

반도성 세라믹스에서 복소임피던스 공진법을 이용한 전기적 특성의 평가

윤상옥* · 정형진** · 윤기현

연세대학교 세라믹공학과

*강릉대학교 재료공학과

**한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1993년 3월 12일 접수)

Evaluation of Electrical Characteristics on Semiconducting Ceramics Using Complex Impedance Resonance Method

Sang Ok Yoon*, Hyung Jin Jung** and Ki Hyun Yoon

Dept. of Ceram. Eng., Yonsei University

*Dept. of Mater. Eng., Kangnung Nat'l Univ.

**Ceram. Res. Div., KIST

(Received March 12, 1993)

요 약

온도의 변화와 전압인가에 따른 반도성 BaTiO₃ 세라믹스의 각 계면의 특성을 복소임피던스의 공진법에 의해서 분석하고 평가하였다. 분석결과에 의하면 반도성 세라믹스내의 계면들은 온도에 따라 각각 고유의 특성으로 변화하여 전체특성에 영향을 미친다. 또한, 반도성 세라믹스에 가해진 전압은 입계보다는 주로 전극 계면층에 영향을 미치며 전위장벽층의 높이를 낮추어 저항과 정전용량을 감소시킨다.

ABSTRACT

Electrical properties of each interfacial layers on semiconducting ceramics have been analyzed and evaluated by complex impedance resonance method as functions of ambient temperatures and applied voltages. From the analytical results, it can be observed that the interfacial layers in a semiconducting ceramics vary individually with the ambient temperature and then this influence the total properties.

Also, it has been confirmed that the applied voltage on semiconducting ceramics affect mainly the electrode interface, and thus the resistance and capacitance decrease due to the variation of potential barrier layers.

1. 서 론

전자요업체는 재료에 따라 전기회로를 구성하는 저항체적 기능, 유전체적 기능 및 자성체적 기능을 모두 우수하게 발현시킬 수 있다. 또한 이는 소결에 의해 제조된 다결정체로서 내부 구조적으로 결정립, 입계, 기공 및 부품화하기 위해 사용되는 전극의 특성들로 구성되며 이들 각각의 독특한 특성은 전체적인 물성변화에 영향을 미친다.

특히 반도성 세라믹스의 경우 전자의 밀도가 높은 결정립들 사이의 입계에 전위장벽층(potential barrier la-

yer)이 형성되며, 입계의 형성상태를 조절함으로써 세라믹스 특유의 독특한 기능들을 발현시킬 수 있기 때문에 최근의 연구는 입계현상이 주 과제가 되고 있다^{1,2}. 이러한 입계현상에 대한 연구는 전자현미경을 이용하여 성분 및 구조를 해석하는 화학적인 방법과 구조모델의 제시를 통한 물리적 특성을 분석하는 전기적 방법으로 구분되어진다³⁻⁷. 그러나 화학적인 방법은 전기적인 현상을 설명하는 부수적인 결과밖에 될 수 없으며, 전기적인 방법 또한 복잡한 세라믹스 구조특성 때문에 부분적인 적용만이 이루어지고 있는 실정이다. 한편 세라믹스의 전기적 성질을 측정하기 위해서는 필연적으로

전극의 형성이 요구되며 이로 인해 전극과 세라믹스 사이에는 또하나의 전위장벽층이 형성되게 된다⁸⁻¹⁰. 따라서 이들 사이에서 나타나는 세라믹스의 전기적 특성 변화를 내부 구조적으로 설명할 수 있는 새로운 방법으로 복소 임피던스의 공진법(Complex Impedance Resonance Method ; CIRM)이 제안되었다¹¹.

따라서 본 논문에서는 온도의 변화와 전압인가에 따른 반도체 BaTiO₃ 세라믹스의 각 계면의 특성을 복소 임피던스의 공진법에 의하여 분석하고 평가하고자 한다.

2. 실험방법

시편의 제조는 일반적인 세라믹스 제조공정에 의거하였다. 주원료인 BaTiO₃에 donor첨가제로 0.15 mol% Y₂O₃를, 소결조제로 0.25 mol% Pb₅Ge₃O₁₁을 정확히 칭량한 후 plastic 볼밀에서 ZrO₂ 볼과 함께 증류수를 매체로 하여 혼합과 분쇄를 행하였다¹². 혼합된 분말은 결합제로 0.5 wt% PVA를 첨가하여 1275 Kg/cm²의 압력으로 원판형 시편을 성형하였다. 성형체는 ZrO₂ 기판 위에 올려놓고 전기로속에서 500°C/hr의 속도로 승온하여 1250°C에서 30분간 소결한 후 동일속도로 다시 냉각하였다. 시편은 전기적 특성을 측정하기 위하여 8 wt%의 Bi가 첨가된 Ag paste를 screen 인쇄법으로 도포한 후 Bi화산에 따른 전극계면층의 상태를 다르게 하기 위하여 800°C에서 7.5분부터 120분 사이에서 열처리하여 전극을 형성하였다.

시편의 복소 임피던스는 Fig. 1과 같은 과정을 거쳐 측정하였다. 5 Hz로부터 13 MHz 사이에 변화되는 시편의 복소 임피던스를 LF impedance analyzer(4192A, Hewlett Parkard Co., U.S.A)로서 측정하여 GP-IB interface (PC II A, National Instruments, U.S.A)를 통하여 computer에 입력하고 이 측정치를 원하는 값으로 환산하여 plotter로서 도해하였다. 측정시에 고려되는 inductance의 영향을 줄이기 위하여 시편과의 연결선을 가능한 한 짧게 하였으며 온도조절상자(924, Ransco, U.S.A)는 접지하였다. 한편, 시편의 직류저항은 인가전압을 0.5 V로 하여 standard resistor(type 1433-H, General Radio Co., U.S.

A)에서 강하되는 전압을 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면의 온도의존성

Fig. 2와 Fig. 3은 전극을 800°C에서 120분간 열처리한 반도체 세라믹스 시편의 주파수를 곱한 복소 임피던스의 실부분(real part of complex impedance)과 유전손실의 온도에 따른 주파수 의존성을 보여주는 그림이다. 그림에서 주파수가 증가함에 따라 복소 임피던스의 실부분은 상승과 하강을 계속하면서 각각 두개씩의 공진과 반공진주파수를 가짐을 볼 수 있으며, 유전손실은 한개의 공진주파수와 두개의 반공진주파수를 가짐을 알 수 있다.

한편, 복소 임피던스의 공진법에 의하면 주파수가 변화함에 따라 복소 임피던스의 실부분은 내부에 존재하는 계면의 수만큼의 공진과 반공진주파수를 나타내며, 유전손실은 내부에 존재하는 계면의 수만큼의 반공진주파수와 계면의 수보다 하나 적은 수의 공진주파수를 갖는다고 하였다¹¹.

또한, 이들 공진과 반공진주파수 및 각 계면의 저항과 정전용량 사이에는 다음의 관계들이 성립한다고 설명하였다.

$$w_0^2 = (2\pi f_0)^2 = 1/(R_c C_c)^2 \quad (1)$$

$$w_1^2 = (2\pi f_1)^2 = 1/(R_{gb} C_{gb})^2 \quad (2)$$

$$R_c = R_t(1 - (w_0/w_2)^2) \quad (3)$$

$$R_{gb} = R_t(w_0/w_2)^2(1 - (w_1/w_2)^2) \quad (4)$$

$$R_t = R_g + R_{gb} + R_c \quad (5)$$

$$w_1^2 = (R_{gb}/w_1 + R_c/w_0)/(R_{gb}/w_0^2 w_1 + R_c/w_0 w_1^2) \quad (6)$$

여기서, w_0 와 w_1 는 각각 복소 임피던스의 실부분의 1차와 2차 공진주파수이며, w_2 와 w_3 는 각각 복소 임피던스의 실부분 또는 유전손실의 1차와 2차 반공진주파수이고 w_1 는 유전손실의 공진주파수이다. 한편, R_t , R_c , R_{gb} 및 R_g 는 각각 전체, 전극층, 임계 및 결정립의 저항을 나타내며, C_c 와 C_{gb} 는 각각 전극층과 임계의 정전용량을 나타낸다. 또한, R_t 는 시편의 직류저항이며, R_{gb} 는 2차 반

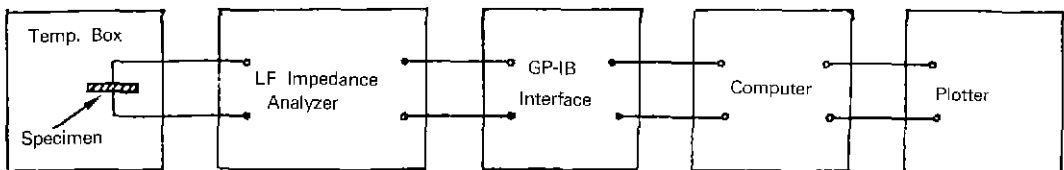


Fig. 1. Measuring procedure of the complex impedance on semiconducting ceramics.

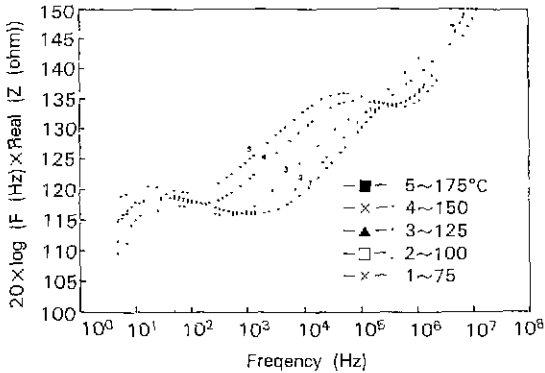


Fig. 2. Temperature dependence of the real part of impedance multiplied by frequency for semiconducting BaTiO₃ ceramics with Ag+8 wt% Bi electrode at 800°C for 120 min. as a function of frequency.

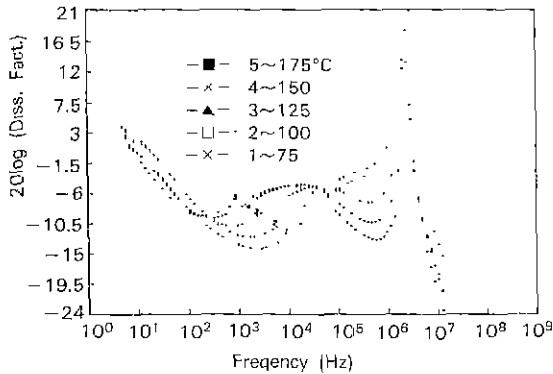


Fig. 3. Temperature dependence of the tangent loss of semiconducting BaTiO₃ ceramics with Ag+8 wt% Bi electrode at 800°C for 120 min. as a function of frequency.

공진이 끝나는 고주파에서의 저항이다¹³⁾.

Fig. 2와 Fig. 3에서 알 수 있듯이 두개의 공진주파수와 두개의 반공진주파수가 존재하는 것으로 보아 세라믹 시편에는 두개의 전위장벽층이 존재함을 확인 할 수 있으며, 이는 입계 장벽층과 전극 계면층임을 생각할 수 있다¹⁴⁾. 또한 그림에서 1차 공진주파수는 125°C 까지 올라가다가 다시 감소하고 있으나 2차 공진주파수는 계속 감소하고 있으며 특히 BaTiO₃의 상전이 온도인 120°C 이상에서 크게 변화됨을 볼 수 있다.

Fig 4는 Fig. 2, Fig 3 및 위에서 나열한 식들을 이용하여 각 계면의 저항과 정전용량을 계산하여 도해한 그림이다 그림에서 결정립의 저항은 미미하게 감소하

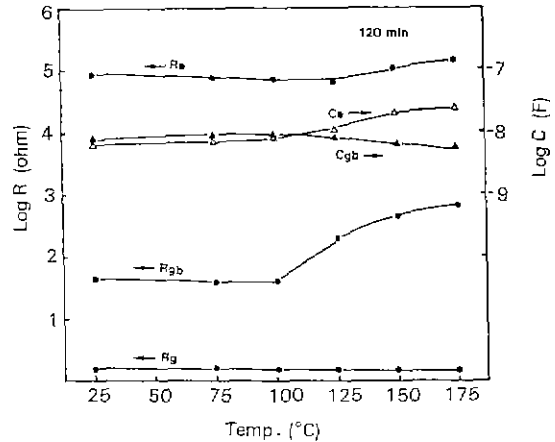


Fig. 4. Temperature dependence of resistances and capacitances of each internal layers on semiconducting BaTiO₃ ceramics with Ag+8 wt% Bi electrode at 800°C for 120 min.

였으며, 입계의 저항은 소량 감소하다 100°C 이상에서 크게 증가하고 정전용량은 증가하다 100°C 이상에서 다시 감소함을 관찰할 수 있다. 또한, 전극의 저항은 125°C 까지 감소하다 소량 증가하였고 정전용량은 100°C 이상에서도 증가함을 볼 수 있다.

일반적으로 반도체 세라믹스에서 온도에 따른 비저항의 변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다¹⁵⁾.

$$p = p_0 \exp(E/kT) \quad (7)$$

여기서, k 는 Boltzman 상수이며, E 는 활성화에너지로서 다시 다음과 같이 구분하여 나타낼 수 있다.

$$E = E_g + E_{gb} + E_e \quad (8)$$

여기서, E_g , E_{gb} 그리고 E_e 는 각각 결정립, 입계층 및 전극 계면층의 활성화에너지를 나타낸다

따라서, 반도체 세라믹스의 저항은 내부적인 구성인자들의 특성들에 기인하여 발현되며 Fig. 4에서와 같이 결정립에서는 NTCR(negative temperature coefficient of resistance)특성을 입계에서는 PTCR(positive temperature coefficient of resistance)특성을 나타냄을 볼 수 있다¹⁶⁾. 또한, 전극의 저항에서도 반도체 세라믹스의 고유 특성인 PTCR특성이 소량 나타나고 있으며 입계의 정전용량 역시 상전이에 기인하여 100°C를 정점으로 감소하고 있으나 전극의 정전용량이 증가하는 이유는 정확히 설명하기 어렵다.

한편, Fig. 5는 800°C에서 전극의 열처리 시간에 따른 각 계면의 저항 및 정전용량의 변화를 보여주는 것으로

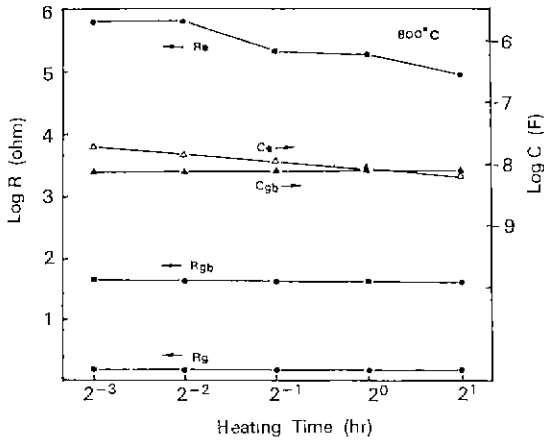


Fig. 5. Resistance and Capacitance of semiconducting BaTiO₃ ceramic with Ag+8 wt% Bi electrode for various heating times.

이는 식 (1)~(6)에 의해 계산된 결과이다. 전극의 열처리 시간이 증가함에 따라 전극 계면층의 저항과 정전용량은 감소하고 있으나 입계와 결정립에는 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 Ag전극에 함유된 Bi가 열처리에 의해 BaTiO₃와의 계면에 확산되어 들어감에 따라 전극과의 계면층의 두께는 증가하게 되고 정전용량은 감소하게 된다¹⁵⁾. 또한 열처리 시간에 따라 전극계면의 저항이 감소되는 이유는 정확히 설명되기 어려우나 BaTiO₃격자에 확산되어 들어간 Bi⁺³이온이 전하보상에 의해 전자를 생성함으로써 나타난 결과로 생각할 수 있다.

3.2. 계면의 전압의존성

Fig. 6와 Fig. 7은 전극을 800°C에서 15분간 열처리한 반도체 세라믹스 시편의 전압변화에 따른 주파수를 곱한 복소 임피던스의 실부분과 유전손실의 주파수 의존성을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 전압이 35 V까지 증가함에 따라 복소 임피던스의 실부분의 1차 공진과 반공진주파수가 크게 변화되고 있으며 유전손실의 1차 반공진주파수도 크게 변화함을 알 수 있다. 이로서 인가된 전압이 저항과 정전용량의 곱이 큰 전극 계면층에 크게 영향을 미치며 입계층에는 전혀 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

형성된 전위장벽층(potential barrier layer)에 전압을 인가할 경우 정방향으로는 가한만큼 전위장벽이 낮아지며 역방향으로는 가한만큼 전위장벽이 증가하게 된다. 따라서 전위장벽층의 단위면적당 정전용량(C)은 다음과 같이 표현된다¹⁶⁾.

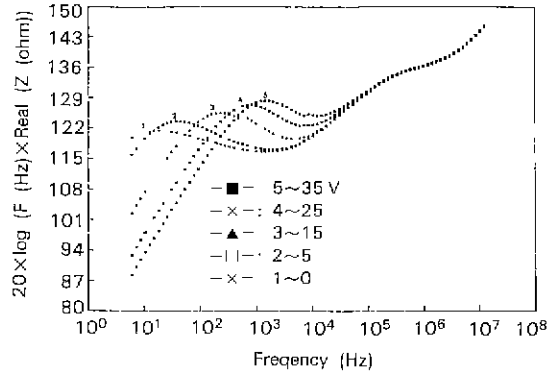


Fig. 6. Voltage dependence of the real part of impedance multiplied by frequency for semiconducting BaTiO₃ ceramics with Ag+8 wt% Bi electrode at 800°C for 15 min. as a function of frequency.

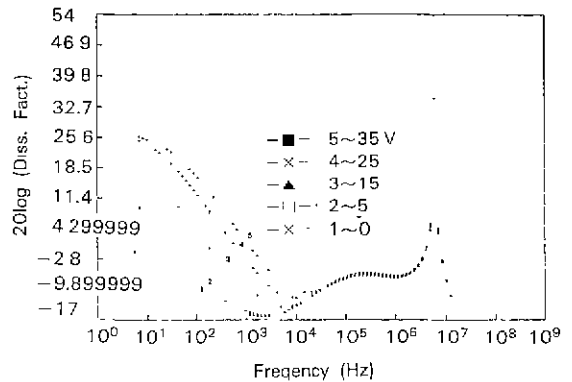


Fig. 7. Voltage dependence of the tangent loss of semiconducting BaTiO₃ ceramics with Ag+8 wt% Bi electrode at 800°C for 15 min. as a function of frequency.

$$1/C^2 = 2(\phi + V)/qN_D\epsilon_0\epsilon \tag{9}$$

여기서, V는 인가전압, ϕ 는 전위장벽의 높이, N_D 는 donor의 밀도, q는 전자의 전하 그리고 ϵ_0 와 ϵ 는 각각 진공의 유전상수와 물질의 상대 유전상수이다.

또한, 전위장벽을 통해 흐르는 전류(J)는 인가전압에 의해 전위장벽을 변화시켜 다음과 같이 표현된다¹⁷⁾.

$$J = A \exp^{-kA} (1 - \exp^{-V/kA}) \tag{10}$$

여기서, A는 상수 및 k는 Boltzman 상수이다. 따라서, 전위장벽층에 전압이 인가되면 정전용량은 감소하게 되며, 흐르는 전류는 증가하게 되어 저항은 감소하게 된다.

Fig. 7은 Fig. 5, Fig. 6 및 식 (1)~(6)을 이용하여 전

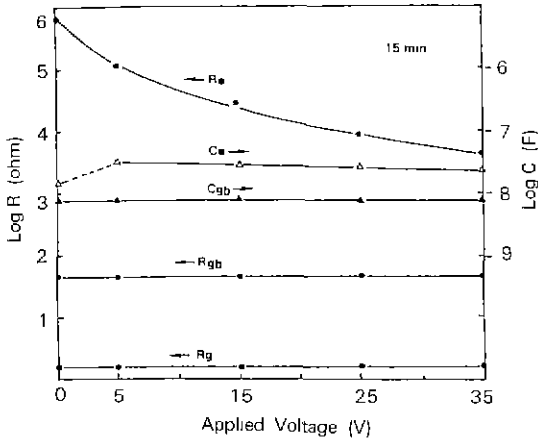


Fig. 8. Voltage dependence of resistances and capacitances of each internal layers on semiconducting BaTiO₃ ceramics with Ag+8 wt% Bi electrode at 800°C for 15 min..

압인가에 따른 각 계면의 저항과 정전용량의 변화를 계산하여 도해한 그림으로 인가된 전압은 전극계면층의 저항과 정전용량을 감소시키고 있음을 알 수 있다. 이는 전압이 증가함에 따라 전위장벽층의 높이를 증가시킴으로서 식 (9)에 의해 정전용량은 감소되며, 전류량을 증가시킴으로서 식 (10)에 의해 위시 저항은 감소시켰다고 설명할 수 있다. 한편, 이러한 변화는 반도성 세라믹스 내에 존재하는 계면들 중에서 정전용량과 저항의 곱이 큰 계면층에 인가된 전압이 우선적으로 영향을 미침을 보여주는 결과이다.

4. 결 론

복소 임피던스의 공진법에 의하여 온도의 변화와 인가전압에 따른 반도성 BaTiO₃ 세라믹스의 각 계면의 특성을 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 반도성 세라믹스내의 계면들은 온도에 따라 각각 고유의 특성으로 변화되며 전체 특성에 영향을 미친다.
2. 반도성 세라믹스에 가해진 전압은 저항과 정전용량의 곱이 큰 계면층에 우선적으로 인가된다.
3. 인가된 전압은 전위장벽층의 높이를 낮추어 저항과 정전용량을 감소시킨다.

REFERENCES

1. L.M. Levinson, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics, Advances in Ceramics, Vol. 1, The Am Ceram. Soc., OH (1981).

2. M.F. Yan, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics, Advances in Ceramics, Vol. 7, The Am. Ceram. Soc., OH (1983).
3. G. Goodman, "Electrical Conduction Anomaly in Samarium Doped Barium Titanate," *J Am Ceram Soc.*, **46**(1), 48 (1963).
4. N. Nemoto and J. Oda, "Direct Examinations of PTC Action of Single Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(7-8), 393 (1980).
5. J.T.C. van Kemenade and R.K. Eijnthoven, "Direct Determination of Barrier Voltage in ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50**(2), 938 (1979).
6. M. Fujimoto and W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(4), 169 (1985).
7. G.D. Mahan, L.M. Levinson and H.R. Philipp, "Single Grain Junction Studies of ZnO Varistors-Theory and Experiment." *Appl. Phys. Lett.*, **33**(9), 830, (1978).
8. H.M Landis, "Electrodes for Ceramic Barium Titanate Type Semiconductors," *J Appl. Phys.*, **36**, 2000 (1965).
9. S.O Yoon, H.J. Jung and K.H. Yoon, "Contact Resistance of the Electrods on Semiconducting Ceramics," *Solid State Comm.*, **64**(4), 617 (1987).
10. H.S. Maul and R.N. Basu, "Complex Plane Impedance Analysis for Semiconducting Barium Titanate," *Mat. Res. Bull.*, **21**, 1107 (1986).
11. S.O. Yoon, "Low Temperature Sintering and Electrical Properties of Semiconducting BaTiO₃ Ceramics and Interfacial Analysis by the Complex Impedance Resonance Method," Ph.D. Thesis, Yonsei University (1988).
12. S.O. Yoon, K.H. Yoon and H.J. Jung. "Electrical Properties of Low-Temperature Sintered BaTiO₃ Added with Lead Germanate," *J. Kor. Ceram Soc.*, **28**(6), 451 (1991).
13. L.M. Levinson and H.R. Philipp, "High Frequency and High Current Studies of Metal Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **47**(7), 3116 (1976).
14. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, p.847, John Wiley & Sons Inc, New York (1976).
15. S.O. Yoon, H.J. Jung and K.H. Yoon, "Effect of MoO₃ Addition and Their Frequency Characteristics in Nb⁺⁵ doped Semiconductive BaTiO₃ Ceramics," *J. Kor Ceram Soc.*, **24**(1), 63(1987).
16. K Makae, K Tsuda and I. Nagasawa, "Capacitance vs. Voltage Characteristics of ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, **50**(6), 4475 (1979).
17. G.E. Pike and C.H. Seager, "Electronic Properties of Silicon Grain Boundaries," Advances in Ceramics, Vol. 1 (Edited by L.M. Levinson), p.53, The Am. Ceram. Soc., Columbus, OH (1981).