

입계확산에 의한 반도체 SrTiO₃ 세라믹스의 입계구조 및 전기적 특성 변화

김태균 · 조남희

인하대학교 무기재료공학과
(1996년 11월 18일 접수)

The Effect of Grain Boundary Diffusion on the Boundary Structure and Electrical Characteristics of Semiconductive SrTiO₃ Ceramics

Tae-Gyun Kim and Nam-Hee Cho

Department of Ceramic Engineering, Inha University
(Received November 18, 1996)

요 약

SrCO₃, TiO₂, 그리고 Nb₂O₅를 출발원료로 하여 환원분위기하에서 반도체 SrTiO₃ 소결체를 제조하였다. 반도체 다결정 소결체 내에서 acceptor 역할을 할 수 있는 Na과 K 이온을 입계를 따라 800°C~1200°C 온도범위에서 확산시킨 후, 열처리조건에 따른 입계의 전기적 화학적 특성을 고찰하였다. 이차열처리한 소결체의 입계에는 일정한 전기적 포텐셜장벽과 이에 상관된 전자고갈영역이 형성되어 비선형적인 전류-전압 특성을 보이고 문턱전압(threshold voltage)은 10~70 V, 입계포텐셜장벽은 0.1~2 eV의 크기를 나타내었다. Na과 K 이온은 입계로부터 입자내부로 확산하여 20~50 nm 깊이의 확산층을 형성하며, 이들 확산층에서 Na 또는 K과의 치환에 기인하여 Sr 농도가 감소하였으며 치환에 따른 전기적 중성유지를 위하여 산소 vacancy 농도가 증가하였다.

ABSTRACT

Semiconductive SrTiO₃ ceramic bodies were prepared by conventional ceramic powder processes including sintering in a reducing atmosphere. Sodium or potassium ions were diffused from the surface of the sintered bodies into the inner region using thermal diffusion process at 800-1200°C. The effects of such thermal treatments on the electrical and chemical characteristics of the grain boundaries were investigated. The presence of sodium or potassium ions at grain boundaries produces non-linear current-voltage behaviors, electrical boundary potential barriers of 0.1-2.0 eV, and threshold voltages of 10-70 V. The diffused ions form diffusion layers with thicknesses of 20-50 nm near the grain boundaries, reducing the concentration of strontium and oxygen.

Key words : SrTiO₃, Semiconductive, Potential barrier, Diffusion layer

1. 서 론

순수한 SrTiO₃ 결정은 밴드갭이 3.2 eV 이고 비저항이 10¹³ Ωcm 정도인 부도체이지만¹⁾, 특정한 dopant를 일정량 첨가하여 환원분위기하에서 소결하면 반도체성을 띠게 된다^{2,3)}. 반도체 세라믹 소결체에서 입계(grain boundary)는 고저항을 띠거나 전하운반자의 이동을 방해하는 전기적 장벽을 형성하며, 이러한 입계특성을 이용하여 다결정 세라믹 소결체로부터 바리스터, 콘덴서, 서미스터 등의 부품이 응용 개발되었다.⁴⁾¹³⁾

높은 유전상수(k=100,000)와 낮은 손실계수(0.5%이

하)를 갖는 SrTiO₃ 소결체는 BL(boundary layer)콘덴서 제조에 널리 응용되고 있다. 특정한 열처리를 한 동일한 소결체는 높은 유전상수뿐 아니라 비선형적 전류(I)-전압(V) 특성을 나타내어 이상과전류 및 높은 주파수의 노이즈로부터 전기부품을 보호할 수 있는 기능을 발휘할 수 있다.¹¹⁾ 고전압용 바리스터로 많이 사용되는 ZnO 특성과 비교하면, ZnO의 비선형계수(α)이 30~50 범위에 있고 유전상수가 수천의 값을 갖고 있으나^{15,16)} SrTiO₃ 소결체의 비선형계수는 20 정도이며 유전상수가 수십만 이상 이어서 고전류흡수능력과 노이즈흡수능력을 보유한다.¹⁷⁾

반도체 세라믹 소결체를 전자부품에 응용하기 위해서

는 입계의 구조 및 화학적 특성의 제어가 필수적이며, 이를 위하여 열처리조건에 따른 입계의 정밀구조 및 전기적 특성의 변화에 대한 이해가 필요하다. 비선형적 I-V 특성을 보여주는 SrTiO₃ 세라믹스는 전형적인 다결정 세라믹 미세구조를 가지며 특정한 첨가물의 첨가 및 소결조건, 그리고 소결후 소결체의 입계를 따라 일정한 금속산화물을 확산시키는 2차 열처리조건에 따라서 입자들의 반도체 및 입계의 화학특성이 변하리라 여겨진다. 소결체에 일정한 산화물질을 확산시켜서 입계의 특성을 제어하는 SrTiO₃ 반도체 소결체의 입계연구에서, Wernicke와 Franken 등은 SrTiO₃ 소결체의 2차 열처리공정에서 금속 산화물의 급속한 확산으로 인하여 소결체의 입계에 얇은 절연층이 생성된다고 보고하였으며,⁴⁵⁾ Fujimoto와 Kingery 등은 고분해능 투과전자현미경을 이용한 입계오찰에서 입계간 상은 존재하지 않고, 단지 침투확산층이 입자표면부위에 존재한다고 보고하였다.⁶⁾ 이러한 상반된 실험결과뿐만 아니라 2차 열처리 공정에서 확산물질, 온도 및 시간의 변수가 전기적 특성에 어떤 영향을 미치는지 그리고 입자표면부위의 침투 확산층과 이에 상관된 결합유형들의 변화에 미치는 영향에 대한 구체적인 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 SrTiO₃ 반도체 산화물 소결체의 2차 열처리 온도와 유지시간에 따른 I-V, 커패시턴스(C)-전압(V) 특성을 파악하였고, 소결체의 미세구조 및 입계의 화학특성을 확산물질 및 공정변수에 관하여 분석하였으며, 전기적 특성과의 상관관계를 파악하였다.

2. 실험방법

2.1. 반도체 산화물 소결체 제조

반도체 SrTiO₃ 소결체를 얻고자 순도 99.9% 이상의 SrCO₃와 TiO₂ 분말을 출발물질로 사용하였다. 액상소결성을 향상시키고자 SrTiO₃ 산화물 조성보다 0.5 mol% 과량의 TiO₂를 첨가한 출발조성을 선택했으며, 미량의 Nb₂O₅를 첨가하였다. 에탄올을 분산매로 이용하였으며 폴리에틸렌 용기와 지르코니아볼을 사용하여 24 시간 습식 혼합하고 건조오븐에서 건조시킨후 1100°C에서 2 시간 하소시켰다. 이들을 재분쇄하고 미량의 DI water를 결합제로 사용하여 1000 kg/cm²의 압력하에서 직경 10 mm, 두께 2 mm의 디스크 형태로 성형하였다. 성형된 시편의 소결은 1400°C, 1450°C, 1500°C, 1550°C의 네 가지 온도조건에서 각각 4시간 행하였다. 소결분위기는 공기 분위기, 질소 분위기, 질소-수소 분위기(N₂:H₂=9:1)의 세 가지 유형을 사용하였다. 소결시 질소분위기를 만들기 위해서 승온시 500°C 이상에서 90 cc/분 유량을 이용하여 튜브로 내부로 질소가스를 주입시켰으며, 질소-수소 분위

기를 만들기 위해서 500°C 이상에서 질소가스의 1/9의 양에 해당하는 수소가스를 노 내부에 주입시켰다.

2.2. 이차열처리 : 금속산화물 확산

질소-수소 분위기하에서 소결되어 반도체성을 나타내는 소결체에 Na₂O 또는 K₂O를 확산시켰다. 분말상태의 이들 금속산화물들을 소결체 표면에 놓고 800°C~1200°C 온도 범위에서 30분~4시간 동안 유지하여 소결체표면으로부터 내부로 확산시켰다. 확산이 끝난 시편은 노냉되었다.

2.3. 전기적특성 측정 및 미세구조 분석

다결정 소결체의 I-V, C-V 특성을 Kethley 617 Electrometer와 HP4192A Impedance analyzer를 이용하여 각각 측정하였다. 전기적 특성 측정을 위한 시편은 디스크 샘플의 두께가 1 mm 정도 되도록 연마한 후 은 전극을 양표면에 바르고 600°C에서 20분 동안 열처리하였다. I-V 특성 측정시 인가한 직류전압은 0~100 V 범위이며, C-V 특성 측정시 사용한 교류전원의 주파수는 1 KHz, 진폭은 0.01 V 이었으며, 그리고 바이어스전압은 0~12 V 범위였다.

SEM(Scanning Electron Microscopy : Philips XL 20)과 EPMA(Electron Probe Microanalysis : Cameca SX51)를 이용하여 입체화학 및 미세구조를 분석하였다. SEM에서 사용된 전자가속전압은 30 kV이었고 EPMA에 이용된 최소전자빔의 크기는 1 μm이었다. 시편표면으로부터 내부로의 깊이에 따른 화학조성분석을 위하여 AES(Auger Electron Spectroscopy : Perkin-Elmer phi model 670)를 이용하였다.

3 kV 전압하에서 가속된 Ar⁺ 이온을 사용하여 시편의 표면에서 입자내부로 15분 동안 스퍼터링 하였고, 방출되는 Auger 전자의 에너지를 30초마다 분석하여 깊이에 따른 화학분석(depth profiling)을 하였다. 스퍼터링 속도는 약 12 nm/분이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결체의 미세구조 및 전기적 특성

소결체내의 입자성장은 소결온도와 소결분위기에 크게 영향을 받았다(Fig. 1). 입자크기는, 공기 분위기 또는 질소 분위기에서 1500°C 4시간 소결시 40 μm, 그리고 질소-수소 분위기에서 1550°C 4시간 소결시 80 μm 정도였다. 입자크기의 측정은 선형교차기법(lineal intercept technique)을 적용하였다.¹⁸⁾ Fig. 2는 질소-수소 분위기하에서 제조된 소결체로부터 기록된 SEM 사진이다. 이 사진들은 Etching 과정 없이 동일한 조건하에서 얻어졌다. 1400°C~1500°C에서 소결한 시편은 2-3

μm 입자크기를 보여 1550°C에서 소결한 시편에서 관측되는 80 μm 입자크기와는 대조적이었다.

한편 소결체의 소결성은 1400°C 온도에서 급격히 증가하여 1400°C~1550°C 온도 범위에서 제조된 소결체들은 18-20%의 수축률을 나타냈다. 이는 1430°C 온도 부근의 액상생성 및 이들의 소결촉진효과에 기인한 것으로 여겨진다.^{19,20)} SiO₂ 또는 SiO₂와 Al₂O₃를 소결조제로 사용한 경우에, 1450°C 부근의 온도에서 50-80 μm 크

기의 입자들이 나타남이 보고되어 있다.^{2,14,21)} 본 실험에서는 입계에서 입계확산물질(Na 또는 K)의 다른 첨가물질들이 없는 상태가 되도록 이들 소결조제들을 첨가하지 않았으며, 이들의 보고와 비교할 때 동일한 크기의 입자성장이 약 100°C 높은 온도(1550°C)에서 발생하였음을 알 수 있다.

Fig. 3은 1550°C에서 4시간 동안 소결한 시편으로부터

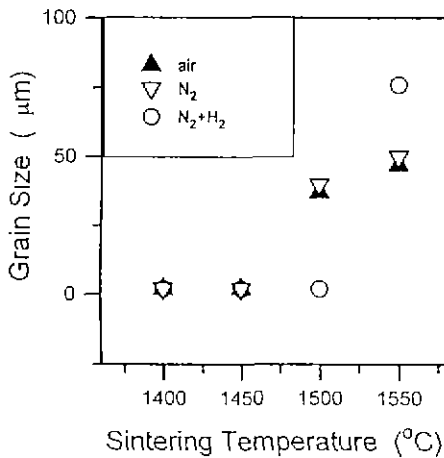


Fig. 1. Grain size of sintered SrTiO₃ ceramics as a function of sintering temperature.

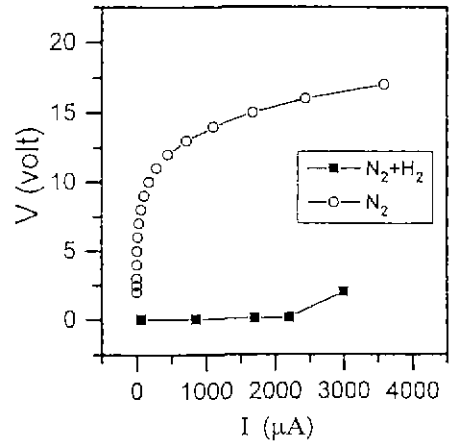


Fig. 3. Conduction behavior of the SrTiO₃ ceramics. The samples were sintered at 1550°C for 4 hours in two different atmospheres (N₂-H₂, N₂), respectively.

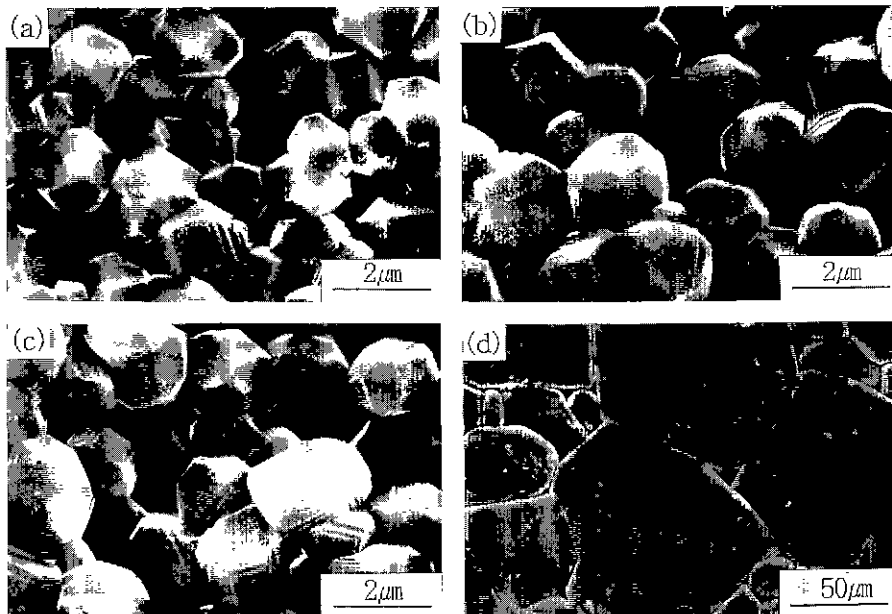


Fig. 2. SEM view of the SrTiO₃ ceramics. The samples were sintered at (a) 1400°C, (b) 1450°C, (c) 1500°C, and (d) 1550°C, respectively.

터 얻은 I-V 특성 관계이다. 공기 중에서 소결한 시편은 비저항이 $10^{13} \Omega\text{cm}$ 정도인 부도체이지만 질소 분위기에서 소결한 시편은 비선형적 I-V 특성을 보였고 질소-수소 분위기에서 소결한 시편은 비저항이 수십 Ωcm 를 갖는 반도체성을 보였다.

3.2. 입계의 전기적특성

Fig. 4와 Fig. 5는 1550°C에서 4시간 동안 질소-수소 분위기하에서 소결시킨 소결체에 Na_2O 또는 K_2O 금속산화물을 800~1200°C 온도범위에서 30분간 확산 처리한 시편들로부터 얻은 I-V 특성들이다. 산화물질을 확산시킨 시편은, 확산 전의 소결체가 나타내는 전도성과는 다르게, 전압이 증가함에 따라 전류가 비직선적으로 증가하였으며 일정 전압에서 전류가 급격하게

변하는 현상을 나타내었다. Na_2O 를 확산시킨 시편의 경우, 확산온도가 증가함에 따라 문턱전압(V_{th} , threshold voltage)이 10~30 V 범위 내에서 단조적으로 증가하고 있음을 보여준다. K_2O 확산시편의 경우는 확산온도가 1100°C일 때 문턱전압의 최대치를 보였다. Na_2O 를 확산시킨 경우와는 달리 문턱전압이 단조적으로 증가하지 않고 1200°C에서 감소하는 이유는 K^+ 이온이 Na^+ 이온보다 이온반경이 크기 때문에($\text{Na}^+=0.102 \text{ nm}$, $\text{K}^+=0.138 \text{ nm}$), 입자로 침투하기보다는 입계로의 편석(segregation)이 크게 일어나 편석층을 형성하게 되고 이 편석층은 1100°C 확산온도에서는 최대의 양이 분포하게 되지만 1200°C 확산온도에서는 편석층이 어느 정도 손실되어 그 결과 문턱전압이 감소하게 되리라 여겨진다. 또한 K_2O 가 삼중점으로 모임에 따라 편석층의 양과 두께가 감소하여 이러한 문턱전압의 감소를 가져왔다고 생각된다. 이와 유사한 현상은 0.5 mol%의 Bi_2O_3 를 첨가하여 제조된 ZnO varistor에서도 관측되었다²²⁾. 이에 의하면 980°C~1320°C 온도범위에서 소결하여 얻어진 ZnO varistor의 I-V 특성 결과에서 소결온도가 증가할수록 문턱전압이 낮아지는 것은 소결체로부터 Bi_2O_3 의 손실에 기인한다고 보고되었다.

Fig. 6은 Na_2O 가 1000°C에서 30분~4시간 동안 확산된 시편들로부터 얻은 확산시간에 대한 I-V 특성 관계이다. 확산시간이 증가할수록 문턱전압이 10~30 V 범위 내에서 단조적으로 증가하는 경향을 보여준다.

1450°C에서 질소-수소 분위기하에서 소결된 소결체에 위의 금속산화물들을 동일한 방법으로 확산시킨 후, 이들 시편으로부터 기록한 I-V 특성 관계를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 4와 비교하면 1000°C 확산 시편의 경우 문턱

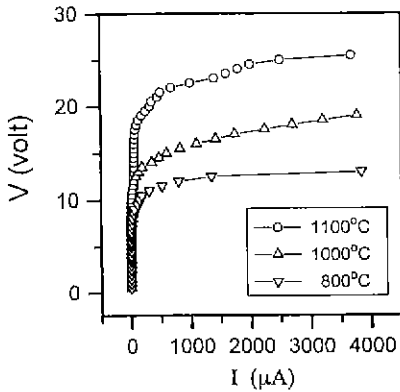


Fig. 4. I-V characteristics of the SrTiO_3 ceramics. The samples were sintered at 1550°C and then sodium ions were diffused at 800-1100°C for 0.5 hr.

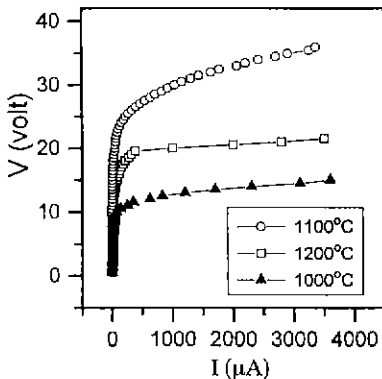


Fig. 5. I-V characteristics of the SrTiO_3 ceramics. The samples were sintered at 1550°C, and then potassium ions were diffused at 1000-1200°C for 0.5 hr.

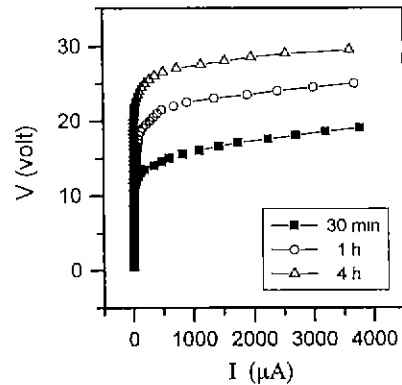


Fig. 6. I-V characteristics of the SrTiO_3 ceramics. The samples were sintered at 1550°C, and then sodium ions were diffused at 1000°C for 0.5-4 hours.

전압이 크게 증가함(15 V→70 V) 알 수 있다. 위의 두 경우 모두 이차 열처리와 확산과정에서 소결체의 2 wt%에 해당하는 Na₂O를 확산시켰다. 800°C에서 확산된 시편은 절연성을 보였으며 1100°C에서 확산된 시편은 문턱전압이 20 V로 감소하였다. 이들은 입계물질 및 입계확산층의 분포가 확산온도 및 입자크기에 따라 다르게 변화함을 보여준다. 특히 1000°C 확산시편에서 Na 이온들은 작은입자(2~3 μm 크기)의 표면부위에 양호한 확산층을 형성하여 이에 상관된 고갈영역 및 입계장벽이 생성되어 높은 문턱전압을 보인다. 반면에 800°C 확산시편은 입계에 산화물질이 잔류되어 있을 가능성이 높으며 이로 인하여 일정 폭을 갖는 절연성 입자간 물질이 반도체입자를 둘러싼 형태를 나타내리려 여겨진다. 이에 관한 고분해능 투과전자현미경을 이용한 구체적인 연구는 현재 진행 중이다.

입계포텐셜의 구조를 고찰하기 위해 식 (1)에 따라 C-V 특성을 고찰하였다.²³⁾

$$[1/C - 1/(2C_0)]^2 = 2(\phi + qV)/q^2 \epsilon_s N_d$$

$$1/C_0 = 2[2\phi/q^2 \epsilon_s N_d]^{1/2} \quad (1)$$

- C: 입계 단위면적당 커패시턴스
- C₀: 전압이 0일 때의 커패시턴스
- q: 전자의 전하량 ε_s: SrTiO₃의 유전상수
- N_d: 도너 밀도 φ: 입계장벽높이
- V: 입계당 가해진 직류 바이어스전압

입계에서 나타나는 결정의 불연속성 및 화학적 불균일성에 기인하여 전자포획준위들이 Fermi 준위 아래에 형성되면 전자기갈영역이 입계주위에 생성되며, 따라서 흔히 입계는 back-to-back schottky barrier로 간주된다.^{7,15)} 이러한 모델에 근거하면 입계에 외부에서 직류

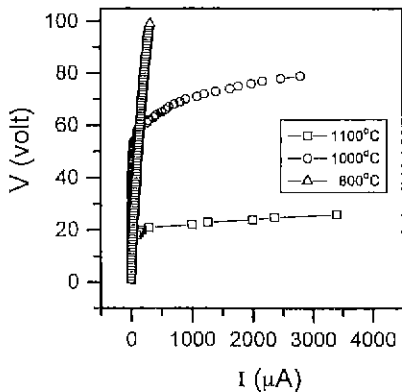


Fig. 7. I-V characteristics of the SrTiO₃ ceramics. The samples were sintered at 1450°C, and then sodium ions were diffused at 800-1100°C for 0.5 hr.

바이어스전압을 가해 줌에 따라 전자기갈영역 폭이 변하게 되며, 이 변화정도는 입계 및 고갈영역의 커패시턴스 크기의 변화와 상관 지을 수 있다. 따라서 본 실험에서 식(1)이 나타내는 커패시턴스와 바이어스전압관계 특성의 기울기와 절편을 이용하여 고갈영역내의 N_d(도너농도)와 φ(입계전위장벽의 높이)를 구하였다.^{7,23)}

Fig. 8과 Fig. 9는 Na₂O 또는 K₂O가 800°C~1200°C 온도범위에서 30분간 확산된 시편으로부터 얻은 C-V 특성이다. C-V 특성분석결과를 Table 1에 나타내었다. Na₂O 확산시편의 경우, 확산온도가 높을수록 입계장벽의 높이가 단조적으로 증가하였다. K₂O 확산시편의 경우, 확산온도가 높을수록 오히려 입계장벽의 높이는 감소하였다. 이것은 Na₂O를 확산시킨 경우와는 다른 양상

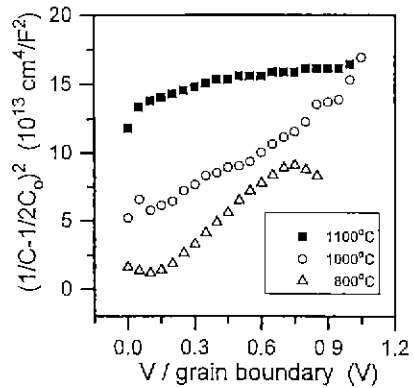


Fig. 8. C-V characteristics of the SrTiO₃ ceramics. The samples were sintered at 1550°C and then sodium ions were diffused at 800-1100°C for 0.5 hr. A series of bias voltage of less than 1.0V/grain boundary were applied.

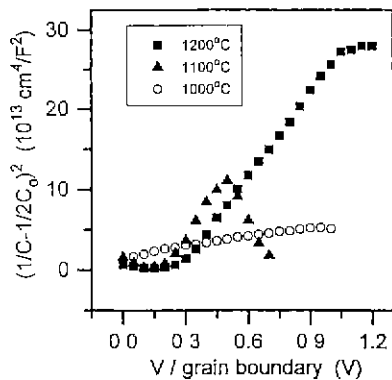


Fig. 9. C-V characteristics of the SrTiO₃ ceramics. The samples were sintered at 1550°C and then potassium ions were diffused at 1000-1200°C for 0.5 hr.

Table 1. Donor Density(N_d) and Grain Boundary Barrier Height(ϕ) Obtained from C-V Relations

Materials	diffusion temp.	N_d (#/cm ³)	ϕ (eV)
Na ₂ O	1100°C	8.37×10^{15}	2.33
	1000°C	4.57×10^{15}	0.56
	800°C	3.24×10^{15}	0.12
K ₂ O	1200°C	1.23×10^{15}	0.02
	1100°C	1.24×10^{15}	0.05
	1000°C	1.25×10^{15}	0.32

을 나타낸다고 여겨지며 K⁺ 이온이 Na⁺ 이온보다 이온 반경이 크기 때문에 확산온도에 따른 입계주위의 K⁺ 이온농도분포가 Na⁺ 이온농도분포와는 상이하리라 여겨진다(Na⁺=0.102 nm, Sr⁺²=0.116 nm, K⁺=0.138 nm). 입계주위에서 나타나는 Na⁺ 이온의 농도분포는 주어진 입계확산온도범위에서, 온도에 단조적인 관계에 있으나 K⁺이온의 경우는 특정한 입계치가 존재하는 것으로 여겨진다. 즉 K⁺ 이온은 일정온도(1000°C) 이상에서 입자로 침투확산하기보다는 입계로의 segregation이 크게 일어나 전자고갈영역 폭이 감소하리라 여겨진다.⁷⁾

3.3. 입계화학분석

Fig. 10은 Na₂O가 확산된 시편의 EPMA 분석결과와 SEM 사진이다. Fig. 10 (a)에서 Sr 피크가 입자 내에서 존재하다가 입계에서 급격히 감소하였고, (b)에서 Ti 피크 역시 입자 내에 존재하다가 입계에서 감소하였는데, (c)에서는 Na 피크가 입계부근에서 상대적으로 높은 강도를 보였다. 즉 이차열처리과정에서 확산시킨 Na은 본 실험에서 사용한 EPMA의 분해한계(0.01 wt%)에서 입자내부에서는 없었으며 입계부근에서만 검출되어 입계 및 입계주위에 매우 얇은 층을 형성한 것으로 여겨진다.

입계층에 대한 보다 상세한 화학정보와 두께를 알아보기 위하여 AES를 이용하여 깊이에 따른 화학조성분석을 하였다. Fig. 11은 SrTiO₃ 반도체 소결체에 Na₂O를 1000°C에서 각각 30분 또는 4시간 확산시킨 시편에 대한 AES 분석결과이다. Fig. 11 (a)와 (c)에서 가로축은 방출되는 Auger 전자의 운동에너지를 나타내며 세로축은 표면으로부터의 깊이를 나타낸다. 스피터링 속도를 고려할 때 1000°C에서 Na₂O를 30분 동안 확산시킨 시편의 Na 확산층의 깊이는 20~30 nm이고 1000°C에서 Na₂O를 4시간 동안 확산시킨 시편의 Na 확산층은 50 nm이다. 확산시간이 긴 시편, 즉 문턱전압이 더 큰 시편에서 Na 확산층이 더 깊게 분포함을 알 수 있었다. 문턱전압의 증가는 Na 확산층의 두께에 비례한다고 여겨지며, 이러한 확산층은

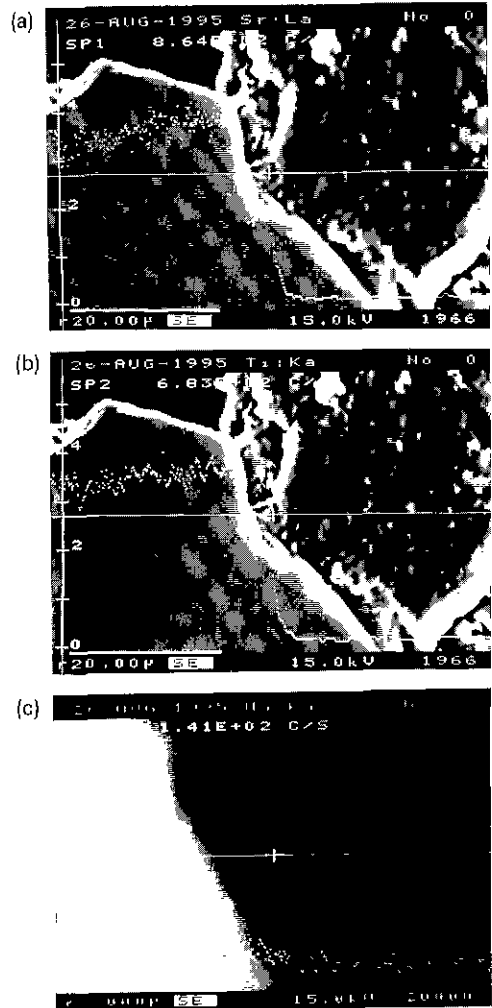


Fig. 10. EPMA results. Intensity profiles of strontium, titanium, and sodium near a grain boundary are shown in micrographs (a), (b), and (c), respectively. Small amount of sodium is observed at grain boundaries.

입계에서 전도전자의 흐름에 방해역할을 하는 전기포텐셜장벽을 크게 하기 때문이라 여겨진다. 또한 입계에서 Na의 농도가 높은 반면 Sr, Ti, O의 양이 감소하는 양태를 보이는데 이는 4시간 동안 확산시킨 시편의 경우 더욱 뚜렷하게 관찰된다. 특히 Sr과 O 원소의 양이 감소함을 볼 수 있다 Na은 입계표면으로부터 입자내부로 침투확산하였으며, 이 과정에서 주로 Sr이 Na 이온에 의해 치환되었으리라 여겨진다. 이는 SrTiO₃ 결정에서 Na 이온이 격자간 이온상태(interstitial ion)로 놓일 수 있는 가능성은 거의 없으며, Sr⁺² 이온이 Ti⁺⁴ 이온보다는, 크기와 전하 측면에

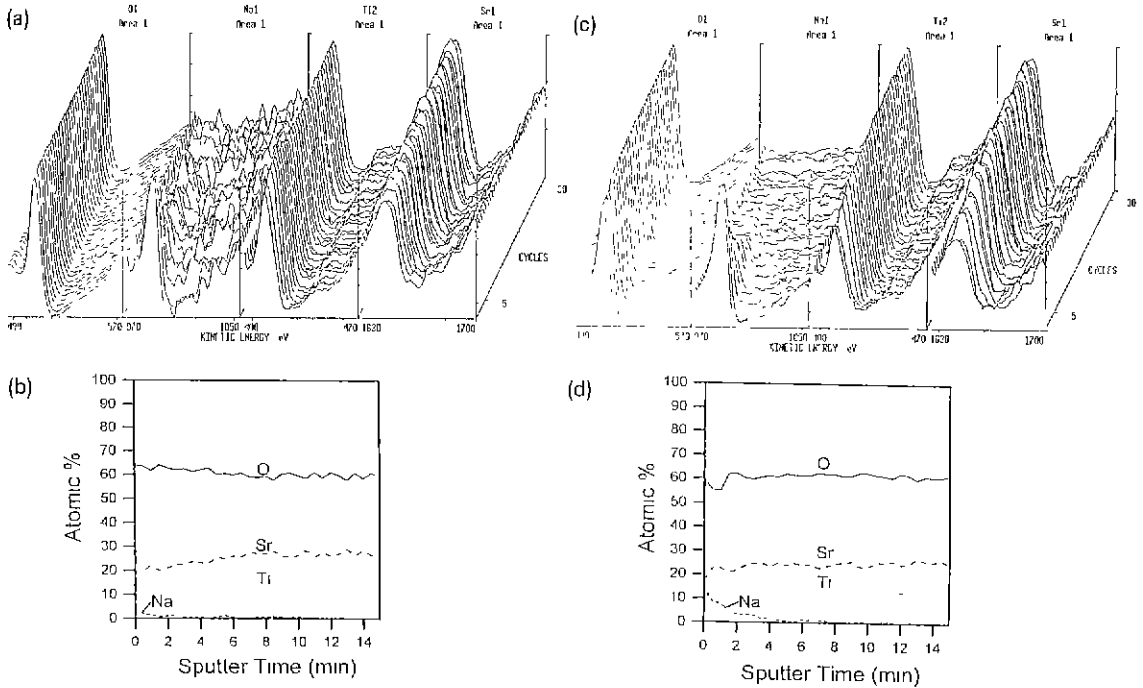


Fig. 11. Three dimensional plot of the Auger spectra with cycle axis representing the depth from a grain boundary to the inner region of the relevant grain are shown in (a) and (c). Corresponding AES concentration profiles of oxygen, strontium, titanium, and sodium as a function of the depth are shown in (b) and (d). Sodium diffusion was performed at 1000°C for 0.5 hr for results (a) and (b), and for 4 hours for results (c) and (d), respectively.

서, Na⁺ 이온과 유사하기 때문이라 간주된다. Na⁺ 이온을 확산시키지 않은 경우, 이러한 깊이에 따른 Sr 농도변화는 거의 나타나지 않았다. 한편, 4시간 동안 Na₂O를 확산시킨 시편의 입계부근에서 산소 vacancy의 농도가 급격히 증가함을 AES 스펙트럼이 보여주고 있다. 이는 Sr이 Na에 의해 치환됨에 따른 전기적 중성화를 유지하고자 반도체 소결체 입자내에 존재한 산소 vacancy 농도보다 높은 농도의 산소 vacancy가 입자표면 근처에 생성된 것으로 생각된다.

특히 Sr 원자위치에 치환된 Na/Sr은 전자포획에너지 준위를 입계주위에 발생시키며, 결과적으로 입계에 상관된 전기포텐셜장벽(potential barrier)을 형성하리라 여겨진다. Na₂O가 확산된 경우 입계에서 20~50 nm 범위 내에 이와 같은 개별에너지레벨(discrete energy level)들이 존재하리라 여겨진다.

4. 결 론

1400°C~1550°C 온도범위의 환원분위기에서 소결된 SrTiO₃ 다결정 소결체는 높은 전기전도도를 보였다. 이

들 소결체에서 acceptor로서 작용할 수 있는 Na과 K 이온들을 입계를 통해 열적으로 확산시킨(이차열처리) 후, 확산물질과 열처리 조건(온도 및 시간)등에 따른 입계의 전기적 화학적 특성을 고찰하였다.

1. 이차열처리 후에 소결체들은 비선형적인 전류-전압 특성(또는 절연성)을 나타내었으며, 이는 Na 또는 K 이온의 입계확산에 의해 소결체의 입계에 일정한 전기적 포텐셜장벽과 이에 상관된 전자고갈영역이 형성되었음을 보여준다.

2. Na 이온은 본 실험에서 사용한 이차열처리 온도범위(800~1100°C)에서 온도 및 시간의 증가에 따라서 표면(입계)으로부터 입자내부로 단조적인 확산의 증가경향을 보였으며 이는 문턱전압의 증가와 Auger depth profiling에 의해 관측되었다. 반면에 Na⁺ 보다 이온반경이 큰 K⁺ 이온은 1100°C에서 최대의 확산정도를 보였으며 그 이상과 그 이하의 온도에서는 이보다 작은 확산정도를 나타내었다.

3. 입계의 C-V 특성평가에서 donor 밀도(N_D)는 약 10¹⁵/cm³ 정도로 나타났으며, 이는 반도체 소결체 제조 공정을 고려하면 주로 산소 vacancy에 상관되어 존재하

는 것으로 여겨진다. 한편 본 실험에서 얻은 가장 높은 입계포텐셜장벽은, Na과 K 이온 확산시, 각각 2 eV와 0.3 eV로 측정되었다. Na⁺ 이온은 K⁺ 이온보다 확산의 정도가 크며, 결과적으로 Na⁺ 이온을 소결체에서 일정한 조건하에서 확산시키면 K⁺ 이온을 확산시키는 경우에 비하여 보다 넓은 범위의 입계포텐셜 장벽 크기를 제어할 수 있으리라 여겨진다.

4. 입계로부터 입자로의 확산에 관한 화학적 분석에서, 20~50 nm 깊이의 확산층을 확인하였다. 이들 확산층에서 Sr과 O 원소의 양이 감소하였으며, 이는 이차열처리 과정에서, 확산에 따른 Na 또는 K과의 치환 및 치환에 따른 전기적 중성유지에 기인하는 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 수행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Douglas Beals, "Single-crystal titanates and zirconates," pp. 99-116 in *High Temperature Oxides*, Vol. 5, Ed. by Allen M. Alper, Academic Press, New York and London, (1970).
2. I. Burn and S. Neirman, "Dielectric properties of donor-doped polycrystalline SrTiO₃," *J. Mater. Sci.*, **17**, 3510-3524 (1982).
3. I. Burn, S. Neirman and N.E. Cipollini, "Electrical conductivity of reduced polycrystalline SrTiO₃ and CaTiO₃ doped with yttrium oxide," *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 1152-1156 (1985).
4. R. Wernicke, "Two-layer model explaining the properties of SrTiO₃ boundary layer capacitors," pp. 272-281 in *Advances in Ceramics*, Vol. 1, Ed. by L.M. Levinson and D.C. Hill, Am. Ceram. Soc., (1981).
5. P.E.C. Franken, M.P.A. Vieggers and A.P. Gehrung, "Microstructure of SrTiO₃ boundary layer capacitor material," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(12), 687-690 (1981).
6. M. Fujimoto and W.D. Kingery, "Microstructures of SrTiO₃ internal boundary layer capacitor during and after processing and the resultant electrical properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(4), 169-173 (1985).
7. M. Fujimoto, Y-M. Chiang, A. Roshko and W.D. Kingery, "Microstructure and electrical properties of sodium-diffused and potassium diffused SrTiO₃ barrier-layer capacitors exhibiting varistor behavior," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(11), C300-303 (1985).
8. Y.M. Chiang, W.D. Kingery and L.M. Levinson, "Compositional changes adjacent to grain boundaries during electrical degradation of a zinc oxide varistor," *J. Appl. Phys.*, **53**(3), 1765-1768 (1982).
9. S. Waku, "Study of boundary layer ceramic capacitors," *N.T.T. Res. Appl. Rept.*, **16**(5), 975-977 (1967).
10. P.R. Emtage, "The physics of zinc oxide varistors," *J. Appl. Phys.*, **48**(10), 4372-4384 (1977).
11. S. Waku, A. Nishimura, T. Murakami, A. Yamaji, T. Edahiro and M. Uchidate, "Classification and dielectric characteristics of the boundary layer ceramic dielectrics," *Rev. Electr. Commun. Lab.*, **19**(5-6), 665-680 (1971).
12. D.R. Clarke, "The microstructural location of the intergranular metal oxide phase in a zinc oxide varistor," *J. Appl. Phys.*, **49**(4), 2407-2411 (1978).
13. M.F. Yan and W.W. Rhodes, "Preparation and properties of TiO₂ varistors," *Appl. Phys. Lett.*, **40**(6), 536-537 (1982).
14. N. Yamaoka, "SrTiO₃-based boundary layer capacitors," *Ceramic Bulletin*, **65**(8), 1149-1152 (1986).
15. K. Eda, "Conduction mechanism of non-ohmic zinc oxide ceramics," *J. Appl. Phys.*, **49**(5), 2964-2972 (1978).
16. L.M. Levinson and H.R. Philipp, "The physics of metal oxide varistors," *J. Appl. Phys.*, **46**(3), 1332-1341 (1975).
17. N. Yamaoka, M. Masuyama and M. Fukui, "SrTiO₃-based boundary layer capacitor having varistor characteristics," *Ceramic Bulletin*, **62**(6), 698-703 (1983).
18. J.C. Wurst and J.A. Nelson, "Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2), 109 (1972).
19. C-J. Peng and Y-M Chiang, "Grain growth in donor-doped SrTiO₃," *J. Mater. Res.*, **5**(6), 1237-1245 (1990).
20. N. Stenton and M.P. Harmer, "Electron microscopy studies of a strontium titanate based boundary layer material," pp. 156-165 in *Advances in Ceramics*, Vol. 7, Ed. by M.F. Yan and A.H. Heuer, Am. Ceram. Soc. (1981).
21. J. Klerk and P.J.H. Sanders, "SrTiO₃ BL capacitors: influence of additives and stoichiometry," pp. 282-289 in *Advances in Ceramics*, Vol. 1, Ed. by L.M. Levinson and D.C. Hill, Am. Ceram. Soc., (1981).
22. Joe Wong, "Sintering and varistor characteristics of ZnO-Bi₂O₃ ceramics," *J. Appl. Phys.*, **51**(8), 4453-4459 (1980).
23. K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, "Capacitance- vs.-voltage characteristics of ZnO varistor," *J. Appl. Phys.*, **50**(6), 4475-4476 (1979).