$BaTiO_3$ 세라믹스의 PTC특성에 미치는 La_2O_3의 영향

김형권* 육재호* 박강식** 정순용*** 김진식**** 이덕출*
* 인하대학교 전기공학과 ** 충남전문대학 전기과 *** 부산전문대학 전기과 **** 국방과학연구소

The Effects of La_2O_3 on PTC characteristics of $BaTiO_3$ Ceramics

H. K. Kim* J. H. Yuk* K. S. Park** S. Y. Jung*** J. s. Kim**** D. C. Lee*
* Dept. of Electrical Eng. Inha Univ. ** Dept. of Electrical Eng. Chungnam Junior Col.
*** Dept. of Electrical Eng. Pusan Junior Col. **** ADD

ABSTRACT

$(Ba_{1-x}La_x)TiO3$, x = 0 ~ 0.005 specimens were fabricated by solid stste reaction method, and their PTC characteristics were examined. The grain growth is inhibited by La substitution, and it is confirmed that the specimens are crystallized at 900℃ from DTA analysis. The 0.003mol La substituded specimens show lowest resistivity and best PTC effects. Furthermore, the electrode sintered-specimens exhibite better PTC effects than no sintered-specimens.

1. 서 론

써미스터의 종류에는 온도의 증가에 따라 전기저항이 감소하는 특성을 갖는 NTC(Negative Temperature coefficient) 써미스터, 전기저항이 증가하는 특성을 갖는 PTC(Positive Temperature coefficient) 써미스터, 그리고 전기저항이 급격히 감소하는 특성을 갖는 CTR(Critical Temperature Resistor)등이 있다. 이중에서 PTC써미스터에는 반도성 $BaTiO_3$가 가장 많이 이용되는데 이것은 1955년 Haayman[1]에 의해 처음 보고된 이후 이 현상을 응용한 온도계측용 소자, 정온발열체, 전류제한 소자등 널리 이용되고있다.[2]

$BaTiO_3$는 상온에서 10^{10} ~ $10^{12}\Omega\cdot cm$정도의 값을 갖는 절연체로서, Ba^{2+}자리에 La^{3+}, Sn^{3+}, Sm^{3+}등이나 Ti^{4+}자리에 Nb^{5+}, Ta^{5+}등의 이온을 미량 치환시키는 원자가 제어원리에 의한 방법으로 반도체화 되며 환원분위기에서 강제 환원 시키는 것에 의해서도 반도체화가 가능하다. 또한 Ba자리에 Sr이나 Pb를 치환하면 비저항이 급격히 증가하는(Curie 온도) 온도를 저온 혹은 고온으로 이동시킬 수 있다.[3]

$BaTiO_3$는 상온에서 Curie온도까지는 정방정구조를 갖고 dipole를 형성하고 있어 유전율이 증가하지만 Curie온도 이상에서는 입방정구조로 전이되어 유전특성이 큐리 - 바이스 법칙에 맞게 지수함수적으로 감소하여 유전특성을 잃게 된다. PTC효과는 이러한 격자구조의 전이에서 발생하는 것으로 Hywang[4], Jonker[5]등의 이론이 받아들여 지고 있다.

본 연구는 PTC써미스터 소자개발을 위한 기초연구로 $BaTiO_3$의 Ba자리에 La를 치환시켜 상온 저저항화의 최적 치환량을 찾고자 하였다.

2. 실험 및 측정

각 시료 $BaCO_3$, TiO_2, La_2O_3를 조성식 $(Ba_{1-x}La_x)TiO_3$, x=0, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005에 따라 평량한 후 에틸알콜을 분산매로 하여 24시간 볼밀링을 행하였다. 혼합분쇄된 시료를 충분히 건조시켜 1000℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 에틸알콜을 분산매로 하여 다시 12시간 습식볼밀링을 행하여 분쇄하였다. 건조된 분말을 Sieve #170을 통해 입도를 균일하게 한 후 원통형 금형에 넣고 $1ton/cm^2$의 압력을 가해 성형하였다. 성형된 시료를 소결한 후 Diamond Saw를 사용하여 두께 0.6mm로 잘랐다. 일정 두께로 자른 시편의 양면을 3×10^{-5}torr의 진공중에서 Al를 열증착하여 전극을 형성하였다. 증착된 전극은 시편과의 접촉을 양호하게 하기위해 400℃에서 30분간 열처리 하였다. 저항률의 측정은 Electrometer(TR8651)를 사용하여 2단자법으로 행하였다. 시편의 제조 공정도는 그림 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1 시편의 미세구조

$BaTiO_3$ 시편과 $(Ba_{0.997}La_{0.003})TiO_3$시편의 SEM을 통한 미세구조를 그림2에 나타냈다. 그림에서 La가 치환되지 않은 시편 보다 La가 치환된 시편의 입경이 급격

히 감소함을 알 수 있다. 이는 La함량이 증가할수록 양이온의 확산이 감소하여 입경이 작아지는 것으로 생각된다.

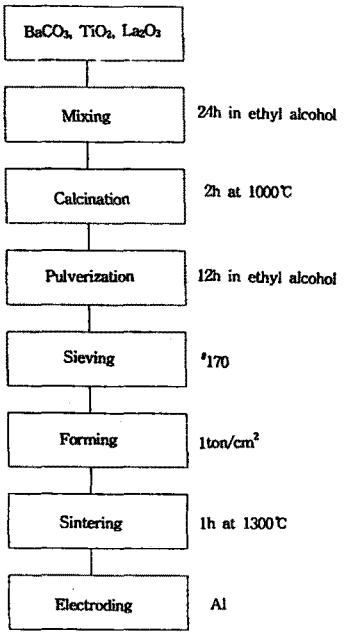
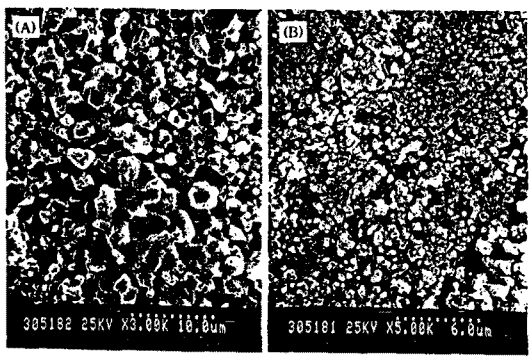


그림 1 (Ba, La)TiO_3 시편의 제조공정도
Fig. 1 Process flow of (Ba, La)TiO_3 Specimen



(A)0.000mol (B)0.003mol

그림 2 La치환량에 따른 시편의 미세구조
Fig. 2 Micro structures of specimen as function of La

3-2 DTA 분석

$BaTiO_3$의 DTA에 대한 결과를 그림3에 나타냈다. 800℃부근에서의 흡열반응은 CO_2의 발생에 기인하는 것이고 900℃이상에서 결정화가 이루어지는 것으로 생각된다. 이에 따라 문헌[6]과 비교하여 하소온도를 1000℃로 하여 실험을 행하였다.

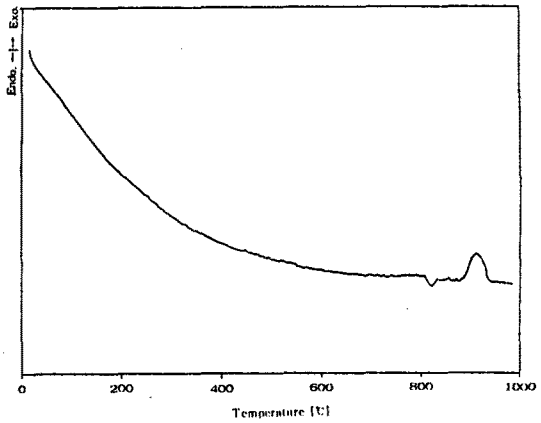


그림 3 $BaTiO_3$의 DTA곡선
Fig. 3 DTA Curves of $BaTiO_3$

3-3 $(Ba_{1-x}La_x)TiO_3$의 조성비에 따른 PTC특성

La치환량에 따른 전극소결한 시편의 온도에 대한 저항률의 변화를 그림4에 나타내었다. 이때의 인가전압은 직류전압 5[V]로 하였다. La의 치환량이 증가하면서 상온비저항이 낮아져 0.003mol에서 2.86×10^5[Ωcm]으로 가장 낮아졌으며 상온저항이 0.004mol에서는 5.88×10^5[Ωcm], 0.005mol은 8.47×10^5[Ωcm]으로 높아졌다. 또한 PTC효과도 치환량이 증가하면서 커지다가 0.003mol에서 5.4×10^5으로 가장컸으며 0.004mol부터는 작아졌다.

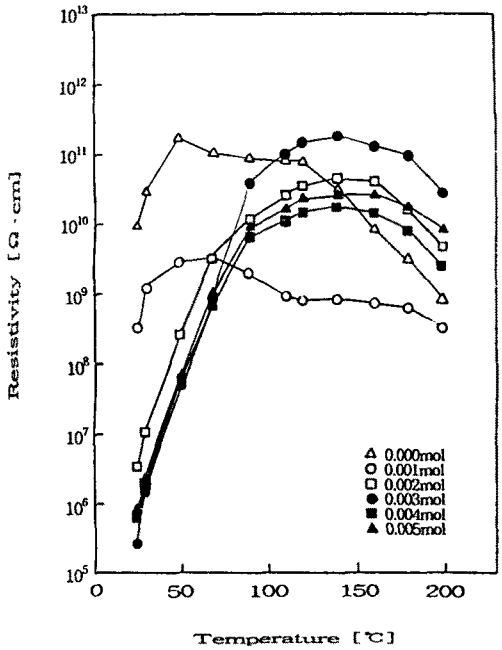


그림 4 La치환량에 따른 저항-온도 특성 (전극 소결후)
Fig. 4 Resistivity - Temperature characteristics of as a function of La (after electrod sintering)

Ba^{2+}에 이온반경이 비슷하고 원자가가 큰 이온으로 치환하면 전기적으로 중성을 유지하기 위해 아래 defect equation과 같이 전이원소인 TiO_2가 $Ti^{3+} \rightleftarrows Ti^{4+}$로 전자교환이 이루워져 n-Type의 반도체가 되어 상온에서 저항이 낮아지게 된다.[7]

$$Ba^{2+}\ Ti^{4+}\ O^{2-} + xLa^{3+} \rightarrow Ba^{2+}_{1-x}\ La^{3+}_{x}\ Ti^{4+}_{1-x}\ (Ti^{4+} \cdot e^{-})_{x}\ O_3^{2-}$$

또한 0.003mol이상의 치환에서 저항률이 작아지는 이유는 La의 치환량이 많아져 Ti 공공이 생성되어 acccpter trap역활을 해서 Ti^{3+}를 감소시키기 때문이라고 생각된다.

La치환량에 따른 전극소결을 하지 않은 시편의 온도에 대한 저항률을 그림5에 나타내었다. 이때의 인가전압은 직류전압 5[V]로 하였다. 전극소결하지 않은 시편은 0.003mol에서 상온비저항이 1.13×10^7[Ωcm]이였고 PTC효과의 크기는 5.57×10^2정도의 크기를 보였다. 전극소결하지 않은 시편은 전극소결한 시편보다 상온비저항이 높고 PTC효과는 작았다. 이는 시편과 전극간의 양호한 접촉이 잘 이루어지지 않았기 때문인것으로 생각된다.

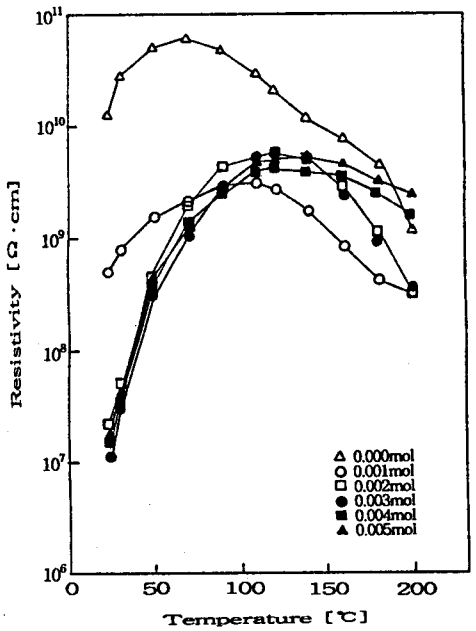


그림 5 La치환량에 따른 저항-온도 특성 (전극 소결전)
Fig. 5 Resistivity - Temperature characteristics of as a function of La (before electrod sintering)

4. 결론

본 연구는 고상반응법을 이용하여 $(Ba_{1-x}La_x)TiO_3$ (x=0, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005)로 조성비를 변화시키면서 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SEM의 결과로부터 $BaTiO_3$시편에 La을 치환 됨에따라 grain성장 억제 현상이 나타났다.

2) DTA분석 결과로 부터 820℃부근에서 CO_2가 발생하였으며 900℃부근에서 결정화가 이루어졌다.

3) La의 치환량이 0.003mol일때 상온비저항이 2.86×10^5[Ωcm]정도로 가장 낮았고 PTC효과도 0.003mol일때 5.4×10^5정도로 가장 좋아 0.003mol이 최적 치환량임을 알았다.

4) 전극소결한 시편과 전극소결하지 않은 시편의 저항률 측정에서 전극소결한 시편이 PTC효과도 컸고 상온비저항도 큰 차이를 보여 전극소결을 하여 시편과 전극간의 양호한 접촉이 이루어지게 하여야 함을 알았다.

Reference

1. P. W. Haayman, R. W. Dan and H. A. Klasen, "Method of Preparation of Semiconducting Materials", German Pat. 929,350 (1955)
2. 石川 一夫, 松本 哲雄, "最近の PTC セラミクス 特輯 : PTCサーミスタの 應用と 展望", エレクトロニク セラミクス, pp.5~14, 1988年 5月號.
3. A. Amin and M. B. Holmes, " Pressure and Temperature Dependancies of the Direct-Current Resistance of Semiconducting (Ba,Sr)TiO3 and (Ba,Pb)TiO3", J. Am. Ceram. Soc., 71(12), pp.482~483 (1988)
4. W.Heywang, H.Thomann, "Electronic Ceramics", Elsevier Appl. Sci., pp.29~47 (1991)
5. G.H.Jonker, "Some Aspect of Semiconducting Barium Titanate", Solid State Electron, 7 pp.895~903 (1964)
6. 이경희 역, 세라믹 유전체공학,(1991)
7. 脇野 喜久男, 藤川永生 "チタバリ系 半導體" pp.19~26