

SrTiO₃ 후막의 전기전도도 및 결함구조

김영호·김호기

한국과학기술원 재료공학과

(1990년 6월 5일 접수)

Electrical Conductivity and Defect Structure in SrTiO₃ Thick Film

Young-Ho Kim and Ho-Gi Kim

Dept. of Matls. Sci & Eng, KAIST

(Received June 5, 1990)

요 약

다결정알루미나 기판위에 스크린프린팅방법으로 인쇄하여 소결한 SrTiO₃ 후막의 전기전도도를 산소분압 및 온도의 함수로 측정하였다. 10⁻⁴-10⁻⁸atm에서 10⁻²⁰atm의 산소분압영역에서는 전기전도도가 산소분압의 대략 1/4승에 반비례하였고, 10⁻⁶-10⁻⁴atm에서 1atm의 산소분압영역에서는 전기전도도가 산소분압의 대략 1/4승에 비례하는 성향을 보였다 그리고 전기전도도의 n-p 전이점은 1400°C 이하에서 후막시편의 소결온도가 증가할수록 더욱 낮은 산소분압 영역으로 이동했다. 이와같은 결과는 Al₂O₃기판으로부터 acceptor 불순물이 SrTiO₃에 고용됨을 가정한 결함모델로서 만족하게 설명될 수 있었다.

ABSTRACT

The electrical conductivity of SrTiO₃ thick films, which has been prepared by screen printing and sintering on polycrystalline Al₂O₃ substrates, was determined as a function of oxygen partial pressure and temperature. The data showed that electrical conductivity was proportional to the -1/4th power of the oxygen partial pressure for the oxygen partial pressure range from 10⁻⁴-10⁻⁸ to 10⁻²⁰ atm and proportional to Po₂^{+1/4} for the oxygen partial pressure range from 10⁻⁶-10⁻⁴ to 1 atm. And the n-p transition region of electrical conductivity moved to lower oxygen partial pressure region as the sintering temperature of thick film specimens increased under about 1400°C. These data were consistent with the presence of small amounts of acceptor impurities in SrTiO₃ thick film which have been diffused from Al₂O₃ substrate in the range of solid solubility limit.

1. 서 론

Strontium titanate는 강유전성, 반도체, 초전도성 등 다양한 전기적 성질을 갖는 재료로서 강유전성 반도체의 입체특성을 이용한 P1C(Positive Temperature Coefficient) 세미스터, barrier-layer capacitor 등에 주로 많이 이용되어 왔다¹⁾.

또한 strontium titanate는 band gap이 3.2-3.4eV인 비화학양론(nonstoichiometric) 산화물반도체로서 온도 혹은 주위분위기의 산소분압에 따른 산화, 환원 반응이 발생하는 전자 또는 정공(hole)에 의해 도전성을 갖게 되는데 이처럼 고온에서 전기전도도가 산소분압에 대한 의존성을 가지는 성질을 이용하면 산소감지소자로서의 이용이 가능하다.

반도체식 산소센서는 TiO_2 계 등의 친이금속산화물 같은 비화학적 산화물반도체를 이용한 것으로서 주위분위기 특히 산소분압에 따른 비화학적양론 정도의 변화에 의해 전기전도도가 달라지는 원리($\sigma \propto P_{\text{O}_2}^{+1/4}$)를 이용한 것으로 소자제작이 간편하며 실용적 측면에서 소형경량화가 가능하고 감도가 좋다는 특성 때문에 앞으로 전기화학식 산소센서의 대체품으로서의 활용여부가 주목되고 있다

반도체식 산소센서의 재료로서는 TiO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , CoO , Co_3O_4 , MgO 등의 산화물이 연구되어 왔으며²⁾ TiO_2 만이 현재 주로 실용화되고 있으나 온도에 따른 저항의 변화가 커 온도보상이 필요하다는 단점이 있다.

SrTiO_3 를 산소센소자로 이용할 경우 반도체식 산소센서의 일반적 장점외에 1) 첨가제(dopant)에 의해 양이온 구성 성분을 적당히 조절함으로써 전기적 성질을 쉽게 조절할 수 있으며, 2) 고온 환원성 분위기에서 안정하다는 특성을 가지고 있다³⁾. 또한 센서로의 사용시 응답특성은 시핀과 기계분위기와의 평형에 의해 결정되고 이를 위해서는 시핀 내부로의 기상이동 및 이온확산이 완전히 이루어져야 하므로 소자를 후막 또는 박막화함으로써 산소이온의 확산거리를 감소시켜 응답시간을 줄임과 함께 감도를 향상시킬 수 있다.

SrTiO_3 의 전기전도기구는 온도 및 산소분압에 따른 결합구조의 변화에 의해 지배되는데 단결정 및 다결정 SrTiO_3 에 대한 전기전도도 및 결합구조는 Walters와 Grace 이후 몇몇 연구가 있어 왔으며⁴⁻⁸⁾ 그 밖에 산소이온의 확산^{5,6)}, 광학적성질 및 band 구조¹⁰⁻¹²⁾, 그리고 산소의 흡탈착에 관한 연구¹³⁾ 등이 있어 왔으나 후막 또는 박막 SrTiO_3 의 전기적 성질에 관해서는 아직 본격적으로 연구된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 고순도의 다결정알루미나 기판을 사용하여 screen printing에 의한 후막기법으로 제작한 SrTiO_3 시핀의 전기전도도를 온도와 산소분압의 함수로 측정하여 bulk 소결시핀과 비교함으로써 가능한 결합구조를 예측해 보았으며 전기전도도에 미치는 Al_2O_3 기판의 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. SrTiO_3 분말 합성

본 실험에서 사용된 출발원료는 Aldrich 사 제품인 순도 99.9% 이상의 TiO_2 와 순도 99.995% 이상의 SrCO_3 이다.

TiO_2 와 SrCO_3 를 1 몰비로 10^{-3}g 까지 정확히 칭량하여 습식혼합하였다. 분쇄 및 혼합된 slurry를 건조시켜 1050°C 에서 24시간 하소한 후 이 분말을 유말에 넣고 분쇄하여 230mesh($< 0.062\text{mm}$)체를 통과시켜 조립화하였다.

2.2. Bulk 및 후막 SrTiO_3 시핀 제작

Bulk 시핀은 SrTiO_3 분말을 직사각형 금형에 넣고 9, 100psi의 압력으로 1차 성형한 다음 20, 000psi의 압력으로 냉간정수압성형(Cold Isotatic Pressing)하여 1370°C , 공기중에서 7시간 소결했다.

후막시핀은 표면조도 $0.1\mu\text{m}$ 이하, 두께 0.6mm, 순도 99.99% 이상의 다결정알루미나 기판위에 스크린 프린팅법으로 paste를 인쇄한 후 건조 및 소결해 제작했다. Paste의 점도 및 인쇄능력을 부여하기 위한 유기첨가제(organic vehicle)는 용질로 ethyl-cellulose를, 용매로 α -terpineol 및 butyl carbitol acetate를 써서 각각 10wt%-67.5wt%-22.5wt%가 되도록 칭량한 후 가열하여 용액을 만들어 사용하였으며, paste중 유기첨가제의 양은 35wt%가 되도록 했다. 후막시핀의 경우 Al_2O_3 와 SrTiO_3 간의 반응 및 고상용해가 전기전도도에 미치는 영향을 보기 위해 소결온도를 $1300-1450^\circ\text{C}$ 로 변화시켰으며 대기 중에서 1시간 소결후 노냉하였다.

2.3. 상분석, 미세구조 관찰 및 전기전도도 측정

하소에 의해 형성된 SrTiO_3 분말의 상확인, 그리고 SrTiO_3 와 기판으로 사용한 Al_2O_3 간의 반응에 의한 상변화 여부를 조사하기 위해 X-선 회절분석을 했으며 소결된 시핀의 미세구조는 그 파단면을 주사전자현미경으로 관찰했다.

산소분압은 고순도 질소/산소 및 CO_2/CO 혼합기체를 이용해 약 $10^{-20} - 1\text{atm}$ 까지 조절했으며, $900-1100^\circ\text{C}$ 까지 온도를 50°C 간격으로 변화시켜가면서 전기전도도를 측정했다

전기전도도의 측정 방법으로는 D.C. 4probe method를 선택해 전극에서의 접촉저항 성분을 배제하였으며 joule heating 효과를 최소로 하기 위해 전압강하가 대략 100mV 이하가 되도록 전류를 $10^{-3}-10\text{mA}$ 크기로 변화시켜가면서 조절했고 시핀 내부의 국부적 온도 불균일에 기인하여 발생하는 열기전력의 영향을 없애기 위해 전류의 극성을 바꾸어서 측정한 후 그 평균값을 취했다. 전극부착을 위해 백금전극(HERAEUS CL 11-5481, CERM-ALLOY 사, Germany)을 사용했다.

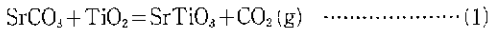
3. 결과 및 고찰

3.1. 고상반응법에 의한 SrTiO₃ 분말의 합성

SrCO₃와 TiO₂(rutile 상)를 1:1 몰비로 혼합한 분말의 열시차분석(Differential Thermal Analysis) 및 TGA (Thermogravimetric Analysis) 곡선을 Fig.1에 나타내 있으며 Fig.2는 습식혼합 후 건조한 분말 및 750°C, 1050°C의 온도와 공기분위기에서 각각 5시간씩 하소한 분말의 X-선회절 pattern을 나타낸다.

Fig.1에 의하면 550-600°C, 870-980°C에서 중량감소 (weight loss)를 수반하는 흡열반응이 일어나며 990°C에서 급격한 발열반응이 일어남을 알 수 있다.

Strontium titanate는 1000°C 이상의 온도에서 다음과 같은 고상반응에 의해 형성된다¹⁴⁾.



이때 strontium carbonate의 분해온도는 공기중에서 840°C이며 이보다 낮은 온도인 560°C 및 610°C에서 anatase 및 rutile 상의 TiO₂와 각각 반응이 시작된다¹³⁾. 또한 TiO₂는 rutile, brookite 및 anatase 등의 동질다상을 가지며 brookite와 anatase는 700-920°C에서 rutile로 비가역적인 전이를 한다

본 실험에서는 TiO₂의 가장 안정한 상인 rutile 분말을 사용했으므로 DT, TGA 곡선 상에서 TiO₂의 상전이에 의한 peak는 없으며 Fig.1의 약 570°C 부근에서의 첫번째 흡열 peak는 SrCO₃와 TiO₂ rutile 상간의 반응에 의한 것으로 생각되나 Fig 2의 (b), (c)를 비교하여 알 수 있듯

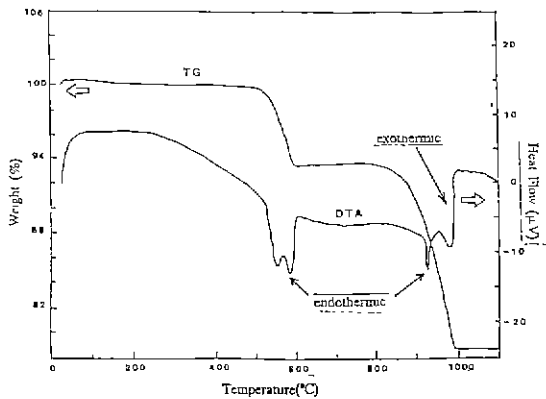


Fig.1 TG and DTA curves for (SrCO₃ + TiO₂) powder mixture

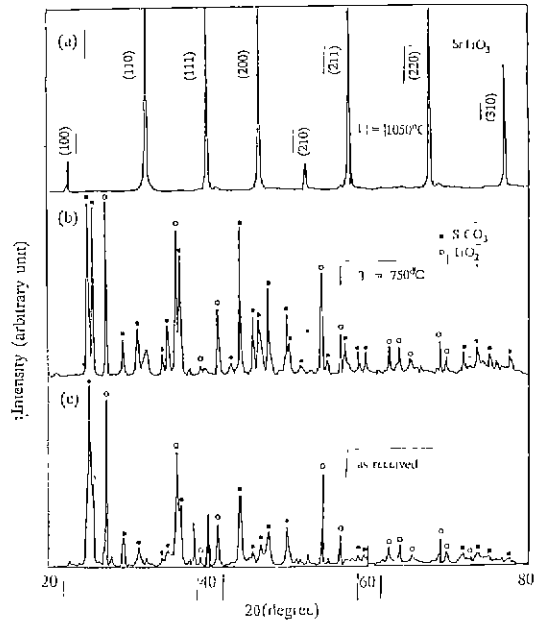


Fig.2 XRD patterns of (SrCO₃ + TiO₂) powder mixtures
(a) calcined at 1050°C, (b) calcined at 750°C and (c) as-received.

이 원래 출발물질이었던 SrCO₃와 TiO₂의 상변화나 반응에 의한 새로운 상이 생성되지는 않았다. 두번째 흡열 peak는 SrTiO₃의 분해반응에 의한 것이며 약 22%의 중량감소는 이론치와 대략 일치한다. 약 990°C에서의 발열 peak는 식(1)에 의한 SrTiO₃ 합성반응에 의한 것으로 생각되며 Fig.2(a)는 이보다 높은 1050°C에서 하소한 분말의 XRD pattern으로서 전형적인 SrTiO₃의 입방 perovskite 상이 생성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 Bulk 및 후막 SrTiO₃의 미세구조와 상 동정 (phase identification)

Fig 3은 1370°C에서 7시간 소결한 bulk SrTiO₃ 및 1300, 1350, 1400°C에서 각각 1시간씩 소결한 후막 SrTiO₃의 파단면을 보여준다.

bulk 시편은 밀도가 이론밀도의 95% 정도되는 비교적 치밀한 구조를 가졌고 후막시편은 printing 시 첨가된 유기 결합제의 휘발에 따른 영향으로 porous 한 구조를 가지며 기공이 open pore 상태로 연결된 소결초기단계의 미세구조를 보였다 SrTiO₃막의 두께는 소결온도가 증가할수록 감소하였으며 5-20μm 이었다

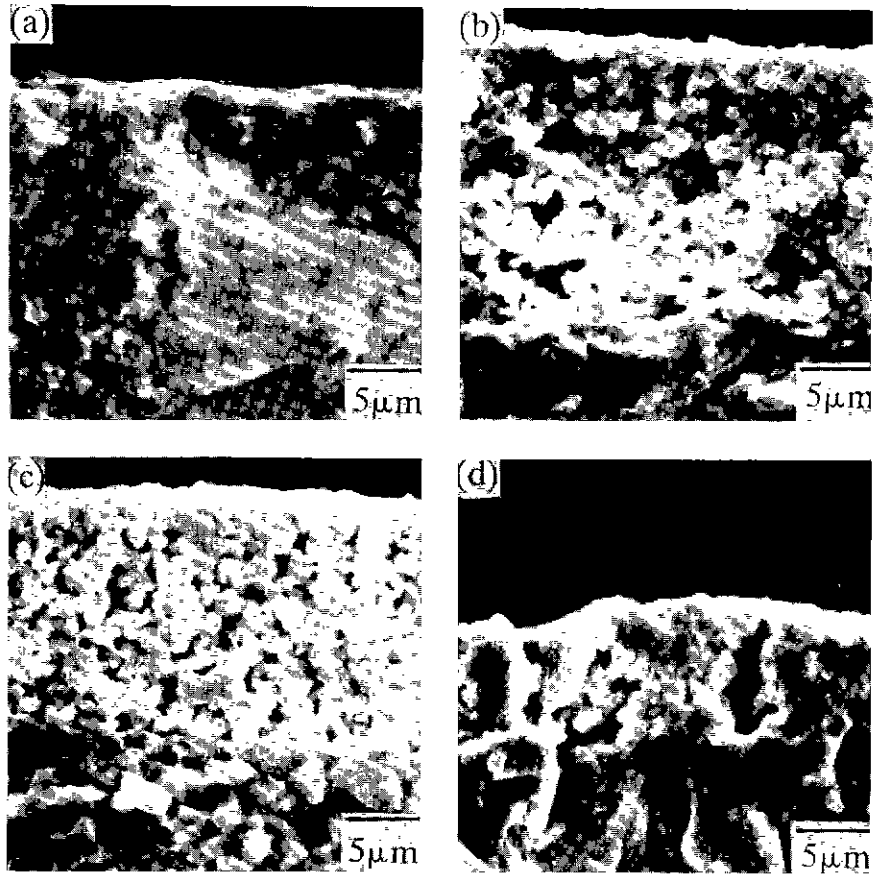


Fig. 3. Scanning electron micrographs of fracture surfaces. (a) bulk SrTiO₃, (b) SrTiO₃ thick film sintered at 1300°C, (c) SrTiO₃ thick film sintered at 1350°C and (d) SrTiO₃ thick film sintered at 1400°C.

Fig 4는 소결온도에 따른 후막 SrTiO₃의 X-선 회절분석 결과이다. 1400°C 이하에서는 입방 perovskite 구조를 갖는 SrTiO₃의 peak 인 나타났지만 1450°C에서 소결한 시편의 경우에는 SrTiO₃와 Al₂O₃ 간의 반응에 의해 SrAl₁₂O₁₉, SrAl₁₂O₁₉, Sr₅Al₂O₈ 등의 화합물이 제 2상으로 형성되었다.

이처럼 제 2상의 형성이나 상변화가 있을 경우 전기전도도에 영향을 미치므로 본 실험에서는 1400°C 이하에서 소결한 시편에 대해서만 전기전도도를 측정하였다.

3.3. 전기전도도

Bulk SrTiO₃ 및 1300, 1350°C에서 각각 소결한 후막 SrTiO₃의 전기전도도를 900-1100°C까지 온도를 변화시켜가며 산소분압의 함수로 측정한 결과를 Fig 5, 6, 7에

각각 나타내었다

모든 시편에서 전기전도도의 산소분압에 대한 의존성, 즉 $\log \sigma - \log P_{O_2}$ 의 기울기에 따라 전하운반자가 전자이며 산소분압이 증가할수록 전기전도도가 감소하는 n-형 전도영역과 전하운반자가 정공이며 산소분압이 증가할수록 전기전도도가 증가하는 p-형 전도영역으로 나누어질 수 있다. 또한 측정된 모든 산소분압영역에서 측정온도가 증가할수록 전기전도도가 증가하며 n-p 전이점이 더욱 높은 산소분압 영역으로 이동했다

Table 1은 bulk 및 후막 SrTiO₃에 대한 $\log \sigma - \log P_{O_2}$ plot의 기울기를 계산한 결과이다. 모든 시편에서 n-형, p-형 전도영역의 기울기가 각각 -1/4, -1/4에 근접한 값을 보였으며, 측정온도에 따라 기울기가 약간씩 변했

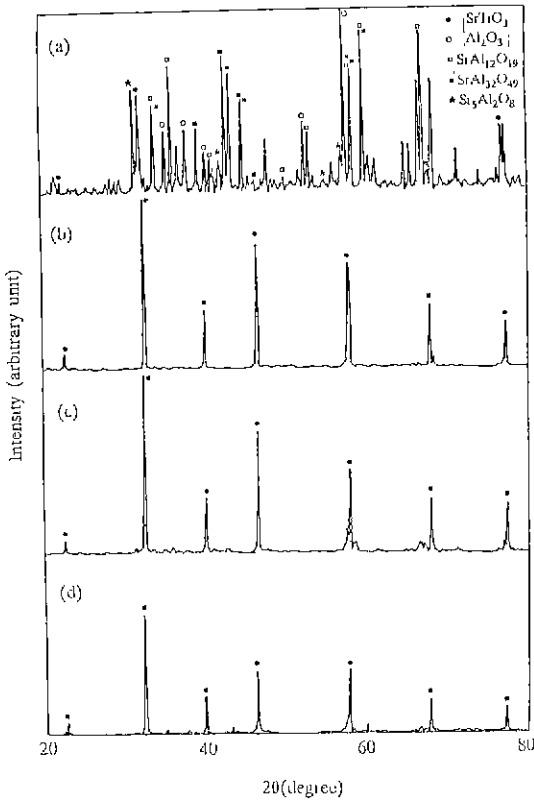


Fig.4 XRD patterns of SrTiO₃ thick films, sintered at (a) 1450°C, (b) 1400°C, (c) 1350°C, (d) 1300°C

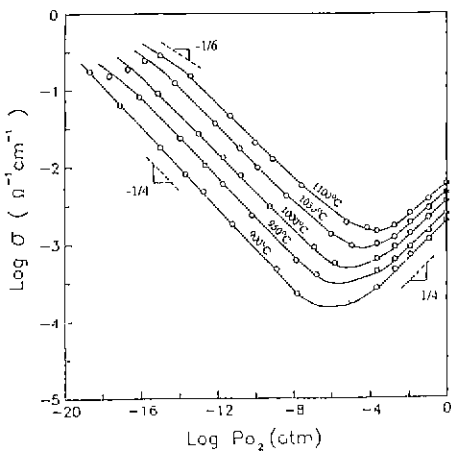


Fig.5 The electrical conductivity of polycrystalline bulk SrTiO₃ as a function of oxygen partial pressure

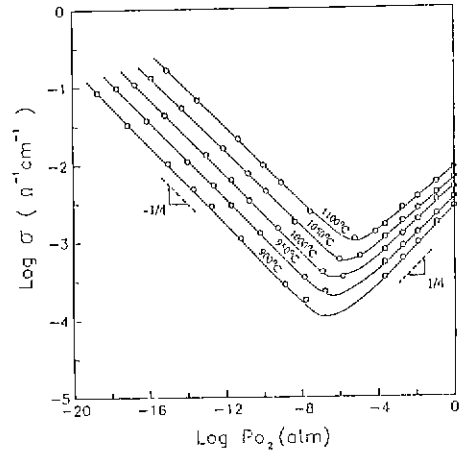


Fig.6. The electrical conductivity of SrTiO₃ thick film sintered at 1300°C.

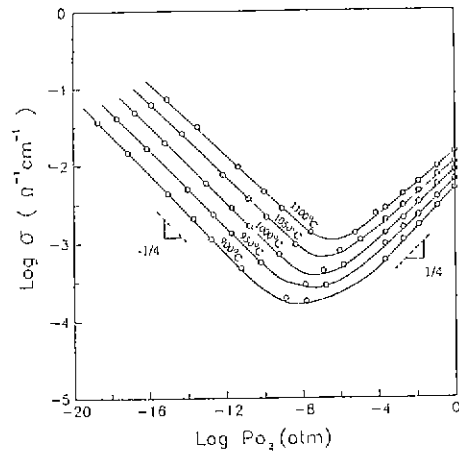


Fig.7. The electrical conductivity of SrTiO₃ thick film sintered at 1350°C.

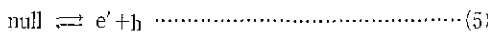
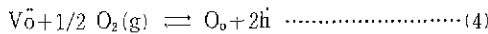
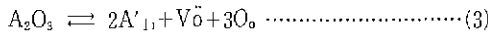
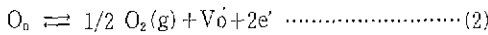
다 Bulk SrTiO₃에서는 산소분압이 10⁻¹³~10⁻¹⁶atm 인 n-형 영역에서 -1/6에 근접하는 기울기를 갖는 영역으로의 전이가 보이니 후막 SrTiO₃의 경우에는 산소분압이 아주 낮고 측정온도가 높을 경우에도 -1/6의 기울기를 갖는 영역을 발견하지 못했다.

이와 같이 산소분압과 온도에 따른 전기전도도의 변화는 각 영역에서의 주된 결함구조를 결정하고 결함구조에 따른 전하운반자의 종류 및 농도, carrier mobility 등을 고려함으로써 설명될 수 있다. 단결정 또는 다결정

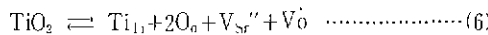
Table 1 Approximate Values of Slope in log σ vs log P_{O_2} Plots(Fig.5, 6, 7).

sample	T(°C)	m in log $P_{O_2}^{1/m}$	
		n-type region	p-type region
bulk SrTiO ₃	1100	-4.2 to -5.9	5.1
	1050	-4.0 to -5.5	4.8
	1000	-4.0 to -5.1	4.7
	950	-3.8	4.6
	900	-3.9	4.3
thick film SrTiO ₃ sintered at 1300°C	1100	-4.1	5.3
	1050	-4.0	4.9
	1000	-4.0	4.5
	950	-4.0	4.3
	900	-4.0	4.1
thick film SrTiO ₃ sintered at 1350°C	1100	-4.3	5.0
	1050	-4.1	5.0
	1000	-4.1	4.4
	950	-4.0	4.4
	900	-4.0	4.1

SrTiO₃의 주된 적자결함은 +2가로 이온화된 산소공공(V_O)과 Al, Fe, Cr 등과 같은 미량의 acceptor 불순물이 라고 알려져 있으며 가능한 결함반응은 다음과 같은 식들로 요약될 수 있다^{6,7)}.



여기서 식(3)은 미량의 acceptor 불순물이 SrTiO₃의 sub-lattice 에 치환되는 결함반응을 나타낸다. 일반적으로 산화물 반도체에서는 band gap이 크기 때문에 식(5)에 의한 intrinsic electronic defect에 의해서보다는 (2), (3), (4)와 같이 결정격자에서 발생하는 결함, 즉 비화학양론적 결함 또는 결정격자에 침입한 불순물에 의해 발생하는 결함의 종류 및 농도에 의해 도전현상이 지배된다. 그 밖에 SrTiO₃에서 양이온의 비화학양론성, 즉 Sr/Ti의 비가 1에서 벗어남에 의해 생기는 결함이 있을 수 있다. SrTiO₃에서 과량의 TiO₂는 연구자들에 따라 0.1-0.505 mol%까지 고용될 수 있다고 보고된 바 있으며 그 이상에서는 TiO₂가 제 2상으로 형성된다^{6,16)}. TiO₂의 SrTiO₃에 대한 고용은



와 같은 가능성을 생각할 수 있으며 이 경우 전하운반자인 전자 또는 정공의 농도를 결정하는 산소공공의 농도는 과량의 TiO₂에 의해 결정된다⁶⁾. 또 다른 연구에 의하면 strontium 공공과 산소공공이 결합하여 (V_{Sr}'V_O)의 neutral vacancy pair가 형성되며 이때는 과량의 TiO₂가 전기전도도에 아무런 영향을 미치지 않게 된다¹⁷⁾. 과량의 SrO가 존재할 경우에는 SrTiO₃ 입방 perovskite 구조 내에 SrO 층이 규칙적으로 배열되는 전단구조(shear-structure)가 형성되어 전하를 띤 결함을 생성하지 않는다¹⁸⁾.

따라서 전체 전하중성조건은 식(2)-(6)으로부터

$$2[V_o] + p = 2[V_{Sr}'] + [A_{T1}'] + n \dots\dots\dots(7)$$

와 같이 된다.

n-형 영역에서는 (2)의 환원반응과 (3)과 (6)의 반응이 일어난다. 산소분압이 아주 낮고 온도가 높을 때는 (2)의 intrinsic 반응이 지배적으로 되어 2[V_O]=n의 전하중성조건에 의해 $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$ 의 관계가 된다. 한편 (3)과 (6)에 의해 생성된 산소공공이 (2)에 의한 전성의 산소공공보다 더욱 지배적일 경우 산소공공의 농도는 산소분압과 무관하게 acceptor 불순물의 농도에 따라 결정되며 [V_O]=[V_{Sr}'] + 1/2[A_{T1}']의 전하중성조건에 의해 $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/4}$ 의 관계를 얻게 된다. 산소분압이 계속 증가하면 전기전도도는 n-p 전이를 보인 후 p형 영역에서는 (4)와 같이 기상의 산소가 (3)과 (6)에 의해 형성된 산소공공과 결합하는 산화반응이 일어나며 [V_O]=[V_{Sr}'] + 1/2[A_{T1}']의 전하중성조건에 의해 $\sigma \propto P_{O_2}^{+1/4}$ 의 관계를 얻는다.

Fig.5와 Table 1에 의하면 bulk SrTiO₃의 경우에는 산소분압에 따른 전기전도도의 변화를 앞서 언급한 결함모델로 잘 설명할 수 있다. 10⁻¹³-10⁻¹⁵atm 이하의 낮은 산소분압 영역에서는 -1/6에 가까운 기울기를 가지다가 산소분압이 증가하면 -1/4, 그리고 n-p 전이 후 +1/4에 가까운 기울기를 가짐을 알 수 있다. 온도에 따라 기울기가 약간씩 변하는 것은 온도에 따른 n-p 전이영역의 이동에 의해 기울기 -1/4에서 1/4로의 전이의 중간적인 결과가 얻어지는 것으로 생각할 수 있다. 즉, n-형 영역에서 온도가 증가할 수록 기울기의 절대값이 1/3.9에서 1/4.2로 작아지는 것은 (2)의 intrinsic 한 결함반응이 더욱 높은 산소분압 영역까지 지배적으로 작용하기 때문이다. 이에 대한 다른 가능성을 생각할 수 있다. 즉, 산소공공이 모두 +1가로 이온화 된다고 가정하면 기울기는 -1/4이 되

는데 온도가 높아질 수록 +2가로 이온화 되는 산소공공이 상대적으로 증가하면 기울기의 절댓값은 -1/6로 접근하며 직아지게 된다. Daniels과 Härdtl¹⁹⁾은 SrTiO₃와 유사한 성질을 갖는 BaTiO₃에서 -1/4과 -1/5 사이의 기울기를 갖는 영역을 이와 같은 이유로 설명했다. 그러나 SrTiO₃에서는 액체질소온도 이하까지 산소공공이 모두 +2가로 완전히 이온화된다고 알려져 있다^{5,20)}. 따라서 이 영역에서 온도가 증가함에 따라 기울기의 절댓값이 작아지는 것은 intrinsic 한 영역의 기울기 -1/6에서 extrinsic 영역의 기울기 -1/4로의 전이의 결과로부터 얻어진다고 볼 수 있다. 한편 p-형 영역에서 온도증가에 따라 1/4 3에서 1/5 1로 기울기가 감소하는 것은 n-p전이의 영향으로 이 영역에서 전자도 진기전도에 부분적으로 기여하기 때문이다.

Fig 6, 7과 Table 1에 의하면 후막 SrTiO₃에서도 n-형, p-형 영역에서의 기울기가 각각 -1/4, +1/4에 근접하고 측정온도가 증가할수록 전기전도도가 증가하는 경향은 bulk SrTiO₃와 유사하다. 그러나 후막 SrTiO₃의 경우 산소분압이 아주 낮고 측정온도가 높은 경우에도 -1/6의 기울기를 갖는 영역, 즉 intrinsic 한 영역을 관찰하지 못했는데 이것은 기판으로부터 유입된 Al³⁺ 이온이 titanium 이온자리를 치환하면서 정공을 생성시키는 acceptor 불순물로 작용하기 때문인 것으로 볼 수 있다.

Fig. 8은 일정한 온도에서 bulk SrTiO₃와 1300°C, 1350°C에서 각각 소결한 후막 SrTiO₃의 전기전도도를 비교한 것이다. 후막 SrTiO₃의 경우 bulk SrTiO₃에 비해 n-형 전도영역에서는 전기전도도가 감소하고 p-형 영역에서는 전도도가 증가함으로써 전이영역이 더욱 낮은 산소분압 영역으로 이동하는 결과가 일어짐을 알 수 있다. 이러한 경향은 후막시편의 소결온도가 1300°C에서 1350°C로 증가할수록 더 커지는데 이것은 SrTiO₃의 주된 결함을 +2가로 이온화된 산소공공으로 생각하고 후막 시편의 경우 기판으로부터 유입될 수 있는 Al₂O₃ 불순물의 존재를 가정하여 설명할 수 있다. SrO-TiO₂-Al₂O₃ 삼성분계가 상평형도가 아직 보고된 바 없으므로 온도에 따른 조성분간의 반응여부 및 고용량 등을 알 수는 없으나 3.2절에서 언급했던 것과 같이 대략 1400°C 이상의 온도에서 SrAl₂O₆, SrAl₃O₇, Sr₃Al₂O₇ 등의 화합물이 제 2상으로 형성되며 그 이하의 온도에서 소결시킨 후막시편에서 기판으로부터 Al₂O₃ 고용은 고용한계 이하인 것으로 판단된다. Undoped-SrTiO₃에서도 미량의 acceptor 불

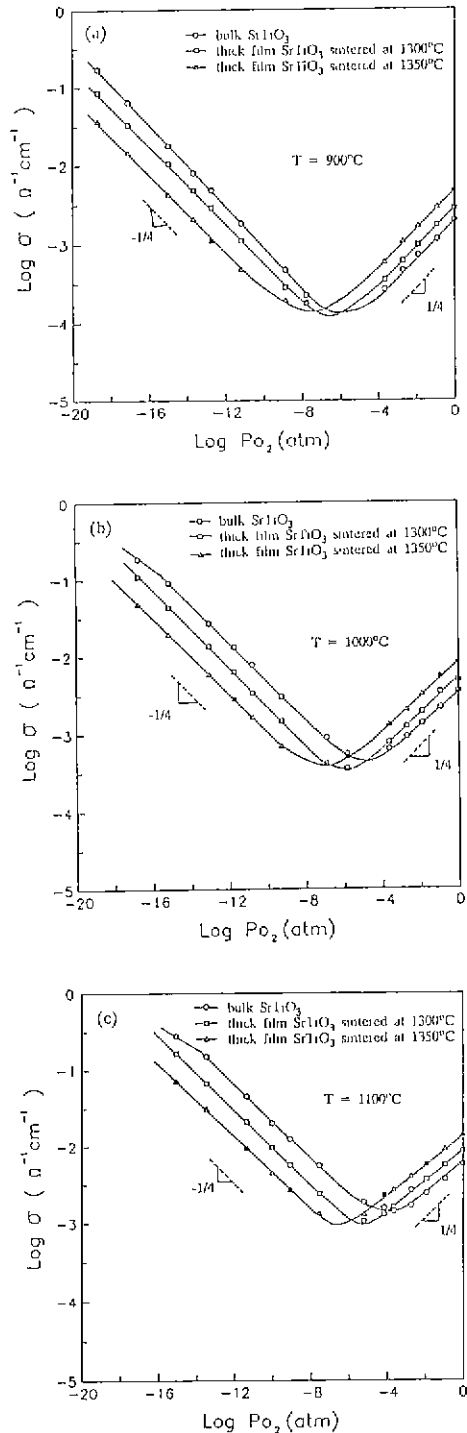
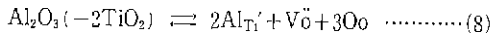
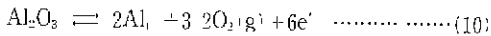
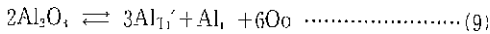


Fig. 8. Measured electrical conductivity as a function of oxygen partial pressure, measured at (a) 900°C, (b) 1000°C and (c) 1100°C

순물이 포함되어 있다고 했는데 후막 SrTiO₃에서도 이와 유사하게



의 반응을 고려할 수 있다 여기서 Al_{Ti}' , V₀는 기관으로부터 유입된 Al₂O₃ 불순물에 의한 결함으로 그 농도는 산소분압과 무관하고 온도에 따른 용해도의 변화에 의해 정해지는 의성결함이다 또 달리 가능한 impurity incorporation reaction 으로서



등을 생각할 수 있다. 그러나 식(9)에 따르면 Al₂O₃ 불순물의 양은 전도전자 또는 정공의 농도에 영향을 주지 못하므로 전기전도도는 불순물의 양에 무관해야 한다. 또한 식(10)에 의한 결함모델을 가정할 경우 Al 격자이온 하나당 3개의 전자가 빌립하여 n-형 전도영역의 전도도가 증가하고 산소분압에 대한 의존성은 -1/5의 기울기에 접근하게 되므로 Al₂O₃ 불순물 농도가 증가할수록 n-형 전도영역의 전도도가 오히려 감소하며 -1/4에 근접한 기울기를 갖는 본 실험의 결과를 설명해주지 못한다. 그러므로 후막 SrTiO₃의 경우 고용된 Al₂O₃가 식(8)을 따르는 acceptor dopant로 작용함으로써 p-형 영역이 더욱 지배적으로 되어 전이영역이 더욱 낮은 산소분압영역으로 이동하고 log σ-log P_{O₂} plot의 -1/6 기울기를 갖는 intrinsic 한 영역이 발견되지 않는 것으로 생각된다.

현된 후막 SrTiO₃의 소결온도의 증가에 따른 전기전도도 변화 양상은 다음과 같이 생각할 수 있다. 소결온도에 따른 미세구조의 변화에 의해 전기전도도가 변할 수 있다. 일반적으로 기공률이 증가하면 전도도는 감소하며 grain size는 전하운반자의 mean free path에 영향을 미친다. 또한 입계에 석출물이나 세 2상이 존재할 경우에는 각 상의 상대적인 전도도에 의해 전체전도도가 결정된다²¹⁾. 이와 같은 다결정체의 미세구조 효과는 주로 전하운반자의 이동에 대한 scattering 효과로써 mobility에 영향을 미친다. Balachandran²⁾ 등은 나일럼 SrTiO₃에 대한 전도도를 측정하고 이 값을 이전에 알려진 단일결정의 전도도 값²²⁾과 비교하였는데, 그 차가 0.03 ohm⁻¹cm⁻¹ 이하로써 실험오차 이내로 같은 값을 가짐을 확인하고 나일럼체의 입계효과가 전자적 전도성에 거의 영향을 미치지 않는다고 주장하였다. 뿐만 아니라 Fig 3에 의하면 1300, 1350°C에서

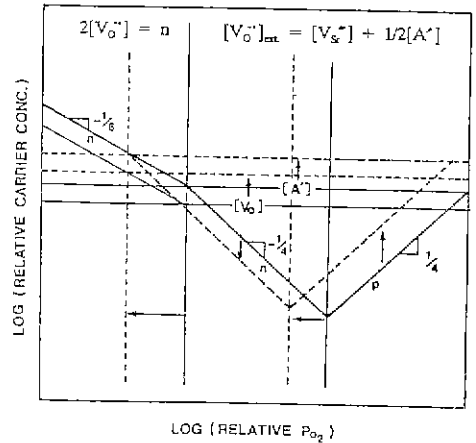


Fig.9 The effect of acceptor impurities on carrier concentrations of SrTiO₃(ref.6).

소결한 후 후막시편의 미세구조는 거의 차이가 없다. 따라서 소결온도에 따른 미세구조 변화의 영향은 무시할 수 있으며 그보다는 소결온도에 따른 불순물 농도의 변화에 의한 전하운반자 농도의 변화가 전도도에 훨씬 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Acceptor 불순물이 전도도에 미치는 영향은 Fig.9의 같은 Kröger-Vink diagram (Brouwer diagram or Defect-Density-Diagram)을 이용해 도식적으로 설명할 수 있다. Acceptor-dopant 양이 점진적으로 증가할 경우를 생각해 보자. 전자 및 정공의 농도를 결정하는 것은 [V₀]가 되는데 acceptor 농도가 증가할수록 intrinsic V₀보다 첨가된 불순물에 의한 extrinsic V₀가 더욱 지배적으로 되고 [V₀]_{ext.} = [V₀'] + 1/2[Al_{Ti}']의 전하중성조건을 갖는 extrinsic region이 더욱 낮은 산소분압 영역으로 이동함으로써 전이영역이 더욱 낮은 산소분압 영역까지 확장됨으로써 p-형 영역의 전기전도도는 증가하고 n-형 영역에서는 감소한다.

5. 결 론

고순도 니결정 인루미니 시편을 사용하여 제작한 SrTiO₃후막의 전기전도도를 산소분압과 온도의 함수로 측정하여 그 결함구조 및 전기전도도에 미치는 알루미늄의 영향을 알아보았으며 이것의 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다

1) SrTiO₃ 후막의 전기전도도는 Al₂O₃ 기판으로 부터 Al³⁺ 이온이 확산되어 SrTiO₃에 고용됨으로써 acceptor dopant 물 첨가한 경우와 같은 경향을 보였다. 즉 bulk SrTiO₃에 비해 p-형 영역이 더욱 낮은 산소분압 영역까지 확장됨으로써 전기전도도의 n-p 전이영역이 더욱 낮은 산소분압 영역으로 이동하였으며, 10⁻¹³–10⁻¹⁵atm 이하의 아주 낮은 산소분압 영역에서도 전기전도도가 산소분압에 대해 -1/6승의 의존성을 갖는 전성영역을 관찰하지 못했다.

2) 후막 SrTiO₃의 소결온도가 1300°C에서 1350°C로 증가함에 따라 Al³⁺ 이온의 고용량이 증가하여 n-p 전이영역이 더욱 낮은 산소분압 영역으로 이동하였으나, 1450°C 이상의 소결온도에서는 SrTiO₃와 Al₂O₃가 반응하여 SrAl₂O₆, SrAl₂O₇, Sr₃Al₂O₈ 등의 회합물이 재 2상으로 형성됨으로써 SrTiO₃ 후막이 자체의 비화학양론적 빈도성을 상실한다.

REFERENCES

- Advances in Ceramics, Vol.1, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics. ed. by L. M. Levinson and D.C. Hill, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH (1981).
- T. Takeuchi, "Oxygen Sensors," *Proc of 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors*, BORDEAUX, pp.69–78 (1986)
- Y. Shimizu, Y. Fukuyama and T. Narikyo, "Perovskite-Type Oxides Having Semiconductivity as Oxygen Sensors," *Chem. Lett.*, pp 377–380 (1985)
- L. C. Walters and R.E. Graces, "Formation of Point Defects in Strontium Titanate," *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, pp.239–244 (1967).
- L.C Walters and R E Graces, "Diffusion of Point Defects in Strontium Titanate," *J. Phys. Chem. Solids*, **128**, pp.245–248 (1967).
- N.H. Chan, R.K. Sharma and D.M. Smith, "Nonstoichiometry in SrTiO₃," *J. Electrochem. Soc.*, **128**, pp.1762–69 (1981)
- U. Balachandran and N.G. Eror, "Electrical Conductivity in Strontium Titanate," *J. of Solid State Chem.*, **39**, pp.351–359 (1981)
- G M Choi and H L Tuller, "Defect Structure and Electrical Properties of Single-Crystal Ba_{0.93}Sr_{0.07}TiO₃," *J Am Ceram. Soc.*, **71** (4) pp 201–205 (1988)
- A E Paladmo, L.G. Rubin and J.S Waugh, "Oxygen Ion Diffusion in Single Crystalline SrTiO₃," *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, pp 391–397 (1965).
- M. Cardona, "Optical Properties and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃," *Phys. Rev. A*, **160**, pp.651–55 (1965).
- H W Gandy, "Optical Transmission of Heat-Treated Strontium Titanate," *Phys. Rev.*, **113**, pp 795–800 (1959).
- M. Didomenico, Jr., and S H Wemple, "Optical Properties of Perovskite Oxides in Their Paraelectric and Ferroelectric Phases," *Phys. Rev.*, **166**, pp.565–76 (1968).
- C Yu, Y. Shimizu, H. Arai and Sheng, "Behavior of Adsorbed Oxygen on Mg-doped SrTiO₃ Used as a Semiconductive Oxygen Sensor," *J. Mat. Sci. Lett.*, **8**, pp.765–67 (1989)
- H Tagawa and K Igarashi, "Reaction of Strontium Carbonate with Anatase and Rutile," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (4) pp.310–314 (1986).
- H. Tagawa, K. Kimura, T. Fujino and K. Ouchi, "Reactivity of Starting Materials in Formation of Strontium Titanate," *Denki Kagaku (J Electrochem. Soc. Jpn)*, **52** (3) pp.154–159 (1984)
- S Witek, D.M Smith and H. Pickup, "Variability of the Sr/Ti Ratio in SrTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (5) pp.372 (1984).
- N.G. Eror and U Balachandran, "Electrical Conductivity in Strontium Titanate with Nonideal Cationic Ratio," *J. Solid State Chem.*, **42**, pp 227 (1982).
- N G. Eror and U. Balachandran, "On the Defect Structure of Strontium Titanate with Excess

- SrO," *J. Mat. Sci.*, **17**, pp.2133-2140 (1982).
- 19 J. Daniels and K H. Härdtl, *Philips Res. Rep.*, **31**, pp.881 (1969).
20. H. Yamada and G.R Miller, "Point Defects in Reduced Strontium Titanate," *J. Solid State Chem.*, **6**, pp.169 (1973)
21. W.D Kingery, H K. Bowen and D R. Uhlmann, pp 904-910, in "Introduction to Ceramics," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, NY, (1975).