

Sm이 첨가된 티탄산바륨의 PTCR 특성에 대한 환원-재산화의 영향

전명표, 명성재, 한익현
 요업(세라믹)기술원

Effect of Reduction-Reoxidation Firing on PTCR Properties of Sm-doped Barium Titanate Ceramics

Myoung-pyo Chun, Seong-jae Myoung, Ik-hyun Han
 Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET)

Abstract : The effect of reduction and re-oxidation firing on the PTCR properties of Sm-doped Barium Titanate ceramics was investigated for the application of multilayered PTC thermistor. The lattice parameter a, c decreases monotonically with increasing oxygen concentration in the reoxidation atmosphere, which seems to be related with the electrostatic Coulomb interaction between oxygen vacancy and nearest other atoms. With increasing oxygen concentration, the resistivity at room temperature and the magnitude of resistivity jump as a function of temperature increased in the region of oxygen concentration of 0 ~ 10%. However, the resistivity at room temperature and the magnitude of resistivity jump is nearly constant and saturated in the region of oxygen concentration of 10 ~ 20%. These phenomena is considered to be related with the variation of oxygen and barium-vacancy concentration near the grain boundary.

Key Words : PTC, 재산화, 비저항, Jump 특성, 산소농도

1. 서론

티탄산바륨 ($BaTiO_3$)는 중요한 강유전체 재료중의 하나이며, 유전특성이 우수할 뿐만 아니라 PTCR (Positive Temperature Characteristics of Resistivity) [1,2]도 우수하여 전자산업에서 널리 사용되어져 왔다. PTCR 세라믹스는 Curie 온도(T_c) 근처에서 비저항의 갑작스런 증가가 발생하는 현상으로 응용분야로는 온도검지기, 자체제어 발열장치, 과전압전류 제어기 등이 있다[3,4].

큐리온도 근처에서 비저항의 갑작스런 Jump는 Heywang [5]과 Jonker [6]에 의하여 가장 잘 설명된다. 이들의 주장은 큐리온도 근처에서 높은 비저항을 일으키는 입계의 표면 Acceptor 준위에 의한 전위장벽에 의하여 비저항의 Jump가 발생한다고 설명하고 있다. 또한, 큐리온도 이하에서 재료의 비저항 감소는 강유전체 분역내의 자발분극에 의한 표면준위의 보상에 의하여 발생된다고 설명하고 있다. 상온비저항의 감소와 PTCR의 Jump특성 향상은 응용을 위하여 꼭 필요한 물성이다. 상온비저항을 낮추기 위해서는 티탄산바륨의 A-site의 Ba^{+2} 이온자리에 3가의 희토류 이온 Sm^{+3} 등을 도핑함으로써 N-type 반도체를 형성하며[7], 큐리온도 근처에서 비저항의 Jump특성을 향상하기 위해서는 B-site의 Ti^{+4} 대신에 Acceptor로 작용할 3가의 전이금속을 도핑함으로써 PTCR 특성을 개선한다[8]. 최근 전자기기의 소형화와 함께 적층 PTC를 개발하기 위하여 환원소성에 대하여 보고되고 있다[9-10].

본연구에서는 ($Ba_{0.997}Sm_{0.003}$) TiO_3 주조성과 $MnCO_3$ 등의 부조성으로 구성된 시료의 환원소성 및 재산화 조건에 따른 결정구조의 변화, 미세구조 및 밀도 등의 소결특성에 대하여 고찰하고, 상온저항 및 온도에 따른 비저항의

Jump특성을 조사하여 환원소성시 PTCR 특성에 대한 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험

본실험의 시료들은 ($Ba_{0.997}Sm_{0.003}$) TiO_3 주조성과 $MnCO_3$ 등의 부조성으로 구성된다. 출발원료는 $BaCO_3$ (99%, ACR), TiO_2 (99.5%, 고순도화학), Sm_2O_3 (99.9%, Aldrich) 및 $MnCO_3$ 등이 사용되었다. 시편제조공정은 다음과 같다. $BaTiO_3$ 제조용의 $BaCO_3$ 와 TiO_2 의 혼합분말의 제조를 위하여 $BaCO_3$ 와 TiO_2 를 정확히 칭량한 후 95%의 에탄올 용액이 담긴 폴리에틸렌 통에 넣고, 지르코니아 볼을 사용하여 충분히 혼합, 건조하여 혼합분말을 제조한다. $BaCO_3$ 와 TiO_2 혼합분말을 1150℃로 2시간 하소함으로써 $BaTiO_3$ 분말을 합성한다. 합성된 $BaTiO_3$ 분말에 Sm_2O_3 , $MnCO_3$ 등의 첨가제를 혼합하여 시료분말이 만들어진다. 디스크형의 성형체는 다음과 같은 공정을 통하여 제조된다. $BaTiO_3$ 및 Sm_2O_3 , $MnCO_3$ 등의 첨가제가 혼합된 분말에 PVA를 중량비 10% 첨가하여 혼합한 후, 200 mesh 체로 조립화 하고, 1000kgf/cm²의 압력으로 직경 8.5mm의 성형시편을 제조하였다.

그 후 바인더 제거, 환원소성 및 재산화를 환원분위기 소성로에서 실시하였다. 환원분위기는 질소가스를 운반가스로 하고, 수소가스를 환원가스로 사용하였다. 바인더 제거를 위하여 성형체를 2℃/min의 속도로 600℃까지 승온한 후 2시간 유지하여 Binder를 제거하고, 소결온도 1200℃에서 2시간 동안 10^{10} ~ 10^{12} 의 산소분압으로 환원 소성하였다. 그 후, 재산화온도인 800℃까지 10℃/min의 냉각속도로 냉각시킨 후 2시간 동안 산소농도를 0%, 10%,

20%의 3가지 재산화 조건으로 재산화하고, 4°C/min의 속도로 상온까지 냉각하였다. 시편의 공기중 소결은 분위기 소결로가 아닌 일반로에서 실시하였다.

소결시편의 상분석을 위하여 XRD를 실시하였으며, 소결밀도 및 전기적인 특성을 평가하기 위해 시편 양면을 SiC연마지(#2000)과 Diamond paste(1µm)로 연마한 후, 초음파로 세척하였다. 연마된 시편은 아르키메데스법으로 소결밀도 및 기공율을 측정하였고, 전기적 특성의 측정을 위하여 시편의 양면에 Ohmic contact이 가능한 In-Ga 전극을 도포하여, Digital Multimeter (Agilent 34970A)를 사용하여 상온저항 및 온도변화에 따른 비저항특성을 측정하였다. 또한, 미세구조를 관찰하기 위하여 연마된 시편을 1080°C 온도에서 thermal etching하여 주사전자현미경(SEM)으로 결정립을 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

본연구에서 분석에 사용된 시료는 $(\text{Ba}_{0.997}\text{Sm}_{0.003})\text{TiO}_3$ 주조성에 미량의 MnCO_3 등의 부조성으로 구성된다. 그림 1은 재산화시 산소농도 변화에 따른 XRD 패턴을 보여준다. 산소농도에 관계없이 BaTiO_3 와 동일한 페로스카이트 구조를 나타내며, 2차상의 형성은 관찰되지 않는다.

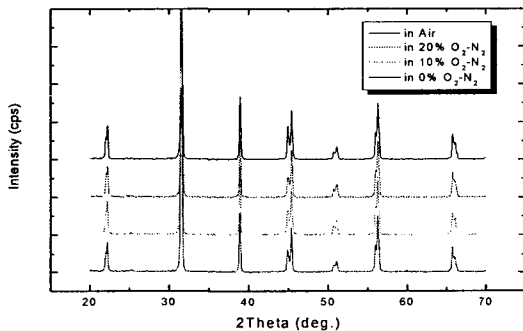


그림 1. 재산화시 산소농도 변화에 따른 XRD 패턴

그림 2는 재산화시 산소농도에 따른 격자상수 $a=b$, c 와 격자비방성(c/a)의 변화를 보여준다. 격자상수는 (002)와 (200)의 회절선을 이용하여 계산되었으며, 산소농도가 증가함에 따라 격자상수 a , c 는 감소함을 보이며, 격자의 이방성도 감소함을 보인다.

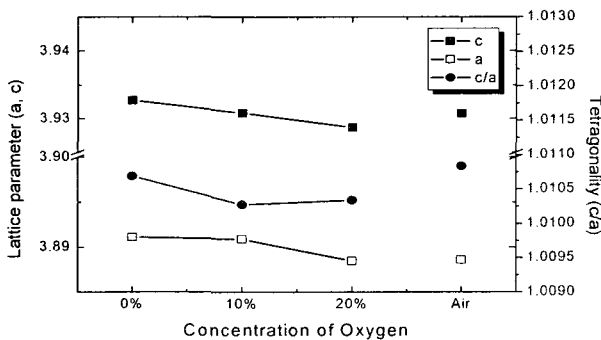


그림 2. 재산화 농도에 따른 격자상수 및 격자 이방성 재산화시 산소농도가 증가함에 따라 격자상수의 감소는 산소공공과 관련된 정전기적 쿨롱 포텐셜변화에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, 환원소성시 형성된 양전자를 띤 산소공공에 의하여 형성된 정전기적 쿨롱 작용으로 격자는 팽창하였으나, 재산화시 산소농도가 증가함에 따라 산소공공은 줄어들고, 따라서 정전기적 쿨롱 작용에 의하여 팽창되었던 Ba 및 Ti 이온들이 수축하면서 격자상수는 감소하는 것으로 사료된다[11].

그림 3은 재산화시 산소농도에 따른 소결밀도의 변화를 보여준다. 재산화시 산소농도를 증가하여도 소결밀도는 거의 변화하지 않으나, 대기중 소성시에는 소결밀도가 크게 증가함을 보여준다.

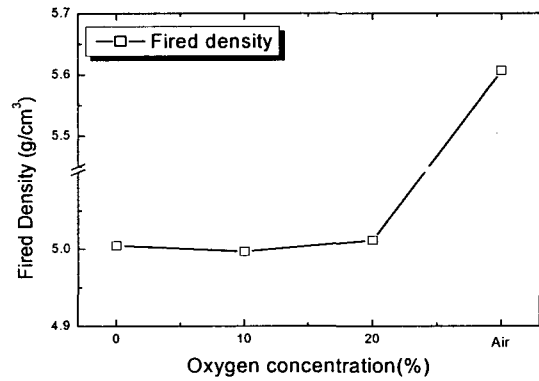


그림 3. 재산화시 산소농도에 따른 소결밀도 변화

그림 4는 재산화시 산소농도에 따른 미세조직의 변화를 보여준다. 산소농도가 증가함에 따라 평균 결정립 크기 및 결정립 크기분포는 감소되나, 소결조직의 기공율은 거의 변화되지 않는 것으로 관찰된다. 한편, 공기중에서 소성된 시편의 경우에 있어서는 비교적 치밀한 소결조직이 보이며, 그림 3의 소결밀도의 결과와 잘 일치한다. 산소농도가 0%이고, N_2 분위기에서 재산화된 시편의 경우 2~13µm의 가장 넓은 결정립 크기 분포 및 5µm 정도의 평균 결정립 크기를 보였다.

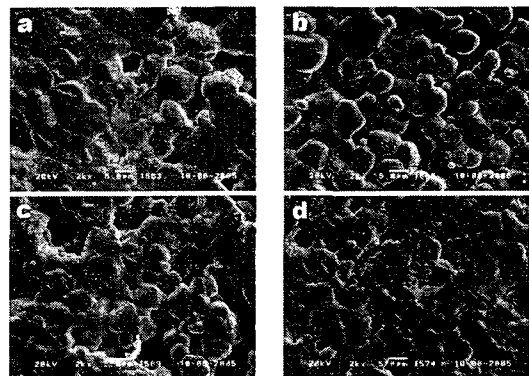


그림 3. 재산화시 산소농도에 따른 미세조직의 변화 : (a)

0% O₂, N₂, (b) 10% O₂, N₂, (c) 20% O₂, N₂, (d) Air

환원소성시 형성된 산소공공을 통한 원자들의 확산에 의하여 결정립이 성장한다면, 산소농도가 증가할수록 결정립계의 산소공공은 감소할 것이므로 원자들의 확산속도는 느려지고, 결정립 크기는 낮은 산소농도 조건에 비하여 줄어 들 것이다.

그림 4는 재산화시 산소농도에 따른 비저항의 변화를 보여준다. 산소농도가 증가할수록 온도에 따른 비저항곡선의 Jump특성은 향상되며, 상온비저항은 증가하는 경향을 보여준다. 이러한 현상은 산소농도에 따른 결정립계와 결정립내의 산소공공 및 Ba공공의 함량을 고찰함으로써 이해할 수 있을 것이다. 즉, 산소농도가 감소할수록 결정립계에서의 산소공공 및 Ba 공공의 양은 증가할 것이므로 상온비저항은 감소할 것이다. 한편, 온도에 따른 비저항곡선에서 Jump특성은 반도체를 갖는 결정립내외 절연성을 갖는 결정립계에 의하여 나타난다고 보고되고 있다[12]. 따라서, 산소농도의 감소에 따른 결정립계의 절연성 감소가 Jump 특성의 저하를 일으키는 것으로 사료된다.

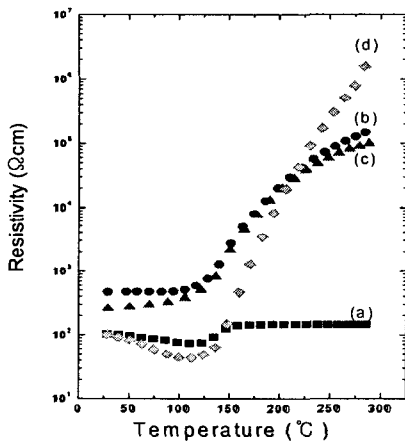


그림 4. 재산화시 산소농도에 따른 비저항의 변화 : (a) 0% O₂, N₂, (b) 10% O₂, N₂, (c) 20% O₂, N₂, (d) Air

그림 5는 재산화시 산소농도에 따른 상온비저항 및 비저항의 온도에 따른 Jump특성을 보여준다. 산소농도가 0~10%영역에서는 상온비저항 및 Jump특성은 증가하였으며, 산소농도의 증가에 의하여 환원소성시 형성되었던 산소공공의 감소로 인한 입계의 절연층 감소에 기인하는 것으로 사료된다. 산소농도가 10~20%에서는 상온비저항 및 Jump특성은 거의 변화없이 일정한 값을 보인다. 산소농도가 더욱더 증가함에 따라 환원분위기 소성시 형성되었던 산소공공이 다 채워지면 산소농도의 증가는 절연층을 더 이상 확장시키지 못하고 포화하므로 상온비저항 및 Jump특성이 일정한 값을 보이는 것으로 사료된다. 한편, 공기 중 소성인 경우 상온비저항은 낮으며, Jump특성은 높은 값을 보였다. 재산화시 산소농도의 변화 실험보고에 의하면 공기중 소성시 Jump 및 상온비저항이 가장 큰 값을 보

였다. 본 실험의 공기중 소성 결과는 위의 실험보고[12]와 달리 낮은 비저항을 갖은 것은 공공 등의 결함에 의한 비저항의 상승보다는 소결밀도 등의 미세조직의 차이에 기인하는 것으로 사료된다.

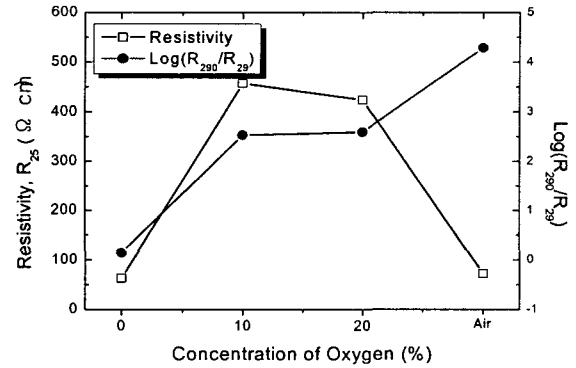


그림 5. 재산화시 산소농도에 따른 상온비저항 및 온도에 따른 비저항의 Jump특성의 변화

4. 결론

본 연구에서는 (Ba_{0.997}Sm_{0.003})TiO₃ 주조성과 미량의 MnCO₃ 등이 첨가된 조성계의 환원소성후 재산화 분위기가 소결조직 및 PTCR 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

(1) 상분석 및 결정구조 : XRD 분석결과 재산화시 산소농도를 0~20%까지 변화하였지만 2차상의 형성없이 페롭스카이트 구조를 나타내었다. 한편, 산소농도가 증가할수록 격자상수 a, c는 감소하였으며, 이러한 격자상수 감소는 정전기적 쿨롱인력과 관련이 있는 것으로 사료된다. 한편, 격자의 이방성은 비교적 일정한 값을 보였다.

(2) 소결밀도 및 미세조직 : 산소농도가 0~20%로 증가하여 소결밀도는 거의 변화없이 일정한 값을 보였다. 한편, 소결조직에 있어서는 산소농도가 증가할수록 결정립의 크기 및 크기분포가 감소하는 것으로 관찰되었으며, 이러한 결정립 크기 및 크기분포의 감소는 산소 및 바륨공공의 농도 감소에 의한 확산속도 저하에 기인하는 것으로 사료된다.

(3) PTC 특성 : 재산화시 산소농도가 0~10% 영역에서는 상온비저항 및 온도에 따른 비저항곡선의 Jump특성은 증가하는 경향을 보인다. 산소농도가 10~20% 영역에서는 산소농도가 증가하여도 상온비저항과 Jump특성은 거의 변화되지 않고 포화되는 경향을 보인다. 이러한 현상은 산소농도에 따른 결정립계에서의 산소공공 및 Ba공공의 농도와 관련이 있는 것으로 사료된다. 한편, 공기중 소성시 낮은 상온비저항과 높은 Jump특성이 관찰되었으며, Jump특성의 증가는 산소농도 증가에 의한 절연층 증대로 해석이 가능하나, 낮은 상온비저항은 격자결함에 의해서는 해석이 어려우며 소결밀도 등의 미세조직의 차이에 기인하는 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] H. Ihrig, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 64, No. 10, p. 617, 1981.
- [2] T. Matsuoka, Y. Matsuo, H. Sasaki, S. Hayakawa, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 2, p. 108, 1972.
- [3] A. Yamada, Y.M. Chiang, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, p. 909, 1995.
- [4] M.H. Lin, H.Y. Lu, Mater. Sci. Eng., A 335, p. 101, 2002.
- [5] W. Hewang, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 47, p. 484, 1964.
- [6] G.H. Jonker, Sol. State Electron, Vol. 8, p. 895, 1964.
- [7] P.W. Haayman, R.W. Dam, H.A. Klasens, German Pat. No. 929, p. 929, 1955.
- [8] H.M. Al-Allak, A.W. Brinkman, G.J. Russell, J. Woods, J. Appl. Phys., Vol. 63, p. 4530, 1988.
- [9] S. Tashiro, A. Kanda, H. Igarashi, J. Ceram. Soc. Jap.. Vol. 102, p. 284, 1994.
- [10] a. Kanda, S. Tashiro, H. Igarashi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p 5431, 1994.
- [11] C. Duque, A. Stashans, Physica B, Vol. 336, p. 227, 2003.
- [12] H. M. Al-Allak, G.J. Russell, J. Woods, J. Phys. D : Appl. Phys., Vol. 40, p. 1645, 1987.