

WO₃를 첨가한 SrTiO₃의 전기적 성질에 미치는 결정립계의 영향

유인규 · 김윤호 · 김효태* · 변재동*

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

*고려대학교 재료공학과

(1995년 9월 27일 접수)

Influence of Grain Boundary on the Electrical Properties of WO₃-doped SrTiO₃

In-Kyu You, Yoon-Ho Kim, Hyo-Tae Kim* and Jae-Dong Byun*

Division of Ceram., Korea Institute of Sci. and Tech.

*Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Univ.

(Received September 27, 1995)

요 약

WO₃를 첨가한 SrTiO₃의 전기적성질을 결정립과 결정립계로 나누어 Impedance spectroscopy를 이용하여 조사하였다. 이 결과로부터 결정립과 결정립계의 비저항과 정전용량을 구할 수 있었다. 그리고 시편의 정전용량의 온도의존성은 결정립계의 정전용량의 온도의존성에 직접적으로 영향을 받고 있는 것을 알 수 있었다. 또한 Impedance spectroscopy를 통해서 WO₃ 양에 따른 시편의 비저항의 변화를 시편의 dispersion frequency로 좀 더 분명히 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

The influence of grain boundary on the electrical properties of WO₃-doped SrTiO₃ ceramics has been investigated. From the result, resistivity and capacitance of grains and grain boundaries were obtained by employing impedance spectroscopy. And the temperature dependance of capacitance of WO₃-doped SrTiO₃ was influenced directly by the variation of grain boundary capacitance. It was also found by impedance spectroscopy that the dispersion frequency characteristics showed discernibly that the resistivity of the specimen varied with WO₃ content.

Key words: Grain boundary, SrTiO₃, Complex impedance, Electrical properties

1. 서 론

SrTiO₃는 작은 유전손실과 높은 유전율 및 온도와 전압에 대한 안정한 특성을 갖는 것으로 알려져 있는 대표적인 전자세라믹스물질이다^{1,2}. 이러한 재료의 특성으로 SrTiO₃ 물질은 BL(Boundary Layer) capacitor를 비롯하여 전해질용 전극³과 최근에는 chp형의 다층(multilayer) varistor⁴에 이르기 까지 그 활용범위가 넓어지고 있다.

일반적으로 결정립과 결정립계로 구성되는 다결정 유전체는 소결에 의해 제조되고 그 미세구조를 Brick-Wall model에 의해 표현할 수 있다. 특히 반도체성 세라믹의 경우 전자의 밀도가 높은 결정립들 사이의 입계에 전위 장벽층(potential barrier layer)이 형성되며 입계의 형성

을 조절함으로써 여러가지 세라믹 고유의 특성을 얻을 수 있다. 가령 Brick-Wall model에 의해 $\rho_2 \gg \rho_1$ 일 때(ρ_1 은 결정립의 비저항, ρ_2 는 결정립계의 비저항), 결정립과 결정립계는 series mixing으로 표현될 수 있다. Brick-Wall model에 의해 BL(boundary layer) capacitor는 낮은 저항의 결정립자와 높은 저항의 결정립계가 직렬회로가 되고 둘 사이에 계면분극이 일어나 비유전율이 크게 된다.

이와같이 결정립계와 결정립의 구조적 역할에 따라 세라믹은 다른 전기적, 자기적 특성을 갖게 되며 이러한 이유로 최근의 연구는 결정립계와 결정립의 상호관계를 이해하는데 관심이 집중되고 있다. 미세구조에 대한 연구는 전기적인 방법과 전자현미경을 이용한 성분과 구조를 해석하는 화학적인 방법으로 크게 구분할 수 있다.

본 실험에서는 WO₃를 첨가한 SrTiO₃ 세라믹의 전기적 특성에 미치는 결정립과 결정립계의 영향을 복소임피던스법과 SEM 및 EDAX를 이용하여 조사하고자 한다.

2. 반도체 세라믹의 복소임피던스

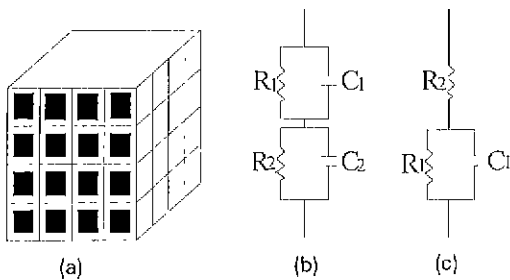
세라믹유전체의 미세구조는 Fig. 1(a)와 같이 블록모델로 나타낼 수 있으며 이 블록모델에 의한 등가회로는 Fig. 1(b)와 같이 나타낼 수 있다⁸⁾. 결정립이 도체인 경우에는 결정립의 정전용량이 매우 작기 때문에 이를 무시할 수 있으므로 Fig. 1(c)와 같다. 여기서 접촉저항을 줄이기 위해 ohmic 전극을 사용하고 인덕턴스는 무시한다. Fig. 1(c)와 같은 등가회로를 갖는 반도체 세라믹의 전기적 특성은 반도체 결정립과 입계층에 의해서 좌우되며 입계의 정전용량과 저항을 각각 C_{gb}, R_{gb}라고 하면 시편의 복합임피던스는 등가회로부터 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다⁹⁾.

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

$$= R_g + \frac{R_{gb}}{1 + \omega^2 R_{gb}^2 C_{gb}^2} - j \frac{\omega R_{gb}^2 C_{gb}}{1 + \omega^2 R_{gb}^2 C_{gb}^2}$$

또한 시편의 유전손실(tan δ)는 Z_{re}/Z_{im}로 나타내므로 다음과 같다.

$$\tan \delta = \frac{R_g + R_{gb} + \omega^2 R_g R_{gb}^2 C_{gb}^2}{\omega^2 R_{gb}^2 C_{gb}} \quad (2)$$



- 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. Schematic representation of (a) block model of ceramics. (b) and (c) corresponding equivalent circuits for insulating and conducting grains, respectively.

따라서 tan δ는

$$R_g + R_{gb} \gg \omega^2 R_g R_{gb}^2 C_{gb}^2 \text{ 인 경우,}$$

$$\tan \delta = \frac{R_g + R_{gb}}{\omega^2 R_{gb}^2 C_{gb}} \quad (3)$$

$$R_g + R_{gb} \ll \omega^2 R_g R_{gb}^2 C_{gb}^2 \text{ 인 경우,}$$

$$\tan \delta = \omega \cdot R_g \cdot C_{gb} \quad (4)$$

가 되므로 Z_{re}, Z_{im} 그리고 tan δ의 주파수 특성을 도해하면 Fig. 2와 같은 형태를 나타낸다.

Fig. 2에서 Z_m의 최고점은 입계의 정전용량(C_{gb})과 저항(R_{gb})이 서로 공진(resonance)을 일으키는 주파수(ω_c)이며 tan δ가 최소점을 나타내는 주파수(ω_t)는 Z_{re}의 공진이 끝나는 주파수와 일치한다.

$$\omega_c^2 = \frac{1}{R_{gb}^2 C_{gb}^2} = (2\pi f_c)^2 \quad (5)$$

$$\omega_t^2 = \left(\frac{R_g + R_{gb}}{R_{gb}} \right) \omega_c^2 \quad (6)$$

인 관계가 성립하게 된다.

또한 식 (1)에 의해 고주파영역(ω→∞)에서 입계의 저항은 무시할 수 있으므로 Z_{re}은 R_g가 되며 아주 낮은 주파수(ω→0)에서 측정된 값은 R_g+R_{gb}이므로 이 차이로써 입계의 저항을 알 수 있다. 그리고 입계의 정전용량(C_{gb})는 식 (5)에 의해 계산할 수 있다. 본 실험에서는 복소임피던스 측정주파수 범위를 100 Hz~13 MHz까지 하여 측정하였다.

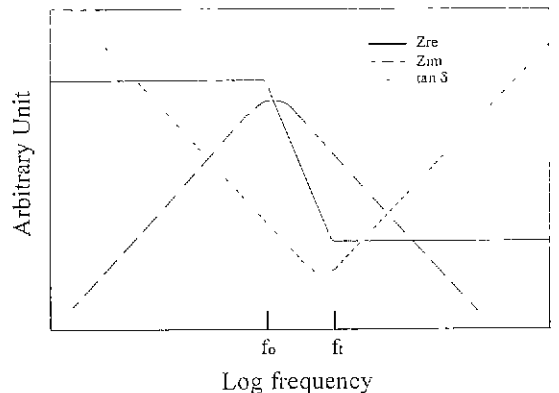


Fig. 2. Typical frequency of characteristics of Z_{re}, Z_m and tan δ in semiconducting ceramics.

Table 1. Characteristics of Starting Powders.

Reagent	Purity(%)	Manufacturer
SrCO ₃	>99.0	Fuji Co.
TiO ₂	>99.0	Ferro Co.
WO ₃	>99.9	Fluka Co.
PbO	>99.9	Junsei Co.
Bi ₂ O ₃	>99.9	Riedel Co.
B ₂ O ₃	>99.0	Junsei Co.

3. 실험방법

3.1. 시편준비

본 실험에서 사용한 분말원료의 종류와 순도와 제조회사는 다음 Table 1과 같다.

SrCO₃와 TiO₂를 1 : 1 mol 비로 하여 전자저울을 사용하여 0.1 mg의 오차범위까지 정밀하게 평량하였다. 평량한 분말의 혼합 및 분쇄는 불순물 유입을 억제하기 위해 MC-nylon jar에서 urethane ball을 사용하여 습식으로 milling 하였다. 혼합 및 분쇄된 시료를 100~150°C에서 24시간 건조한 후 300°C/hr의 승온률로 alumina 도가니에 담아 1100°C에서 4시간 하소하였다. 하소한 SrTiO₃와 WO₃를 Sr(Ti_{1-x}W_x)O₃+xTi 조성 중, X가 0.0015<X<0.05가 되게 전자저울로 다시 평량하였다. 이 조합 조성들을 MC-nylon mortar에서 24시간 습식으로 혼합 및 분쇄하였다. 분쇄된 시료를 충분히 건조한 후 유압 press를 사용하여 1200 kg/cm²의 성형압으로 직경 12 mm 두께 1 mm 내외의 시편을 성형하였다. 성형된 시편을 CO와 CO₂의 혼합가스를 mass flow meter로 조절하여 산소분압을 변화시키면서 1460°C에서 4시간 소성하였다. 이 때 산소분압은 ZrO₂ 산소센서를 사용하여 측정하였다.

3.2. 전기적 특성측정

주파수특성은 전극의 산화를 방지하기 위해 N₂ 가스를 흘리면서 Impedance/Gain-Phase analyzer(Hewlett Packard 4194A)를 이용하여 측정하였다. 측정주파수 구간은 100 Hz~13 MHz까지 측정 가능하였다. 각 조건에서 소성한 시편에 In-Ga 전극을 발라 접촉저항을 줄인 후, Electrometer(Keithley 617)와 High Resistance Meter(HP 4339A)를 사용하여 DC 0.3 V에서 2 point probe 방법으로 저항을 측정하여 전도도를 환산하였다. 또한 유전특성을 측정하기 위하여 소성한 시편에 PbO-Bi₂O₃-B₂O₃를 무제비로 50 : 45 : 5로 하여 만든 절연물을

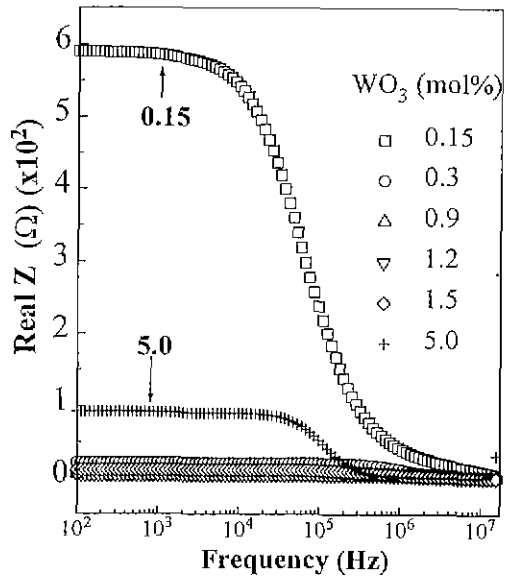


Fig. 3. Frequency characteristics of real impedance of WO₃-doped SrTiO₃ sintered in Po₂=10⁻¹³ atm, 1460°C.

1200°C, 2시간 동안 열처리하여 확산시켰다. 이렇게 절연물을 확산시킨 시편에 은전극을 800°C, 10분 동안 열처리하여 전극을 입혀서 LCR meter(HP 4194A)을 사용하여 정전용량을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 낮은 산소분압에서 소성한 시편의 임피던스

1460°C에서 소성한 순수한 SrTiO₃의 밀도는 이론밀도의 약 85% 정도의 값을 가졌으나 WO₃를 첨가함에 따라 시편의 밀도는 이론밀도의 약 95% 정도까지 증가하였다. WO₃의 첨가량을 0.15 mol% 첨가했을 때 밀도는 약 95%까지 증가하였으며 그 이상 첨가하여도 시편의 밀도는 증가하지 않고 거의 일정하였다. Fig. 3은 WO₃를 첨가한 SrTiO₃를 산소분압 10⁻¹³ atm과 1460°C에서 소성한 시편에 대해 복합임피던스의 실부분(real part of complex impedance)의 주파수의존성을 나타낸 그림이다. 임피던스값이 저주파수대인 100 Hz에서 약 10⁵ Hz의 범위에서 WO₃의 첨가량이 증가함에 따라 감소하다가 WO₃가 1.5 mol% 이상 첨가될 때부터 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 WO₃ 첨가에 따른 저항의 변화는 각 조성의 저항의 변화를 공진주파수(resonance frequency)의 변화로도 추측할 수 있다¹⁰⁾. Fig. 4에서 10⁻¹³ atm에서 소성한 시편의 경우 첨가된 WO₃의 양에 따른 전기전도도의

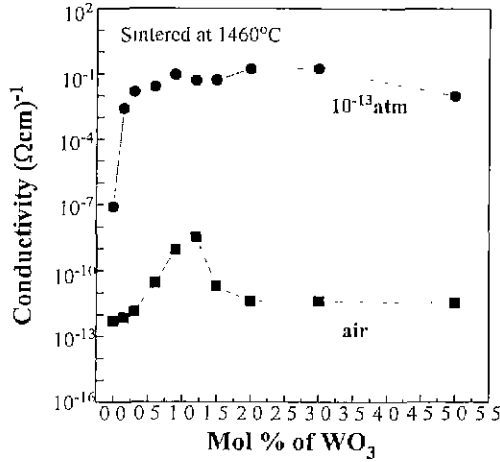


Fig. 4. Influence of tungsten content on the room temperature conductivity of SrTiO₃ sintered in Po₂ = 10⁻¹³ atm and air.

변화를 뚜렷히 확인할 수 없다. 그러나 Fig. 3과 같이 시편의 저항과 dispersion frequency와의 관계를 이용하면 시편의 저항변화를 보다 쉽게 확인할 수 있다. Fig. 3에서 시편의 저항이 비교적 큰 조성(WO₃가 0.15와 5.0 mol% 첨가된 경우)에서는 시편의 저항이 비교적 작은 조성(WO₃가 0.3와 1.5 mol% 첨가된 경우)에 비하여 공진이 상대적으로 낮은 주파수대에서 일어나고 있음을 알 수 있다. 또한 저항이 상대적으로 큰 WO₃가 0.15 mol%와 5.0 mol% 첨가된 시편에서 저주파수대(frequency → 0)와 고주파수대(frequency → ∞)의 저항의 차이는 앞에서 언급했듯이 입계의 저항 때문이라고 할 수 있다. 이는 입계의 저항(R_{gb})이 전체 임피던스에 영향을 미치고 있음을 말해 주고 있다. 한편, Fig. 5는 Fig. 3으로부터 결정립과 입계의 저항 및 정전용량의 변화를 계산하여 WO₃ 첨가량에 따라 나타낸 그림이다. Fig. 5에서 결정립저항(R_g)은 WO₃ 양을 0.15 mol%에서 5.0 mol%까지 변화시켰을 때 거의 변화가 없었다. 반면 입계저항(R_{gb})은 WO₃ 양에 따라 감소하다가 다시 증가하였으며 입계의 정전용량(C_{gb})은 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있다. 여기서 입계의 정전용량이 입계저항의 변화에 영향을 받고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 WO₃를 5.0 mol% 첨가한 SrTiO₃의 저항과 정전용량을 온도에 따라 나타낸 그림이다. 입계의 저항은 온도에 따라 점점 감소하고 있으며 정전용량의 값은 조금씩 증가하고 있는 경향을 보이고 있다. 이는 H.D. Park²⁴⁾의 결과와 비슷하였다. Fig. 5와 6에서 WO₃가 많이 첨가된 조성에서 결정립계에 형성되는 상(phase)은

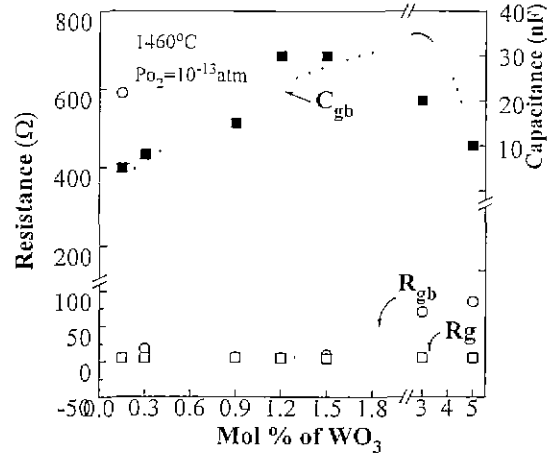


Fig. 5. Resistance and capacitance of WO₃-doped SrTiO₃ measured at resonance freq. (f_n) (The specimens were sintered in Po₂ = 10⁻¹³ atm, 1460°C).

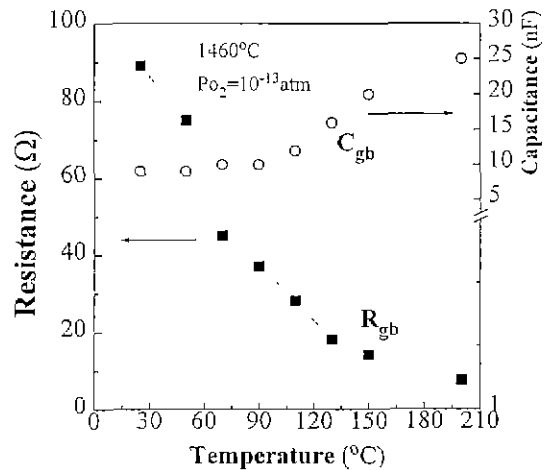


Fig. 6. Temperature capacitance of resistance and capacitance of 5.0 mol% WO₃-doped SrTiO₃ measured at resonance freq. (f_n) (The specimens were sintered in Po₂ = 10⁻¹³ atm, 1460°C)

Fig. 7에서 보는 바와 같이 Ti와 W으로 형성된 상임을 알 수 있었고 이 Ti-W-rich 상은 SrTiO₃에 WO₃ 첨가로 인해 형성된 excess TiO₂와 고용(solid solution)되지 못한 WO₃가 결정립계에 남아 형성한 상으로 보인다. 반면 Fig. 8은 WO₃를 0.3 mol% 첨가하고 1460°C와 10⁻¹³ atm에서 소성한 시편을 1200°C에서 2시간 동안 유리질(PbO-Bi₂O₃-B₂O₃)를 2차 열처리를 통해 결정립계에 확산시킨 후 임피던스의 실수값을 측정할 것이다. 유리질을 확산시키기 전의 시편들의 임피던스변화(Fig. 3)와는 다

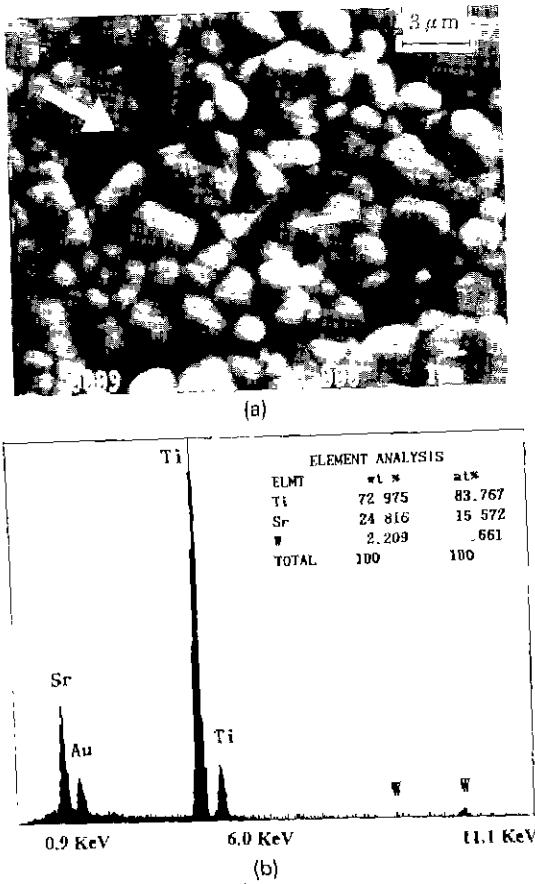


Fig. 7. (a) SEM photograph and (b) EDX spectrum of 3.0 mol% WO₃-doped SrTiO₃ sintered in air, 1460°C.

르제 100 Hz 이하의 낮은 주파수에서부터 dispersion이 일어나는 것을 알 수 있다. 이와 같이 dispersion이 낮은 주파수대역에서 일어나는 것은 입계에 확산시킨 높은 저항의 유리질에 의한 영향 때문이다.

4.2. WO₃가 첨가된 SrTiO₃의 활성화에너지

Fig. 9는 WO₃가 1.2 mol%와 2.0 mol% 첨가된 SrTiO₃의 열적 이완활성화에너지(relaxation activation energy)를 나타낸 그림이다. 유전손실이 가장 클 때(K''_{max})의 평균 완화시간(mean relaxation time) τ를 ωτ=1에 의해 결정하였다. WO₃를 첨가한 SrTiO₃가 열적 활성화 작용(thermally activated process)을 한다면, 일반적으로 활성화에너지는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (7)$$

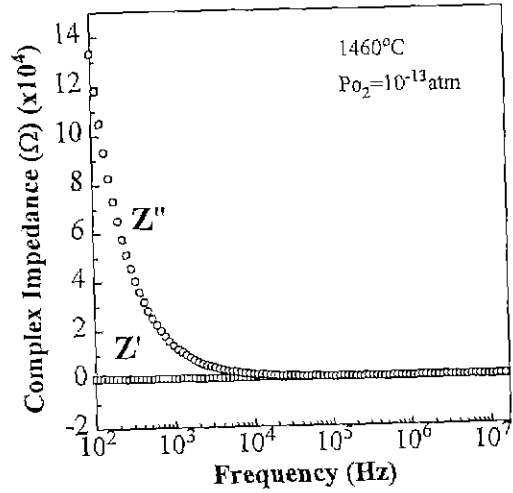


Fig. 8. Frequency characteristics of complex impedance 0.3 mol% WO₃-doped SrTiO₃ after diffusion treatment.

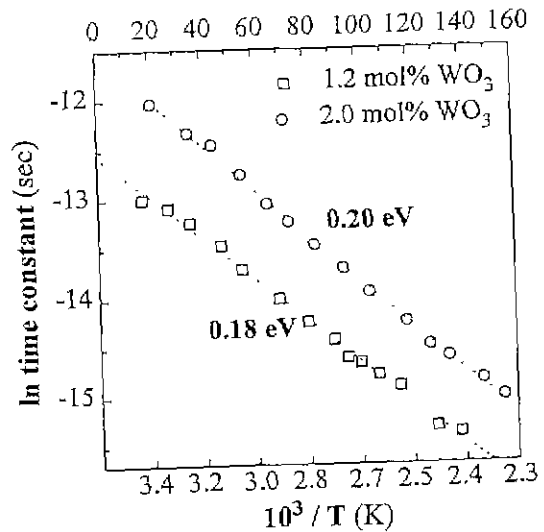


Fig. 9. Arrhenius plot of relaxation time of 1.2 and 2.0 mol% WO₃-doped SrTiO₃ sintered in air.

여기서 E는 평균활성화에너지(mean activation energy), τ₀는 T→∞일 때의 완화시간, k는 Boltzman 상수이다.

이완시상수는 보통 RC 곱에 의해 정의되는데 결정립의 정전용량은 본 실험의 측정온도영역에서는 크게 변화하지 않기 때문에 이완시상수의 지수적 온도 의존성은 C보다는 R에 의한 것으로 볼 수 있다. 따라서 저항에 있어서의 활성화에너지와 이완활성화에너지는 일반적으로

로 거의 같다고 볼 수 있다.

Cho¹³는 1.4 at%의 Nb₂O₅가 첨가된 SrTiO₃의 이완활성화에너지를 0.54 eV라고 하였다. 또한 Nb를 0.8과 1.2 at%씩 첨가한 SrTiO₃의 이완활성화에너지가 0.58 eV과 0.57 eV로 Nb의 양에 따라 활성화에너지가 거의 변하지 않는다고 하였다. SrTiO₃에 W를 치환한 본 실험에서 WO₃가 1.2 mol% 첨가된 시편의 이완활성화에너지는 0.18 eV였고 WO₃가 2.0 mol% 첨가된 시편의 이완활성화에너지는 약 0.20 eV였다. 이를 통해 W이 Nb에 비해 SrTiO₃의 이완활성화에너지를 상당히 낮추고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에 의하면 대기 중에서 소성한 시편에서 WO₃가 1.2 mol% 첨가된 시편의 전도도와 2.0 mol% 첨가된 시편의 전도도는 약 3 order 정도의 차이를 보였다. 그러나 Fig. 9에서 결정립의 활성화에너지는 WO₃가 0.9 mol% 첨가되었을 때나 2.0 mol% 첨가되었을 때나 거의 같은 약 0.2 eV의 값을 가지고 있었다. 따라서 Fig. 4에서와 같이 WO₃가 많이 첨가된 시편의 전도도의 차이는 Fig. 7에서 보았듯이 결정립계에 형성된 Ti-W-rich 상들에 의한 결정립계의 영향으로 볼 수 있다.

5. 결 론

WO₃를 첨가한 SrTiO₃의 전기적 성질에 미치는 결정립계의 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. WO₃가 첨가된 SrTiO₃의 복합임피던스를 측정할 결과 시편 내부에 존재하는 계면의 상태에 따라 주피수의존성이 변함을 알 수 있었고 결정립과 결정립계의 저항과 정전용량을 계산할 수 있었다.

2. 1.2와 2.0 mol% WO₃를 첨가한 SrTiO₃의 이완활성화에너지는 약 0.2 eV 정도의 값을 가졌으며 시편의 전기전도도와 결정립의 이완활성화에너지는 비례하지 않았다.

3. WO₃가 많이 첨가된 조성에서 EDX와 SEM을 통해 Ti-W rich 상을 관찰할 수 있었으며 이러한 결정립계에 형성된 상들이 시편의 전기적성질에 영향을 주고 있었다.

REFERENCES

1. G. Goodman, "Capacitors Based on Ceramic Grain Boundary Barrier Layers A Riview," pp. 215-31 in *Advances in Ceramics* vol.1, ed. by L.M. Levinson and D.C. Hill, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1981.
2. N. Yamaoka and T. Matsui, "Properties of SrTiO₃-Based Boundary layer Capacitors," pp. 232-41 *ibid*
3. H.D. Park and D.A. Payne, "Characterization of Internal Boundary layer Capacitors," pp. 242-53 *ibid*.
4. R. Wernicke, "Formation of Second-Phase Layers in SrTiO₃ Boundary layer Capacitors," pp. 261-71 *ibid*.
5. R. Mauczuk and R. Wernicke, "Ceramic Boundary-layer Capacitors." *Philips Tech Rev.*, **41**(11/12), 338 (1983/84)
6. M.S. Wrighton, A.B. Ellis, P.T. Wolczanski, D.L. Morse, H.B. Abrahamson and D.S. Gunley, *J. Am Chem. Soc.*, **98**, 2774 (1976).
7. K. Noi, I. Ueno, Y. Ogoshi, K. Shiraishi, K. Kobayashi and Y. Wakahata, "Multilayer Chip Varistors," (in Jpn.), *Natl. Tech. Rep.*, **39**(2), 35-42 (1993)
8. D.A. Payne and L.E. Cross, "Microstructure-property relations for Dielectric Ceramics: I. Mixing of Isotropic Homogeneous Linear Dielectrics," *Ceramic Microstructures '76*, pp. 584 ed. by R.M. Fulrath and J.A. Pask (1976).
9. O. Yoon, H.J. Jung and K.H. Yoon, *Solid State Comm.*, **64**(4), 617 (1987).
10. Janusz Nowotny, *Electronic Ceramics Materials*, pp. 115 *Trans Tech Pub.* 1992.
11. Sung Gurl Cho, "Microstructure and Electrical Properties of undoped and Nb-doped SrTiO₃," Ph. D. thesis University of Alfred 1987.