

## Nb<sup>+5</sup> Doped BaTiO<sub>3</sub> 계에서 열처리가 PTCR 현상에 미치는 영향

문영우 · 정형진 · 윤상욱  
한국과학기술원 무기재료연구소  
(1985년 3월 14일 접수)

### Effect of Heat Treatments on the PTCR of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics Doped by Nb<sup>+5</sup>

Y. W. Moon, H. J. Jung and S. O. Yoon

Korea Advanced Institute of Science and Technology Inorganic Material Laboratory.

(Received 14 March, 1985)

#### ABSTRACT

This study is concerned with the mechanism of PTCR in BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped by Nb<sup>+5</sup>. Since the vacancy compensation layer at the grain boundary of n-type doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics has been known as a major factor for surface state to give PTCR phenomena, the dependence of PTCR on such vacancy compensation layer was attempted to be confirmed experimentally in this study. For the experiment, quenching and annealing at various temperatures after sintering were adopted to induce difference in the thickness of vacancy compensation layer so as to exhibit difference of PTCR effect eachother. The Ba<sup>++</sup> cocentration at the grain and grain boundary was measured by EDAX to confirm the formation of the vacancy compensation layer. It was found that i) either decrease in the temperature for quenching, ii) or increase in the temperature for annealing improves the PTCR effect clearly, iii) increase in Ba<sup>++</sup> concentration at the grain boundary results in the improvement of PTCR effect.

It was concluded that all the experimental results gave the evidence for the dependence of PTCR effect on the vacancy compensation layer at the grain boundary which had been induced possibly by the Ba<sup>++</sup> diffusion by the heat treatment conducted.

#### 1. 서 론

PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 현상이 grain boundary에서 일어나는 현상임이 알려진 후 PTCR 현상을 일으키는 surface state에 관한 많은 연구가 있었다. Kahn 등<sup>1)</sup>에 의해 n-형 doped BaTiO<sub>3</sub> 계에서 grain 내부와 boundary 근처의 defect 상태가 다르다는 사실이 실험적으로 보고된 후 grain boundary에 존재하는 결함에 관한 일련의 연구가 진행되었다. Daniel 등은 분위기 및 온도 변화에 따른 grain boundary의 defect 변화를 실험함으로써 Ba<sup>++</sup> 확산에 의해 grain boundary에 형성되는 vacancy compensation 층이 PTCR 현상을 일으키는 주요 인자임

을 주장하였다.

공기 분위기에서 n-형 doped BaTiO<sub>3</sub>계는 다음과 같이 온도에 따라 상이한 전하 보상 형태를 갖는다고 보고되어 있다<sup>2)</sup>.

$T > 1500^{\circ}\text{C}$ ;  $N_D = n$  electron compensation (E. C.)

$1220^{\circ}\text{C} < T < 1500^{\circ}\text{C}$ ;  $N_D = n + 2[V_{Ba}]$

mixed compensation (M. C.)

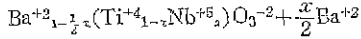
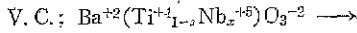
$T < 1220^{\circ}\text{C}$ ;  $N_D = 2[V_{Ba}]$  vacancy compensation

(V. C.)

따라서 본 연구에 사용한 Nb<sup>+5</sup> doped BaTiO<sub>3</sub>계의 경우 E. C.와 V. C.를 화학식으로 표시하면 다음과 같다.

E. C.;  $\text{Ba}^{+2}(\text{Ti}^{+4}_{1-2x}\text{Nb}_x^{+5})\text{O}_3^{-2} \rightarrow$

$\text{Ba}^{+2}(\text{Ti}^{+4}_{1-2x}\text{Ti}^{+3}_x\text{Nb}_x^{+5})\text{O}_3^{-2}$



이 계의 vacancy compensation 은 계로부터 소량의 Ba<sup>2+</sup>가 grain boundary 쪽으로 확산됨으로써 이루어지므로 Fig. 1 (a)에 도시한 것처럼 grain boundary 근처에서 이루어진다. 따라서 grain 내부와 boundary 사이에 n-i 접합이 이루어지고 접합전위(φ)가 형성된다. (Fig. 1 (b)) 또한 vacancy compensation 층의 두께는 Ba<sup>2+</sup>의 확산에 의존하므로 일정한 분위기 아래에서는 Ba<sup>2+</sup>의 확산온도와 시간의 함수로 결정될 것이다.

본 연구에서는 공침법에 의하여 합성한 BaTiO<sub>3</sub>에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하여 제조한 반도체의 BaTiO<sub>3</sub> 자기를 여러 온도에서 급냉 및 열처리를 한 후 전기전도도를 측정함으로써 급냉 및 열처리가 이 자기의 PTCR 현상에 미치는 영향을 관찰하고 이를 전술한 grain boundary 부근의 vacancy compensation 층 형성 문제와 관련하여 설명하고자 한다.

II. 실험방법

1. 분말 제조

BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 와 TiCl<sub>4</sub> 및 (COOH)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 를 사용하여 BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 를 합성한 후 900°C 에서 1 시간 하소하여 BaTiO<sub>3</sub>를 제조 하였다<sup>4)</sup>. Fig. 2는 침전체인 BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 와 이를 하소하여 얻은 BaTiO<sub>3</sub>의 XRD 도표로서 BaTiO<sub>3</sub>가 합성되었음을 보여주고 있다. BaTiO<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 각각 1 : 0.002 몰비로 정량하여 alumina ball mill에서 ethanol 과 함께 18시간 mixing 한 후 공기중에서 건조 시켰다. Fig. 3는 건조된 분말의 누지 입도분포를 나타낸 것으로 평균 입도가 0.6μm 인 것으로 나타났다.

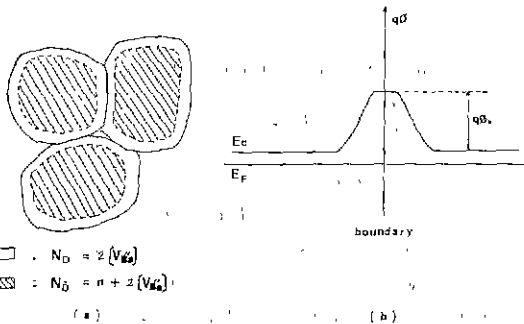


Fig. 1. Schematic diagram of (a) vacancy compensation layer in the grain boundary (b) junction potential.

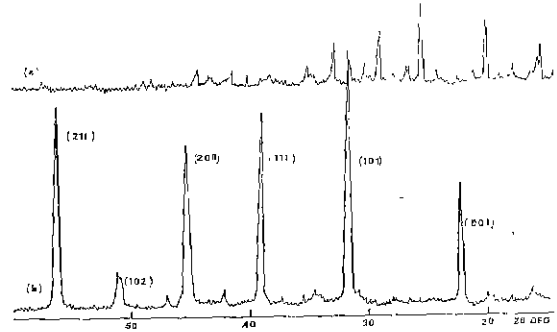


Fig. 2. XRD pattern of (a) coprecipitated powder (BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) and (b) calcined powder at 900°C (BaTiO<sub>3</sub>)

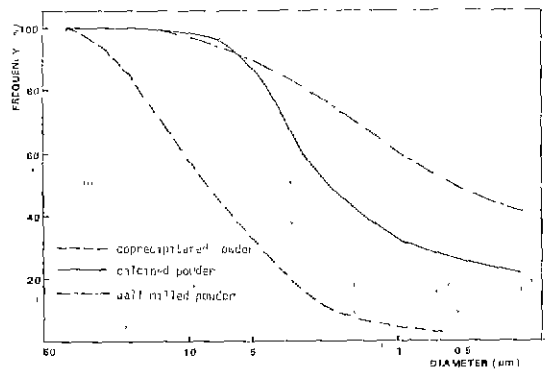


Fig. 3. Frequency vs. particle size graphs of prepared powders

2. 성형 및 소결

건조된 분말에 PVA 1wt%를 첨가하여 20mm의 직경의 steel mold에서 400kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 disk 형태로 성형하였다. 성형한 시편은 다음 과정에 의하여 급냉 실험과 열처리 실험을 하였다. :

- 1) 급냉 실험 : 공기 분위기에서 1380°C 1 시간 소결 후 1350°C, 1250°C, 1150°C, 1050°C의 각 온도까지 2°C/min로 냉각한 후 상온까지 급냉
- 2) 열처리 실험 : 가열 및 소결은 1)과 같은 방법으로 한 후 상온까지 급냉한 시편을 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 각 온도까지 1 시간 열처리 한 후 2°C/min로 냉각

Fig. 4는 급냉 및 열처리 과정을 나타낸 도표이다.

3. 특성 측정

화학 도금법에 의하여 Ni 전극을 형성하여<sup>5)</sup> 2°C/min로 온도를 올리면서 5°C마다 저항을 측정하였다. 측

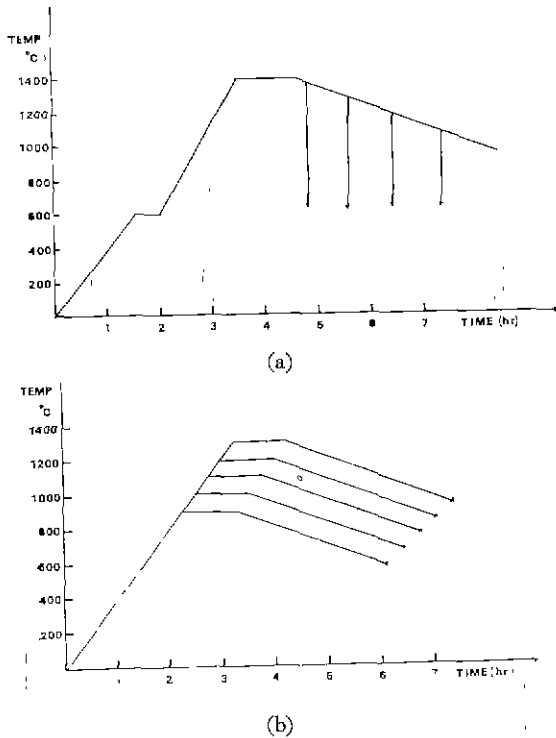


Fig. 4. Heating schedules for specimen preparation. (a) quenching at 1050°C, 1150°C, 1250°C, 1350°C (b) reheating for 1 hr. at 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C

정된 저항값을 다음 식에 의하여 비저항으로 환산 하였다.

$$\rho = R \frac{s}{t}$$

R; 측정된 저항값(Ω)

s; 시편 단면적 (cm<sup>2</sup>)

t; 시편 두께 (cm)

또한 다음식에 의하여 PTCR eff.를 구하여 PTCR 현상의 변화를 정량적으로 비교하였다.

$$PTCR \text{ eff.} = \frac{\rho_{max}}{\rho_{min}}$$

ρ<sub>min</sub>; 최저 비저항 (Ω-cm)

ρ<sub>max</sub>; 최대 비저항 (Ω-cm)

#### 4. EDAX 분석

diamond paste를 사용하여 1μm까지 잘 연마한 시편의 표면을 etching하지 않고 5000배 확대하여 grain 내부와 boundary의 Ba<sup>++</sup>에서 방출되는 X-ray의 int-

ensity 변화를 관찰하였다. Ba에서 방출되는 X-ray중 가장 intensity가 높은 peak는 L<sub>a</sub>이나 이 peak는 Ti에서 방출되는 X-ray와 energy band가 겹치므로 측정이 불가능 하여 intensity는 낮으나 겹치지 않는 L<sub>β2</sub> peak를 택하여 intensity 변화를 관찰하므로써 Ba<sup>++</sup>의 농도 변화를 정성적으로 조사하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 급냉 및 열처리 결과

Fig. 5, Fig. 6 및 Table 1, Table 2는 급냉 및 열처리 실험에서 각 조건의 변화에 따른 PTCR 현상의 변화를 도시한 것이다. 이 결과를 요약하면 다음과 같다.

(결과 A) 급냉온도가 낮을수록, 열처리 온도가 높을수록 상온저항이 증가했다.

(결과 B) 1050°C와 1150°C에서 급냉한 경우 뚜렷한 PTCR 현상이 나타났으며 1050°C의 경우 PTCR eff. 및 기울기가 1150°C에 비해 증가했다.

(결과 C) 1300°C와 1200°C에서 열처리한 경우 뚜렷한 PTCR 현상이 나타났으며 900°C 이하에서는 거의 나타나지 않았다. 또한 열처리 온도가 높을수록 PTCR eff. 및 기울기가 증가하였다.

이러한 결과들은 grain boundary에 형성되는 vacancy compensation 층이 PTCR 현상을 일으키는 surface state로 작용하고 있음을 의미한다.

1220°C 이하에서 grain boundary로부터 Ba<sup>++</sup>확산에 의하여 vacancy compensation 층이 형성될 경우 그 두께는 Ba<sup>++</sup>의 확산시간과 온도의 함수로서 결정된다. Li를 온도 T에서 일정시간(Δt) Ba가 확산했을 때 V<sub>Ba</sub>의 평균농도를 나타내는 지점까지의 boundary 중심으로부터의 거리라 하면

$$Li = (D_{Ba}(T) \Delta t)^{1/2} \quad \dots\dots (1-1)$$

이므로 vacancy compensation 층의 두께는

$$L_D = \int_{1220^\circ C} LidT \quad \dots\dots (1-2)$$

로 표시된다. 따라서 급냉온도가 낮아질수록, 열처리 온도가 높아질수록 고온에서의 유지 시간이 증가하여 D<sub>Ba</sub> 및 Δt가 증가하므로 Li가 증가하고 1220°C에서 상온까지 도달하는 시간도 길어지므로, vacancy compensation 층이 두꺼워진다. 한편 grain boundary에 vacancy compensation 층이 형성되면 grain 내부와 boundary 간에 n-i 접합이 이루어지며 depletion 층이 존재하게 된다. Daniel 등은 vacancy compensation 층이 얇

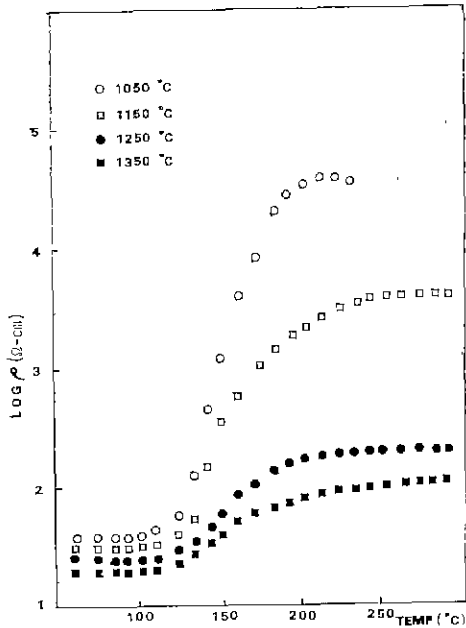


Fig. 5. Effect of quenching temp. on the PTCR anomaly in Nb<sup>5+</sup> doped BaTiO<sub>3</sub> ceramic material.

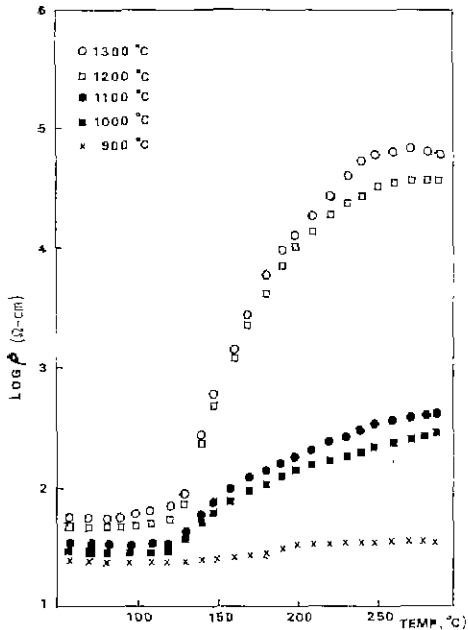


Fig. 6. Effect of reheating temp. on the PTCR anomaly in Nb<sup>5+</sup> doped BaTiO<sub>3</sub> ceramic material.

Table 1. Data of PTCR Anomaly for Quenched Specimens.

	$\rho_{rt}$ ( $\Omega$ -cm)	$\rho_{min}$ ( $\Omega$ -cm)	$\rho_{max}$ (k $\Omega$ -cm)	PTCR eff.
1050°C	20.0	15.7	371.5	2366
1150°C	25.1	16.4	4.0	242
1250°C	31.6	24.8	0.2	9
1350°C	39.8	27.5	0.1	4

Table 2. Data of PTCR Anomaly for Reheated Specimens.

	$\rho_{rt}$ ( $\Omega$ -cm)	$\rho_{min}$ ( $\Omega$ -cm)	$\rho_{max}$ ( $\Omega$ -cm)	PTCR eff.
900°C	58.9	39.5	67.6	1713
1000°C	46.8	34.4	20.0	580
1100°C	33.9	24.1	0.4	119
1200°C	29.5	18.3	0.3	16
1300°C	25.1	12.1	0.08	4

을 경우 depletion 층이 vacancy compensation 층 보다 두꺼우므로 Fig. 7 (a)처럼 부분적인 접합전위가 형성되지만 vacancy compensation 층이 점차 두꺼워지면서 접합전위와 depletion 층이 점차 증가한다고 주장하였다(Fig. 7 (b)→(d)).

1) 상온저항의 변화

상온저항에 가장 큰 영향을 미치는 grain boundary 의 저항은

$$\rho_b \propto \rho_v \phi_0^{2/3} / KT \quad \dots\dots (2)$$

$\rho_b$ ; boundary 저항

$\rho_v$ ; grain 내부 저항

$\phi_0$ ; 상온에서의 grain 내부와 boundary 간의 전위차

로서 접합전위  $\phi_0$ 가 증가할수록 높은 저항을 갖는다. 식 (1-1)과 (1-2)로 부터 급냉온도가 낮을수록, 열처리 온도가 높을수록 vacancy compensation 층이 두꺼워지고 있음을 알 수 있다. vacancy compensation 층이 성장할 경우 Fig. 7로 부터 알 수 있듯이  $\phi_0$ 가 증가하므로 boundary 의 저항이 증가하며 또한 boundary 의 영역이 넓어지므로 상온저항은 증가한다. 따라서 결과 A)는 vacancy compensation 층의 변화에 의한 결과라 할 수 있다.

2) PTCR 현상의 변화

① PTCR eff. 의 변화

일반적인 반도체성 접합에서 공핍층의 두께 r 은

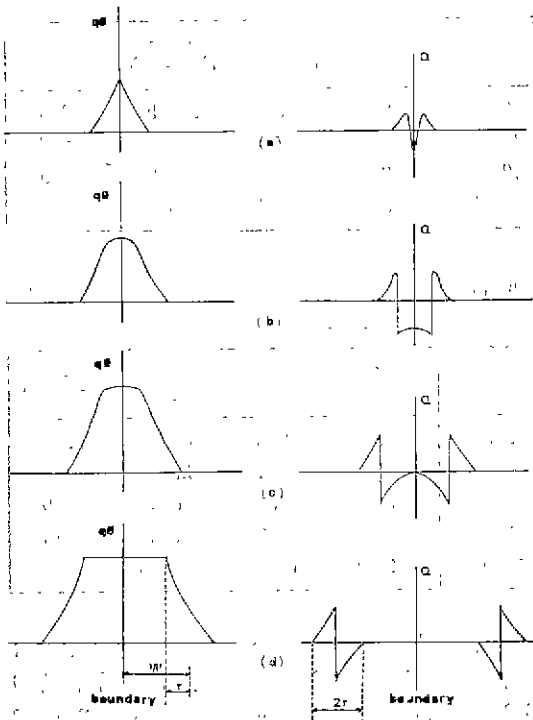


Fig. 7. Variation of potential barrier and space charge layer with the difference of vacancy compensation layer thickness.  $w$ : intrinsic region.  $r$ : depletion layer.  $Q$ : space charge density.

$$r = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{qN_D^{eff}}} \phi \quad \dots\dots(3)$$

$\epsilon_s$ : 유전상수

$N_D^{eff}$ : dopant 농도

$\phi$ : 접합 전위

로 표시된다.

grain 내부와 boundary의 관계를 boundary에 vacancy compensation 층이 형성되어 n-i 접합이 이루어진 것으로 생각하면 이 때의 depletion 층의 두께로 위식에 의하여 표시할 수 있다. 이 경우 결합이 공핍 영역의 space charge에 기여하므로 boundary의 전성 반도체를 나타내는 부분의 Debye length는 grain 내부의 n형 반도체를 나타내는 부분과 같은 order를 갖게 되<sup>6)</sup> 이때의 공핍층의 두께는

$$r = \left( \frac{2\epsilon_s \epsilon_0 K T}{q N_D^{eff}} \right)^{1/2} \quad \dots\dots(4-1)$$

$$= \left( \frac{2\epsilon_s \epsilon_0 K}{q N_D^{eff}} \right)^{1/2} \left( \frac{T}{T - T_C} \right)^{1/2} \quad \dots\dots(4-2)$$

$T_C$ : Curie Temperature.

$\epsilon_0$ : 진공중에서의 유전상수

$N_D^{eff}$ : 결합에 의해 보상되지 않은 dopant 농도.  $N_D^{eff} = N_D - 2(V_{Ba})$

로 표시할 수 있다. 따라서  $T_C$  이상에서 온도가 증가함에 따라 공핍층의 두께는 감소한다. 온도가 낮을 경우 공핍층의 두께가 vacancy compensation 층의 두께보다 두꺼우므로 부분적인 접합전위가 형성되지만 온도가 증가함에 따라 공핍층이 얇아지므로 접합전위가 증가한다. 일정 온도 이상에서는 공핍층이 vacancy compensation 층보다 얇은 상태가 되므로 특정 온도에서 최대 저항값을 나타내게 되며 온도가 더 증가하면 NTC 특성을 나타낸다. 따라서 최대 저항값은 grain 내부와 boundary의 결합관계에 의하여 결정되는 최대 접합전위에 의하여 결정된다. vacancy compensation 층의 형성 초기 단계에는 electron compensation의 영향에 의하여 boundary가 약한 n형 반도체를 나타내지만  $Ba^{++}$ 의 확산에 의하여 vacancy compensation 층의 성장함에 따라 전성 반도체가 되고 두께도 증가하므로 최대 접합전위가 증가하여 최대 저항값이 증가한다. 한편 상온에서는 ferroelectric 특성에 의한 전하보장이 이루어지므로 접합전위의 차이에 의한 저항 차이가 크지 못하다. 따라서 vacancy compensation 층이 성장하여 최대 접합전위가 증가할 경우 PTCR eff.는 증가한다.

실험 결과(결과(B), (C)), PTCR eff.가 증가한 결과는 이러한 boundary에서의 vacancy compensation 층의 성장 및 전기적 특성의 변화에 의해 나타난 결과로 해석할 수 있다.

② 기울기의 변화

공핍층의 온도에 따른 두께 변화는 식 (4-2)를 온도에 대하여 미분하면

$$\frac{\partial r}{\partial T} = -\frac{1}{2} \left( \frac{2\epsilon_s \epsilon_0 K}{q N_D^{eff}} \right)^{1/2} \frac{T_C}{\sqrt{T(T - T_C)^3}} \quad \dots\dots(5)$$

이다.

따라서 공핍층의 온도에 따른 두께 변화율은  $N_D^{eff}$ 가 감소할수록 증가한다. 즉 dopant에 대한 Ba vacancy 보장이 많이 일어날수록 기울기는 증가하는데 이는 급냉 온도가 낮을수록, 열처리 온도가 높을수록 기울기가 증가한 실험 결과와 잘 일치하고 있다. 한편 900°C 이하에서 열처리한 시편에서는 PTCR 현상이 거의 나타나지 않았다. (결과 C) 이처럼 저온에서 열처리한 경우 PTCR 현상이 나타나지 않는 것은  $Ba^{++}$ 의 확산 계수가  $D_{Ba} = 6.8 \times 10^{-2} \exp(-2.7eV/KT)$ 로서  $Ba^{++}$ 의 확산이 거의 일어나지 못하여 vacancy compensation 층

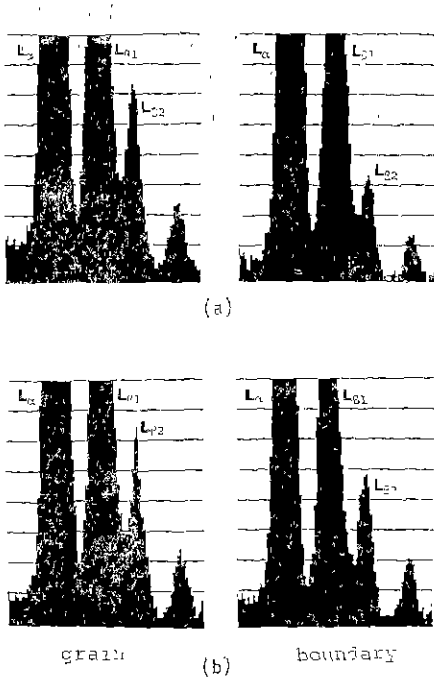


Fig. 8. EDAX analysis for quenched specimens. (a) at 1050°C (b) at 1350°C

이 형성되지 못하였기 때문이라 할 수 있다. 이상의 고찰로부터 Ba<sup>++</sup>의 확산에 의하여 grain boundary에 형성되는 vacancy compensation 층이 PTCT 현상을 나타내는 주요 surface state 역할을 한다고 할 수 있다.

2. EDAX 분석 결과

Fig. 8과 Fig. 9는 각각 급냉 및 열처리한 시편의 grain 내부와 boundary의 Ba에서 방출된 frequencyenergy 도표이다. Ti에서 방출된 X-ray와 energy level이 겹치지 않는 Ba의 Lβ2 peak 높이 변화를 관찰하면 grain 내부는 변화가 없으나 boundary는 1050°C에서 급냉한 경우 1350°C에서 급냉한 경우에 비해 peak 높이가 감소했으며 (Fig. 8) 열처리 온도가 높아질수록 peak 높이가 감소했음을 알 수 있다 (Fig. 9). 이 결과는 grain boundary에 vacancy compensation 층의 형성과 냉각에 따른 성장을 뒷받침 하는 결과라 할 수 있다.

IV. 결 론

Nb<sup>5+</sup> doped BaTiO<sub>3</sub> 계에서 본 논문의 실험 방법에 서술한 방법에 의한 급냉 및 열처리 실험 결과와 EDAX에 의한 grain boundary의 Ba 농도 분석 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

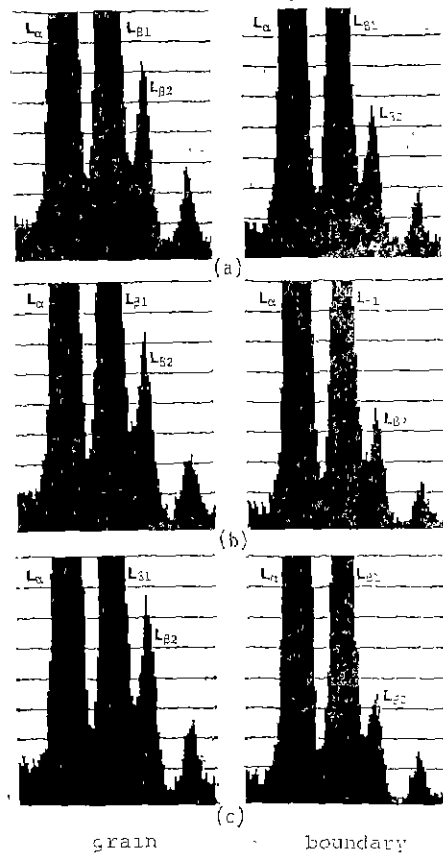


Fig. 9. EDAX analysis for reheated specimens. a) at 900°C b) at 1100°C c) at 1300°C

1. 급냉 및 열처리 실험 결과 급냉 온도가 낮을 수록, 열처리 온도가 높을수록 vacancy compensation 층의 성장으로 인하여 PTCT eff. 및 기물기가 증가 하였다.
2. 900°C 이하에서 열처리 한 경우 PTCT eff.가 거의 나타나지 않았으며 1200°C 및 1300°C에서 열처리 한 경우 PTCT eff.가 큰 차이가 있었다. 이는 vacancy compensation 층이 주로 900°C~1200°C에서 성장함을 의미한다.
3. EDAX를 통한 분석 결과 PTCT eff.가 크게 나타나는 시편의 grain boundary에서 Ba<sup>++</sup>의 농도가 낮은 것으로 나타났다. 이는 vacancy compensation 층이 PTCT 현상을 나타내는 주요 surface state 역할을 함을 의미한다.

Reference

1. M. Kahn, *Am. Ceram. Bull.*, 50 676(1971)

2. J. Daniels, et. al., *Philips Tech. Rev.*, **38** (3) 73~82 (1978/79)
3. J. Daniels, et al., *Philips Res. Rep.*, **31** 544~559 (1976)
4. W.S. Clabaugh, et al., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **56**(5) 289~291 (1956)
5. F. Pearlsecin, *Metal Finishing*, 8 59~61 (1955)
6. O. Madelung, "Grundlagen der Halbleiterphysik", pp.160~169, Springer Verlag, (1970)
7. L.M. Levinson, "Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics", *Advances in Ceramics*, **1**, p.162 (1981)