

졸-겔 코팅된 분말을 이용한 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 제조 및 특성 평가
 Characterization of Semiconducting BaTiO₃ Ceramics
 Synthesized from Sol-Gel Surface-Coated Powders

박명범, 김정돈*, 조남희

안하대학교 재료공학부, *한국과학기술연구원 세라믹스연구부

1. 서론

다결정 세라믹스 소자의 특성은 소결체 내의 입계 존재와 이들의 독특한 전기적 특성에 크게 의존한다.[1-2] 일반적인 세라믹스 공정에 의해서 제조된 다결정 세라믹스 재료는 공정조건에 따라서 입계 뿐만 아니라 입자, 입자상태 등을 포함하는 미세구조와 전기적 특성이 더불어 변화한다. 최근에 분말 코팅 기법으로 소결체 내의 입계를 제어하는 실험적인 접근이 시도되고 있으며, 이러한 접근에서 입계제어 기법의 확립과 세라믹스 내의 제어된 입계와 전기적 특성과의 상관관계의 이해는 매우 필요하다.

2. 실험 방법

BaTiO₃ 소결체를 1400°C에서 4시간 동안 질소-수소분위기에서 제조한 후, 이들 소결체를 기계적으로 분쇄하였다. 분쇄된 분말을 체질과 침전법을 이용하여 크기별로 분리하였다. 분리된 분말을 Mn(OOC₂H₃)₂ · 4H₂O와 C₂H₅OH을 출발물질로하여 제조된 졸용액에 의해 코팅하였다. 이들 코팅된 분말을 가압소결하여 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스를 제조하였다. 분말의 크기와 소결체의 입도 분포를 측정하기 위하여 PCS와 SEM을 이용하였다. 제조된 겔 분말의 탈수거동, 유기물 분해 및 결정화를 파악하기 위하여 DTA와 XRD를 이용하였다. 코팅층과 소결체의 입계 구조와 화학적 특성을 파악하기 위하여 SEM, TEM, AES 그리고 XPS를 이용하였다. 소결체의 전기적 특성을 전위계와 임피던스분석기를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

가압소결과정에서 제조된 세라믹 입자의 크기분포는 원료 분말의 평균 크기와 거의 일치하여, 세라믹스의 입자분포를 잘 제어할 수 있었다. 코팅시 비정질이던 막은 코팅후 550°C에서 열처리함에 따라 결정화되었다. 코팅된 MnO_x는 균일하게 입계 및 입계주위에 국부적으로 존재하였으며, 열처리과정에서 입내로 확산되어, 특히 Mn이 Ti와 치환 확산되는 것으로 여겨진다. 입계에 국부적으로 존재하는 Mn은 상온에서 Mn²⁺, Mn³⁺으로 공존하여 입계의 전위 장벽을 형성한다. 전이온도 이상에서 Mn³⁺은 Mn²⁺로 변하며, 이와 같은 Mn 산화상태의 변화는 입계전위장벽의 증가의 한 요인으로 여겨진다.[3] 전이온도 부근에서 Mn 원소의 산화 상태 변화에 의하여 다른 3d 원소(Co, Cu 등)가 첨가된 BaTiO₃ 보다 우수한 PTCR 효과가 나타나는 것으로 여겨진다.

참고문헌

1. B. M. Kulwicki, J. Phys. Chem. Solids, **45**, 484 (1964).
2. W. Heywang, J. Am. Ceram. Soc., **47**, 484 (1964).
3. T. Miki and A. Fujimoto, J. Appl. Phys., **83**, 1592 (1998).