

Lead Germanate를 첨가하여 저온소결한 반도체성 BaTiO₃의 전기적 성질

윤상옥* · 정형진** · 윤기현

연세대학교 요업공학과

*강릉대학교 재료공학과

**한국과학기술연구원 세라믹스부

(1991년 2월 27일 접수)

Electrical Properties of Low-Temperature Sintered BaTiO₃ Added with Lead Germanate

Sang Ok Yoon*, Hyung Jin Jung** and Ki Hyun Yoon

Dept. of Ceram. Eng., Yonsei University

*Dept. of Mater. Eng., Kangnung Nat'l. Univ.

**Div. of Ceramics, KIST

(Received February 27, 1991)

요 약

0.15 mol% Y₂O₃를 첨가한 BaTiO₃에 Pb₅Ge₃O₁₁을 0.25 mol%부터 2.5 mol%까지 첨가하여 1150°C부터 1300°C 사이의 온도범위에서 소결한 반도체성 BaTiO₃의 전기적 성질을 조사하였다.

Pb₅Ge₃O₁₁와 함께 1150°C 이상에서 저온소결한 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스는 Pb⁺²이온의 확산에 의해 Curie 온도는 증가하였으며 PTCR 효과는 감소하였다. 또한 소결온도가 올라감에 따라 결정립이 성장되어 상온저항이 감소하며 첨가제의 양이 증가함에 따라 입계에 절연층이 두꺼워져 상온저항이 증가하였다.

ABSTRACT

Electrical properties of 0.15 mol% Y₂O₃ doped semiconducting BaTiO₃ ceramics have been investigated as functions of Pb₅Ge₃O₁₁ contents (from 0.25 mol% to 2.5 mol%) and sintering temperatures (from 1150°C to 1300°C).

The low-temperature sintered BaTiO₃ ceramics above 1150°C show increase of Curie temperature due to the diffusion of Pb⁺² ions, and their PTCR effects decrease. As the sintering temperature increases the room temperature resistance decreases due to the growth of the grain, but the room temperature resistance increases with the increase of the Pb₅Ge₃O₁₁ contents by the formation of thick insulating layers at the grain boundary.

1. 서 론

BaTiO₃를 강한 환원 분위기 중에서 소결하여 산소빈 자리(vacancy)를 생성시키거나, 적당량의 희토류 원소나 Sb⁺⁴, Nb⁻⁵ 등 donor 이온을 첨가하면 원자가 제어원리에 의해 n-형 반도체가 제조될 수 있다¹⁻³⁾.

한편, BaTiO₃를 통상적인 소결온도인 1350°C보다 낮은 온도에서 소결하여 제조함으로써 단가를 낮추기 위한 연구가 진행되고 있으며, 이때 사용되는 소결조제는 소결시 결정격자에 확산되어 침투함으로써 전하보상 효과(charge compensation effect)에 의해 반도체화에 크게

영향을 미치게 되므로 큰 어려움이 있다. BaTiO₃ 반도체의 저온소결에 관한 연구는 Matsuo 등^{4,5)}에 의해서 AST(1/3Al₂O₃ 3/4SiO₂ 1/4TiO₂)를 5 mol% 첨가하여 소결한 경우 1280°C 정도에서 반도체화함을 보고하였으며, Kamigaito 등⁶⁾은 Si₃N₄를 0.5 wt% 첨가하여 1240°C에서 반도체성 BaTiO₃를 제조하였고 Howng 등⁷⁾은 Ca가 반도체성 BaTiO₃의 제조에 있어 액상 소결조제로 작용하여 결정립의 크기가 작고 균일하게 된다고 보고하였다.

또한 Yoon 등⁸⁾은 BaTiO₃에 원자가 영향이 적은 것으로 예상되는 Pb₅Ge₃O₁₁(이하 PGO라 약함)를 소결조제로 하여 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스를 소결한 결과 소

Table 1. Composition of Specimens.

| No. | Composition |
|-----|--|
| P-1 | BaTiO ₃ +0.15 mol% Y ₂ O ₃ +0.25 mol% Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁ |
| P-2 | BaTiO ₃ +0.15 mol% Y ₂ O ₃ +0.5 mol% Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁ |
| P-3 | BaTiO ₃ +0.15 mol% Y ₂ O ₃ +0.75 mol% Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁ |
| P-4 | BaTiO ₃ +0.15 mol% Y ₂ O ₃ +1.0 mol% Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁ |
| P-5 | BaTiO ₃ +0.15 mol% Y ₂ O ₃ +2.5 mol% Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁ |

결특성이 매우 우수함을 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 반도체화제로 0.15 mol% Y₂O₃를 첨가한 BaTiO₃에 PGO를 0.25 mol%부터 2.5 mol%까지 첨가하여 1150°C 부터 1300°C 사이의 온도범위에서 소결한 반도체성 BaTiO₃의 전기적 성질에 관하여 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시편제조

주원료인 BaTiO₃는 실험의 균일성을 높이기 위하여 미국 Alfa사의 합성된 시약을 사용하였으며, 소결조제인 PGO는 본 실험에서 합성하여 사용하였다⁸⁾. 그리고 donor 첨가제로는 Y₂O₃를 사용하였다.

준비된 원료는 Table 1에 제시한 조성에 의거하여 정확히 평량한 후 plastic 불밀에서 ZrO₂ 불과 함께 증류수를 매체로 하여 혼합과 분쇄를 행하고 잘 건조하였다. 혼합된 분말은 결합제로 0.5 wt% PVA를 첨가하여 잘 섞은 후 지름 1 cm의 원형 steel mold에서 1275 Kg/cm²의 압력으로 원판형 시편을 성형하였다. 성형체는 ZrO₂ 기판위에 올려놓고 전기로 속에서 500°C/hr의 속도로 승온하여 1150°C부터 1300°C 사이의 온도에서 각각 30분간 유지한 후 동일속도로 다시 냉각하였다. 또한, 소결시편은 SiC 분말(#1200)로서 잘 연마하여 초음파 세척을 행하였다.

전기적 특성을 측정하기 위하여 시편의 양면을 무전해 방법으로 Ni 전극을 형성시킨 후 350°C에서 20분간 열처리하여 낮은 저항의 ohmic 접촉이 되게 하였으며, Curie 온도는 Ag 전극을 형성시켜 측정하였다^{9,10)}.

2.2. 특성 측정 및 관찰

온도변화에 따른 시편의 저항변화는 전압강하법으로 측정하였으며 이때 인가전압은 0.5 V로 하였다¹¹⁾. D.C. power supplier(6115A, Hewlett Packard Co., U.S.A)를 이용하여 전압을 인가하고 시편과 직렬로 연결된 표준 저항기(Type 1433-H, General Co., U.S.A)에서 강해지는 전압을 electrometer(602, Keithley Co., U.S.A)로 측정

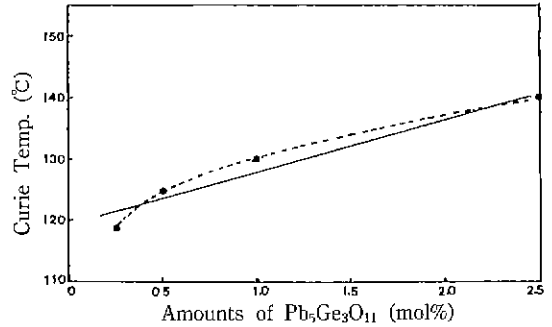


Fig. 1. Variations of Curie temperature with amounts of the Pb₅Ge₃O₁₁.

하여 저항을 계산하였다. 이때 승온속도는 3°C/min. 정도이며 375°C 이내에서 측정하였다. 한편, 시편의 복소 임피던스는 5 Hz부터 13 MHz 사이의 주파수범위에서 LF impedance analyzer(4192A, Hewlett Packard Co., U.S.A)로써 측정하였다.

시편의 미세구조는 SiC 연마지로써 순차적으로 잘 연마한 다음 0.05 μm의 알루미나로써 최종 연마하고 초음파 세척기로써 세척하였다. 이렇게 연마된 시편을 끓는 85% H₃PO₄ 용액 중에서 수분간 부식시킨 후 전자현미경으로 관찰하였다¹¹⁾.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 PGO의 첨가량에 따른 Curie 온도의 변화를 나타낸 그림으로 첨가량이 증가함에 따라 Curie 온도가 올라감을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 이미 소결특성에서 언급한 바와 같이 BaTiO₃ 격자내에 Pb⁺²이온이 치환되어 들어감으로서 나타난 것으로 설명할 수 있다⁸⁾. 그림에서 볼 때 실험범위내에서 Curie 온도의 증가는 PGO 1 mol%에 대해 약 7.5°C 정도이며, 실질적으로 BaTiO₃에서 Ba⁺²이온자리에 Pb⁺²이온이 1 mol% 치환될 경우 3.7°C가량 증가하는 것으로 보고되었으므로¹²⁾, Pb₅Ge₃O₁₁에서 3 PbGeO₃로 전이하고 남은 2 PbO가 격자내에 치환되었다고 가정할 경우 7.4°C 정도의 Curie 온도가 이동될 것으로 예상된다. 그러나 소결과정 중에 예상되는 PbO의 증발을 고려한다면 더 많은 Pb⁺²이온이 필요하며 따라서 PbGeO₃가 (Pb, Ba)GeO₃ 형태로의 변환을 예측할 수 있고 이러한 사실은 이미 언급한 EDAX 분석결과와도 잘 일치한다⁸⁾.

Fig.2는 PGO의 첨가량이 다른 시편의 소결온도에 따른 비저항의 변화를 나타낸 그림으로 0.25 mol% 첨가된 시편의 경우 1200°C에서 급격히 저항이 감소하고

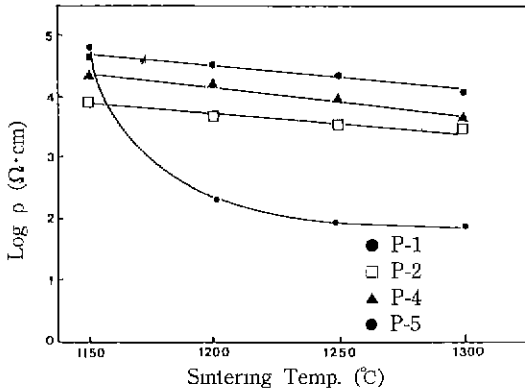


Fig. 2. Resistivities of BaTiO₃ ceramics with Pb₅Ge₃O₁₁ vs. sintering temperature.

있으며 0.5 mol% 이상 첨가된 경우 저항의 변화가 서서히 일어나고 있음을 볼 수 있다. 또한 1200°C 이상에서는 PGO의 첨가량이 증가함에 따라 시편의 비저항이 증가함을 알 수 있다. 이렇게 첨가량에 따라 시편의 저항이 증가하는 것은 첨가제 PGO가 액상 소결조제로서 소결시에 액상으로 존재하다 냉각시 결정립 사이에서 절연층을 형성함으로써 나타난 결과로 설명할 수 있으며, 소결온도가 올라감에 따라 저항이 감소하는 현상은 소결에 의해 결정립의 성장이 일어나므로 고저항의 입계가 감소함으로써 나타난 결과라고 할 수 있다¹³⁾. 이는 다음의 복소 임피던스 변화와 미세구조 관찰결과와도 잘 일치한다.

Fig. 3은 PGO가 0.25 mol% 첨가된 BaTiO₃ 시편의 소결온도에 따른 임피던스의 실부분(real part of impedance)을 나타낸 것이다. 무전해 Ni 전극은 낮은 저항의 ohmic 접촉을 이루는 전극이므로 전극의 저항을 무시한다면 입계에 의한 하나의 전위장벽(potential barrier)만이 고려됨으로 임피던스의 실부분은 다음과 같이 나타낼 수 있다^{10,11)}.

$$Z_{re} = R_g + R_{gb} / (1 + \omega^2 R_{gb}^2 C_{gb}^2)$$

여기서, Z_{re}는 임피던스의 실부분이고 R_g 및 R_{gb}는 각각 결정립과 입계의 저항이며 C_{gb}는 입계의 정전용량이다. 또한 ω는 주파수이다. 따라서, 저주파수 영역에서는 입계와 결정립의 저항의 합으로 표현되며 고주파수 영역에서는 결정립의 저항이 된다. 그림에서 시편의 저항은 결정립의 저항보다는 입계의 저항에 크게 의존하고 있으며, 1200°C 이상의 경우 저항의 변화가 아주 작음을 알 수 있다.

이는 Fig. 4에서 보여주는 PGO가 0.25 mol% 첨가된

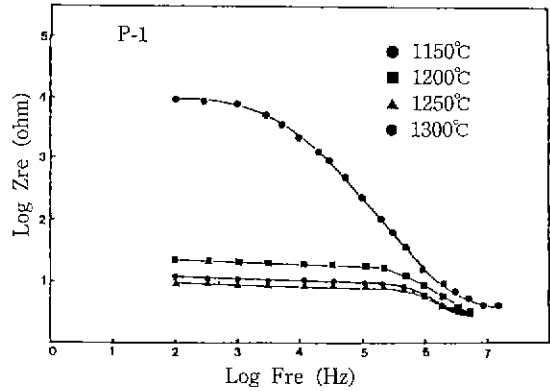


Fig. 3. Real part of impedance of the 0.25 mol% Pb₅Ge₃O₁₁ added BaTiO₃ ceramics as a function of frequency.

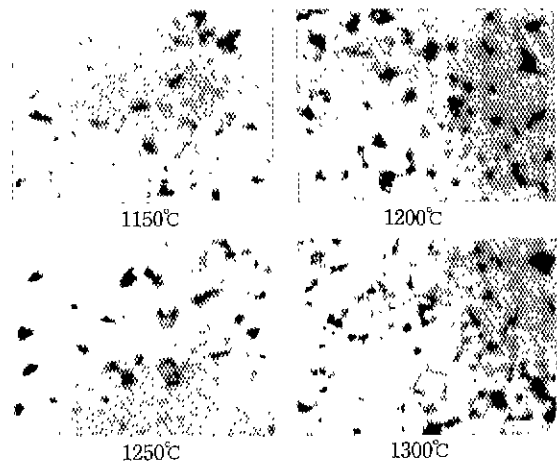


Fig. 4. SEM photographs of etched surface of 0.25 mol% Pb₅Ge₃O₁₁ added BaTiO₃ ceramics (bar=2 μm).

시편의 소결온도에 따른 미세구조 변화와도 잘 일치한다. 1150°C에서 소결한 시편의 경우 아직 완전 소결이 이루어지지 않음으로 인하여 결정립의 크기가 아주 작아 높은 저항을 나타내는 반면 1200°C 이상에서는 결정립의 변화가 크지 않음을 볼 수 있다.

Fig. 5는 PGO가 1 mol% 첨가된 BaTiO₃ 시편의 소결온도에 따른 임피던스의 실부분을 나타낸 그림으로 소결온도가 올라감에 따라 결정립의 저항은 변화가 거의 없고 입계의 저항이 소량 감소함을 볼 수 있으며, 이는 Fig. 6에서 보여주는 미세구조 변화에서도 1150°C에서 소결한 시편과 1250°C에서 소결한 시편 사이에 결정립의 크기가 소량 변화하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 PGO의 첨가량이 다른 BaTiO₃를 1150°C에서 소결한 시편의 온도에 따른 비저항의 특성을 나타낸

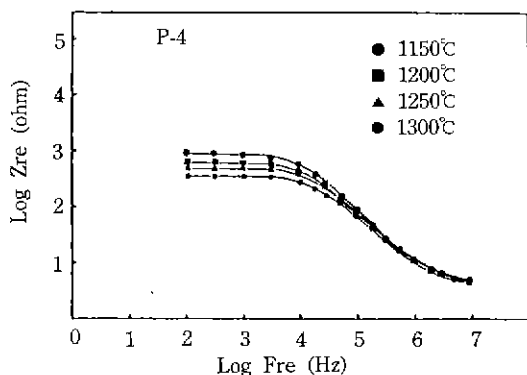


Fig. 5. Real part of impedance of the 1.0 mol% $Pb_5Ge_3O_{11}$ added $BaTiO_3$ ceramics as a function of frequency.

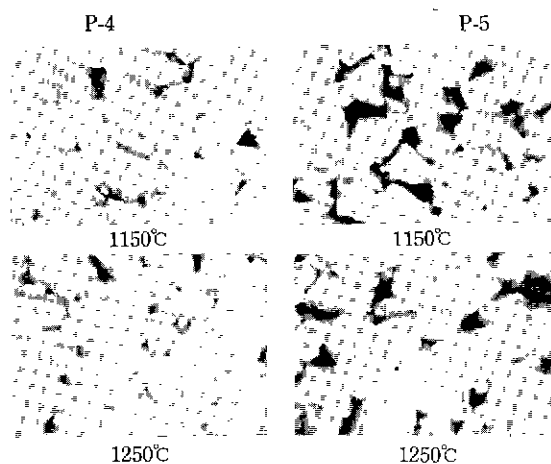


Fig. 6. SEM photographs of 1.0 and 2.5 mol% $Pb_5Ge_3O_{11}$ added $BaTiO_3$ ceramics sintered at 1150°C and 1250°C (bar=2 μm).

그림이다. 전체적으로 저항의 변화는 일반적으로 소결된 탄도성 $BaTiO_3$ 세라믹스와 비교해서 볼 때 넓은 영역에서 완만하게 일어남을 알 수 있다. 한편, PGO의 첨가량이 증가할수록 PTCR 효과가 감소하고 있음을 볼 수 있는데 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. Jonker¹⁵⁾는 전위장벽을 형성하는 표면상태(surface state)가 산소를 흡착하여 형성한다고 하였으며, Kuwabara^{16,17)}는 결정립의 크기가 작고 기공율이 큰 시편일수록 산소의 확산이 잘 일어나 높은 PTCR 특성을 얻을 수 있다고 보고하였다. 따라서 이미 발표한 소결특성 결과³⁾와도 비교하여 볼 때 이러한 PTCR 특성의 변화는 시편의 밀도와 미세구조의 변화에 기인한 것으로 설명할 수 있다. 또한, Fig. 8은 PGO의 첨가량이 다른 시편을 1150°C에서 소

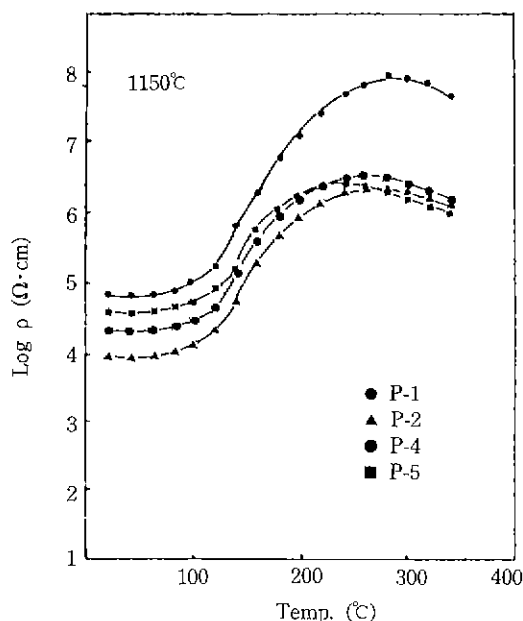


Fig. 7. Resistivity-temperature characteristics of $BaTiO_3$ ceramics with $Pb_5Ge_3O_{11}$ sintered at 1150°C.

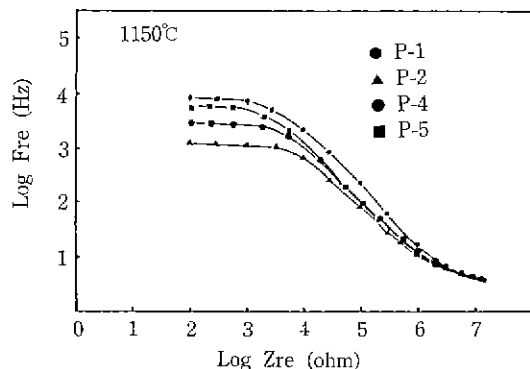


Fig. 8. Real part of impedance of $BaTiO_3$ ceramics with $Pb_5Ge_3O_{11}$ sintered at 1150°C as a function of frequency

결한 경우 임피던스의 일부분의 변화를 나타낸 것으로 시편의 저항은 입계의 저항에 크게 의존하여 변화함을 볼 수 있다.

Fig. 9는 PGO의 첨가량이 다른 $BaTiO_3$ 시편을 1200°C에서 소결한 시편의 온도에 따른 비저항의 변화를 나타낸 것으로 PGO의 첨가량이 증가함에 따라 저항이 증가하기 시작하는 온도가 올라감을 볼 수 있으며, 온도에 따른 저항의 변화가 급격해 짐을 알 수 있다. 첨가량이 증가함에 따라 저항이 증가하는 온도가 올라가는

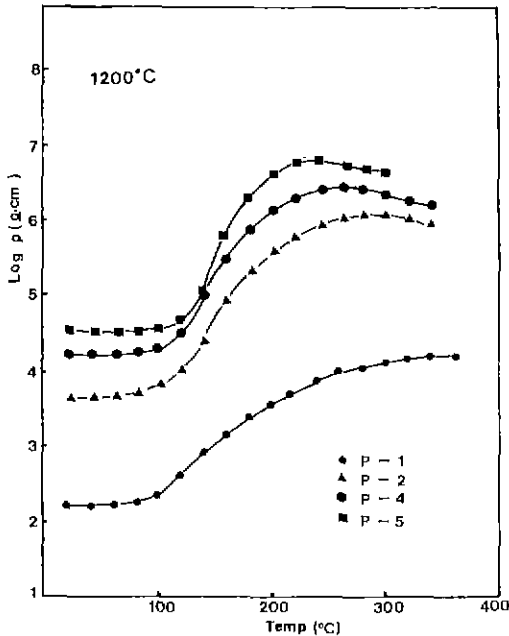


Fig. 9. Resistivity temperature characteristic of BaTiO₃ ceramics with Pb₅Ge₃O₁₁ sintered at 1200°C.

것은 Fig. 1의 Curie 온도의 증가와 마찬가지로 Pb²⁺이온이 Ba²⁺ 자리에 소결 중에 치환되어 들어감에 따라 나타난 결과이며, 온도에 따른 저항의 변화가 급격해지는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. Yoon 등¹⁸⁾은 입체에 절연층이 존재하면 보상층(compensation layer)의 두께가 증가되어 다음 식에 의해 전위장벽이 증가한다고 보고하였다.

$$\phi_0 = (e^2 N_D r^2) / (2 \epsilon_0 \epsilon)$$

여기서, N_D는 donor 농도, r은 보상층의 두께, ε₀는 진공의 유전상수, 그리고 ε는 물질의 유전상수이다. 그러므로 PGO의 첨가량이 증가함에 따라 보상층의 두께가 증가함으로써 전위장벽이 증가하고 따라서 온도에 따른 저항의 활성화에너지는 증가하게 된다.

4. 결 론

1. 0.15 mol% Y₂O₃가 첨가된 BaTiO₃는 PGO를 0.25 mol% 이상 첨가함으로써 1150°C에서 30분간 소결에 의해 반도체 세라믹스가 제조되었다.

2. PGO를 첨가하여 저온소결한 반도체 BaTiO₃ 세라믹스는 Pb²⁺이온의 확산에 의해 Curie 온도가 증가하였으며 PTCR 특성은 비교적 넓은 온도구간에서 일어

나고 효과도 감소하였다.

3. 저온소결된 반도체 BaTiO₃ 세라믹스는 소결온도가 올라감에 따라 결정립이 성장되어 상온저항이 감소하며 PGO의 첨가량이 증가함에 따라 절연층이 두꺼워져 상온저항이 증가하였다.

REFERENCES

1. I. Ueda and Ikegami, "Oxidation Phenomena in Semiconducting BaTiO₃," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **20**(4), 546 (1963).
2. E.J.W. Verwey, P.W. Haaijman *et al.*, "Controlled Valency Semiconductors," *Philips Res. Rep.*, **5**(6), 173 (1950).
3. O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2), 54 (1961).
4. Y. Matsuo, M. Fujimura, H. Sasaki *et al.*, "PTCR Behavior of BaTiO₃ with Nb₂O₅ and MnO₂ Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2), 108 (1972).
5. Y. matsuo and H. Sasaki, "Exaggerated Grain Growth in Liquid Phase Sintering of BaTiO₃," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**(9), 471 (1971).
6. W.Y. Howng and C. McCutcheon, "Electrical Properties of Semiconducting BaTiO₃ by Liquid Phase Sintering," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(2), 231 (1983).
7. S. Kamigaito, T. Hioki *et al.*, "Semiconductive Barium Titanate," US Patent 4, 384, 989 (1983).
8. S.O. Yoon, K.H. Yoon and H.J. Jung, "Low-Temperature Sinterability of Semiconducting BaTiO₃ Ceramics with Pb₅Ge₃O₁₁ Additives," *J. Kor. Ceram. Soc.*, (in print).
9. D.R. Turner and H.A. Sauer, "Ohmic Contacts to Semiconducting Ceramics," *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 250 (1960).
10. S.O. Yoon, H.J. Jung and K.H. Yoon, "Contact Resistance of the Electrodes on Semiconducting Ceramics," *Solid State Comm.* **64**(4), 617 (1987).
11. K.H. Yoon, K.Y. Oh and S.O. Yoon, "Influence of Synthesis Methods of the PTCR Effect in Semiconductive BaTiO₃," *Mat Res Bull.*, **21**(12), 1429 (1986).
12. G. Shirane and K. Suzuki, "On the Phase Transition in Barium Lead Titanate," *J. Appl. Phys. Jpn.*, **6**(4), 274 (1951).
13. K.H. Yoon and E.H. Lee, "PTCR Effect in Semiconductive BaTiO₃ Prepared in Molten KCl," *High Tech. Ceramics* (ed. by P. Vincenzini), p. 1873 Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam (1987).
14. K. Maeda, T. Miyoshi, Y. Takeda *et al.*, "Grain Boundary Effect in Highly Resistive SiC Ceramics with High Thermal Conductivity," *Advances in Ceramics*, Vol. 7 (ed by M.F. Yan), p. 260, The Am. Ceram. Soc.,

- Columbus, OH (1984).
15. G.H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," *Solid State Electron.*, 7, 895 (1964).
 16. M. Kuwabara, "Effect of Microstructure on the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(11), 639 (1981).
 17. M. Kuwabara, "PTCR Effect in Porous Barium Titanate Ceramics," *Advances in ceramics*, Vol. 7 (ed. by M.F. Yan), p.137, the Am. Ceram. Soc., Columbus, OH (1984).
 18. S.O. Yoon, H.J. Jung and K.H. Yoon, "Effect of MoO₃ Addition and their Frequency Characteristics in Nb⁺⁵ Doped Semiconductive BaTiO₃ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 24(1), 63 (1987).