

용융염합성법에 의한 Nb_2O_5 첨가 $BaTiO_3$ 의 PTCR 효과

윤기현 · 정해근 · 윤상옥
연세대학교 요업공학과
(1987년 8월 12일 접수)

PTCR Effects In Nb_2O_5 Doped $BaTiO_3$ Ceramics Prepared By Molten Salt Synthesis Method

Ki Hyun Yoon, Hae Won Cheong and Sang Ok Yoon
Dept. of Ceram. Eng., Yonsei University
(Received August 12, 1987)

요 약

용융염 합성법으로 반도체성 $BaTiO_3$ 세라믹스를 제조함에 있어서 donor 첨가제인 Nb_2O_5 와 용제로 사용된 KCl 이 $BaTiO_3$ 의 PTCR 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

Nb_2O_5 를 첨가한 경우 0.3 mol % 까지는 격자내에 고용되면서 상온저항이 감소하다가 0.4 mol % 이상 부터는 고용한계를 넘어섬으로써 상온저항의 증가 및 PTCR 효과의 감소를 초래하였다.

한편, Nb_2O_5 를 첨가한 $BaTiO_3$ 의 경우 용제 KCl 증량비의 변화에 따라 상온저항 및 PTCR 효과의 변화가 크지 않았으나, 용융염 합성법으로 제조된 시편은 기존의 고상반응법에 의한 시편보다 PTCR 효과가 크게 증가하였다.

ABSTRACT

The effects of flux KCl and dopant Nb_2O_5 on the PTCR characteristics of $BaTiO_3$ prepared by molten salt synthesis method have been investigated.

As the amount of dopant Nb_2O_5 is over the solubility limit in $BaTiO_3$, the room-temperature resistivity increases, and the PTCR effect and the grain size decrease.

The variation of the amount of flux KCl slightly influences on the room-temperature resistivity, PTCR effect and grain size in Nb_2O_5 doped $BaTiO_3$, but $BaTiO_3$ ceramics prepared by the method of molten salt synthesis show larger PTCR effect than those of conventional calcining of mixed oxides.

1. 서 론

강유전성 요업체인 $BaTiO_3$ 는 상온에서 $10^{10} \Omega \cdot cm$ 이상의 높은 비저항을 갖는 절연체이지만, 여기에 적당

량의 희토류 원소나 Sb, Nb 등을 첨가하면 원자가 제어원리에 의해 n형 반도체가 되며 또한 Curie 온도 부근에서 저항이 급격하게 10^3 배 이상으로 증가하는 PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity)

현상을 나타낸다.^{1~3)}

이러한 PTCR 특성은 입계면 (grain boundary)에 존재하는 전위장벽의 형성상태에 따라 큰 영향을 받게되는데, Matsuoka 등⁴⁾은 Mn과 같은 다가의 전이금속을 소량 첨가함으로써 이들 원소가 입계면에서 acceptor로서 작용하여 PTCR 효과를 10⁷ 배 정도로 증가시킨다고 보고하였으며, Kuwabara^{5,6)}는 Mn을 첨가하지 않고도 grain의 크기를 2~5 μm 정도로 작게하고 기공율을 높여 줌으로서 입계면을 통한 산소의 확산을 증가시켜 10⁷ 배 이상의 PTCR 효과를 얻을 수 있다고 하였다. 그리고 Ueoka 등⁷⁾은 우수한 PTCR 특성을 나타내기 위해서는 첨가제의 유효한 양과 원료 분말의 화학적, 물리적 성질이 조절되어야 한다고 보고하였다.

한편, 본 실험실에서는 KCl 용융염합성(MSS: Molten Salt Synthesis)법을 이용하여 BaTiO₃를 저온 합성함으로써 소성후의 grain 크기를 감소시켜 우수한 PTCR 특성을 갖는 반도체를 제조한 바 있다. 그러나, 용융염으로 사용된 KCl의 K⁺이온이 격자대에 치환됨에 따라 상온저항이 증가하고, 첨가제의 고용 한계가 감소되는 것으로 나타났다.^{8,9)}

따라서 본 실험에서는 K⁺이온의 영향을 받지 않을 것으로 예상되는 Ti⁴⁺ 자리에 Nb⁵⁺이온을 정량적으로 첨가하여 Nb의 첨가량에 따른 상온저항, PTCR 특성 및 미세구조의 변화를 조사하고, 또 KCl량의 변화에 따른 K⁺이온의 영향을 고찰한 후 기존의 고상반응합성(CMO; Calcining of Mixed Oxides)법에 의해 제조된 시편과 비교하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편제조

출발물질로서 순도 99% 이상의 BaCO₃, TiO₂(Junsei chem. Co., Japan) 및 KCl(Yakuri Pure Chem. Co., Japan)를 사용하여 조성이 Ba(Ti_{1-x}Nb_x)O₃에서 x가 0.001에서 0.005가 되도록 각각 평량하였다.

용융염 합성법의 경우, 위의 조성에 KCl을 KCl 중량비 ($W_{KCl} / W_{raw\ materials\ except\ KCl}$)로 0.2, 0.6, 그리고 1.0만큼씩 첨가하여 mortar grinder로서 8시간 습식혼합 및 분쇄하였다. 혼합된 시료는 건조후 이미 행한 실험결과⁹⁾에 준하여 800°C에서 6시간 하소하였으며, 용융염 KCl은 이온교환수를 사용하여 AgNO₃ 수용액으로 Cl⁻이온이 검출되지 않을 때까지 충분히 수세하였다. 한편 기존의 고상반응합성(CMO)법에 의한 시료는 1100°C에서 2시간 동안 하소하였다.

하소 분말은 X-선 회절분석에 의하여 합성을 확인

한 후 500 kg/cm²의 압력으로 직경, 두께가 각각 14 mm 3 mm의 원판형 시편으로 성형하여 전기로에서 백금판 위에 놓고 1350°C에서 4시간 유지한 후 서냉하였다. 소결된 시편은 양면을 평행하게 연마하고 무전해 도금법에 의해 니켈전극을 형성시킨 후 300°C에서 10분간 열처리하여 전극으로 사용하였다.

2.2 불성 측정

온도에 따른 비저항값의 변화는 전압강하법을 이용하여 5°C 간격으로 electrometer(602, Keithley Co., U. S.A)와 digital multimeter(177, Keithley Co., U.S.A)로써 측정하였으며 시간에 따른 전류변화는 d.c. power supplier(Korea Electronics Co.)와 digital multimeter를 사용하여 15 V 인가전압에서 5 초간격으로 측정하였다.^{8,9)} 그리고 저항의 주파수 의존성은 LF impedance analyzer(4192 A, Hewlett Packard Co., U. S. A)로서 100 Hz 부터 13 MHz 내에서 측정하였다. 한편, 밀도는 함수법¹⁰⁾으로 측정하였으며 시편의 미세 구조는 0.05 μm의 알루미늄 분말로 연마한 후 끓는 85% H₃PO₄ 용액에서 약 5분간 etching하여 금속현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Nb₂O₅의 첨가효과

Fig.1은 용융염 합성법에 의해 제조된 BaTiO₃시편의 Nb 첨가량에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것이다.

그림에서 Nb 첨가량이 0.3 mol %까지는 밀도가 증가하다가 그 이상 첨가되면 밀도가 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. Swilam 등¹¹⁾은 La³⁺이온과 같이

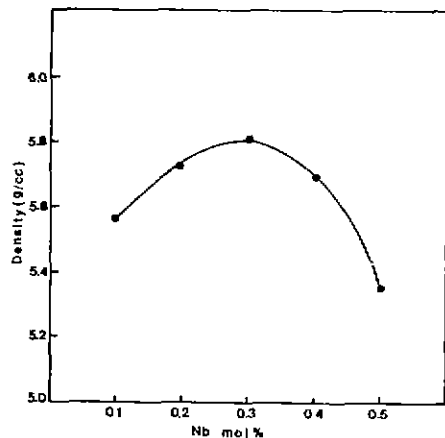
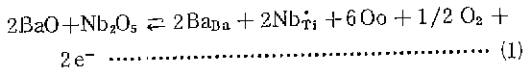


Fig. 1. The apparent density vs. Nb content of MSS specimen (KCl weight ratio = 1.0).

Ba⁺² 이온과 반경이 비슷하고 원자가가 높은 이온이 첨가되는 경우 La⁺³ 이온이 Ba⁺² 이온과 치환됨으로써 Ba 공극 (vacancy)이 생성되며 이를 통한 확산이 증가되어 첨가제의 고용한계까지는 소결성이 증대된다고 보고하였다. 한편 BaTiO₃에 Nb⁺⁵ 이온이 첨가되어 Ti⁺⁴ 자리에 치환하여 들어가게 되면 격자내에 다음과 같은 결함반응(defect reaction)이 일어나게 된다.^{12,13)}



Chan 등¹³⁾에 의하면 donor 이온이 첨가된 BaTiO₃는 양이온공극 즉, Ba 공극과 Ti 공극에 의하여 전하보상 (charge compensation)이 이루어진다고 보고하였다. 또한 Lewis 등¹⁴⁾은 이온들의 결함에너지를 계산함으로써 grain 표면에 양이온공극이 우세함을 보고하였으며, Koschek 등¹⁵⁾은 cathodoluminescence 관찰을 통하여 입계면에 Ba 공극층이 존재함을 확인하였다. 따라서 Fig.1에서 보는 바와 같이 밀도가 증가되는 것은 Nb⁺⁵ 이온이 Ti⁺⁴ 자리에 치환됨으로써 양이온공극을 생성하여 소결성을 향상시킴으로써 나타난 결과라고 할 수 있다.

그러나 Nb가 0.4 mol % 이상 첨가되면 과잉의 Nb가 입계면에 석출되어 소결을 억제시킴으로써 다시 밀도는 감소한다고 할 수 있다.

이러한 결과는 Fig.2에서 보여주는 Nb 첨가량에 따른 미세구조의 변화와도 잘 일치하는 것으로 Nb가 0.3 mol %까지 첨가된 경우 grain의 크기가 성장되고 있으나 그 이상에서는 다시 감소하고 있음을 볼 수 있다.

Kahn¹⁶⁾은 0.35 mol % 이하의 Nb가 첨가된 BaTiO₃를 공기중에서 소결하면 grain의 성장이 크게 일어나지만 0.4 mol % 이상 첨가되면 grain의 크기는 급격히 감소한다고 하였으며 Murakami 등¹⁷⁾은 Gd가 첨가된 BaTiO₃ 세라믹스에서 0.4 mol % 이상 Gd가 첨가된 경우 grain의 크기가 1 μm 이하로 된다고 보고하였다. 이와같이 일반적으로 첨가제를 고용한계 이상으로 첨가하면 과량의 첨가제가 입계면 부근에 산화물 형태로 석출되어 입계면 wall의 이동을 방해함으로써 grain의 성장을 크게 억제시킨다고 할 수 있다.¹⁸⁾

Fig.3은 KCl 중량비가 1.0 일 경우의 Nb 첨가량 변화에 따른 온도-비저항 특성을 나타낸 그림으로 Nb의 첨가량이 증가함에 따라 상온에서의 저항값이 감소

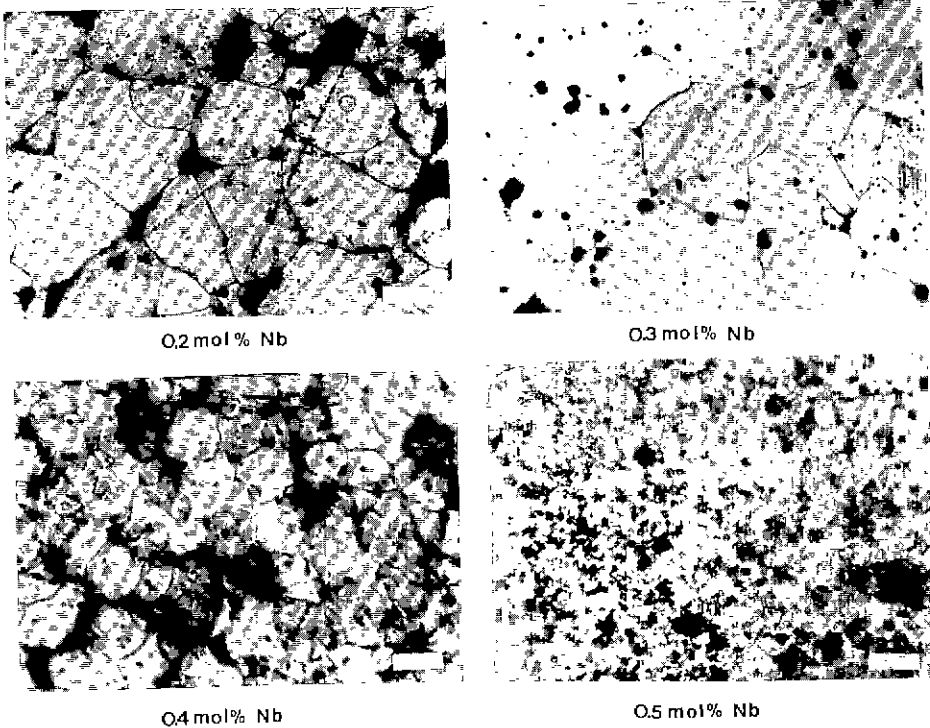


Fig. 2. Microstructures of Nb doped BaTiO₃ specimens by MSS method (KCl weight ratio = 1.0) (bar = 50 μm).

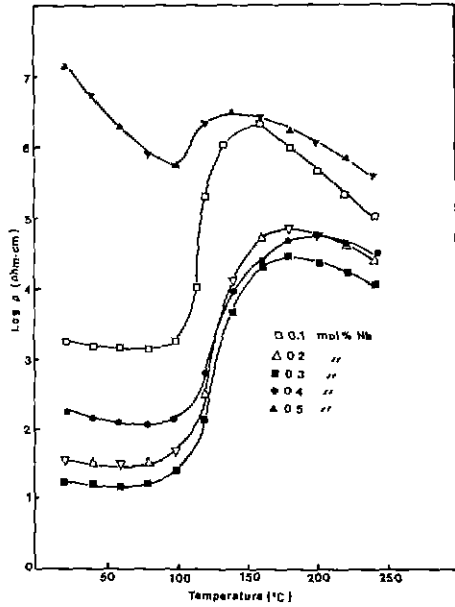


Fig. 3. Dependences of resistivity-temperature characteristics on Nb content (KCl weight ratio = 1.0) (bar = 50 μm).

하다가 0.4 mol % Nb에서 부터 다시 증가함을 볼 수 있다.

이러한 결과는 밀도 변화와 미세구조 관찰에서 언급된 바와 같이 Nb⁵⁺ 이온이 고용한계 까지는 Ti⁴⁺ 자리에 치환되면서 식 (1)에 의해 전도전자의 밀도가 증가하여 전기전도도가 증가하고 따라서 상온 저항값이 감소되었다고 할 수 있다. 그러나 고용한계를 넘으면 과량의 Nb가 입계면에서 산화물 형태로 절연층을 형성함으로써 상온저항의 증가가 PTCR 효과의 감소를 초래하였다고 설명 할 수 있다.¹⁹⁾

Fig. 4는 Nb₂O₅ 첨가된 BaTiO₃ 세라믹스에서 임피던스의 실부분 (real part of impedance)에 대한 주파수 의존성을 나타낸 것이다.

반도성 BaTiO₃ 세라믹스에서 주파수에 따른 grain의 저항 (R_g)과 입계면의 저항 (R_{g·b})의 관계는 다음과 같은 식으로써 표시될 수 있다.^{4,10)}

$$Z' = R_g + R_{g \cdot b} / (\omega^2 C_g^2 \cdot b R_{g \cdot b}^2 + 1) \dots\dots (3)$$

여기서 ω는 주파수이며, 저주파영역에서 z'은 R_g + R_{g·b}, 그리고 고주파에서는 R_g에 접근함을 알 수 있다. 따라서 그림에서 보는 바와 같이 시편의 비저항 값은 입계면의 저항에 크게 의존하고 있으며 결정립의 크기가 감소되면 비저항이 증가함을 볼 수 있다.

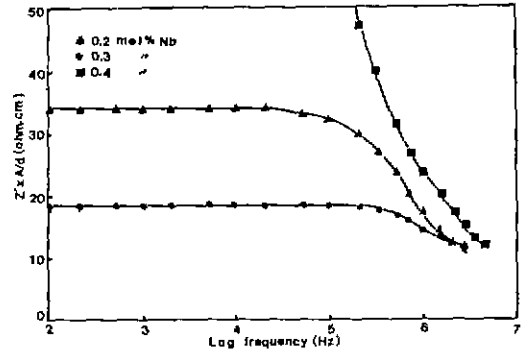


Fig. 4. Real part of impedences as a function of frequency on Nb doped BaTiO₃ ceramics.

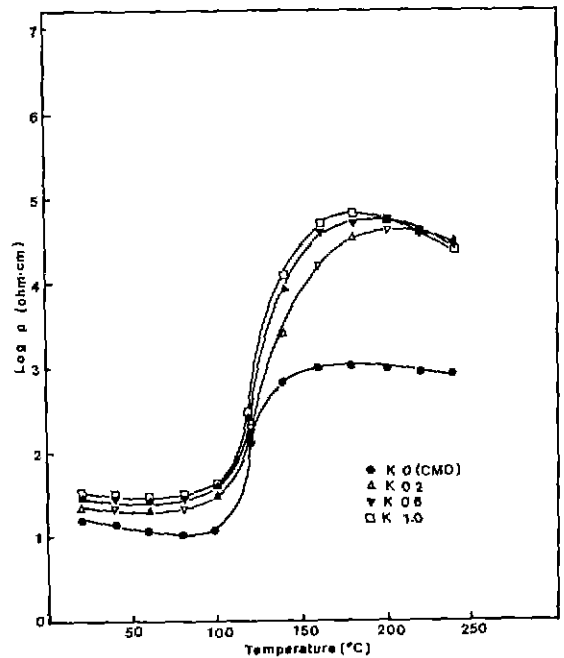


Fig. 5. Dependences of resistivity-temperature characteristics on KCl weight ratio.

3.2 KCl 중량비의 영향

Fig. 5는 KCl 중량비율 0, 0.2, 0.6 및 1.0으로 변화시켰을 때 Ba(Ti_{0.998}Nb_{0.002})O₃ 세라믹스의 온도-비저항 특성을 나타낸 것으로 상온저항의 변화가 KCl 량에 따라 크게 영향을 받지 않음을 볼 수 있다. 그러나 PTCT 효과는 용융염 합성법에 의해 제조된 시편의 경우 KCl 량의 변화에 따라 크게 변화되지 않으나 기존의 고상반응법에 의해 제조된 시편에 비하여 훨씬 크게 나타남을 알 수 있다.

한편 이미 발표된 문헌에⁹⁾ 의하면 Ba²⁺ 자리에 Sb³⁺ 이온을 치환시켜 제조한 경우 KCl 증량비에 따라 상온저항값과 PTCR 효과가 크게 변화되는 것으로 나타났다. 이 이유는 전하운반자가 전자인 n형 반도체에 있어서 합성시 용제로 첨가한 KCl 량이 증가하면 Ba²⁺ 자리에 치환된 K⁺ 이온에 의해서 생성된 정공(hole)의 증가에 따른 전하보상(charge compensation) 효과때문에 상온저항이 증가되며 또, 시편의 미세구조에서 KCl 량이 감소됨에 따라 grain의 크기가 크게 증가하여 고저항의 입계면 수가 감소하므로 상온저항이 낮아진다고 보고하였다.

그러나 Fig.5에서 보는 바와 같이 용융염 합성법에 의해 제조된 시편의 경우 KCl 증량비에 따라 상온저항과 PTCR 효과에 크게 영향을 미치지 못하는 것은 Ti⁴⁺ 자리에 치환되는 Nb⁵⁺ 이온의 영향을 받지 않는 K⁺ 이온이 KCl 량에 무관하게 이온반경이 비슷한 Ba²⁺ 자리에 일정량만 치환되는 때문으로 설명할 수 있으며 고상반응법에 의해 제조된 시편에서의 낮은 PTCR 효과는 Fig.6에 나타낸 미세구조 차이로써 설명될 수 있다.

Fig.6에서 보는 바와 같이 고상반응법에 의한 시편에서는 크게 성장된 grain들을 관찰할 수 있으며 용융염 합성법으로 제조된 시편사이에는 미세구조에 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서 이러한 미세구조 차이에 기인하여 PTCR 효과의 차이를 나타내었다고 할 수 있다.^{8,9)}

Fig.7은 Ba(Ti_{0.998}Nb_{0.002})O₃ 세라믹스에서 KCl 증량비의 변화에 따른 입계면의 실부분에 대한 주파수 의존성을 나타낸 것으로 KCl 량이 증가함에 따라 식(3)에서 보는 바와 같이 grain의 저항보다는 입계면의 저항에 좀 더 영향을 미침을 볼 수 있다. 이러한 입계면 저항의 작은 변화는 미세구조에서 나타난 grain 크기의 작은 차이와 잘 일치하고 있다.

3.3 시간-전류 특성

Fig.8은 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 시간에 따른 전류 특성을 나타낸 것이다.

PTCR 특성을 갖는 BaTiO₃ 세라믹스에 충분히 높은 전압을 가하게 되면 처음에는 많은 전류가 흐르다가 시간이 경과하면 자체발열로 인해 저항이 증가하여 전류의 급격한 감소를 보이고 그후 시간이 더 경과하여도 더 이상 전류는 감소하지 않고 일정한 값을 유지하게 된다.

그림에서 보듯이 시간-전류 특성은 Fig.5의 온도-비저항 특성과 잘 일치함을 알 수 있다. 즉 상온저항이 낮은 고상반응법에 의한 시편이 용융염 합성법에

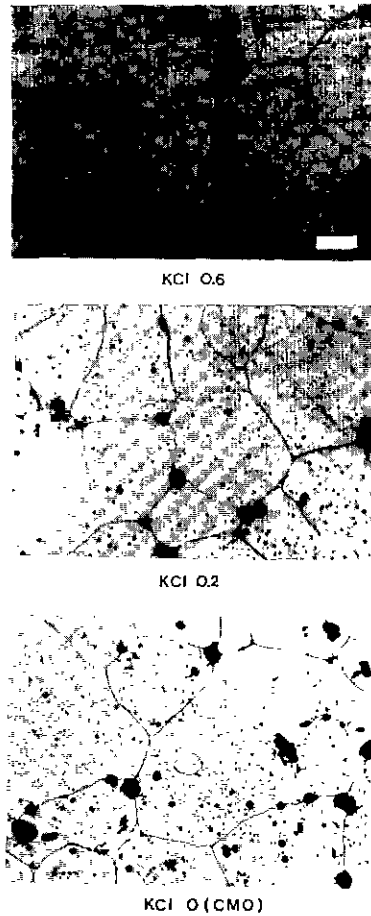


Fig. 6. Microstructures of 0.2 mol% Nb doped BaTiO₃ specimens with KCl weight ratio (bar = 50 μm).

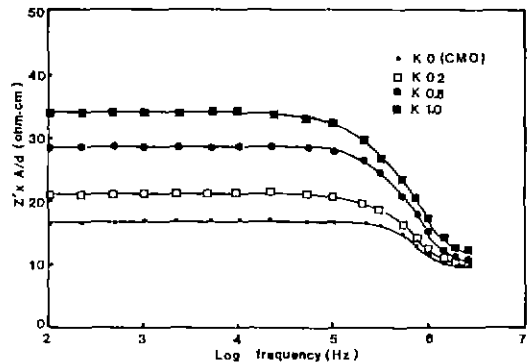


Fig. 7. Real part of impedances as function of frequency in 0.2 mol% Nb doped BaTiO₃ with KCl weight ratio.

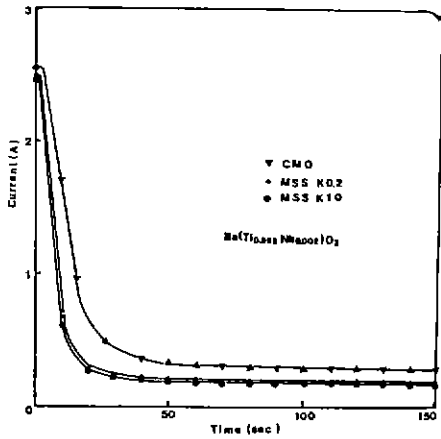


Fig. 8. Current-time characteristics of CMO and MSS specimens.

의해 제조된 시편보다 큰 초기전류값을 나타낸 반면, PTCR 효과가 큰 용융염 합성법에 의한 시편이 보다 큰 전류량의 변화를 보임을 알 수 있고 PTCR 효과가 비슷한 용융염 합성법에 의한 시편사이에는 큰 차이가 없음을 볼 수 있다.

4. 결론

1. BaTiO₃에 Nb₂O₅를 첨가한 경우 0.3 mol % Nb까지는 격자내에 고용됨으로서 밀도가 증가하고 상온저항이 감소하였으나 0.4 mol % Nb 이상 첨가하면 grain의 성장을 억제시키며 상온저항의 증가와 PTCR 효과의 감소를 초래하였다.

2. 합성시 용제로 사용된 KCl 량을 변화시켰을 때 Nb₂O₅를 첨가한 BaTiO₃ 시편의 경우 상온저항 및 PTCR 효과에 큰 영향을 미치지 못하였으나, 용융염 합성법에 의해 제조된 시편이 기존의 고상반응법에 의한 시편보다 PTCR 효과가 크게 증가하였다.

「감사의 말씀」

본 연구는 한국과학기술연구소의 연구비로 이루어진 것으로 한국과학기술단에 감사드린다.

REFERENCES

1. P. W. Haayman, R. W. Dam, and H. A. Klans, "Method of Preparation of Semiconducting Materials," German Patent 929,350, June 23, 1955.

2. O. Saburi, "Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanates," *J. Am. Ceram. Soc.*, 44(2), 54 (1961).
3. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanates," *J. Am. Ceram. Soc.*, 47(10), 484 (1964).
4. T. Matsuoka, Y. Matsuo, H. Sasaki, and S. Hayakawa, "PTCR Behavior of BaTiO₃ with Nb₂O₅ and MnO₂ Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, 55(2), 108 (1972).
5. M. Kuwabara, "Effect of Microstructure on the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(11), 639 (1981).
6. M. Kuwabara, "Influence of Stoichiometry on the PTCR Effect in Porous Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(2), C-170 (1978).
7. H. Ueoka and M. Yodogawa, "Ceramic Manufacturing Technology for the High Performance PTC Thermistor," *IEEE Trans. Manuf. Tech.*, MFT-3(2), 77 (1974).
8. K. H. Yoon, K. Y. Oh and S. O. Yoon, "Influence of Synthesis Methods on the PTCR effects in Semiconductive BaTiO₃," *Mater. Res. Bull.*, 21(12), 1429 (1986).
9. K. H. Yoon, and E. H. Lee, "PTCR Effect in Semiconductive BaTiO₃ Prepared in Molten KCl," *High Tech. Ceramics* (ed. by P. Vincenzini), Mater. Sci. Monographs, 38 B. pp. 1873-1881, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1987).
10. ASTM standard C-373-72 (reapproved 1977).
11. M. N. Swilam and A. M. Gudalla, "Effect of Additions on the Sinterability of Barium Titanate," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 75(5), 165 (1975).
12. N. H. Chan and D. M. Smyth, "Defect Chemistry in Donor-Doped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(4), 285 (1984).
13. H. M. Chan, M. P. Harmer and D. M. Smyth,

- J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(6), 507 (1986).
14. G. V. Lewis, C.R.A. Catlow and R.E.W. Casselton, "PTCR Effect in BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10) 555 (1985).
 15. G. Koschek and E. Kubalek "Grain-Boundary Characteristics and Their Influence on the Electrical Resistance of Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(11), 582 (1985).
 16. M. Kahn, "Preparation of Small-Grained and Large-Grained Ceramics From Nb-Doped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(9), 452 (1971).
 17. T. Kurakami, T. Miyashita, M. Nakahara, and E. Sekine, "Effect of Rare-Earth Ions on Electrical Conductivity of BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(6), 294 (1973).
 18. W. D. Kingery, H. K. Sowers, D. R. Uhlman, "Introduction to Ceramics," 2nd Ed., pp. 452 John Wiley & Sons. Inc., N.Y. (1976).
 19. S. O. Yoon, H. J. Jung and K. H. Yoon, "Effect of MoO₃ Addition and Their Frequency Characteristics in Nb⁺⁵ doped Semiconductive BaTiO₃ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **24**(1) 63 (1987).