

## 반도성 분말을 이용하여 제조된 SrTiO<sub>3</sub> 소결체의 소결 분위기에 따른 입계 화학 및 전기적 특성

박명범 · 조남희  
인하대학교 재료공학부  
(2000년 8월 29일 접수)

### Effect of Sintering Atmosphere on the Electrical and Chemical Characteristics of the Grain Boundaries of SrTiO<sub>3</sub> Ceramics Prepared from Semiconducting Powders

Myung-Beom Park and Nam-Hee Cho

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon, 402-751, Korea  
(Received August 29, 2000)

#### 초 록

반도성 SrTiO<sub>3</sub> 분말을 이용하여 상압에서 제조된 소결체의 소결 분위기에 따른 소결체 입계의 결합 화학 및 전기적 특성을 고찰하였다. 소결 분위기를 질소-수소, 질소, 공기로 변화시킴에 따라서 입계에서 O/(Sr+Ti)의 비는 1.6로부터 2.1로 증가하였으며, 또한 입계의 과잉 음전하층에서 전하 밀도는 1 C/cm<sup>2</sup>로부터 1.26 C/cm<sup>2</sup>로 증가하였다. 소결체의 문턱 전압, 입계 저항 그리고 입계 전위 장벽은 소결 분위기를 질소-수소로부터 공기로 변화시킴에 따라 6.40-1000 V/cm, 2.70-3050 kΩ 그리고 0.08-10.9 eV로 각각 증가하였다.

#### ABSTRACT

The defect chemistry and electrical characteristics of the grain boundaries of polycrystalline ceramics, which were synthesized from semiconducting SrTiO<sub>3</sub> powders by pressureless sintering, were investigated as a function of sintering atmosphere. The ratio of O/(Sr+Ti) at the grain boundaries varied from 1.6 to 2.1 depending on sintering atmosphere, which included nitrogen-hydrogen, nitrogen and air. The charge density of the excess negative layer of the boundaries varied from 1 C/cm<sup>2</sup> to 1.26 C/cm<sup>2</sup>. The threshold voltage, grain boundary resistance and boundary potential barrier height of the ceramics increased from 6.40 V/cm, 2.70 kΩ and 0.08 eV to 1000 V/cm, 3050 kΩ and 10.9 eV with varying sintering atmosphere from nitrogen-hydrogen to air, respectively.

**Key words :** SrTiO<sub>3</sub>, Pressureless sintering, Grain boundary, Defect chemistry, Electrical characteristic

#### 1. 서 론

컴퓨터, 신호처리, 통신, 전력 전송, 제어 시스템 등을 포함하는 전자 산업에서의 전자 세라믹 부품에 대한 수요는 증가하고 있으며, 최근에는 전자제품이 고성능화됨에 따라 전자 세라믹의 고기능성이 요구되고 있다. 일반적으로 전자 세라믹의 전기적 특성은 세라믹 재료 내의 입계구조 및 화학특성에 의해서 주로 결정되며, 특히 페로브스카이트 구조를 가지는 세라믹을 응용한 바리스터, PTC 부품, 가스센서 등의 전기적 특성은 이러한 세라믹 입계 특성에 의해서 결정되는 것으로 알려져 있다.<sup>1,2)</sup>

많은 연구자들이 입계 특성과 입계에 의해서 발생하는 전자 세라믹의 독특한 전기적 거동의 상관관계에 큰 관심을 가지고 있으며, 입계 구조 및 화학 특성을 제어하기 위해서 많은 연구들이 진행되고 있다.<sup>3-9)</sup> 전자 세라믹스의 입계화학 및 전기적 특성의 제어 기법으로, 열처리에 의하여 특정 첨

가물을 입계 주위에 편석(segregation) 시키는 기법과<sup>3-6)</sup> 소결 후 이차 열처리에 의하여 특정 첨가물을 입계를 따라서 확산 시키는 기법에<sup>7-9)</sup> 대한 연구들이 주로 수행되어지고 있다. 그러나, 이러한 기존의 세라믹스 제조 기법으로 입계 구조와 입계 조성물의 분포를 제어하는 것은 많은 시행착오적(trial & error) 경험을 요구하고, 또한 대부분의 경우에 불균일한 입계의 화학적 상태에 의하여 특성 제어의 한계를 나타낸다.<sup>3-9)</sup> 결과적으로 기존의 세라믹스 공정에 의한 입계 제어에 관한 많은 연구에도 불구하고, 전자 세라믹스의 입계와 전기적 특성과의 상관관계에 대한 이해와 제어 성과는 매우 미흡한 상태이다.

최근에, 소결시 사용되는 출발 원료 분말의 표면처리를 이용하여 세라믹의 입계구조 및 입계 첨가물의 분포를 제어하는 시도가 몇몇 연구자들에 의해서 행해지고 있다.<sup>10-14)</sup> 이 기법에서는 일정한 공정에 의해 제조된 분말의 표면에 특정한 첨가물을 코팅하여 세라믹 내 입계화학과 미세구조를 제

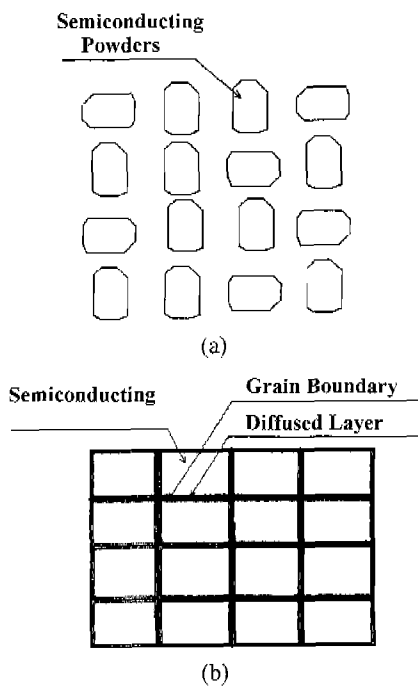
어할 수 있다. 특히 입계 첨가물에 대하여 거의 독립적으로 입자의 화학과 전기적 특성을 유지할 수 있으며, 또한 입계 첨가물을 균일하게 소결체 내 모든 입계 주위에 분포시킬 수 있다.<sup>12-14)</sup> 그러나, 이 기법은 분말의 효과적인 코팅 기법의 확립이 반드시 필요하며 현재는 연구 단계에 있는 실정이다. 또한, 지금까지 개발된 코팅 분말을 이용한 소결체 제조 기법에서는 가압 소결 (hot-press) 공정을 포함하고 있는 단점을 가지고 있다.

본 연구에서는 반도성 산화물 소결체 제조시 분말 코팅 및 가압 소결 과정을 거치지 않고서 입계의 전기적, 화학적 특성을 효과적으로 제어하는 세라믹 제조 기법을 개발하고자 하였다. Fig. 1에서 보이듯이 출발 물질로서 반도성 산화물 소결체 분말을 이용하였으며, 소결 분위기를 포함하는 다양한 소결 조건에서 입계 특성이 제어될 수 있도록 상압에서 소결체를 제조하였다. 또한, 이들 세라믹스 입계의 구조 및 화학적 특성을 분석하였으며, 전기적 특성과의 상관관계를 고찰하였다.

## 2. 실험 및 분석방법

### 2.1. 반도성 산화물 분말 제조

반도성 SrTiO<sub>3</sub> 소결체를 얻고자 SrCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 분말을 출발물질로 사용하였다. 소결체가 반도성을 가지도록 하기 위하여 0.04 mol.% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하였으며, 액상 소결성을



**Fig. 1.** (a) Semiconducting SrTiO<sub>3</sub> ceramic powders. (b) Polycrystalline ceramics. The ceramics were prepared from semiconducting powders shown in (a) in various sintering atmosphere by pressureless sintering.

향상시키고자 화학양론적인 SrTiO<sub>3</sub> 산화물 조성보다 0.5 mol.% 과량의 TiO<sub>2</sub>를 첨가하였다. 에탄올과 지르코니아 불을 사용하여 24 시간 동안 습식 혼합후, 건조 오븐에서 20 시간 동안 건조하였다. 1100°C에서 4 시간 동안 하소후, 이들을 재분쇄하고, 1,000 kg/cm<sup>2</sup>의 성형압력으로 1축 가압하여 디스크 형태로 성형하였다. 성형된 시편은 1550°C에서 4 시간 동안 질소-수소 분위기(N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=9:1)에서 소결하였다. 제조된 소결체를 기계적으로 분쇄하였다. 분쇄된 분말을 75-125 μm, 45-75 μm, 38-45 μm, 0-38 μm의 분말 크기로 분리하였다. 0-38 μm으로 분리된 분말을 침강법에 의해서 0-1 μm, 1-10 μm, 10-20 μm, 20-38 μm의 분말 크기 범위로 분리하였다.

### 2.2. 소결체 제조 및 특성 분석

크기별로 분리된 분말을 1,000 kg/cm<sup>2</sup>의 성형압력으로 1축 가압하여 디스크 형태로 성형하였다. 성형된 시편은 상압 1400°C에서 2 시간 동안 질소-수소 (N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=9:1), 질소, 공기 분위기 (N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=8:2)에서 소결하였다. 이들 질소-수소, 질소 분위기를 형성하고자, 질소-수소 혼합가스, 질소가스를 분위기로(atmosphere furnace) 내부로 주입하였다. 질소 분위기는 두가지 서로 다른 주입속도 75 cm<sup>3</sup>/min와 100 cm<sup>3</sup>/min을 사용하였으며, 이들 소결조건은 75N<sub>2</sub>과 100N<sub>2</sub>으로 각각 표현하였다. 질소-수소 분위기는 질소와 수소 가스를 90 cm<sup>3</sup>/min과 10 cm<sup>3</sup>/min의 주입 속도로 각각 분위기로 내부로 주입하여 형성하였고, 이 조건은 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>로 표현하였다. 분말의 크기와 소결체의 입도 분포를 측정하기 위해서 광 산란 장치(PCS: photon correlation system, Malvern Instruments S4700 Version)와 주사 전자 현미경(SEM: scanning electron microscopy, Hitachi X-650)을 각각 이용하였다. 분말과 입자의 크기 측정에서는 선형교차기법(linear intercept technique)을 적용하였다.<sup>15)</sup> 소결체의 밀도는 밀도 측정기(Pycnometer, Micromerites AccuPyc 1330)를 이용하였다. 제조된 소결체의 미세구조와 화학적 특성을 측정하기 위해서 SEM과 투과 전자 현미경(TEM: transmission electron microscopy, Philips CM200)을 이용하였다. TEM은 200 kV 가속 전압 하에서 작동하였으며, 입계의 화학 분석을 위하여 약 2 nm 크기의 전자 탐침과 에너지 분산 기법(EDS: energy dispersive spectroscopy, EDAX DX4)을 사용하였다.

### 2.3. 소결체의 전기적 특성

전기적 특성을 측정하기 위한 시편을 제조하고자, 소결체의 양면을 경면 연마하여, 가로×세로×높이가 10 mm×10 mm×1 mm 되게 하였으며, 소결체의 양면에 Ag 전극(DOTITE, type D-500)을 얇게 칠한후 650°C에서 열처리하였다. 소결체의 전류-전압(I-V) 특성은 일렉트로미터(electrometer, Keithely 617)를 사용하여 측정하였다. 복소 임피던

스와 정전용량 전압(C-V) 특성을 측정하기 위해서 임피던스 분석기(Impedance Analyzer, Hewlett Packard LF 4192A)를 사용하였다. 복소 임피던스의 측정은 직류 바이어스 전압을 가하지 않은 상태에서 진폭 0.1 V와 주파수 5 Hz-13 MHz 교류를 이용하여 수행하였다. C-V 특성 측정은 진폭 0.1 V와 주파수 1 MHz의 교류를 이용하여 수행하였으며, 이때 0 V로부터 10 V까지의 바이어스 전압 범위에서 0.05 V 간격으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 소결체의 제조

1550°C 환원분위기에서 소결되어, 직경이 약 300 μm인 입자로 구성된 소결체를 분쇄한 후 크기별로 분리된 분말의 누적 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 분말에는 부입자(sub-grain)가 관찰되지 않았다.<sup>11-14)</sup> 이들 소결체 분말을 상압에서 소결하여 다결정 세라믹을 제조하였다.

Fig. 3은 1-10 μm 크기의 범위에 해당되는 분말을 이용

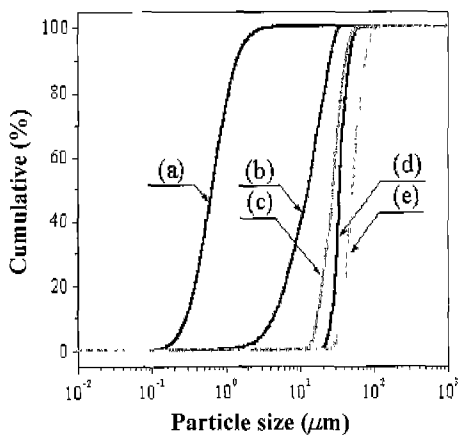


Fig. 2. Cumulative size distribution of the semiconducting SrTiO<sub>3</sub> particles; (a) 0-1 μm, (b) 1-10 μm, (c) 10-20 μm, (d) 20-38 μm, (e) 38-45 μm.



Fig. 3. SEM image of the atmospheric sintered SrTiO<sub>3</sub> ceramics. The ceramics were prepared from the semiconducting SrTiO<sub>3</sub> powders with diameters ranging from 1 to 10 μm.

하여, 상압에서 소결된 세라믹으로부터 관찰된 SEM 사진이다. 세라믹 입자의 크기가 균일함을 알 수 있으며, 평균 입자 크기는 사용된 분말의 평균 크기와 거의 일치하였다. 즉, 본 시편의 소결온도 (1400°C)가 분말 제조 온도 (1550°C)와 SrTiO<sub>3</sub>의 공융점 (1475°C)보다 낮은 조건이므로, 상압 소결과정 중에서 입자 성장이 거의 나타나지 않았으며, 따라서 분말의 크기가 본 실험 조건에서 입자의 크기에 해당되며, 결과적으로 이러한 소결 기법에 의하여 세라믹의 입자크기를 효과적으로 제어할 수 있었다.<sup>16)</sup> 분말 표면은 세라믹스의 입계가 되며, 소결 분위기에 상관된 기스와 반응하는 분말 표면층은 입계의 결합 화학을 결정하는 중요한 역할을 하는 것으로 여겨진다.<sup>12-14,17)</sup>

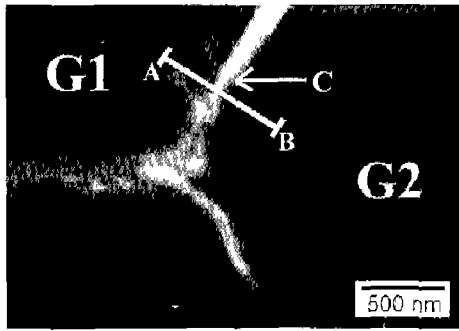
소결 분위기에 따른 소결체 밀도 변화를 Table 1에 나타내었다. 공기 분위기에서 제조된 소결체의 밀도는 3.87 g/cm<sup>3</sup>이었으며, 질소 분위기에서 제조된 소결체의 밀도는 3.4~3.5 g/cm<sup>3</sup>이었다. 질소-수소 분위기에서 제조된 소결체의 밀도는 SrTiO<sub>3</sub>의 이론 밀도 (5.12 g/cm<sup>3</sup>)의 약 75% 값 (3.82 g/cm<sup>3</sup>)을 나타내었다. 공기 분위기에서 제조된 소결체는 질소가 첨가된 소결 분위기에서 제조된 소결체보다 높은 밀도를 나타냈다. 산화물 표면에 대한 산소의 고용 한계 (solid solubility)와 비교시 질소의 고용 한계가 작기 때문에, 입계에 질소가 포획되어서 소결 과정에서 입계의 이동을 저하시키며 결과적으로 소결체의 치밀화가 저하되는 것으로 여겨진다.<sup>18)</sup> 반면에, 질소-수소 분위기에서 제조된 소결체는 공기 분위기에서 제조된 소결체와 거의 유사한 밀도를 나타내었다. 수소 원자는 산소와 비교시, 원자 반경이 작아서 입계에 포획이 되더라도, 치밀화 저하에 크게 영향을 미치지 않는 기 때문인 것으로 여겨진다.

#### 3.2. 입계 구조 및 결합화학

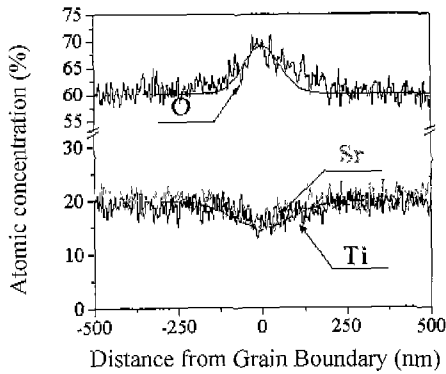
Fig. 4 (a)는 공기 분위기에서 상압 소결하여 제조된 소결체의 TEM 명시야상이다. 본 실험에서 제조된 소결체의 입계폭은 수 십 nm이었다. 본 연구에서 사용한 분말과 동일한 분말을 사용하여 가압 소결한 소결체의 입계 폭과 비교시, 이는 약 수십 배에 해당하는 값에 해당한다.<sup>12-14)</sup> 그러나, 기존의 편석 공정이나 소결후 입계 물질 확산 공정에 의해 제조된 소결체의 입계가 수 nm로부터 수백 nm의 폭을 가지는 비균일함을 보이는 것과 비교시 본 연구에서 제조된 세라믹스는 수 십 nm의 균일한 폭을 가지는 입계로 구성되었다.<sup>9,19,20)</sup> 소결 분위기에 따라서 사용된 기스가 반도체성 분말 표면과 반응하여 가스 흡착층을 형성하며, 결과

Table 1. Variation of the Density of the SrTiO<sub>3</sub> Ceramics with Sintering Atmosphere

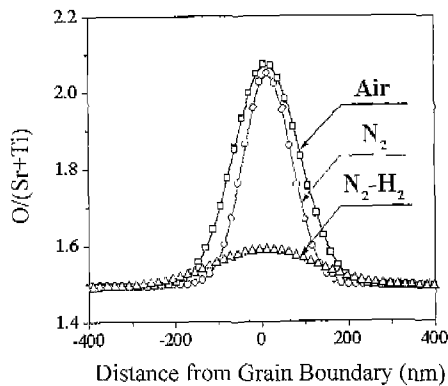
	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> =9:1)	100N <sub>2</sub>	75N <sub>2</sub>	air (N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> =8:2)
Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.82	3.41	3.47	3.87



(a)



(b)



(c)

**Fig. 4.** Variation of the chemical composition of the grain boundaries with sintering atmosphere. (a) Bright-field TEM image. (b) EDS profiles along the line AB in (a). (c) The ratio of O/(Sr+Ti) at the grain boundaries of the ceramics, prepared in air, N<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, respectively.

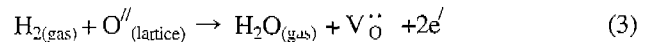
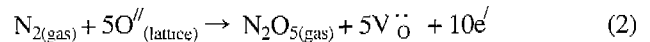
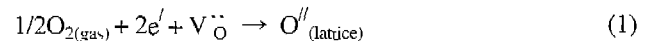
적으로 입계를 균일하게 형성하는 것으로 여겨진다. 따라서 본 기법으로 제조된 소결체의 입계는 기존의 공정에 의해 제조된 입계와 비교시, 보다 균질한 입계 구조 및 결함 화학 분포를 나타내며, 결과적으로 균일한 입계를 가지는 것으로 여겨진다.<sup>12-14)</sup>

Fig. 4 (b)는 Fig. 4 (a)의 G1와 G2 입자 사이의 입계 C를 가로지르는 선분 AB를 따라서 수행한 EDS 분석 결과를 나타내며, 이 결과를 이용하여 입계로부터 거리 (x)에 따

른 Sr, Ti, 그리고 O의 조성 (C<sub>M</sub>, M=Sr, Ti, O) 함수를 구하였다. EDS 선 분석에서 선분 AB의 A와 B 부근에서 Sr, Ti, O의 원소비가 화학양론적인 SrTiO<sub>3</sub>와 유사하게 검출되었다. 대조적으로, 입계 C 부근에서는 산소 과잉의 SrTiO<sub>3</sub> 조성을 나타냈다. 이는 소결 과정 중에 반도체 분말 표면에 산소가 흡착되며, 흡착된 산소가 입자 내부로 일정 거리 확산되는 것으로 여겨진다. 반면에, 본 연구에서 제조된 소결체 입계에서 질소를 검출하진 못하였으며, 이는 소결과정 중에 질소가 분말 표면에 흡착되나, 산화물에 대한 고용 한계가 작기 때문에 입자내부로 확산되지 못해서, 분말 표면에만 미량 존재하는 것으로 여겨진다.

Fig. 4 (c)는 수소-질소, 질소, 공기 등의 소결 분위기에 따라 제조된 소결체 입계 부근에서 EDS 선분석 결과로부터 얻은 O/(Sr+Ti) 비를 나타낸다. 수소-질소, 질소, 공기 분위기에서 제조된 소결체의 입계 부근에서 O/(Sr+Ti)의 최대비는 1.6에서 2.1로 증가하였다. Fig. 4 (c)에 보이듯이 분말 표면 부근에 흡착된 산소의 확산양은 수소-질소, 질소, 공기분위기에서 제조된 순으로 증가한다.

또한, 소결 가스 내 존재하는 산소, 질소, 수소는 산화물 분말 표면에서 다음의 식 (1)-(3)와 같은 주된 반응을 고려할 수 있다.<sup>17)</sup>



공기 분위기에서 제조된 소결체 입자 내부의 O/(Sr+Ti)가 1.5의 값을 나타내는 것에 비교하여 입계의 O/(Sr+Ti)는 2.1의 값을 나타낸다. 공기(N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=8:2)중에서 존재하는 산소가 산화물 분말 표면에 흡착한 후, 식 (1)에 보이듯이 분말 표면의 격자에 존재하는 산소 공공의 양을 감소시키는 것으로 여겨진다. 또한, 소결 가스 내에 첨가된 질소와 수소는 식 (2)와 (3)에 보이듯이 분말 표면 흡착시 입계 부근에서 산소 공공을 동시에 만드는 것으로 여겨진다. 그러나, 질소와 질소-수소 분위기에서 제조된 소결체 입계에서의 O/(Sr+Ti)는 각각 2.0과 1.6이다. 공기 분위기에서 제조된 소결체 입계와 비교시 질소 또는 질소-수소 분위기에서 제조된 소결체의 입계에서 O/(Sr+Ti)비가 감소하였으나, 입자 내부의 1.5 값 보다는 크게 나타났다. 이는 질소 또는 질소-수소 소결 가스 내에 존재하는 산소가 분말 표면의 격자에 존재하는 산소 공공의 양을 감소시키기 때문으로 여겨진다. 따라서, 본 실험 조건에서 질소, 질소-수소 분위기 내 존재하는 질소와 수소에 의한 입계 부근에서 산소공공의 증가 (식 (2)와 (3))에 비교하여 산소에 의한 산소 과잉 (식 (1))이 큰 것으로 보인다. 이에 관련한 정량적인 비교를 하기 위해서, 식 (1)~(3)에 대한 각각의 반응에서 평형상수 (equilibrium con-

stant)  $K_1$ ,  $K_2$  그리고  $K_3$ 는 다음의 식 (4)~(6)와 같이 나타낼 수 있다.<sup>21)</sup>

$$K_1 = \frac{[O'']}{P_{O_2}^{1/2} [V_O^-] n^2} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{P_{N_2O_5} [V_O^-]^5 n^{10}}{P_{N_2} [O'']^5} \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{P_{H_2O} [V_O^-] n^2}{P_{H_2} [O'']} \quad (6)$$

여기서, 평형상수는 각각의 반응에 대한 열역학적 변수로서 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.<sup>22)</sup>

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (7)$$

$K_i$  = equilibrium constant ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ )

$\Delta G$  = change of Gibbs free energy

$\Delta H$  = change of enthalpy

$\Delta S$  = change of entropy

$R$  = gas constant

$T$  = temperature (K)

Chiang은 페로브스카이트 산화물 결정에서 실험적인 열역학적 자료를 이용하여, 식 (1)과 같은 반응에 대하여  $\Delta H$  (1400°C)의 값을 단결정과 다결정에서 각각 79와 86 kJ/mol로 계산하였다.<sup>3)</sup> 본 연구에서, 소결 과정 중에서 단결정 분말의 표면과 사용된 소결 가스와의 반응은 단결정 표면과 소결 가스와의 반응이라고 고려할 수 있으며, 따라서 식 (4)와 (7)에  $\Delta H=79$  kJ/mol 값을 대입하면 다음과 같이 표현되어진다.

$$K_1 = 3.42 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (8)$$

여기서,  $A = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$ 라 한다.

즉, 식 (8)은  $K_1=3.42 \times 10^{-3}$ 로 표현할 수 있다. 또한, 식 (8), 식 (4) 그리고 1400°C에 해당하는 열역학적 값을 식 (5)와 (6)에 대입하면 다음과 같이 각각 식 (9)와 식 (10)으로 표현할 수 있다.<sup>22,23)</sup>

$$K_2 = \frac{P_{N_2O_5}}{P_{N_2} P_{O_2}^{5/2}} \left(\frac{1}{K_1}\right)^5 = \frac{6.80 \times 10^{-7}}{A^5} \quad (9)$$

$$K_3 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{K_1}\right) = \frac{2.03 \times 10^7}{A} \quad (10)$$

식 (8)~(10)에서,  $A \approx 1$ 라고 가정을 하면,<sup>21,22)</sup>  $K_1$ ,  $K_2$

그리고  $K_3$ 의 값은 각각  $3.42 \times 10^{-3}$ ,  $6.80 \times 10^{-7}$  그리고  $2.03 \times 10^7$ 으로 계산된다. 분말 표면에 흡착된 산소는 질소와 비교하여 약  $2 \times 10^4$ 배 높은 평형 상수를 가지고 있어서, 질소와 산소가 약 80%와 20%로 구성된 공기 중의 산소는 분말 표면에서 산소 공공과의 치환 및 확산이 발생하는 것으로 여겨진다. 따라서, 식 (1)에 보이듯이 분말 표면의 격자에 존재하는 산소 공공의 양이 감소하며, 입자 내부와 비교하여 입계에 산소가 과량 존재하는 것으로 여겨진다 ( $O/(Sr+Ti)_{\max}=2.1$ ). 공기 분위기에 첨가되어진 질소는 식 (2)에 보이듯이 분말 표면에 있는 산소공공을 증가시키는 것으로 여겨진다. 그러나, 소결가스 내 존재하는 산소의 반응식 (1)의 평형상수는 질소의 반응식 (2)의 평형상수보다 크다. 따라서, 질소가 첨가된 소결 분위기를 사용하더라도, 입계에서 산소농도가 입내보다 과잉인 것으로 여겨진다. 또한, 소결가스 내에 수소를 미량 첨가시킴에 따라서 입계에 존재하는 산소의 양을 식 (3)에 보이는 반응에 의해서 급격하게 감소되는 것으로 여겨진다 ( $O/(Sr+Ti)_{\max}=1.6$ ). 이는 소결 가스 내에 첨가되어진 수소의 양 ( $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ )은 질소의 양 ( $90 \text{ cm}^3/\text{min}$ )에 비교하여 적은 양이지만, 반응식 (3)의 평형상수가 식 (2)의 평형상수보다 약  $10^{14}$ 배 정도 크기 때문인 것으로 여겨지며, 질소 분위기에 수소를 첨가시 소결가스의 환원성이 급격하게 증가한다는 보고와도 일치한다.<sup>18)</sup>

소결 과정에서 분말 표면에서의 가스들의 흡착 및 확산에 의해서 입계면에 인접한 영역에서 과잉의 음전하가 나타나며, 이 음전하는 다음의 식 (11)과 같이 나타낼 수 있다.<sup>12-14)</sup>

$$\rho(x) = \sum z_i q M_i(x) \quad (11)$$

$\rho$  = total charge/unit volume

$z_i$  = charge number per defect  $i$

$q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

$M_i(x)$  = density of defect  $i$  ( $i=O^{2-}, V_O^{\cdot\cdot}, V_{Sr}^{\prime\prime}, V_{Ti}^{\prime\prime\prime}$ )

공기 분위기에서 제조된 소결체 입계 주위에서 존재하는 전하의 분포는 Fig. 4 (c)와 식 (11)에 의해서 Fig. 5 (a)처럼 나타난다. Fig. 5 (b)와 식 (11)로 부터, 수소-질소, 질소, 공기 등의 소결 분위기에 따라 제조된 소결체의 입계 부근에서 과잉 음전하 밀도는 약  $1 \text{ C/cm}^2$ 로 부터  $1.26 \text{ C/cm}^2$ 로 변화하였다. 분말 표면에서 산소의 흡착 및 확산의 양이 증가할수록 입계에서 음전하량이 증가하며, 입계에서 이에 관련한 입계 전위 장벽이 형성되는 것으로 여겨진다.

Fig. 6은  $SrTiO_3$  가압 소결체 입계의 결함화학 구조에 대한 모식도이다. Fig. 6 (a)에 보이듯이, 소결 과정에서 소결가스 ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ )들이 입계에 흡착 및 확산되거나 입계 내 고상과의 반응에 의하여 입계 부근의 구조를 형성하는 것으로 여겨진다. Fig. 6 (b)에 보이듯이,  $SrTiO_3$  소결체의

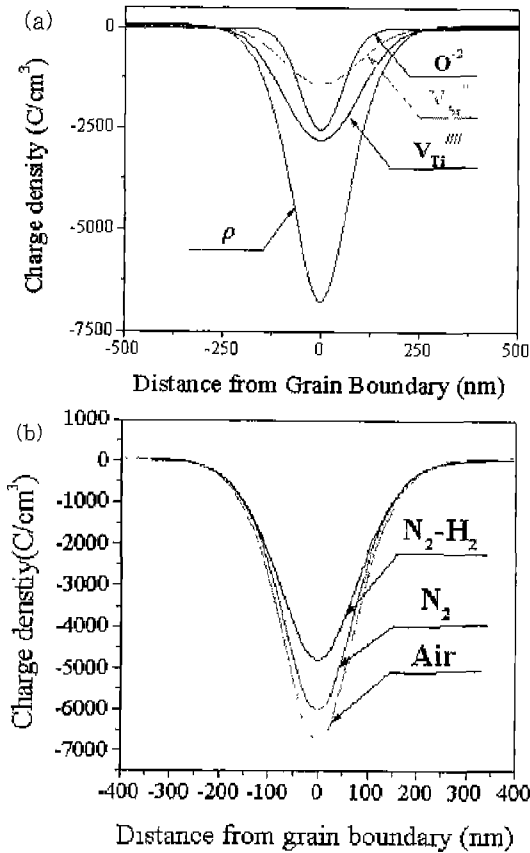


Fig. 5. (a) Distribution of charged defects along the line AB in Fig. 5 (a). (b) Distribution of charge density near the grain boundary in the ceramics. The ceramics were sintered in atmosphere of air, N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, respectively.

입계면, 확산층(또는 과잉음전하층), 공간전하층 그리고 벌크영역을 나타낸다.<sup>12-14)</sup> 영역 1은 소결중에 흡착 물질(O, N, H)과 입자로부터 확산된 물질(Sr, Ti, O)로 구성된 입계간 물질 등이 놓이는 입계면을 나타낸다. 영역 2는 확산층으로서 앞의 EDS 선분석에서 보듯이, V<sub>Ti</sub><sup>4+</sup>, V<sub>Sr</sub><sup>2+</sup>, V<sub>O</sub><sup>2-</sup>, O<sup>2-</sup> 등의 결합에 관련된 전하들이 이 층내에 놓여있다. 소결중에 흡착 및 확산된 산소는 식 (1)과 같이 입자의 표면에 존재하는 산소 공공과 치환 확산하여 전자를 받게 되는 것으로 여겨진다. 또한, Sr과 Ti의 입계로의 확산에 의해서 각각의 공공을 형성하여 억셉터준위(accepter level)를 형성하며 전자를 받아 채워지게 된다. 영역 3은 이동성 전하의 고갈에 의해 생성된다. 이 영역에서는 영역 2의 과잉 음전하층과 동일한 양의 양의 전하를 나타내는 공간전하층이 전도대의 전자고갈에 의해서 형성된다. Fig. 6 (c)에 보이는 음전하층과 공간전하층의 전하분포에 의하여 발생하는 입계 주위 전기 포텐셜의 모식도를 Fig. 6 (d)에 나타내었다. 영역 4는 산소 빈자리에 기인한 양전하와 전도대의 전자가 전기적 중성을 이루게 되는 벌크 영역이다.<sup>6,8,9)</sup>

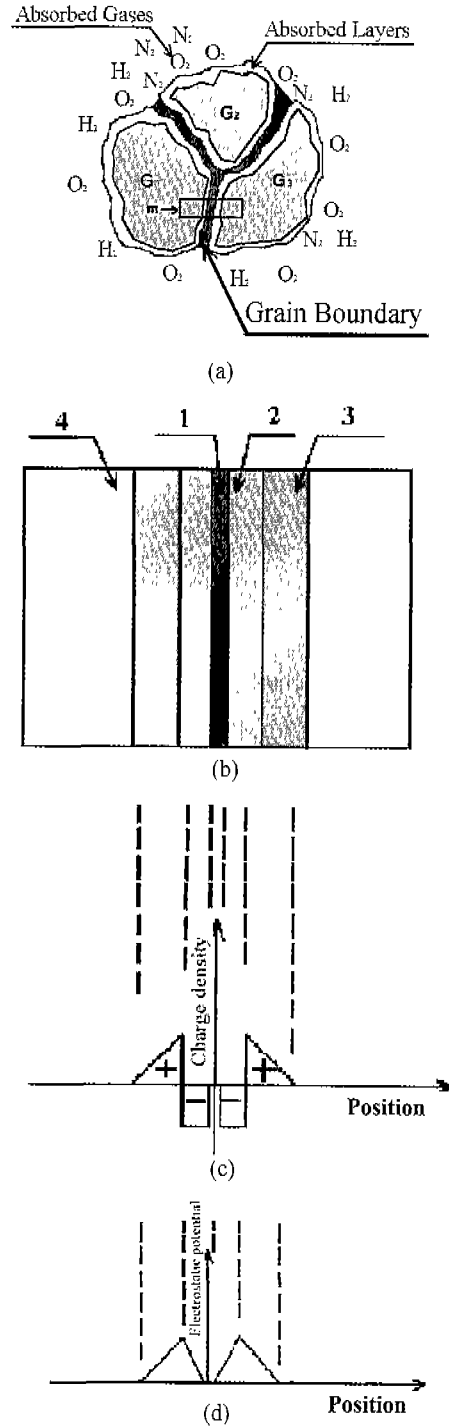


Fig. 6. (a) Schematic illustration of the reaction between atmospheric gas and the surface and/or grain boundaries of the SrTiO<sub>3</sub> ceramics during the sintering process. A grain boundary region and grains are represented m and G<sub>1</sub> (G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>), respectively. (b) Enlarged view of the region near the grain boundary planes indicated with letter m in (a), 1: grain boundary plane, 2: excess negative charge layer, 3: depletion layer, 4: bulk region. (c) Charge density distribution. (d) Electrostatic potential distribution.

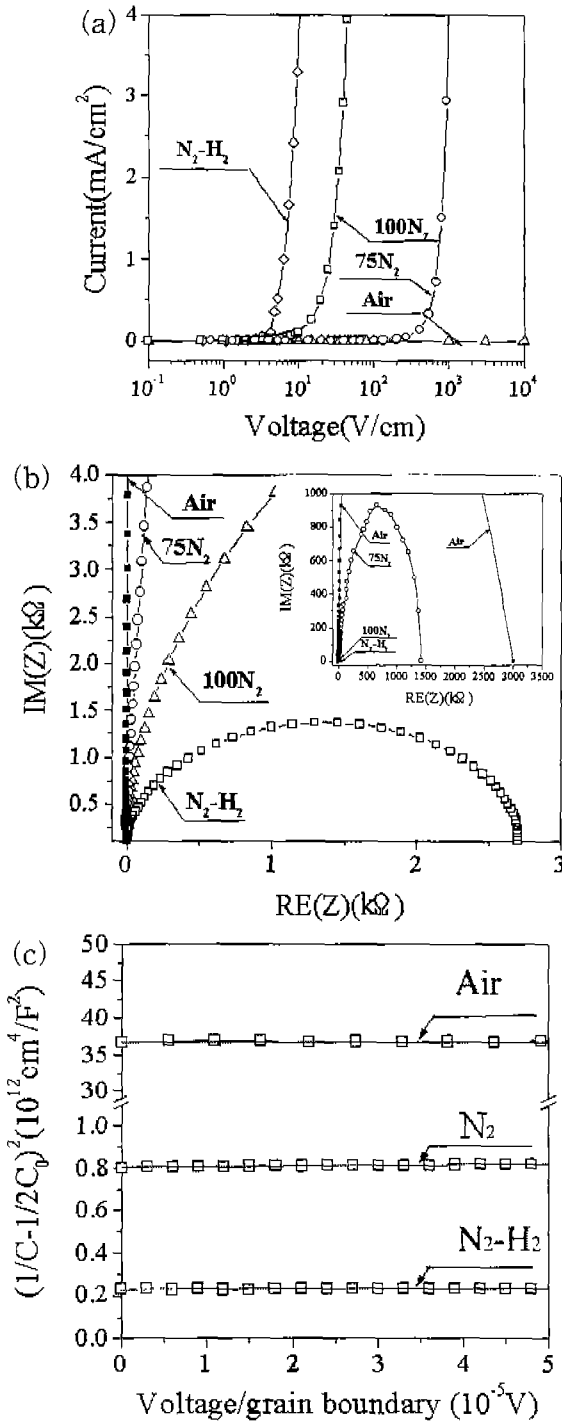


Fig. 7. Variation of the electrical characteristics of the atmospheric sintered SrTiO<sub>3</sub> ceramics with sintering atmosphere; (a) I-V relations, (b) complex impedance spectra, (c) C-V relations.

3.3. 소결체의 전기적 특성

Fig. 7 (a)-(c)는 소결 분위기에 따라 반도체 분말을 이용하여 제조된 상압 소결체의 I-V 특성, 복소 임피던스 스펙트럼 그리고 C-V 특성이다. Table 2은 소결 분위기에 따른

Table 2. Variation of the Electrical Characteristics of the SrTiO<sub>3</sub> Ceramics with Sintering Atmosphere

	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> =9:1)	100N	air (N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> =8:2)
Threshold voltage (V <sub>th</sub> , V/cm)	6.40	26.0	V <sub>th</sub> >1000
Grain boundary resistance (R <sub>g.b.</sub> , kΩ)	2.70	17.0	3,050
Barrier height (Φ, eV)	0.08	0.24	10.9

문턱전압, 입계저항, 그리고 전위 장벽을 나타낸다.

소결 분위기에 따라 제조된 상압 소결체는 분쇄과정을 거치기 전의 반도체 소결체가 선형적인 I-V 특성을 나타내는 것과는 달리, Fig. 7 (a)에서 보는 것과 같이 전압이 증가함에 따라서 일정 전압(문턱 전압, V<sub>th</sub>, threshold voltage)에서 전류가 급격하게 증가하는 비선형적인 현상이 나타났다. 수소-질소, 질소, 공기로 소결 분위기를 변화시킴에 따라서 제조된 소결체의 문턱 전압이 6.4 V/cm에서 1000 V/cm 이상으로 증가하였다. 이는 반도체 분말 표면에 존재하는 산소 공공이 소결 분위기 내 산소에 의한 치환 확산에 의하여 소결체 입계에서 전기장 및 이에 상관되는 전위 장벽이 형성되며, 결과적으로 전류에 대한 전압의 비선형적인 특성이 발생하는 것으로 여겨진다(Fig. 6).

소결 분위기에 따른 소결체의 복소 임피던스 스펙트럼을 Fig. 7 (b)에 나타내었다. 이들 스펙트럼에서 저항과 정전용량이 병렬로 결합된 입계 및 이와 직렬로 연결된 입자 저항의 전기적 등가회로를 적용하여 전산모사를 행하여 반도체를 나타내는 입자와 절연성을 나타내는 입계의 저항을 분리하여 구하였다. 수소-질소, 질소, 공기 분위기에 따라 입자 저항은 수 Ω으로 거의 일정하였으나, 입계저항은 2.7 kΩ에서 3,050 kΩ으로 증가하였다.

Fig. 7 (a)와 같은 전기전도 특성의 요인은 입계에서 형성되는 전자 고갈영역에 의한 전위발생 때문이라고 여겨지며, 시편에 직류 바이어스 전압을 가할 경우 입계의 정전용량이 변하게 된다. 이러한 C-V 특성은 입계전위장벽과 입자의 도너 농도 등을 아래의 관계식 (12)-(13)에서처럼 포함하고 있다.<sup>24)</sup>

$$\left[ \frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0} \right]^2 = \frac{2(\phi + qV)}{q^2 \epsilon_s N_d} \tag{12}$$

$$\frac{1}{C_0} = 2 \left[ \frac{2\phi}{q^2 \epsilon_s N_d} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{13}$$

C = capacitance per unit area of a grain boundary

C<sub>0</sub> = capacitance at zero applied voltage

ε<sub>s</sub> = dielectric constant of SrTiO<sub>3</sub>

N<sub>d</sub> = donor concentration

$\phi$  = grain boundary barrier height

V = applied voltage per grain boundary

이러한 관계식으로부터 소결 분위기에 따른 소결체 입계의 전기적 특성을 파악하였다. 이 분석에서 소결체 입자는 소결체 평균 입자 크기를 가지는 정육면체 형태를 갖는 것으로 가정하였고, 유전상수는 기지물질인 SrTiO<sub>3</sub>의  $285 \times \epsilon_0$ 를 사용하여 계산하였다.<sup>25)</sup> Fig. 7 (c)는 수소-질소, 질소, 공기 분위기에서 제조된 상압 소결체의 C-V 관계특성을 보여준다. 소결 분위기를 질소-수소, 질소, 공기 분위기로 변화시키기에 따라 입계전위 장벽이 0.08 eV로부터 10.9 eV로 증가하였다(Table 2).

반도성 분말 표면 처리 기법을 이용한 소결체 제조에 있어서, 코팅된 분말을 이용하여 제조된 가압 소결체의 바리스터 문턱 전압이 0.67-80.9 V/cm의 값을 나타낸다는 보고가 있다.<sup>12,14)</sup> 본 연구에서는 반도성 분말을 이용하여 소결 분위기에 따라 상압에서 소결체를 제조하였으며, 바리스터 문턱 전압은 6.4 V/cm-1000 V/cm의 값을 나타내었다. 본 연구에서 제조된 소결체는 코팅 분말을 이용하여 가압 소결하는 기법과 비교시, 표면 코팅 및 가압 소결 공정을 사용하지 않고서 소결체 입계의 전기적 특성을 변화시킬 수 있음을 보여준다.

#### 4. 결 론

반도성 SrTiO<sub>3</sub> 소결체 분말을 이용하여 상압에서 다양한 3가지 서로 다른 소결 분위기 하에서 제조된 소결체 입계의 구조 및 화학 특성을 고찰하였다. 수소-질소, 질소, 공기 소결분위기에 따라 입계에서 형성되는 음전하 밀도는 1 C/cm<sup>2</sup>로부터 1.26 C/cm<sup>2</sup>로 증가하였으며, 소결분위기에 따라 입계 전위 장벽은 0.08 eV에서 약 10.9 eV로 변화하였다. 상압 소결체의 입계 저항과 문턱 전압은 소결 분위기(수소-질소, 질소, 공기)에 따라 2.70 k $\Omega$ 로부터 약 3.05 M $\Omega$ 와 6.40 V/cm로부터 1000 이상 V/cm로 증가하는 일정한 경향성을 나타냈다. 즉, 소결 분위기 제어에 의하여 반도성 분말로부터 제조된 소결체의 입계전위 장벽높이를 상압에서 제어할 수 있었다.

#### REFERENCES

1. B. M. Kulwicki, "Ceramic Sensors and Transducers," *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 1015-1031 (1984).
2. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 484-490 (1964).
3. Y.-M. Chiang and T. Takagi, "Grain-Boundary Chemistry: II, Origin of Electrical Barriers in Positive-Temperature-Coefficient Thermistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3286-3296 (1990).

4. S. B. Desu and D. A. Payne, "Interfacial Segregation in Perovskites: III, Microstructure and Electrical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3407-3415 (1990).
5. P. E. C. Franken, M. P. A. Vieggers and A. P. Gehring, "Microstructure of SrTiO<sub>3</sub> Boundary-Layer Capacitor Material," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 687-690 (1981).
6. 강민석, 허 현, 조남희, "반도성 BaTiO<sub>3</sub> 소결체 입계의 전위 장벽 및 입계저항 특성," *전기전자재료학회지*, **12**, 219-228 (1999).
7. M. Fujimoto, Y.-M. Chiang, A. Roshko and W. D. Kingery, "Microstructure and Electrical Properties of Sodium-Diffused and Potassium-Diffused SrTiO<sub>3</sub> Barrier-Layer Capacitors Exhibiting Varistors Behavior," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C300-C303 (1985).
8. 김태근, 조남희, "입계확산에 의한 반도성 SrTiO<sub>3</sub>의 세라믹스의 입계구조 및 전기적 특성 변화," *한국세라믹학회지*, **34**, 23-30 (1997).
9. 허 현, 조남희, "알칼리 금속 이온의 입계확산에 따른 (Sr,Ca)TiO<sub>3</sub> 소결체의 입계 구조 및 전기적 특성," *한국군사과학기술학회지*, **2**, 170-182 (1999).
10. F. A. Selmi and V. R. W. Amarakoon, "Sol-Gel Coating of Powders for Processing Electronic Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 934-937 (1988).
11. L. Schneider-Stormann, M. Vollmann and R. Waser, "Grain-Boundary Decorated Titanate Ceramics: Preparation and Processing," *Solid State Ionics*, **75**, 123-126 (1995).
12. 박명범, 김정돈, 허 현, 조남희, "표면 코팅된 분말을 이용한 반도성 SrTiO<sub>3</sub> 소결체의 입계화학 및 전기적 특성," *한국세라믹학회지*, **37**, 1251-1260 (1999).
13. 박명범, 김정돈, 조남희, "표면 코팅된 분말을 이용한 반도성 BaTiO<sub>3</sub> 소결체의 입계화학 및 전기적 특성," *한국세라믹학회지*, **37**, 338-344 (1999).
14. M.-B. Park and N.-H. Cho, "Chemical and Electrical of the Grain Boundaries in Semiconducting Ceramics Synthesized from Surface-Coated Powders," (submitted).
15. J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Linear Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 109-113 (1972).
16. C. J. Peng and Y.-M. Chiang, "Grain Growth in doped SrTiO<sub>3</sub>," *J. Mater. Res.*, **5**, 1237-1245 (1990).
17. L. Hozer, *Semiconductor Ceramics: Grain Boundary Effects*. Chap. 6 pp. 159-190, Ellis Horwood, Newyork, London, Toronto, Sydney, Tokyo and Singapore, 1994.
18. R. M. German and K. S. Charn, "Sintering Atmosphere Effects on the Ductility of W-Ni-Fe Heavy Metals," *Metall. Trans.*, **15A**, 749-754 (1984).
19. B. C. La Course and V. D. W. Amarakoon, "Characterization of the Firing Schedule for Positive Temperature Coefficient of Resistance BaTiO<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3352-3356 (1995).
20. R. Gerhardt, A. S. Nowick, M. E. Mochel and I. Dumler, "Grain-Boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations: II, Microstructure and Microanalysis," *J. Am. Ceram.*, **69**, 647-651 (1986).
21. K. S. Goto, *Solid State Electrochemistry and its Applications to Sensors and Electronic Devices*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York and Tokyo, 1988.



22. R. G. Mortimer, Physical Chemistry, Redwood, The Benjamin/Cummings Pub. Co., 1993.
23. D. R. Stull and H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables 2nd Edition, National Bureau of Standards, Washington, 1971.
24. K. Maker, K. Tsuda and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 4475-4482 (1979).
25. A. J. Moulson and J. M. Hebert, *Electroceramics: Materials, Properties, Application*, pp. 223-226, Chapman & Hall, 1992.