

논문 96-5-1-02

고주파특성 측정을 통한 barium titanate의 주파수센서 및 온도센서 연구

김진옥*, 한만홍**

Microwave Characteristics of Barium Titanate for
Frequency Sensor and Temperature Sensor

J. O. Kim and M. H. Han

요 약

WO₃가 첨가된 BaTiO₃를 고상법으로 제작하여 상온에서 160°C의 온도 범위와 300 kHz - 300 MHz의 주파수 범위에서 회로망분석기를 이용하여 2포트 S-파라미터 방법으로 고주파 저항, 리액턴스 및 임피던스를 측정하여 130°C 이하에서 주파수 및 온도센서로서의 가능성을 진단하였다.

Abstract

The effect on the microwave properties was investigated for the barium titanate doped with impurity of WO₃ 0.230 mole% produced by conventional solid state reaction method. Microwave resistance, reactance and impedance of the barium titanate were measured with 2-port s-parameter method by using network analyzer, in the range of room temperature to 160°C and of frequency 300 kHz to 300 MHz. And possibility of frequency sensor and temperature sensor was estimated with barium titanate doped with WO₃.

1. 서론

Barium titanate는 perovskite 구조로 되어 있으며, 섭씨 -90도, 0도 및 130도 부근에서 polymorphic transition을 보여준다. Barium titanate는 불순물이 주입될 때 온도특성등 물리적 성질이 다양하게 변한다 [1]. 온도변화에 따른 여러 형태의 물리적 특성변화는 무접점 스위치, 정온 발열체, 전류제한 소자, 시간지연 스위치, 열감각 저항체, 속도제어장치, 전압안정기 및 가변용량기 등 응용범위가 매우 다양하여 많은 연구가 이루어지고 있다[2-5].

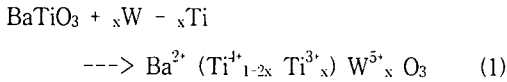
Heywang[6]에 의하면 불순물의 주입에 따라 grain boundary에 존재하는 potential barrier의 전기적 특성이 달라지며 이 potential barrier의 높이는 유전율과 자발분극에 따라 달라진다고 설명하였다. 그리고 barium titanate에 미량의 불순물을 주입하여 반도체화하거나 제작조건을 바꾸어 다양한 전기적 특성을 얻을 수 있음이 알려져 왔다[7-9].

Mn, Fe, Ce 등의 acceptor 불순물의 첨가에 의한 실험결과 Matsuoka[10]등은 불순물 이온이 grain 내부보다는 grain boundary에 편석되어 acceptor로 작용하여 온도특성을 향상시킨다고 보고하였다. Jonker[11]는 Mn 이온이 Ti자리에 치환되어 T_c이하에서 +4가로 존재하다가 T_c이상에서 +2, +3가로 변화게되면서 acceptor 역할을 한다고 설명하고 있다. 즉 acceptor 역할을 하는 불순물 및 vacancy들이 입계에 존재하여 입계부위에 공핍층을 형성하게되어 온도-저항 특성이 향상된다고 설명하였다.

* 한국표준과학연구원 전자기연구부
(Korea Research Institute of Standards and Science)

** 한남대학교 이과대학 물리학과
(Han Nam University)
<접수일자 : 1995년 10월 2일>

한편 BaTiO₃에 Ba과 이온 반경이 비슷하고 3가의 원자가를 갖는 원소(La,Sn,Ce,Dy,Gd)나 Ti와 이온 반경이 비슷하고 5가의 원자가를 갖는 원소(Nb,Ta,Sb,Bi,W)를 첨가하거나 환원 분위기에서 강제 환원시키면 반도체에서 반도체로 변할 수 있다. 따라서 BaTiO₃에 WO₃를 미량 첨가하면 W이 Ti자리에 치환되어 다음 식(1)과 같이 Ti⁴⁺와 Ti³⁺ 사이의 전자도약에 의해 전도가 부분적으로 이루어지는 반도체가 된다.[12]



이러한 불순물이 주입된 barium titanate의 직류나 낮은 주파수(120 Hz, 1 kHz)에 대한 전기적 특성이 연구되어 왔으나 최근에는 고주파 특성에 대하여 관심이 증대하고 있다[13]. 본 실험에서는 불순물이 주입된 barium titanate에 대하여 상온에서 160°C의 온도범위에서 주파수 300 kHz에서 300 MHz의 변화에 대하여 회로망분석기를 이용하여 마이크로파 특성을 측정하여 온도센서와 주파수센서로의 가능성을 진단하였다.

II. 마이크로파 특성 측정이론

마이크로파 임피던스(Z)는 다음 식과 같이 전류(I)에 대한 전압(V)의 비로 정의되며, 이는 실수 저항성분(R)과 허수 리액턴스성분(X)으로 나누어진다.

$$Z(f) = \frac{Ve^{2\pi jft}}{Ie^{2\pi jft}} = R(f) + jX(f) \quad (2)$$

여기서 f는 주파수이고 t는 시간이다. (2)식에서 리액턴스(X)가 양이면 유도성이고 리액턴스(X)가 음이면 용량성 특성을 가진다.

한편 마이크로파 임피던스(Z)와 반사계수(Γ)는 일반적으로 다음 식과 같은 관계를 가진다.

$$\Gamma_n = \frac{Z_n - 1}{Z_n + 1}, \quad n = 1, 2 \quad (3)$$

따라서 식(2)를 식(3)에 대입하면 다음과 같이 된다.

$$\Gamma_n = \frac{R-1+jX}{R+1+jX} \quad (4)$$

그리고 식(3)을 Z_n에 대하여 전개하면 다음 식과 같다.

$$Z_n = \frac{1 + \Gamma_n}{1 - \Gamma_n} \quad (5)$$

그런데 실제의 마이크로파 측정에서는 일반적으로 반사계수 Γ 대신에 S-파라미터 S를 사용한다.

$$Z_n = \frac{1 + S_{nn}}{1 - S_{nn}}, \quad n = 1, 2 \quad (6)$$

그리고 2-port 방식에서 S-파라미터인 S_{nn} 값은 다음 그림 1과 같이 구성된다.

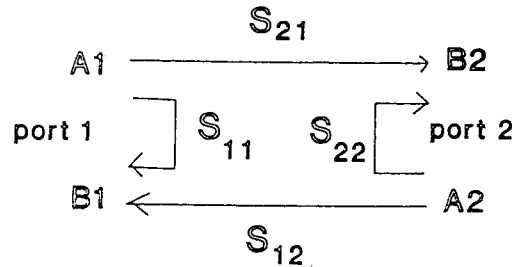


그림 1. S-파라미터

Fig. 1. S-Parameter

이 관계를 식으로 전개하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} B_1 &= S_{11} * A_1 + S_{12} * A_2 \\ B_2 &= S_{21} * A_1 + S_{22} * A_2 \end{aligned} \quad (7)$$

여기서 A₁, A₂, B₁, B₂는 각각 port-1, port-2 에서의 마이크로파 전력 값이다.

이렇게 구성된 S_{nn}값들을 측정하여 식(6)에서 마이크로파 임피던스(Z)를 구한다.

III. 실험

1. 시료제작

본 실험에 사용된 barium carbonate(순도99.98%), titanium dioxide(99.999%) 및 tungsten trioxide(99.99%) 시료는 Aldrich Chemical사의 제품을 구입하여 사용하였으며 준비된 시료는 무게 손실을 줄이기 위해 120°C

의 가열로에서 건조시킨 후 mg까지 정량하여 알루미늄 ball 을 사용하여 24시간 습식으로 혼합분쇄하였다. 그리고 시료를 1100°C로 2시간 동안 하소한 다음 알루미늄 ball 로 3일동안 습식분쇄하였다. 다시 가열로에서 충분히 건조시킨 후 1000 kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 승온속도 200°C/hr로 승온하여 1350°C에서 1시간 동안 소결하였고 소결된 시편의 크기는 직경 10 mm 두께 1 mm이었다. 승온속도와 같은 200°C/hr의 속도로 냉각하여 시료를 제작하였으며 상온에서 직류 비저항 ρ는 1.2 x 10³ Ω-cm이었다. 이렇게 제작된 시료를 다음과 같은 마이크로파특성 실험장치에 장착하여 측정하였다.

2. 마이크로파특성 실험장치

본 연구에서 사용된 마이크로파특성 실험장치는 그림 2와 같다. 시료(두께 1 mm, 직경 10 mm)를 마이크로파 동축단자(APC-7)에 장착하여 가열장치(KEPCO AT-40M)로 가열하면서 디지털온도계(Fluke 2190A)로 시료의 온도를 10분 간격으로 일정하게 유지한 다음 측정하였다. 각각의 온도 조건에서 동축단자(APC-7)의 양단에 회로망분석기(HP8753C)와 S-파라미터 측정기(HP85047A)를 연결하여 식(6)와 같이 마이크로파 임피던스(Z)를 주파수와 온도를 가변 시키면서 자동측정하였고 이때의 회로망분석기와 시료사이의 동축선로의 손실은 1 dB미만이었다.

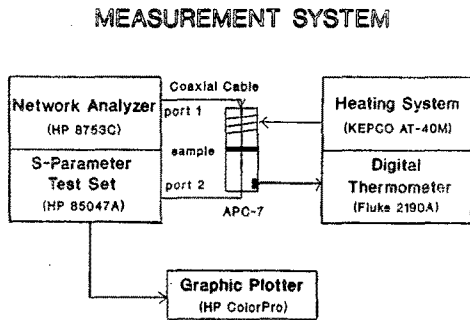


그림 2. 고주파특성 측정장치
Fig. 2. Measurement System of Microwave Characteristics

IV. 결과 및 고찰

온도 및 주파수에 따른 시료의 고주파 저항, 리액턴스 및 임피던스의 변화는 다음과 같이 측정되었다.

1. 온도 및 주파수에 따른 저항 특성

본 실험에 사용된 barium titanate (0.230 mole%의 WO₃ 첨가)의 온도 및 주파수에 따른 저항특성은 그림 3과 같다. 측정온도 범위는 상온에서 160°C사이이고 측정주파수는 300 kHz, 3 MHz, 30 MHz 및 300 MHz에서 실시하였다. 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이

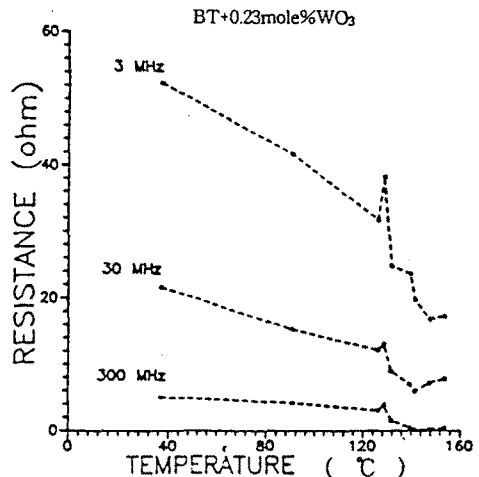
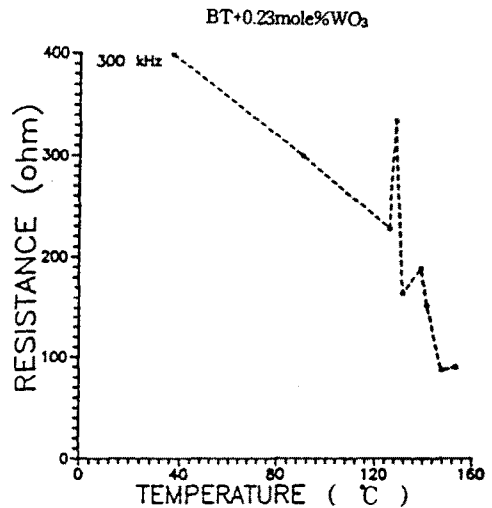


그림 3. 온도-저항 특성
Fig. 3. Temperature-Resistance Characteristics

상온에서 130°C 미만에서 저항특성이 온도에 따라 거의 직선적으로 감소하는 경향을 보여 온도 센서로의 응용가능성 뿐만아니라 주파수에 따른 저항특성이 비직선적으로 변하고 있어 일정 온도에서 주파수 센서로서의 활용 가능성 또한 예측된다. 상온에서 주파수 300 kHz, 3 MHz, 30 MHz 및 300 MHz의 각각에 대하여 저항은 400 Ω, 52 Ω, 22 Ω 및 5 Ω의 값을 나타냈다. 각각의 주파수에 대해서 모두 130°C에서 100 Ω, 6 Ω, 2 Ω 및 1 Ω의 저항의 급격한 변화는 130°C에서 나타났으며, 특히 300 kHz에서 110 Ω과 30 Ω의 이중 저항변화가 나타났다.

2. 온도 및 주파수에 따른 리액턴스 특성

본 실험에 사용된 barium titanate(0.230 mole%의 WO_3 첨가)의 온도 및 주파수에 따른 리액턴스 특성의 측정결과는 그림 4와 같다. 측정 온도범위와 주파수는 앞의 저항특성 측정의 경우와 같은 조건에서 실시하였다. 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 130°C에서 각각의 주파수에서 리액턴스의 급격한 변화를 보여주고 있다. 상온에서 300 kHz 및 3 MHz에 대한 리액턴스 값은 610 Ω 및 116 Ω이며 30 MHz와 300 MHz에서는 24 Ω으로 변화가 없었다. 온도 130°C에서 주파수 3 MHz의 경우 8 Ω의 리액턴스 변화를 보이고, 30 MHz와 300 MHz에서는 2 Ω 미만의 리액턴스 변화를 보였으며, 300 kHz의 경우 125 Ω과 8 Ω의 리액턴스 이중변화를 보였다. 본 논문의 데이터로 제시되지는 않았지만 리액턴스가 capacitive 성분으로 기여됨이 측정되었다.

3. 온도 및 주파수에 따른 임피던스 특성

전술한 저항과 리액턴스 측정의 경우와 같이 barium titanate의 온도와 주파수에 따른 임피던스 측정 결과는 그림 5와 같으며 300 kHz, 3 MHz, 30 MHz 및 300 MHz 각각의 주파수에 대하여 상온에서의 임피던스는 각각 800 Ω, 126 Ω, 32 Ω 및 26 Ω으로 측정되었다.

임피던스 특성도 저항과 리액턴스 측정의 경우와 같이 온도 130°C에서 급격한 임피던스 변화를 보여주고 있다. 온도 130°C와 주파수 3 MHz에서 5 Ω, 30 MHz와 300 MHz에서는 2 Ω 내외의 급격한 변화를 보여주고 있으며, 300 kHz에서는 60 Ω과 80 Ω의 이중 임피던스 변화를 보여주고 있었다.

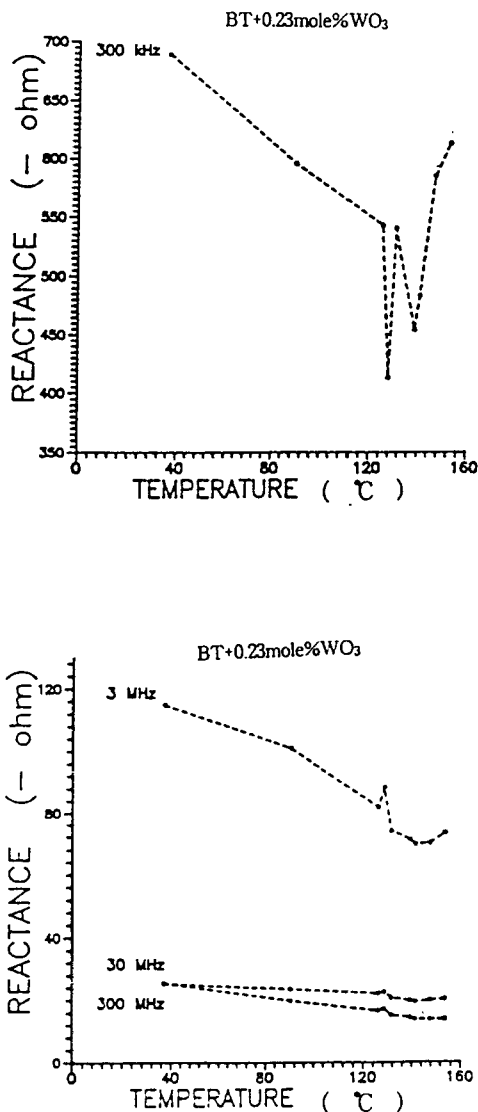


그림 4. 온도-리액턴스 특성

Fig. 4. Temperature-Reactance Characteristics

한편 주파수 300 kHz 온도 130°C 부근에서 마이크로파 특성이 이중으로 급격하게 변화하고 있고 온도에 따라 임피던스 특성이 잠시 증가하는 경향이 나타났다. 이러한 현상은 D. E. Johnston 등이 T_c 근처에서 BaTiO₃의 저항특성이 2회의 PTCR 특성과 1회의 NTCR 특성이 중복되어 있다고 보고한 것과 유사하다.[13] 이러한 현상에 대해서는 보다 상세한 연구가 필요하다고 본다. 위에서 마이크로파 특성이 온도 130°C에서 급격하게

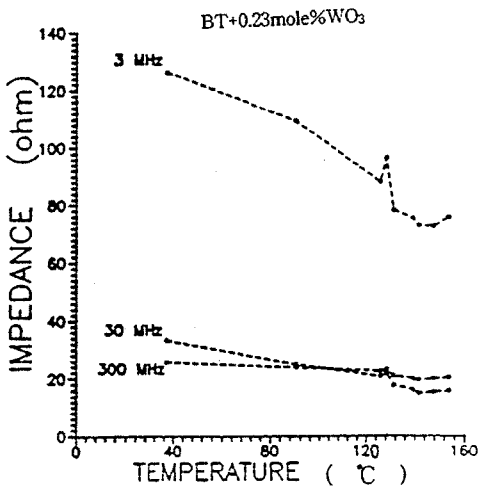
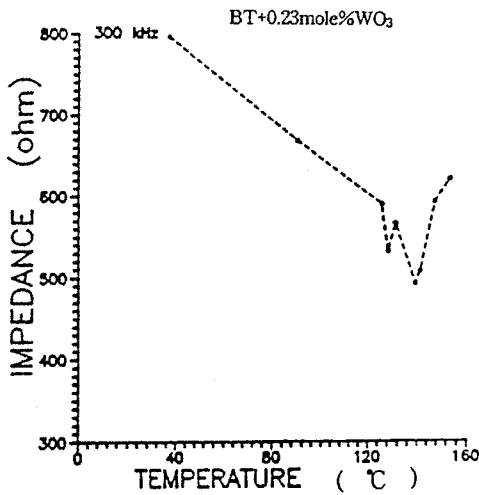


그림 5. 온도-임피던스 특성
Fig. 5. Temperature-Impedance Characteristics

변화함이 관측된 것은 BaTiO₃의 phase transition 효과를 잘 나타내고 있음을 알려준다. 그리고 상온에서 120°C 미만에서 저항특성이 온도에 따라 거의 직선적으로 감소하는 경향을 보였으며 상온에서 직류 비저항 ρ 는 $1.2 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$ 이었다.

일정주파수 300 kHz에서 상온부터 120°C미만의 온도범위에서 온도센서로의 응용성이 진단되었다. 이때의 온도센서특성은 $T = -3.59039 * \rho + 222.857$ 로 분석되

었다. 여기서 T는 °C단위의 온도값이고 ρ 는 $\Omega\text{-cm}$ 단위의 교류 비저항값이다. 그리고 주파수에 따라 저항특성이 비직선적으로 변하고 있어 상온등 일정온도에서 주파수센서로서의 활용 가능성이 예측되었다. 이때의 주파수 센서특성은 $F = 121.762 * (\rho^{-1.60466})$ 로 분석되었다. 여기서 F는 kHz단위의 주파수값이고 ρ 는 상온에서의 $\Omega\text{-cm}$ 단위의 교류 비저항값을 나타낸다. 위의 특성에서 온도센서로서의 상대오차 ϵ_T 는 5% 이내로 양호한 편이나 주파수센서로서의 상대오차 ϵ_F 는 30%로서 비직선성에 의하여 비교적 큰 값으로 분석되었다.

V. 결론

본 실험에서는 0.230 mole%의 WO₃가 주입된 barium titanate에 대하여 회로망 분석기를 이용하여 S-파라미터 방법으로 300 kHz, 3 MHz, 30 MHz 및 300 MHz에서 상온에서 160°C의 온도범위에서 마이크로파 특성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

상온에서 직류 비저항 ρ 는 $1.2 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$ 이었으며, 상온에서 120°C사이에서 저항특성이 온도에 따라 거의 직선적으로 감소하는 경향을 보여 일정주파수 300 kHz에서 온도센서특성이 $T = -3.59039 * \rho + 222.857$ 로 분석되었으며, 그리고 주파수에 따라 저항특성이 비직선적으로 변하고 있어 일정 온도에서 주파수센서특성이 $F = 121.762 * (\rho^{-1.60466})$ 으로 분석되었다. 위의 특성에서 온도센서로서의 상대오차 ϵ_T 는 5% 이내로 양호한 편이나 주파수센서로서의 상대오차 ϵ_F 는 30%로서 비직선성에 의하여 비교적 큰 값으로 분석되었다.

끝으로 주파수 300 kHz 온도 130°C 부근에서 마이크로파 특성이 이중으로 급격한 변화를 보였는데 이에 대하여는 앞으로 상세한 연구가 필요하다.

참고문헌

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, pp. 53-114 (1971)
- [2] O. Saburi, "Properties of semiconductive barium titanate," *J. Phys. Soc. Jap.*, 14, pp. 1159 (1959)

- [3] G. H. Jonker et al, "Some aspect of semiconducting barium titanate," J. Am. Ceram. Soc. 47, pp. 895-903 (1964)
- [4] G. H. Jonker et al, "The influence of foreign ions on the crystal lattice of barium titanate," Mat. R. Bull., 17(3), pp. 345-350 (1982)
- [5] V. J. Tennery and R. L. Cook, "Investigation of rare-earth doped barium titanate," J. Am. Ceram. Soc., 44, pp. 187 (1960)
- [6] W. Heywang, "Resitivity anomaly in doped barium titanate," J. Am. Ceram. Soc., 47, pp. 484 (1964)
- [7] L. M. Levinson, *Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*, Advances in Ceramics, Vol. 1, Am. Ceram. Soc., pp. 167 (1981)
- [8] M. F. Yan and A. H. Heuer, "Physics and technology of PTC type BaTiO₃ ceramics," Advances in Ceramics, Vol. 7. Am. Ceram. Soc., pp. 117 (1983)
- [9] P. Blanchart, J. F. Baumard, and P. Abelard, "Effect of yttrium doping on the grain and grain boundary resistivities of BaTiO₃ for positive temperature coefficient thermistors," J. Am. Ceram. Soc., 75. 5. pp. 1063 (1992)
- [10] T. Matsuoka, et al, "Behaviors of Mn ion and grain boundary in BaTiO₃ PTCR semiconductor," National Tech. Rep. 21, pp. 329 (1975)
- [11] G. H. Jonker, "Equilibrium barriers in PTC thermistors," Advances in Ceramics, Vol. 1, pp. 155 (1980)
- [12] P. W. Haayman, R.W. Dam and H. A. Klasen, "Verfahren zur Herstellung Halbleitenden Materials," German Patent 92935023. (1955)
- [13] D. E. Johnston, D. C. Sinclair, A. R. West, "Characterization of PTCR barium titanate by impedance spectroscopy," British Ceram. Proceed., 49, pp223-7 (1992)

 著 者 紹 介



김진옥(金鎮玉)

1947년 1월 29일생. 1970년 대전대 물리학과 졸업(학사). 1976년 연세대 물리학과 졸업(석사). 1990년 한남대 물리학과 졸업(박사). 1995년 현재 한국표준과학연구원 전자기연구부 책임연구원. 주관심분야

: 시간주파수응용, 초전도 / 세라믹 고주파응용

한만홍(韓萬興)

1947년 7월 17일생. 1970년 대전대 물리학과 졸업(학사). 1974년 연세대 물리학과 졸업(석사). 1989년 숭실대 물리학과 졸업(박사). 1995년 현재 한남대 물리학과 교수. 주관심분야 : 전리방사선차폐, 세라믹 및 칼라센타