

알칼리 금속 이온의 입계확산에 따른 (SrCa)TiO₃ 소결체의 입계구조 및 전기적 특성

Grain boundary structure and electrical characteristics of alkaline metallic cation-diffused (SrCa)TiO₃ ceramics

허 현 · 조 남 희
인하대학교 무기재료공학과

Abstract

Semiconducting (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ ceramics were prepared by conventional powder synthesis techniques, and then alkaline metallic cations were diffused into the ceramic bodies. The threshold voltage of the ceramics increases with increasing diffusion time and the amount of diffused materials. The ceramics had boundary potential heights of 0.01 ~ 2.89 eV, while their boundary resistance ranged from 2.2 MΩ to 120.4 MΩ. Such electrical characteristics of the boundaries were correlated with the boundary structure of the ceramics obtained by transmission electron microscopy.

Key words: (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃, boundary potential height, boundary resistance, boundary structure.

요 약

환원분위기 소결조건에서 반도체성 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ 소결체를 제조한후, 금속 양이온(Na, K)을 소결체 입계를 통해 확산시켜 확산시간과 확산량에 따른 소결체의 전기적 특성 변화를 고찰하였다. K이온과 Na 이온을 입계확산시킨 경우 반도체성 소결체는 바리스터 특성을 나타내며, 확산시간과 확산량이 증가함에 따라 문턱전압이 증가하였다. 이들 소결체의 입계전위장벽은 0.01 ~ 2.89 eV이며 입계저항은 2.2 ~ 120.4 MΩ 값을 나타냈다. 투과전자현미경을 이용하여 입계의 구조를 관측하였으며 이들 결과와 소결체의 전기적 특성과의 상관관계를 고찰하였다.

1. 머리말

SrTiO₃ 산화물의 밴드갭은 3.2 eV이며 상온에서는 부도체이지만 Nb₂O₅ 등의 첨가물을 첨가하여 환원소결할 경우 반도체성을 나타낸다.⁽¹⁻³⁾ 이들 반도체성 산화물 소결체 입계의 화학적 전기적 특성을 특정한 이차열처리 확산공정을 통해 변화시킬 수 있으며, 이

러한 특성제어는 BL(boundary layer) 구조 바리스터 제조에 이용될 수 있다.^(3,4) SrTiO₃ BL 바리스터는 SrTiO₃ 산화물의 높은 유전상수와 낮은 손실계수로 인하여 콘덴서 특성을 겸하게 되며, 따라서 기기가 체에서 발생하거나 외부에서 유입되는 고주파 노이

스와 유도성 부하의 개폐에 따른 서지전류들을 흡수하는 기능을 갖게 된다.^(3,6) 서지전류 및 노이즈 흡수 기구에 대한 이해와 응용기술의 향상을 위해, SrTiO₃ 산화물에 다양한 원소를 첨가하는 연구가 진행되고 있으며 특히 Ca 이온을 첨가하여 제조된 SrTiO₃계 세라믹스의 경우 에너지 흡수능력이 향상되는 것으로 보고되고 있다.⁽⁶⁾

n-형 반도체 SrTiO₃계 세라믹스에 알칼리 금속이온이 확산될 경우, 확산물질에 의해 입계에서 반개준위가 생성되고 이에따른 전자포획 및 입계주위에서의 전자 고갈영역(depletion region)이 나타나게 된다. 이는 소위 SIS (Semiconductor-Insulator-Semiconductor) 구조에 해당되며, 이러한 입계는 소결체 내에서 전하운반자의 이동을 방해하는 전위장벽 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이러한 전기적 장벽은 흔히 이중 쇼트키 장벽(double Schottky barrier)으로 이해되고 있다.^(7,8) 반도체를 띠는 입자들 사이에 생성되는 전위장벽(electrical potential barrier) 높이는 정전용량-바이어스전압 간의 특성분석에 의해 구해질 수 있으며, 입계저항과 입자저항의 크기는 복소임피던스 분석에 의해서 분별될 수 있다.

반도체 SrTiO₃계 다결정 세라믹스계에서 형성되는 입계 전위장벽은 소결 공정변수와 확산물질, 확산시간 등에 의해 민감한 영향을 받으므로, 이들 변수들이 입계특성에 미치는 영향을 이해하는 것이 반응메카니즘을 이해하고 특성을 제어하는데 필수적이라고 할 수 있다. 특히 산화물 소결체의 입계는 소결조건 등에 따라서 다양한 구조를 가지므로, 이들을 단순한 면결합 형태로 가정하여 이중쇼트키 장벽 전기구조와 상관되는 해석을 하는 것은 소결체의 특성 파악에 적합하지 않을 수 있다. 또한 아직까지 공정변수, 소결체의 입계구조, 그리고 전기적 특성간의 상관관계에 대한 연구는 극히 부족한 실정이다.^(6,9-10)

본 연구에서는 환원분위기에서 반도체 소결체를 합성한후, 이들 소결체에 K₂O와 Na₂O를 입계확산시켰으며 확산물질의 종류, 확산시간, 그리고 확산물질의 양에 따른 입계 전위장벽과 입계저항 등의 전기적 특성을 정량적으로 조사하였다. 소결체의 입계구조를 투과전자현미경을 이용하여 분석하였으며, 이들 입계구조가 소결체의 전기적 특성에 미치는 영향에 관하여 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 소결체는 일본 고순도 화학연구소와 미국 Aldrich 회사에서 제조된 99.9% 고순도 분말을 사용하여 일반적인 세라믹스 제조 공정을 거쳐 제조되었다. SrCO₃, CaCO₃, TiO₂ 분말을 출발물질로 사용하였으며, 소결체에 반도체성을 부여하기 위하여 BaO의 0.19 mol%에 해당하는 Nb₂O₅를 첨가하였다. 알칼리 금속이온의 확산이 소결체 입계의 전기적 특성에 미치는 효과를 관찰하기 위하여, Al이나 Si 등의 소결조제는 사용하지 않았으며, 대신에 소결시 미량의 액상이 생성되어 소결이 잘 이루어지도록 화학조성식에서 요구하는 TiO₂ 양의 0.4 mol%에 해당하는 양을 더 첨가하였다.⁽¹¹⁾ 각각 정량된 분말을 에탄올과 ZrO₂ 분말을 사용하여 24 시간 동안 습식 혼합한 후 건조하고, 1200°C에서 3시간 하소를 거쳐 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ 화합물을 합성하였다. 합성된 분말을 1000 kg/cm² 압력으로 일축 가압성형하여 직경 10 mm, 두께 2mm0의 디스크 형태로 성형하였다. 이들 성형체를 강한 환원분위기에서 소결하였으며, 이러한 환원분위기는 질소와 수소가 혼합된 가스(N₂:H₂=9:1)를 노튜브 내로 흘려주어서 조성되었다. 소결시간은 6시간이었으며 소결온도는 1400 ~ 1500°C이었다. 이들 소결체 디스크의 양면을 SiC 연마지를 사용하

여 연마하였으며, 일정량의 Na₂O 또는 K₂O 분말을 연마면 위에 놓고서 1000°C에서 일정시간 동안 유지하여 Na과 K 이온을 소결체 내로 확산시켰다. 본 연구에서 사용된 공정조건을 Table 1에 나타내었다.

전기적 특성을 측정하기 위한 시편을 제조하고자, 확산공정을 마친 디스크 형태 소결체의 양면을 연마하여 두께가 약 1mm 정도가 되도록 한 후 양 면을 #1,200 연마지를 이용하여 최종연마하였으며, Ag 전극을 페이스트한 후 650°C에서 열처리하였다. 소결체의 전류-전압특성은 전위계(Keithly 617)를 사용하여 측정하였으며, 사용전압구간은 0 ~ 100 V이며 측정스텝은 0.1 ~ 10 V 이다. 입계저항과 입계 전위장벽을 정량적으로 측정하기 위하여 임피던스 분석기(HP LF 4192A)를 사용하여 복소 임피던스 분석과 정전용량-바이어스전압(capacitance-bias voltage) 분석을 행하였다. 복소 임피던스 분석은 5 Hz - 13 MHz의 주파수 범위에서 수행하였다. 입계 및 입자 저항은 소결체의 전기적 등가회로를 바탕으로 한 전산 모사⁽¹²⁾와 임피던스 측정 결과와의 비교에 의하여 구하였다. 정전용량-바이어스 전압 특성측정은 진폭 0.1 V, 교류주파수 100 kHz의 조건에서 직류 바이어스 전압을 가하여 측정하였다.

(Table 1) Sample preparation condition

Processing Parameter	Experimental Range
Sintering Temperature(°C)	1400 - 1500
Sintering Atmosphere	H ₂ /N ₂ : =1/9
Diffusion reagent	Na ₂ O, K ₂ O
Diffusion Temperature(°C)	1000
Diffusion Time(min.)	10 - 240
Diffusion weight(w/o)	0.5 - 4

주사전자현미경(Hitachi, X-650)과 투과전자현미경(Philips CM200)을 사용하여 소결체의 미세구조와 확산양태를 확인하였다. 주사전자현미경 시편을 준비할 때, 표면을 #100, #400, #800, 그리고 #1,200 연마지로 순서대로 연마후, 1 μm Al₂O₃ 페이스트를 이용하여 최종연마하였으며, 이러한 연마후 불산용액(10%)을 이용하여 에칭하였다. 투과전자현미경은 200kV의 가속전압하에서 작동하였으며, 입계의 화학분석을 위해 2nm의 전자탐침과 EDS(Energy Dispersive Spectrometry)기법을 사용하였다.

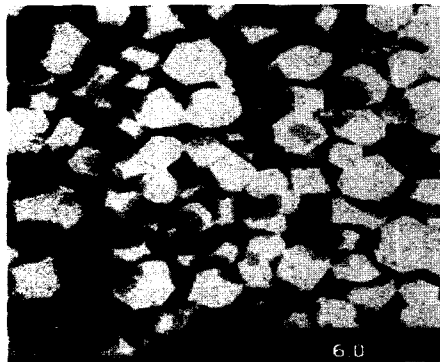
3. 결과 및 고찰

(1) 미세구조 및 I-V 특성

Fig. 1은 (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ 조성의 소결체로부터 기록된 SEM 사진으로서, 소결온도에 따른 소결체의 미세구조 변화를 보여준다. 1450°C의 소결온도에서 제조된 소결체의 평균입경은 약 2.0μm이고 1500°C의 소결온도에서 급격한 입자성장을 나타내어 약 90 μm의 거대입자와 2.0μm의 작은 입자가 혼재되는 구조를 나타내었다.

일반적으로 소량의 Al₂O₃, SiO₂ 등의 소결조제가 첨가된 SrTiO₃계 소결체는 1420°C ~ 1440°C의 공융점에서 급격한 입자성장을 나타내고,⁽⁶⁾ 화학조성식보다 과량의 TiO₂ 만을 첨가한 경우 1550°C에서 급격한 입자성장을 보이는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁴⁾ 이에 반하여 일정량의 Ca이 (x=0.05-0.2) Sr에 치환하여 제조되는 (Sr_{1-x}Ca_x)TiO₃ 소결체에서는 1500°C 부근에서 급격한 입자성장을 나타내며, 첨가량의 증가에 따라 소결체의 입자 크기가 미소하나마 증가하는 현상이 관측된다. 이는 소결과정에서 Ca이온의 첨가가 환원 분위기 소결과정 중 생성되는 산소공공의 확산속도

를 증가시키기 때문에 여겨진다. SrTiO_3 계 산화물에서 Ca 이온의 첨가에 따른 산소공공의 확산계수는 알려진 바가 없지만, 동일한 페로브스카이트 구조를 갖는 $(\text{LaSr})\text{CrO}_3$ 계에서 Sr 대신에 Ca이 치환될 경우 이 산화물계의 산소공공의 격자확산계수는 증가하는 것으로 나타났다.⁽¹⁵⁾ 본 실험의 $(\text{SrCa})\text{TiO}_3$ 에서 Ca 이온의 첨가에 의하여 산소공공이 원활하게 이동하므로써, Ca이 첨가되지 않은 경우와 비교하여, 보다 낮은 온도에서 90 μm 정도의 입자성장이 발생하는 것으로 여겨진다.



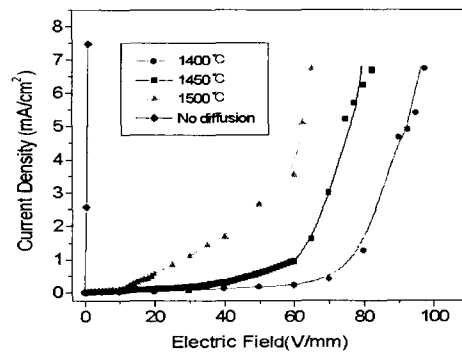
(a)



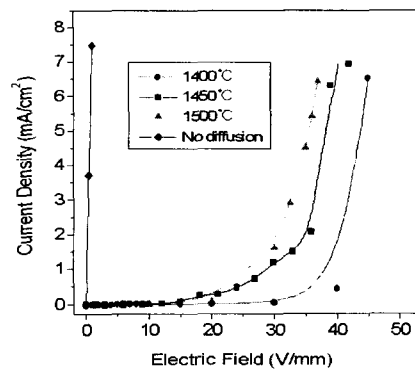
(b)

(Fig. 1) SEM micrographs of $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ ceramics. The ceramics were sintered at (a) 1450°C, and (b) 1500°C, respectively.

Fig. 2에 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ 조성의 소결체에 K_2O 와 Na_2O 를 1000°C에서 30분 동안 각각 4 w/o, 2 w/o 확산시킨 경우 소결온도에 따른 비선형적 전류-전압 특성을 나타내었다. $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ 소결체는 확산물질에 관계없이 소결체 입자크기가 증가할수록 소결체의 문턱전압이 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 소결온도의 증가에 따른 문턱전압의 감소는



(a)



(b)

Fig. 2 Conduction behavior of $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ ceramics. The ceramics were sintered at 1400~1500°C, and then (a) 4 w/o K_2O and (b) 2 w/o Na_2O were diffused at 1000°C for 30 min., respectively. I-V characteristics of the ceramics sintered at 1450°C indicates that the materials are semiconductive and non-varistor type properties.

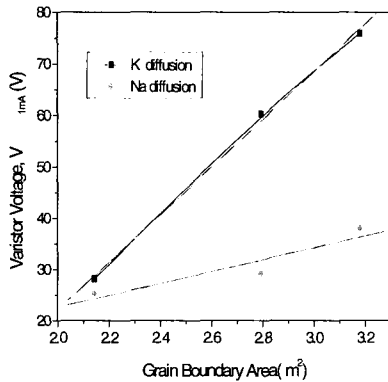
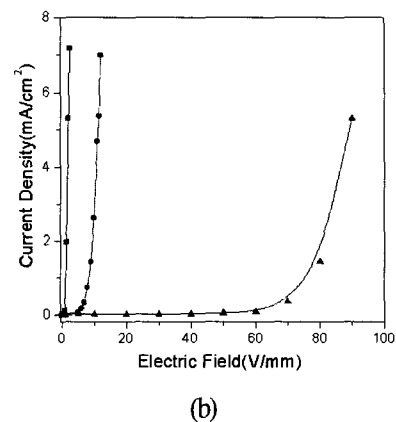
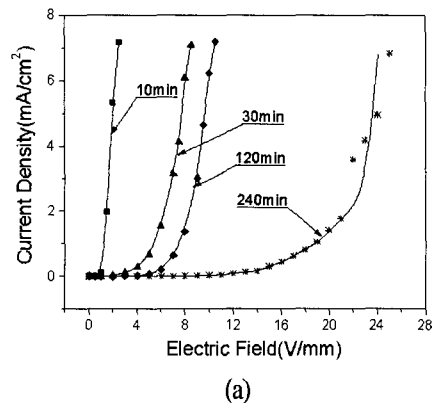


Fig. 3 Breakdown voltage vs grain boundary area.

입자 크기의 증가로 인해 단위부피 당 입계면적이 감소하여 입계에 형성되는 전기적 장벽의 수가 감소했기 때문이라 여겨지며 입계면적에 따른 문턱전압 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 입계면적은 입자의 모양을 정육면체로 가정하여 계산하였다. 소결체의 입계면적이 증가함에 따라 문턱전압은 직선적인 변화를 나타내었으며 K이온 확산의 경우 46.4 V/m^2 , Na 이온 확산의 경우 11.65 V/m^2 의 단위 입계면적 변화에 따른 문턱전압의 변화를 나타내었다. 즉 특정한 확산이온을 이용한 입계확산공정으로 생성되는 소결체의 바리스터 특성은 소결체의 입자크기 분포에 크게 의존하며, 소결체의 단위 입계면적당 전기적 특성은 확산물질에 의해 영향 받음을 알 수 있다.

1450°C에서 제조된 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ 소결체에 K_2O 를 1000°C에서 확산시킨 경우, 확산시간과 확산량에 따른 비선형 전류-전압 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 확산시간이 10분으로부터 240분으로 증가함에 따라 문턱전압은 1.23 V로부터 18.72 V로 증가하였으며, 확산량이 0.5 w/o로부터 2.0w/o로 증가함에 따라 문턱전압은 1.45 V로부터 75.8 V로 증가하였다.

소결체를 구성하는 이온 및 입계를 통하여 확산된 이온들의 전하와 이온반경 (Na^+ : 0.102nm, K^+ : 0.138nm, Sr^{2+} : 0.116nm, Ti^{4+} : 0.061nm)을 고려할 때, Na^+ 또는



(Fig. 4) Conduction behavior of $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ ceramics. (a) 0.5 w/o K_2O was diffused at 1000°C for 10~240 min., and (b) 0.5~2 w/o K_2O was diffused at 1000°C for 10 min., respectively.

K^+ 이온들은 Sr 위치에 치환될 가능성이 높으며, 따라서 Na_{Sr} 또는 K_{Sr} 결합들은 반계준위를 형성하고 입계에서의 과잉 음전하 및 입계주위에서 전자 고갈영역의 생성을 가져오는 것으로 여겨진다. K^+ 이온은 Sr^{2+} 이온과의 반경차이가 Na^+ 이온 경우보다 크기 때문에 편석이 입계근처에서 보다 국부적으로 발생되고 입계에서의 국부적인 고용한계를 초과하게 되면 입계상의 석출도 Na^+ 경우보다 가능성이 크리라 여겨진다. 이와같은 차이가 Na^+ 이온과 K^+ 이온의 확산시 입계 단위면적당 문턱전압의 차이

를 가져오는 것으로 여겨진다. 또한 확산시간 및 확산량에 따른 문턱전압 변화는 실험범위 내에서 변수치의 증가에 따른 입계 주위의 전자고갈영역 폭의 단조적인 증가와 이로 인한 입계전위의 증가에 의한 것으로 여겨진다.

(2) 입계저항 및 입계 전위장벽

입계 전위장벽의 높이와 입계저항을 정량적으로 측정하기 위해 복소 임피던스 분석과 정전용량-전압 분석을 행하였다. 본 실험에서 환원분위기 하에서 소결된 소결체는 Fig. 2에서 보이듯이 높은 전기 전도성을 나타내며, K⁺ 또는 Na⁺ 이온 확산에 의해 이들 소결체는 바리스터 특성을 나타낸다. 이러한 특성은 입계에 형성된 전자 고갈영역에 의한 전위발생 때문으로 여겨진다. 따라서 직류 바이어스 전압을 가할 경우 입계의 정전용량 변화가 발생하게 되며, Mukae 등에 의해 제안된 다음의 식에 의해 입계 전위장벽과 입자의 주개농도(donor concentration)를 계산할 수 있다.⁽¹⁶⁾

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

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

C=capacitance per unit area of a grain boundary

C₀=capacitance at zero applied voltage

ε_s=dielectric constant of (Sr,Ca)TiO₃

N_d=donor concentration

φ=grain boundary barrier height

V=applied voltage per grain boundary

이들 측정에서 사용된 소결체는 동일한 크기를 가지는 정육면체 입자로 구성되었다고 가정하였고 유

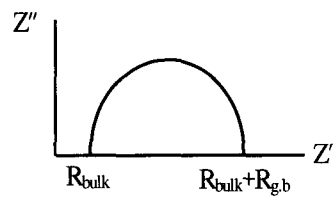
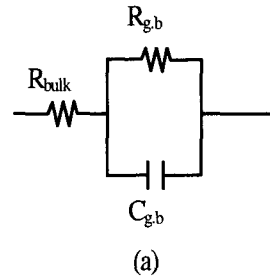
전상수는 기지물질인 SrTiO₃ 의 285 × ε₀를 사용하여 계산하였다.⁽¹⁷⁾

시편에 가해진 바이어스 전압(V)에 따른 $\left[\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0} \right]^2$ 의 관계를 나타내는 직선의 기울기로부터 주개농도(N_d)되고, V축과의 교점이 입계 전위장벽의 높이에 해당된다. 입계를 중심으로 한쪽 입자 내 전자고갈영역의 폭 W는 다음식에 의해 구할 수 있다.⁽¹⁶⁾

$$W = (2\epsilon_s \phi / qN_d)^{1/2} \quad (2)$$

K₂O 확산량이 1.0 w/o와 2.0 w/o인 시편의 W는 0.5 w/o을 이용한 경우의 각각 1.9배, 2.4배에 해당되는 값을 보인다.

특정 주파수 범위의 교류전기장 하에서 주파수에 따라 재료의 복소저항이 변하는 현상을 이용하여 반도성을 나타내는 입자와 절연성을 나타내는 입계의 저항을 분리하여 구하였다.⁽¹⁸⁾ Fig. 5에 나타낸 등가

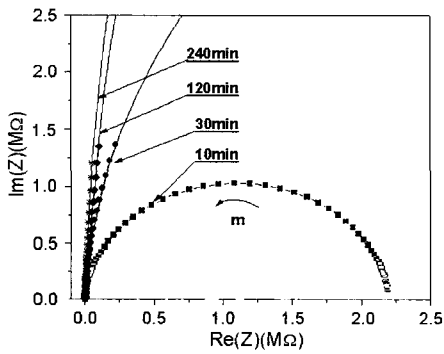


(Fig. 5) (a) Equivalent electrical circuit and (b) corresponding complex impedance.

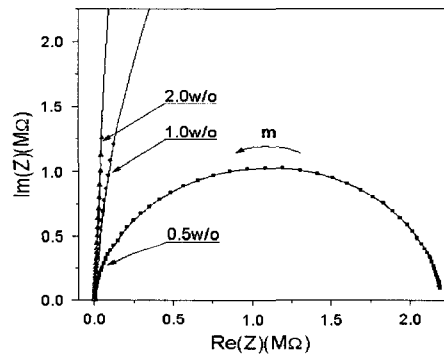
회로를 측정된 임피던스 스펙트럼에 해당되는 전기적 등가회로로 적용하여 전산모사를 행하였다.

($\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$) 소결체에 0.5 w/o K_2O 를 확산시킨 경우 확산시간에 따른 복소 임피던스 스펙트럼과 정전용량 전압 관계를 Fig. 6에 나타냈으며, 확산시간을 10분으로 일정하게 할 경우 확산량에 따른 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6과 Fig. 7로부터 계산된 입계저항, 입계 전위장벽 높이, 그리고 주개농도

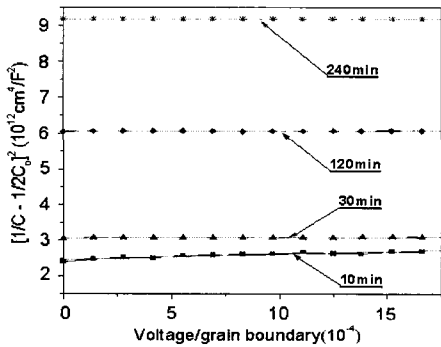
를 Table 2에 나타내었다. 확산 시간이 10분에서 240분으로 증가함에 따라 입자저항은 수 Ω 으로 거의 일정하였으나 입계저항은 2.2 $\text{M}\Omega$ 에서 56 $\text{M}\Omega$ 으로 증가하였다. 특히 문턱전압이 크게 증가한 240분의 확산시간 조건에서 생성되는 W보다 6배 정도의 크기를 나타내었다. 이는 입계주위에서 생성되는 공간전하 및 입계 전위장벽의 높이도 알칼리 금속이온의 확산



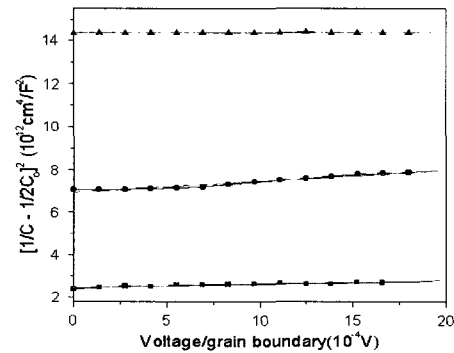
(a)



(a)



(b)



(b)

(Fig. 6) Variation of (a) complex impedance spectra and (b) capacitance-voltage relations of ($\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$) ceramics with diffusion time. The experimental data and fit are illustrated. The arrow m in (a) indicates the direction of frequency increase.

(Fig. 7) Variation of (a) complex impedance spectra and (b) capacitance-voltage relations of ($\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$) ceramics with the amount of diffusion weight. The experimental and fit are illustrated. The arrow m in (a) indicates the direction of frequency increase.

(Table 2) Grain boundary resistance, donor concentration and barrier height of $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ ceramics as a function of the diffusion time and the amount of diffused materials

Amount of diffused materials (w/o)	Diffusion time (min.)	Grain boundary resistance (R _{g.b.} , MΩ)	Barrier height (Φ, eV)	Donor concentration (N _d)
0.5	10	2.2	0.016	3.14×10^{15}
0.5	20	6.2	0.026	1.97×10^{15}
0.5	30	11.2	0.195	3.15×10^{16}
0.5	60	16.3	0.351	2.37×10^{16}
0.5	120	33.2	0.405	3.31×10^{16}
0.5	240	56.0	2.410	1.30×10^{16}
0.5	10	2.2	0.016	3.14×10^{15}
1.0	10	19.5	0.892	4.97×10^{16}
2.0	10	120.4	2.890	9.94×10^{16}

시간에 의해 상당한 범위로 조정할 수 있음을 보여 준다. 또한 확산시간을 10분으로 고정하고 확산량이 0.5 w/o에서 2.0 w/o로 증가함에 따라 입계저항은 2.2 MΩ에서 120.4 MΩ으로 증가하였다.

입계저항의 증가는 Fig. 6(b)과 Fig. 7(b)에서 보이듯이 입계전위장벽의 높이가 확산량과 확산시간에 따라 증가하기 때문으로 여겨진다. 확산시간 또는 확산량이 증가함에 따라, 입계에서 포획전자밀도가 증가하고 입계 주위의 공간전하에 기인한 전위장벽이 높아지게 된다. 한편 Table 2에서 입계전위장벽의 크기에 저항이 증가하지만, 이러한 증가에 따른 저항의 지수함수적인 증가는 보이지 않는다. 이는 반도체 산화물 소결체에서 나타나는 입계저항이 단순히 이중쇼트키 장벽 만으로는 설명되어지기 어려움을 보여준다.

(3) 입계구조 및 화학분석

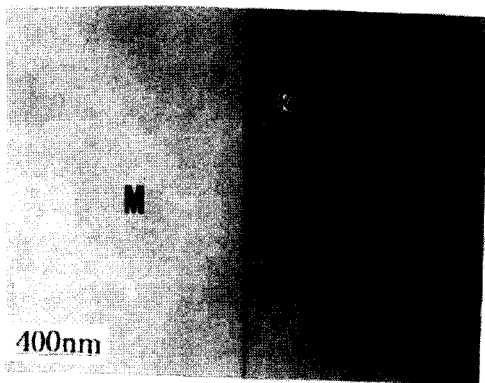
알칼리 금속이온이 확산된 한 소결체 내의 두 유

형의 입계로부터 기록된 투과전자현미경 명시야상과 마이크로회절도를 Fig. 8에 나타내었다. 이 소결체는 수 nm에 해당하는 폭을 갖는 입계(a)와 0.2 μm의 폭을 갖는 입계(b)를 포함하고 있음을 알 수 있다. Na를 확산시킨 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ 조성에 대한 기존의 연구보고에서 1100°C 1시간 조건에서 Na를 확산시킬 경우 확산층의 폭이 약 1.5~2.3nm 정도로 알려져 있으나,⁽⁹⁾ 본 실험에서 조사된 입계폭은 훨씬 큰 분산을 나타내었다. 즉 동일한 소결체 내에서 입계의 폭은 수 nm로부터 수 백 nm에 해당되는 범위에 속하며, 이들 입계들이 소결후 열처리과정에서 격자확산 이전 단계의 주요한 물질이동 통로 역할을 하는 것으로 여겨진다.

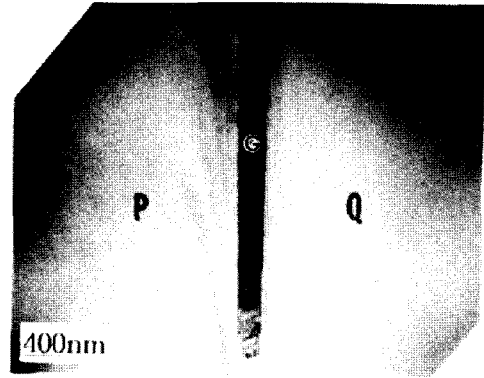
Fig. 8(a)에서 K로 표시된 입계로부터 행한 성분분석에서 미량의 확산물질을 확인할 수 있으며, 반면에 입자내에서는 이들 확산물질이 검출되지는 않았다. Fig. 8(b)에서 G로 표시된 입계로부터 기록된 마이크로 회절도(μ-diffraction pattern)를 Fig. 8(c)와 (d)에 나타내었다. 이들 회절도는 입계상이 비정질과

미소한 결정립으로 구성되었음을 보인다. 즉 매우 작은 결정질상들이 입계 내의 비정질상과 혼재되어 있음을 알 수 있다. 이들 비정질상에는 확산이온, Sr, 그리고 Ti이 검출되었으며, 특히 Sr이 Ti에 비하여 과량 포함되어있다. 이는 금속이온이 소결입자내의 Sr과 치환된 확산결과로 여겨진다.

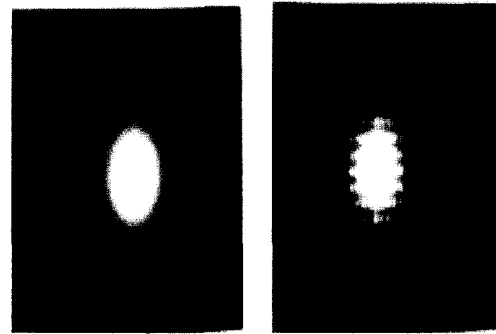
입계폭이 매우 작은 경우에는 반도체성을 나타내는 입자들 사이에 일정한 전자포획준위 분포가 존재하여 주위의 인접한 입자영역에서 전자고갈영역의 생성과 함께 입계 전위장벽이 발생하리라 여겨진다. 반면에 입계폭이 수 백 nm에 해당되는 입계에서는 반도체성 입자들 사이에 일정한 3차원적 비정질상이 존재하는 것으로 간주된다. 소결체 내를 이동하는 전하에 대하여 폭이 큰 입계는 면결합에 의한 이중 쇼트키 장벽이라기 보다는 반도체 입자와 비정질 입계상 사이의 경계면과 이들 경계면들 사이의 비정질상이 결합된 존재로 여겨질 수 있다. 입계의 구조가 이중 쇼트키 장벽에 해당될 경우에는 입계전위장벽에 대하여 입계저항이 지수적인 변화를 나타내지만, 입계에 3차원적 비정질상이 존재하는 경우에는 입계층 내에서의 전하이동은 열적으로 여기되는 과정을 포함하리라 여겨지며, 따라서 입계저항의 입계



(a)



(b)



(c)

(Fig. 8) Bright-field images of the grain boundaries in the $(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$ ceramics are illustrated in (a) and (b). Micro-diffraction patterns obtained from the boundary G in (b) are shown in (c) and (d).

전위장벽에 대한 지수적인 변화는 크게 둔화되리라 여겨진다. 이러한 입계구조의 다양성은 반도체성 소결체의 전기적 특성의 분산 요인이 되리라 여겨진다. 따라서 소결체 내의 입계폭의 분포상태에 대한 보다 정량적인 분석과 공정변수와의 관계, 그리고 입계의 균일성(homogeneity)을 높일 수 있는 소결체 제조공정에 대한 연구는 반도체성 산화물 소결체의 전기적 특성의 이해 및 응용을 위하여 필수적인 것으로 생

각된다.

4. 맺음말

본 실험에서 사용된 확산시간과 확산량에 따라서 입계 전위장벽은 0.01eV로부터 2.89eV 사이의 값을 보이며, 입계저항은 2.2MΩ으로부터 120.4MΩ사이의 값을 나타냈다. 입계 전위장벽은 확산시간과 확산량의 증가에 따라 높아졌으며 특히 입계주위의 공간전하폭은 확산시간에 따라 최소값에 대해 최대 6배 정도의 증가를 가져왔다. 이는 입계주위에서 생성되는 입계 전위장벽의 높이를 알칼리 금속이온을 반도체 소결체 내로의 확산과정에서 확산시간 또는 확산량에 의하여 상당한 범위로 제어할 수 있음을 보여준다. 입계저항은 이들 장벽높이에 지수적으로 변화하지는 않았다. (Sr_{0.85}Ca_{0.15})TiO₃ 소결체의 입계는 수 nm로부터 수 백 nm에 이르는 입계폭을 나타내며, 이들 입계에는 확산물질을 포함한 비정질 및 미소한 결정상들이 존재하였다. 소결체 내의 이러한 입계폭의 비균질성은 입계저항이 입계 전위장벽의 크기에 대하여 기대되는 지수적인 변화로부터 이탈요인으로 여겨진다.

소결체의 전기저항과 측정된 입계 전위장벽과의 관계를 보다 구체적으로 이해하기 위해서는 입계의 비정질상에 대한 전기적인 특성에 대한 고찰 및 소결체의 입계폭 분포에 대한 정량적인 분석이 필요하며 현재 이들 분야에 대한 연구가 진행중이다.

감사의 말

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(951-0100-001-2)와 인하대학교 연구비(1997) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. M. Douglas Beals, "Single-Crystal Titanates and Zirconates." in High Temperature Oxide, Vol. 5, Ed. by Allen M. Alper, Academic Press, New York and London, 1970, pp99-116.
2. Burn, S. M. Neirman, and N. E. Cipollini, "Electrical Conductivity of Reduced Polycrystalline SrTiO₃ and CaTiO₃ doped with yttrium oxide," J. Mat. Sci. Lett., **4**, 1985, PP.1152-1163.
3. Rainer Waser, "Electronic Properties of Grain Boundaries in SrTiO₃ and BaTiO₃ Ceramics," Solid State Ionics, **75**, 1995, PP.89-95.
4. 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], 1985, PP.C300-305.
5. 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., **64**[4], 1985, PP.169-173.
6. N. Yamaoka, "SrTiO₃-Based Boundary-Layer Capacitors," Ceramic Bulletin, **65**[8], 1986, PP.1149-1155.
7. Kazuo Eda, "Conduction Mechanism of Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics," J. Appl. Phys., **49**[5], 1978, PP.2964-2970.
8. Lionel M. Levinson and H. R. Philipp, "The Physics of Metal Oxide Varistors." J. Appl. Phys., **46**[3], 1975, PP.1332-1340.
9. Q. Zou, Z. Meng, "Microstructure and Grain Boundary Structure of Na⁺-Diffused (SrCa)TiO₃ Capacitor-

- Varistor Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., **78**[1], 1995, PP.58-65.
10. Q. Zou, Y. C. Liu, Z. Meng, " (SrCa)TiO₃ Based Multi-Functional Ceramics with Alkaline Metallic Cations Diffusion"; in Proceedings of IEEE 43rd Electronic Components and Technology Conference. Institute of Electrical and Electronic Engineers, Piscataway, NJ, 1993, pp.1099-1103.
 11. S. G. Cho, and P. F. Johnson, " Evolution of the Microstructure of Undoped and Nb-Doped SrTiO₃," J. Mat. Sci., **29**, 1994, PP.866-872.
 12. B. A. Boukamp, "Equivalent Circuit Users Manual," Univ. Twente, 1989.
 13. M. I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., **52**[8], 1969, PP.676-682.
 14. 김태균, "입계확산에 의한 반도체 SrTiO₃ 세라믹스의 입계구조 및 전기적 특성 변화" 석사학위논문, 인하대학교, 1996.
 15. L. Schneider-Stormann, M. Vollmann, R. Waser, "Grain-Boundary Decorated Titanated Ceramics: Preparation and Processing," Solid State Ionics, **75**, 1995, pp.123-130.
 16. K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, "Capacitance-vs.-Voltage Characteristics of ZnO Varistor," J. Am. Ceram. Soc., **50**[6], 1979, PP.4475-4482.
 17. A. J. Moulson, and J. M. Herbert, "Electroceramics: Materials · Properties · Applications," Chapman & Hall, 1992, pp223~226.
 18. 이종숙, "직류감쇠법과 결합된 복소임피던스법에 의한 전자전도체 산화물의 부분이온전도도 측정" 박사학위논문, 서울대학교, 1994.