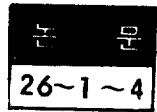


Stonniac Dioxide 첨가에 따른 Barium Titanate의 전이온도의 이동



Transition Temperature Shift in Barium Titanate with SnO₂

박 창 엽* · 박 상 만**

(Chang Yob Park, Sang Man Park)

Abstract

Semiconducting Barium Titanate shows resistivity anomaly near the transition temperature 120°C. Its transition temperature decreases about 6-7°C per 1 mole % SnO₂, which is likely to compose (BaSb)(TiSn)O₃ structure by making Sn⁴⁺ ions occupy Ti⁴⁺ ion sites. Grain boundaries, whose existence is the cause of having high resistivity in Semiconducting BaTiO₃, disappear due to the spontaneous polarization below the transition temperature, and it is believed that the phase transition makes semiconducting BaTiO₃ have resistivity anomaly at certain temperature.

Temperature and frequency dependencies of resistivity are also investigated for practical application.

I. 서 론

II. 비저항 변이 이론

강유전성 결정 바륨티타네이트에 La³⁺, Ce³⁺, Sb³⁺ 이온등을 첨가시킴으로 반도체화 할 수 있다.^{1),2)}

이 반도체화된 바륨티타네이트는 독특한 비저항 변이를 나타내기 때문에 정온도계수 저항소자의 주원료로 널리 알려져 있다.³⁾

그러나 바륨티타네이트의 비저항 변이는 그의 전이온도인 120°C 부근에서만 일어나게 되므로 실제적 응용에서 여러 문제점들이 발견되었다.

따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 서로 다른 전이온도를 갖는 새로운 형태의 결정구조를 구성하여 전이온도를 제어할 필요가 있다.

본 논문에서는 Ti⁴⁺ 이온대신에 Sn⁴⁺ 이온을 치환시켜 얻어지는 (BaSb)(TiSn)O₃ 구조를 제시하였다.

실제로 서로 다른 온도에서 비저항 상승을 나타내는 새로운 결정구조를 만들었고 새로 도입된 불순물 SnO₂의 물질구조 및 비저항등에 미치는 영향이 조사되었다 또한 이에 따른 비저항의 온도의존성, 주파수 의존성 등이 측정되었다.

바륨티타네이트의 반도체화에 기여하는 불순물 Sb₂O₃는 BaTiO₃ 내부에서 이온 상호교환을 일으킨다. Ba²⁺Ti⁴⁺O₃⁻² + xSb³⁺ → Ba²⁺_{1-x}Sb³⁺_xTi⁴⁺_{1-x}Ti⁵⁺_xO₃⁻² 즉 Ti⁴⁺ 이온중 일부가 Ti⁵⁺ 이온이 되어 Ti⁴⁺ 이온과 Ti⁵⁺ 이온사이에 전자교환이 생겨 전도도가 증가한다.

그러나 실제로 단결정 반도체 BaTiO₃에서는 전이온도 부근에서의 비저항상승을 찾아 볼 수 없고 다만 다결정 BaTiO₃에서만 이러한 현상을 찾아 볼 수 있다 여기서 두개의 N형 반도체사이의 경계면 근처에서의 에너지 준위를 생각해 보자. (그림 1)

여기서 결정경계면의 두께 b는

$$b = \frac{N_s}{n_D} \cdot \frac{1}{\exp\{(\phi - E_o - E_p)/KT\} + 1}$$

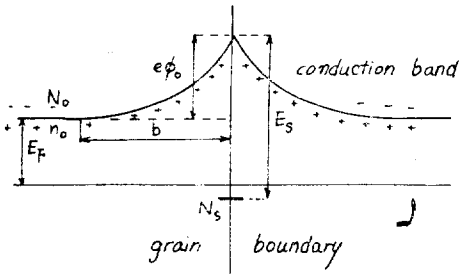
(여기서 n_D는 전도대에서 E_s만큼 떨어진 표면상태(N_s)에서 포획될 수 있는 전자의 수)

1cm당 x grain을 갖는 다결정에서의 유효 비저항 ρ_{eff}는

$$\rho_{eff} = \rho \left[1 + \frac{xbKT}{e\phi_o} \exp(e\phi_o/KT) \right]$$

로 주어지는데 이는 정상가와 온도에 따라 상승하는

* 正會員 : 延世大學校 理工大學 教授(工博)當學會編修理事
** 正會員 : 延世大學校 大學院 電氣工學科科



ϕ_0 : 전위장벽(potential Barrier)
 N_s : 표면상태의 수(number of surface states)
 그림 1. 경계면에서의 에너지 준위.

Fig. 1. Energy level diagram near a grain boundary.

인자를 포함하고 있어 다결정안에서만 비저항 상승을 나타냄을 보여준다.

실제에 있어서는 큐리온도 상하에서의 비저항의 차이는 수십배지 수백배의 차를 나타내므로 다결정에서의 비저항의 물리적 증가요인을 에너지준위만으로는 설명이 부족하다. 여기서 BaTiO₃의 강유전적 성질을 고려해야 한다.

다결정 강유전체에서는 각 결정마다 자발적으로 분극된 강유전성 영역(domain)들이 서로 엇갈려 있다. (그림 2)

이러한 분극방향은 일정하지 않고 서로 다르게 형성된 두 영역사이에는 영역구조(domain structure)가 고정되어 있지 못하다. 따라서 분극치의 불연속적인 경계면에 수직한 성분이 존재하게 될 것이다.

그러나 외부전계가 존재하는 경우 일정한 영역구조를 형성하려 할 것이므로 결국 이러한 배열을 이루기 위하여는 표면층(Surface layer)이 서로 다른 응력을

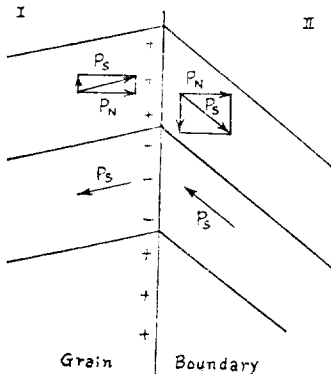


그림 2. 경계면 부근에서의 분극현상
 Fig. 2. Polarization of ferroelectric domains at a grain boundary.

받게 되어 서로 다르게 대전된 영역사이의 전위장벽은 그로인해 소멸되고 또는 비저항상승요인이 제거될 수 있다.

즉 비저항의 전이온도 부근에서의 급격한 상승은 BaTiO₃의 상전이와 밀접한 관계를 갖고 있으며 서로 다른 온도에서의 비저항을 갖게 된다는 것은 서로 다른 전이온도를 갖게끔 결정구조를 변화시켜야 한다.

다만 상전이 온도에서의 비저항값이 어느 정도 완만성을 갖고 상승하는 것은 자기재료에서 흔히 발견할 수 있듯이 각각의 결정이 약간씩 서로 다른 전이온도를 가지고 있기 때문이라고 추측된다.

III. 실험

A. 시편의 제작

시편의 제작과정은 일반적인 자기소자 제작방법과 거의 같다.^{4),5)}

우선 표 1에서와 같은 조성화비 정확하게 쥘 다음 48시간 Ball-mill에서 혼합 분쇄한다. 이를 1200°C에서 1시간 열처리를 하면 이때 BaTiO₃가 만약 반도체화가 되어 있으면 약간 푸른 빛을 띄우며 덩어리가 저 있다.

이를 다시 24시간 혼합분쇄하여 약 800kg/cm²의 압력으로 직경 20mm두께 2mm의 Pellet으로 만들어 1380~1400°C에서 2시간 열처리를 한다. 이러한 시편의 양면을 잘 lapping 한 후 Silver Paste를 질러 전극을 입혀 완성한다.

사용된 시약은 모두 특급시약을 썼고 실험과정에서 도입될 수 있는 불순물 유입 방지에 많은 노력을 기울였다.

표 1. 시료의 조성비

Table 1. Composition ratio of samples.

	(A) [단위 mole %]				
	CaCO ₃	TiO ₂	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	첨가물
A 1	99.95	100	—	0.05	
A 2	99.90	100	—	0.10	각각
A 3	99.85	100	—	0.15	Al ₂ O ₃ 1.67
A 4	99.80	100	—	0.20	SiO ₂ 3.75
A 5	99.75	100	—	0.25	TiO ₂ 1.25
A 6	99.70	100	—	0.30	
A 7	99.60	100	—	0.40	
A 8	99.50	100	—	0.50	

(B)

N 1	99.85	99.0	1.0	0.15	
N 2	99.85	98.0	2.0	0.15	각각
N 3	99.85	97.0	3.0	0.15	Al ₂ O ₃ 1.67
N 4	99.85	96.0	4.0	0.15	SiO ₂ 3.75
N 5	99.85	95.0	5.0	0.15	TiO ₂ 1.25
N 6	99.85	92.5	7.5	0.15	
N 7	99.85	90.0	10.0	0.15	
N 8	99.85	85.0	15.0	0.15	

B. 비저항의 온도 및 주파수 의존성 측정

온도 및 주파수 변화에 따른 비저항변이를 조사하였다.

측정된 온도의 범위는 상온에서 200°C까지이고 주파수의 범위는 10²~10⁵Hz이다. 이때 사용된 전원은 1.5V 일정 전압을 인가하였다.

IV. 결과 및 결과 고찰

A. (BaSb)(TiSn)O₃ 구조에서 비저항의 온도 의존성

일반적으로 반도체화 기여에 큰 역할을 하는 Sb³⁺ 이온 농도의 모든 영역에 걸쳐 비저항이 변하는 것이 아니고 특정한 농도범위에서만 비저항이 급격히 낮아진다.

그림 3에서 나타낸 바와 같이 0.1~0.2mole%의 Sb₂O₃만이 반도체화에 기여했으며 그 밖의 범위에서는 절연체였다. 그 중 0.15mole%에서 가장 낮은 비저항을 나타내었다.

이렇게 반도체화된 BaTiO₃에 새로운 불순물을 표 1에 나타낸 바와 같이 1mole%에서 15mole%까지 약 1mole%의 비율로 증가시켜가면서 얻은 시편의 온도 비저항특성을 그림 4에 나타내었다.

SnO₂를 첨가시킴으로써 그 첨가되는 양에 따라 비저항상승이 일어나는 온도가 120°C 아래로 점점 낮아지는 것을 발견할 수 있었고 시편 #N-8의 경우에는 상온이상에서는 전이온도를 발견할 수 없었다. SnO₂의 mole수에 따른 전이온도 변화만을 따로 생각해 보면 SnO₂가 0.01mole씩 증가됨에 따라 약 6-7°C씩 전이온도가 적선적으로 낮아지는 것을 발견할 수 있다.

그러나 SnO₂의 어떤 영역에서 다소 비저항의 차이는 있으나 모든 영역에서 반도체화가 이루어진 것은

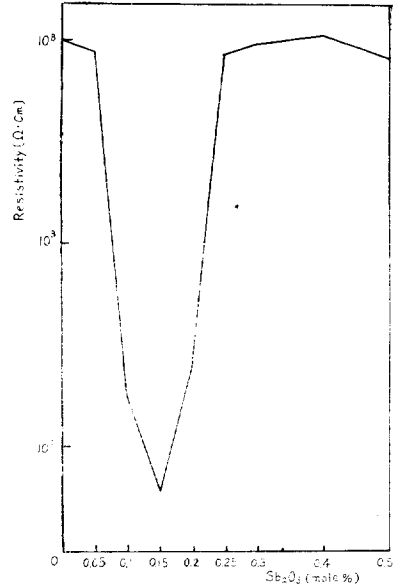


그림 3. Sb₂O₃ 첨가량에 따른 상온에서의 비저항
Fig. 3. Resistivity at room temperature with increasing Sb₂O₃ concentration.

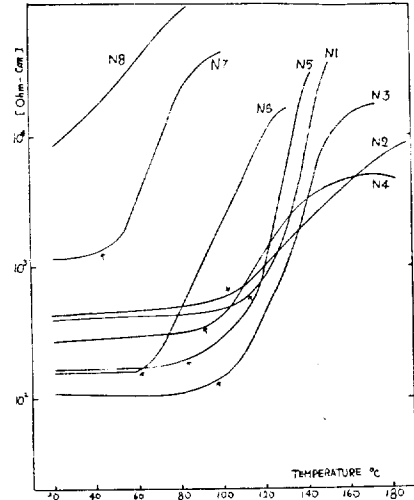


그림 4. SnO₂를 첨가한 시편의 온도-비저항 특성
Fig. 4. Temperature dependency of resistivity of Samples with SnO₂.

로 미루어 보아 SnO₂는 BaTiO₃에 첨가될 때 구조적 변화에만 기여되는 것으로 생각된다.

Sn⁴⁺ 이온은 Ti⁴⁺ 이온과 치환되어 (BaSb)(Ti_{1-x}Sn_x)O₃의 구조를 이루게 된다.

즉 (BaSb)(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ 구조에서 x의 증감에 따라 120°C 아래에서 자유로운 전이온도 설정이 실험적으로 가능하다고 제언하는 바이다.

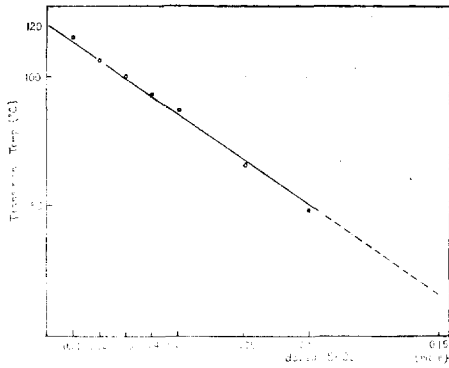


그림 5. SnO₂ 첨가에 따른 전이온도의 이동
Fig. 5. Transition temperature shift, with increasing SnO₂.

B. 주파수 의존성 및 증가회로

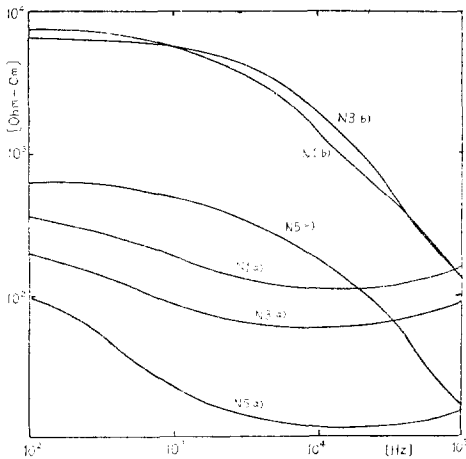
실제적 응용면에서 주파수 의존성은 상당히 중요시 된다.

그림 6은 각 시편의 주파수 변화에 따른 비저항 변이를 나타내 주고 있다.

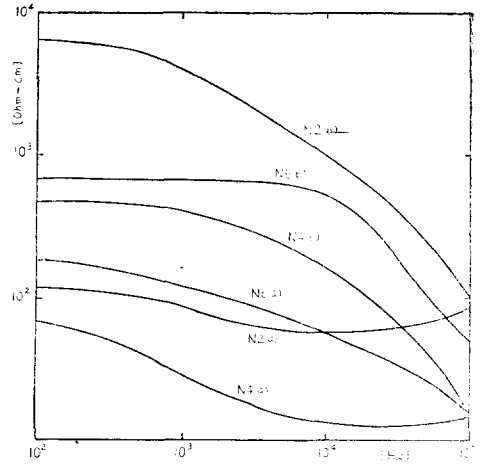
대개 전이온도 이상에서의 비저항값이 주파수에 더 큰 의존성을 갖고 낮은 주파수에서 상온과 큐리점 이상에서의 수십내지 수백배의 비저항의 차이가 주파수가 높아질 수록 그 차이가 작아진다. 따라서 고주파에서의 비저항은 온도에 따라 큰 변이를 갖지 못하는 완만한 곡선이 되리라고 추측된다.

이와같은 현상은 각각의 결정면 사이에 존재하는 경계면 정전용량(Barrier layer Capacitance)에 의한 것이라고 추측된다.

BaTiO₃ 결정에서의 저항은 각 결정이 갖는 Volume Resistance(ρ_v)와 Barrier layer Resistance(ρ_s)로 이루어진다.



(a) Below the Curie point



(b) Above the Curie point

그림 6. 비저항의 주파수의 의존성
Fig. 6. Frequency dependency of resistivity.

또한 각각의 Grain이 갖는 Volume dielectric constant를 ϵ_v , Barrier layer Capacitance를 ϵ_s 라 하면 그림 7과 같은 등가회로를 생각해 볼 수 있다.

만일 ϵ_v , ϵ_s 는 각각 tangent loss $\tan\delta_v$, 와 $\tan\delta_s$ 를 갖는다고 생각하면 비저항(ρ)은

$$\rho = \frac{1}{1 + i\omega\epsilon_v\rho_v(1 - i\tan\delta_v)} + \frac{1}{1 + i\omega\epsilon_s\rho_s(1 - i\tan\delta_s)}$$

로 주어진다.

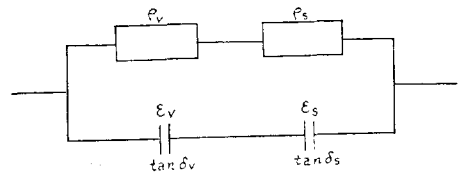


그림 7. 등가 회로
Fig. 7. Equivalent circuit of semiconducting BaTiO₃.

주파수특성으로 10⁴Hz 이내의 낮은 주파수영역에서만 정온도저항소자의 중요한 기능인 스위칭소자로서의 효과가 기대된다.

V. 결 론

강유전성 결정 BaTiO₃에 0.1~0.2mole% 정도의 낮은 농도의 Sb³⁺ 이온을 doping시킴으로 반도체화할 수 있고 자발분극으로 인한 전위장벽(potential barrier)의 소멸로 비저항이 전이온도부근에서 큰 정온도계수를 갖고 상승한다.

그러나 (BaSb)(Ti_{1-x}Sn_x)O₃의 새로운 결정구조를 형성함으로 첨가되는 SnO₂의 0.01mole당 약 6~7°C의 전이온도의 감소를 나타내었다.

SnO₂는 전 영역에서 반도체화됨으로 구조적 변화에만 기여하는 것으로 생각한다.

또한 다결정 반도체 BaTiO₃는 10⁴Hz 이하에서만 온도계수 저항소자의 중요한 역할인 스위칭효과를 기대할 수 있다.

참 고 문 헌

1) V.T. Ternary, R.L. Cook, "Investigation of rare earth doped Barium Titanate," J. Am. Ceram. Soc, 44 (4) 187 (1961)

2) O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanates" J. Phys. Soc. Japan, 14 (9) 1159 (1959)

3) O. Sabun, "Posistor and its Application to Electronic circuits," Denshi Gizyutsu(Japanese) 4 (8) 66 (1963)

4) Yoshihiro Matsuo et al, "Semiconducting BaTiO₃ with Additions of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂" Ceram., Bull, 47 (3) 292 (1968)

5) H.A. Saner, J.R. Fischer, "Processing of Positive Temperature coefficient Thermistors," J. Am. Ceram, Soc, 43 (6) 297 (1960)

6) W. Heywang, "Resistivity Anomaly in doped Barium Titanate," J. Am. Ceram. Soc. 47 (10) 484 (1964)

7) G.H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," Solia-State Electronics. 7. 895 (1964)

8) O. Saburi, "Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanate, J. Am. Ceram. Soc. 44 (2) 54, 1961.