

MnO₂첨가가 Y₂O₃ doped BaTiO₃ 반도체 세라믹스의 소결 및 PTCR 특성에 미치는 영향

이준형·박금덕*·김정주·조상희

경북대학교 재료공학과

*경북대학교 전자공학과

(1989년 7월 13일 접수)

Effect of MnO₂ Addition on Sintering and PTCR Properties in Y₂O₃ doped BaTiO₃ Semiconducting Ceramics

J.H. Lee, K.D. Park*, J.J. Kim and S.H. Cho

Department of Materials Science and Engineering

*Department of Electronics

Kyung Pook National University

(Received July 13, 1989)

요 약

본 연구에서는 (Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ 계 조성에서 MnO₂첨가가 소결 및 PTCR 특성에 미치는 영향에 대하여 검토하였으며, Mn 이온의 첨가량에 따른 밀도, 입경크기, 전기저항 등을 측정하였다.

0.20mol%까지의 MnO₂첨가에서 밀도와 입경의 크기는 거의 일정하였으나 0.25mol%의 MnO₂를 첨가하였을 때에는 이상 입자성장과 함께 밀도가 급격하게 감소하였다.

Mn 이온 첨가량이 증가할수록 상온저항은 증가하였으며 비저항 온도계수는 0.15mol% MnO₂첨가때 최대치를 나타내어 이때의 첨가량이 최적치임을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The influence of MnO₂ on the sintering property and PTCR behavior of (Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ has been investigated. And the densities, grain sizes and electrical resistivities of specimens were measured as a function of doping with Mn ion of varying concentration

The density and grain size of the sintered specimens were almost the same regardless of MnO₂ addition up to 0.2mol% MnO₂. But in the case of 0.25mol% MnO₂ addition, abnormal grain growth was appeared. So the grain size distribution was wide and density decreased greatly.

The room-temperature resistivity increased as Mn content increased and the temperature coefficient of resistivity was highest in the case of 0.15mol% MnO₂ addition.

1. 서 론

BaTiO₃는 perovskite 형 구조로서 강유전 요업체이며 상온에서는 10¹⁰Ω·cm 이상의 높은 비저항값을 갖는 절연체이다. 그러나 여기에 희토류 원소나 그밖의 첨가제를 혼합하여 반도체가 되면 Curie온도 부근에서 저항이 급격하게 증가하는 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity)현상이 나타난다.

반도성 BaTiO₃의 PTCR 효과는 1955년 Haayman¹⁾에 의해 처음 보고되었으며 그 이후 지금까지의 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 Heywang²⁾, Saburi^{3,4)} 그리고 Peria⁵⁾등이 PTCR 현상의 이론적 규명을 위한 여러 모델을 제시하였으며 그중 Heywang의 grain boundary 모델이^{2,6)} 널리 인정을 받았으며 수정된 Heywang 모델이 제시되면서 Heywang 모델의 약점이 보완되어 왔다⁷⁾.

PTCR 효과의 발견 초기에는 PTCR 효과를 얻기 위하여 BaTiO₃를 반도체화 하는데 필요한 첨가제로서 희토류 원소를 사용한 PTCR 재료의 제조과정 및 방법⁸⁾에 대한 연구가 주류를 이루었으나 1970년대 이후부터는 PTCR 효과에 영향을 미치는 인자들에 대한 연구가⁹⁻¹¹⁾ 이루어지면서 요즘은 저항온도계수 α 를 증가시키는 첨가제 Mn, Fe, Cu 등과 입경을 조절하는 첨가제 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂를 첨가하여 PTCR 효과를 증대시키기 위한 연구가 계속되고 있다. 예로써 Matsuo 등은¹²⁾ 반도성 BaTiO₃에 Mn을 첨가함으로써 10⁹정도였던 PTCR 효과를 10⁶-10⁷정도까지 증대시킬 수 있다고 보고하였으며 Kuwabara¹¹⁻¹³⁾는 입자크기분포가 균일한 2-5 μ m 정도의 다공질재료를 만들므로써 10⁶-10⁷정도까지 효과를 증대시킬 수 있다고 보고하였다. 이러한 PTCR의 효과를 높이는 데에는 첨가제의 혼합, 소결분위기, 소결후의 냉각속도 등 여러가지 요소가 영향을 미친다.

순수한 반도성 PTCR 재료는 최대 저항치가 그리 크지 않으므로 훌륭한 PTCR 효과를 기대하기 어렵다. 따라서 저항온도계수(α)에 영향을 주는 첨가제를 넣음으로써 큰 PTCR 효과를 얻을 수 있는데 첨가제의 종류와 양에 따라 상온저항 역시 급격히 커지는 경우가 있어서 이러한 경우는 실용성에 어려움이 따른다고 하겠다. 한편 높은 PTCR 효과를 얻기 위한 첨가제 중에는 Mn 이온이 가장 깊은 acceptor level를 제공하는 것으로 알려져 있는데^{7,14)} 현재까지 PTCR에서 Mn 이온의 영향에 대한 미세구조 변화에 관한 실험자료는 미비한 편이며 이에 대한 이론적 뒷

받침 또한 미약한 실정이다.^{12,15,16)} 따라서 본 실험에서는 반도체 BaTiO₃에 첨가제로서 MnO₂를 넣고 첨가량에 따른 미세구조 변화와 acceptor로 작용한 Mn 이온의 전기적 특성에 미치는 영향을 검토하고자 한다.

2. 실험

실험에 사용한 원료 분말은 순도 99%이상의 시약급 BaCO₃, SrCO₃, TiO₂, Y₂O₃, SiO₂, MnO₂였다. MnO₂는 그 첨가량을 0.05-0.25mol%까지 0.05mol%씩 변화시켜 첨가하였고 균일한 혼합과 제조과정 중 첨가량변화를 방지하기 위해 하소된 시료에 첨가하였다¹⁵⁾. Curie온도를 낮추기 위해 SrCO₃가 첨가되었으며^{4,16)} BaCO₃는 0.8mol, SrCO₃는 0.2mol로 고정시켰다. 반도체화 하기 위한 불순물로 Y₂O₃를 0.2mol%첨가하였으며 균일한 미세구조를 얻기 위한 액상소결을 위하여 SiO₂를 0.5wt% TiO₂는 1.02mol을 첨가하였다.^{17,18)} 혼합은 각 조성마다 화학천평으로 평량한 뒤 알루미늄 불과 함께 플라스틱원통에 넣어 5시간 습식혼합하였다. 혼합매체로는 불순물이 온으로 부터의 오염을 막기 위한 탈 이온수가 사용되었으며 혼합시료는 120℃를 유지하는 건조기에서 24시간 이상 충분히 건조되었다. 시료는 알루미늄 도가니에 담아 1150℃에서 1시간 하소하였는데 이때 승온속도는 300℃/h였다. 하소된 분말은 MnO₂를 첨가한 후 역시 앞의 혼합방법과 같은 조건으로 습식혼합한 뒤 건조하였다. 시료는 10wt%수용액 PVA겔합체를 0.5wt%넣어 30분간 혼합한 후 70mesh로 조립하였다. 성형은 0.5ton/cm²의 압력으로 지름 18mm 두께 2.8mm가 되도록 하였다. 소결은 1360℃에서 1시간 동안 공기중에서 소결하였는데 승온속도는 300℃/h 냉각속도는 800℃까지 70℃/h로 냉각한 후 노냉하였다. 시편의 양면에 PTC용 전극을 부착한 후 580℃에서 10분간 소부하였으며 잘 보온된 직경 10cm 정도의 가열 원통 중앙에 넣고 원통밖을 둘러싸고 있는 니크롬선에 전류를 흘려 서서히 온도를 올렸으며 온도변화에 따른 저항값을 측정하였다.

온도는 thermocouple을 시편근처에 최대한 밀착하여 측정하였으며 저항값은 RLC meter를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MnO₂ 첨가가 소결 및 입경에 미치는 영향

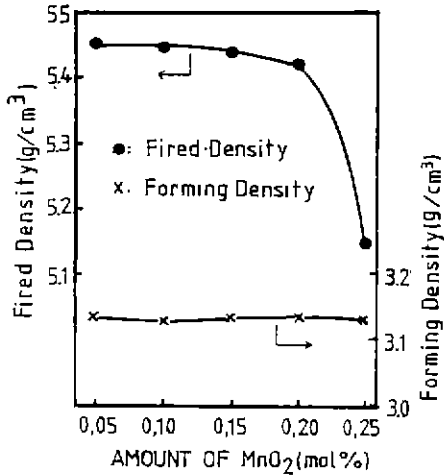


Fig. 1. Variations of density with MnO₂ addition.

소결한 시편의 색깔은 회색을 띤 푸른색이었고 MnO₂첨가량이 많아질수록 고동색을 띠었다.

Fig. 1은 MnO₂첨가량을 변화시켰을 때 첨가량에 따른 밀도변화에 나타내었다. 그래프에서와 같이 성형밀도는 3.15g/cm³정도로 MnO₂첨가량에 따른 커다란 변화는 찾아볼 수 없었다. 그러나 소결밀도는 MnO₂첨가량이 0.20 mol%까지는 밀도가 5.48g/cm³에서 5.42g/cm³까지 약간씩 감소하였으나 0.25mol 첨가때에는 5.15g/cm³까지 급격히 감소하였다.

Fig. 2의 사진들은 1360°C에서 소결하였을 때 MnO₂의 첨가량에 따른 표면 미세구조를 광학현미경으로 관찰한 사진들이다. 이에따른 입자크기는 Fig. 3에 나타내었다.

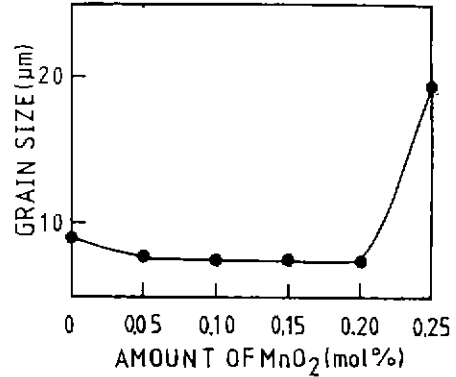


Fig. 3. Variation of grain size with MnO₂ addition.

입자의 평균크기는 MnO₂의 첨가량에 따라 변화하였다. MnO₂를 전혀 첨가하지 않았을 때의 평균 입자크기는 9±0.3μm였으며 MnO₂를 0.05mol%를 첨가하였을 때에는 7±0.3μm 정도로 감소하였다. 첨가량이 0.20mol%까지는 0.05mol%를 첨가하였을 때와 비교하였을 때 입자크기의 변화가 거의 없었으나 0.25mol%를 첨가하였을 때에는 이상 grain 성장이 일어남을 관찰할 수 있었다. MnO₂를 0.05mol%첨가시 grain 크기가 감소한 이유는 첨가한 MnO₂가 BaTiO₃에 solid-solution 되면서 grain boundary segregation으로 인하여 입자성장이 억제되었기 때문으로 사료되며¹⁹⁾, 0.20mol%첨가량까지는 밀도변화와 grain size에 커다란 변화가 없는 것으로 보아 MnO₂와 solubility 영역으로 여겨진다. 그 이상의 첨가량에서는 solubility 한계를 초월하여 액상이 생성됨으로서 입경의

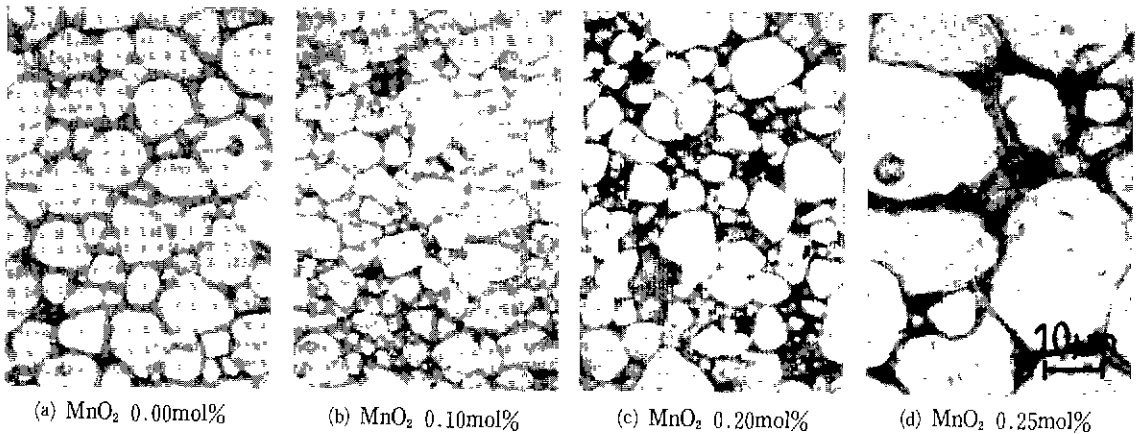


Fig. 2. Photographs of sintered specimens with MnO₂ addition.

크기가 불규칙한 크고작은 grain의 생성과 함께 기공이 입자속에 포획되는 이른바 abnormal grain growth²⁰⁾가 일어난 것으로 추측된다. 이러한 미세구조사진 및 입자크기를 연관시켜 Fig.1을 설명할 수 있는데 MnO₂ 0.25 mol% 첨가때 급격한 밀도의 감소는 비정상 입자성장에 의해 입자내부에 포획되는 기공의 증가에 기인하는 것으로 믿어진다.

3.2. MnO₂첨가가 상온저항 및 PTCR 효과에 미치는 영향

Fig.4에 MnO₂첨가량에 따른 상온저항의 값을 나타내었다. 상온저항은 그래프에서와 같이 MnO₂첨가량이 많아질수록 증가하였다. 이렇게 상온저항이 증가하는 이유는 세 가지 원인에 의한 것으로 사료된다. 그 첫째 이유로 PTCR 효과를 얻기 위해서는 강유전 절연체인 BaTiO₃를 반도체화 하여야 하는데 BaTiO₃에 Y₂O₃를 소량첨가하게 되면 Ba⁺² site에 Y⁺³이온이 치환되면서 Y⁺³이온은 donor로 작용하게 되어 BaTiO₃는 n형 반도체가 된다²¹⁻²³⁾. 그리고 Mn 이온은 쉽게 원자가가 변화하며 원자 반경으로 따져볼 때 Ba 이온보다는 Ti 이온과 반경차이가 적어서 Ti site에 치환되기가 쉽다. 따라서 Mn⁺⁴이온은 Ti⁺³이온과 치환되었을 때 acceptor로 작용하게 되며^{7,23-25)} BaTiO₃는 P형 반도체가 된다. 그 결과 Mn⁺⁴이온의 첨가로 인해 생성된 acceptor는 Y⁺³이온의 첨가로 인해 생성된 donor를 보상하는 효과를 받게 되고 이것은 carrier의 감소를 초래한다. carrier의 감소는 곧 저항의 증가를 의미하므로, MnO₂첨가량이 많아질수록 상온저항은 증가하는 것으로 여겨진다.

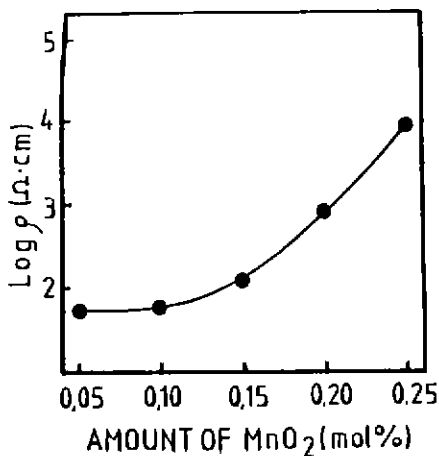


Fig. 4. Variation of room-temperature resistivity with MnO₂ addition.

둘째로는 기공의 증가로 인한 것으로 생각된다. Fig.1에서와 같이 MnO₂첨가량이 증가할수록 밀도는 감소하였으며 이는 기공의 증가로 인한 것으로 추측된다. 특히 0.25mol% MnO₂첨가때에는 비정상적인 입자성장과 함께 기공의 증가로 급격히 밀도가 감소하였는데 기공의 증가는 단위면적당 이동할 수 있는 carrier의 수를 제한하므로 저항이 커지는 것으로 추측된다.

셋째로는 액상의 증가로 인한 것으로 사료된다. grain boundary 혹은 triple junction에 존재하는 액상은 높은 저항을 가지고 있으며^{18,26)} Fig.2에서와 같이 MnO₂첨가량이 0.25mol% 일때에는 grain boundary 폭의 증가를 의미하므로 MnO₂첨가량이 많아질수록 상온저항을 증가한 것으로 사료된다.

비록 이들 세 가지 원인들 중 각각이 상온저항에 미치는 영향력의 비중을 정량적으로 구분하여 확실히 설명하

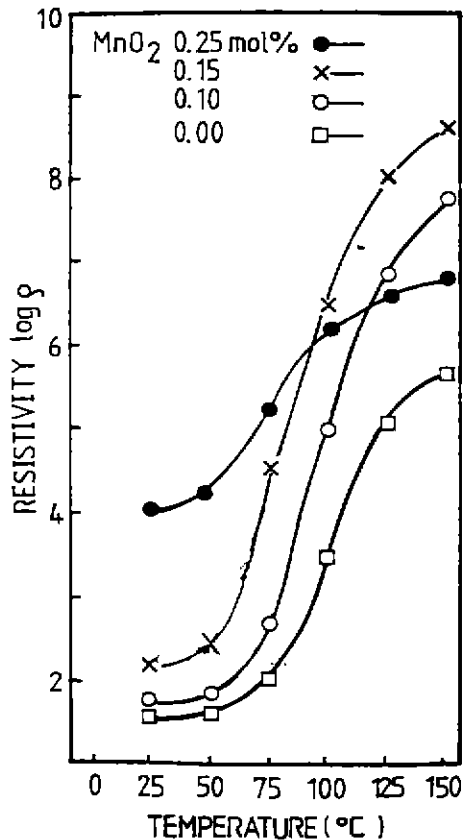


Fig. 5. Relations between temperature and resistivity with MnO₂ addition.

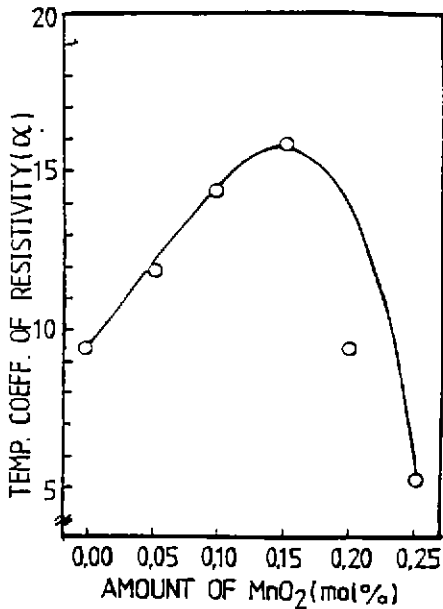


Fig. 6. Variations of temperature coefficient of resistivity with MnO₂ addition.

기가 어렵지만 0.20mol%의 MnO₂를 첨가할때까지 상온 저항이 증가한 것은 Mn 이온이 Y 이온의 donor 효과를 보인 것으로 추측되며 0.25mol%에서의 급격한 상온저항 증가는 기공 및 액상생성으로 설명할 수 있었다

Fig. 5는 시편 양면에 전극을 부착한 후 온도를 변화시켰을 때 MnO₂첨가량에 따른 저항변화를 나타내었다. 그림에서와 같이 MnO₂가 전혀 첨가되지 않았을 때에는 상온에서의 저항과 Curie 온도 이상에서의 최대저항이 낮은 값을 나타내었다. MnO₂가 약간 증가되면 상온저항은 조금증가하는 반면 Curie 온도 이상에서의 최대저항은 크게 증가하여 높은 비저항 온도계수(α)를 나타내었는데 MnO₂를 0.15mol% 첨가하였을 때 가장 높은 α 값을 나타내었다(Fig. 6 참조) 한편 0.25mol% 이상의 MnO₂첨가에서는 액상과 기공의 증가, 또 Mn 이온의 전자보상에 의해 상온저항이 급격히 증가한 반면 최대저항치는 작아짐으로 증가하여 낮은 α 값을 나타냄으로서 PTCR 특성의 감퇴를 초래한 것으로 사료된다

4. 결 론

- 1) MnO₂가 0.20mol%까지 첨가되었을 때 평균 입경은

7-10μm 정도였으나 0.25mol% 첨가때는 이상 입자성장 현상이 일어남을 관찰할 수 있었다.

2) MnO₂첨가량이 늘어날수록 소결밀도는 감소하였다.

3) MnO₂첨가량이 0.15mol%일 때 가장 높은 α 값을 얻을 수 있었다.

[감사의 글]

본 연구는 88목적기초연구 지원비에 의해 연구되었으므로 이에 감사말 드립니다.

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. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** (10) 484 (1964).
3. O. Saburi, "Properties of Semiconducting Barium Titanates", *J. Phy. Soc., Jpn.*, **14** (9) 1159 (1959).
4. O. Sabari, "Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** (2) 65 (1961).
5. 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 (1969).
6. K. Mukae. "Electric Properties of Grain Boundary", *Ceramics Japan* **16** (6) 473 (1981).
7. H. Ihrig "Physics and Technology of PTC-type BaTiO₃ Ceramics", *Advances in Ceramics Vol 7*, pp.117-127.
8. H.A. Sauer and J.R. Fisher, "Processing of Positive Temperature Coefficient Thermistors", *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** (6) 297 (1960).
9. M. Kahn, "Effect of Heat-Treatment on the PTCR Anomaly in Semiconducting Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, **50** (8)

- 676 (1971).
10. M. Kuwabara, "Influence of Stoichiometry on the PRCR Effect in Porous Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (12) c-170 (1981).
 11. M. Kuwabara, "Some Factors Affecting the Magnitude of the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanates", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90** (8) 470 (1982).
 12. T. Matsuoka, Y. Matsuo and S. Hayakawa, "PTCR Behavior of BaTiO₃ with Nb₂O₅ and MnO₂ Additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (2) 108 (1972).
 13. M. Kuwabara "PTCR Effect in Porous Barium Titanate Ceramics", *Advances in Ceramics Vol 7*, pp.137-145.
 14. H. Ihrig "PTC Effect in BaTiO₃ as a Function of Doping with 3d Elements", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (10) 17-620 (1981).
 15. H. Ueoka, Japanese Pat. Kokai: 41-12146 (1966).
 16. H. Ueoka, Japanese Pat. Kokai: 42-3855 (1968).
 17. E. Andrich and K.H. Hardtl, "Investigations on BaTiO₃ Semiconductors", *Philips Tech. Rev.*, **26** pp 119-127 (1965)
 18. Wei-Yean Howng and Cheryl Mccutcheon, "Electrical Properties of Semiconducting BaTiO₃ by Liquid-phase Sintering", *Ceram. Bull.*, **62** pp. 231-243 (1983).
 19. W.D. Kingery, "Introduction to Ceramics", A Wiley-Interscience Publication, pp.200-204 (1976)
 20. Detlev F.K. Hennings et al "Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1) 23-27 (1987).
 21. H. Ihrig and W. Puschert "A Systematic Experimental and Theoretical Investigation of the Grain-boundary Resistivities of n-doped BaTiO₃ Ceramics", *J. Appl. Phys.* **48** (7) 3081-88 (1977).
 22. H.B. Haanstra and H. Ihrig, "Transmission Electron Microscopy at Grain Boundaries of PTC-Type BaTiO₃ Ceramics", *J. Ceram. Soc.*, **63** (5) 288-291 (1980).
 23. H. Ihrig and M. Klerk. "Visualization of the Grain-boundary Potential Barriers of PTC-type BaTiO₃ Ceramics by Cathodoluminescence in an Electron-probe Microanalyzer", *Appl. Phys. Lett.* **35** (4) 307-309 (1979).
 24. G H. Jonker "Equilibrium Barriers in PTC Thermistors", *Advances in Ceramics*, Vol. 1. pp. 155-166.
 25. S.B. Desu and E.C. Subbarao "Mn-Doped BaTiO₃", *Advances in Ceramics*, Vol. 1. pp. 189-206.
 26. H. Nemoto and I. Oda "Direct Examination of PTC Action of Single Grain Boundaries in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (7) 398-401 (1980).