

Sb₂O₃첨가량에 의한 Barium-Titanates의 전기적 성질 (Electrical Properties of Barium-Titanates with addition Sb₂O₃)

박 창 열* · 왕 진 석** · 김 현 재***

(Park, ChangYub, Wang, Jin Suk and Kim, Hyun Jai)

要 約

공기중의 열처리에 의하여 상온에서 낮은 저항을 갖는 PTC 써미스터를 제작했다.

재현성을 높이기 위해 BaTiO₃에 Al₂O₃, SiO₂ 및 TiO₂를 첨가 했으며, 불순물로서 Sb₂O₃를 첨가했다. 시편은 공기 중에서 1,200°C~1,380°C로서 가열되었으며, Sb₂O₃첨가량에 대한 저항관계를 조사했다. 이 시편들은 공기중의 열처리에서도 재현성이 좋았다.

연구된 시편은 3.75mole% Al₂O₃, 1.25mole% SiO₂, 2.25mole% TiO₂ 및 0.16~0.25 wt% Sb₂O₃를 BaTiO₃에 첨가하여 만들었으며 저항값은 14~300ohm 이었다.

Abstract

“Electrical Properties of Barium Titanates with Addition Sb₂O₃.”

PTC BaTiO₃ in low resistance at room temperature was prepared. Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂ were doped with a view to improving reproduction. Sb₂O₃ was doped as impurity in order to control of resistivity of the specimens.

The relations between the amount of Sb₂O₃ and electrical properties were investigated.

Of the compositions studied, additions of 3.75 mole% Al₂O₃, 1.25 mols% SiO₂, 2.25mole% TiO₂ and 0.16-0.25 wt% Sb₂O₃ to BaTiO₃ was low resistivity in 14-300 ohm-cm.

1. 서 론

본 연구는 BaTiO₃ 써미스터의 정저항 특성을 이용해서 온도지시기, 정전류·정전압 소자, 온도 보상 용저항소자 및 무접점식 온도 소자등 널리 사용되는 BaTiO₃ 써미스터 시편의 국산화 개발을 목표로 시작되었다.

비저항이 10⁸~10¹²ohm·cm 이상인 BaTiO₃에 3價 또는 5價의 금속 산화물을 첨가하여 소성하면 상온에서 10~10⁴ohm·cm의 비저항을 갖는 N형 써미스터 시편을 얻을 수 있다. 그러나 이 시편은 재현성(再現

性)이 좋지않기 때문에 희토류 원소를 첨가하거나 수 소중에서 소성하거나¹⁾ 또는 진공중에서 소성시켜²⁾ 다시 공기중에서 재 가열 처리하여 재현성 및 저항 특성을 조절해 왔다. 본 연구는 이 같은 제조상의 난점을 공기중의 1회 소성으로 재현성이 안정되고 상온에서 낮은 저항값을 갖는 시편 제조를 목표로 시작했다. 본 논문은 시편의 제조 방법에 따른 특성 조사에 주목적 을 두고 있다.

2. 써미스터(Thermistor)의 제조방법

써미스터 제조에 사용된 시료는 BaCO₃ 및 TiO₂와 불순물로서 Sb₂O₃를 사용했으며, 재현성을 높이기 위해 Al₂O₃, SiO₂ 및 TiO₂를 첨가했다.

표 1)에서 보는 바와같이 써미스터 재료의 주성분인 BaCO₃와 TiO₂에는 Fe, Cu등 반도체화를 방해하는

* 正會員 延世大 電氣工學科

** 正會員 忠南大 電子工學科

*** 正會員 延世大 大學院 電氣工學科

接受日字: 1977年 2月 3日

표 1) 실험 시료의 순도

Table 1) Purity of the starting materials.

원료명	제조원	등급	순도	함유 불순물
BaCO ₃	和光純藥 (日本)	특급	99% 이상	Cl, Pb, Fe, Cu Sulfate, S, Ca
TiO ₂	"	일급	98.5%	SO ₄ , Pb, Fe, As
Al ₂ O ₃	"	특급	99%	Cl, SO ₄ , Fe
SiO ₂	"	"	"	SO ₄ , Cl, Pb Fe, Ca, Na
Sb ₂ O ₃	MERCK (독일)	"	"	Cl, SO ₄ , Pb Cu, As, Fe

원소들이 함유 되어 있다. 이 방해 원소들 때문에 BaCO₃와 TiO₂의 mole%로서 혼합한 BaTiO₃ 시편의 간단히 얻을 수 없으며, Al₂O₃, TiO₂ 및 SiO₂를 첨가 하여야 반도체 자기를 얻을 수 있다. 써미스터 제조는 그림 1) 에서 보여주는 시편 제작 순서에 따른다. 우선 시료의 소정량을 계량한 다음 1용 Ball-mill에 Aceton을 첨가하여 48시간 혼합 분쇄하였다.

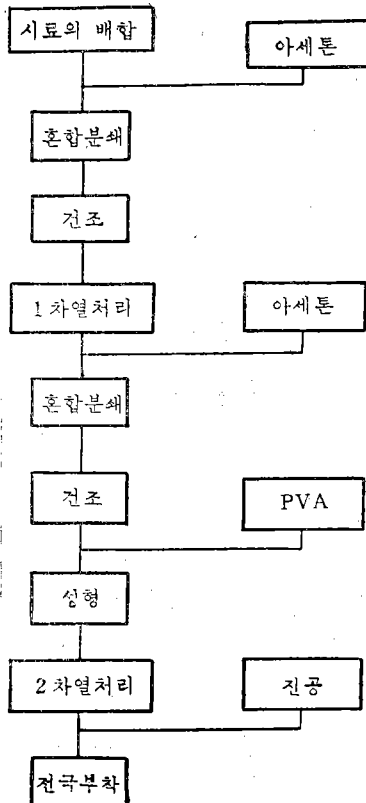


그림 1 시편제작의 순서

Fig. 1 Flow chart of thermistor fabrication.

이렇게 혼합 분쇄된 시료를 공기중에서 자연 건조시킨 다음 combustion-Boat에 담아서 전기로에서 1,200°C로 1차 열처리 했다. 1차 열처리가 끝난 시료는 옅은 노색을 띄었다.

이 시료를 Pot에 넣어 아세톤을 첨가한 다음 Ball-mill로 2차 분쇄를 하였다. 건조는 1차 혼합 분쇄와 같이 공기중에서 자연 건조시켰다. 완전히 건조되면 Binder로 PVA를 소량 첨가 하여 750~800kg/cm²의 압력으로 20φmm×3mm의 원판형 시편을 제작했다. 제작된 시편은 백금 박막위에 놓아 1,380~1,400°C로 2차 열처리했다. 이때 전기로의 온도 상승은 1차에는 480°C/hr, 2차에는 550°C/hr로 했으며, 전극은 시편양면에 도전성 접착제를 바른후 진공중에서 열처리했다. 실험시편의 조성은 표 2)와 같다.

표 2) 실험 시편의 조성

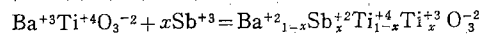
Table 2) Compositions of development thermistor.

시약 sample	BaCO ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Sb ₂ O ₃
A-1	16.4458	6.6583	0.3186	0.0626	0.1498	0.0370
A-2	16.4458	6.6583	0.3186	0.0626	0.1498	0.0393
A-3	16.4458	6.6583	0.3186	0.0626	0.1498	0.0439
A-4	16.4458	6.6583	0.3186	0.0626	0.1498	0.0462
A-5	16.4458	6.6583	0.3186	0.0626	0.1498	0.0508
A-6	16.4458	6.6583	0.3186	0.0626	0.1498	0.0531
A-7	16.4458	6.6583	0.3186	0.0626	0.1498	0.0578

3. 실험 및 고찰

3-1 반도체화된 BaTiO₃

BaTiO₃는 상온에서 외부 전계가 없어도 자발 분극을 갖는 강유전체로서 비저항이 큰 전기적 절연체³⁾로 Perovskite 구조의 이온 결정 구조를 갖는다. 본 논문에서는 BaTiO₃에 Sb를 소량 첨가해서 比抵抗을 감소시키고자 한다. BaTiO₃에 Sb³⁺인 이온이 첨가되는 경우에는 다음과 같이 가정할 수 있다.



즉, Sb³⁺ 이온이 Ba²⁺ 이온의 자리에 Sb³⁺이온으로 치환되고 Ti⁴⁺이온중 일부를 Ti³⁺이온으로 변화시킬 것이다. 또 BaTiO₃에서 Ti⁴⁺ 이온과 Sb³⁺ 이온사이에 있는 Ba²⁺ 이온의 전자 상호 교환에 의해 전도가 이루어진다고 볼 수 있다. 그러나 불순물 첨가량의 첨가 범위는 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂의 첨가량에 따라서 관계된

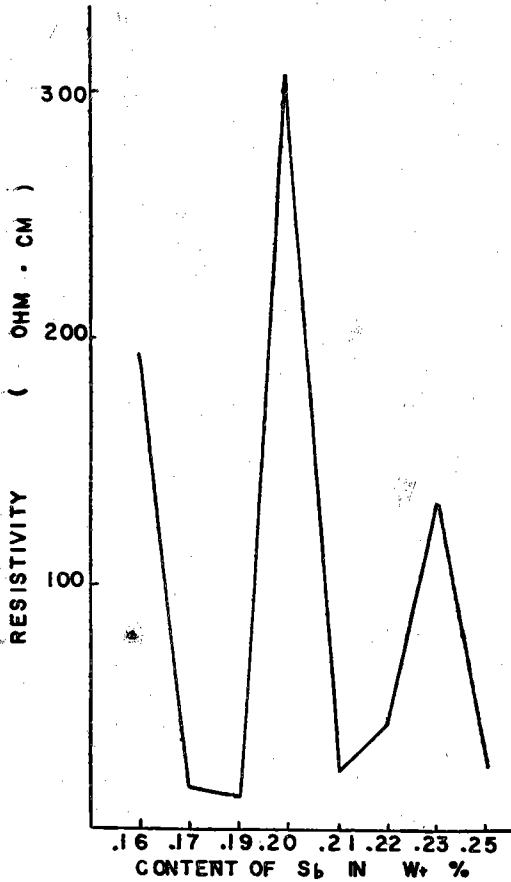


그림 2) Sb의 첨가량에 의한 저항값
Fig. 2) Dependence of Resistivity on the content of Sb.

다고 사료된다.⁴⁾

그림 2)는 Sb의 첨가량에 대한 상온에서의 비저항을 나타낸 것으로 실험에서 Sb의 양에 따라 비저항이 비례적으로 증가 또는 감소되지는 않았다.

3.2 저항-온도 특성

Sb₂O₃의 첨가량에 따른 각 시편의 온도 변화에 대한 저항의 변화는 그림 3)과 같다. 그림 3)에서와 같이 Sb₂O₃의 첨가량에 따라 正抵抗이 나타나는 시편도 있었다. 저항과 온도 관계는 이론적으로 高抵抗 영역에서의 저항 즉, logR이 온도에 비례한다고 가정하면(부분적으로 이 가정이 성립된다)

$$\log R = A't + A'' \dots (1)$$

또는

$$R = R_0 \exp(2.303A't) \\ = R_0 \exp At \dots (2)$$

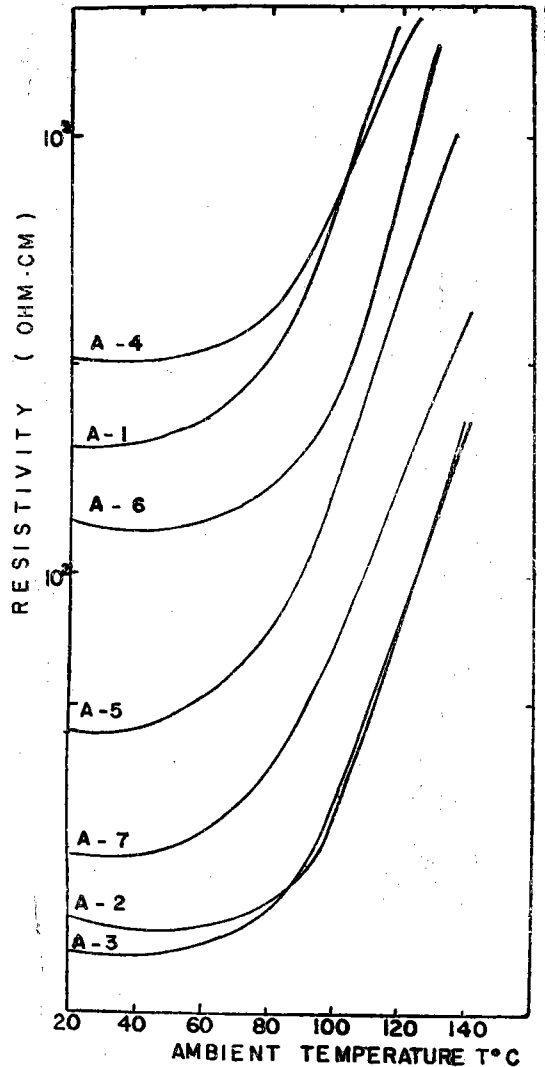


그림 3) R-T 특성
Fig. 3) R-T Characteristics of Sample

단 A는 2.303A'

R는 t(°K)에서의 저항값

R₀는 t₀(°K)에서의 저항값

인 관계가 성립된다.

R의 온도계수 α는

$$\alpha = \frac{1}{k} \frac{dR}{dt} \dots (3)$$

으로 정의되므로 식(2)와 식(3)으로부터 α=A가 된다. 한편 온도 t₁, t₂에서의 저항을 각각 R₁, R₂라 하면 식(1)로부터

$$A = 2.303 (\log R_2 / R_1) (t_2 - t_1) \dots (4)$$

$$R_0 = R_1 / \exp At \dots (5)$$

가 되므로 저항-온도 특성의 실측치로부터 도식적으로 A 와 R_0 를 구할 수 있다. 부저항 영역 및 정저항 영역에서는 $\log R$ 이 거의 절대온도 T 의 역수에 비례하므로 부저항 영역에서는

$$\log R = (B'/T) + B'' \dots (6)$$

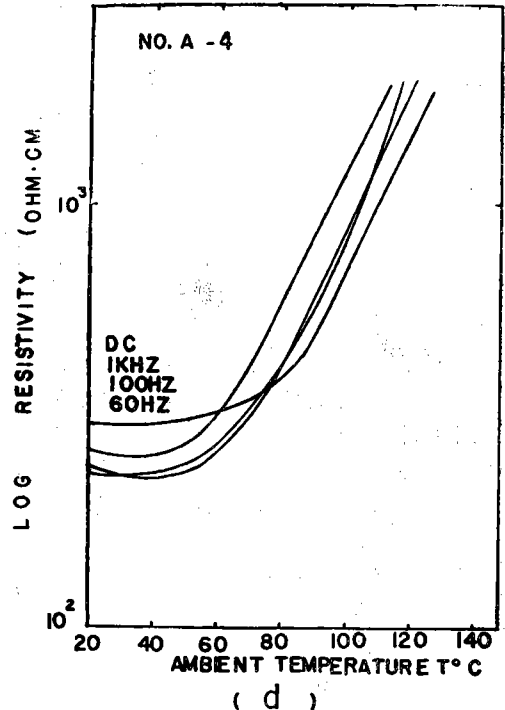
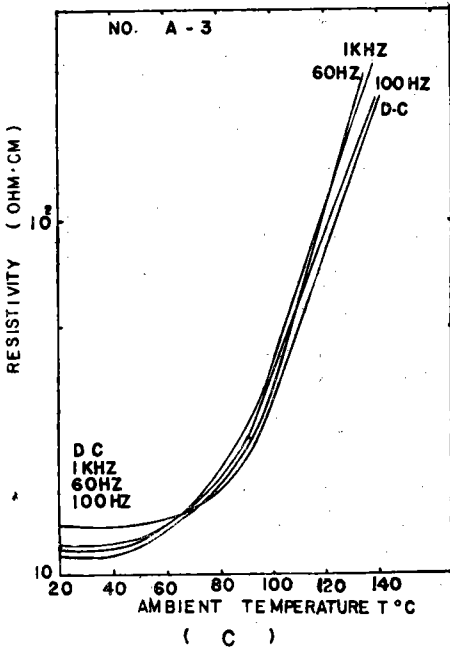
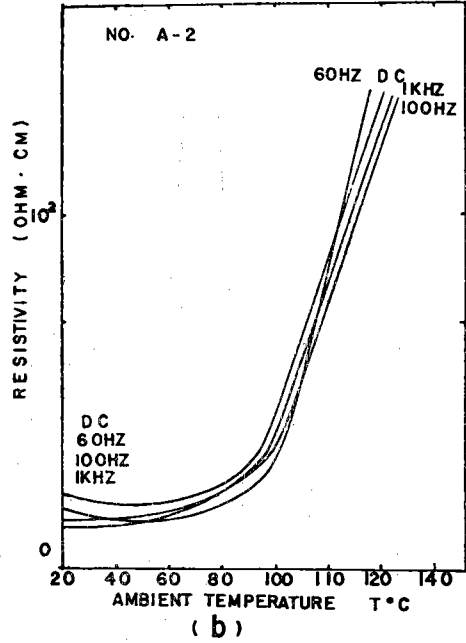
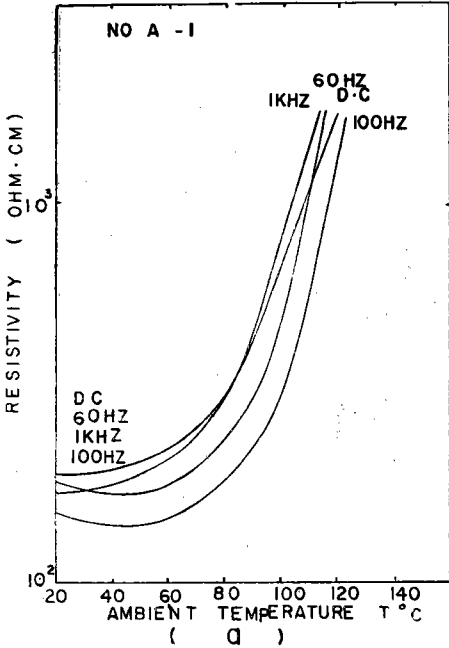
이 되고, 또한

$$R = R_0 \exp(2.303B'/T) \\ = R_0 \exp(B/T) \dots (7)$$

인 관계가 성립된다. 식 (7)과 식 (3)으로부터 온도계수 α 는

$$\alpha = -B/T^2 \dots (8)$$

가 된다. $R(^{\circ}K)$ 은 BaTiO₃ 세미스터의 정수이다. 또



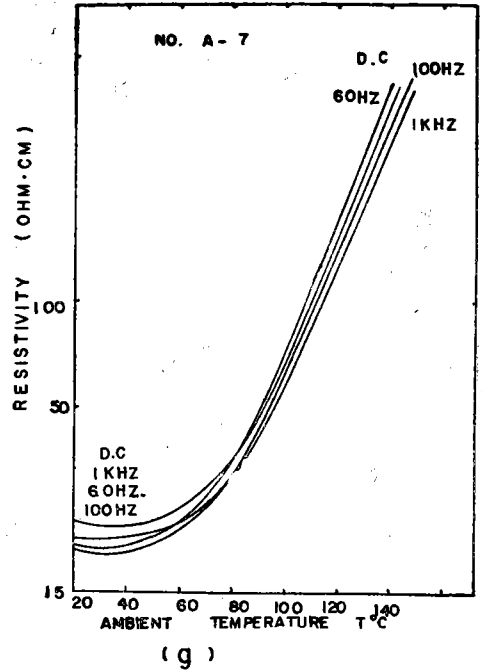
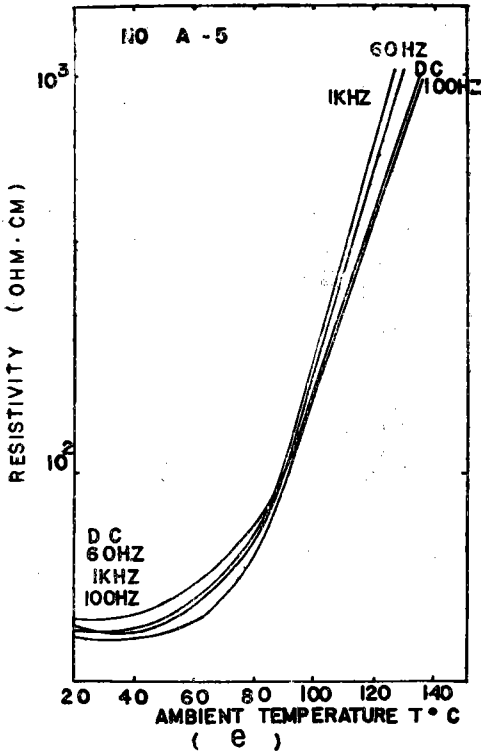
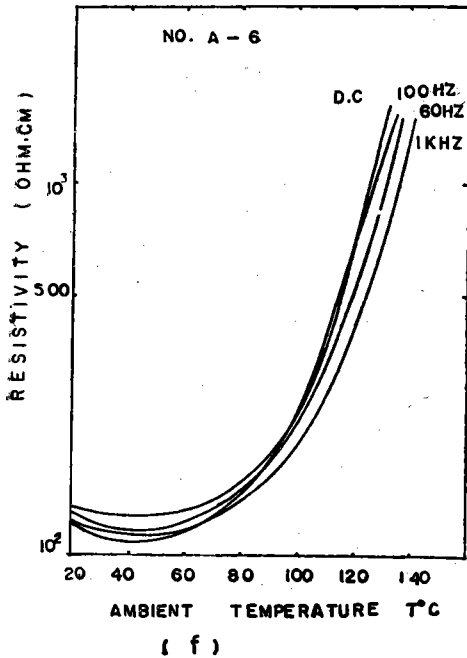


그림 4) 주파수의 의존성
Fig. 4) Frequency dependency.



3.3 주파수 의존성

그림 4)는 각 시편의 주파수 변화에 따른 저항의 변화이다. 실온에서 시편 #A-3, 7은 D.C, 1KHz, 60Hz, 100Hz 순으로, #A-1, 5, 6은 D.C, 60Hz, 1KHz, 100Hz 순으로, #A-2는 D.C, 60Hz, 100Hz, 1KHz로, #A-4는 D.C, 1KHz, 100Hz, 60Hz 순으로 저항값이 나타났다. 또한 같은 방법으로 제작된 시편은 저항이 같았다.

3.4 전류-시간 특성

시편에 어떤 정전압을 가하면 과도 상태에서는 전류가 많이 흐르다가 시편이 自己加熱로 인하여 큐리점 부근까지 온도가 상승하면 내부 저항이 커지므로 전류가 급격히 감소한다. 이것은 전압을 가하는 경우, 온도가 큐리 온도 부근까지 상승하기 전에는 저항이 크지 않으나 큐리 온도에 도달하면 저항이 급격히 상승하기 때문이다.

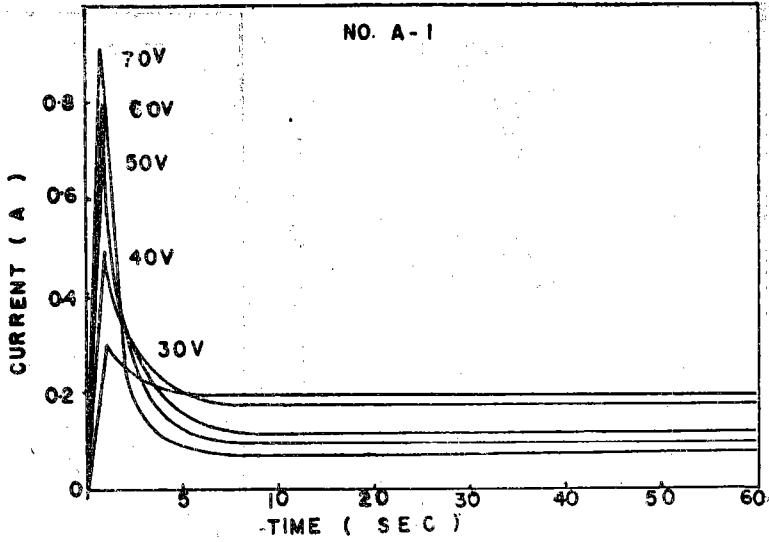
그림 5)는 시편의 시간에 따른 전류의 변화이다. 저항이 높은 시편은 인가 전압을 올려서 측정했으며, 저항이 낮은 시편은 10Volt에서 10Volt 간격으로 올려서 측정했다. 모든 시편은 그림 5)에서 보는 바와같이 10초가 경과하면 안정전류가 흐른다. 이것은 전압이 높을수록 시편의 큐리 온도에 빨리 도달하며, 열 방출이 있어도 저항이 계속적으로 유지됨을 보여준다. 전압이 어떤 임계치에 도달하면 시편의 입력 전력은 시

온도 T_1 및 T_2 의 저항을 R_1, R_2 라 하면 식 (6)으로부터

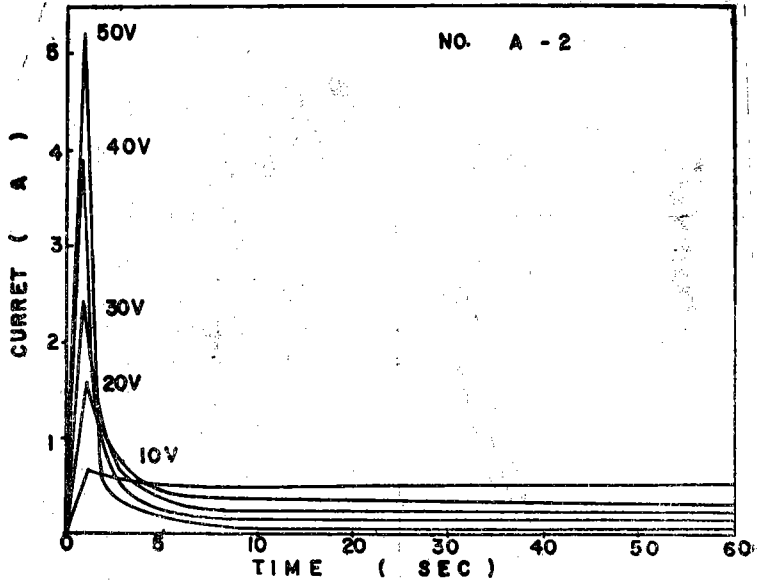
$$B = 2.303(\log R_2/R_1) \cdot (1/T_2 - 1/T_1) \dots\dots (9)$$

$$R_0 = R_1 \exp(B/T) \dots\dots (10)$$
 가 되므로 저항-온도 특성으로부터 도식적으로 B 와 R_0 를 구한다.

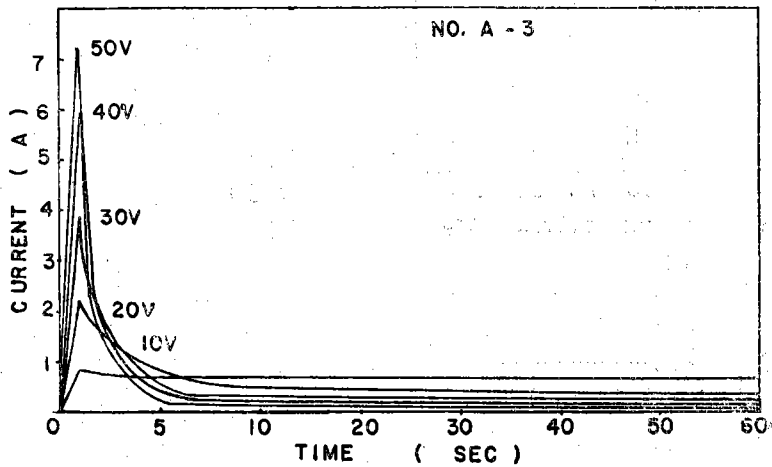
(A)



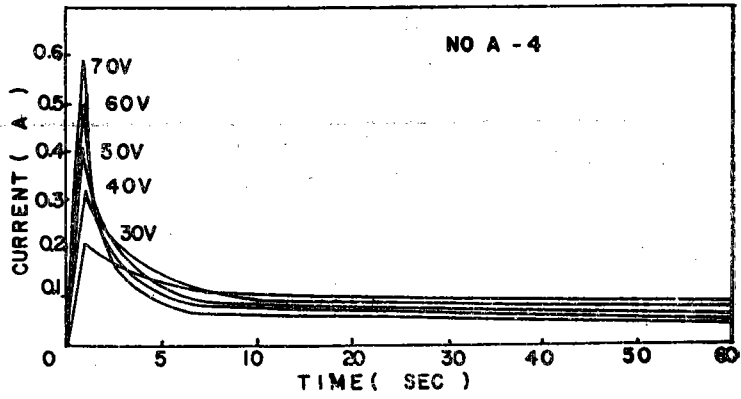
(B)



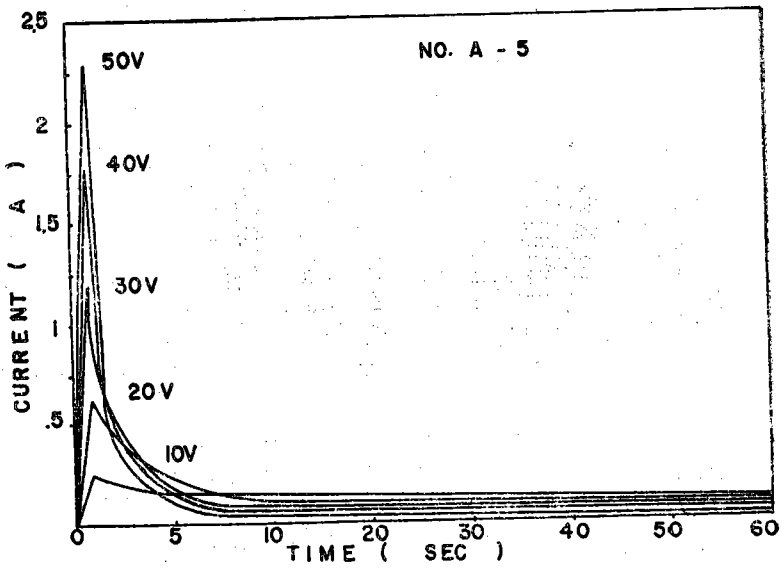
(C)



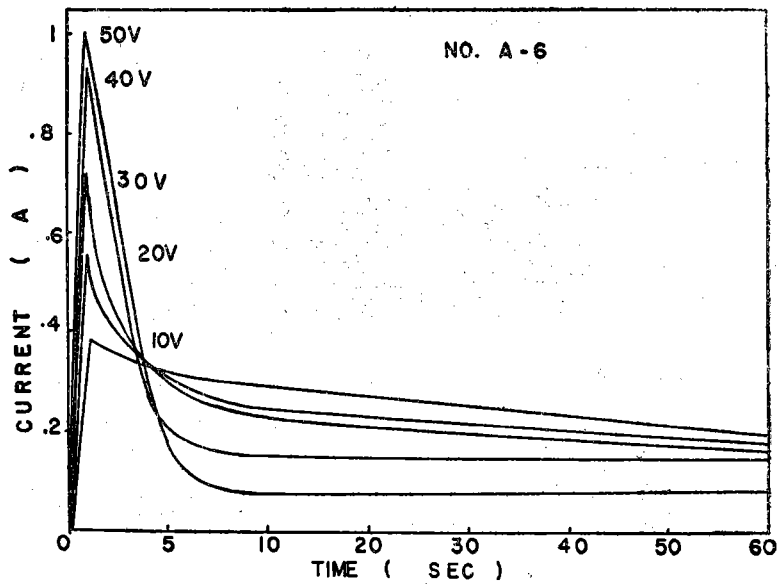
(D)



(E)



(F)



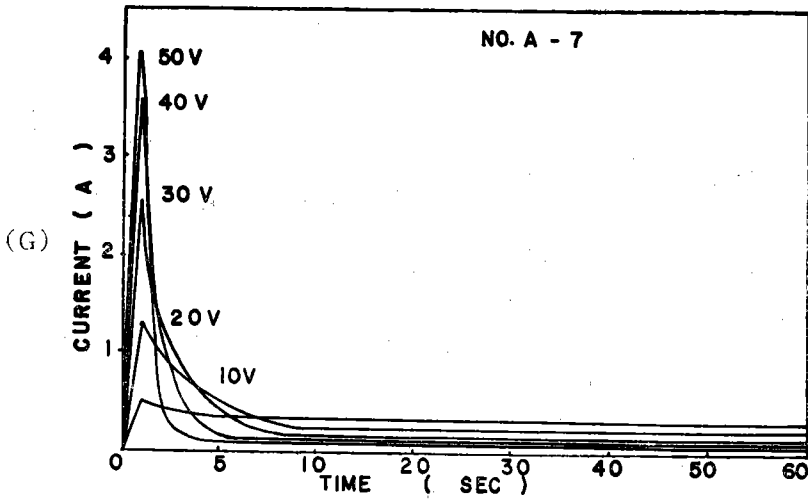


그림 5) 전류-온도 특성
Fig. 5) *i-T* curves.

편의 온도 상승에 의해 축적되는 에너지가 외부에 열 방출로 손실되는 에너지와 같으므로

$$VI dt = H dt + D(T - T_u) dt \dots \dots (11)$$

인 관계가 성립된다. 여기서 $VI dt$ 는 미소시간 (dt)에 축적된 전기적 에너지 ($w \cdot sec$), $H dt$ 는 미소시간 (dt)에 의한 온도 상승 에너지의 증가이며, $D(T - T_u) dt$ 는 $T^\circ C$ 때 시편으로부터 미소시간 (dt)에 방출되는 열적 에너지이다. 식 (11)에서 $VI=0$ 이라 하면 (즉 방냉인 경우)

$$H dt - D(T - T_u) dt = 0 \dots \dots (12)$$

가 되므로 $t=0$ 일 때 시편의 온도를 T_0 라 하고 식 (12)를 풀면

$$(T - T_u)(T_0 - T_u) = \exp(-D\tau/H) \dots \dots (13)$$

이 된다. 이것은 $BaTiO_3$ 시편의 냉각특성을 나타내는 것으로 시간價 τ 는

$$\tau = H/D \dots \dots (14)$$

와 같을 때

$$(T - T_u)(T_0 - T_u) = \frac{1}{e} = 0.37 \dots \dots (15)$$

가 된다. 즉 시정수 τ 는 PTC 시편, 온도 T 및 주위 온도와의 차가 초기치 $\frac{1}{e}$ 이 되는데 요하는 시간을 나

타낸다.

3.5 각 시편의 Sb_2O_3 첨가량에 의한 표면 변화

실험에서 연구된 시편의 표면 사진이 그림 6)에 나타나 있다. 그림 6)에서 보는 바와같이 그레인 (grain)이 비교적 고르고 그레인 경계 (grain-boundary)와 흑색의 불순물 부분이 잘 분포되어 있으면 낮은 저항값을 보여 주었다. 그레인이 분명하더라도 A.S.T의 불순물이 한곳에 크게 반점으로 나타난 시편은 저항값이 컸다.

그림 6)에 나타나 있는 사진은 광학 현미경으로 찍은 시편의 표면 사진이다. 각 시편의 전반적 표면은 다음과 같다.

- a) 그레인 경계가 크게된 곳과 작게된 곳이 있으며, 검은 부분이 많다. (Sb_2O_3 의 첨가량 0.16wt%)
- b) 그레인 경계가 불 분명했으며 그레인의 크기가 심한 반면에 검은 부분이 전면이 고르게 되었다. (Sb_2O_3 의 첨가량 0.17wt%)
- c) 그레인 경계가 분명하며 흑색 부분이 분명하게 나타났다. (Sb_2O_3 의 첨가량 0.19wt%)
- d) 검은 부분이 거의 나타나지 않았으며, 그레인 경

계가 분명하고 부분적으로 그레인의 크기만한 검은 부분이 나타났다. (Sb₂O₃의 첨가량 0.21wt%)

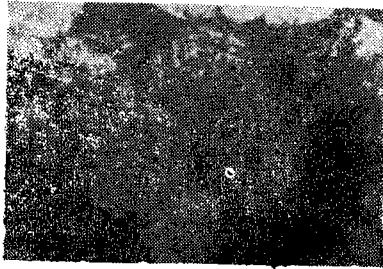
e) 그레인 경계가 분명하며, 그레인 이 형성된 곳과 안된 곳이 부분적으로 고르게 나타났다. (Sb₂O₃의 첨가량 0.22wt%)

f) 잔 파편과 같이 그레인이 형성되었으며 검은 부

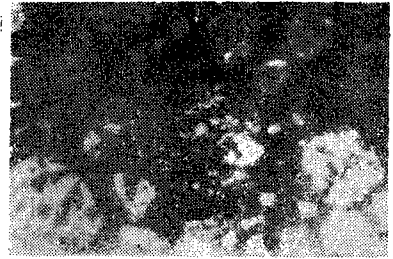
분이 배경처럼 나타났다. (Sb₂O₃의 첨가량 0.23wt%)

g) f) 보다는 검은 부분이 적으나 그레인의 크기가 크고 고르게 분포 되었다. (Sb₂O₃ 첨가량 0.25wt%)

결국 시편의 표면이 그레인과 검은 부분이 고르게 잘 분포되어 있으며, 그레인의 크기가 균일할때에 저항값은 낮았다.



(a) #A-1



(b) #A-2



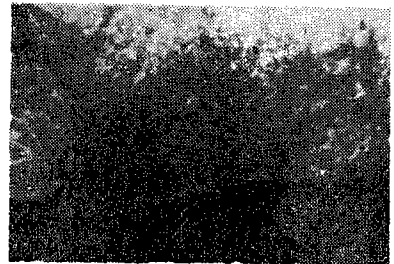
(c) #A-3



(d) #A-4



(e) #A-5



(f) #A-6



(g) #A-7

그림 6) 시편 표면 사진 (×400)

Fig. 6) Photographs of Specimens (×400)

3.6 연구고찰

Heywang⁹⁾의 이론에 따르면 큐리온도(Curie-Temperature)에서의 저항 증가는 그레인 경계에서의 표면 상태에 따라 다르며, 전도도(conductivity) σ 는

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\phi_0/kT}$$

σ_0 = grain내부의 conductivity

ϕ_0 = grain boundary의 potential barrier

k = Boltzman constant

T : temperature

며, ϕ_0 는

$$\phi_0 = \frac{e^2 N_d \gamma^2}{2\epsilon_0 \epsilon}$$

e : electron charge

N_d : number of vaccant donor site in boundary region

γ : width of boundary

ϵ : boundray layer의 dielectric constant

ϵ_0 : dielectric constant of vaccum.

로 나타낼 수 있다.

이것은 curie-weis 법칙에 따라 큐리점의 온도보다 높은 온도에서는 ϵ 이 감소하므로 ρ_0 가 증가하며, 따라서 전도를 또한 지수함수적으로 감소한다. 그러나 큐리점의 온도보다 낮은 온도에서는 이 Heywang의 이론이 성립되지 않으므로 유전상수 값을 주어야 하는데 이 상수값은 그레인 경계가 3KV/cm의 필드 강도 (field strength) 일 때 약 10,000이라고 추정된다. 이 상수값은 실지로 불순물이 첨가된 BaTiO₃에서는 잘 얻어질 수 없는 것이 실험에서 확실하기 때문에 모순이다. Saburi⁶⁾는 큐리점보다 낮은 온도에서는 O가 Ti이온에 끼어 들어가므로 부특성이 나타난다고 하였고, 큐리온도보다 큰 온도에서는 저항의 점핑현상으로 큐리 점의 저항증가를 설명했다. 그러면 BaTiO₃의 큐리점 상하 온도에서의 저항 변화는 등방단결정의 특성과 회토류 이온이나 이와 유사한 이온의 영향이 아닌 가 생각된다. 그러나 Bogdanov와 V.A. Rassuchin⁷⁾이 회토류 이온을 첨가하지 않고 BaTiO₃를 인산에 침적시킬때 N·T·C 특성이 나타남을 실증하였다.

지금까지 BaTiO₃의 특성을 연구했으나 위와같이 물리적인방법으로는 밝힐 수 없었다. 그래서 Johnston과 Sestrich⁸⁾는 새로운 시도로서 화학적인 방법으로 La를 첨가해서 N·T·C 특성을 연구했으나 자료(Data)로 보아서 2mole% 이상은 성립이 불가능함을 보여주었다. 위와같이 여러모로 살펴볼 때, BaTiO₃의 저항의 증가는 그레인 경계뿐만 아니라 Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ 및 Sb₂O₃ 등의 불순물로 첨가되는 이온들이 온도의 상승으로 인하여 격자에 개재 되므로 상온에서 큐리점 온도보다 낮은 온도까지는 감소되다가 큐리온도 부근부터 저항이 급격히 커지며 또 첨가량에 따라서도 개재되는 정도도 달라진다고 사료된다.

이때 전 비저항을 ρ 라 하면,

$$\rho = \rho_L + \rho_i$$

ρ_L : 격자의 열로 인한 저항값

ρ_i : 불순물 이온의 격자에 개재됨으로 인한 저항값

으로 표시된다. 실제 실험에서 Sb 이온의 첨가량의 변화에 따라서 저항의 값이 비례 적으로 증가하지 않는 것도 Sb 이온의 특별한 介在 현상으로 생각된다.

4. 결 론

상온에서 BaTiO₃ 시편이 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ 및 Sb₂O₃의 첨가량과 또한 이 이 들이 BaTiO₃ 결정 격자의 介在 현상으로 저저항을 갖게됨이 밝혀졌다.

본 실험에서 얻은 정특성 BaTiO₃ 시편은 다음과 같았다.

i) 모든 시편의 각 종류에 따라서 저항의 변화가 5~10ohm 정도로 재현성(reproduction)과 특성이 우수했다.

ii) Sb₂O₃의 첨가량을 조절하므로써 비저항의 가감을 임의로 제어할 수 있다. 본 연구에서 얻은 시편중 BaTiO₃에 3.75mole% Al₂O₃, 1.25mole% SiO₂, 2.25mole% TiO₂와 0.21wt% Sb₂O₃를 첨가할 때 비저항이 14ohm·cm 로서 가장 낮은 비저항이 나타났다.

參 考 文 獻

1. a) Osamu Saburi; "Properties of Semiconductive Barium Titanate" J. Phys. Soc, Japan, 14 (9)1159-1174. (1959)
- b) Osamu Inoue; "Semiconducting Bodies in the families of Barium Titanates" J. Ame. Ceram. Soc. Vol.44 No.2 54-63
2. H.A. Sauer & J.R. Fisher; "Processing of positive Temperature Coefficient Thermistors". J. Ame. Ceram. Soc. Vol.43. No.6 297-301
3. Osamu Saburi; "Properties of Semiconductive Barium Titanate" J. Phys. soc. Japan, 14(9) 1159-1174. (1959)
4. 박창업외 : 불순물에 의한 Barium-Titanates의 전기적 성질 연세대 산업기술연구소 논문집 (6)(1975)29-36
5. W. Heywang; "Barium Titanate as a Semiconductor with Blocking Layers". Solid-State Electron.3 (1) 51-58, (1961) in German. W. Heywang; "Behavior of Reactance of BaTiO₃-Cold Conductors as a Confirmation of the Model with Blocking Layers. Z. Ancew.Phys, 16(1) 1-5 (1963)
6. Osamu Saburi; "Experimental Researches in Semiconducting Barium Titanates" Report of Murata Mfg. Co. Ltd. Technical Laboratory, Nagaoka-Cho, Kyoto, Japan, June 27 (1961) in Japanese p.132
7. S.V. Bogdanov & V.A. Rassushin "Semiconductor Properties of BaTiO₃" Izv. Akard. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 24(10) 1247-50(1960)
8. W.D. Johnston and D. Sestrich, "The LaBa-xiO₃ system". J. Imoro. & Nucl. Chem. 20 (1-2) 32-38(1961)
9. J.B. Mac chesney & J.F. Pottoy "Factors and Mechanisms Affecting the Positive Temperature Coefficient of Resistivity of Barium Titanates". J. Ame. Ceram. Soc. Vol.48, No.2. 81-88
10. Voshihire Matsuo et al. "A Semiconductive BaTiO₃Ceramic Doped with Al₂O₃ SiO₂and TiO₂" National Technical Report. Japan 13. 2. 95-99 (1967)