

## Nb<sup>+5</sup>첨가된 반도체성 BaTiO<sub>3</sub>세라믹스에서 MoO<sub>3</sub>의 영향과 주파수 특성

윤상옥 · 정형진 · 윤기현\*  
한국과학기술원 무기재료연구실  
연세대학교 요업공학과  
(1987년 1월 8일 접수)

### Effect of MoO<sub>3</sub> Addition and Their Frequency Characteristics in Nb<sup>+5</sup> doped Semiconductive BaTiO<sub>3</sub> Ceramics

Sang-Ok Yoon, Hyung-Jin Jung and Ki-Hyun Yoon\*  
Inorganic Materials Laboratory, KAIST  
\*Department of Ceramic Engineering, Yonsei Univ.  
(Received January 8, 1987)

#### 요 약

0.2 mol % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가된 반도체성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에서 MoO<sub>3</sub>의 첨가효과와 주파수 의존성을 전기적 특성과 내부장벽층의 관제에 대해 고찰하였다.

MoO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 저항은 증가하며 정전용량과 PTCR 효과는 감소한다. 이러한 결과는 절연층이 형성되어 전위장벽의 두께를 증가시키고 energy band bending을 감소시키기 때문으로 설명할 수 있다.

주파수가 증가함에 따라 입계면에서 전위장벽이 소멸되어 저항이 감소하고 PTCR 효과도 감소한다.

#### ABSTRACT

Effect of MoO<sub>3</sub> addition on the semiconductive BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped with 0.2 mole% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and their frequency characteristics have been investigated on the view of intergranular barrier layer model through the observation of changes in their electrical properties.

The resistivity increases with the increase of MoO<sub>3</sub> addition, but the capacitance, the frequency dependence of capacitance and the effect of positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) decrease. It is explained by the possible increase in the thickness of potential barrier due to the formation of insulating layer and thus decrease in the degree of energy band bending.

Both the PTCR effect and resistivity decrease with the increase of frequency due to the possible elimination of barrier layer at the grain boundary.

#### 1. 서 론

정온도계수 저항(PTCR)을 갖는 반도체성 BaTiO<sub>3</sub>요

업체는 1955년 Haayman 등에<sup>1)</sup> 의해서 처음 연구 되었으며, 이에 관한 전도기구는 Heywang<sup>2,3)</sup>과 Jonker<sup>4)</sup>에 의해서 barrier layer model로서 잘 설명되고 있

다. 한편, PTCR 특성은 donor 을 첨가한 반도체의 강유전체의 고유한 성질이며<sup>5)</sup> 이러한 현상은 입계면(grain boundary)에 형성되는 전위장벽(potential barrier)에 의해 일어난다고 알려져 있으나, 전위장벽을 나타내는 표면상태(surface state)에 대해서는 정확히 밝혀지지 못하였으며, Daniel 등<sup>6)</sup>과 Koschek 등<sup>7)</sup>은 입계면에서 Ba 공격(vacancy)의 농도가 결정립(grain) 내부보다 높은 사실을 발견하고 이러한 Ba 공격의 농도가 높은 보상영역을 형성하는 표면상태로서 설명하였다. 그러나 최근 Lewis 등<sup>8)</sup>은 양이온 공격에 의하여 acceptor 가 많은 표면이 존재하지만 Ba 공격이 우세하지는 않으며 석출에 의해 결정립사이에 n-i-n 형태의 접합이 이루어진다고 보고하였다. 이러한 barrier layer model 은 결정립과 입계면의 저항과 정전용량에 의한 간단한 등가회로로서 표시하여 내부구조와 전기적 성질을 설명하고 있다.<sup>9,10,11)</sup>

또한, Matsuoka<sup>12)</sup> 등은 Mn 과 같은 다가의 전이금속 원소를 소량 첨가함으로써 이들 원소가 입계면에 존재하여 acceptor 로서 작용함으로써 PTCR 효과를 10<sup>7</sup> 이상으로 증가시킨다고 보고하였다.

따라서, 본 실험에서는 0.2 mol % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 를 첨가하여 반도체화한 BaTiO<sub>3</sub> 요입체에 정량적으로 첨가된 MoO<sub>3</sub> 가 PTCR 특성에 미치는 영향과 주파수에 따른 저항과 정전용량의 변화를 관찰함으로써 내부 전위장벽(potential barrier)과 연관해서 고찰하고자 한다.

2. 이론적 배경

barrier layer model 에<sup>2-4, 10, 11)</sup> 의하면 반도체 요입체는 결정립과 입계면의 접촉에 기인하여 n-c-n 형태의 접합으로서 표시되지만, 첨가제가 입계면에 석출되어 세 2 상이나 용융되어 유리질을 형성함으로써 Fig. 1과 같은 n-c-i-c-n 형태의 energy diagram 으로

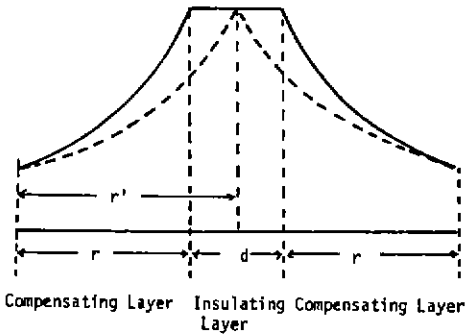


Fig. 1. Energy band diagram of semiconducting ceramics with an insulating layer.

수정될 수 있다. 따라서 보상층의 두께는 r로부터 r' 로 증가하게 된다. 한편, 결정립 내부에서의 정전용량(C<sub>0</sub>)은 거의 무시할 수 있고 강유전체에서 입계면에서의 정전용량(C<sub>1</sub>)은 원래 bulk 의 값과 같이 볼 수 있으며 절연층의 정전용량(C<sub>2</sub>)는 아주 작은 값이므로 또한 무시될 수 있다. 이러한 부분별 특성을 간단하게 Fig. 2와 같은 등가회로로서 표시할 수 있으며 Fig. 2-B가 절연층을 고려한 경우로서 R<sub>2</sub>는 절연층의 저항을 나타낸다.

또한 교류장에서 임피던스(Z)는 정전용량에 의한 위상차에 의해 실부분(real part : Z')과 허부분(imaginary part : Z'')으로 구분되며 실부분은 임피던스(Z)의 cosθ 로서 계산할 수 있다.

이러한 임피던스의 실부분은

1) Fig. 2-A와 같은 등가회로에서<sup>11,14)</sup>

$$Z' = R_0 + R_1 / (1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2) \dots\dots\dots (1)$$

2) Fig. 2-B와 같은 등가회로에서

$$Z' = R_0 + R_1 R_2 (R_1 + R_2) / \{ (R_1 + R_2)^2 + \omega^2 C_1^2 R_1^2 R_2^2 \} \dots\dots\dots (2)$$

로서 유도되며, 여기서 ω는 주파수이다.

식(1)과(2)에 의하면 고주파 영역에서는 Z'이 R<sub>0</sub> 즉 결정립의 저항에 접근할 것으로 기대되며, 아주 저

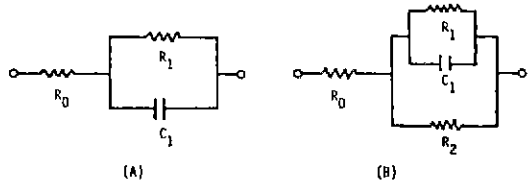


Fig. 2. Equivalent circuits of semiconducting ceramics (A) and with an insulating layer (B).

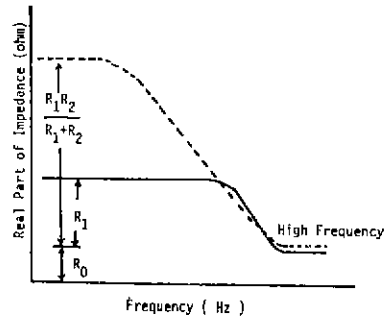


Fig. 3. Typical relationship between real part of impedance and frequency for Fig. 2

주파 영역에서는 Z'이 식 (1)의 경우 R<sub>0</sub>+R<sub>1</sub>으로 식 (2)의 경우 R<sub>0</sub> +  $\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$ 로 되어 임계면과 절연층의 저항이 복합되어 나타나게 됨을 알 수 있으며 주파수 변화에 따른 Z'의 변화를 도해하면 Fig. 3과 같은 전형적인 형태를 나타낸다.

### 3. 실험

#### 3-1. 시편제조

순도 99% 이상의 BaTiO<sub>3</sub> (Ferro Co., U.S.A)에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 0.2 mol% 첨가하고 다시 MoO<sub>3</sub>를 0.2부터 1.0 mol% 까지 정확히 평량하여 각각 지르코니아 ball mill에서 습식으로 10 시간 동안 혼합과 분쇄를 한후 건조하였다. 이 혼합분말은 결합제로서 PVA를 1 wt% 첨가하여 원주형 mold속에서 단동식 유압 press를 이용하여 직경 20 mm, 두께 1.5 mm를 갖는 원판형태로 성형하여 전기로속에서 백금판위에 올려놓고 1350°C에서 1 시간 소성한 후 200°C/hr의 속도로 냉각하였다. 소결된 시편은 SiC 연마지로 양면을 잘 연마하고 세척하여 Ni를 무전해 도금으로 전극을 형성하였으며 300°C에서 30 분동안 열처리하여 낮은 저항의 ohmic 접촉을 갖는 전극이 되도록 하였다!<sup>5-17)</sup>

#### 3-2. 전기적 특성 측정

온도에 따른 전기적 성질의 변화는 측정용 온도조절 장치 (924, Ransco, U.S.A) 내에서 2°C/min의 승온 속도로 가열하면서 5°C 간격으로 2 단자법에의해 저항 변화는 digital multimeter (175, Keithley Co., U.S.A)로서, 주파수 의존성은 LF impedance analyzer (4192 A, Hewlett Packard Co., U.S.A)를 이용하여 5 Hz 부터 13 MHz 내에서 측정하였다.

### 4. 결과

Fig. 4는 MoO<sub>3</sub>의 첨가에 따른 비저항의 온도 의존성을 나타낸 그림으로 첨가량이 증가함에 따라 상온 저항은 급격히 증가하고 있으며 PTCR 효과는 감소하고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 5는 MoO<sub>3</sub>의 첨가에 따라 변화하는 임피던스의 실부분의 주파수 의존성을 나타낸 그림으로 저주파 영역에서 높은 저항을 나타내며 주파수가 증가함에 따라 크게 감소하여 안정한 값을 나타낼 수 있다. 이러한 주파수 의존성은 식 (1) 및 (2)와 잘 일치함을 알 수 있으며, 여기서 고주파 영역은 결정립의 저항을 나타내며 MoO<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 저항이 소량 증가하고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 6은 MoO<sub>3</sub>의 첨가에 따른 정전용량의 주파수 의존성을 나타낸 그림으로 첨가량이 증가함에 따라 정

전용량은 급격히 감소하며 주파수의존성도 작아짐을 볼 수 있다.

Fig. 7은 10 Hz에서 MoO<sub>3</sub>가 첨가된 BaTiO<sub>3</sub>요업

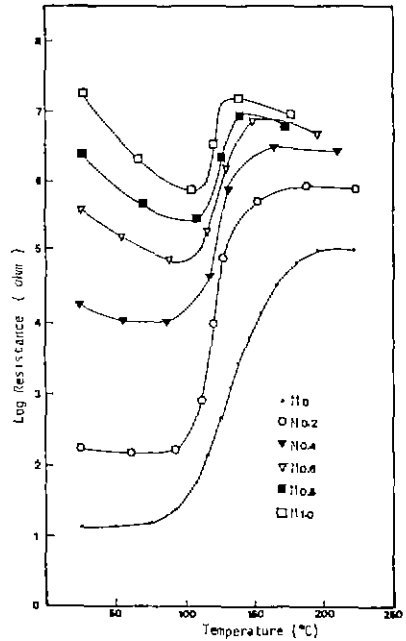


Fig. 4. Temperature dependence of resistance in MoO<sub>3</sub> doped BaTiO<sub>3</sub> semiconducting ceramics.

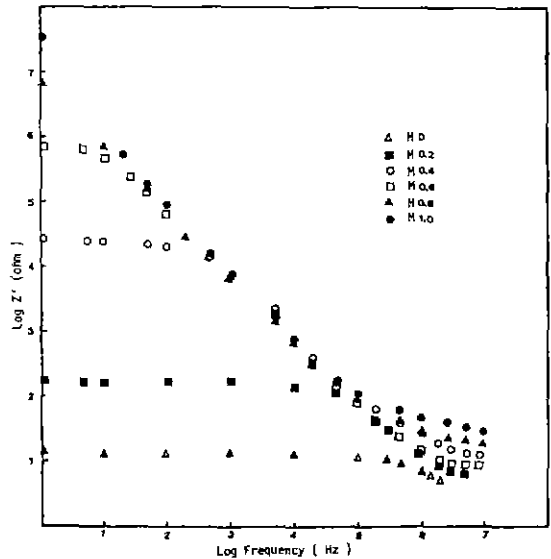


Fig. 5. Real part of impedances as a function of frequency in MoO<sub>3</sub> doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics.

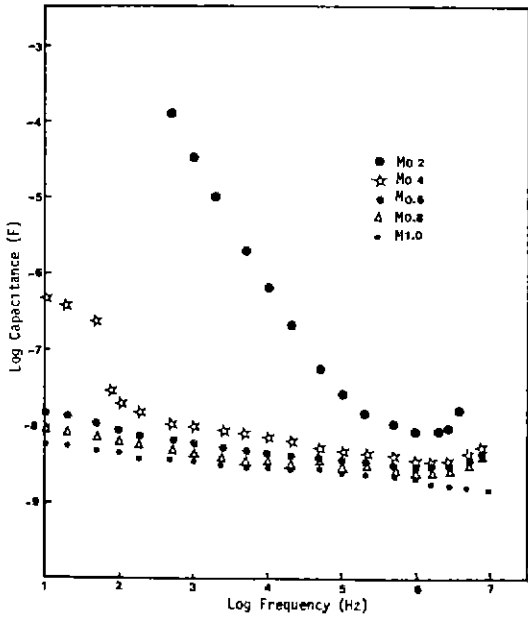


Fig. 6. Capacitances of MoO<sub>3</sub> doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics as a function of frequency.

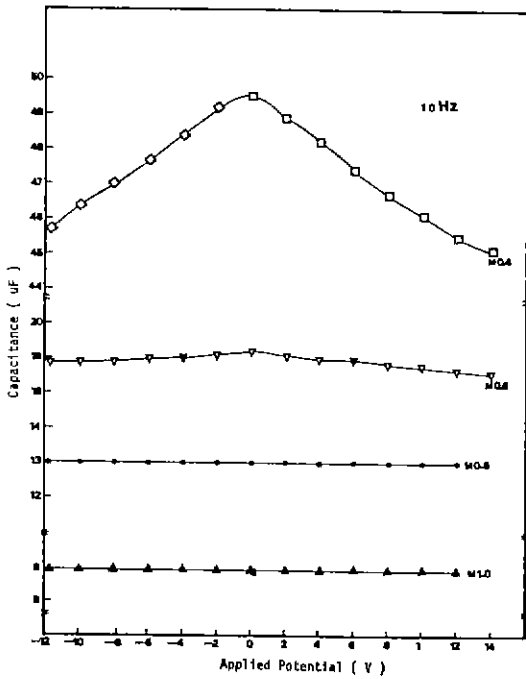


Fig. 7. Capacitance vs. applied potential for MoO<sub>3</sub> doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics at 10 Hz.

체에서 정전용량과 가해진 전압과의 관계를 나타낸 그림으로 MoO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 정전용량은 감소되며 전압에 따른 정전용량의 변화도 작아짐을 볼 수 있다.

MoO<sub>3</sub> 0.2 mol % 첨가된 시편에 대해 여러 주파수에서의 비저항의 온도의존성을 Fig. 8에 나타내었다.

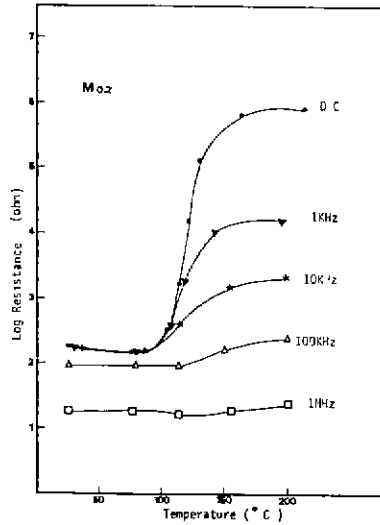


Fig. 8. Temperature dependence of resistance for various frequency.

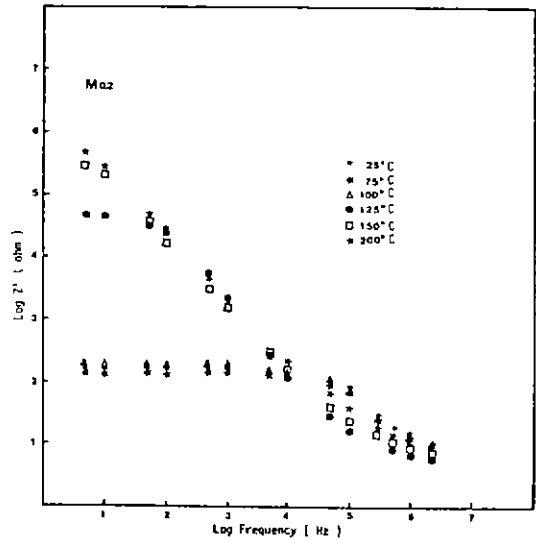


Fig. 9. Real part of impedances as a function of frequency in 0.2 mol % MoO<sub>3</sub> doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics.

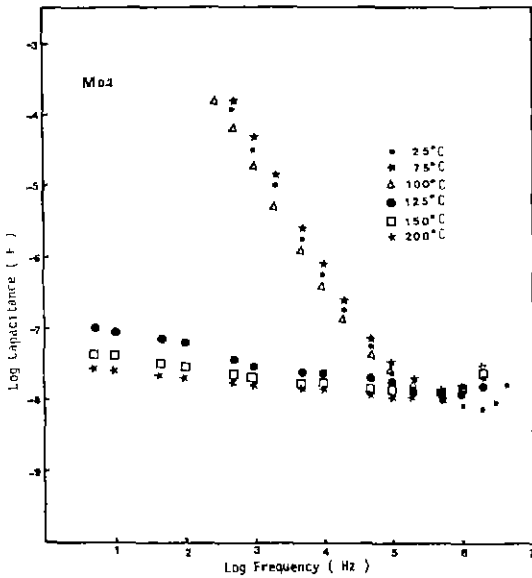


Fig. 10. Capacitances as a function of frequency in 0.2 mol % MoO<sub>3</sub> doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics.

주파수가 증가함에 따라 PTCR 효과는 급격히 감소하며 특히 1 MHz 에서는 결정립의 저항만이 존재하므로 상온저항이 낮아질 뿐만아니라 PTCR 효과도 나타나지 않고 있다.

MoO<sub>3</sub> 0.2 mol % 첨가된 시편에서 온도에 따른 임피던스의 실부분의 주파수의존성을 Fig. 9에 나타내었으며 식 (1) 및 (2)와 일치하는 경향을 보인다. BaTiO<sub>3</sub> 의 Curie 온도인 120°C 부근을 기점으로 큰 저항의 변화가 있음을 볼 수 있으며, 높은 주파수영역에서 저항의 변화도 작음을 알 수 있다.

Fig. 10은 MoO<sub>3</sub> 0.2 mol % 첨가된 시편에서 온도에 따른 정전용량의 주파수 의존성을 나타낸 그림으로 역시 120°C를 기점으로 높은 정전용량의 변화를 볼 수 있으며 주파수 의존성 또한 작아짐을 알 수 있다.

5. 고찰

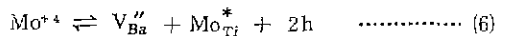
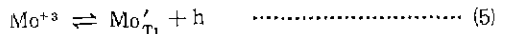
반도체 요업체에서 온도에 따른 비저항의 변화는

$$\rho = \rho_v e^{\phi_0/kT} \dots\dots\dots (3)$$

로 표시되며, 여기서  $\rho_v$ 는 결정립의 내부비저항이고  $\phi_0$ 는 입계면에서의 전위장벽으로 다음 식과 같이 정의된다.

$$\phi_0 = \frac{e^2 N_D r^2}{2 \epsilon_0 \epsilon} \dots\dots\dots (4)$$

여기서  $N_D$ 는 donor의 농도,  $r$ 는 전위장벽의 두께  $\epsilon_0$ 는 진공중의 유전상수 그리고  $\epsilon$ 는 입계면의 유전상수이다. 즉 첨가된 MoO<sub>3</sub>가 입계면에 존재함으로써 절연층을 형성하여 Fig. 4와 Fig. 5에서 보는 바와 같이 상온저항을 증가시키며 전위장벽의 두께를  $r'$ 로 성장시킴에 따라 식 (4)에 의해 전위장벽은 증가하고 식 (3)에 의거하여 저항의 활성화에너지는 증가함을 알 수 있다. 그리고 Fig. 5에서 식 (2)에 의해 고주파 영역은 결정립의 저항을 나타내며 첨가량의 증가에 따라 저항이 증가하는 것은 첨가된 Mo<sup>6+</sup>이온이 소결중에 환원되어 Mo<sup>4+</sup> 또는 Mo<sup>3+</sup>이온으로 Ti<sup>4+</sup>이온자리에 치환되어 들어감으로서 다음과 같은 결합반응식(defect equation)에 의해 hole을 생성하여 전자를 포획(trap)함으로서 나타나는 것으로 설명될 수 있다.



여기서  $Mo_{Ti}$ 는 Ti 자리에 치환된 Mo 이온이며  $V_{Ba}$ 는 Ba 공극을 나타낸다.

또한 입계면에서의 정전용량은

$$C = \epsilon_0 \epsilon A / 2r \dots\dots\dots (7)$$

으로 표시되며, A는 유전체의 면적으로 각 결정립의 표면적의 합으로 나타낼 수 있다. 따라서 Fig. 6에서 처럼 MoO<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 정전용량이 감소하는 것은 보상층의 유전상수( $\epsilon$ )의 감소에 의한 것이라기 보다는 절연층의 영향에 의해 전위장벽의 두께가 증가하기 때문으로 사려되며 이 경우 band bending은 완만하게 형성되어질 것으로 기대된다. barrier layer에서의 정전용량은 정방향 또는 역방향으로 가해지는 외부전압에 대해서 band bending은 낮아지게 되므로 감소하게 되지만 band bending이 이루어지지 않는 절연층인 경우에는 전압이 가해져도 정전용량의 변화는 일어나지 않게 된다.<sup>12)</sup> 즉 Fig. 7에서 첨가량이 증가함에 따라 전위장벽의 두께가 증가하여 정전용량은 감소하며 전압에 대한 정전용량의 변화도 소멸됨을 볼 수 있다.

Fig. 8과 Fig. 9에서 보는 바와같이 높은 주파수에서 저항의 변화가 없는 것은 식 (2)에 의거하여 입계면의 전위장벽이 소멸되기 때문이며 이러한 결과는 PTCR 현상이 입계면의 현상이라는 사실과 잘 일치함을 보여준다.

한편, BaTiO<sub>3</sub>와 같은 강유전체의 경우 Curie 온도가 상에서 유전상수는 다음과 같은 Curie-Weiss 법칙<sup>13)</sup>

에 따라 변화한다.

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c} \dots\dots\dots (8)$$

여기서 C는 상수이며  $T_c$ 는 Curie 온도이다. 즉, Curie 온도를 넘어서면서 식 (7)과 (8)에 의거하여 정전용량은 Fig. 10에서와 같이 급격히 감소하며 식 (3)과 (4)에 따라 전위장벽을 증가시킴으로서 저항은 증가하게 된다. 이러한 결과는 식 (1)과 (2)와도 매우 유사하여 전위장벽이 높아짐에 따라 보상층은 절연층으로 변화되어감을 알 수 있다. Nemoto 등<sup>20)</sup>은 하나의 입계면에서 전류-전압특성실험을 통하여 Curie 온도 이하에서는 ohm의 법칙을 따르지만 Curie 온도 이상에서는 전압의 제곱에 비례하는 SCLC (space-charge-limited current)의 특성을 나타낸다고 보고하였다. 따라서, Curie 온도 이하에서는 보상층에 의한 접합이며, Curie 온도 이상에서는 절연층에 의한 접합이 입계면에서 이루어 진다고 말할 수 있다.

**6. 결 론**

1. 반도체 세라믹스에서 절연층은 입계면의 보상층에 영향을 미쳐 전위장벽을 증가시킨다.
2. MoO<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 절연층을 형성하여 저항은 증가하며, 정전용량과 PTCR 효과는 감소하고 주파수 의존성은 작아진다.
3. 주파수가 증가함에 따라 입계면에 형성된 전위장벽이 소멸되어 저항은 낮아지며 PTCR 효과도 감소한다.

**References**

1. P.W. Haayman, R.W. Dam and H.A. Klasens, "Method of Preparation of Semiconducting Materials", German Patent 929, 350, June 23, 1955.
2. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate", *J. Am Ceram. Soc.*, **47** (10), 4848 (1964).
3. W. Heywang, "Barium Titanat als Sperrschichtableiter", *Solid State Electron.*, **3**, 51 (1961).
4. G.H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate" *Solid State Electron.*, **7**, 895 (1964).

5. C.V. Lewis, C.R.A. Catlow and R.E.W. Classelton, "PTCR Effect in BaTiO<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10), 555 (1985).
6. J. Daniel and K.H. Hardtl, "Electrical Conductivity at High Temperature of Donor-Doped Barium Titanate Ceramics", *Philips Res. Rep.*, **31**(6), 487 (1976).
7. G. Koschek and E. Kubalek, "Grain Boundary Characteristics and Their Influence on the Electrical Resistance of Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(11), 582 (1985).
8. W.T. Peria, W.R. Bratschun and R.D. Fenity, "Possible Explanation of Positive Temperature Coefficient in Resistivity of Semiconducting Ferroelectrics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(5), 219 (1961).
9. O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanate", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**(9), 1159 (1959).
10. E. Andrich and K.H. Hardtl, "Investigations on BaTiO<sub>3</sub> Semiconductor", *Philips Tech. Rev.*, **26**(1/5/6), 119(1965).
11. K.H. Yoon, K.Y. Oh and S.O. Yoon, "Influence of Synthesis Methods on the PTCR Effect in Semiconductive BaTiO<sub>3</sub>", *Mat. Res. Bull.*, **21**, 1429 (1986).
12. T. Matsuoka, Y. Matsuo, H. Sasaki and S. Hayakawa, "PTCR Behavior of BaTiO<sub>3</sub> with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MnO<sub>2</sub> Additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2), 108 (1972).
13. W. Heywang, "Semiconducting Barium Titanate", *J. Mat. Sci.*, **6**, 1214 (1971).
14. K. Maeda, T. Miyoshi, Y. Takeda, K. Nakamura, S. Ogihara and M. Ura, *Advances in Ceramics*, Vol. 7, p. 260, The American Ceramic Society, Columbus, OH, (1984).
15. F. Pearlstein, "Electroless Nickel Deposition", *Metal Finishing*, **53**, 59 (1955).
16. H.M. Landis, "Electrodes for Ceramic Barium Titanate Type Semiconductors", *J. Appl. Phys.*, **36**, 2000 (1965).

17. D.R. Turner and H.A. Sauer, "Ohmic Contacts to Semiconducting Ceramics", *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 250 (1960).
18. K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, "Capacitance vs Voltage Characteristics of ZnO Varistors", *J. Appl. Phys.*, **50** (6), 4475 (1979).
19. R.V. Hippel, *Dielectrics and Waves*, p. 179, The M.I.T. Press, Massachusetts, (1954).
20. H. Nemoto and I. Oda, "Direct Examinations of PTC Action of Single Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(7-8), 398 (1980).