

이트륨 혼입량 변화에 따른 $(\text{Ba,Sr})_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ 의 전기적 특성

盧泰用 · 成鉉濟 · 金昇源[†] · 李 濂*

한양대학교 기초과학연구소, 자연과학대학 화학과

[†]여수수산대학교 화학공학과

(1995. 8. 5 접수)

Electrical Properties of $(\text{Ba,Sr})_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ with Variation of Yttrium Content

Tae-yong Noh, Hyun Je Sung, Seungwon Kim[†], and Chul Lee

Research Institute for Basic Sciences and

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

Department of Chemical Engineering, Yosu National Fisheries University,

Yosu 550-749, Korea

(Received August 5, 1995)

요 약. 정온도저항계수(PTCR) 특성을 지닌 $(\text{Ba,Sr})_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.001\sim 0.009$, BSYT)를 옥살산공침법으로 합성하여 이트륨 혼입량 변화에 따른 전기적 특성을 관찰하였다. 온도변화에 따른 저항을 측정한 결과 이트륨의 농도가 0.3 mol%로 증가할 때까지는 큰 PTCR 효과를 나타낸 반면 농도가 0.5 mol% 이상에서는 적은 PTCR 효과를 나타내었다. 상전이 온도(T_c) 이상에서 온도와 $1/\epsilon_m(T)$ 의 관계를 나타낸 도시에 의하면 유전상수의 변화가 Curie-Weiss 법칙에 잘 따름을 알 수 있었다. 측정된 비저항과 유전상수로부터 계산한 전위장벽의 높이를 온도에 따라 도시한 결과 PTCR 효과와 마찬가지로 이트륨의 혼입량이 0.3 mol%로 증가할 때까지는 높은 전위장벽이 유지되나 0.5 mol% 이상에서는 비교적 낮은 전위장벽을 나타내었다.

ABSTRACT. The electrical properties for $(\text{Ba,Sr})_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.001\sim 0.009$, BSYT) with a positive temperature coefficient of resistivity(PTCR) effect were investigated. The BSYT powder was prepared by oxalate coprecipitation method. It was found that the large PTCR effect was appeared up to 0.3 mol% and decreased above 0.5 mol% of the yttrium concentration. The plot of temperature vs. $1/\epsilon_m(T)$ above Curie temperature(T_c) was agreed with Curie-Weiss law. The potential barrier calculated from measured resistivity and dielectric constant of specimens was high up to 0.3 mol% and reduced above 0.5 mol% of yttrium concentration as the curve of PTCR effect.

서 론

페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 BaTiO_3 는 상온에서 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 비저항을 나타내는 절연체이지만 Ba^{2+} 자리에 Y^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} 등과 같은 +3가의 희토류 원소를 극미량 치환하면 상온 비저항이 $10\sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 낮아지며^{1~3} 상전이 온도(Curie temperature, T_c) 부근에서 비저항이 급격히 증가하는 정(正)온도저항계수(positive temperature coefficient of resistivity, PTCR) 효과를 나타낸다.⁴

이같은 저항의 이상 증가현상은 다른 반도체에서는 보이지 않는 특이한 현상으로 1955년 Haayman⁵ 등에 의해서 발견된 이래 오늘날까지 많은 연구의 대상이 되고 있다. 이러한 PTCR 효과의 이론적 해석은 입계(grain boundary)의 표면상태(surface state)에 의해 발생하는 전위장벽층(potential barrier)에 의한 것이라고 Heywang^{6,7}이 제시한 이후 Jonker 등^{8,9}에 의해 여러 수정된 이론들이 발표되었으나 아직까지 분명하게 밝혀지지 않고 있다.

Heywang과 Jonker의 이론에 따르면 입계의 반계형 표면상태가 전자를 포획하여 전위장벽층을 이루고 이 전위장벽은 T_c 이하에서는 강유전성상의 자발분극에 의해 생기는 전하에 의하여 보상되기 때문에 전도성을 지니게 된다. 그러나 T_c 이상에서는 강유전상인 정방정계에서 입방정계의 전이에 의해 분극현상이 사라지므로 높은 전위장벽으로 인하여 저항이 높아지게 된다. 이때 전위장벽의 높이는 (1)식과 같이 나타낼 수 있으며

$$e\Phi(T) = e^2 n_s(T) d / 8\epsilon_0 \epsilon_m(T) \quad (1)$$

비저항 ρ 가 전위장벽을 넘어가는 여기과정(activation process)에서 비롯된다고 가정하면 (2)식으로 나타낼 수 있다.

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(e\Phi/kT) \quad (2)$$

(1)식에서 e 는 전자의 전하량이고, n_s 는 표면발계의 밀도, ϵ_0 는 진공 상태에서의 유전율, $\epsilon_m(T)$ 은 유전상수이며 d 는 grain의 평균크기이다. 또한 (2)식에서 k 는 Boltzmann 상수이며 T 는 절대온도, ρ_0 는 상수이다.^{10,11}

주제가 혼입된 BaTiO₃의 유전상수 $\epsilon_m(T)$ 은 상전이 온도(T_c) 이상에서 (3)식과 같은 Curie-Weiss 법칙을 따른다.

$$\epsilon_m(T) = \frac{C}{T - T_c} \quad (3)$$

즉 T_c 이상의 온도에서는 자발분극에 의해 생성된 쌍극자가 존재하지 않거나 무질서하게 존재하게 되므로 유전상수가 급격히 감소하게 된다. 또한 (1)식에 의해 전위장벽의 높이가 증가하게 되므로 (2)식에 나타난 비저항이 급격히 증가한다.

지금까지는 주개(donor)나 받개(acceptor)의 혼입 유무에 따른 BaTiO₃계 세라믹의 전위장벽층의 높이 변화를 나타냄으로써 반도체의 여부를 확인하는 연구에 한정되어 왔다.^{10,11} 본 연구에서는 (Ba,Sr)_{1-x}Y_xTiO₃($x=0.001\sim 0.009$)를 옥살산 공침법으로 합성하고 이의 저항 및 정전용량을 측정하여 Heywang model에 따른 전위장벽의 높이를 도시함으로써 이트륨 혼입량 변화에 따른 PTCR 효과와 전위장벽의 높이와의 상관관계를 규명하고자 한다.

실 험

(Ba,Sr)_{1-x}Y_xTiO₃ 분말 합성. 출발물질로는 바륨, 스트론튬 및 이트륨의 질산염 수용액을 사용하였고 공침제로는 옥살산 수용액을 제조하여 사용하였다. 티타늄의 질산염 수용액은 TiCl₄로부터 Yamamura 방법¹²으로 제조하였으며 각 용액의 농도는 H₂SO₄와 NH₄OH에 의한 중량분석법¹³으로 결정하였다. 0.40 M TiO(NO₃)₂ 수용액을 0.12 M 옥살산 수용액에 서서히 교반하면서 적하시킨 후 티탄 성분을 안정화시키기 위해 NH₄OH를 가하여 pH를 4.5로 조절함으로써 TiO(C₂O₄)₂²⁻ 용액을 제조하였다. 이 용액을 반응용기에 넣고 0.25 M의 Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂ 및 1.0×10⁻² M의 Y(NO₃)₃ 용액의 혼합용액을 일시에 가하여 상온에서 3시간 동안 1250 rpm으로 교반시키며 완전한 공침이 이루어질 수 있도록 pH를 5.0으로 조절하였다.¹⁴ 이후 여과 및 세척과정을 거쳐 120℃에서 12시간 동안 건조시켜 (Ba+Y)/Ti=0.8, Sr/Ti=0.2로써 이트륨의 혼입량이 0.1~0.9 mol%인 (Ba,Sr)_{1-x}Y_xTiO₃(C₂O₄)₂·4H₂O($x=0.001\sim 0.009$)를 얻었다. 이를 900℃에서 3시간 동안 하소시켜 (Ba,Sr)_{1-x}Y_xTiO₃(BSYT) 분말을 제조하였다. 이트륨의 혼입량 변화에 따른 시료분말의 결정상을 확인하기 위하여 30 kV, 20 mA, 10°~80°(2 θ)의 조건에서 X-선 회절분석기(x-ray diffractometer, Philips, PW 1710)를 사용하여 분석하였고 입자의 형상을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, JEOL JAX-840)으로 관찰하였다.

전기적 특성 및 입계구조 관찰. 이트륨의 혼입량을 변화시킨 BSYT 분말로 직경 10 mm, 두께 2 mm 가량의 시편을 제조하여 백금판 위에 올려 놓고 전기로에 넣은 다음 공기분위기로 1375℃에서 1시간 유지시켜 소결하였다. 소결한 시편은 SnCl₂, PdCl₂ 및 NiSO₄ 수용액을 이용하여 무전해 Ni 도금을 하고 400℃에서 약 10분간 열처리한 후 리드선을 부착하여 온도 변화에 따른 정전용량 및 저항을 LCR meter(ADEX AX-221)와 digital multimeter(FLUKE-45)로 측정하였다. 측정을 끝낸 시편은 SiC 연마지(#400, #800, #1200, #2000)와 알루미나 연마분(ϕ 1 μ m)으로 단계적으로 연마한 후 H₂O₂, HF, HCl 및 H₂O의 혼합 에칭액¹⁵으로 화학적 에칭과정을 거쳐

광학 현미경(Olympus BH2-UMA)으로 입체구조를 관찰하였다. 이때 낱알(grain)의 평균 크기는 단면 분석법¹⁶으로 측정하였다.

결과 및 고찰

합성한 BSYT 분말의 결정상과 입자형상을 X-선 회절분석기와 주사전자현미경으로 관찰한 결과 이트륨의 혼입량과 관계없이 정방(tetragonal) 구조를

가지고 크기가 $0.1\mu\text{m}$ 이하인 구형 입자가 얻어졌음을 확인하였다. 광학 현미경으로 관찰한 소결한 시편의 입체구조를 Fig. 1에 나타내었으며 단면분석법으로 구한 낱알(grain)의 평균크기를 Table 1에 나타내었다. 그 결과 이트륨의 첨가량이 증가할수록 낱알의 평균 크기는 $25\mu\text{m}$ 에서 $3\mu\text{m}$ 로 감소하였는데 이는 희토류 원소의 첨가가 낱알의 성장을 억제하여 혼입량이 많아질수록 낱알 크기가 점차 감소한다는 Xue 등¹⁷의 결과와 일치하였다.

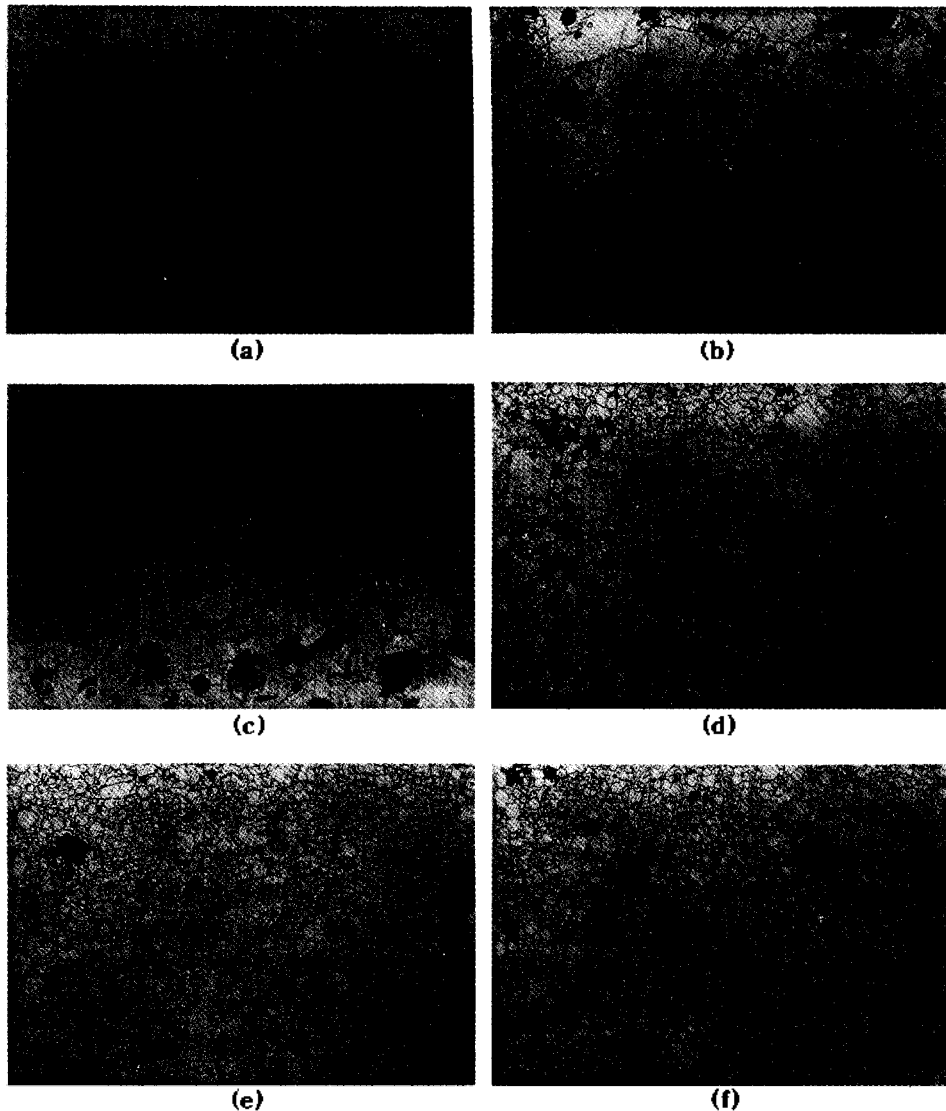


Fig. 1. Microstructure($\times 500$) of $(\text{Ba,Sr})_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ with respect to yttrium concentration: (a) 0.1 mol%, (b) 0.2 mol%, (c) 0.3 mol%, (d) 0.5 mol%, (e) 0.7 mol% and (f) 0.9 mol%.

온도상승에 따른 비저항로그의 변화를 나타낸 결과(Fig. 2(a)) 이트륨의 혼입량이 0.3 mol%까지 증가할수록 상온저항은 낮아지고 그 이상부터는 급격히 증가하기 시작하였다. 또한 T_c 에서의 저항증가폭인 PTCR 효과는 이트륨의 혼입량이 0.3 mol%까지는 크게 나타나는 반면 0.5 mol% 이상부터는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 주제의 특정농도 이상에서는 전자보상이 공위(vacancy) 보상으로 전환되어 부도체화 현상이 발생한다는 이전의 연구결과^{18,19}와 일치함을 나타낸다. Fig. 2(b)는 유전상수의 온도의존성을 나타낸 그림으로써 유전상수의 피크가 323~328 K 구간에서 나타났으며 이는 상전이 온도(T_c)를 저온으로 이동시키는 스트론튬이 정량적으로 20 mol% 첨가되었음을 입증하는 결과이다. T_c 이상에서의 유전상수는 온도상승에 따라 급격히 감소하여 (3)식에서 나타낸 Curie-Weiss법칙에 잘 따르고 있음을 알 수 있었다. 온도와 $1/\epsilon_m(T)$ 의 관계를 Fig. 3에 나타내었고 여기서 계산된 Curie 상수 C 와 T_c 를 Ta-

ble 2에 나타내었다. 외삽되어 계산된 T_c 값은 실측한 T_c 값과 비교하여 Heywang 모델과의 적합성 여부를 판단할 수 있는데 본 실험의 경우 이트륨 첨가량이 극히 작거나 특정농도(0.7 mol%) 이상일 경우 모델과 점차 벗어남을 보인다.

Table 1. Grain size of $(\text{Ba,Sr})_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ specimens

x	0.001	0.002	0.003	0.005	0.007	0.009
Grain size (μm)	24.7	20.1	15.3	4.0	3.1	3.0

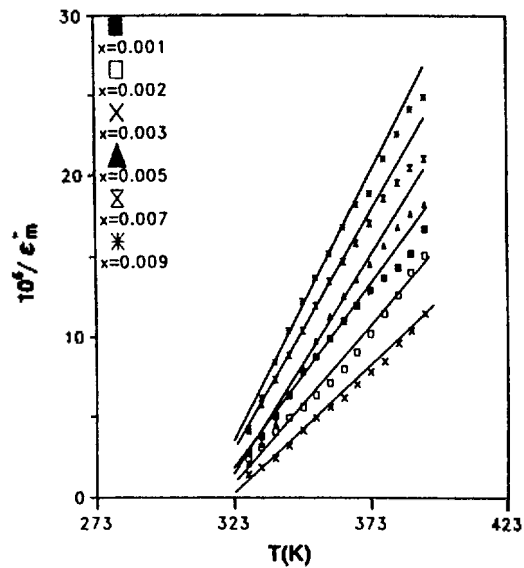


Fig. 3. Reciprocal of the dielectric constant as a function of temperature of $(\text{Ba,Sr})_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.001\sim 0.009$).

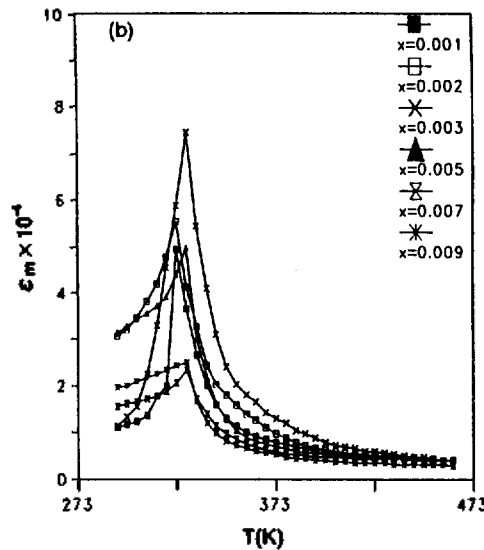
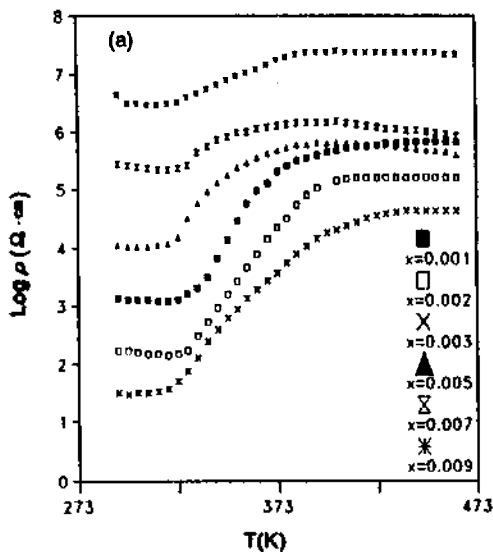


Fig. 2. Temperature dependence of (a) resistivity and (b) dielectric constant for $(\text{Ba,Sr})_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.001\sim 0.009$).

Heywang 모델에 따른 T_c 이상에서의 저항증가 현상은 입계층에서 생긴 전위장벽의 높이가 증가하기 때문으로써 전위장벽의 높이가 비저항과 관계는 서론의 (1)식과 (2)식에 의하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(e^2 n_s(T) d / 8kT\epsilon_0\epsilon_m(T)) \quad (4)$$

(4)식에서 $n_s(T)$ 는 T_c 부터 최고 저항을 나타내는 온도인 T_m 구간에서는 상수이므로¹¹ 다시 정리하면

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(G/T\epsilon_m(T)) \quad (5)$$

또는

$$\log[\rho(T)] = \log\rho_0 + G/T\epsilon_m(T) \quad (6)$$

으로 나타낼 수 있고 여기서 상수 G 는 다음과 같다.

$$G = e^2 n_s(T) d / 8k\epsilon_0 \quad (7)$$

(6)식에서 $\log[\rho(T)]$ 와 $1/T\epsilon_m(T)$ 의 함수관계를 Arrhenius 도식으로 나타낸 결과 Fig. 4와 같은 직선을 얻을 수 있었고 이 직선과 (7)식으로부터 계산한 ρ_0 , G 및 $n_s(T)$ 값을 Table 3에 나타내었다. 여기서 $\log[\rho(T)]$ 와 $1/T\epsilon_m(T)$ 의 함수관계로부터 구한 G 값은 난알의 평균 크기와 마찬가지로 이트륨의 일정농도(0.5

mol%) 이상부터는 급격히 감소하는 경향을 나타내어 표면반계 밀도인 $n_s(T)$ 는 큰 차이를 나타내지 않았다. 또한 ρ_0 는 측정된 상온저항과 같은 경향을 나타냄으로써 실험값에 신뢰도를 부여하고 있다.

(7)식과 (1)식으로부터 전위장벽의 높이 $e\Phi$ 를 다음 식으로 구할 수 있으며

$$e\Phi = kG/\epsilon_m(T) \quad (8)$$

이트륨의 혼입량에 따른 온도에 따른 전위장벽의 높이를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 온도와 비저항과의 관계인 Fig. 2(a)에서 나타난 PTCR 효과와 마찬가지로 이트륨 첨가량을 0.3 mol%까지 증가시킬 경우 높은 전위장벽을 나타내며 0.5 mol% 이상부터는 전위장벽의 높이가 낮아짐을 알 수 있었다.

이로부터 표면반계 밀도는 이트륨의 혼입량과 관

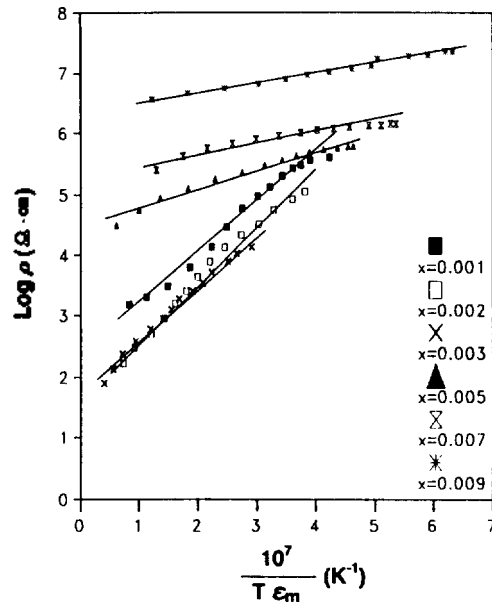


Fig. 4. $\log[\rho(T)]$ versus $1/T\epsilon_m(T)$ for $(\text{Ba,Sr})_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.001-0.009$).

Table 2. The Curie constant and T_c calculated from the $1/\epsilon_m(T)$ vs. $T(K)$ and the measured T_c for $(\text{Ba,Sr})_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$

Yttrium contents(x)	Curie Constant(K)	Calculated T_c (K)	Measured T_c (K)
0.001	1.76×10^5	313.22	323
0.002	5.18×10^5	318.71	323
0.003	6.49×10^5	321.55	328
0.005	3.86×10^5	318.59	328
0.007	3.76×10^5	310.03	328
0.009	3.15×10^5	312.14	328

Table 3. The $\log\rho_0$, slope G , and $n_s(T)$ calculated from $\log[\rho(T)]$ vs. $1/T\epsilon_m(T)$ for $(\text{Ba,Sr})_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$

Yttrium contents(x)	0.001	0.002	0.003	0.005	0.007	0.009
$\log\rho_0(\Omega \cdot \text{cm})$	2.42	1.68	1.68	4.48	5.36	6.35
$G(K)$	8.09×10^6	9.28×10^6	8.89×10^6	3.00×10^6	1.60×10^6	1.61×10^6
$n_s(T)(\text{m}^{-2})$	1.25×10^{16}	1.76×10^{16}	2.21×10^{16}	2.86×10^{16}	1.97×10^{16}	2.05×10^{16}

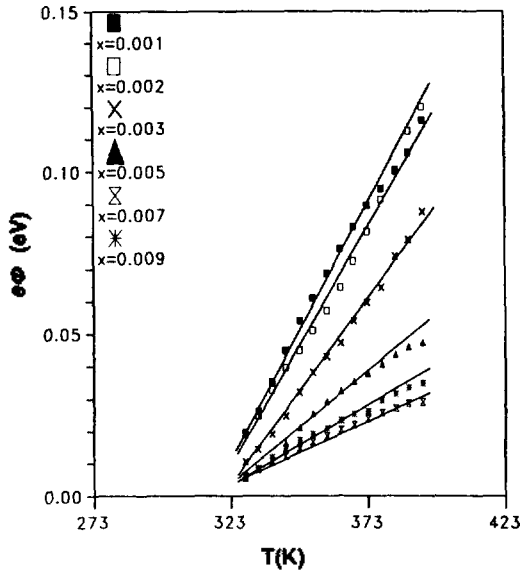


Fig. 5. Potential barrier height versus temperature for (Ba,Sr)_{1-x}Y_xTiO₃(x=0.001~0.009).

계없이 전위장벽의 높이에는 크게 영향을 끼치지 못함을 알 수 있었고 이트륨의 일정농도(0.5 mol%) 이상부터는 낱알의 평균 크기가 급격히 감소하여 전위장벽의 높이가 낮아짐으로써 PTCR 효과가 감소함을 알 수 있었다.

결 론

육상산공침법을 이용하여 (Ba,Sr)_{1-x}Y_xTiO₃(x=0.001~0.009)를 합성하였다. 온도변화에 따른 비저항값의 변화로부터 주계인 이트륨의 혼입량이 0.3 mol%까지는 상온저항은 낮아지고 큰 PTCR 효과를 나타내는 반면 0.5 mol% 이상부터는 상온저항은 점차 커지고 PTCR 효과는 감소되었다. 온도상승에 따른 유전상수의 측정으로부터 T_g가 323~328 K 사이에 존재함을 확인하였는데 이는 스트론튬이 정량적으로 20 mol% 첨가되었음을 입증하는 결과이며, T_g에서의 1/ε_m(T)와 온도와의 관계로부터 온도상승에 따른 유전상수의 변화가 Curie-Weiss법칙에 잘 맞음을 확인하였다. 측정된 비저항과 유전상수로부터 계산한 전위장벽의 높이를 온도에 따라 도시한

결과 이트륨의 혼입량이 0.3 mol%로 증가할 때까지는 전위장벽의 높이가 높고 0.5 mol% 이상부터는 낮은 전위장벽의 높이를 나타내어 이트륨 혼입량에 따른 전위장벽의 높이 및 PTCR 효과의 변화를 표면적 밀도와 낱알의 평균 크기로 설명할 수 있었다.

이 연구는 1995년도 교육부 기초과학육성연구비(BSRI-95-3439)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Saburi, O. *J. Am. Ceram. Soc.* **1961**, *44*, 54.
2. Goodman, G. *J. Am. Ceram. Soc.* **1963**, *46*, 48.
3. Saburi, O. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1959**, *14*, 1159.
4. Lewis, G. V.; Cathlow, C. R. A.; Casselton, R. E. *W. J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, *68*, 555.
5. Haayman, P. W.; Dam, R. W.; Klasens, H. A. *German Pat.* **1955**, *929*, 350, June 23.
6. Heywang, W. *Solid-State Electron.* **1961**, *3*, 51.
7. Heywang, W. *J. Am. Ceram. Soc.* **1964**, *47*, 484.
8. Jonker, G. H. *Solid-State Electron.* **1964**, *6*, 895.
9. Heywang, W. *J. Mater. Sci.* **1971**, *6*, 1214.
10. Illingsworth, J.; Al-Allak, H. M.; Brinkman, A. W.; Woods, J. *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 2088.
11. Issa, M. M. A. *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 3685.
12. Yamamura, H.; Watanabe, A.; Shirasaki, S.; Moriyoshi, Y.; Tanada, M. *Ceramic International* **1985**, *11*, 17.
13. Furman, N. H. *Standard Methods of Chemical Analysis*; Van Nostrand Company: Princeton, U. S. A., 1962; p 1107.
14. Schrey, F. *J. Am. Ceram. Soc.* **1965**, *48*, 401.
15. Petzow, G. *Metallographic Etching*; American Society for Metals: Ohio, U. S. A., 1978; p 87.
16. Van Vlack, L. H. *Elements of Materials Science and Engineering*; Addison-Wesley: 1989; p 217.
17. Xue, L. A.; Chen, Y.; Brook, R. J. *J. Mater. Sci. Lett.* **1988**, *7*, 1163.
18. Blanchart, P. J.; Baumard, F.; Abelard, P. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1068.
19. Peng, C. J.; Lu, H. Y. *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, *41*, C-44.