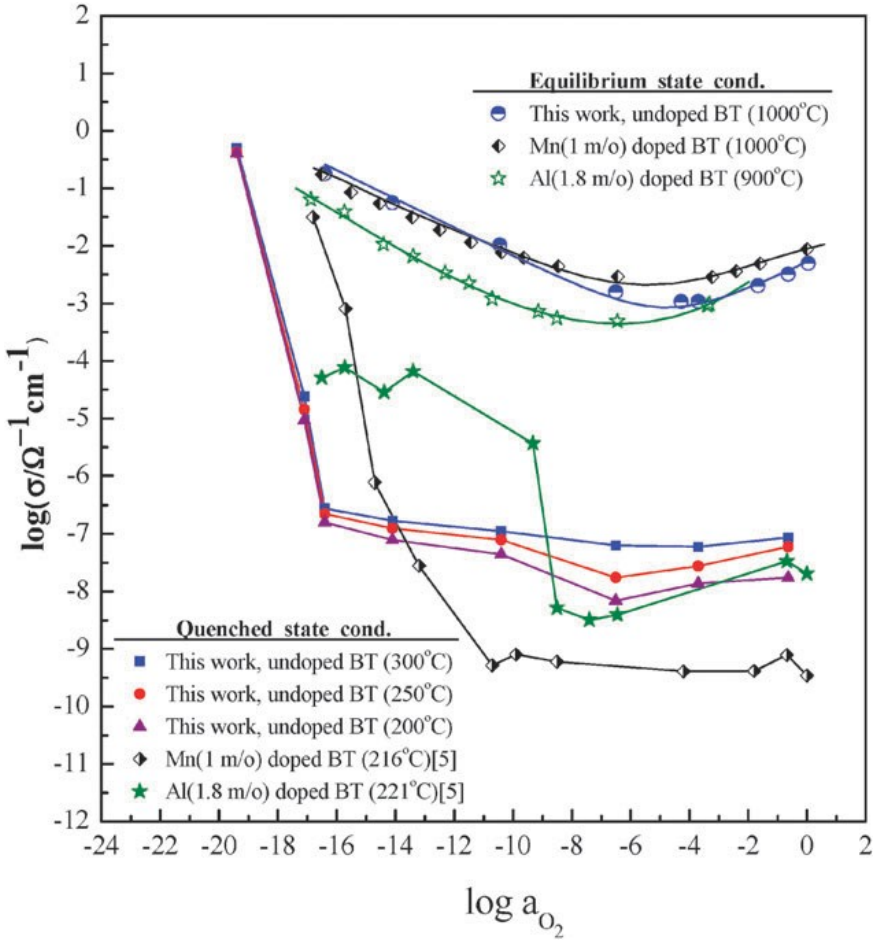


Fig.69. The comparison of conductivities in the quenched state of undoped-$BaTiO_3$, Al(1.8 m/o) doped and Mn(1.0 m/o) doped $BaTiO_3$[114]

6.3. 소결체 제조 및 실험 방법

실험에 사용된 분말은 총 3가지 종류의 undoped-$BaTiO_3$로써 제조 과정에서 Ba/Ti 비가 0.9880, 0.9998, 1.0082가 되도록 고정시킨 것이다. 이후 이 Ba/Ti 비는 XRF(X-ray Fluorescence spectrometer) 기기를 이용하여 다시 한번 재확인하였다(Table.8). 그 결과 제조 과정에서 고정시킨 Ba/Ti 비와 1% 오차 범위 안에서 Ba/Ti 비가 동일함을 확인하였다

이와 같은 분말들을 1330°C에서 10시간 소결하여 소결체를 제조하였다. 소결체의 상대 밀도는 96~98%로 측정되었으며, 입자 크기는 Ba/Ti 비 순서대로 4.9(±1.1), 6.1±1.2), 4.5(±1.1) μm 였다. 이렇게 제조된 소결체들은 저온 절삭기를 이용하여 측정이 용이한 크기로 가공되었다. 저온 동결 상태의 전기 전도도를 측정하기 위한 용도의 시편은 원활한 임피던스 측정을 위해 1.5 mm 두께 정도의 얇은 판형으로 가공하였으며 절연저항 열화 측정을 위한 용도의 시편은 길이 8 mm 정도의 바 형태로 가공하였다. 이와 같은 시편들을 본 연구에서 고안된 급랭 장치(Fig.21)를 사용하여 고온 평형 상태(1000°C)의 특정 산소 분압에서 급랭시켰다.

Powder	XRF results
Ti rich	0.9879
	1.0028
Ba rich	1.0108

Table.8. The confirm of Ba/Ti ratio by XRF

6.4 Ba/Ti 비에 따른 저온 동결 상태의 전기 전도도 및 절연저항 열화 거동 비교

Ba/Ti 비를 달리한 시편들의 측정된 저온 동결 상태의 전기 전도도를 (Fig.70)에 나타내었다. 다른 불순물 없이 단지 Ba/Ti 비만을 달리했음에도 불구하고 S/I 전이에 해당하는 지점이 서로 다름을 알 수 있다. 특히 Ba/Ti>1인 시편의 S/I 전이 지점을 보면 Mn(1.0 m/o) 첨가 경우보다도 더 환원 분위기로 이동해 있음을 알 수 있으며, Ba/Ti<1인 시편의 S/I 전이 지점 역시 Al(1.8 m/o) 첨가 경우보다는 더 환원 분위기로 이동해 있음을 알 수 있었다. 결국 양이온 빈자리 결함 종류에 따라 S/I 전이 지점의 위치가 달라진다는 것이며 이는 양이온 빈자리 결함들도 Al, Mn과 같은

정공 포획 센터로 작용한다는 것을 의미한다. 또한 Ba/Ti>1인 시편의 S/I 전이 지점이 가장 환원 분위기에 위치하는 것으로 보아 $\mathbf{V''''_{Ti}}$ 가 상대적으로 Mn 보다 더 효과적으로 정공을 포획할 수 있으며 $\mathbf{V''_{Ba}}$ 역시 Mn과 비슷한 수준의 정공 포획 센터인 것으로 생각된다. 앞에서 언급한 것처럼 현재 받개 첨가물 중에서는 Mn 보다 더 큰 정공 포획 에너지를 가지는 첨가물이 없다고 했지만, Ba/Ti 비를 조절하여 생성되는 양이온 빈자리 결함들이 이렇게 큰 정공 포획 에너지를 가진다고 하면 절연저항 열화를 억제할 수 있는 새로운 방법을 제시한다고 할 수 있다.

.

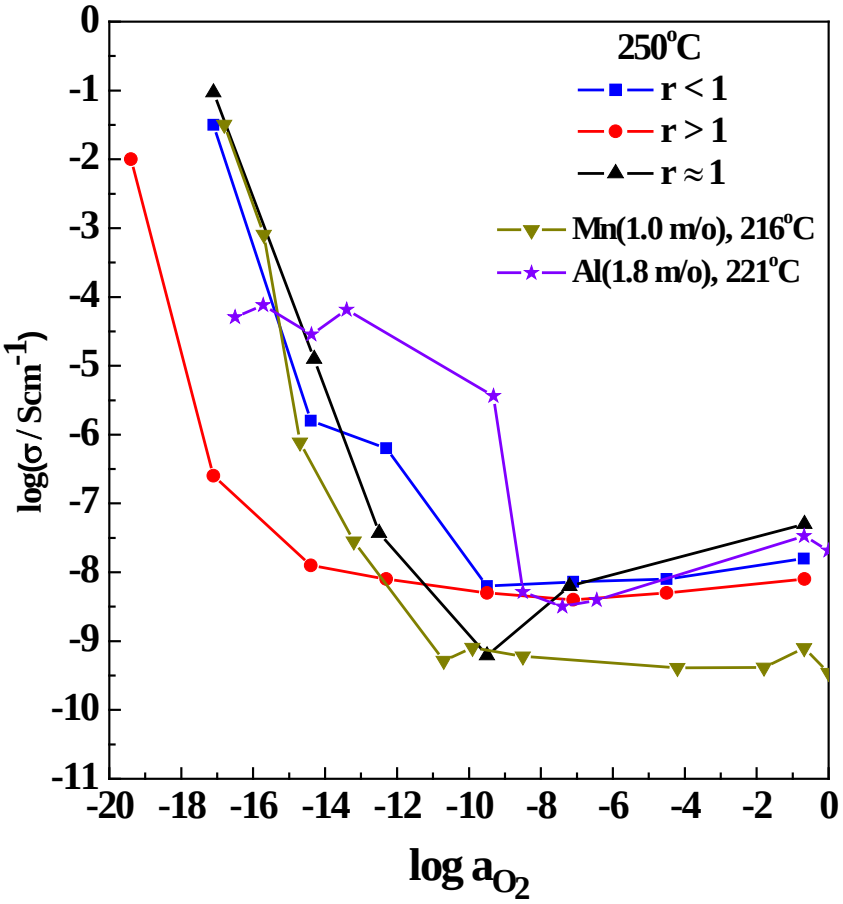


Fig.70. The comparison of conductivities in the quenched state of undoped-$BaTiO_3$ made of different Ba/Ti ratio(250°C) (r=Ba/Ti), Al(1.8 m/o) and Mn(1.0 m/o) doped $BaTiO_3$

양이온 빈자리 결함들이 Mn을 능가하는 정공 포획 센터로 작용할 수 있음을 확인했기 때문에 실제로 절연저항 열화 거동을 억제하는지 여부를 확인해 보았다. 앞선 절연저항 열화 관찰과 동일하게 정전류 조건에서 시편 바대만의 전압 강하를 관찰하였다. 여러 종류 시편의 결과를 비교하기 위해 관찰된 전압 강하를 저항으로 바꾸어 나타낸 후, 각 시편의 초기 저항(R_o)으로 각각을 나누어 비교하였다(Fig.71). 그 결과 $\mathbf{r \approx 1}$ (Ba/Ti=r) 일 때 가장 빠르게 저항이 감소하는 거동을 보였으며, $\mathbf{r > 1}$ 인 경우 Mn 첨가 경우보다도 더 느린 절연저항 열화 거동을 보여주었다. 특히 $\mathbf{r > 1}$ 인 경우 오히려 초기 저항보다 저항이 계속 증가하는 거동을 보여주는데, 이는 Mn 첨가 경우와 유사하게 (−)극 쪽이 전기 전도도 최소 지점으로 접근하는 중이기 때문인 것으로 생각된다. 또한 $\mathbf{r < 1}$ 인 경우에도 Al 첨가 경우보다는 느린 열화 속도를 보여주었다. 이러한 관찰 결과로부터 별다른 받개 첨가물 없이 단순히 Ba/Ti 비만을 조절하는 경우에도 Mn에 준하는, 또는 그 이상의 절연저항 열화 억제 효과를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있으며 이것은 MLCC 유전체 제조 공정을 설계하는 데 있어 중요한 정보가 될 수 있다고 생각된다. 왜냐하면 받개 첨가물을 추가로 넣지 않아도 되기 때문에 MLCC 제조 공정을 간소화시킬 수 있을 뿐 아니라 제조 원가도 감소시킬 수 있을 것으로 생각되기 때문이다.

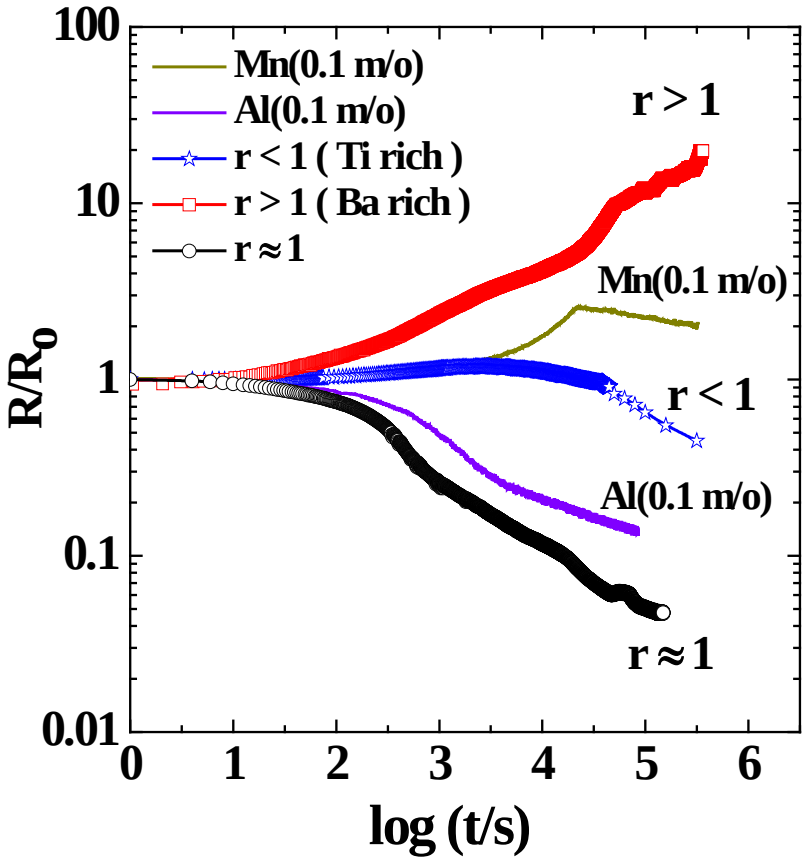


Fig.71. The comparison of degradation behavior of undoped-$BaTiO_3$ made of different Ba/Ti ratio, Al(0.1 m/o), and Mn(0.1 m/o) doped $BaTiO_3$ (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2)

7. 결론 및 요약

본 연구에서는 MLCC 유전체 물질로 사용되는 $BaTiO_3$의 절연저항 열화를 억제하기 위해 절연저항 열화 속도에 영향을 주는 요인들을 분석하였다. 이러한 분석을 위해 진행되었던 실험 과정은 다음과 같다.

(1) 우선 저온 급랭 장치를 새롭게 고안하여 저온 동결 상태의 전기 전도도를 측정함으로써 동결 결함 구조를 실험적으로 확인하였다.

(2) 다음으로 동결 결함 구조에 기반한 결함들의 농도 변화로부터 절연저항 열화 거동을 이론적으로 계산할 수 있는 수치해석 방법을 소개하였다.

(3) 이전 문헌들에 사용된 이단자 정전압법으로 열화 거동을 관찰하는 경우 전극/시편 계면 저항이 관찰 결과에 영향을 줄 수 있음을 지적하고, 이를 실험적으로도 확인하였다. 전극/시편 계면 저항의 영향을 제거하기 위해 시편 내부에 inner-probe를 설치하여 시편 바대만의 저항 변화를 관찰하였으며, 시편 저항이 바뀌어도 항상 동일한 실험 조건을 유지하기 위해 정전압 대신 정전류법을 사용하였다.

(4) 관찰된 시편 바대만의 열화 거동과 계산 결과를 비교하여 계산

결과가 측정 결과의 거동을 잘 재현해내고 있음을 확인하였다. 이후 계산 결과를 통해 절연저항 열화 거동을 분석하였다. 그 결과 n형 반도체 영역의 생성과 성장이 열화 속도를 좌우한다는 것을 알게 되었으며 특히 n형 반도체로 변하는 (−)극 쪽의 산소 빈자리 결함 농도가 $[V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I}$ 이상으로 증가하지 않으며 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 크기가 열화 속도를 결정하는 중요한 요소 중의 하나임을 알게 되었다.

(5) 절연저항 열화 거동을 2단계로 나눈 후, $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 및 J_V 크기 비교로부터 받개 첨가물 종류(Al, Mn) 및 첨가 농도에 따른 열화 속도 차이의 원인을 분석하였다. 본 연구에서 대상으로 삼은 Al, Mn 첨가 경우에는 상대적으로 J_V 크기 차이에 비해 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 크기 차이가 주도적으로 열화 속도를 결정한다는 것을 알게 되었다.

(6) 초기 급랭 지점을 달리한 경우, Fe 첨가 경우, V 첨가 경우에 대해 절연저항 열화 거동을 관찰 비교하고 그 차이의 원인을 $([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})$ 및 J_V 크기 변화로부터 이해할 수 있었으며 따라서 본 연구에서 논의되었던 절연저항 열화 속도론에 대한 내용이 다른 시스템에서도 성립함을 확인하였다.

(7) 이와 같이 절연저항 열화 속도에 영향을 주는 요인들을 확인함으로써 결과적으로 절연저항 열화를 억제할 수 있는 방안을 제시하였다. 받개 첨가물 농도를 증가시키거나 또는 정공 포획

에너지가 큰 받개를 첨가하는 방법으로 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 크기를 크게 하여 절연저항 열화를 억제할 수 있으며, 받개/주개를 동시에 첨가하는 방법을 통해 $\mathbf{J_V}$ 크기를 작게 하여 절연저항 열화를 억제하는 방안을 제시하였다.

(8) 추가적으로 $BaTiO_3$의 양이온 빈자리 결함 종류에 따라 저온 동결 결함 구조가 달라짐을 확인하였고, 양이온 빈자리 결함들도 정공 포획 센터로 작용함을 확인하였다. 특히 Ba/Ti 비만을 조절하는 방법을 통해서도 Mn에 준하는 절연저항 열화 억제 효과를 관찰할 수 있었다.

결과적으로 절연저항 열화 속도를 좌우하는 중요 요인은 $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{o})}$ 및 $\mathbf{J_V}$ 임을 확인하였으며 이 둘의 크기 비교를 통해 열화 속도 차이를 비교할 수 있고, 이 둘의 크기를 제어함으로써 절연저항 열화를 억제할 수 있음을 알게 되었다.

8. 참고 문헌

[1] R. Waser et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1645 (1990)

[2] R. Waser et al., *Mater. Sci. Eng.*, A109, 171 (1989)

[3] R. Waser et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1654 (1990)

[4] T. Baiatu et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1663 (1990)

[5] K. Lehovec and G. A. Shirn, *J. Appl. Phys.*, 33(6), 2036-2044 (1962)

[6] E. Loh, *J. Appl. Phys.*, 53(9), 6229-6235 (1982)

[7] I. Burn, *J. Mater. Sci.*, 14, 2453 (1979)

[8] R. Waser, *J. Am. Ceram. Soc.,* 72, 2234 (1989)

[9] R. Waser and M. Klee, *Integr. Ferroelectr.,* 2, 23 (1992)

[10] M. Vollamn and R. Waser, *J. Am. Ceram. Soc.,* 77, 235 (1994)

[11] M. Vollamn et al., *J. Am. Ceram. Soc.,* 80, 2301 (1997)

[12] M. Vollamn et al., *J. Am. Ceram. Soc.,* 77, 235 (1994)

[13] K. Prume et al., *J. Euro. Ceram. Soc.*, 22, 1285 (2002)

[14]C. Hofer et al., *J. Euro. Ceram. Soc.*, 24, 1473 (2004)

[15] R. Merkle and J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 2297 (2003)

[16] J. Jeong and Y. H. Han, *J. Electroceram.*, 17, 1051 (2006)

[17] D. W. Hahn and Y. H. Han, Ceram. Inter., 34, 1341 (2008)

[18] N. Fujikawa et al., *Proc. IMC*, p.202 (1986)

[19] D. F. K. Hennings, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 21, 1637 (2001)

[20] L. Benguigi, *J. Phys. Chem. Sol.*, 34, 573 (1973)

[21] J. Rodel and G. Tomandl, *J. Mater. Sci.*, 19, 3515-3523 (1984)

[22] W. A. Schulze et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 63(1-2), 83-87 (1980)

[23] H. Y. Lee el al., *IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.*, CHMT-7, 443 (1984)

[24] L. C. Burton, *IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.*, CHMT-8, 517 (1985)

[25] H. Y. Lee and L. C. Burton, *IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.*, CHMT-9, 469 (1986)

[26] R. Munikoti and P. Dhar, *IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.*, CHMT−11, 346 (1988)

[27] G. E. Pike and C. H. Seager, *J. Appl. Phys.*, 50, 3414 (1979)

[28] H. Ikushima and S. Hayakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 6, 454 (1967)

[29] Y. Watanabe et al., *Appl. Phys. Lett.*, 72, 2415 (1998)

[30] S. Sato et al., *J. Euro. Ceram. Soc.*, 19, 1061 (1999)

[31] T. Tsurumi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 4989 (2005)

[32] G. Y. Yang et al., *J. Appl. Phys.*, 96(12), 7492 (2004)

[33] G. Y. Yang et al., *J. Appl. Phys.*, 96(12), 7500 (2004)

[34] A. V. Polotai et al., *J. Electrocerem*, 23, 6 (2009)

[35] A. D. Milliken et al., Appl. Phys. Lett., 90, 112910 (2007)

[36] M. M. Samantaray et al., *J. Am. Ceram. Soc.,* 95, 257 (2012)

[37] M. M. Samantaray et al., *J. Am. Ceram. Soc.,* 95, 264 (2012)

[38] C. A. Randall et al., *J. Appl. Phys.*, 113, 014101 (2013)

[39] S. -H. Yoon et al., *J. Appl. Phys.,* 108, 064101 (2010)

[40] S. -H. Yoon et al., *J. Mater. Res.,* 25, 2135 (2010)

[41] S. -H. Yoon et al., *J. Mater. Res.,* 28, 1078 (2013)

[42] S. B. Desu and I. K. Yoo, *Electrochem. Soc. Lett.*, 140(9), L133-135 (1993)

[43] J. M. Herbert, *Trans. Br. Ceram. Soc.,* 62(8), 645 (1963)

[44] M. Yonezawa et al., *Proc. First Meet. Ferroelectric Materials and Their Application*, p.297 (1977)

[45] K. Tsuzuku and M. Fujimoto, *J. Am. Ceram. Soc.,* 76, 1451 (1994)

[46] J. Daniels, *Philips Res. Repts.*, 31, 516 (1976)

[47] S. Sumita et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2739 (1991)

[48] H. Saito et al., *Jpn. J. Appl. Phys.,* 30, 2307 (1991)

[49] H. Shizuno et al., *J. Appl. Phys.,* 32, 4380 (1993)

[50] Y. Sakabe et al., *J. Appl. Phys.,* 41, 5668 (2002)

[51] T. Murakami et al., *J. Am. Ceram. Soc.,* 56, 294 (1973)

[52] T. I. Prokopowicz and A. R. Vaskas, *Final Report*, ECOM-90705-F, NTIS AD-864068, pp.175 (1969)

[53] F. A. Kröger and H. J. Vink, *Solid State Physics*, ed. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, Inc., New York, vol.3, pp.307−435 (1956)

[54] S. M. Sze and K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, Chap.4 (2007)

[55] A. M. Holladay, NASA Conference Publication 2186, Capacitor Techniques, Application and Reliability, Feb. 24−25, 27 (1981)

[56] D. A. Payne, Proceedings of the 1967 International Reliability Physics Symposium, 257 (1967)

[57] W. J. Minford et al., American Ceramic Society Annual Meeting, Cincinnati, Ohio (1979)

[58] K. Morita et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 6957 (2002)

[59] W. L. Warren et al., *Integr. Ferroelectr.*, 18, 49 (1997)

[60] W. Liu and C. A. Randall, *J. Am. Ceram. Soc.,* 91(10), 3245 (2008)

[61] W. Liu and C. A. Randall, *J. Am. Ceram. Soc.,* 91(10), 3251 (2008)

[62] M. Grossmann et al., *Integr. Ferroelectr.,* 22, 83 (1998)

[63] S. Rodewald et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(8), 1969 (2000)

[64] S. Takeoka et al., *Ferroelectrics*, 356, 78 (2007)

[65] C .C. Lin et al., *J. Alloy. Comp.,* 485, 653 (2009)

[66] J. Kim et al.,*Curr. Apply. Phys.* , 10(5), 1297 (2010)

[67] H. -I. Yoo et al., *J. Appl. Phys.,* 102(9), 093701 (2007)

[68] H. W. Lee et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 92(12), 3037 (2009)

[69] H. Chazono and H. Kishi, Jpn, *J, Appl, Phys.*, 40, 5624 (2001)

[70] Y. Yamamatsu, *J. Power. Sources*, 60, 199 (1996)

[71] W. Hofman et al., *Thin Solid films*, 305, 66 (1997)

[72] W. D. Kingery et al., *Introduction to Ceramics,* 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, Chap. 4, (1976)

[73] G. H. Jonker, *Solid-State Electronics*, 7, 895 (1964)

[74] F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, 2nd ed., North-Holland Inc., Amsterdam, vol.2, pp.937 (1974)

[75] L. Heyne, Solid State Electrolytes, ed. S. Geller, Springer -Verlag Inc., Berlin, pp.199-202 (1977)

[76] R. Waser, *J. Am. Ceram. Soc.,* 74, 1934 (1991)

[77] D. M. Smith, The Defect Chemistry of Metal Oxides, Oxford Univ. Press, Inc., New York, Chap. 14 (2000)

[78] K. Sasaki and J. Maier, *J. Appl. Phys.,* 86, 5422 (1999)

[79] K. Sasaki and J. Maier, *J. Appl. Phys.,* 86, 5434 (1999)

[80] C. -R. Song and H. -I. Yoo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 773 (2000)

[81] H. -I. Yoo and K. D. Becker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 2068 (2005)

[82] J. -Y. Kim et al., *J. Electroceram.*, 1, 25 (1997)

[83] H.-J. Hagemann and D. Hennings, *J. Am. Ceram. Soc.,* 64, 590 (1981)

[84] D. -K. Lee et al., *Solid States Ionics*, 154-155, 189 (2002)

[85] H. -I. Yoo et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 3115 (2009)

[86] R. Waser and R. Hagenbeck, *Acta. Mater.,* 48, 797 (2000)

[87] B. C. Tofield, *J. Solid. State. Chem.*, 10, 183 (1974)

[88] E. A. Guggenheim, *J. Phys. Chem.,* 33, 842 (1929)

[89] H. Rickert, *Electrochemistry of Solids*, Springer-Verlag, Berlin, Chap. 6 (1982)

[90] T. Jacobsen and M. Mogensen, *ECS Trans.*, 13, 259 (2008)

[91] I. Riess, *Solid States Ionics,* 95, 327 (1997)

[92] R. Meyer et al., *Appl. Phys. Lett.*, 86,112904 (2005)

[93] D. B. Strukov et al., *Small*, 5, 1058 (2009)

[94] A. Leshem et al., *Nanotechnology*, 22, 254024 (2011)

[95] P. Debye and E. Hückel, *Physikalische Zeitschrift,* 24, 185 (1923)

[96] Y. Aoki et al., *Nat. Commun.*, 5, 3473 (2014)

[97] J. R. Macdonald and W. B. Johnson, Impedance Spectroscopy, ed. E. Barsoukov and J. R. Macdonald, John Wiley & Sons, New Jersey, Chap.1 (2005)

[98] M. E. Orazem and B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, New Jersey (2008)

[99] H. -I. Yoo et al., *J. Electroceram.*, 8, 5 (2002)

[100] N. Maso et al., *J. Mater. Chem.*, 16, 1626 (2006)

[101] B. A. Wechsler and M. B. Klein, *J. Opt. Soc. Am. B.*, 5,

1711 (1988)

[102] I. Denk et al., *J. Am. Ceram. Soc.,* 78, 3265 (1995)

[103] K. Masumiya et al., Japan Patent 3934352 (2007)

[104] H. Natsui et al*., Jpn. J. Appl. Phys*., 51, 09LC09 (2009)

[105] W. Cai et al., *Ceram. Inter*., 37, 3643 (2011)

[106] H. -I. Yoo and J. -H. Hwang, *J. Phys. Chem. Solids*., 53, 973 (1992)

[107] N. H. Chan et al., *J. Am. Ceram. Soc.,* 65, 167 (1982)

[108] H. -I. Yoo et al., *J. Electroceram*., 10, 215 (2003)

[109] D. M. Smith, *J. Electroceram*., 9, 179 (2002)

[110] Y. -Y. Yeoh et al., *Phys. Chem. Chem. Phys*., 14, 1642 (2014)

[111] N. G. Eror and D. M. Smyth, J. Solid State Chem., 24, 235 (1978)

[112] N. -H. Chan and D. M. Smyth, *J. Electrochem. Soc*., 123(10) ,1584 (1976)

[113] H. -I. Yoo, *J. Euro. Ceram. Soc*., 24, 1259 (2004)

[114] K. D. Becker et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.,* 11, 3082 (2009)

Appendix – Raw data

A. Equilibrium electrical conductivity and thermoelectric power of V−doped $BaTiO_3$

A.1 V(0.1 m/o) doped

<u>1100℃</u>

$\log a_{O_2}$	$\log(\sigma / Scm^{-1})$	STD	θ / mVK^{-1}	STD
−0.68	−1.53	0.03	−0.75	0.04
−2.09	−1.69	0.03	−0.77	0.05
−3.69	−1.83	0.03	−0.41	0.03
−7.73	−1.74	0.03	0.52	0.04
−10.20	−1.36	0.03	0.68	0.03
−11.21	−1.13	0.04	0.66	0.04
−12.47	−0.81	0.04	0.60	0.03
−13.49	−0.58	0.04	0.55	0.04
−14.09	−0.42	0.04	0.50	0.03
−14.78	−0.24	0.05	0.46	0.02

1000℃

$\log a_{O_2}$	$\log(\sigma / Scm^{-1})$	STD	θ / mVK^{-1}	STD
−0.68	−1.74	0.03	−0.65	0.04
−1.69	−1.91	0.05	−0.67	0.05
−2.05	−1.95	0.03	−	−
−4.42	−2.26	0.03	−0.41	0.03
−4.98	−2.32	0.03	−	−
−8.13	−2.33	0.03	0.43	0.04
−9.46	−2.17	0.03	0.62	0.04
−11.65	−1.78	0.03	0.60	0.03
−12.78	−1.58	0.04	0.55	0.03
−14.04	−1.22	0.03	0.50	0.03
−14.52	−1.11	0.04	0.48	0.01
−15.21	−0.93	0.04	0.46	0.02
−15.95	−0.78	0.08	0.40	0.05

900ºC

$\log a_{O_2}$	$\log(\sigma / Scm^{-1})$	STD	θ / mVK^{-1}	STD
−0.68	−1.94	0.03	−0.68	0.01
−1.68	−2.07	0.03	−0.72	0.02
−2.30	−2.15	0.03	−0.76	0.04
−3.37	−2.31	0.03	−0.70	0.01
−5.38	−2.60	0.04	−	−
−7.09	−2.86	0.04	−	−
−9.08	−2.90	0.03	0.26	0.01
−10.04	−2.82	0.03	0.40	0.01
−12.49	−2.49	0.03	0.58	0.02
−13.32	−2.29	0.03	0.60	0.02
−14.28	−2.08	0.03	0.61	0.01
−15.37	−1.83	0.02	0.58	0.02
−16.13	−1.67	0.03	0.55	0.01

A.2 V(0.3 m/o) doped

<u>1100℃</u>

$\log a_{O_2}$	$\log(\sigma / Scm^{-1})$	STD	θ / mVK^{-1}	STD
−0.67	−1.79	0.03	−0.51	0.01
−2.32	−1.97	0.03	−0.50	0.01
−4.21	−2.14	0.03	−0.21	0.02
−7.09	−1.90	0.03	−	−
−9.55	−1.53	0.04	0.76	0.02
−10.63	−1.26	0.04	0.81	0.03
−12.69	−0.78	0.04	0.74	0.01
−13.82	−0.48	0.04	0.65	0.01
−14.9	−0.24	0.05	0.55	0.01

1000℃

$\log a_{O_2}$	$\log(\sigma / Scm^{-1})$	STD	θ / mVK^{-1}	STD
−0.68	−2.09	0.03	−0.45	0.04
−1.72	−2.21	0.03	−0.47	0.05
−2.34	−2.31	0.03	−0.40	0.03
−4.12	−2.53	0.03	−0.26	0.01
−6.30	−2.55	0.05	−	−
−9.13	−2.25	0.03	0.70	0.01
−10.16	−2.07	0.03	0.78	0.01
−11.55	−1.79	0.03	0.76	0.03
−12.58	−1.59	0.03	0.66	0.04
−14.04	−1.23	0.03	0.60	0.03
−14.32	−1.15	0.04	0.59	0.04
−15.11	−0.98	0.04	0.54	0.03
−16.01	−0.76	0.03	0.46	0.02

900ºC

$\log a_{O_2}$	$\log(\sigma / Scm^{-1})$	STD	θ / mVK^{-1}	STD
−0.68	−2.47	0.03	−0.44	0.01
−2.32	−2.64	0.03	−0.51	0.01
−4.22	−2.89	0.03	−0.35	0.02
−7.09	−3.11	0.03	−	−
−9.54	−3.07	0.02	0.53	0.01
−10.63	−2.95	0.03	0.65	0.02
−12.69	−2.44	0.03	0.77	0.01
−13.82	−2.20	0.03	0.76	0.01
−15.38	−1.82	0.03	0.66	0.01
−16.02	−1.69	0.03	0.61	0.01

A.3 V(1.0 m/o) doped

<u>1100℃</u>

$\log a_{O_2}$	$\log(\sigma / Scm^{-1})$	STD	θ / mVK^{-1}	STD
−0.68	−2.11	0.03	−0.30	0.01
−2.09	−2.31	0.04	−0.32	0.05
−3.57	−2.39	0.04	−0.15	0.01
−7.76	−1.89	0.04	0.82	0.03
−10.12	−1.42	0.04	0.92	0.01
−11.12	−1.21	0.04	0.96	0.05
−12.55	−0.86	0.04	0.96	0.04
−13.54	−0.60	0.04	0.85	0.04
−14.12	−0.45	0.04	0.78	0.04
−14.80	−0.24	0.04	0.62	0.03

1000℃

$\log a_{O_2}$	$\log(\sigma / Scm^{-1})$	STD	θ / mVK^{-1}	STD
−0.68	−2.44	0.04	−0.28	0.04
−1.68	−2.58	0.03	−0.24	0.05
−2.05	−2.64	0.04	−0.23	0.03
−4.36	−2.81	0.04	−0.15	0.03
−4.99	−2.85	0.04	−	−
−8.16	−2.50	0.04	0.82	0.01
−9.42	−2.21	0.04	0.96	0.05
−11.59	−1.75	0.04	0.95	0.04
−12.80	−1.50	0.04	0.85	0.04
−14.04	−1.20	0.04	0.78	0.04
−14.52	−1.12	0.04	0.69	0.01
−15.28	−0.94	0.04	0.62	0.03
−15.93	−0.78	0.04	0.52	0.01

900ºC

$\log a_{O_2}$	$\log(\sigma / Scm^{-1})$	STD	θ / mVK^{-1}	STD
−0.67	−2.88	0.03	−0.22	0.02
−1.68	−2.97	0.03	−0.23	0.02
−2.31	−3.07	0.03	−0.24	0.04
−3.33	−3.18	0.03	−0.22	0.03
−4.20	−3.25	0.03	−0.20	0.03
−6.07	−3.42	0.02	−	−
−6.92	−3.42	0.02	0.26	0.03
−8.86	−3.28	0.02	0.40	0.04
−9.72	−3.12	0.02	0.68	0.02
−10.53	−2.97	0.01	0.80	0.02
−12.24	−2.53	0.01	0.97	0.01
−13.66	−2.30	0.01	0.95	0.01
−14.35	−2.10	0.01	0.93	0.01
−15.41	−1.91	0.01	0.78	0.01
−16.02	−1.63	0.01	0.68	0.01

Abstract

Barium titanate ($BaTiO_3$), because of its exceptionally high dielectric constant, has been used extensively as the ceramic layer material in Multi-layer ceramic capacitors (MLCCs). MLCCs are essential passive components in the circuitry of electronic products because of their properties of high capacitance, small size, high reliability and excellent high-frequency characteristics. However, with miniaturization and demand toward high capacity of MLCCs the decreasing reliability of MLCC due to the insulation resistance (IR) degradation of $BaTiO_3$ is becoming a major problem. Basically, IR degradation is understood as a phenomenon that is caused by electromigration of oxygen vacancies which are generated at high temperature through processes such as sintering or re-oxidation. Although several models for explaining the mechanism of IR degradation have been proposed, it is still difficult to explain the origin of the different IR degradation behavior according to the dopant type or doping level. Therefore, in this study IR degradation process will be understood and quantitatively predicted in viewpoint of defect chemistry. Finally, a method to prevent IR degradation will be suggested.

First, it is necessary to calculate the frozen-in defect structure in quenched state and confirm experimentally, because the frozen-in defects in quenched state are one of the important origins of IR degradation. By many researchers, methods to calculate the frozen-in defect structure in quenched state have been proposed. However, the frozen-in defect structure has not yet been experimentally confirmed. In this study, a new quenching equipment is invented and the conductivities of quenched specimens (Al (1.8 m/o), Mn (1.0 m/o)) were measured by using impedance spectroscopy in the quenched oxygen activity range of $-18 < \log a_{O_2} \leq 0$ and temperature range of 24~221°C. By comparing the calculated and measured results, the frozen-in defect structure was confirmed. Based on the frozen-in defect structure, a numerical calculation method to predict IR degradation behavior was proposed. The IR degradation behavior of bulk part was observed by using inner-probes, to remove the electrode interface effect. The observation of IR degradation was performed under galvanostatic condition (250°C, i_o=0.94 μA/cm^2) in Al (0.1, 0.3, 1.0 m/o) and Mn (0.1, 0.3, 1.0 m/o) doped cases. By comparing the observed and calculated results, the degradation process with respect to position and time was investigated. The oxygen vacancy concentration at semiconductor-to-insulator (S/I)

transition point was found to be the governing factor of degradation kinetics. IR degradation progressed when the initial oxygen vacancy concentration reached the concentration corresponding to the S/I transition point. Therefore, the degradation kinetics was slower with higher oxygen vacancy concentration at the S/I transition point compared to the initial concentration. This is believed to be the origin of different degradation kinetics according to acceptor type or doping level.

As a result, we can propose the best way to suppress IR degradation if the frozen-in defect structure is given. By controlling $\mathbf{([V_O^{\bullet\bullet}]^{S/I} - [V_O^{\bullet\bullet}]^{0})}$ and $\mathbf{J_V}$, IR degradation can be suppressed effectively.

Keywords : $BaTiO_3$ dielectric, IR degradation, the frozen-in defect structure, electromigration of oxygen vacancy, semiconductor-to-insulator transition

Thesis

1. Hyung-Soon Kwon, "Insulation Resistance Degradation in Bulk Dielectric BaTiO3," Ph.D. Thesis, Seoul National University, Korea, 2012

Publications

1. H. -I. Yoo, T. -S. Oh, H. -S. Kwon, D. -K. Shin, and J. -S. Lee, "Electrical conductivity-defect structure correlation of variable-valence and fixed-valence acceptor-doped $BaTiO_3$ in quenched state," Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 3115 (2009)

2. K. -D. Becker, M. Schrader, H. -S. Kwon, and H. -I. Yoo, "Electrical and optical characterization of undoped-$BaTiO_3$ in the quenched state," Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 3082 (2009)

3. H. -S. Kwon, H. -I. Yoo, C. -H. Kim, and K. -H. Hur, "Semiconductor-to-insulator transition of undoped-$BaTiO_3$ in the quenched state," J. Appl. Phys., 107, 083702 (2010)

4. Y. -U. Park, D. -H. Seo, H. -S. Kwon, B. Kim, H. Kim, I. Kim, H. -I. Yoo, and K. Kang, "A new high energy cathode for a Na-ion battery with ultrahigh stability," J. Am. Chem. Soc., 135, 13870 (2013)

5. J. Kim, H. Kim, K. -Y. Park, Y. -U. Park, S. Lee, H. -S. Kwon, H. -I. Yoo, and K. Kang, "Alluaudite LiMnPO4: A new Mn-based positive electrode for Li rechargeable batteries," J. Mater. Chem. A, 2, 8632 (2014)

6. Y. S. Lim, H. -S. Kwon, J. Jeong, J. Y. Kim, H. Kim, M. J. Ko, U. Jeong, and D. -K. Lee, "Colloidal solution-processed CulnSe2 solar cells with significantly improved efficiency up to 9% by morphological improvement," ACS Appl. Mater. Interfaces. , 6, 259 (2014)

7. T. Lee, D. -Y. Cho, H. -S. Kwon, and H. -I. Yoo, "Isothermal transport properties and majority-type defects of $BaCo_{0.7}Fe_{0.22}Nb_{0.08}O_{3-\delta}$," Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 2598 (2015)

Contributed presentations

I. Domestic Conferences and Meetings

1. H. –S. Kwon, D. –K. Shin, J. –S. Lee, and H. –I. Yoo, "Bulk conductivity of $BaTiO_3$ in quenched state," Spring meeting of Korean Ceramic Society in 2008, Apr. 24–26, 2008, Seoul, Korea

2. H. –S. Kwon and H. –I. Yoo, "Insulation Resistance degradation of $BaTiO_3$ under D.C bias," Fall meeting of Korean Ceramic Society in 2008, Oct. 24–25, 2008, Suwon, Korea

3. H. –S. Kwon and H. –I. Yoo, "Semiconductor–insulator transition of undoped–$BaTiO_3$ in quenched state," Fall meeting of Korean Ceramic Society in 2009, Oct, 19–20, 2009, Daejeon, Korea

II. International Conferences and Meetings

1. H. –S. Kwon and H. –I. Yoo, "Bulk conductivity and defect

chemistry of Mn-doped $BaTiO_3$ in the quenched state," 4th International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, Nov. 1-3, 2007

2. H. -S. Kwon, C. -H. Kim, and H. -I. Yoo, "Semiconductor-insulator transition of undoped-$BaTiO_3$," 6th International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, Nov. 4-6, 2009

3. H. -S. Kwon, "Insulation resistance degradation of under D.C bias," 8th International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, Nov. 9-11, 2011

4. H. -S. Kwon, "Vanadium doping effect on the reliability of $BaTiO_3$," 10th International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, Nov. 5-7, 2013