

KCl 용융염 합성법에 의한 BaTiO₃의 PTCR 효과

윤기현 · 이은홍

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1985년 7월 8일)

PTCR Effects in KCl Molten Salt Synthesized BaTiO₃

Ki-Hyun Yoon and Eun-Hong Lee

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received 8 July, 1985)

ABSTRACT

The PTCR characteristics of the BaTiO₃ as a function of the molten KCl and dopant Sb₂O₃ were investigated. When the weight ratio of KCl to raw materials was above 0.1, BaTiO₃ was synthesized by calcining at 800°C for 6 hrs. As the amount of the KCl increased, the resistivity of the BaTiO₃ at room temperature increased. This can be explained by charge compensation effect between electrons and holes, and with microstructures change of the specimens. The resistivity of the BaTiO₃ decreased with increasing amount of Sb₂O₃. In the time-current characteristics, initial current decreased with increasing the ratio of KCl to raw materials, but initial current increased and then decreased with the increase of the dopant Sb₂O₃. These results of the time-current characteristics can be explained by the resistivity-temperature characteristics.

1. 서 론

1950년대 중엽에 Haayman¹⁾ 등에 의해서 반도체성 BaTiO₃의 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 현상이 처음 보고된 이래 지금까지 많은 연구가 진행되어 왔다. 반도체성 BaTiO₃에 있어서의 PTCR 현상은 순수한 BaTiO₃에 적당량의 희토류산화물을 첨가함으로써²⁾ 원자가조절원리에 의해 n-형 반도체를 제조할 수 있으며, 이러한 n-형 반도체는 Curie point 인 약 120°C 부근에서 강유전체에서 상유전체로 바뀌면서 나타나는 저항의 급격한 증가현상을 말한다.

이러한 반도체성 BaTiO₃의 PTCR 효과를 이용하여 온도계측용소자, 발열체, 회로보호용소자등에 폭넓게 사용되고 있다^{3),4)}. 또한 이런 PTCR 현상을 이론적으로 설명하기 위해서 Heywang,^{5),6)} Saburi,^{7),7)} Peria⁸⁾ 등이 여러가지 model 을 제시하였으나 현재는 Heywang의 grain boundary model 이 정설화되어 있다.

반도체성 BaTiO₃에 있어서 PTCR 특성은 원료의 물리 화학적상태, 첨가제의 종류, 소성조건및 분위기등 많

은 인자에 의해서 영향을 받는다고 보고되었으므로^{9),10)} 이와같은 인자들을 조절함으로써 PTCR 효과를 보다 향상시키기 위한 연구가 계속 진행되고 있다^{11),12)}.

이와같은 연구의 일환으로서 최근 PZT의 합성에 사용된 용융염합성법을 BaTiO₃합성에 도입함으로써^{13),14)} 용융염합성법에 의해 PTCR 물질 제조에의 적용가능성에 대한 연구가 본 연구실에서 이미 행하여졌으며¹⁵⁾ 이연구결과에 의하면 이러한 용융염합성법에 의해 제조된 반도체성 BaTiO₃ 물질은 기존합성법에 의해서 제조된 BaTiO₃ 물질에 비해서 임경이 작고 비교적 균일하게 형성됨으로써 PTCR 특성을 향상시킬수 있지만, 합성시용융염의 양이온들이 Ba²⁺ site 에 치환되어 들어감으로써 생성된 정공과 첨가제에 의한 전자간에 전하보상이 일어나 상온저항이 커진다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 반도체성 BaTiO₃를 제조하는데 있어서 용융염 KCl 및 첨가제 Sb₂O₃의 첨가량이 BaTiO₃의 PTCR 특성에 미치는 영향을 연구하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시편제조

반도성 BaTiO₃를 제조하기 위해서, 순도 99% 이상의 BaCO₃(Junsei Chemical Co. Ltd., Japan), TiO₂(Hayashi Pure Chemical Industries Ltd., Japan), Sb₂O₃(고순도화학연구소, 일본), KCl(국산화학주식회사, 일본)을 평량한후 mortar grinder를 사용하여 습식으로 10시간 혼합하였다. 혼합된 시료는 건조후 알루미늄 도가니에 넣어 800°C에서 하소하였다. 또한 용제로 첨가한 KCl 탕이 일경할때 합성조건을 찾기 위해서 우선 raw material 즉 BaCO₃, TiO₂, Sb₂O₃의 총증량에 대한 KCl의 증량비(이하, $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 로 표기)가 1.0일때 800°C에서 하소시간을 0.5~6시간으로 변화시키면서 하소하였다. 하소조건을 800°C, 6시간으로 일정하게 유지시켰을때 합성에 미치는 KCl의 영향을 알아보기 위해서 $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 를 1.0에서 0까지 감소시켜 가면서 하소를 행하였다. 하소된 시료를 잘분쇄한후 이온교환수를 사용하여 수세하였으며, AgNO₃ 용액을 사용하여 Cl-이온이 검출되지 않을때까지 반복수세 하였다. 수세가 완료된 분말은 X-선 회절분석에 의해서 BaTiO₃합성여부를 관찰하였다. 수세공정을 거친 합성된 분말을 건조시킨후 500kg/cm²의 압력으로 적경, 두께가 각각 14mm, 3mm의 원판형 시편으로 성형한후 전기로에서 백금판위에 놓고 1,350°C에서 2시간 유지한후 서냉하였다. 소결된 시편의 양면을 잘연마한후 nickel을 도금하여 전극으로 사용하였다.

2-2. 측정

온도변화에 따른 시편의 비저항의 측정은 silicone oil bath를 사용하여 2°C/min.의 승온속도로 가열하면서 5°C 간격으로 저항의 변화를 측정하였으며, 이때 저항의 측정은 전압강하법을 사용하였다. 전류계와 전압계는 각각 electrometer(602, Keithley Co., U.S.A.)와 multimeter(177, Keithley Co., U.S.A.)를 사용하였고 고 비저항은 다음식에 의해서 계산하였다.

$$\rho = \frac{V}{I - \frac{V}{r_v}} \cdot \frac{A}{S}$$

여기서 V:전압 (Volt)

I:전류 (Ampere)

r_v: 전압계의 내부저항

A: 시편의 단면적 (cm²)

S: 시편의 두께 (cm)

또한 일정한 전압을 시편에 가할때 시간에 따른 전류 변화를 regulated d. c. power supplier(Korea Electronics Co.)와 multimeter를 사용하여 측정하였고 시편의 미

세구조는 시편표면을 알루미늄 분말로 연마한후 H₃PO₄ 85% 용액에 넣어 100°C에서 40분간 유지하여 표면을 etching 한후 금속현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. X-선 회절분석 결과

Fig. 1은 $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 가 1일 경우, 800°C에서 하소시간 변화에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것으로 800°C에서 유지시간이 길어짐에 따라서 BaTiO₃의 특성 peak가 증가하며, 중간생성물인 BaTi₅O₁₁, BaTi₂O₅와 미반응물인 BaCO₃의 특성 peak는 감소됨을 알수있으며 6시간이 유지된 후에는 BaTiO₃가 합성됨을 알수있다. 따라서 본 연구에서는 BaTiO₃합성조건을 800°C에서 6시간으로 하여 실험을 진행하였다. Fig. 2는 합성조건을 800°C, 6시간으로 하여 KCl 증량비의 변화에 따른 X-선 회절분석으로서, $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 가 1.0에서 0.1까지 변화되어도 KCl의 첨가량과 무관하게 완전히 BaTiO₃가 합성됨을 알수있다. 그러나 같은 하소조건에서 KCl을 사용하지않고, BaCO₃와 TiO₂만을 혼합하여 하소한 경우에는 미반응물인 BaCO₃가 상당량 존재함을 알수있는데, 이는 기존의 고상반응합성법에 비해서 용융합성법에서는 KCl이 합성시에 액상으로 존재함에 따른 입자들사이에 interdi-

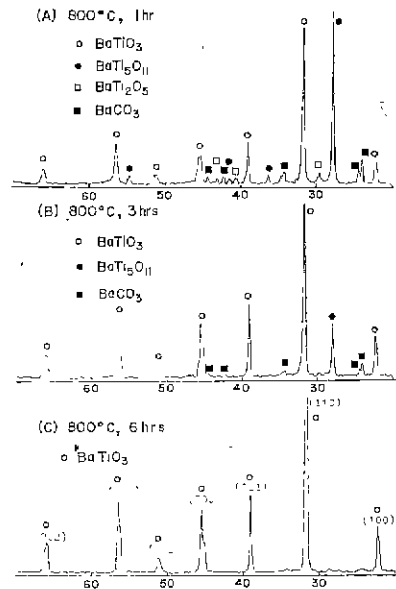


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of calcined powders with various holding time at 800°C for $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}=1.0$

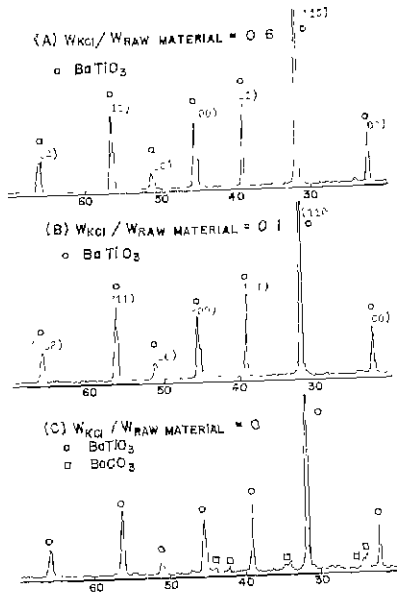
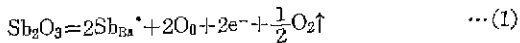


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of powders calcined at 800°C, 6hrs. with various $W_{KCl} / W_{raw\ material}$

ffusion의 양상으로 같은 조건에서 반응이 훨씬 빨리 이루어지기 때문이다. 결국 800°C에서 6시간의 하소조건에서는 KCl의 첨가량이 중량비로 raw material의 10%만 들어가도 BaTiO₃가 완전히 합성됨을 알수있다.

3-2. 온도-비저항 특성

Fig. 3는 첨가제인 Sb가 0.2mole%인 경우에, 합성시사용한 KCl량의 변화에 따른 온도-비저항특성으로 KCl의 첨가량이 감소함에 따라서 상온저항이 감소하는 경향을 나타내었다. BaTiO₃에 Sb₂O₃를 미량첨가하면 다음의 (1)식과 같은 결합반응식에 의해 전도전자가



생성되게 되고, 합성시 첨가한 KCl 중의 일부가 Ba⁺² site에 치환되어 들어가면 다음의 (2)식과 같은 결합반응식에 의해 정공이 생성되게 된다.



본 연구실에서 이미 보고한 연구 결과에 의하면¹⁵⁾ $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 가 1일 경우에 소결된 시편의 결정립 내부에 있어서 K⁺이온의 양이 210ppm임을 보고하였는데 이는 본실험에서 첨가제로 첨가한 Sb량(1000~3000ppm)과 비교하면 훨씬 적은량인 것을 알수있다. 따라서 첨가제로서 Sb₂O₃와 용융염으로서 KCl을 사용하여

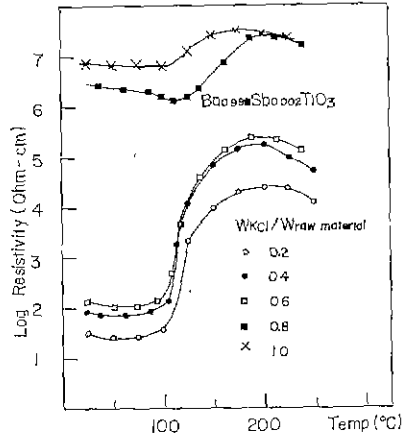


Fig. 3. Dependences of resistivity-temperature characteristics on $W_{KCl} / W_{raw\ material}$

용융염합성법으로 제조된 시편은 n-형 반도체임을 알수있다. 이와같이 전하운반자가 전자인 n-형 반도체에 있어서, 합성시 용제로 추가한 KCl량이 감소하면, Ba⁺² site에 치환된 K⁺이온에 의해서 생성된 정공이 감소함에 따라 Sb⁺³이온에 의한 전자와의 전하보상효과가 감소되었기 때문에 상온저항이 감소되었다.

또한 이러한 상온저항의 감소는 결정립크기 증가효과로서도 설명할수가 있겠는데 Fig. 4에서 보는바와 같이 KCl량이 감소됨에 따라 결정립크기가 증가하는 것을 알수있다. 이는 PZT 합성에 있어서 용융염합성법과 기존의 고상반응합성법을 비교한 Biggers¹⁴⁾의 보고에 의하면 합성시 액상이 개재된 용융염합성법으로 제조된 시편의 결정립크기는 고상반응합성법으로 제조된 시편의 결정립크기보다 훨씬 작을때, 이것은 용융염합성법으로 제조된 powder의 primary particle size가 고상반응합성법에 의한 powder의 그것보다 작기 때문이라 설명하였다. 따라서 본실험에서도 합성시 액상으로 존재하는 KCl량이 상대적으로 감소함에 따라서 결정립크기가 증가되었다고 볼수있다. 이러한 결정립크기의 증가는 결정립내부와 비교해서 비교적 높은저항층인 결정립계 수의 감소를 의미하므로 결국 이러한 결정립크기의 증가도 Fig. 3에 나타난 바와 같이 상온저항이 감소되는데 영향을 미쳤다.

PTCR 효과, 즉 최저저항과 최고저항값의 차이를 Fig. 3에서 관찰하여 보면 $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 가 1.0, 0.6, 0.2인 세가지 조성의 시편들 중에서 $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 가 0.6인 조성을 갖는 시편의 PTCR 효과가 가장크게 나

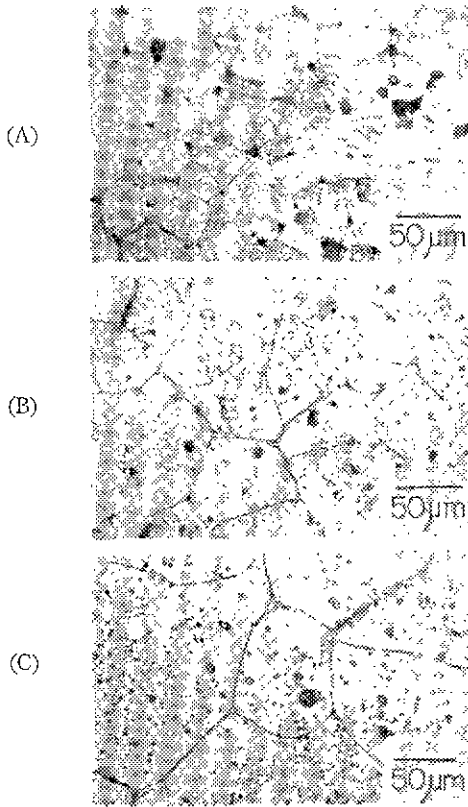


Fig 4. Microstructure of Samples doped with 0.2mole % Sb (A) $W_{KCl} / W_{raw\ material} = 1.0$, (B) 0.6, (C) 0.2

타난 것을 알수있다. Kuwabara의 보고¹²⁾에 의하면 결정립크기가 작고 균일할수록 PTCR 효과는 향상된다고 하였는데, Fig.4에서 보는바와 같이 $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 가 0.6인 것이 0.2인 경우보다 결정립크기가 작고 균일한것을 알수있고 따라서 $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 가 0.6일때가 0.2일때보다 PTCR 효과가 더 크다고 할수있다. 그러나 1.0일 경우에는 0.6이나 0.2일때보다 결정립크기가 더 작은데도 불구하고 PTCR 효과가 적은것은 용제로 첨가한 KCl량이 많이 들어감으로써 상온저항이 커졌기 때문이다. Fig.5은 Sb가 0.4mole%인 경우에 있어서 온도-저항특성으로 이때도 앞에서와 같이 첨가한 KCl량이 감소됨에 따라 상온저항이 감소하였다. 그러나 $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 가 0.8, 1인 시편의 경우에는 Fig.3에서 Sb가 0.2mole%인 경우와 비교해볼때 상온저항이 상당히 낮아진것을 알수있다. 이는 Sb량이 증가함

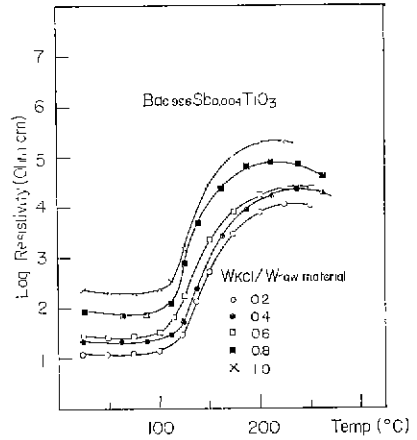


Fig 5. Dependences of resistivity-temperature characteristics on $W_{KCl} / W_{raw\ material}$

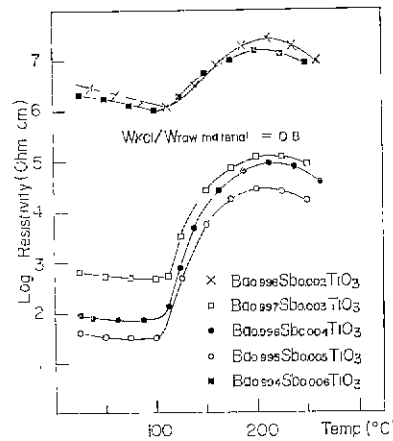


Fig 6. Dependences of resistivity-temperature characteristics on the content of Sb

에 따라서 식(1)에 의해서 전하운반자인 전자의 농도가 증가했기 때문이다.

Fig.6에서는 $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 가 0.8인 경우, Sb 첨가량의 변화에 따른 온도-저항특성을 나타낸 것으로 Sb량이 증가함에 따라 상온저항이 감소하다 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 첨가제량의 증가에 따른 전도도의 변화에 대한 대표적인 이론은^{16),17)} 첨가제가 이온한계까지는 Ba^{+2} site에 치환되어 전도성을 주다가, 그이상의 양이 첨가될때에는 용해도 한계를 넘게되어 제 2상을 형성하게되고 결국 저항이 커진다는 이론과 어느한계까지는 첨가제가 Ba^{-2} site에 치환되어 전도

전자를 생성시키게 되다가, 그 이상의 양이 첨가될 경우에는 Ti⁴⁺ site에 치환되어 정공을 생성함으로써 결국 self-compensation에 의해 저항이 커진다는 이론이다. 본실험에서는 Sb 양이 증가됨에 따라 PTCR 현상이 나타나는 온도, 즉 Curie point가 Fig. 6에 나타난 바와 같이 저온쪽으로 계속 이동되어 가는것을 알수있는데, 이것은 가장 낮은 상온저항값을 나타내는 Sb 량보다 더 많은양의 Sb가 첨가되어도 BaTiO₃ 격자속으로 Sb 이온이 계속 치환되어 들어감을 의미하는 것이고, 따라서 Sb 량의 변화에 있어서 저항이 감소하다가 증가하는 이유는 Sb 이온의 self-compensation 효과에 의한 저항증가가 더 직접한 설명이다 할수 있겠다. 한편 Sb 량이 증가함에 따라 Curie point의 이동은 다음과 같이 설명할 수 있는데 Rushman 등¹⁶⁾의 연구에 의하면 BaTiO₃에 SrTiO₃가 고용된 고용체에서 Curie point는 저온으로 이동한다고 보고하였는데 이는 Ba⁺² site에 Ba⁺²이온(1.34Å)보다 이온반경이 작은 Sr⁺²이온(1.13Å)이 치환되어 격자상수 *c*의 감소로 인하여 격자상수 *a*와 *c*가 비슷해지니 결국 tetragonal에서 cubic으로의 전이가 120°C 보다 낮은 온도에서 이루어 진다고 하였다. 이와같은 효과로서 BaTiO₃에 hydrostatic pressure를 가한 Merz¹⁹⁾의 브코에서도 격자상수의 감소로 인하여 Curie point는 저온쪽으로 이동한다고 하였다. 본 연구에서도 이온반경이 1.02Å으로서 Ba⁺² 이온보다 이온반경이 작은 Sb⁺³ 이온이 Ba⁺² site에 치환됨에 따라서 격자상수의 감소로 인하여 cubic형으로의 전이가 120°C 보다 낮은 온도에서 일어난다고 하겠다. Fig. 7는 $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 가 0.6일때 Sb함량에 따른 온도-비저항특성으로 앞에서와 같이 Sb량이 증가함에 따라 상온저항이 감소하다가 증가하는 경향을 나타내었는데, $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 가 0.8인 경우와 비교하면 최저저항값을 나타내는 Sb함량이 더 적은것을 알수있는데 이는 KCl량이 감소함에 따라 Ba⁺² site에 치환되는 K⁺이온의 량은 감소할 것이며, 따라서 K⁺이온의 치환에 의해서 생성된 정공이 감소하여 Sb⁺³이온에 의해 생성된 전자와의 전하보상효과가 감소되었기 때문이다.

3-3. 시간-전류 특성

Fig. 8과 9는 시간-전류 특성으로서 BaTiO₃에 충분히 높은 전압을 가하면 초기에는 많은 전류가 흐르다가 시간이 경과하면 자체발열로 인해 저항이 급격히 증가하게되고 결국 전류량도 급격히 감소하게 된다.

Fig. 8은 Sb량이 0.2mole%인 경우 $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 변화에 따른 시간-전류 특성으로 앞서의 온도-비저항특성과 잘 일치하였다. 즉 상온저항이 작을수록 초기전류량이

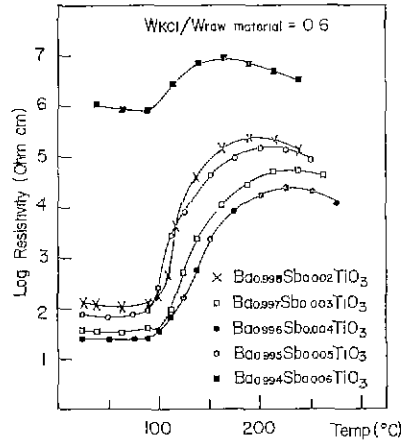


Fig. 7. Dependences of resistivity-temperature characteristics on the content of Sb.

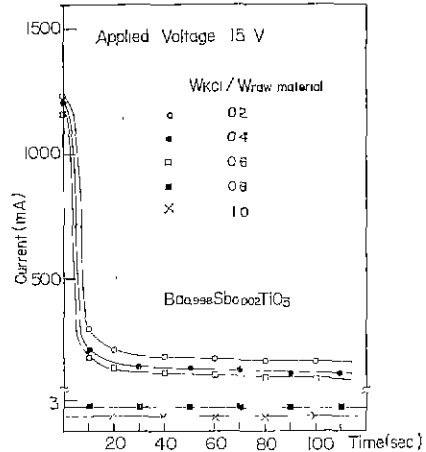


Fig. 8. Dependences of current-time characteristics on $W_{KCl} / W_{raw\ material}$

켰으며 PTCR 효과가 클수록 전류변화량도 크게 나타났다. $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 가 0.8, 1.0인 경우에는 시간에 따른 전류변화가 나타나지 않았는데 이는 이들의 상온저항이 너무 크기 때문에 본실험에서 인가한 15V의 전압으로서는 자체발열할수 없기 때문이다. Fig. 9는 $\frac{W_{KCl}}{W_{raw\ material}}$ 가 0.8인 경우로서 앞서의 온도-비저항특성과 잘 일치하였다. 즉 Sb량이 증가함에 따라 초기전류량이 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

1. KCl의 용융염합성법에 의한 BaTiO₃의 합성은 800°C. 6시간에서도 가능하며, 이와같은 조건하에서는 raw material에 대한 KCl의 중량비가 0.1 이상일

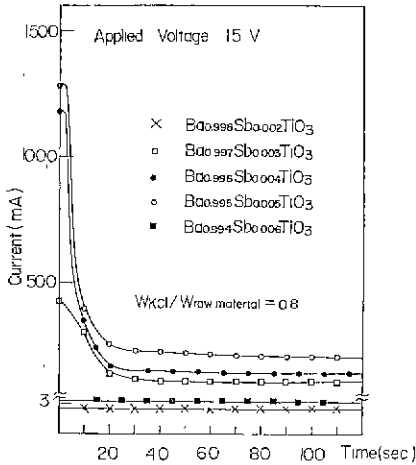


Fig. 9. Dependences of current-time characteristics on the content of Sb.

경우에는 BaTiO₃가 합성되었다.

2. 합성시 용제로 첨가한 KCl 량이 증가함에 따라 소결된 시편의 상온저항이 증가하였고, 이러한 상온저항의 증가는 Sb₂O₃의 첨가량을 증가시킴으로써 감소시킬 수 있다.
3. 시간-전류특성에 있어서는 KCl 량이 증가할수록 초기전류량이 작아졌으며, Sb₂O₃첨가량이 증가함에 따라서 초기전류량은 증가하다가 감소하였는데, 이와같은 결과는 온도-비저항특성으로부터 해석될 수 있다.

REFERENCES

- 1) P. W. Haayman, R. W. Dam, and H. A. Klasens, "Method of Preparation of Semiconducting Materials," German Patent 929, 350, June 23, 1955.
- 2) Osamu Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanates," *J. Phys. Soc. Japan*, **14**(9) 1159-74(1959).
- 3) E. Andrich, "Properties and Applications of PTC Thermistors," *Electronic Applications*, **26**(3) 123-144(1965).
- 4) Peter D. Levett, "Properties and Applications of PTC Thermistors," *Ceramic Age*, May 44-47(1967).
- 5) W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanates," *J. Am. Ceramic Soc.* **47**(10) 484(1964).
- 6) W. Heywang, "Semiconducting Barium Titanate," *J. Mat. Sci.*, **6** 1214-1224(1971).
- 7) Osamu Saburi, "Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2) 54-63(1961).
- 8) W. T. Peria, W. R. Bratschun, and R. D. Fenity, "Possible Explanation of Positive Temperature Coefficient in Resistivity of Semiconducting Ferroelectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(5) 249-50(1961).
- 9) T.-Y. Tien and W. G. Carlson, "Influence of Oxygen Partial Pressure on Properties of Semiconducting Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(6) 297-298(1963).
- 10) J. B. MacChesney and J. F. Potter, "Factors and Mechanisms Affecting the Positive Temp. Coeff. of Resistivity of Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(2) 81-88(1965).
- 11) M. Kahn, "Effect of Heat-Treatment on the PTCR Anomaly in Semiconducting Barium Titanate," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **508** 676-79(1971).
- 12) M. Kuwabara, "Effect of Microstructure on the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(11) 639-44(1981).
- 13) R. H. Arendt, J. H. Rosolowski and J. W. Szymaszek, "Lead Zirconate Titanate Ceramics from Molten Salt Solvent Synthesized Powders," *Mat. Res. Bull.*, **14**, 703(1979).
- 14) S. H. Cho and J. V. Biggers, "Characterization and Sintering of PZT Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10) (1983).
- 15) K. Y. Oh, "PTCR Effects in Molten Salt Synthesized Semiconductive BaTiO₃," *M. Sc. Thesis, Yonsei Univ.* (1985).
- 16) H. A. Sauer and J. R. Fisher, "Processing of Positive Temperature Coefficient Thermistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(6) 297-30(1960).
- 17) V. J. Thennerly and R. L. Cook, "Investigation of Rare-Earth Doped Coefficient Thermistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(4) 187-93(1961).
- 18) D. F. Rushman and M. A. Strivens, *Trans. Far. Soc.* **42A**, 231(1946).
- 19) W. J. Merz, "The Effect of Hydrostatic Pressure on the Curie Point of Barium Titanate Single Crystals," *Physical Review*, **77**(7) 52-54(1950).