

용융염 합성법에 의한 BaTiO₃의 PTCR 특성에 미치는 La₂O₃와 Ta₂O₅의 영향

윤기현 · 김동영 · 윤상욱

연세대학교 요일공학과

(1988년 3월 23일 접수)

Effects of La₂O₃ and Ta₂O₅ on the PTCR Characteristics in Molten Salt Synthesized BaTiO₃

Ki Hyun Yoon, Dong Young Kim and Sang Ok Yoon

Dept. of Ceram. Eng., Yonsei Univ.

(Received March 23, 1988)

요 약

용융염 합성법으로 반도체성 BaTiO₃를 제조할 때, 용제로 KCl 과 첨가제로 La₂O₃와 Ta₂O₅를 사용하여 첨가제의 양과 용제로 사용된 KCl 이 BaTiO₃의 PTCR 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

La₂O₃의 양이 증가함에 따라 상온저항은 0.2 atom% 첨가시까지 감소하다 다시 증가하는 경향을 보였으며, Ta₂O₅를 첨가하였을 때는 첨가량이 증가 함에 따라 상온저항이 증가하였는데 이는 미세구조와 결함방정식으로 설명할 수 있다. 또한 복합 임피던스-주파수 특성에서는 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 저항은 거의 비슷 하지만 입계의 저항은 큰 차이를 보였다.

ABSTRACT

The effects of flux KCl and dopants, La₂O₃ and Ta₂O₅, on the PTCR characteristics in molten salt synthesized BaTiO₃ have been studied.

The resistivity of BaTiO₃ at room temperature decreases with increasing amount of dopant La₂O₃ up to 0.2 atom%, and then increases with La₂O₃ content. In case of dopant Ta₂O₅, it increases with increasing amount of the dopant. These results could be explained by observation of the microstructure and defect equation. From the results of complex impedance - frequency characteristics, the grain resistances are almost same but the resistances at the grain boundary are quite different.

1. 서 론

이미 잘 알려진 바와 같이 순수한 BaTiO₃에 Ba²⁺나 Ti⁴⁺보다 원자가가 높은 희토류 원소를 적당량 첨가하면 전도 전자가 발생하여 n형 반도체로 되며 이

러한 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스는 상전이 온도인 Curie 점 부근에서 저항이 급격히 증가하는 정 저항 온도 계수(PTCR: Positive Temperature Coefficient of Resistivity)의 특성을 나타낸다. 이러한 PTCR 현상은 1955년 Haayman 등¹⁾에 의해 보고된 이후 Heywang²⁾

이 입계 (grain boundary) 의 장벽층 (barrier layer) 모델로써 그 기구가 설명되고 있으나 장벽을 형성시키는 원인과 형성 상태에 대해서는 아직도 정확히 규명되지 못하고 있다

또한 반도성 $BaTiO_3$ 의 PTCR 특성은 여러가지 인자에 의해서 변화되며^{3), 4), 5), 6)}, 우수한 PTCR 특성을 나타내기 위해서는 우선적으로 원료분말의 화학적, 물리적 성질이 조절되어야 한다. 본 실험실에서는 이미 $BaTiO_3$ 분말을 용융염 합성(MSS: Molten Salt Synthesis)법에 의해 제조함으로써 소성후에 결정립(grain)의 크기를 감소시켜 기존의 고상반응 합성(CMO: Calcining of Mixed Oxides)법에 의한 시편보다 우수한 PTCR 특성을 갖는 반도성 요업체를 제조한 바 있으며, 합성시 사용되는 용제 KCl의 K^{+1} 이온이 첨가되는 +3가 이온과 +5가 이온에 대해 각기 다르게 영향을 미침을 알 수 있었다.^{7), 8), 9)}

따라서 본 실험에서는 용융염 합성법에 의해 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스를 제조하기 위하여 첨가제로 La_2O_3 와 Ta_2O_5 를 각각 Ba 자리와 Ti 자리에 치환함으로써 첨가제의 양과 사용된 KCl 염이 $BaTiO_3$ 의 전기적 특성에 미치는 영향을 연구하고자 한다.

2. 실험

2-1 시편 제조

순도 99% 이상의 $BaCO_3$ 와 TiO_2 에 La_2O_3 와 Ta_2O_5 를 각각 0.05 atom% 부터 0.5 atom%, 0.1 atom% 부터 0.5 atom% 까지 첨가되도록 정확히 평량하였다. 또한 총 중량에 대한 염의 중량비(WKCl/Wraw material)가 1.0이 되도록 KCl 을 평량하여 지르코니아 블 밀에서 습식으로 24 시간 동안 분쇄 및 혼합하였다. 혼합 분말은 건조후에 800 °C에서 6 시간 동안 하소하였으며^{8), 9)}, 하소한 분말은 $AgNO_3$ 수용액에 Cl^{-1} 이온이 검출되지 않을때 까지 반복 수세하였다.

수세후 건조한 분말을 X-ray 회절 분석을 통하여 $BaTiO_3$ 합성을 확인하고, 단동식 유압프레스를 이용하여 직경 14 mm, 두께 4 mm의 원판형으로 성형한후 전기로속에서 백금편위에 올려놓고 La_2O_3 가 첨가된 시편의 경우 1350 °C에서 2시간, Ta_2O_5 의 경우에는 1400 °C에서 3시간 동안 소성하였다. 소결 시편의 양면을 SiC 연마지로 연마하고 세척하여 부전해도금법으로 Ni 전극을 형성하였으며 300 °C에서 10분간 열처리 하였다.

2-2 측정

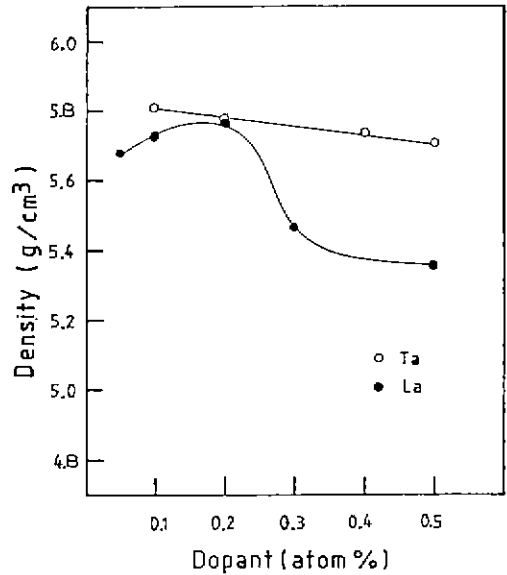


Fig. 1. Density as a function of La and Ta content for the sintered specimens.

소결 시편의 겉보기 밀도는 함수법으로 측정하였으며¹⁰⁾, 미세구조는 표면율 0.05 μm 의 γ -알루미나 분말로 잘 연마하여 끓는 인산 용액에서 약 20초간 부식시킨 후 금속 현미경으로 관찰하였다

온도에 따른 시편의 미저항의 변화는 multimeter (model 177, Keithley)를 사용하여 250 °C까지 전압강하법으로 5 °C 간격으로 측정하였으며, 복합 임피던스의 주파수 의존성은 LF Impedance Analyzer (model 4192 A, Hewlett Packard Co., U. S. A)를 이용하여 13 MHz 범위내에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 밀도 변화 및 미세구조 관찰

Fig. 1은 첨가제로 사용된 La 및 Ta의 변화량에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것으로 그림에서 La를 첨가시킨 경우 0.2 atom% 까지는 밀도가 증가하다가 0.3 atom% 이상부터는 다시 감소하는 경향을 나타내며, Ta를 첨가한 경우 Ta의 양이 증가함에 따라 밀도는 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다.

Swilam 등¹¹⁾은 $BaTiO_3$ 에서는 Ba^{+2} 이온의 확산이 소결단계에서 주된 기구이며 La_2O_3 나 Bi_2O_3 와 같이 Ba^{+2} 보다 원자가가 높은 이온을 첨가하여 $3Ba^{+2}$ 자리가 $2La^{+3}$ 으로 치환됨으로써 Ba^{+2} 빈자리(vacancy)

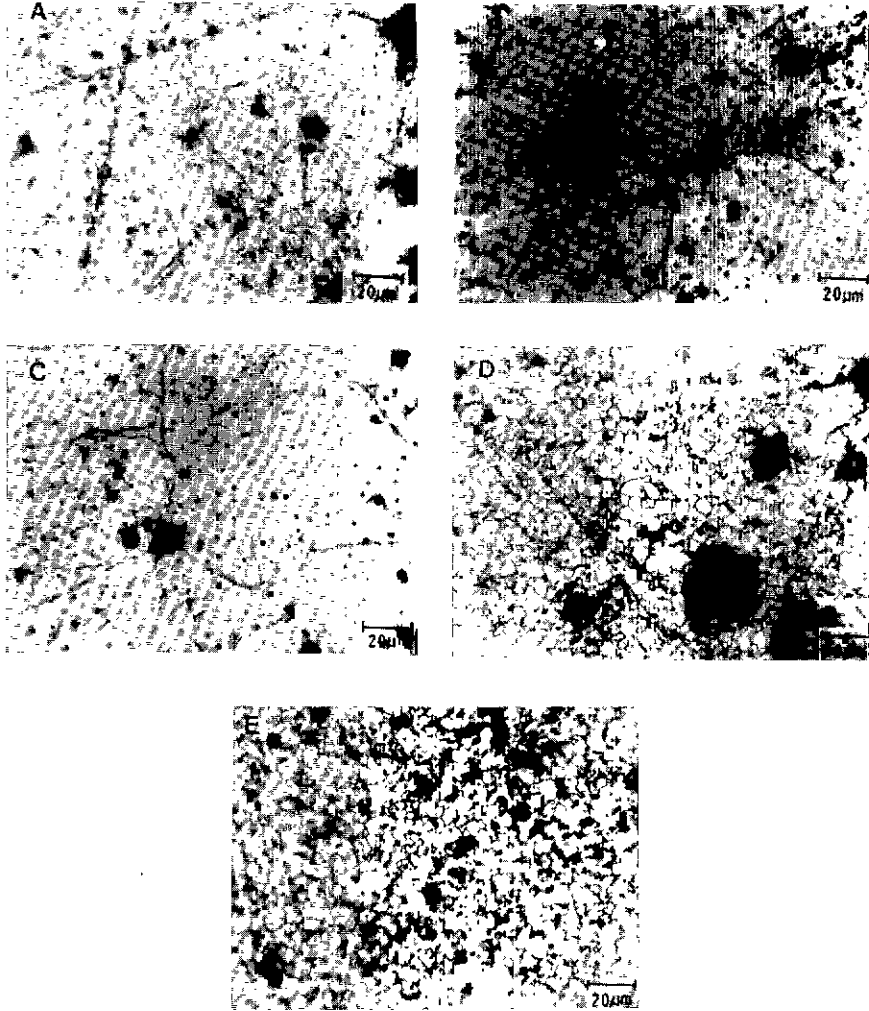
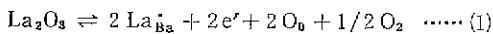


Fig. 2. Microstructures of La doped BaTiO₃ specimens.

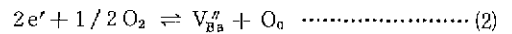
A) 0.05 atom%, B) 0.1 atom%, C) 0.2 atom%, D) 0.3 atom%,
E) 0.5 atom%.

를 생성하여 첨가제의 고용한계까지는 소결성이 증대된다고 보고하였다. 본 실험에서도 0.2 atom% 첨가시까지는 La⁺³ 이온이 Ba⁺² 자리에 치환됨에 따라 아테와 같은 결합반응에 의해 ¹²⁹Ba 빈자리가 생성되어 이를 통한 확산이 증가되어 소결성이 향상되었으며 밀도가 증가 되었다고 할 수 있다



이때 생성된 전도전자는 입계에서 다음과 같은 반응에 의해 ¹³⁰ 산소와 결합하여 Ba 빈자리를 형성하며 점차

결정립 내부로 확산된다.



그러나 La 가 0.3 atom% 이상 첨가되면 과잉의 La 가 산화물 형태로 입계에 석출되어 입계 wall 의 이동도를 감소시킴으로써 결정립의 성장을 억제하기 때문에 밀도가 감소하였다고 할 수 있으며, 이미 보고된 Sb⁺³ 가 첨가된 BaTiO₃의 경우와도 잘 일치하는 경향이다⁷⁾. 이러한 결과는 Fig. 2에서 보여주는 La 가 첨가된 BaTiO₃ 의 미세구조의 관찰 결과와도 잘 일치

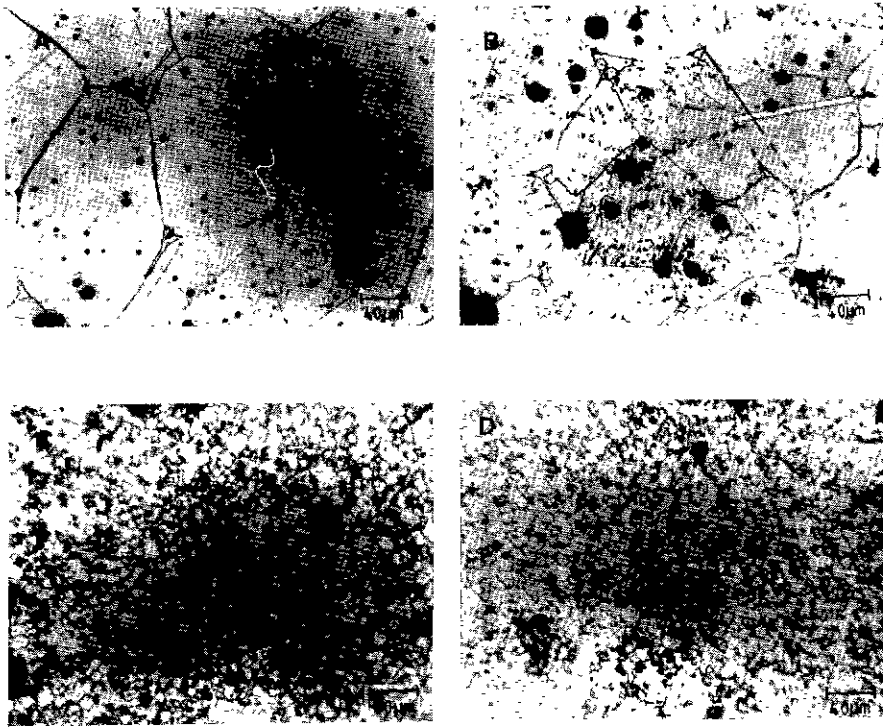


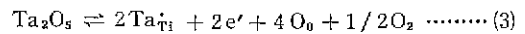
Fig. 3. Microstructures of Ta doped BaTiO₃ specimens.
A) 0.1 atom%, B) 0.2 atom%. C) 0.4 atom%, D) 0.5 atom%.

함을 알 수 있다.

La가 0.2 atom% 첨가시까지는 결정립의 성장을 관찰할 수 있으나 0.3 atom% 이상 첨가되면서 급격히 결정립의 크기가 감소함을 볼 수 있다. 또한 Murakami 등¹⁴⁾이 유사한 Gd₂O₃를 BaTiO₃에 첨가한 실험에서 0.4 mol% 이상 첨가시에는 결정립의 크기가 1 µm 이하로 감소한다고한 보고와도 잘 일치하는 결과이다

한편, Fig.1에서 보면 Ta⁵⁺가 첨가됨에 따라 밀도가 감소하고 있는데 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. Harkulich 등¹⁵⁾은 BaTiO₃에서 Ta₂O₅가 제 2상과 같은 역할을 하여 결정립의 성장을 일어나게 하는 입계의 이동에 필요한 에너지를 증가시킴으로써 결정립의 성장이 억제된다고 하였으며, Shikatani 등¹⁶⁾도 BaTiO₃에 Ta₂O₅가 첨가되면 소결시편의 밀도가 감소함을 관찰하였으며 이러한 소결성의 저하는 소결초기단계에 크게 영향을 미친다고 보고하였다.

또한, Ta⁵⁺이온이 Ti⁴⁺ 자리에 치환됨으로써 기대되는 결합방정식은 다음과 같다.¹²⁾



이와 같이 5 Ti⁴⁺ 자리가 4 Ta⁵⁺ 이온으로 치환되어 하나의 Ti⁴⁺ 빈자리를 형성하게 됨으로써 소결시에 확산에 따른 소결성의 향상을 기대하기 어렵다. 따라서 이상과 같은 원인에 의해 Ta 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 감소하였다고 설명할 수 있으며, 이러한 결과는 Nb⁵⁺를 첨가시킨 BaTiO₃와는 다른 경향을 나타냄을 알 수 있었다.⁹⁾

Fig. 3은 Ta의 첨가량에 따른 BaTiO₃의 미세구조 변화를 나타낸 것으로 Ta가 0.2 atom% 첨가시까지는 결정립의 크기가 약간 감소하였으며, 0.4 atom% 부터는 급격히 감소함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Ta₂O₅가 BaTiO₃ 결정립의 성장을 억제시킨 다음 Payne 등¹⁷⁾의 보고와도 잘 일치하는 것이다.

또한, Fig. 1에서 Ta₂O₅를 첨가시킨 경우 La₂O₃에 비하여 밀도가 높은 이유는 소결온도와 시간이 크게 때문이며, 0.3 atom% 이상 첨가시 밀도의 차이가

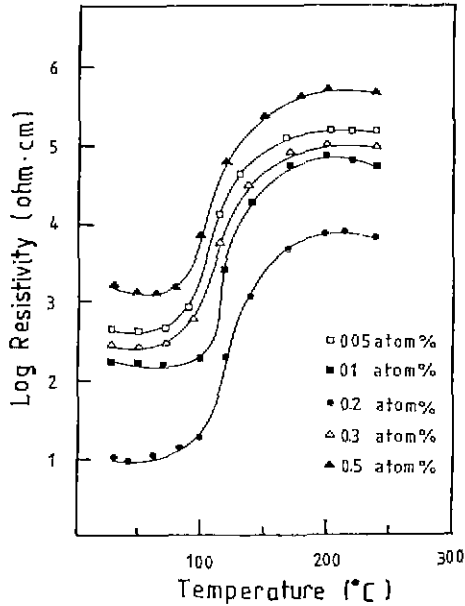


Fig. 4. Resistivity-temperature characteristics as a function of La content.

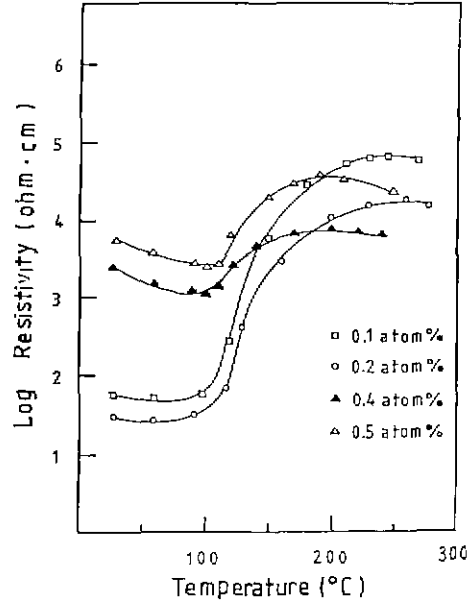


Fig. 5. Resistivity-temperature characteristics as a function of Ta content.

큰 것은 Fig. 2와 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 시편내에 존재하는 기공에 의해 나타난 결과로써 Ta₂O₅를 첨가한 경우 결정립의 크기는 감소하지만 치밀한 시편들이 제조되었다.

3-2 온도-비저항 특성

Fig. 4는 La 첨가량을 변화시켰을 때의 온도-비저항 특성을 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 La의 첨가량이 증가함에 따라 상온 저항은 감소하다 증가하는 경향을 보인다.

이와 같이 La가 0.2 atom% 첨가시 까지 상온 저항값이 감소하는 이유는 미세구조와 결합 방정식으로 설명할 수 있다. 즉, La₂O₃의 첨가량이 증가할수록 식 (1)에 따라 전도전자의 농도가 증가하여 상온저항이 감소하였다고 할 수 있으며, 미세구조에서 관찰하였듯이 결정립의 크기가 증가하여 상대적으로 고저항층인 입계의 수가 감소한 것도 영향을 주었다고 볼 수 있다.

최근 Peng 등¹⁹⁾은 반도체 BaTiO₃의 보상효과(compensation effect)에 대한 실험을 통하여 La³⁺의 첨가량이 0.15 mol %에서 상온저항이 최소치를 나타내지만 acceptor 이온이 존재하는 경우 상호 보상효과에 의하여 donor 첨가제의 양은 증가된다고 보고하였다. 본 실험에서 상온저항의 최소치는 0.2 atom%에서 나

타타는데 이는 합성시 용제로 사용된 KCl의 K⁺ 이온이 acceptor로 작용함으로써 나타난 결과로 설명할 수 있다²⁰⁾.

그러나 0.3 atom% 이상 첨가시에는 La가 입계에 고저항의 산화물 형태로 존재하게 되고 결정립의 크기가 감소함에 따라 결정립에 비하여 저항이 큰 입계의 수가 증가함으로써 상온저항이 증가하는 경향을 보이고 있다.

한편, La의 첨가량이 증가함에 따라 Curie 점이 저온으로 이동하는 것을 볼 수 있는데 이는 Ba²⁺의 이온반경이 1.34 Å 인데 비하여 La³⁺의 이온반경은 1.16 Å으로 Ba²⁺ 자리에 La³⁺이 치환되어 들어감에 따라 이온반경의 차이로 인하여 c축의 감소가 일어나 tetragonal에서 cubic으로의 전이온도가 저온으로 이동하였다고 설명할 수 있으며¹⁹⁾, Sb³⁺을 첨가한 실험 결과와도 일치하는 결과이다.²¹⁾

Fig. 5는 Ta의 첨가량에 따른 온도-비저항 특성을 나타낸 그림으로 Ta의 첨가량이 증가함에 따른 상온저항이 증가함을 알 수 있다.

Ta가 첨가됨에 따라 식 (3)에 의해 전도전자가 발생하여 상온저항이 감소하게 되겠으나 Fig. 3의 미세구조에서 관찰한 바와 같이 Ta는 결정립의 성장을 억제

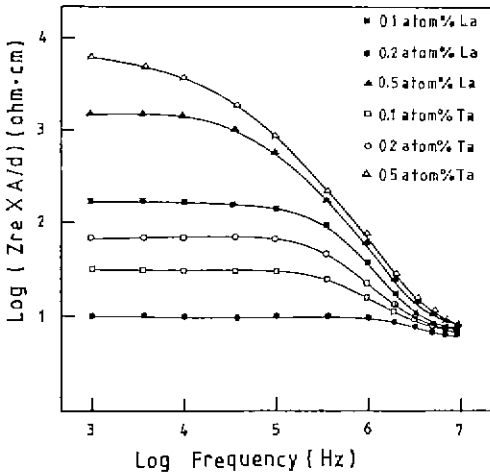


Fig. 6. The real part of impedance-frequency characteristics as a function of La and Ta content.

시켜 고저항의 입계를 증가시킴으로써 생성된 전도전자의 흐름을 방해하여 상온저항을 증가시킨다고 할 수 있다. 특히, Ta가 0.4 atom% 이상 첨가된 경우 결정립의 크기의 감소와 함께 상온저항이 크게 증가됨을 알 수 있으며 Ta의 BaTiO₃에 대한 고용한계가 0.1 atom% 이하로 매우 낮음을 예측할 수 있다.

Fig. 1, Fig. 4 및 Fig. 5에서 보면 밀도가 서로 비슷한 0.2 atom% 까지 첨가하는 PTCR 효과가 큰 차이를 보이지 않고 있으나, 밀도의 차이가 큰 0.3 atom% 이상 첨가된 경우 La가 10배 이상의 PTCR 효과를 보이는 반면 Ta는 10배 보다 작은 PTCR 효과를 나타냄을 알 수 있다. 이는 미세구조에서 보았듯이 La를 첨가하였을 때가 Ta 첨가시 보다 기공률이 높음으로써 이를 통해 입계로 산소의 확산이 증가되어 PTCR 효과가 큰 것으로 설명할 수 있다⁹⁾.

3-3 복합 임피던스-주파수 특성

Fig. 6은 La 및 Ta의 첨가량을 변화시켰을 때 BaTiO₃ 시편의 복합 임피던스의 실부분 (Z_{re})과 주파수와의 관계를 나타낸 것이다.

일반적으로 반도체 세라믹스는 전극의 접촉 저항이 무시될 수 있을때²⁰⁾ 내부 등가회로에 의해 결정립의 저항(R_g)과 입계의 저항($R_{g,b}$) 사이에 다음과 같은 관계가 성립한다^{7,9)}.

$$Z_{re} = R_g + R_{g,b} / (1 + \omega^2 C_{g,b}^2 R_{g,b}^2) \dots (4)$$

여기서 ω 는 주파수이고 $C_{g,b}$ 는 입계의 정전용량

(capacitance)이다. 그러므로 복합 임피던스의 실부분 (Z_{re})은 저주파수 영역에서는 입계와 결정립의 저항의 합이 되며, 고주파수 영역에서는 결정립의 저항만이 나타나게 된다.

그림에서 보는 바와 같이, 결정립의 저항은 거의 비슷함을 알 수 있으며 저주파수 영역에서의 저항 즉, 결정립과 입계 저항의 합은 매우 큰 차이를 나타냄을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 2와 3의 미세구조 관찰 및 Fig. 4와 5의 상온 저항의 변화와 일치하는 것으로 입계가 감소하면 시편의 상온 저항이 감소하며, 과량의 첨가체는 입계에 석출되어 절연층을 형성함으로써 상온 저항을 증가시킨다고 설명할 수 있다.

4. 결 론

KCl을 용제로 하여 용-용염 합성법에 의해 제조한 BaTiO₃에서 첨가제로 사용된 La₂O₃와 Ta₂O₅가 PTCR 특성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. La₂O₃를 첨가한 경우에 0.2 atom%까지는 결정립이 성장하여 밀도가 증가되며 상온저항이 감소하였으나, 0.3 atom% 이상 첨가되면 결정립의 크기가 급격히 감소하여 밀도가 감소하고 상온저항이 증가하였다.
2. Ta₂O₅를 첨가한 경우 결정립의 성장을 억제함으로써 밀도를 감소시켰으며, 첨가량이 증가함에 따라 상온저항이 계속 증가하였다.
3. 과량의 donor 첨가체는 저항을 증가시키며, PTCR 효과를 감소시켰다.

「감사의 말씀」

본 연구는 한국과학재단의 연구비로 이루어진 것으로 한국과학재단에 감사드립니다.

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. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(10), 484 (1964).

3. R.C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics, p.265, Marcel Dekker Inc., New York (1986).
4. H. Ueoka and M. Yodogawa, "Ceramic Manufacturing Technology for the High Performance PTC Thermistors," IEEE Trans. Manuf. Tech., MFT-3(2), 77 (1974).
5. M. Kuwabars, "Effect of Microstructure on the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(11), 639 (1981).
6. T. Ashida and H. Toyoda, "The Effects of Additives and of Ambient Atmosphere during Heating on Electrical Resistivity of Semiconducting BaTiO₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 5(4), 269 (1966).
7. K.H. Yoon, K.Y. Oh and S.O. Yoon, "Influence of Synthesis Method of the PTCR Effect in Semiconducting BaTiO₃," *Mat. Res. Bull.*, 21(12), 1429 (1986).
8. K.H. Yoon and E.H. Lee, "PTCR Effects in Semiconductive BaTiO₃ Prepared in Molten KCl," High Tech. Ceramics (ed. by P. Vincenzini), Mat. Sci. Monographs, 38B, pp.1873, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam (1987).
9. K.H. Yoon, H.W. Cheong and S.O. Yoon, "PTCR Effects in Nb₂O₅ Doped BaTiO₃ Ceramics Prepared By Molten Salt Synthesis Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 24(6), 579 (1987).
10. ASTM Standard C-373-72 (Reapproved 1977).
11. M.N. Swilam and A.M. Gudalla, "Effect of Addition on the Sinterability of Barium Titanate," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 75(5), 165 (1975).
12. N.H. Chan and D.M. Smith, "Defect Chemistry of Donor Doped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(4), 285 (1984).
13. H.M. Chan, M.P. Harmer and D.M. Smith, "Compensating Defects in Highly Donor-Doped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(6), 507 (1986).
14. T. Murakami, 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).
15. T.M. Harkulich, J. Magder and M.S. Vukosovich, "Ferroelectrics of Ultrafine Particle Size: II. Grain Growth Inhibition Studies," *J. Am. Ceram. Soc.*, 49(6), 295 (1966).
16. N. Shikatani, Y. Kumamoto and M. Nagano, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 95(9), 929 (1987).
17. D.A. Payne and H.U. Anderson, "Inhibition of Grain Growth in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, 50(9), 491 (1967).
18. C.J. Peng and H.Y. Lu, "Compensation in Semiconducting Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(1), C-44 (1988).
19. D.F. Rushman and M.A. Strivens, "Permittivity of Polycrystals of the Perovskite Type," *Trans. Far. Soc.*, 42A, 231 (1946).
20. S.O. Yoon, H.J. Jung and K.H. Yoon, "Contact Resistance of the Electrodes of the Semiconducting Ceramics," *Solid State Commu.*, 64(4), 617 (1987).