

(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>계 PTCR세라믹스의 전류전압특성

김명철,\*허수형,\*박순자

군산대학교 재료공학과, 서울대학교 무기재료공학과\*

Voltage-Current Properties in (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-based PTCR ceramics

Myung Chul Kim,\*S.H. Huh,\*Soon Ja Park

## 1. 서론

BaTiO<sub>3</sub>에 대하여 Ba위치에 La 혹은 Y을, Ti 위치에 Sb 등의 원소를 첨가하면 상온에서 반도체의 특성을 나타내고, 그 저항율은 온도증가에 따라 증가하는 정저항온도계수(PTCR)의 특성이 나타나는 데, 이같은 PTCR 세라믹스에 Sr를 첨가하게되면 BaTiO<sub>3</sub>의 큐리온도인  $T_c=120^{\circ}\text{C}$ 가 낮은 온도영역으로 전이하게되며 이와같은 역할을 하는 첨가원소를 Shifter라 한다. PTC 서미스터를 사용하는 데 필요한 기본특성은 (1)저항온도 특성 (2) 정특성(전압전류 특성) (3) 동특성(전류시간특성) 등으로 요약된다. 여기서 전류전압 특성은 발열체에 이용되고 전류시간특성은 컬러 TV의 소자(degaussing)용 소자로 이용된다. (2) 및 (3)의 정특성과 동특성에는 상온영역에서의 저항 및 전이온도  $T_c$ 가 중요한 설계인자가 된다. 본 연구에서는 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>계 PTCR 세라믹스에 대한 전류-전압특성과 전류-시간 특성에 대해 ICTS법에 의해 구한 트랩준위의 관점에서 고찰해 보고자 한다.

## 2. 실험

상용의 BaTiO<sub>3</sub> 분말에 반도체화 원소로서 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 mol%, 액상생성원소로서 과량의 TiO<sub>2</sub> 0.2 mol%, 소결조제로 SiO<sub>2</sub> 0.4 mol%, 그리고 PTC 효과를 증진시키기 위해 0.04 mol%의 MnO<sub>2</sub>를 첨가하였고, 여기에  $T_c$  시프터로서 0.15 mol%의 Sr를 첨가한 후 에탄올 미디어 중에서 지르코니아 볼을 사용하여 24 시간동안 볼밀시켰다. 3/4" 몰드를 이용하여 성형한 후 1390 °C 공기 중에서 1시간 소결한 후 냉각속도를 100 °C/hr 및 40 °C/hr 로 조절하여 상온저항을 조절하였다. 전류 및 저항 특성의 측정을 위해 두께 2.5mm의 원형시편을 사용하였고, ICTS 측정을 위해서는 두께 0.5mm의 시편을 사용하였다. 전극으로는 직경 1.25mm의 시편 양 쪽에 (Ag-In)-Ag 전극을 입혔다. ICTS 측정에는 HP 4192A 임피던스 어널라이저 및 개인용 컴퓨터를 이용하였다.

## 3. 결과 및 토론

0.15 mol%의 Sr를 첨가함에 따라 45°C에  $T_c$ 를 갖는 저항온도특성이 나타났고 공기 중 냉각속도의 제어에 따라 상온저항이 24 Ω/cm 및 1.16 kΩ/cm인 시료를 얻을 수 있었다. 상온저항 24 Ω/cm인 시편에 대해 전류전압특성을 그림 1에 보여주고 있으며 상온저항 1.16 kΩ/cm 인 시편에 대한 ICTS 스펙트럼을 그림 2에 보여주고 있다. 그림 1에서 전압의 증가에 따라 정상전류치가 감소하는 현상을 보여주고 있다. 그림 2에서 본 고저항시료는 -50 °C 에서 40 °C의 측정온도범위에서 입계트랩에 의한 트랩준위의 특성을 보여 주고 있다. 그림 2의 S(t) 스펙트럼의 온도의존성으로부터  $\ln(\tau T^2)$ 과  $1/T$ 의 아레니우스 관계도를 유도할 수 있으며 이로부터 본 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 샘플에 대

해  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  부터  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  범위에서  $-0.27\text{ eV}$ ,  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  부터  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서  $-0.70\text{ eV}$ 의 트랩준위를 검출하였다. 이는 기존에 Hahn<sup>1)</sup> 등에 의해  $\text{BaTiO}_3$  계 PTCR세라믹스에 대해 구한 트랩 에너지와 비교하여  $-0.27\text{ eV}$ 의 경우 Mn에 의한 입계계면트랩으로 보여지며,  $-0.71\text{ eV}$ 의 트랩준위는 Sr의 치환에 의해 생성된 입계준위(grain boundary interface trap)로서 주목된다.

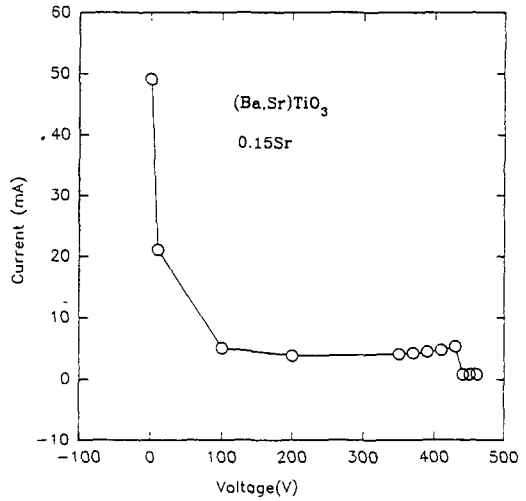


Fig.1 Current- Voltage relation in  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  PTCR ceramics.

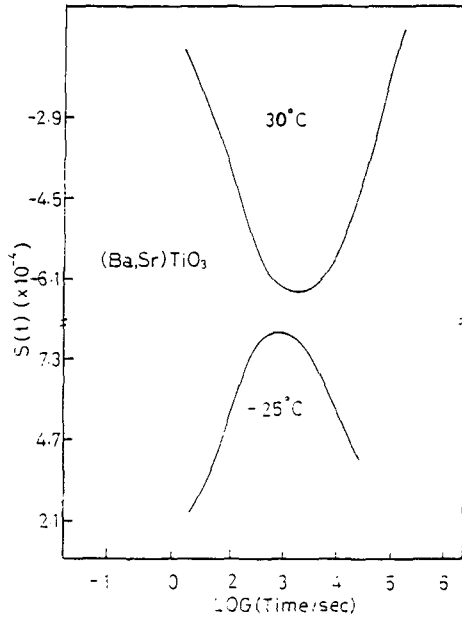


Fig.2 ICTS signal  $S(t)$  Spectra in  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  ceramics at  $-50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

1) E.H.Hahn, "등온용량과도분광법을 이용한 Mn 이 첨가된 PTC 소자의 계면 포획 준위검출", 서울대학교 박사학위논문 1992년