

Nb이 첨가된 BaTiO₃ 세라믹스의 복소 임피던스 해석

조경호 · 남효덕 · 이희영*

영남대학교 전자공학과, *무기재료공학과
(1994년 2월 14일 접수)

Complex Impedance Analysis of Nb-Doped Barium Titanate Ceramics

Kyeong Ho Cho, Hyo-Duk Nam and Hee Young Lee*

Departments of Electronic Engineering and

*Materials Science and Engineering, Yeungnam University.

(Received February 14, 1994)

요 약

Nb⁵⁺ 이온의 첨가량이 BaTiO₃ 세라믹스의 유전 특성과 복소 임피던스 형태에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, Nb₂O₅ 분말이 0.1~4.0 mol% 첨가된 BaTiO₃ 소결체를 일반적인 고상 소결법으로 제조하였다. 제조된 시편의 정전용량을 측정된 결과, Nb₂O₅가 1 mol% 이상 첨가된 경우 온도에 대한 유전상수의 변화가 상온부근의 온도에서 거의 없으며, 2500 이상의 높은 유전상수 값을 가짐을 확인하였다. 본 논문에서는 제조된 시편의 복소 임피던스를 여러 온도에서 측정하여 불순물의 첨가량에 따라서 복소 임피던스 형태가 어떻게 변하는지를 알아보았으며, 특히 PTC 특성을 나타내는 시편의 경우는 온도에 따라 결정립과 입계의 거동이 어떻게 변하는지를 고찰하였다.

ABSTRACT

BaTiO₃ ceramics doped with 0.1 to 4.0 mol% Nb₂O₅ were prepared by conventional solid state sintering process, so as to investigate the effect of the amount of Nb₂O₅ on the dielectric properties and complex impedance patterns of barium titanates. From the measurement of capacitance, we found that the dielectric constant of BaTiO₃ samples with 1 mol% or more Nb₂O₅ remained approximately constant around room temperature with values higher than 2500. In this paper, the effect of impurity content as well as temperature on complex impedance patterns was discussed in detail. In particular, the grain and grain boundary behavior of samples which showed PTC characteristics was discussed in terms of measuring temperature.

1. 서 론

도전성 세라믹스 중에서, 전자전도체의 대부분은 그 전기적 특성이 입계면에 의하여 조절되는 경우가 많으며, 이러한 예를 써어미스터(thermistor), 바리스터(varistor) 등에서 찾을 수 있다. 이들 소자의 상온에서의 전기저항은 여타 절연성 세라믹스 재료에 비하여 작을 뿐만 아니라, 이들이 전자부품산업에서 요구되는 여러가지 바람직한 특성을 가지고 있기 때문에, 많은 연구자들에게 연구의 대상이 되어 왔다¹⁻⁴⁾. 그러나, 최근에 와서는 그 연구 범위가 넓어져 상온에서 전기저항이 매우 큰 BaTiO₃를 주성분으로 하는 유전 재료에 대해서도 재료 고유의

물리 및 화학적 특성에 의해 발생하는 진성퇴화(intrinsic degradation)와 입계면의 상관 관계를 규명하려는 노력이 시도됨에 따라 입계면의 전기저항의 거동에 대한 연구는 더욱 중요시 되고 있다⁵⁾. 그런데, 고순도 BaTiO₃ 세라믹스의 경우 큐리온도에서 유전상수가 급격히 변하기 때문에 커패시터로 사용하기에는 많은 문제점이 있으며 이러한 문제점을 해결하기 위하여 불순물 첨가나 미세구조를 제어하는 방법을 이용하고 있다. 특히, Nb⁵⁺ 이온은 적당량이 첨가되었을 때 소결중에 입계에 석출되어 결정립의 성장을 방해하며, 상온에서 큐리온도까지의 온도범위에서 거의 일정하면서도 높은 유전상수를 얻는 데에 효과적인 첨가제로 알려져 있다⁶⁾.

본 논문에서는 Nb₂O₅가 0.1 mol%에서 4.0 mol%까지 첨가됨에 따라 제조된 반도체 및 유전성 BaTiO₃ 세라믹스에 대해 복소 임피던스를 여러 온도에서 측정하여 입계면의 전기저항의 거동을 살펴봄으로써 Nb₂O₅의 첨가량이 유전특성과 전기저항에 미치는 영향이 고찰되었다.

2. BaTiO₃ 세라믹스의 복소 임피던스

BaTiO₃ 세라믹스의 미세구조는 약간의 기공과 크기 및 모양이 다양한 결정립들로 이루어져 있다. 결정립과

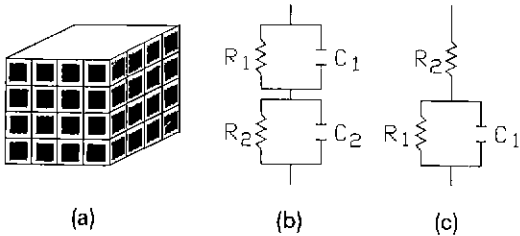
결정립의 계면인 입계면은 전기적 성질 뿐만 아니라 화학적 조성에 있어서도 서로 다를 수 있으며 특히, 유전성 BaTiO₃ 세라믹스의 경우 결정립과 입계면의 전기적 성질의 차이점을 분리 측정하는 것은 쉽지 않다. 입계면의 전기적 성질을 분명히 이해하는 것은 세라믹스의 전기적 성질을 규명하는 관건이라 할 수 있는데, 최근에는 복소 임피던스 측정을 통해 결정립과 입계면의 전기적 성질을 분리시키는 방법이 시도되고 있다.

유전체 세라믹스의 전기적 특성은 누설저항과 함께 정전용량의 본질에 의해 결정되게 되며 Fig. 1(a)와 같이 미세구조를 블록 모델로 나타낼 수가 있다²⁾. 결정립과 입계면은 유전율과 비저항이 각각 다른 것으로 여겨지므로 이 블록모델에 의한 등가회로로 유전체인 경우는 Fig. 1(b)와 같이 나타낼 수가 있고 결정립이 도체인 경우는 결정립의 정전용량이 매우 작기때문에 이를 무시할 수 있으므로 Fig. 1(c)와 같이 표현할 수 있다. 물론 Fig. 1(b), (c)에 그려진 등가회로는 낮은 접촉저항의 오용성 특성을 갖는 전극을 사용하고 측정에 따른 인덕턴스를 무시한 경우에 해당되는 회로들이다.

만약 Fig. 1(b)의 등가회로에 전극의 영향을 고려해준다면 Fig. 2(a)의 등가회로와 같이 나타낼 수 있으며 시편 전체의 복소 임피던스는 다음 식으로 표현된다.

$$Z^* = \frac{R_g}{1+j\omega C_g R_g} + \frac{R_{gb}}{1+j\omega C_{gb} R_{gb}} + \frac{R_e}{1+j\omega C_e R_e} \quad (1)$$

식 (1)을 복소평면에 그려보면 Fig. 2(a)와 같이 결정립,



R₁: resistance of the grain boundary layer
 R₂: resistance of the grain
 C₁: capacitance of the grain boundary layer
 C₂: capacitance of the grain

Fig. 1. (a) Block model representation of ceramic microstructure, (b) and (c) corresponding equivalent circuits for insulating and conducting grains.

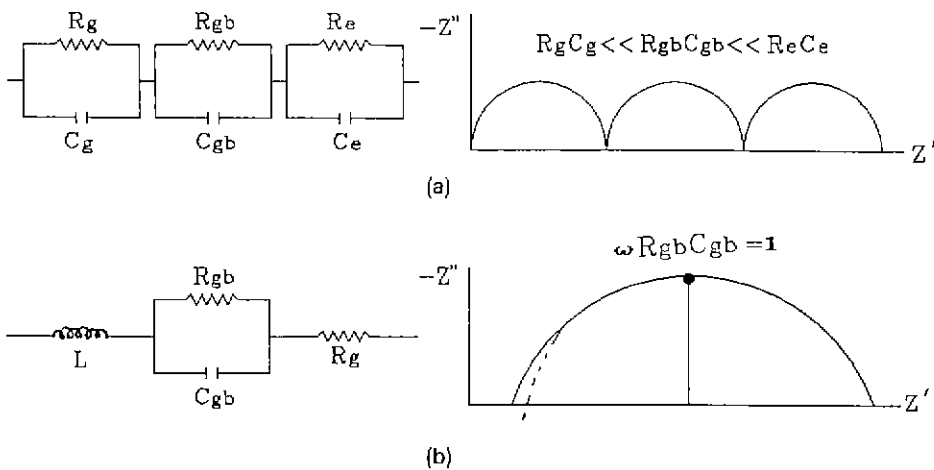


Fig. 2. (a) Generic equivalent circuit representation of ceramic dielectric and corresponding complex impedance pattern, and (b) high frequency equivalent circuit and corresponding complex impedance pattern showing errors due to lead inductance.

입계면, 전극저항에 의한 세 개의 반원이 나타날 수 있다. 일반적으로 전극에 의한 반원은 이완시상수가 매우 큰 관계로 상당히 낮은 주파수에서 나타나기 때문에 전극에 의해 이완된 완전한 반원을 관측하기는 매우 어렵다. 따라서 보통 결정립과 입계면에 기인한 두 개의 반원을 측정할 통해 볼 수 있는데 입계면의 이완시상수가 보통 결정립보다 크기 때문에 낮은 주파수에서 이완된 반원은 입계면에, 높은 주파수에서 이완된 반원은 결정립에 의한 것이다.

복소 임피던스 측정시 주의해야 할 요소중 하나가 측정주파수의 범위를 결정하는 것이다. 이는 지나치게 높은 고주파대역에서 측정이 이루어질 경우 측정도선이 인덕턴스로 동작해서 오차를 초래하기 때문이다. Fig. 1 (c)의 등가회로에서 측정도선이 인덕턴스로서 영향을 끼치게 되면 등가회로는 Fig. 2(b)와 같이 된다. 이를 복소 임피던스로 표현하면 다음과 같다.

$$Z^* = R_g + \frac{R_{gb}}{1 + j\omega C_g R_g} + j\omega L \quad (2)$$

이를 다시 $Z^* = Z' + jZ''$ 의 형태로 실수부(Z')와 허수부(Z'')를 분리시켜 보면

$$Z' = R_g + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega C_g R_g)^2} \quad (3-1)$$

$$Z'' = \omega L - \frac{\omega C_g R_g^2}{1 + (\omega C_g R_g)^2} \quad (3-2)$$

로 된다.

위의 식 (3-2)에서 허수부에 ωL 의 항이 존재함을 볼 수 있는데 이는 저주파대역에서는 이 값 자체가 무시될 수 있을 정도로 작기 때문에 별 문제가 되지 않지만 수 MHz 이상의 고주파 대역에서의 측정시에는 ωL 이 주파수에 비례하여 증가하기 때문에 임피던스 반원이 변형되기도 한다.

즉, Fig. 2(b)의 임피던스 도표에서 ωL 이 없는 경우의 도표와 비교해 보면 고주파대역에서는 허수부의 값이 실제값보다 작게 나타나며 ωL 이 매우 커진 경우는 허수값이 실축밑으로 내려 가기도 한다.

본 실험에서는 이러한 점들을 고려하여 복소 임피던스 측정주파수범위를 50 Hz에서 1 MHz까지로 한정시켰다.

3. 실험방법

본 연구에서는 시편의 밀도가 높으면서도 이상입성장이 일어나지 않도록 공정 조건을 정하고자 하였다. 실

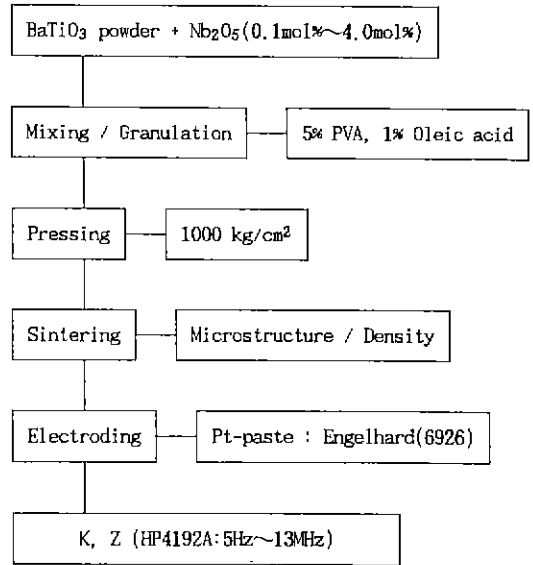
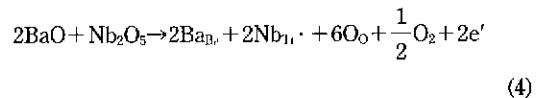


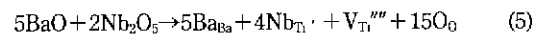
Fig. 3. Flow diagram of the experimental procedure.

험에 사용된 BaTiO₃ 분말은 양이온 부격자점(sublattice)에 위치하는 이온의 몰비(Ba/Ti)가 1.00인 TAM 사의 고순도 분말을 사용하였으며 본 실험에서는 반도체 세라믹스와 유전성 세라믹스를 모두 제조하기 위해 순도 99.9%인 Nb₂O₅를 첨가하였다.

고순도의 BaTiO₃에 도우너(donor) 불순물인 Nb⁵⁺ 이온을 함유하는 Nb₂O₅를 첨가하면 첨가량이 약 0.5 mol% 이하일 경우에는 Nb⁵⁺ 이온의 치환으로 생기는 잉여 양전하가 전자에 의하여 보상되는 것으로 알려져 있다. 이때의 결함반응식을 가장 널리 쓰이고 있는 Kröger-Vink 표기법으로 나타내 보면 전도 전자의 수가 증가하여 반도체가 됨을 알 수 있다⁸⁻¹⁰⁾.



그러나 도우너 불순물의 첨가량이 0.5 mol% 이상인 경우에는 잉여 양전하가 이온결합에 의해 보상되는 다음 반응이 일어나서 시편은 절연체가 된다고 한다⁸⁾.



본 연구에서는 반도체 세라믹스와 유전성 세라믹스를 모두 제조하기 위하여 위의 두 반응이 일어나는 불순물 첨가범위로 알려진 0.1 mol%에서 4.0 mol%까지 Nb₂O₅를 첨가하였고 Fig. 3의 제조과정에 따라 시편을 제조하였고 제조된 시편의 물성을 측정하였다.

소결은 1330°C 에서 30분간 행하였으며 전극으로는 본 실험중 시편의 복소 임피던스 특성이 주로 400°C 이상의 고온에서 측정되는 관계로 산화분위기에서 안정한 백금 전극(Engelhard, No. 6926)을 사용하였다.

제조된 시편들의 미세구조는 주사전자현미경으로 관찰하였으며 특히 유전성 세라믹스의 경우는 유전상수의 온도에 따른 의존성을 측정하였고, 복소 임피던스 측정 시에는 반도체 세라믹스와 유전성 세라믹스의 측정 온도 범위를 달리하였다. 즉 고온에서 측정된 전기저항값이 결정립과 입계면의 저항과 어떤 관계가 있는지를 모든

시편에 대해 고찰하였다. 특히, 유전성 세라믹스에 비해 전기 저항이 매우 낮은 반도체 세라믹스 시편들은 PTC 현상이 나타나는 저온부에서의 입계면과 결정립의 거동을 중점적으로 살펴보았다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 미세구조 관찰

Fig. 4는 소결체 표면에 금을 스퍼터링한 후 주사전자현미경으로 관찰한 사진으로 Nb₂O₅ 첨가량의 변화에

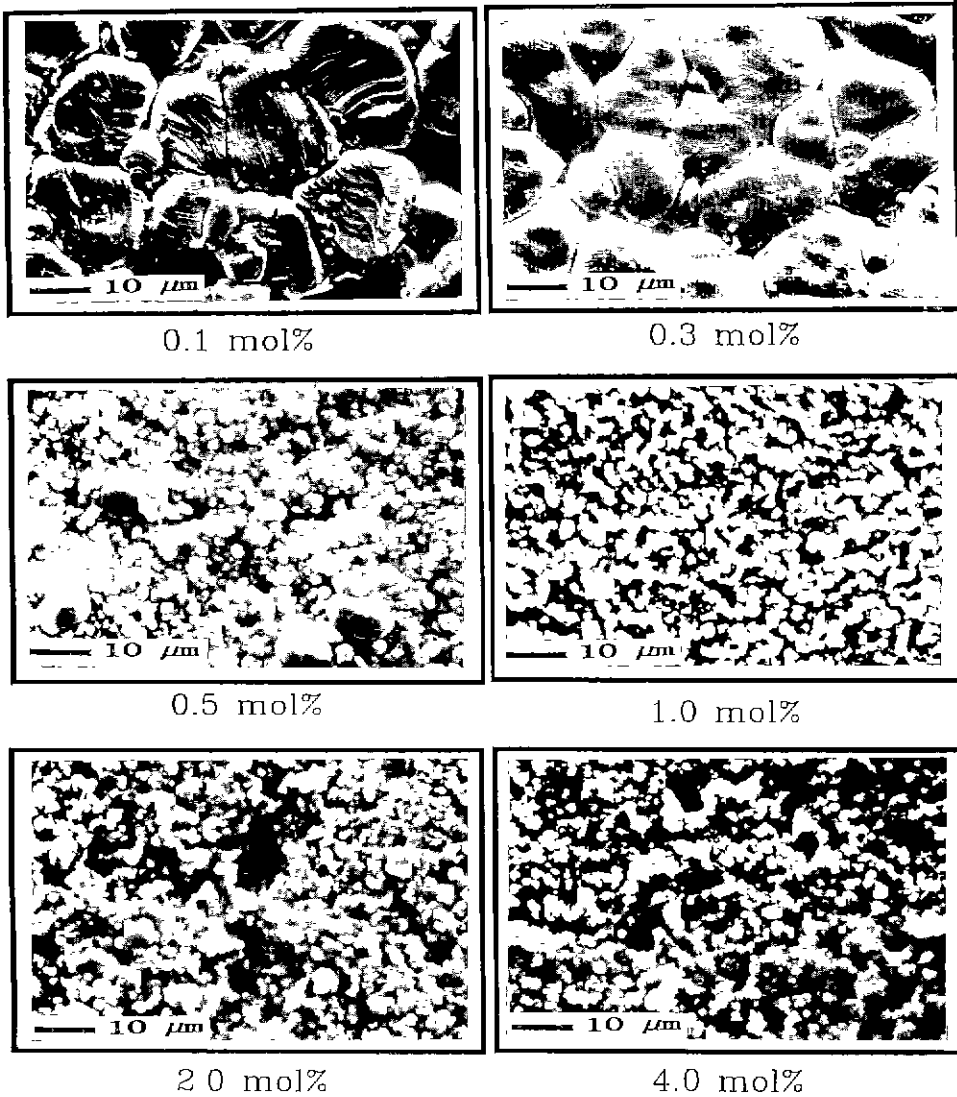


Fig. 4. Scanning electron micrographs of sintered surfaces of Nb-doped BaTiO₃ ceramics with different Nb contents.

Table 1. Average Grain Diameters Determined by Line Intercept Method

Nb substitution	Average grain diameter
0.1 mol%	13 μm
0.3 mol%	13 μm
0.5 mol%	1 μm ~2 μm
1.0 mol%	1 μm
2.0 mol%	1 μm
4.0 mol%	1 μm

따라 미세구조가 변화하고 있음을 뚜렷이 볼 수 있다. 즉, 반도체 특성을 보이고 있는 0.1 mol% 및 0.3 mol% Nb_2O_5 가 첨가된 경우는 결정립들이 크게 입성장을 하였으나 1.0 mol% 이상 첨가되면서는 Nb^{5+} 이온에 의해 오히려 입성장이 억제되었으며 0.5 mol%가 첨가된 시편은 그 중간 단계로서 큰 입자와 작은 입자가 혼재되어 있었다. Nb_2O_5 가 다량 첨가된 경우는 Kahn 등에 의하면 산소의 분압이 클 경우 고온에서 장시간 소성하여도 입성장이 거의 일어나지 않는다고 보고된 바 있는데¹⁰⁾, 본 연구에서도 입성장이 거의 일어나지 않음을 확인하였다. Table 1에 시편들의 결정립 크기를 선분교차법으로 계산하여 나타내었다.

4.2. X-ray 회절 분석

본 연구에서 제조된 BaTiO_3 세라믹스 시편들의 X-ray 회절 패턴을 Fig. 5에 나타내었다. Nb_2O_5 가 0.1 mol% 첨

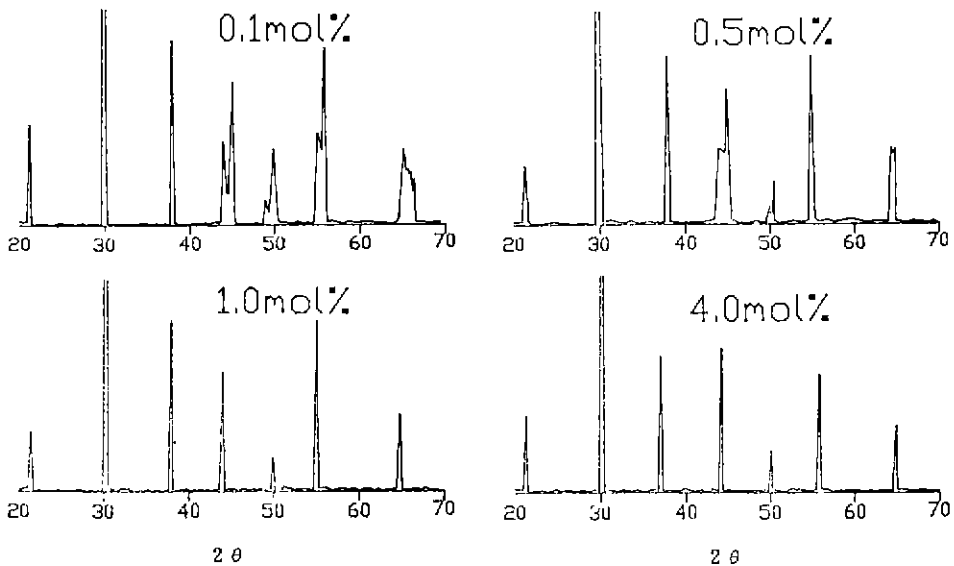
가된 시편의 경우 (002)와 (200), (210)와 (201), (112)와 (211)들이 두 개의 피크로 구분되고 있음을 볼 수 있으나, Nb_2O_5 의 첨가량이 증가함에 따라 서서히 하나의 피크로 합쳐지기 시작하여 1 mol% 이상 첨가된 경우는 한개의 피크로만 나타났다.

이는 이온 반경이 큰 Nb^{5+} 이온이 Ti^{4+} 이온을 치환함에 따라 c축의 감소로 인해 단위포의 c/a비가 작아져 정방정에서 의사입방정으로 바뀌어 졌음을 의미한다. 그리고 본 연구에서 사용된 최대 첨가량인 4 mol% Nb_2O_5 의 첨가시편에 대해서도 아직 X-ray 분석으로는 다른 이차상의 생성은 관측되지 않았다.

4.3. 유전특성

Fig. 6은 Nb_2O_5 가 첨가된 시편의 온도에 따른 상대유전상수 변화를 나타낸 그림이다. Fig. 6에 나타난 유전특성을 보면 1 mol% 이상 Nb_2O_5 가 첨가되었을 경우에는 상온에서 큐리온도까지의 넓은 온도범위에서 온도변화에 관계없이 3000~4000 정도의 균일하면서도 높은 상대유전상수를 얻을 수 있었다. 이 조성의 시편들은 주사전자현미경 및 X-ray 분석의 결과로부터 평균 결정립 크기가 1 μm 로 매우 작았으며, 단위포는 의사입방정에 해당된다.

이로부터 큐리피크가 완만해지는 현상은 Nb_2O_5 의 첨가량이 증가함에 따라 입자성장이 억제되어 입자 크기가 미세해지는데 기인하는 것으로 판단된다. 즉, BaTiO_3 나 PZT 계의 강유전성 세라믹스에서 입자 크기가 1 μm

**Fig. 5.** X-ray diffraction patterns of Nb-doped BaTiO_3 ceramics.

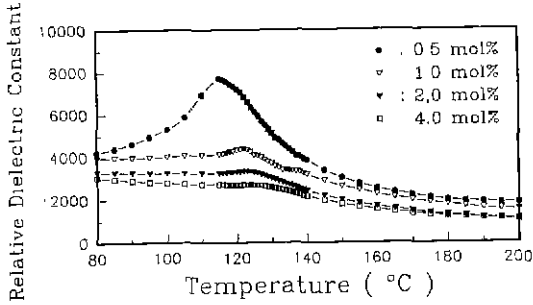


Fig. 6. Temperature dependence of the relative dielectric constant for Nb-doped insulating ceramics.

이하로 감소되면 강유전 90° 분역의 발생이 억제됨에 따라 상전이시 발생하는 내부 응력을 완화하기 어려워 결정격자가 정방정에서 의사입방정으로 변하여 이에 따라 큐리피이크가 낮아지는 것으로 알려져 있는데 본 연구의 결과도 이것과 일치하는 것으로 보인다^{12,13}.

4.4. 복소 임피던스

본 실험에서 사용한 조성중에는 0.1 mol% 및 0.3 mol% Nb₂O₅가 첨가된 시편의 경우에만 PTC 현상이 나타났으며 이 두가지 시편 중 대표적으로 Fig. 7에 0.3 mol% Nb₂O₅가 첨가된 시편의 복소 임피던스 도표를 각 온도 별로 나타내었다. 그림에서 큐리온도 이하인 88°C에서는 하나의 임피던스 반원만 나타나고 있음을 알 수 있다. 이 경우 고주파영역을 확대해보면 큰 반원이 실수축과 원점이 아닌 점에서 만나는 것을 볼 수 있으며 따라서 실수축과의 교점은 결정립의 저항을 나타내며, 측정된 하나의 반원은 입계면의 임피던스 반원임을 알 수 있다. 이 결과는 동일한 시편의 직류저항을 일렉트로미터로 측정하여 Fig. 7에 나타난 값과 비교해 볼 때 분명해진다. 이 온도에서의 복소 임피던스 도표에는 전극저항에 의한 반원이 나타나지 않았는데 이는 본 실험에서 사용된 주파수가 전극에서의 분극이완주파수보다 크기 때문으로 보인다.

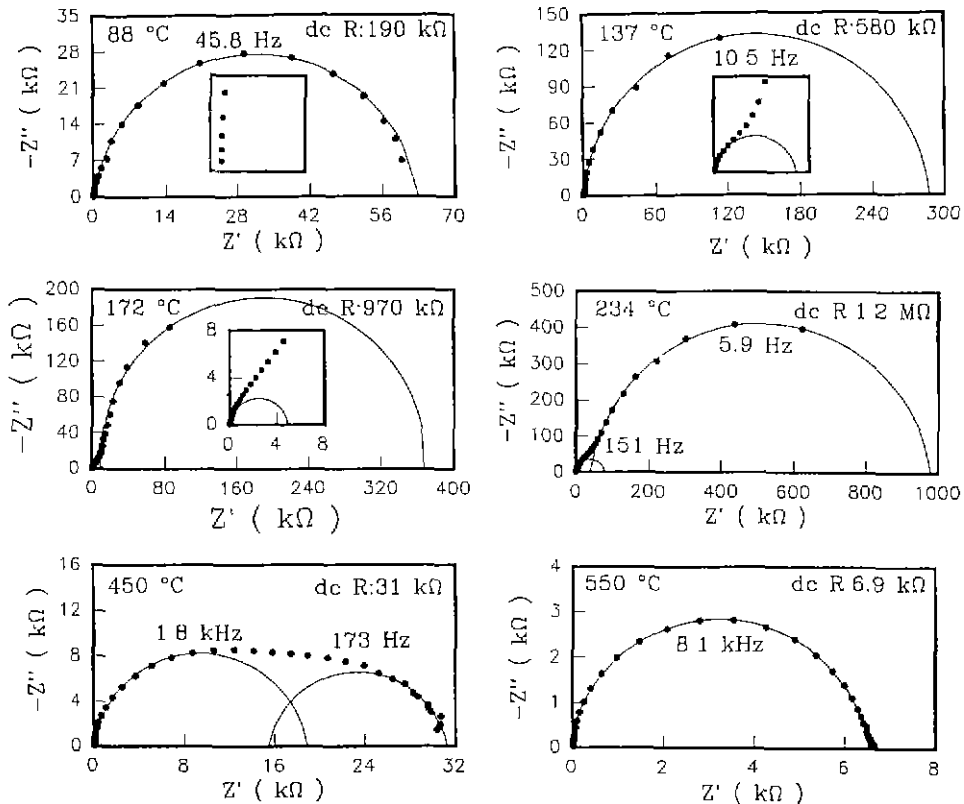


Fig. 7. Complex impedance patterns of 0.3 mol% Nb-doped BaTiO₃ ceramic at various temperatures (two-probe dc resistance values are included at the upper-right corner of each diagram).

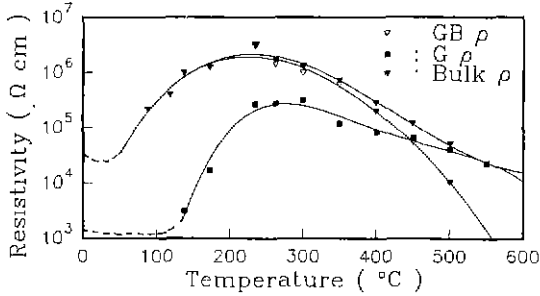


Fig. 8. Bulk, grain and grain boundary resistivity values obtained from complex impedance patterns for 0.3 mol% Nb-doped BaTiO₃ ceramics as a function of temperature.

온도가 큐리온도 이상으로 증가함에 따라 입계면의 저항은 증가하여 약 234°C에서 최고치에 도달하였다. 물론 결정립의 저항도 증가는 하였지만 이는 입계면의 저항의 증가폭에 비하면 상대적으로 작게 나타났다. 이 온도를 넘어서게 되면 결정립과 입계면의 저항이 서서히 감소하였는데 특히 입계면의 저항이 결정립에 비해 급격히 감소하여 450°C에서는 결정립의 저항이 입계면의 저항보다 오히려 커지는 현상을 볼 수 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 입계 장벽을 넘어가는 열적으로 여기된 전하나르개들(charge carrier)의 수가 증가함에 기인한 것으로 보여지며 이로 인해 이 온도 이상의 온도에서는 전극저항이 사라지고 ohmic 접촉이 되었다. 비슷한 이

유로, 550°C에서는 입계면의 저항이 사라져 결정립에 기인한 하나의 임피던스 반원만 존재하였다.

측정된 임피던스 도표로부터 계산된 결정립, 입계면 및 시편의 비저항을 Fig. 8에 온도의 함수로 나타내었다. 이 그림에서 PTC 효과가 나타나는 온도 범위에서는 시편의 비저항이 입계면의 비저항에 의해 결정되고 약 400°C 이상의 온도에서는 오히려 결정립의 비저항에 따라 결정됨을 볼 수 있다. PTC 현상도 입계면과 결정립의 비저항 모두에 대하여 나타남을 복소 임피던스 측정을 통해 확인할 수 있었다¹⁴⁾.

Fig. 9에 0.3 mol% 첨가한 경우를 제외한 나머지 시편들의 550°C에서 측정한 복소 임피던스 도표를 나타내었다. 550°C에서는 0.5 mol%가 첨가된 경우를 제외하고는 모두 하나의 임피던스 반원만 나타남을 볼 수 있다. Lee 등에 의하면 결정립의 크기가 증가하면 입계면 전위 장벽도 비례하여 증가하며 입계값에 도달하면 그 이상 증가하지 않고 일정해지는 것으로 보고되고 있다¹⁵⁾. 즉, 결정립의 크기가 입계값보다 작을 때는 결정립은 전도 전자를 모두 입계상태에 빼앗기게 되어 완전공핍이 일어난 것으로 전기저항이 커지게 되며 결정립과 입계면의 에너지준위가 거의 같아져서 결정립과 입계면의 구분이 사라지게 된다.

본 실험에서는 Nb₂O₅가 0.5 mol% 이상 첨가된 경우 PTC 효과가 나타나지 않았다. 이 경우 1, 2, 4 mol%가 첨가된 시편들에 있어 나타나는 하나의 임피던스 반원은 전하나르개(charge carrier)의 완전공핍으로 인한 입계

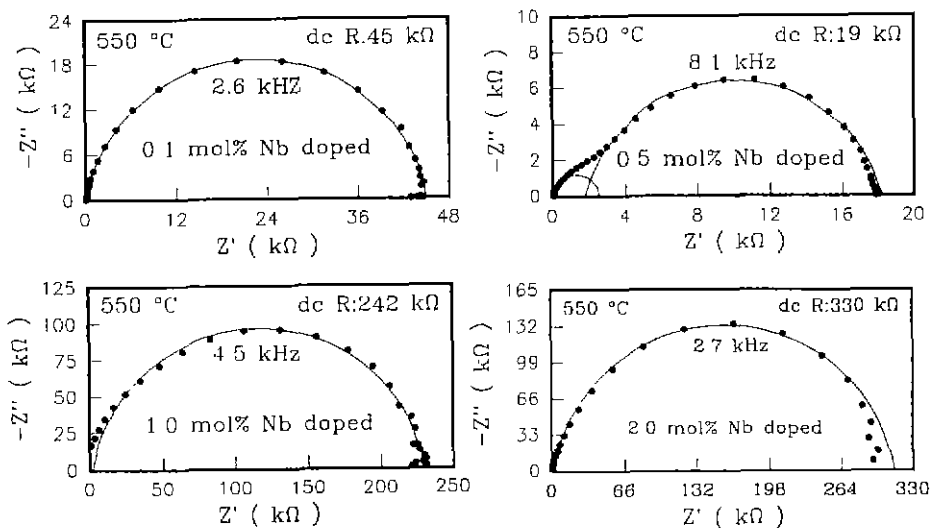


Fig. 9. Complex impedance patterns of Nb-doped BaTiO₃ ceramics with various amounts of Nb₂O₅ at 550°C.

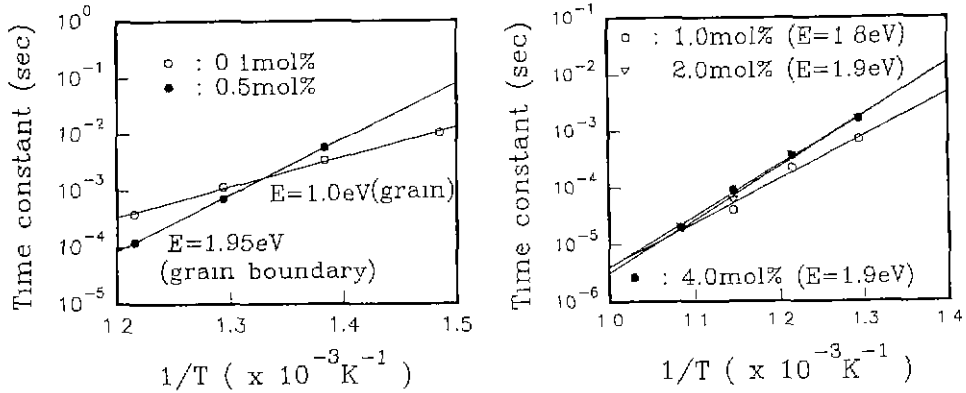


Fig. 10. Relaxational time constant versus inverse temperature for Nb-doped BaTiO₃ ceramics.

면에 의한 반원으로 볼 수 있다. 그러나, 0.1 mol% 첨가된 시편에 있어 나타나는 하나의 임피던스 반원은 달리 해석이 되어져야 하는데 이 반원은 0.3 mol% 첨가된 시편과 마찬가지로 입계면의 저항이 무시될 만큼 작아진 경우에 해당되므로 결정립에 기인한 반원으로 볼 수 있다. 이런 관점에서 보면 0.5 mol% 첨가된 시편에서 나타나는 두개의 저주파영역과 고주파영역에서의 임피던스 반원은 각각 입계면과 결정립에 기인한 반원이며 만약 좀더 고온으로 가면 역시 결정립에 기인한 하나의 반원만 나타날 것으로 예상된다. 이와 같은 사실은 Fig. 10에 나타낸 이완시상수의 Arrhenius 도표를 통해 거듭 확인할 수 있다.

일반적으로 이완시상수는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다¹⁰⁾.

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (6)$$

여기서 E는 이완활성화에너지이다.

이완시상수는 보통 RC 곱에 의해 정의되는데 커패시턴스는 본 실험과 같은 측정온도영역에서는 크게 변화하지 않기 때문에 이완시상수의 지수적 온도의존성은 C보다도 R에 의한 것으로 볼 수 있다. 따라서 전기비저항에 있어서의 활성화에너지와 이완활성화에너지는 일반적으로 거의 같다고 볼 수 있다.

Fig. 10을 보면 0.1 mol% 첨가된 시편의 활성화에너지가 1.0 eV 정도로 다른 시편들에 비해 매우 작은 값을 나타남을 볼 수 있다. 반면 0.5 mol% 첨가된 시편의 임피던스 도표에서 나타난 두개의 반원중 입계면에 해당되는 반원의 활성화에너지를 구해보면 1.95 eV 정도로 계산되어진다. 이를 1, 2, 4 mol% 첨가된 시편의 활성화에너지와 비교해 볼 때 이들이 모두 1.8 eV~1.9 eV

정도의 값을 가지므로 이들 시편에서 나타나는 임피던스 반원은 입계면에 기인한 반원임이 증명된다.

5. 결 론

고순도 BaTiO₃에 Nb₂O₅를 도우너(donor)로 첨가하여 1330°C에서 30분간 열처리한 경우 그 첨가량이 유전특성과 복소 임피던스 형태에 미치는 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Nb₂O₅가 1.0 mol% 이상 첨가된 경우 결정립의 입성장이 억제되었으며 상온에서부터 약 130°C의 온도 범위까지 온도변화에 관계없이 상대유전상수가 3000~4000 정도로 높으면서도 일정하게 나타났다.

(2) 반도체 세라믹스(0.3 mol%)의 경우 한개 또는 두개의 임피던스 반원이 나타났으며 88°C와 550°C에 나타난 한개의 임피던스 반원은 각각 입계면과 결정립에 기인한 것으로 해석되었다. 복소 임피던스 측정을 통해 PTC 현상이 그 증가폭에는 차이가 있지만 결정립과 입계면의 비저항 모두에서 나타남을 확인하였다.

(3) Nb₂O₅가 1 mol% 이상 첨가된 경우는 400°C~600°C의 온도범위에서 결정립의 완전공핍으로 하나의 임피던스 반원만 나타났으며 이는 임피던스 도표의 이완시상수를 통해 계산된 활성화에너지를 결정립에 해당하는 활성화에너지와 비교해 볼 때 두 배 정도 큰 약 1.9 eV 정도의 값을 나타내므로 입계면에 기인한 반원임을 확인하였다.

(4) Nb₂O₅가 0.3 mol% 이하로 첨가된 반도체 세라믹스의 경우 PTC 효과가 나타나는 저온영역에서는 입계면에 의해 시편 저항이 결정되어지며 400°C 이상의 고온에서는 입계면보다는 결정립의 저항에 의해 시편 저

량이 결정되었으며, Nb_2O_5 가 1 mol% 이상 첨가된 유전성 세라믹스의 경우는 오히려 고온부에서 시편의 저항이 입계면의 저항에 의존함을 복소 임피던스 측정을 통하여 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의하여 이루어졌으며, 일부는 한국과학재단 우수연구센터 지원연구비에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L.M. Levinson (ed.), "Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics," *Advances in Ceramics*, Vol. 1, Am. Ceram. Soc. (1983).
2. M.F. Yan and A.H. Heuer (eds.), "Character of Grain Boundaries," *Advances in Ceramics*, Vol. 6, Am. Ceram. Soc. (1983).
3. M.F. Yan and A.H. Heuer (eds.), "Additives and Interfaces in Electronic Ceramics," *Advances in Ceramics*, Vol. 7, Am. Ceram. Soc. (1984).
4. J.B. Blum and W.R. Cannon (eds.), "Multilayer Ceramic Devices," *Advances in Ceramics*, Vol. 19, Am. Ceram. Soc. (1986).
5. "Intrinsic Mechanisms of Multilayer Ceramic Capacitor Failure," Annual Report, ONR Contract No. N00014-83-K-0168 (1986).
6. D. Hennings, "Barium Titanate Based Ceramic Materials for Dielectric Use," *Int. J. High Technology Ceramics*, Vol. 3, 91-111 (1987).
7. R.C. Buchanan (ed.), *Ceramic Materials for Electronics*, p. 36, Marcel Dekker (1986).
8. H.M. Chan and D.M. Smyth, "Compensating Defects in Highly Donor-Doped BaTiO_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(6), 507-510 (1986).
9. G.H. Jonker, "Some Aspects of semiconducting Barium Titanate," *Solid-st. Electron.*, Vol. 7, 895-903 (1964).
10. F.A. Kröger and V.J. Vink, "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids," *Solid State Physics*, Vol. 3, 307-435 (1956).
11. M. Kahn, "Influence of Grain Growth on Dielectric Properties of Nb-Doped BaTiO_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(9), 455-457 (1971).
12. G. Arlt, D. Hennings and G. de With, "Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **58**(4), 1619-25 (1985).
13. H.T. Martirena and J.C. Burfoot, "Grain-Size Effects on Properties of Some Ferroelectric Ceramics," *J. Phys. C: Solid Phys.* Vol. 7, 3182-92 (1974).
14. 전표용, 최경만, "PTC BaTiO_3 및 전극의 직류 및 교류 특성," *한국요업학회지*, **28**(2), 101-108 (1991).
15. H.Y. Lee, S.S. Villamil and L.C. Burton, "Grain Boundary Impedance in Ferroelectric Ceramic," *Proc. IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 361-366 (1986).
16. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., 937-945, Wiley (1975).