

반도성 하소분말을 이용하여 제조된 SrTiO₃ 소결체의 소결 분위기에 따른 입계 전기적 특성

박명범 · 조남희[†]

인하대학교 재료공학부

(2001년 2월 16일 접수, 2001년 4월 11일 승인)

Effect of Sintering Atmosphere on the Electrical Characteristics of the Grain Boundaries of SrTiO₃ Ceramics Prepared from Semiconducting Calcined-powders

Myung-Beom Park and Nam-Hee Cho[†]

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received February 16, 2001, Accepted April 11, 2001)

초 록

1400°C 환원 분위기(질소-수소) 조건에서 열처리하여 반도성 SrTiO₃ 하소분말을 제조하였다. 하소분말을 이용하여 1350°C에서 2시간동안 상압 소결하여 소결체를 제조하였으며, 이때 소결 분위기에 따른 소결체 입계의 전기적 특성을 고찰하였다. 이들 소결체는 전형적인 바리스터 특성을 나타내었으며, 특히 소결 분위기를 질소-수소로부터 공기로 변화시킴에 따라서 소결체의 문턱 전압, 입계 비저항 그리고 입계 전위 장벽은 430 V/cm, 10 MΩ·cm 그리고 2.0×10⁻³ eV로부터 1000 V/cm 이상, 240 MΩ·m 그리고 1.1 eV로 변화하였다.

ABSTRACT

SrTiO₃ calcined-powders were prepared at 1400°C in a reducing atmosphere (N₂-H₂). The electrical features of the grain boundaries of the polycrystalline ceramics, which were synthesized from the semiconducting SrTiO₃ calcined-powders by pressureless sintering at 1350°C for 2 hrs, were investigated in terms of a sintering atmosphere. The ceramics exhibit typical varistor features; the threshold voltage, grain boundary resistance and boundary potential barrier height of the ceramics varied 430 V/cm, 10 MΩ·m and 2.0×10⁻³ eV to 1000 V/cm, 240 MΩ·cm and 1.1 eV with varying the sintering atmosphere from nitrogen-hydrogen to air, respectively.

Key words : SrTiO₃ calcined-powder, Pressureless sintering, Grain boundary, Electrical characteristic

1. 서 론

컴퓨터, 신호처리, 통신, 전력 전송, 제어 시스템 등을 포함하는 전자 산업에서의 반도성 세라믹 부품에 대한 수요는 증가하고 있으며, 최근에는 전자제품이 고성능화됨에 따라 반도성 세라믹의 고기능성이 요구되고 있다. 일반적으로 반도성 세라믹의 전기적 특성은 세라믹 재료 내 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.¹⁾

많은 연구자들이, 입계에 의해서 발생하는 반도성 세라믹의 독특한 전기적 거동의 상관관계에 큰 관심을 가지고 있

으며, 입계 구조 및 화학 특성을 제어하기 위해서 다양한 연구들이 진행되고 있다. 반도성 세라믹의 입계화학 및 전기적 특성의 제어 기법으로, 열처리에 의하여 특정 첨가물을 입계 주위에 편석(segregation) 시키는 기법과²⁻⁵⁾ 소결 후 이차 열처리에 의하여 특정 첨가물을 입계를 따라서 확산시키는 기법⁶⁻⁸⁾ 대한 연구들이 주로 수행되어지고 있다. 최근에는, 소결시 사용되는 출발 원료 분말의 표면처리를 이용하여 반도성 세라믹의 입계구조 및 입계 첨가물의 분포를 제어하는 시도가 몇몇 연구자들에 의해서 행해지고 있다.⁹⁻¹³⁾ 이 기법에서는 일정한 공정에 의해 제조된 분말의 표면에 특정한 첨가물을 코팅하여 세라믹 내 입계화학 및 미세구조를 제어할 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.¹¹⁻¹³⁾ 그러나, 이 기법은 분말의 효과

[†]Corresponding author : nhcho@inha.ac.kr

적인 코팅 기법의 확립이 반드시 필요하며 현재는 연구 단계에 있는 실정이다. 또한, 지금까지 개발된 코팅 분말을 이용한 소결체 제조 기법에서는 고온 가압 소결(hot press sintering) 공정을 포함하고 있는 단점을 가지고 있다. 따라서 반도성 산화물 소결체 제조시 분말 코팅 및 고온 가압 소결 과정을 거치지 않고서 입계의 전기적, 화학적 특성을 효과적으로 제어하는 세라믹 제조 기법을 개발하는 연구가 시도되고 있다.¹⁴⁾ 그러나, 이 공정에서도 반도성 산화물 소결체 분말 제조에 있어서, 산화물 소결체를 제조한 후, 분쇄 공정 및 분말 크기별로 분리하여야 하는 공정이 요구되어진다. 따라서, 반도성 분말 제조가 산업체의 생산 공정에 유용하게 이용되기 위해서는, 그 공정이 보다 간단하고 저렴하여야 한다. 또한, 이 분말을 이용하여 다양한 전기적 특성을 나타내는 소결체를 제조하는 기법에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는, 분말 코팅 및 가압 소결 과정을 거치지 않고서, 소결체 입계의 전기적, 화학적 특성을 효과적으로 제어하는 세라믹 제조 기법을 개발하고자 하였다. 특히 지금까지 보고된 공정과 비교시 매우 간단하게 하소공정만을 이용하여 반도성 분말을 제조하였다. 즉, 출발 물질로서 반도성 SrTiO₃ 하소분말을 이용하였으며, 상압에서 소결 분위기 조건에 따라 소결체를 제조하였으며, 제조된 세라믹스 입계의 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 및 분석방법

2.1. 반도성 하소분말 제조

반도성 SrTiO₃ 하소분말을 얻고자 SrCO₃, TiO₂ 분말을 출발물질로 사용하였다. 분말이 반도성을 가지도록 하기 위하여 0.04 mol.% Nb₂O₅를 첨가하였으며, 액상 소결성을 향상시키고자 화학양론적인 SrTiO₃ 산화물 조성보다 0.5 mol.% 과량의 TiO₂를 첨가하였다. 에탄올과 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 습식 혼합한후, 건조 오븐에서 120°C, 20시간 동안 건조하였다. SrTiO₃ 분말 제조에 있어서, 일반적인 하소 온도(900~1150°C) 보다 높은 온도인 1400°C에서 4시간 동안 질소-수소 분위기(N₂:H₂=9:1)에서 하소하였다.^{7,11,14)} 하소시 승온 및 냉각속도는 10°C/min이었다. 하소된 분말을 증류수에 넣어서 초음파 세척기를 이용하여 0~50분 동안 분쇄한 후, 120°C에서 20시간 동안 건조하였다.

2.2. 소결체 입계제어

반도성 하소분말을 1,000 kg/cm²의 성형압력으로 1축 가압하여 디스크 형태로 성형하였다. 성형된 시편은 상압 1350°C에서 2시간 동안 질소-수소(N₂:H₂=9:1), 질소, 공기 분위기(N₂:O₂=8:2)에서 소결하였다. 소결시 승온 및 냉각속도는 10°C/min이었다. 질소-수소(N₂-H₂) 분위기, 질소 분위기(N₂)를 형성하고자, 질소-수소 혼합가스, 질소가스를 분위기로(atmosphere furnace) 내부로 주입하였다. 질소 분위기

는 질소가스를 100 cm³/min의 주입속도로, 그리고 질소-수소 분위기는 질소와 수소 가스를 90 cm³/min과 10 cm³/min의 주입 속도로 각각 분위기로 내부로 주입하여 형성하였다.

2.3. 미세구조 및 전기적 특성 측정

하소분말과 소결체 입자 크기 및 형상을 분석하기 위해서 주사 전자 현미경(SEM: scanning electron microscopy, Hitachi X-650)과 투과 전자 현미경(TEM: transmission electron microscopy, Philips CM200)을 각각 이용하였다. 하소응집체의 크기를 측정하기 위해서 선형교차기법(linear intercept technique)을 적용하였다.¹⁵⁾ 소결체의 밀도는 밀도 측정기(Pycnometer, Micromerites AccuPyc 1330)를 이용하였다. 전기적 특성 측정을 위한 원판형 시편을 제조하고자, 소결체의 양면을 경면 연마하여, Ag 전극(DOTITE, type D-500)을 얇게 칠한후 650°C에서 열처리하였다. 시편의 전극 면적과 두께는 각각 0.16 cm²와 0.1 cm이었다. 소결체의 전류-전압(I-V) 특성은 일렉트로미터(electrometer, Keithely 617)를 사용하여 측정하였다. 복소 임피던스와 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. 반도성 하소분말의 제조

Fig. 1은 1400°C 환원 분위기에서 제조된 SrTiO₃ 하소체

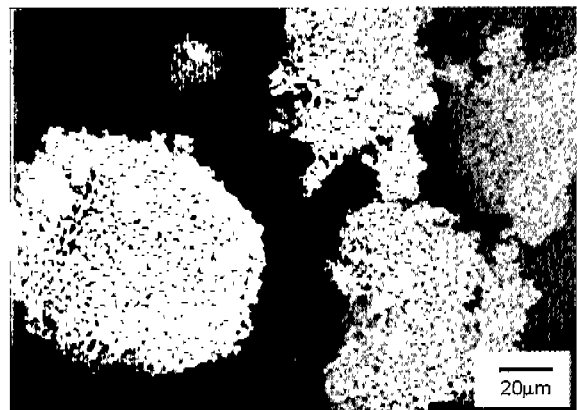
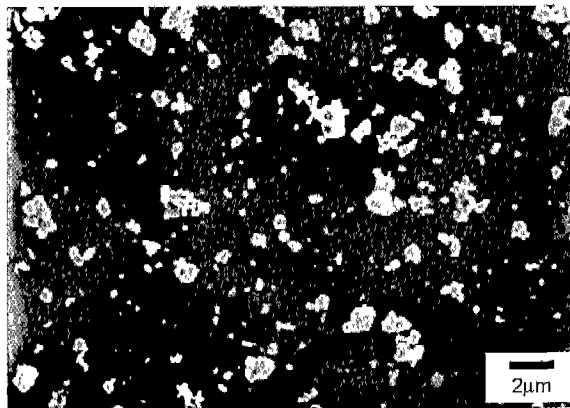
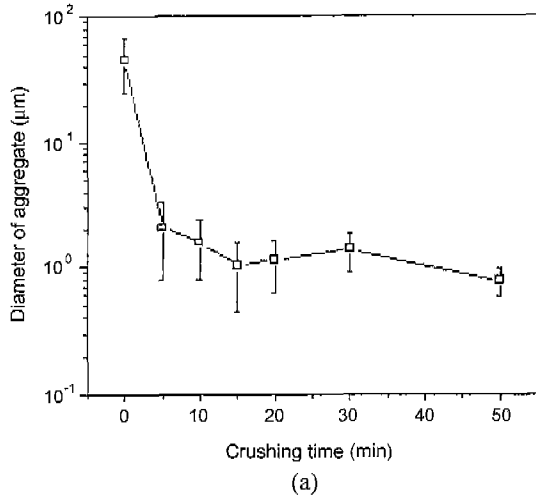
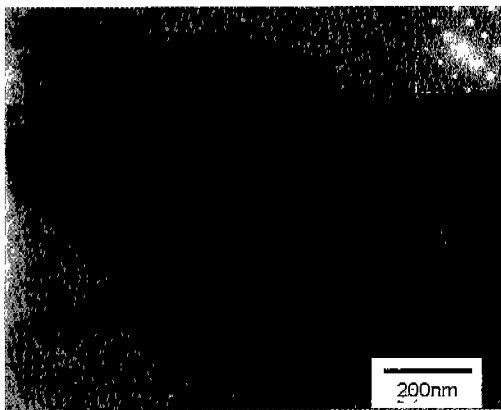


Fig. 1. SEM image of the aggregates of SrTiO₃ calcined-powders. The calcined aggregates were prepared by annealing the starting powders at 1400°C in an atmosphere of N₂-H₂ for 4 hr.

의 SEM 사진이다. SrTiO₃ 하소체는 약 1 μm의 분말들이 응집되어서 수십 μm의 응집체(aggregate)를 이루고 있다. Fig. 2(a)에 보이듯이, 초음파 분쇄 시간이 0 min으로부터



(b)



(c)

Fig. 2. (a) Variation of the diameter of the SrTiO₃ calcined-aggregates with crushing time. (b) SEM and (c) TEM images of the SrTiO₃ aggregates; these were crushed for 50 min. A diffraction pattern obtained from the powder in (c) is illustrated at the right-upper corner, indicating that the powder is a single crystal.

50 min으로 증가됨에 따라서 응집체의 평균 크기는 45±12 μm로부터 2±0.3 μm로 감소하였으며, 50 min 동안 분쇄한 분말의 SEM 사진은 Fig. 2(b)에 나타내었다. 또한, Fig. 2(b)의 분말로로부터 기록된 TEM 명시야상을 Fig. 2(c)에 나타내었으며, 이 분말로로부터 기록된 회절 패턴을 Fig. 2(c)의 오른쪽 상단에 나타내었다. Fig. 2(c)에 보이듯이, 분말에는 부입자(sub-grain)가 관찰되지 않는 단결정 분말이었으며, 따라서 응집체가 거의 소멸된 것으로 여겨진다.

3.2. 소결체 제조

다양한 소결 분위기와 상압조건에서, 반도체성 SrTiO₃ 하소 분말을 소결하여 다결정 세라믹을 제조하였다. Fig. 3는 상압에서 소결된 세라믹으로부터 관찰된 SEM 사진이다. 세라믹 입자(grain)의 크기가 균일함을 알 수 있으며, 평균 입자 크기 (1.4±0.2 μm)는 사용된 분말의 평균 크기와 거의 유사하였다. 이는 본 시편의 소결온도(1350°C)가 하소체를 제조하는 하소온도(1400°C)와 SrTiO₃의 공융점(1475°C) 보다 낮다.¹⁶⁾ 또한, 본 연구와 같이 0.5 mol.% TiO₂ 과량 첨가된 SrTiO₃ 조성을 이용하여 환원 분위기에서 1400~1500°C 소결온도 4시간 동안 소결된 세라믹스에서 현저한 입자성장이 관찰되지 않았다는 보고가 있다.¹⁷⁾ 본 연구에서, 상압 소결과정 중에서 입자 성장이 거의 일어나지 않은 것으로 여겨지며, 따라서 하소분말의 크기가 소결체 입자의 크기에 해당되며, 결과적으로 이러한 소결 기법에 의하여 세라믹의 입자크기를 효과적으로 제어할 수 있었다.

소결 분위기에 따른 소결체 밀도 변화를 Table 1에 나타

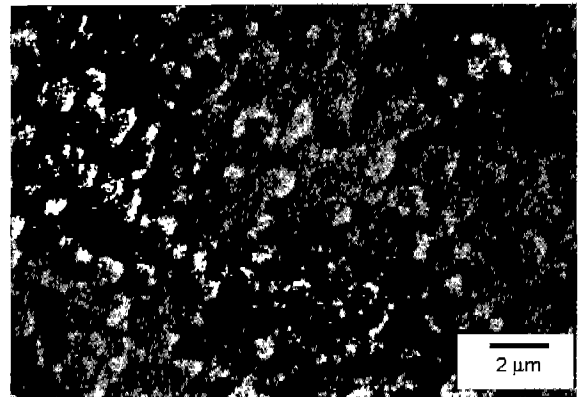


Fig. 3. SEM image of the SrTiO₃ ceramics. The ceramics were synthesized from semiconducting SrTiO₃ calcined-powders.

Table 1. Variation of the Density of SrTiO₃ Ceramics with Sintering Atmosphere

| | N ₂ -H ₂ (N ₂ :H ₂ =9:1) | N ₂ | air (N ₂ :O ₂ =8:2) |
|------------------------------|---|----------------|--|
| Density (g/cm ³) | 3.6 | 3.2 | 4.2 |

내었다. 질소-수소 분위기에서 제조된 소결체의 밀도는 약 3.6 g/cm³이었으며, 질소 분위기에서 제조된 소결체의 밀도는 3.2 g/cm³이었다. 공기 분위기에서 제조된 소결체의 밀도는 SrTiO₃의 이론 밀도(5.12 g/cm³)의 약 82%(4.2 g/cm³)를 나타내었다. 질소-수소 분위기에서 제조된 소결체는 질소 분위기에서 제조된 소결체보다 높은 밀도를 나타내었다. 이는 강한 환원 분위기에 기인한 산소공공의 농도 증가는 질소 분위기 조건과 비교시 소결체의 치밀화를 증가시키는 역할을 하는 것으로 여겨진다.¹⁸⁾ 반면에, 공기 분위기에서 제조된 소결체는 질소 또는 질소-수소 소결 분위기에서 제조된 소결체보다 높은 밀도를 나타냈다. 이는 본 연구에서 사용된 분말이 산소공공을 가지고 있는 반도체 하소 분말로서, 공기중에서 소결시 산소가 분말 표면에 흡착 후 입내로 확산되면서 산소공공을 감소시킴에 따라서 소결체의 밀도를 증가시키는 것으로 여겨진다.¹⁹⁾

3.3. 소결체의 전기적 특성

Fig. 4(a)-(c)는 소결체가 소결 분위기에 따라 나타내는 I-V 특성, 복소 임피던스 스펙트럼 그리고 C-V 특성이다. Table 2는 이들 실험결과 얻어진 소결 분위기에 따른 문턱 전압, 입계 비저항, 그리고 전위 장벽을 나타낸다.

소결 분위기에 따라 제조된 상압 소결체는 Fig. 4(a)에서 보는 것과 같이 전압이 증가함에 따라서 일정 전압(문턱 전압, V_{th}, threshold voltage)에서 전류가 급격하게 증가하는 비선형성을 나타냈다. 질소-수소, 질소, 공기로 소결 분위기를 변화시킴에 따라서 제조된 소결체의 문턱 전압이 430 V/cm에서 1000 V/cm 이상으로 증가하였다. 이는 단결정 하소분말 표면에 존재하는 산소 공공이 소결 분위기 내 산소에 의한 치환에 의하여 소결체 입계에서 전도전자 감소와 공핍층 생성, 그리고 이에 상관되는 전위 장벽이 형성되며, 결과적으로 전압에 대한 전류의 비선형적인 특성이 발생하는 것으로 여겨진다.^{1,14)}

소결 분위기에 따른 소결체의 복소 임피던스 스펙트럼을 Fig. 4(b)에 나타내었다. 이들 스펙트럼에서 저항과 정전용량이 병렬로 결합된 입계 및 이와 직렬로 연결된 입자 저항의 전기적 등가회로를 적용하여 전산모사를 행하여 입자와 입계의 저항을 분리하여 구하였다.²⁰⁾ 질소-수소, 질소, 공기 분위기에 따라 입자 저항은 수 Ω으로 거의 일정하였으나, 입계저항은 0.4 MΩ에서 7.6 MΩ으로 증가하였다. 입계 저항(R_{gb})으로부터 아래의 관계식 (1)에 의해서 입계 비저항(ρ_{gb})을 계산하였다.²⁰⁾

$$\rho_{gb} = \frac{LSR_{gb}}{dt} \quad (1)$$

- d = thickness of the grain boundary layer
- L = average grain size
- t = sample thickness

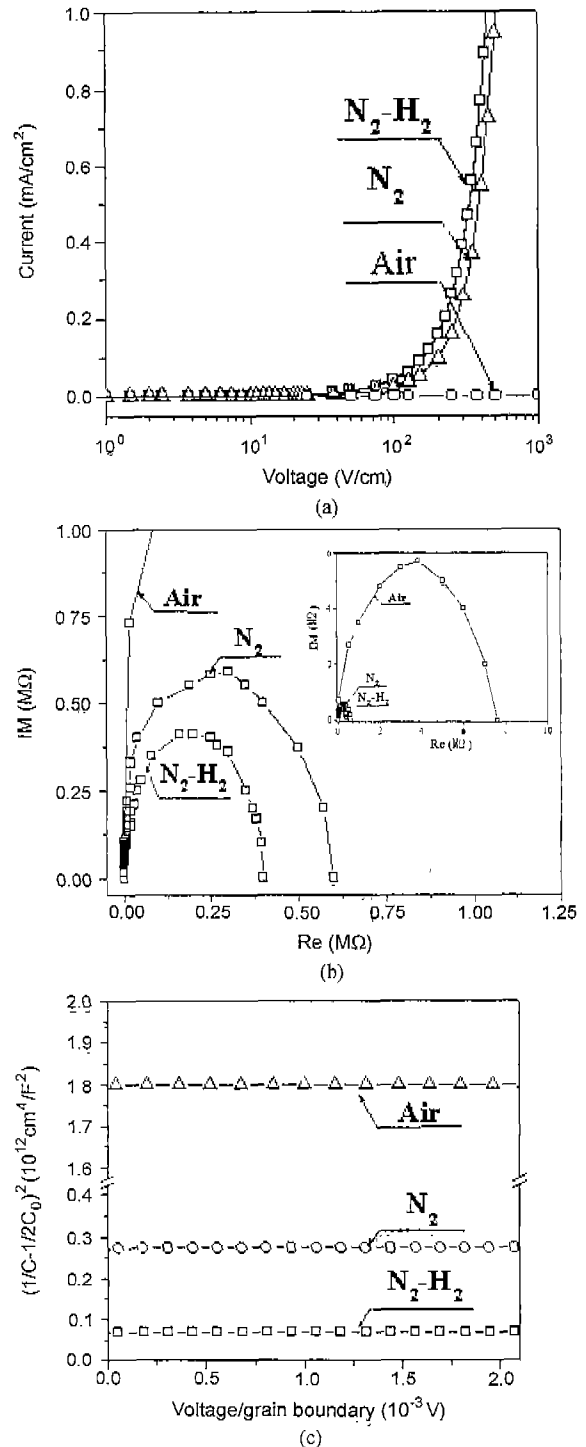


Fig. 4. Variation of the electrical characteristics of the SrTiO₃ ceramics with sintering atmosphere; (a) I-V relations, (b) complex impedance spectra, (c) C-V relations.

- S = electrode area
- R_{gb} = grain boundary resistance

소결체의 전극면적과 두께는 각각 0.16 cm²과 0.1 cm이었

Table 2. Variation of the Electrical Characteristics of SrTiO₃ Ceramics with Sintering Atmosphere

| | N ₂ -H ₂ (N ₂ :H ₂ =9:1) | N ₂ | air (N ₂ :O ₂ =8:2) |
|--|--|------------------------|---|
| Threshold voltage (V _{th} , V/cm) | 430 | 510 | >1000 |
| Grain boundary resistance (R _{g.b.} , MΩ) | 0.4 | 0.6 | 7.6 |
| Grain boundary resistivity (ρ _{g.b.} , MΩ · cm) | 10 | 20 | 240 |
| Barrier height (Φ, eV) | 2.0 × 10 ⁻³ | 8.0 × 10 ⁻³ | 1.1 |

다. 입자의 평균 크기 및 입계두께는 각각 2 μm와 100 nm로 가정하였다.²⁰⁾ 질소-수소, 질소, 공기로 소결 분위기를 변화시킴에 따라서 제조된 소결체 입계의 비저항은 10 MΩ · cm에서 240 MΩ · cm 이상으로 증가하였다.

Fig. 4(a)와 같은 전형적인 바리스터의 전기전도 특성은 앞에서 언급하였듯이, 입계에서 형성되는 전자 고갈영역에 의한 전위발생 때문이므로, 시편에 직류 바이어스 전압을 가할 경우 입계의 정전용량이 변하게 된다. 이러한 C-V 특성은 입계전위장벽과 입자의 도너 농도 등을 아래의 관계식 (2)-(3)에서처럼 포함하고 있다.²¹⁾

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

$$\frac{1}{C_0} = 2 \left[\frac{2\phi}{q^2 \epsilon_s N_d} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

- C = capacitance per unit area of a grain boundary
- C₀ = capacitance at zero applied voltage
- ε_s = dielectric constant of SrTiO₃
- N_d = donor concentration
- φ = grain boundary barrier height
- V = applied voltage per grain boundary

이러한 관계식으로부터 소결 분위기에 따른 소결체 입계의 전기적 특성을 파악하였다. 이 분석에서 소결체 입계는 소결체 평균 입자 크기를 가지는 정육면체 형태를 갖는 것으로 가정하였고, 유전상수는 기지물질인 SrTiO₃의 285 × 8.85419 × 10⁻¹² F/m를 사용하여 계산하였다.²²⁾ Fig. 4(c)는 질소-수소, 질소, 공기 분위기에서 제조된 소결체의 C-V 관계특성을 보여준다. 소결 분위기를 질소-수소, 질소, 공기 분위기로 변화시킴에 따라 입계전위 장벽이 2.0 × 10⁻³ eV로부터 1.1 eV로 증가하였다(Table 2).

Fig. 5(a)에서 보듯이, 환원 분위기에서 제조된 반도체 하소분말의 내부에는 높은 농도의 산소공공 (C_{V^o})이 존재하는 것으로 여겨진다. 따라서, 이 분말을 이용하여 다양한 소결 분위기 하에서 제조된 소결체 입자의 결함 화학은 원료 분말에 의해서 주로 결정되는 것으로 여겨진다.

소결과정 중에, 분위기 가스(O₂, H₂, N₂)가 반도체 하소분말 표면과 반응하여 가스 흡착층을 형성하며, 결과적으로

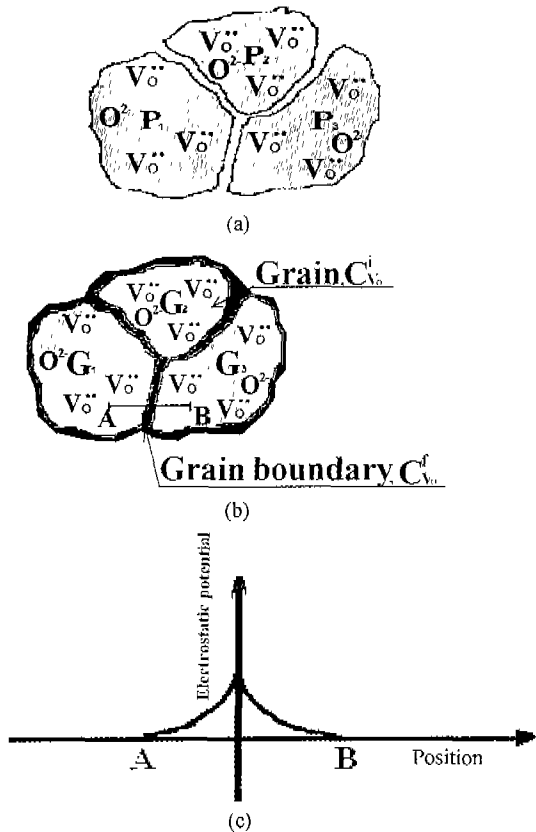
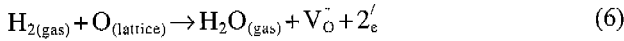
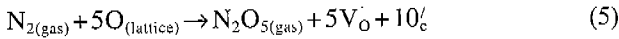
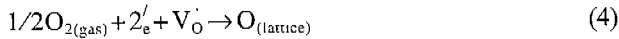


Fig. 5. (a) Schematic of semiconducting SrTiO₃ calcined-powders: a high concentration (C_{V^o}) of V_O^{••} is present in the powders (P). (b) Schematic of polycrystalline ceramics consisting of semiconducting grains (G): the ceramics were prepared from the semiconducting calcined-powders shown in (a) in various sintering atmosphere. (c) A typical electrostatic potential distribution near the grain boundaries along the line AB in (b).

입계를 형성하는 것으로 여겨진다. 따라서, 입계의 결함 화학은 소결분위기에 따라서 분말 내 산소공공의 농도 (C_{V^o})와는 다른 산소공공 농도 (C_{V^o})를 가질 것으로 여겨진다. 특히, 본 연구에서 소결체를 제조하기 위해서 사용한 소결 분위기는 하소분말을 제조하기 위해서 사용한 소결분위기와 비교하여 환원성이 약하다.

소결 가스 내 존재하는 산소, 질소, 수소는 산화물 분말 표면에서 다음의 식 (4)-(6)와 같은 주된 반응을 고려할 수

있다.^{1,14)}



공기(N₂:O₂=8:2)중에서 존재하는 산소가 산화물 분말 표면에 흡착한 후, 식 (4)에서 보이듯이 분말 표면의 격자에 존재하는 산소 공공의 양을 감소시키는 것으로 여겨진다. 또한, 소결 가스 내 첨가된 질소와 수소는 식 (5)와 (6)에 보이듯이 분말 표면 흡착시 입계 부근에서 산소 공공을 만드는 것으로 여겨진다. 페로브스카이트 산화물에서, 식 (4)~(6) 반응의 평형상수(equilibrium constant) 값(1400°C)은 각각 3.42×10⁻³, 6.80×10⁻⁷ 그리고 2.03×10⁷으로 보고되고 있다.^{14,23)} 분말 표면에 흡착된 산소는 질소와 비교하여 약 2×10⁴배 높은 평형 상수를 가지고 있어서, 질소와 산소가 약 80%와 20%로 구성된 공기 중의 산소는 분말 표면에서 산소 공공과의 치환 및 확산이 활발하게 발생하는 것으로 여겨진다.¹⁴⁾ 그러나, 질소가 도입된 소결 분위기를 사용하면, 공기 분위기보다 입계에서 산소에 의한 산소 공공과의 상호작용이 크게 감소하는 것으로 여겨진다. 또한,

소결 가스 내 수소를 미량 첨가시킴에 따라서 입계 주위에 존재하는 산소의 양은 식 (6)에 보이는 반응에 의해서 급격하게 감소되는 것으로 여겨진다.

따라서, Fig. 5(b)에 보듯이, 본 연구에서 제조된 소결체 입계 주위의 산소공공 (C_{V_O}['])은 하소분말의 산소공공 농도 (C_{V_O}['])와 다른 값을 가지게 되는 것으로 여겨진다. 입계에서 형성되는 입계 결함 구조에 의해서 입계 주위에 전기 포텐셜이 형성되는 것으로 여겨지며(Fig. 5(c)), 소결 분위기에 따라서 소결체 입계의 전기적 특성을 Table 2에 보듯이 민감하게 변화시킬 수 있다. 또한, 본 기법으로 제조된 소결체 입계는 기존의 공정에 의해 제조된 입계와 비교시, 보다 균질한 입계 구조 및 결함 화학 분포를 나타내며, 결과적으로 균일한 입계의 전기적 특성을 가지는 것으로 여겨진다.

본 연구에서는, 1550°C에서 반도체 소결체를 제조한 후 분쇄 및 분리 공정을 거쳐서 반도체 SrTiO₃ 분말을 제조하는 기법과 비교하여,^{11,14)} Table 3에서 보이듯이 1400°C에서 하소 공정만을 이용하여 비교적 간단하고 저렴하게 반도체 SrTiO₃ 분말을 제조하였다. 이 분말을 이용하여 표면 코팅 및 고온 가압 소결 공정을 사용하지 않고, 상압에서 소결체의 다양한 전기적 특성을 얻을 수 있었다.

Table 4에 보이듯이, 표면 코팅된 반도체 소결체 분말을 이용한 SrTiO₃ 고온 가압 소결체¹¹⁾와 반도체 소결체 분말을 이용하여 소결 분위기에 따라 상압에서 제조된 SrTiO₃ 소

Table 3. Preparation of Semiconducting SrTiO₃ Powders and Sintering Conditions

| Reference | Preparation of semiconducting SrTiO ₃ | Preparation of powders | Sintering conditions |
|-----------------|--|--|---|
| Present process | Semiconducting SrTiO ₃ was prepared by calcination at 1400°C in N ₂ -H ₂ atmosphere for 4 hrs. (simple process, cf. Ref. 14) | The calcined SrTiO ₃ was crushed using a supersonic cleaner. | Sintering at 1350°C for 2 hrs in various sintering atmosphere. |
| 14 | Semiconducting SrTiO ₃ was prepared by calcination at 1100°C in air for 4 hrs, followed by sintering at 1550°C in N ₂ -H ₂ atmosphere for 4 hrs. (complicated process, cf. present process) | The sintered SrTiO ₃ was crushed by physical methods like sieving and sedimentation techniques. | Sintering at 1350°C for 2 hrs in various sintering atmosphere. |
| 11 | Same as in Ref.14. | In addition, same as in Ref. 14, the powders were coated with Na ₂ O materials. | Hot-press sintering at 1250°C for 30 min in N ₂ with 25 MPa. |

Table 4. Variation of Electrical Features

| Electrical features | Threshold voltage (V/cm) | | | Grain boundary resistance (MΩ) | | | |
|---------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|-----|
| | Sintering atmosphere | N ₂ -H ₂ | N ₂ | air | N ₂ -H ₂ | N ₂ | air |
| Reference | | | | | | | |
| Present data | | 430 | 510 | >1000 | 0.4 | 0.6 | 7.6 |
| 14 | | 6.4 | 26 | >1000 | 0.003 | 0.02 | 3.1 |
| 11 | | - | 0.67~80.9 | - | - | 0.003~0.01 | - |

- : data not available

결체¹⁴⁾의 바리스터 문턱 전압은 각각 0.67~80.9 V/cm와 6.4~1000 V/cm의 범위를 나타낸다는 보고가 있다. 이들 소결체를 제조하기 위해서 사용된 반도체 소결체 분말은 질소-수소 분위기 1550°C에서 제조되었으며, 따라서 본 연구에서 질소-수소 분위기 1400°C에서 제조된 하소분말의 전기 전도도보다 높을 것으로 여겨진다. 사용된 분말은 동일하게 소결체의 입자가 되는 것으로 여겨지며, 결과적으로 본 연구에서 제조된 소결체 내 입자의 전기전도도가 상대적으로 낮을 것으로 여겨진다. 반도체 소결체 분말을 이용하여 질소-수소와 질소 분위기에서 제조된 소결체의 입계 저항은 3×10^{-3} 와 0.02 M Ω 으로 보고되었으며,¹⁴⁾ 이는 본 연구의 같은 조건에서 제조된 소결체의 입계전위 장벽에 비교하여 각각 1/100와 1/30배에 해당한다. 따라서 본 연구에서 제조된 소결체의 바리스터 문턱 전압이 높은 것으로 여겨진다. 특히, 본 연구에서 하소분말을 이용하여 환원 분위기와 1350°C 조건에서 제조된 소결체의 바리스터 문턱 전압은, 반도체 소결체 분말을 이용하여 환원 분위기와 1400°C 조건에서 제조된 소결체의 문턱 전압보다 약 20~80배 크게 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 SrTiO₃ 소결체 제조시 사용되는 일반적인 하소 온도(900~1100°C) 보다 높은 1400°C에서 환원 분위기(N₂-H₂)를 이용한 하소공정을 수행하여 반도체 하소분말을 제조하였다. 이는 기존에 보고된 다른 공정과 비교시 간단하고 저렴하게 반도체 분말을 얻을 수 있는 방법으로 여겨진다. 이 분말을 이용하여 일반적인 소결 온도(1400~1550°C)보다 낮은 1350°C에서 다양한 소결 분위기(N₂-H₂, N₂, 공기(N₂-O₂)) 조건에서 소결체를 제조하였으며, 이들 소결체 입계 화학 및 전기적 특성을 고찰하였다. 소결분위기에 따라 입계 전위 장벽은 2.0×10^{-3} eV에서 1.1 eV로 변화하였다. 상압 소결체의 입계 비저항과 문턱 전압은 소결 분위기(질소-수소, 질소, 공기)에 따라 10 M $\Omega \cdot$ cm로부터 240 M $\Omega \cdot$ cm와 430 V/cm로부터 1000 V/cm로 증가하는 경향을 나타냈다. 즉, 소결 분위기 제어에 의하여 반도체 하소분말로부터 제조된 소결체의 입계전위 장벽높이를 변화시킴으로써 소결체의 전기적 특성을 제어할 수 있었다.

REFERENCES

1. L. Hozer, *Semiconductor Ceramics: Grain Boundary Effects*, Ellis Horwood, New York, London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore, 1994.
2. 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).
3. S. B. Desu and D. A. Payne, "Interfacial Segregation in Perovskites: III, Microstructure and Electrical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3407-3415 (1990).
4. P. E. C. Franken, M. P. A. Vieggers and A. P. Gehring, "Microstructure of SrTiO₃ Boundary-layer Capacitor Material," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 687-690 (1981).
5. J. Daniel and K. H. Hardtl, "Defect Chemistry and Electrical Conductivity of Doped Barium Titanate Ceramics," *Philips Res. Repts.*, **31**, 487-504 (1976).
6. 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 Varistors Behavior," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C300-C303 (1985).
7. N. Yamaoka, M. Masuyama and M. Fukui, "SrTiO₃-based Boundary Layer Capacitor Having Varistor Characteristics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 698-703 (1983).
8. M. Fujimoto and W-D. Kingery, "Microstructures of SrTiO₃ Internal Boundary Layer Capacitors During and After Processing and the Resultant Electrical Characteristics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 169-173 (1985).
9. 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).
10. L. Schneider-Stormann, M. Vollmann and R. Waser, "Grain-boundary Decorated Titanate Ceramics: Preparation and Processing," *Solid State Ionics*, **75**, 123-126 (1995).
11. 박명범, 김정돈, 허현, 조남희, "표면 코팅된 분말을 이용한 반도체 SrTiO₃ 소결체의 입계화학 및 전기적 특성," *요업학회지*, **36**, 1251-1260 (1999).
12. F. A. Semi and V. R. Amrakon, "Grain Boundary Engineering of Semiconducting Tin Oxide Sol-gel Coatings," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**, 1120-1127 (1987).
13. F. A. Semi and V. R. Amrakon, "Sol-gel Coating of Powders for Processing Electronic Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 934-937 (1988).
14. 박명범, 조남희, "반도체 분말을 이용하여 제조된 SrTiO₃ 소결체의 소결분위기에 따른 입계 화학 및 전기적 특성," *한국세라믹학회지*, **37**, 1150-1158 (2000).
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 SrTiO₃," *J. Mater. Res.*, **5**, 1237-1245 (1990).
17. 김태균, 조남희, "입계확산에 의한 반도체 SrTiO₃ 세라믹스의 입계구조 및 전기적 특성 변화," *요업학회지*, **34**, 23-30 (1997).
18. M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker, New York, Basel and Hong Kong, 1995.
19. K. H. Yoon and E. S. Kim, "Dielectric Characteristics of Zirconium Tin Titanate Ceramics at Microwave Frequencies," *Mater. Res. Bull.*, **30**, 813-820 (1995).
20. K. R. Gerhardt and A. S. Nowick, "Grain-boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations: I. Electrical Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 641-646 (1986).
21. K. Maker, K. Tsuda and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistor," *J. Am. Ceram. Soc.*,

- 50, 4475-4482 (1979).
22. A. J. Moulson and J. M. Hebert, *Electroceramics: Materials, Properties, Application*, pp. 223-226, Chapman & Hall, 1992.
23. K. S. Goto, *Solid State Electrochemistry and its Applications to Sensors and Electronic Devices*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York and Tokyo, 1988.
24. R. G. Mortimer, *Physical Chemistry*, Redwood, The Benjamin/Cummings Pub. Co., 1993.
23. K. S. Goto, *Solid State Electrochemistry and its Appli-*