

반도성 BaTiO₃ 소결체 입계의 전위장벽 및 입계저항 특성

논문
12-3-5

Electrical Potential Barrier and Resistive Characteristics of the Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics

강민석*, 허 현*, 조남희*

(M. S. Kang*, H. Heo*, N.-H. Cho*)

Abstract

We investigated the effect of Mn addition as well as cooling rate on the electrical characteristics of grain boundaries in semiconducting BaTiO₃ ceramics. Complex impedance analysis and C-V measurement were applied to measure the resistance and electrical potential barrier of the grain boundaries in a temperature range from room temperature to Curie temperature. Depending on the Mn addition and cooling rate, the resistance and electrical potential barrier ranged from 25 Ω to 9 M Ω and from 0.03 eV to 1.84 eV, respectively. On the other hand, the grain resistance and donor concentration of the ceramics were not influenced by the parameters. Relationships of the boundary electrical structure with the Mn presence and the boundary resistance were discussed.

Key Words(중요용어) : BaTiO₃(티탄산 바륨), Semiconducting(반도성), Boundary Potential Barrier(입계 전위 장벽), Impedance(임피던스)

1. 서 론

특정한 원소를 소량 첨가하거나 환원성 분위기하에서 소결하여 제조된 BaTiO₃ 소결체는 반도성을 띠며 독특한 온도-저항 또는 전압-전류 특성을 나타낸다. 특히 큐리온도(T_c) 부근에서 온도증가에 따라 저항이 급격히 증가하는 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity)특성^{1, 2)}은 열센서, 히터등 많은 분야에 응용되고 있다^{3, 4)}. 강유전체 소결체가 갖는 이와같은 물성은 BL 콘덴서 특성처럼 입계존재와 상관하여 나타나는 것으로 알려져있다^{5, 6)}. 입계에서는 입자가 갖는 결정 격자의 연속성이 소멸되며, 따라서 입자 내의 벌크 영역과는 다른 열역학적 조건이 생성된다. 특히, 입자의 격자결합과 용질들 사이의 정전기적, 탄성적, 전기적 쌍극자 등의 상호작용에 의해서 입계의

화학상태가 결정되어진다. 입계 주위에서의 전자밴드구조는 입자 내에서의 밴드갭에서는 존재할 수 없는 전자에너지 준위가 나타나며, 이동성 전하운반자의 포획에 의해 공간전하 영역 및 입계 과잉전하들이 나타난다. 또한, 응용에 관련된 제조공정 조건에서 소결체 시편은 열처리 변수에 따른 평형 또는 비평형 상태에 놓이게 됨이 보고되어 있다⁷⁻⁹⁾. 결과적으로 입계 및 입계주위에서 나타나는 전하분포 또는 화학조성의 분포가 소결체의 전기적 특성을 결정짓는 중요한 역할을 하며, 이는 조성 및 공정변수에 의해 매우 민감하게 영향을 받게 되고, 또한 제어될 수 있으리라 여겨진다.

반도성 BaTiO₃ 소결체의 미세구조 및 입계의 전기적 특성은 소결온도, 소결분위기, 냉각속도 및 첨가물 등의 변수에 의해 영향을 받으며, 특히 이들 변수에 따른 입계의 특성변화를 이해하는 것은 이 물질의 응용에 매우 중요하게 여겨진다. 본 연구에서는 이들 공정변수 가운데 첨가물과 냉각속도를 변화시켜 이들이 반도성 BaTiO₃ 소결체의 입계 전위장벽 및 저항특성에 미치는 영향을 정량적으로 고찰하였다. 특히, 시편이 강유전체로 존재하는 상온과 큐리온도 사이의 범위에서 입계 및 입자의 전

* : 인하대학교 공대 무기재료공학과
(인천광역시 남구 용현동 253, Fax : 032-874-3382 E-mail : nhcho@dragon.inha.ac.kr)
1998년 9월 9일 접수, 1999년 3월 3일 심사완료

기적 특성을 조사하였으며, 이들 변수들이 강유전체 입계에서 분극(polarization)에 의한 전기적 증성화 여부에 미치는 영향을 검토하였다.

Mn을 첨가한 시편과 첨가하지 않은 두 가지 조성의 반도성 BaTiO₃ 소결체를 소결온도인 1330℃로부터 800℃까지 세 유형의 냉각속도(12℃/hr, 60℃/hr, 240℃/hr)를 이용하여 제조하였으며, 각각의 시료에 대해 미세구조 분석, 표면화학 분석 및 전기적 특성 측정을 행하였다. 상온으로부터 240℃까지의 범위에서, 이들 공정변수들에 따른 소결체의 저항크기를 조사하였으며, 특히 상온과 큐리온도 사이의 범위에서 복소 임피던스 분석과 C(정전용량)-V(바이어스전압) 특성 측정을 이용하여 입계 및 입자저항과 입계 전위장벽 높이를 정량적으로 조사하였다. 표면 화학분석을 통하여 Mn 첨가물의 분포를 조사하였으며 이들 결과와 입계저항과의 상관관계를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

본 실험에 사용된 분말은 일본 고순도 화학연구소와 미국 Aldrich사의 순도 99.9%의 고순도 분말을 사용하였다. 시편의 조성은 아래와 같이 두 유형을 사용하였으며, 본 논문에서는 이들 각각의 조성을 갖는 시편을 조성 A 시편, 조성 B 시편으로 표시하였다.

조성 A : 1 mol% Ba(Ti_{0.9962}Nb_{0.0038})O₃ + 0.005 mol% SiO₂

조성 B : 1 mol% Ba(Ti_{0.9962}Nb_{0.0038})O₃ + 0.005 mol% SiO₂ + 0.001mol% MnO

출발원료로 위의 두 유형의 조성을 준비하였으며, 에탄올과 지르코니아 불을 사용하여 24시간동안 습식혼합한 후, 건조 오븐에서 20시간 동안 건조하였다. 1100℃에서 2시간 동안 하소한 후, 이들을 재분쇄하고 1,000 kg/cm²의 성형압력으로 1축 가압하여 직경 10 mm, 두께 2 mm의 디스크 형태로 성형하였다. 성형된 두가지 조성의 시편들은 Fig. 1에서 보이듯이 1330℃까지 240℃/hr로 승온되었고, 1330℃에서 4시간동안 공기분위기에서 소결한 후 각각 12℃/hr, 60℃/hr와 240℃/hr의 냉각속도로 800℃까지 냉각되었다. 그 후 상온까지 240℃/hr로 냉각되었다. 소결된 각각의 시편을 두께가 1 mm가 되도록 사포로 연마하였으며, 일본 고

순도화학연구소사의 순도 99.99%의 Ga-In(75.5 : 24.5 wt%) 페이스트를 전극으로 이용하였다.

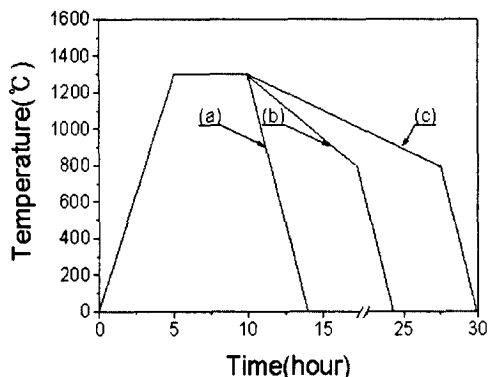


그림 1. 시편 제조시 열처리과정. 시편들이 공기중 1330℃에서 4시간 동안 유지된후 (a) 240℃/hr, (b) 60℃/hr, (c) 12℃/hr의 냉각 속도를 이용하여 각각 제조됨.

Fig. 1. Process of the sintering. The samples were sintered at 1330℃ for 4hrs in air. Three different cooling rates were applied : (a) 240℃/hr, (b) 60℃/hr, (c) 12℃/hr.

2.2. 전기적 특성 측정

온도-저항 특성 측정은 Keithley 617 Electrometer를 이용하여 상온에서 240℃까지 10℃ 온도 간격으로 측정하였다. 복소 임피던스와 C-V 특성 측정은 HP LF 4192A Impedance Analyzer를 이용하여 행하였다. 복소 임피던스 분석을 통해 입계저항과 입자저항을 구별하였으며, 이들 값은 컴퓨터 프로그램(Boukamp사의 Equivalent Circuit)¹⁰⁾을 이용한 전산 모사를 통해서 구하였다. 복소 임피던스의 측정은 직류 바이어스 전압을 가하지 않은 상태에서 진폭 0.1 V와 주파수 5 Hz - 13 MHz 교류를 이용하여 수행하였다. C-V 특성 측정은 진폭 0.1 V와 주파수 100 kHz의 교류를 이용하여 수행하였으며, 이때 0 V로부터 10 V까지의 바이어스 전압 범위에서 0.5 V 간격으로 측정하였다.

2.3. 미세구조 및 화학분석

주사전자현미경(Hitachi, X-650)을 이용하여

시편의 입자크기와 표면상태를 관찰하였다. 시편을 준비할 때, 표면을 #100, #400, #800, 그리고 #1200 연마지로 순서대로 연마후, 1 μm Al₂O₃ 페이스트를 이용하여 최종 연마하였으며, 이러한 연마후 불산용액(10%)을 이용하여 에칭하였다. 입자크기는 선분할법¹¹⁾을 사용하여 구하였다. SIMS(secondary ion mass spectroscopy, Perkin-Elmer PHI-7200 TOF-SIMS/SALI)를 이용하여 Mn 첨가물의 분포를 조사하였으며, SIMS 분석에 사용된 이온은 8 keV 운동에너지를 갖는 Cs⁺이며, 반사입자의 점철 산란각은 170°이었다.

3. 결과 및 고찰

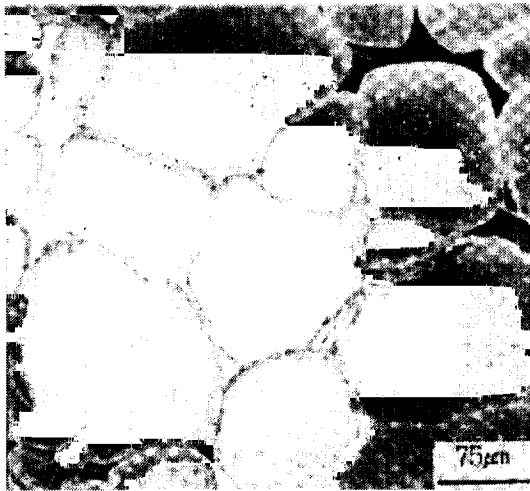
3.1. 소결체의 미세구조 및 전기전도도

Fig. 2는 1330℃에서 소결한 후 60℃/hr로 냉각한 시편의 SEM 사진이다. 조성 A와 B 시편의 평균 입자크기는 각각 110 μm, 35 μm 정도이며, 냉각속도의 차이에 따른 입자크기의 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 Mn을 첨가함에 의해 입자크기가 감소함을 알 수 있다. 이는, 본 논문의 3.3절에 언급하였듯이, Mn 첨가물이 입계 부근으로 확산되어 소결시 입계 이동도를 저하시키며 결과적으로 입자 성장을 방해하는 역할을 하기 때문으로 여겨진다.

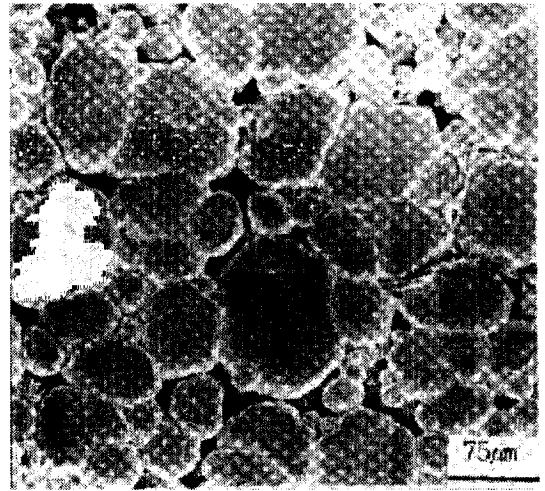
Fig. 3은 1330℃에서 4 시간 동안 유지한 후 각

각 12℃/hr, 60℃/hr, 240℃/hr의 냉각속도로 냉각하여 제조된 시편들의 온도-저항 특성이다. 조성 A 시편의 경우, 냉각속도가 12℃/hr로부터 240℃/hr로 증가시, 상온저항은 약 100배 정도 감소하였고, 최대저항은 10⁷ Ωcm로부터 3×10⁴ Ωcm로 330배 정도 감소하였다. 저항의 최대 증가폭(ρ_{max}/ρ_{min})은 냉각속도에 관계없이 약 10³배 정도로 거의 일정하게 나타났다. 조성 B 시편의 경우, 냉각속도가 12℃/hr로부터 240℃/hr로 증가시, 상온저항은 약 10⁶배 정도 감소하였으며, 최대저항은 10¹¹ Ωcm로부터 3×10⁸ Ωcm로 약 10³배 정도 감소하였다. 저항의 최대 증가폭은 냉각속도가 12℃/hr와 240℃/hr일 경우 각각 10²에서 2×10⁵ 정도로서 약 10³배 정도 차이가 발생하였다.

상온과 큐리온도 사이의 범위에서, 시편 제조시의 냉각속도와 Mn 첨가 여부에 따라서 각 시편의 저항변화의 양태가 서로 다르게 관찰되었다. 이러한 현상을 일으키는 두 가지 요인으로 첫째는, 입계 존재에 따른 영향을 들 수 있겠다. 냉각속도가 낮아질수록 첨가된 Mn이 입자로부터 입계로의 편석이 충분히 일어나고, 급냉시와 비교하여 입계에 보다 높은 밀도의 받게층(acceptor level)이 형성될 수 있다^{12, 13)}. 따라서 이들 입계는 전하이동을 방해하는 장벽역할을 하게 된다. 한편 조성 B시편은 조성 A 시편에 비해 입자가 작다. 이와 같은 입자 크기의 감소는 소결체 내에서 전체 입계면 적의 증



(a)



(b)

그림 2. (a) 조성 A와 (b) 조성 B 시편의 SEM 사진.

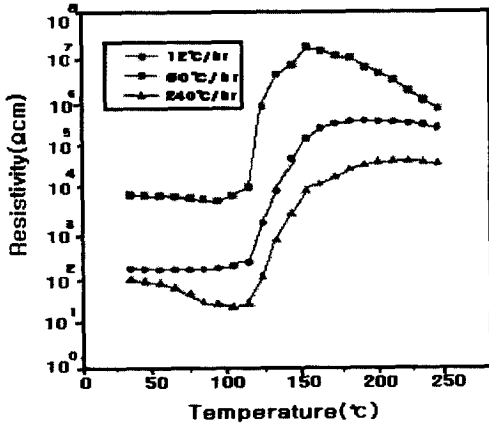
Fig. 2. SEM micrographs of samples with compositions (a) A and (b) B.

가를 가져오게 된다. 결과적으로 조성 B 시편의 저항이 조성 A 시편의 저항과 비교하여 크게 나타나리라 예상된다.

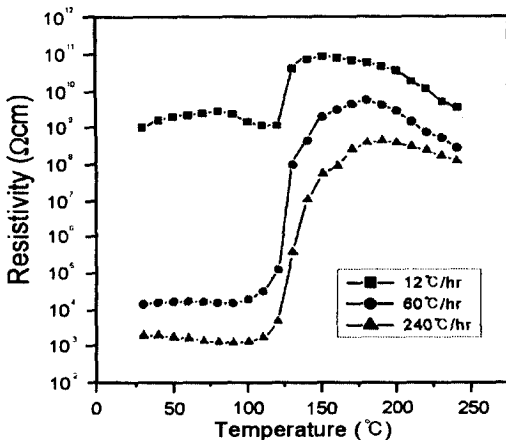
둘째는, 입자의 전기적 특성을 들 수 있다. 강유전체 입계에서의 전기적 포텐셜은 분극(polarization)에 의하여 소멸될 수 있다. 상온과 큐리온도 사이의 범위에서 BaTiO₃ 소결체는 강유전성을 나

타내며, 따라서 본 실험의 시편에서 관측되는 전기적 특성은 냉각속도와 Mn 첨가에 따른 입자의 전하운반자 농도 및 이동도의 변화때문으로 여길 수 있다.

이들 가운데 적합한 요인을 분별해 내기 위해서 상온과 큐리온도 사이의 범위에서 복소임피던스 및 C-V 특성 측정을 행하였으며, 정량적으로 얻어진 입계저항, 입계 전위장벽 높이, 입자 내의 전하운반자 농도 등을 조사하였다¹⁴⁾.



(a)



(b)

그림 3. (a) 조성 A와 (b) 조성 B 시편의 온도에 따른 전기저항을.

Fig. 3. Resistivity vs temperature characteristics of samples with compositions (a) A and (b) B.

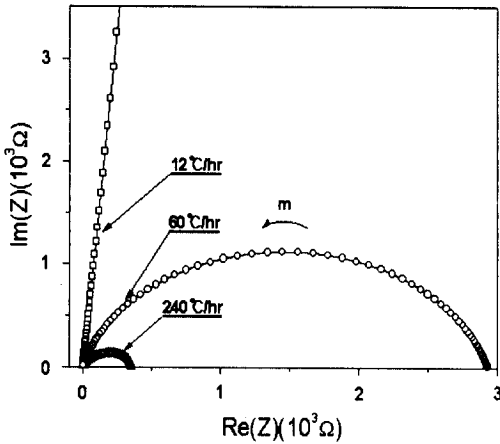
3.2. 복소 임피던스 및 C-V 특성 측정

Fig. 4(a)는 조성 A 시편의 임피던스 분석 결과로서, 상온에서의 입계저항은 냉각속도가 12°C/hr로부터 240°C/hr로 높아짐에 따라 438 Ω로부터 25 Ω으로 감소하였다. Fig. 4(b)는 조성 B 시편의 분석 결과이다. 상온에서의 입계저항은 냉각속도가 12°C/hr로부터 240°C/hr로 높아짐에 따라 9.24 MΩ로부터 362 Ω으로 감소하였다. 같은 냉각속도일 경우 조성 B 시편이 조성 A 시편보다 입계저항이 크게 나타났다. 그러나, 상온에서의 입자 저항은 첨가물과 냉각속도의 변화에 관계없이 모든 시편에 대해 약 5 Ω정도로 거의 일정하였다. 따라서 본 실험에서 관측되는 냉각속도와 Mn 첨가에 따른 전기전도도의 변화는 입계의 변화에 의한 것으로 여길 수 있다. 즉 냉각속도 또는 Mn 첨가가 시편의 전기전도도에 미치는 영향이 시편입계에 국부적으로 발생한 것으로 여겨진다.

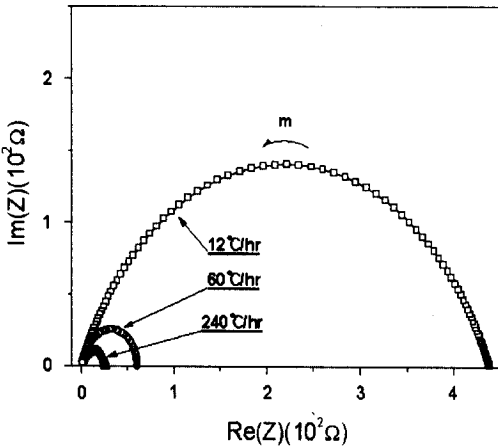
Fig. 5는 60°C/hr로 냉각한 조성 B 시편이 측정 온도(30° ~ 180°C)에 따라 나타내는 임피던스 결과이다. 상온과 110°C 사이의 범위에서 온도증가에 따라서 입계저항이 3 kΩ으로부터 9 kΩ 까지 약 3배 정도 증가하였다. 이는 240°C/hr의 냉각속도를 이용하여 제조된 시편에서 보이는 측정온도의 증가에 따른 저항의 감소(Fig. 3b)와는 상반되는 결과로서, 조성 A 시편에서도 유사한 현상이 목격된다(Fig. 3a). 즉 비교적 높은 냉각속도를 사용하여 제조된 시편의 경우는 NTCR(negative temperature coefficient of resistivity)현상이 큐리온도 이하에서 나타나지만, 낮은 냉각속도를 사용하여 제조된 시편의 경우는 이의 경향이 감소하거나 이와 반대되는 현상이 나타난다.

Jonker 등은 큐리온도 이하에서 강유전체는 결정의 유전분극화에 의해 입계의 전하가 중성화되므로 입계 전위장벽이 존재하지 않는다고 보고하였다¹⁴⁾. 반면에 Ihrig 등은 큐리온도 이하에서도 입계 전위장벽이 존재한다고 보고 하였다¹⁵⁾. 본 실험에

서는 입계와 입자의 저항이 뚜렷하게 분별되며, 앞의 두 가지 상반된 견해 가운데 Ihrig 주장이 보다 합당한 것으로 여겨진다. 즉 큐리온도 이하에서도 입계 전위장벽이 존재하며 이의 크기는 강유전영역의 분극정도에 의하여 영향받는다고 여겨진다. 서냉정도 및 입계에서의 Mn 편석은 입계에서의 강유



(a)



(b)

그림 4. (a) 조성 A와 (b) 조성 B 시편의 임피던스 스펙트럼. 화살표 m은 5 Hz로부터 13 MHz로의 주파수 변화 방향을 나타냄.

Fig. 4. Impedance spectra of samples with compositions (a) A and (b) B. The arrow m indicates the direction of frequency increase from 5 Hz to 13 MHz.

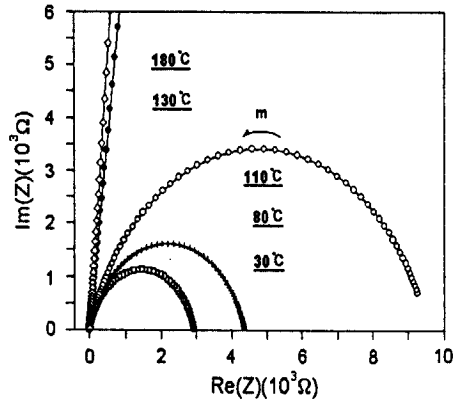


그림 5. 조성 B 시편의 임피던스 스펙트럼. 화살표 m은 5 Hz로부터 13 MHz로의 주파수 변화 방향을 나타냄.

Fig. 5. Impedance spectra of samples with composition B. The arrow m indicates the direction of frequency increase from 5 Hz to 13 MHz.

전분극에 영향을 미치게되며, 결과적으로 입계근처에서 유전분극에 의한 입계 과잉전하의 전하보상이 일정한 한계를 갖게하는 것으로 해석된다.

한편, 큐리온도로 생각되는 130 °C 부근에서는 입계저항이 5 MΩ 정도로서 110 °C에서의 입계저항과 비교시 약 10³배 정도 증가함을 관찰하였다. 이는 잘 알려진대로 상변이(tetragonal/cubic)에 기인하여 입계의 과잉전하가 유전분극에 의하여 중성화되지 않기 때문으로 여겨진다.

이들 입계의 특성을 보다 자세히 고찰하고자 아래에 나타낸 C-V 특성 관계식을 이용하여 입계 전위장벽 높이와 주개농도(donor concentration)를 구하였다^{16, 17)}.

$$[1/C - 1/(2C_0)]^2 = 2(\Phi_B + qV)/q^2 \epsilon_s N_d \quad (1)$$

$$1/C_0 = 2[2\Phi_B/q\epsilon_s N_d]^{1/2}$$

C = 입계 단위면적당 정전용량

C₀ = 전압을 인가하지 않을때 입계 단위면적당 정전용량

q = 전자의 전하량, ε_s = BaTiO₃의 유전율

N_d = 주개농도, Φ_B = 전위장벽 높이, V = 입계당 인가전압

위 식에서, 시편 양단에 가한 전압(V)에 대하여

측정되는 $1/C^2$ 도시(plot)에서, 기울기와 절편이 입자 내의 주개농도와 입계의 전위장벽 높이(B)와 상관되는 값을 각각 나타낸다. 시편이 소결체의 평균 입자크기에 상응하는 정육면체의 입자로 구성됨을 가정하였으며, 이에 따라서 두께 1 mm 내에 놓인 입자 또는 입계의 갯수와 입계 단위면적당 정전용량 등을 구하였다. 사용된 주파수는 10⁵ Hz이며, 바이어스 전압이 가해진 상태에서 전하운반자 고갈층(depletion layer)의 증감에 따라 정전용량이 변화하므로 수식에서의 유전율(ϵ_s)은 순수한 BaTiO₃ 유전체의 유전율(1500)을 이용하였다.

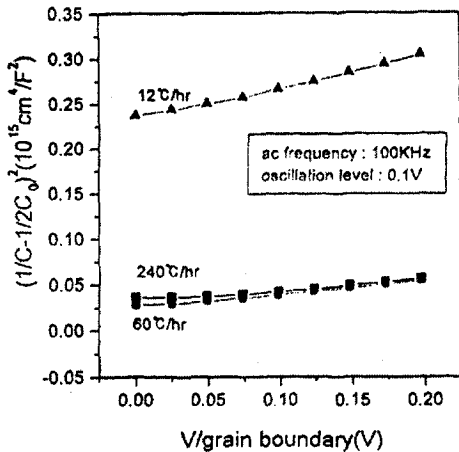
Fig. 6은 시편으로 부터 얻은 $1/C^2$ vs V 도시이며, Table 1은 이들 도시로부터 계산된 입계 전위장벽과 주개농도의 값을 나타낸 표이다. 이 Table에 다른 연구 그룹에 의하여 유사한 시편으로부터 얻어진 실험결과들도 함께 실었다. 본 실험에서 제조된 시편에서는, 같은 조성일 경우 냉각속도가 낮을수록 입계 전위장벽이 증가하였고 또한 같은 냉각속도일 경우 Mn을 첨가한 시편의 입계장벽이 더 높게 나타났다. 소결체의 주개농도는 $3.0 \sim 6.0 \times 10^{15} \text{ \#/cm}^3$ 이며, 냉각속도와 첨가물에 따른 시편의 상온저항 변화와 비교시 이들 변수에 따른 주개농도 차이는 거의 무시할 정도로 작았다. Mn의 첨가에 의하여 입자 내의 전하운반자 농도의 변화는 거의 나타나지 않았으며, 따라서 이에 상관되는 입자 내의 점결함 생성은 무시할 정도인 것으로 여

표 1. 조성 A와 조성 B 시편의 입계 및 입자의 전기적 특성

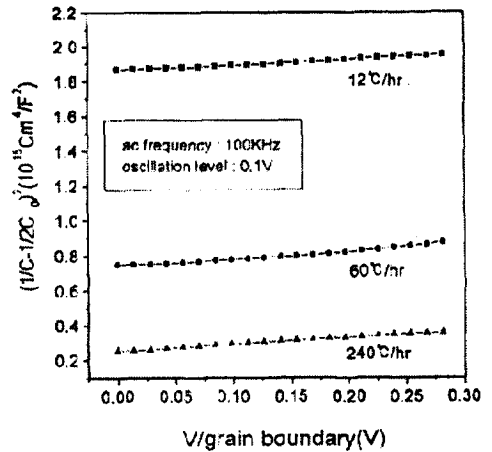
Table 1. Electrical characteristics of the grain and grain boundary of samples with compositions A and B

	Φ_B (eV)	ρ_{\max}/ρ_{\min}	N_d (\#/cm^3)	resistivity (Ωcm)	cooling rate ($^{\circ}\text{C/hr}$)	reference
Mn-free BaTiO ₃	0.21	5.0×10^4	3.0×10^{15}	8.0×10^3	12	present study
	0.03	2.0×10^4	5.2×10^{15}	1.5×10^2	60	
	0.04	3.0×10^4	6.0×10^{15}	9.0×10^1	240	
	0.1 - 0.3	$\sim 10^4$	-	$10^2 - 10^5$	300	18
	0.5 - 0.9	$\sim 10^4$	$1 \sim 2 \times 10^{14}$	$10^2 - 10^4$	300	19
Mn-doped BaTiO ₃	1.84	1.0×10^4	3.0×10^{15}	1.0×10^9	12	present study
	0.75	1.0×10^4	3.0×10^{15}	1.5×10^4	60	
	0.24	4.0×10^4	3.1×10^{15}	2.0×10^3	240	
	0.2 -	8.0×10^4	-	$10^2 - 10^6$	300	18
	0.45					

* present study : data are from the present study.
 - : relevant data are not available.
 Φ_B : boundary potential barrier height
 ρ_{\max}/ρ_{\min} : ratio between the maximum resistivity and the minimum resistivity.
 N_d : donor concentration
 resistivity : electrical resistivity at room temperature.



(a)



(b)

그림 6. 바이어스 전압에 따른 (a) 조성 A와 (b) 조성 B 시편의 캐패시턴스 특성.

Fig. 6. Capacitance vs bias voltage characteristics of samples with compositions (a) A and (b) B.

겨진다.

한편 본 실험에서 Mn을 첨가하여 제조된 시편의 입계에서의 전위장벽은 첨가하지 않은 시편의 입계 전위장벽의 약 10배 정도의 크기를 보이며, J. Illingsworth 등¹⁸⁾과 A. B. Alles 등¹⁹⁾이 보고한 300℃/hr의 냉각속도를 이용하여 제조된 Mn 첨가된 시편의 입계장벽 크기와 유사하였다. 이들이 사용한 시편 제조의 구체적인 조건은 본 실험의 조건과는 다르므로 물성의 단순비교가 중요한 의미를 지닌다고 볼 수는 없으나, Mn을 첨가하지 않은 시편은 이들 연구 그룹이 얻은 전위장벽과 비교시 상당히 다른 값을 보임을 알 수 있다. 이러한 차이의 발생은 이들 시편을 준비할때 사용된 공정과정의 차이가 입계의 특성에 미치는 영향 때문으로 여겨진다. 반면에 Mn을 첨가할 경우에는 Mn의 존재에 의한 영향이 다른 공정변수의 차이에 따른 영향보다 크게 작용하는 것으로 여겨진다.

3.3. 입계 화학분포 및 전기적 구조

Fig. 7은 조성 B 시편으로부터 얻어진 SEM 사진과 SIMS 분석에 의한 Mn 원소분포도이다. 시편 전체에서 입계를 따라 Mn이 검출되고 있음을 알 수 있다. 전기적 특성 측정 결과, 조성 B 시편은 조성 A 시편에 비해 상온에서 높은 저항을 보이

고, 저항의 최대 증가폭도 약 10^3 배 정도 높게 나타났다. 이와 같은 차이는 원소분포도에서 보이듯이 Mn의 입계 분포 때문으로 여겨진다. Mn 첨가에 의하여 입자의 전기전도도는 거의 변화하지 않으나, 입계의 전위장벽 높이는 크게 변화하며, 따라서 입계에서의 Mn 분포가 전자포획준위 밀도를 증가시키는 역할을 하는 것으로 생각된다.

큐리온도 이하에서 소결체는 강유전성을 나타내고, 소결체로부터 기록된 TEM 회절패턴에서 입자들은 무작위 배향관계를 보인다. 소결체 입자의 이러한 배향특성 때문에 입계에서의 과잉전하들은 입계 주위에서의 분극에 의하여 완전히 증성화되지 않고, 남아있게 되며 결과적으로 입계의 전위장벽을 생성하는 것으로 여겨진다.

이러한 입계구조에 대한 개략적인 모식도를 Fig. 8에 나타내었다. 영역 1은 입계면으로서 입계의 결정학적 조건 및 첨가물에 따른 편석에 의하여 입계간물질이 나타나는 층이며, 영역 2는 첨가물의 확산 또는 입계를 통한 산화환원 등에 의하여 생성되는 층이다. 따라서 영역 1과 2는 전자포획준위 생성의 근원이 된다. 본 실험에서 낮은 냉각속도를 이용하거나 Mn을 첨가하여 시편이 제조될 경우에 이들 층 내의 포획준위밀도가 결과적으로 3으로 표시된 전자고갈층의 폭도 증가하게 된다. 이에 따른

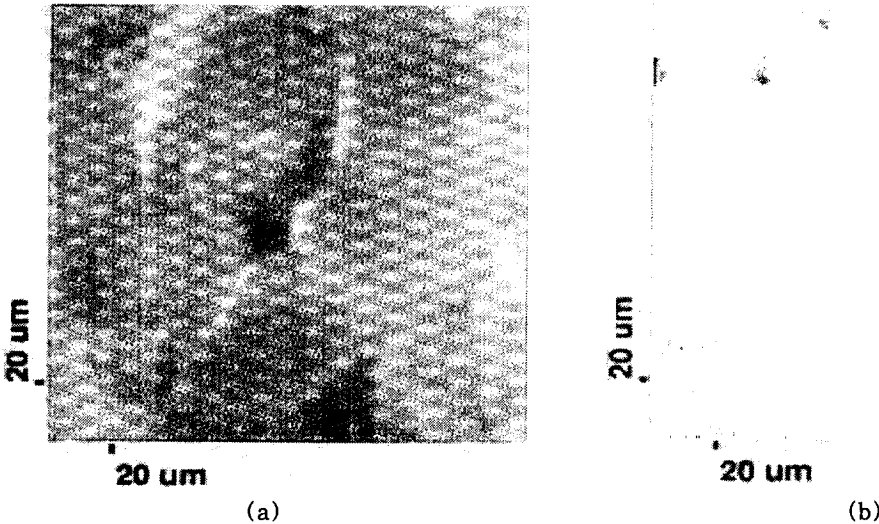


그림 7. (a) SEM 사진 및 (b) SIMS 원소분포도 (Mn). 시편은 1330℃에서 4시간 소결후, 60℃/hr 냉각속도를 이용하여 제조됨.

Fig. 7. (a) SEM micrograph and (b) SIMS mapping view of Mn. The sample was sintered at 1330℃ for 4hrs, and then cooled at 60℃/hr.

전하밀도분포는 Fig. 8(c)에서 처럼 나타나며, 전기적 장벽이 Fig. 9에서 처럼 입계에 놓이게 된다.

Mn이 첨가되고 12℃/hr의 냉각속도를 이용하여 제조된 시편은 다른 시편들에 비하여 매우 높은 입계전 위장벽을 가지며, 따라서 입계면의 전자포획 준위 밀도도가 증가하며, Fig. 9에서처럼 페르미 준위 근처에서 매우 높게 나타남을 예상할 수 있다. 페르미 준위의 온도의존성에 의하여, 온도가 증가할수록 페르미 준위가 E_F^1 으로부터 E_F^2 로 상승하고, 전자고갈영역도 $2L_1$ 으로부터 $2L_2$ 로 증가하리라 여겨진다. 이에 따른 전자포획의 증가는 입계의 전위장벽을 증가시키고, 시편의 저항증가를 유발할 것으로 여겨진다. 이와같은 입계저항 증가는, 큐리 온도 이하의 범위에서, 온도증가에 따른 입자내의 전하운반자 농도의 증가를 상쇄하는 것으로 생각된다. 반면에 240℃/hr의 냉각속도를 이용하여 제조된 조성 A 시편의 경우는, 페르미 준위 근처에서 입계의 전자포획준위 밀도가 높지않고, 따라서 온도증가에 따른 전자고갈층 및 입계의 전위장벽의 증가가 소결체의 전기전도도 감소에 크게 기여하지 않는 것으로 여겨진다. 이들 시편의 입계에서 예상되는 이러한 전위분포는 ICTS(isothermal capacitance transient spectroscopy)법에 의하여 현재 조사중이다.

강유전성을 나타내는 온도범위에서도 반도성 BaTiO₃는 입계에서 일정한 전위장벽을 가짐을 알 수 있으며, 이의 크기는 냉각속도와 Mn첨가에 의하여 0.03 - 1.84 eV에 해당하는 값을 나타낸다. 이는 다결정 소결체 입계에서의 유전분극이 이들 변수들에 의하여 제한됨을 알 수 있으며, 이러한 제한과정에 대해 보다 구체적인 이해가 필요하다고 여겨진다.

4. 결 론

냉각속도와 Mn 첨가에 따른 반도성 BaTiO₃ 소결체의 입계저항, 입계 전위장벽, 입자 내의 주개농도 등의 변화를, 상온과 큐리온도 사이의 범위에서, 정량적으로 조사하였다. 이들 전기적 특성에 미치는 소결체의 미세구조 및 첨가물 분포의 영향을 입계의 전기적 구조를 고려하여 고찰하였다.

모든 시편의 입자저항은 약 5 Ω 정도로 거의 일정하였으나, 입계저항은 냉각속도가 낮거나 Mn을첨가할 경우 증가하였으며, 그 범위는 25 Ω - 9 MΩ 이었다. 주개농도는 $3.0 \sim 6.0 \times 10^{15} \text{ \#}/\text{cm}^3$ 로 첨가물과 냉각속도에 따른 변화는 거의 없었으나 입

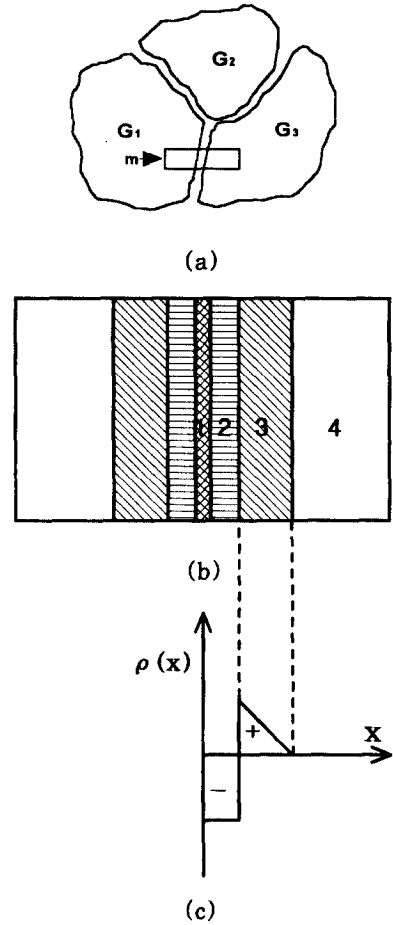
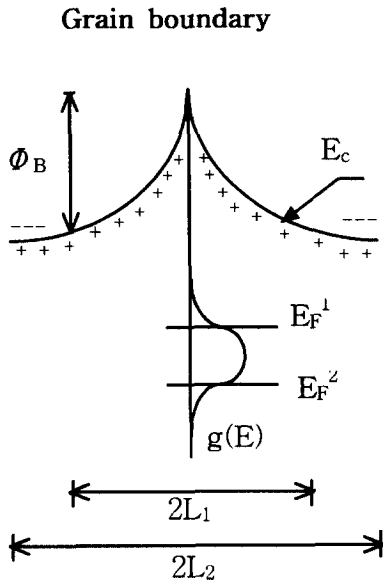


그림 8. 소결체 입계의 전기적 화학적 특성 개략도. (a) 소결체 미세구조. G₁, G₂, G₃ : 입자, m : 입계영역. (b) m에서의 화학적 분포. 1 : 입계면(입계간물질), 2 : 확산층(과잉전하층), 3 : 고갈층(공간전하층), 4 : 벌크영역. (c) 전하분포도(ρ(x)).

Fig. 8. Electrical and chemical characteristics of the grain boundary in ceramics. (a) Microstructure of the sintered sample. A grain boundary region and grains are represented by m, and G₁(G₂, G₃), respectively. (b) Schematic of the region m in (a). 1 : grain boundary (intergranular phase), 2 : diffusion layer (excess charge region), 3 : depletion layer (space charge region), 4 : bulk region. (c) Charge density distribution(ρ(x)).



감사의 말

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(951-0100-001-2) 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. W. Heywang, "Barium Titanate as Semiconductor with Blocking Layers," *Solid-state Electronics*, Vol. 3(1), pp. 51-58, 1961.
2. G. H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," *Mater. Res. Bull.*, Vol. 2(4), pp. 401-407, 1967.
3. B. M. Kulwicki, "PTC Materials Technology, 1955-1980," pp 138-154 in *Advances in Ceramics vol. 1, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*, Edited by L. M. Levinson and D. C. Hill, The American Ceramic Soc., Westerville, OH, 1981.
4. B. M. Kulwicki, "Ceramic Sensors and Transducers," *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 45(10), pp. 484-490, 1964.
5. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 47(10), pp. 484-490, 1964.
6. W. Heywang, "Semiconducting Barium Titanate," *J. Mater. Sci.*, Vol. 6(5), pp. 1214-1224, 1971.
7. R. Wernicke, "Two-layer Model Explaining the Properties of SrTiO₃ Boundary Layer Capacitor," pp. 272-281 in *Advanced in Ceramics Vol. 1*, ed. by L. M. Levinson and D.C. Hill, Am. Ceram. Soc., 1981.
8. P. E. C. Franken, M. P. A. Vieggers, and A. P. Gehring, "Microstructure of SrTiO₃ Boundary Layer Capacitor Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 64(12), 687-690, 1981.

그림 9. 입계의 에너지밴드 구조 개략도. $g(E)$: 포획준위 밀도 분포, Φ_B : 입계 장벽 높이, $E_F^1(E_F^2)$: 페르미 준위, $L_1(L_2)$: 전자고갈영역폭, + : 주개이온, - : 이동성 전자, E_c : 전도대 최하단 에너지.

Fig. 9. Schematic of the energy band structure of the grain boundary. $g(E)$: distribution function of trap level density, Φ_B : boundary potential barrier, $E_F^1(E_F^2)$: Fermi level, $L_1 L_2$: depletion region width, + : donor ion, - : mobile electron, E_c : lowest possible conduction band energy.

계의 전위장벽은 냉각속도가 낮거나 Mn을 첨가할 경우 크게 증가하였고, 그 범위는 0.03 - 1.84 eV 이었다. 동일한 냉각조건에서 Mn 첨가는 입계 전위장벽의 크기를 약 10배 정도 증가시켰다.

큐리온도 이하에서 소결체는 강유전체이지만, 입자들이 무작위 배향을 가지므로 입계과잉전하가 강유전분극에 의하여 완전히 중성화되지 않으며, 결과적으로 입계과잉전하에 의한 입계의 전위장벽이 존재하는 것으로 여겨진다. 특히, Mn 첨가시, 이들의 입계편석에 의하여 이러한 과잉전하 양이 크게 증가하여 상온에서도 입계에서 큰 전위장벽을 생성하는 것으로 여겨진다.

9. M. F. Yan, and A. H. Heuer. "Character of Grain Boundaries," *Advances in Ceramics* Vol. 6, Am. Ceram. Soc., 1983.
10. B. A. Boukamp, "Equivalent Circuit Users Manual," Univ. Twente, 1989.
11. M. I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 52(8), pp. 443-446, 1969.
12. M. Kahn. "Effect of Heat-Treatment on the PTCR Anomaly in Semiconducting Barium Titanate." *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 50(8), pp. 676-680, 1971.
13. Hong-Soo Kim, Gun Yong Sung and Chong Hee Kim, "Determination of Inversion Temperature of Sb₂O₃-Doped BaTiO₃ PTCR Ceramics by the Finite Difference Method," *J. Mater. Soc.*, Vol. 75(3), pp. 587-591, 1992.
14. G. H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate." *Solid State Electron.*, Vol. 7, pp. 895-905, 1964.
15. H. Ihrig, "Physics and Technology of PTC-type BaTiO₃," in *Additives and Interfaces in Electronic Ceramics*, *Advances in Ceramics*, Vol. 7, Am. Ceram. Soc., 1983.
16. Eda, "Conduction Mechanism of Non-ohmic Zinc Oxide Ceramics," *J. Appl. Phys.*, Vol. 49(5), pp. 2964-2972, 1978.
17. K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, "Capacitance vs Voltage Characteristics of ZnO varistor," *J. Appl. Phys.*, Vol. 50(6), pp. 4475-4476, 1979.
18. J. Illingsworth, H. M. Al-Allak, A. W. Brinkman, and J. Woods, "The Influence of Mn on The Grain-Boundary Potential Barrier Characteristics of Donor-doped BaTiO₃ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, Vol. 67(4), pp. 2088-2092, 1990.
19. A. B. Alles, and V. L. Burdick, "Grain Boundary Oxidation in PTCR Barrium Titanate Thermistor," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76(2), pp. 401-408, 1993.