

## PTC BaTiO<sub>3</sub> 및 전극의 직류 및 교류 특성

전표용·최경민

포항공과대학 재료금속공학과

(1990년 12월 4일 접수)

### AC & DC Electrical Characterization of PTC BaTiO<sub>3</sub> and Electrodes

Pyo-Yong Jeon and Gyeong-Man Choi

Dept of Materials Science and Engineering, Pohang Institute of Science and Technology

(Received December 4, 1990)

#### 요 약

0.2 mol% La이 첨가된 BaTiO<sub>3</sub> 시편을 citrate method(일명 Pechini process)에 의해 제조한 후, 일처리 온도(800--1100°C)에서 상온까지 온도변화에 따른 전기전도도를 측정하였다. 백금전극을 가진 La 첨가 시편의 2 probe 전류-전압 특성은 약 800°C 이하에서 non-ohmic이었다. 또한 전류-전압 곡선은 varistor 특성을 나타내며 그 breakdown voltage는 PTC 특성을 보여주었다.

0.2 mol% La과 0.05 mol% Mn이 첨가된 BaTiO<sub>3</sub> 시편을 3가지 다른 전극(니켈 무전해 도금, 백금 및 은 paste 전극)으로 처리한 후 각각 온도 변화에 따른 AC complex impedance를 측정하였다. 니켈 무전해 도금 시편의 Complex impedance pattern은 전극저항이 거의 없음을 보여주었으나 백금과 은 paste 전극의 경우에는 매우 큰 전극 저항을 나타냈다.

최대 저항과 최소 저항의 비로써 표현되는 PTC 효과는 La이 첨가된 고밀도 시편의 경우에 10 이하였지만 0.05 mol% Mn이 추가로 첨가된 경우에는 비록 고밀도라 할 지라도 10<sup>5</sup> 배 이상을 보여 주었다.

#### ABSTRACT

0.2 mol% La doped BaTiO<sub>3</sub> samples were prepared by a wet chemical process (Pechini process) and electrical conductivity were measured from annealing temperatures(800--1100°C) to room temperature continuously. 2 probe I-V characteristics showed that Pt electrodes were non-ohmic below about 800°C for La doped sample. I-V curves showed varistor behavior and breakdown voltages showed PTC-like behavior.

AC complex impedance of 0.2 La and 0.05 Mn mol% doped BaTiO<sub>3</sub> samples with three different electrodes (electroless Ni, Pt, Ag electrodes) were measured with temperature variation. Complex impedance plots showed that the samples with electroless Ni electrodes have negligible electrode resistance. Samples with Ag or Pt paste electrodes showed large electrode resistance.

PTC effect, which is defined as the ratio of maximum resistance to minimum resistance, was found to be less than 10 for 0.2 mol% La doped dense sample however greater than 10<sup>5</sup> with codoping of 0.05 mol% Mn and

0.2 mol% La.

### 1. 서 론

BaTiO<sub>3</sub>에 La, Y, Ta, Nb 등을 첨가하면 n-type 반도체가 되며 소결 후 열처리 여하에 따라 PTC효과가 달라진다<sup>1,2</sup>. 이러한 PTCR 현상은 입계에 형성된 Schottky barrier 때문이라고 해석된다<sup>3-5</sup>.

Schottky barrier는 Ba이나 Ti vacancy에 의한 것으로 추정되며 현재 정확한 surface states에 대해 규명중이다<sup>6-7</sup>. 소결 후 열처리 여하에 따라 surface state가 변화하게 되며 높은 PTC 효과를 얻기 위해서 열처리가 용이하게 porosity가 높은 sample이 선호된다. porosity가 낮더라도 Mn 등을 첨가할 경우 grain boundary acceptor states를 형성하여 PTC effect를 크게 향상시키는 것으로 알려져 있다<sup>8</sup>. 통상 PTC효과를 조사하기 위하여 In-Ga, 무전해 Ni 등과 같은 ohmic전극을 사용하여 DC저항을 측정한다. 그러나 이러한 전극들에서도 시편의 조성 및 열처리 조건 등에 따라 전극저항이 완전히 소멸되지 않을 가능성이 있다. 일반적으로 n-type 반도체에서는 일함수(work function)가 낮고 산소 친화력이 높은 In, Ga 등은 ohmic전극으로 쓰이며 산소 친화력이 낮은 Ag, Pt, Au 등은 non-ohmic 전극이 되지만<sup>9</sup>, 최근 Sb가 첨가된 BaTiO<sub>3</sub>의 In, In-Ga, Ag 전극의 영향에서 In 및 Ag 전극은 non-ohmic임이 지적되었다<sup>10</sup>. 한편 고온(800-1200°C)에서 열처리를 후 연속적으로 시편을 냉각시켜 PTC 현상을 조사하고자 할 경우 In-Ga, 무전해 Ni 등은 고온에서의 산화문제로 인하여 적절하지 못하며 고온에서 견딜 수 있는 Ag, Au, Pt 등의 전극사용이 요구된다.

따라서 본 실험에서는 La 또는 La 및 Mn이 첨가된 고밀도의 BaTiO<sub>3</sub> 시편을 제작하고 Ag, Pt, 무전해 Ni전극을 사용하여 4 probe 및 2 probe DC I-V 특성과 2 probe AC complex impedance를 측정하여 grain 및 grain boundary 저항과 전극저항의 온도의존성을 조사하였다.

다결정 고체의 전기전도특성은 입체와 시편/전극의 계면의 존재로 인하여 DC 전기특성만으로는 입자내부, 입체 및 전극에 대한 각각의 기여도를 분리하기 어렵지만 complex impedance의 경우 전기적 등가회로의 설정에 따라 각각의 기여도를 분리하는 것이 가능하다. 이에 대한 자세한 분석 방법은 Macdonald<sup>11</sup> 등에 의해 잘 알려져 있다.

### 2. 실험방법

시편제조는 밀도가 높고 첨가제가 균일하게 분포될 수 있는 화학적 분말 제조법의 하나인 Pechini process를 이용하였으며<sup>12,13</sup> 시편의 조성은 0.2 mol% La doped BaTiO<sub>3</sub>와 PTC효과를 증진시키기 위하여 0.05 mol% Mn을 추가로 첨가한 0.2 La-0.05 Mn+99.75 BaTiO<sub>3</sub>를 선택하였다. 제조과정은 Fig.1에서 보듯이 Titanium isopropoxide, 에틸렌 글리콜 및 citric acid로 만들어진 Ti 용액과 La pentahydrate의 침전물, 에틸렌글리콜, citric acid로 만들어진 La 용액에 BaCO<sub>3</sub>를 용해하여 (Mn 첨가조성의 경우는 Mn 용액 첨가) 고분자 겔을 만든 후 charring한 다음 800°C에서 하소된 분말을 성형하여 1350°C에서 1시간 소결 후 1000°C까지 2°C/분, 상온까지 3°C/분으로 냉각하였다.

이렇게 제조된 시편의 전기적 특성측정을 위해 먼저 0.2 La+99.8 BaTiO<sub>3</sub> 시편을 2.0×1.8×12(mm)의 크기로 자르고 약 3.5mm 간격으로 4군데의 작은 홈(notch)을 만든 다음 그 홈에 백금 paste(Engelhard #6082)를 바르고

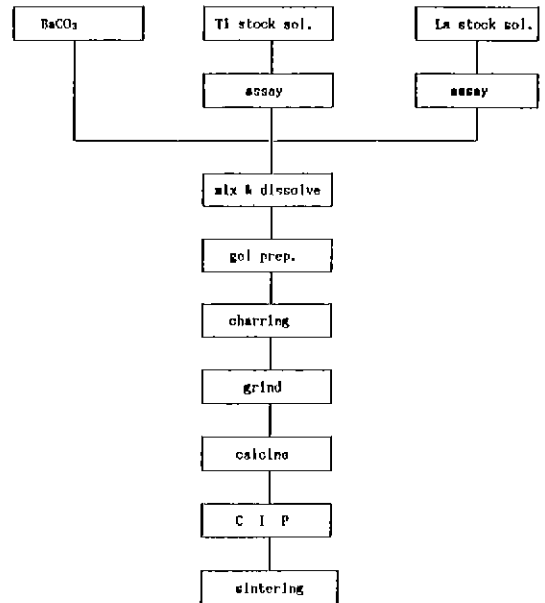


Fig.1. La-doped BaTiO<sub>3</sub> preparation by Pechini process.

800°C에서 2시간 열처리한 후 시편 holder에 mounting하고 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C에서 각각 8시간 유지 후 상온으로 내리면서 4 probe DC법으로 온도에 대한 저항을 측정하였다. voltage source 및 전류측정을 위해 Keithley 617 electrometer를 사용하고 전압 측정은 Keithley 196 digital multimeter를 사용하였다.

다음에 0.2 La+0.05 Mn+99.75 BaTiO<sub>3</sub> 시편을 두께 2~3mm, 직경 약 10mm의 3개의 pellet으로 소결한 다음, 표면을 600mesh의 SiC paper로 연마한 후 Ni 무전해 도금<sup>14)</sup>, 백금 빛 은 paste전극으로 각각 처리하였는데, Ni 무전해 도금은 SnCl<sub>2</sub>와 PdCl<sub>2</sub> 용액으로 표면을 활성화시킨 다음 NiCl<sub>2</sub>용액에서 도금한 후 250°C에서 10분간 열처리하였으며, 백금전극은 시편 양면에 위의 bar모양 시편의 경우와 같은 방법으로 하였고, 다음에 Ag 전극은 Ag paste(Dupont No.7095)를 바른 후 590°C에서 10분간 열처리 하였다

이렇게 전극 처리된 시편을 AC 및 2 probe DC 방법으

로 온도에 따른 complex impedance와 I-V 특성을 측정하였다. Complex impedance는 HP4192A LF Impedance analyzer를 사용하여 5 Hz에서 13 MHz 범위까지 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분말 특성

Fig.2는 Pechini process에 의해 제조된 0.2 mol% La doped BaTiO<sub>3</sub>와 위 조성에 0.05mol% Mn을 추가로 첨가한 0.2 La+0.05 Mn+99.75 BaTiO<sub>3</sub>의 미세구조 사진이다. 각 조성의 경우에 grain size는 약 30~40μm로 undoped BaTiO<sub>3</sub>에 비해 약간 줄었으나, 0.05 mol% Mn의 첨가는 grain size에 거의 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. 이때 이 시편들의 상대밀도는 이론밀도(6.08) 대비 97.5~98%로 고밀도를 나타냈다.

Fig.3은 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C에서 각각 8시간 유지 후 상온으로 온도를 내리면서 측정한 0.2 La doped BaTiO<sub>3</sub>의 온도에 대한 4 probe 저항 그림이다. 실온에서 Curie온도(120°C)까지는 저항이 감소하다가 그 이후는 갑자기 증가하는 PTC 현상을 보여주고 있으나 저항의 증가는 크지 않다. PTC 효과(log<sub>10</sub> scale로 본 저항 변화)는 1 order이하임을 보여 주는데 이는 시편의 밀도가 높아 입

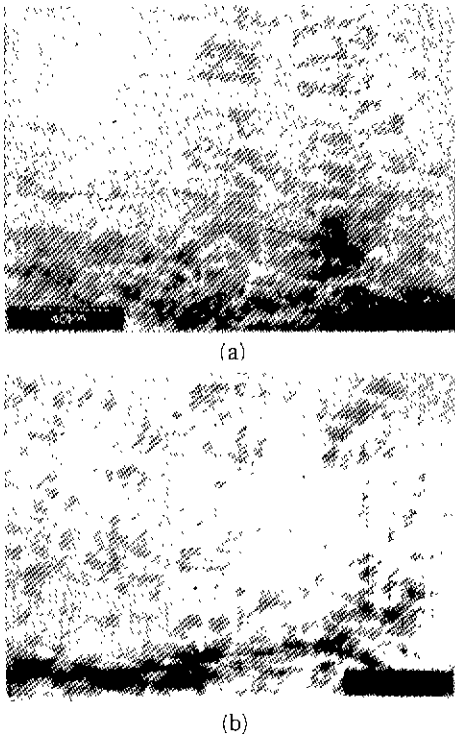


Fig.2. SEM photograph of as-fired surface of BaTiO<sub>3</sub> (a) 0.2 mol% La doped, (b) 0.2La · 0.05Mn mol% doped

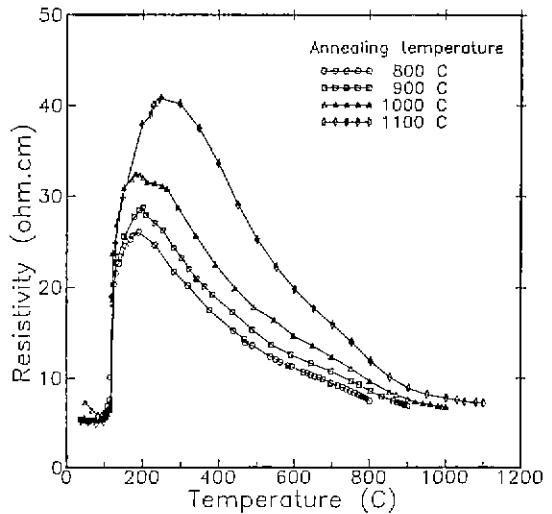


Fig.3. Four probe DC resistivity versus temperature curve for bar-shaped 0.2 mol% La doped BaTiO<sub>3</sub>.

계가 많이 산화되지 않았음을 보여준다. 또 열처리 온도가 올라감에 따라 최치리 저항이 증가함을 보여 주며, 열처리 온도의 상승에 따라 저항의 최대치가 대체적으로 오른쪽으로 이동된다. Curie온도 이하에서는 약간 증가 또는 거의 변화하지 않음을 보여 주고 있다. 그러나 열처리 온도가 1000°C로 올라가면  $T_c$ 이하에서의 저항은 증가하나 1100°C로 올려주게 되면 저온 저항은 다시 감소하는데 이는 온도에 따른 결함구조 및 확산속도 등의 변화에 기인하는 것으로 추정하나 확실한 원인은 불분명하다.

Fig.4는 0.2 mole% La이 첨가된 시편을 각각 900°C, 1000°C, 1100°C에서 열처리 후 상온까지 낮추면서 온도변화에 대해서 2 probe시의 전류와 인가전압의 관계를 plotting한 것이다. 4 probe시의 전류-전압 특성이 ohmic관계를 가지고 있는 것과는 대조적으로 non-ohmic관계를 보여 주고 있으며 bias의 방향에 따라 약간의 비대칭성을 나타내고 있는 것은 양쪽전극의 모양이 약간 다르기 때문이다. 이와같이 4 probe 측정시에는 입체면의 Schottky barrier의 존재에도 불구하고 ohmic 전

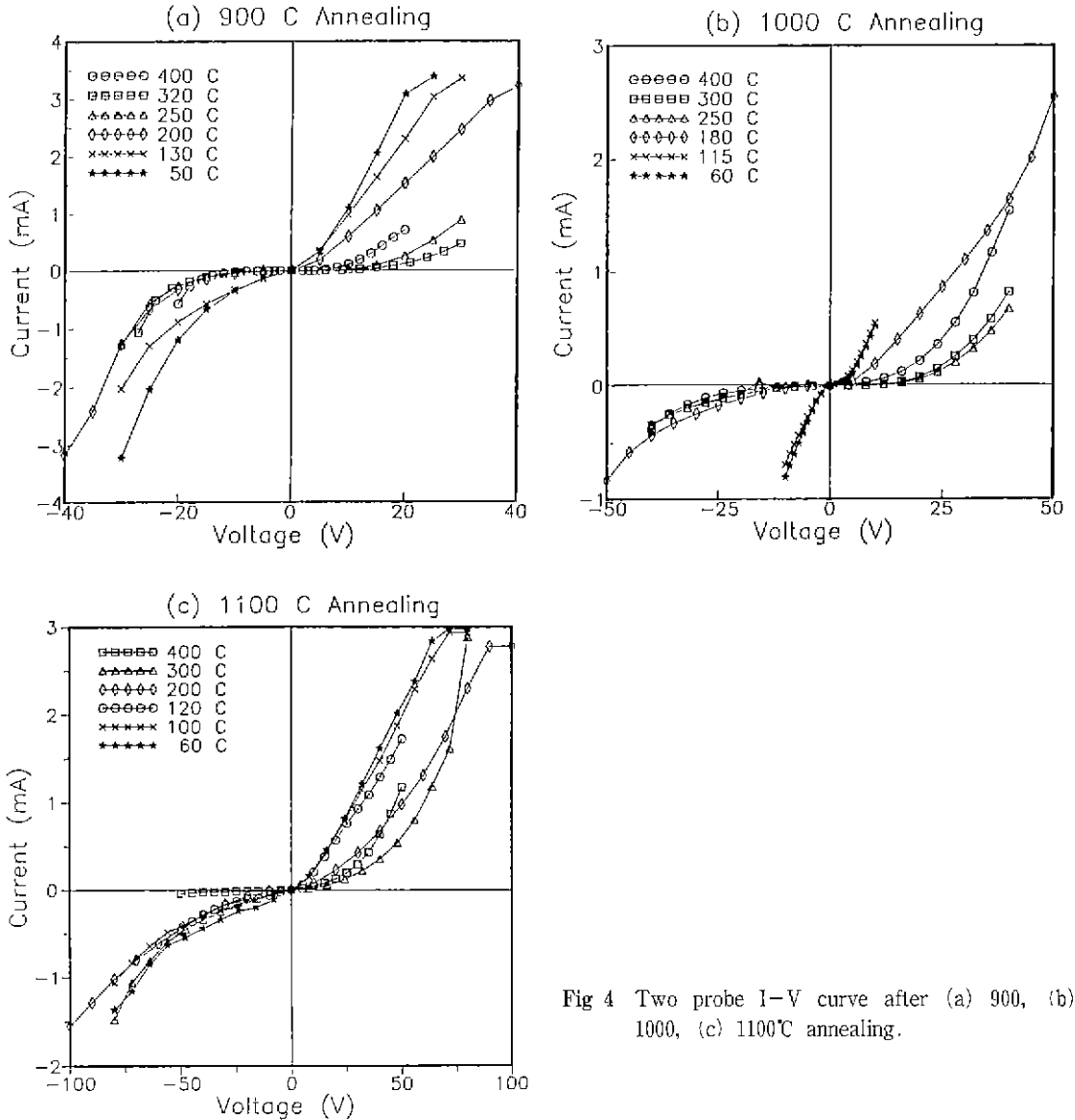
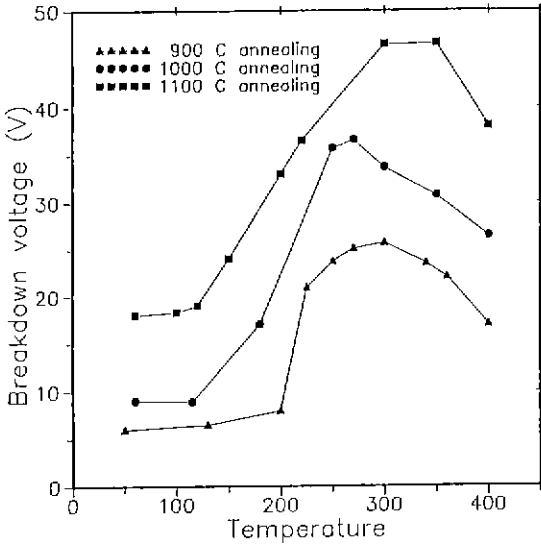


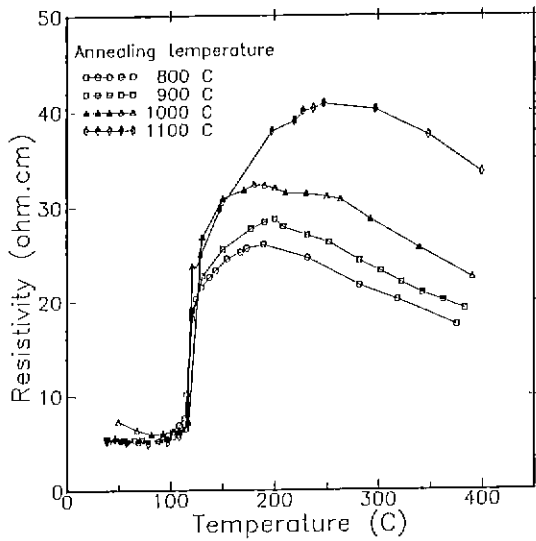
Fig 4 Two probe I-V curve after (a) 900, (b) 1000, (c) 1100°C annealing.

류-전압 특성을 보이고 2 probe 측정시 전극-시편 계면에서도 Schottky barrier가 존재하나 non-ohmic을 보인 것은 전극-시편 계면의 전하장벽의 높이가 입계면보다 월등히 높음을 나타내 주고 있다. 이러한 진류-전압 곡선은 metal semiconductor contact, p-n junction, low

voltage breakdown varistor 등에서 나타나며, 또한 이러한 특성은 non-ohmic 전극에서 흔히 관찰될 수 있다. 진류-전압 특성이 대칭에 가깝고 두개의 Schottky barrier에서 varistor의 양상이 예상될 때 Fig.5(a)는 0.5 mA에서의 breakdown voltage( $V_B$ )를 온도에 따라 plotting하였다



(a)



(b)

Fig.5(a) Breakdown voltage versus temperature curve as a function of annealing temperature.  
(b) Replot of Fig.3 in different temperature range.

이 그림에서 시편의 breakdown voltage는 온도에 따라 변화하며 4 probe로 측정된 저항의 온도변화와 같은 경향성을 나타낸다. 이러한 varistor 특성은 종래의 Indium amalgam 등의 ohmic전극을 사용하면 나타나지 않을 것이나 본 실험에서는 고온에서의 전기적 성질을 동시에 측정할 목적으로 백금전극을 사용한 결과이다. 그러나 이러한 non-ohmic 진류-전압 특성은 Fig.6에서 알 수 있듯이 온도가 700-800°C 이상으로 높아짐에 따라 서서히 사라지게 된다. 이는 온도에 따라 전극-시편 계면간의 interface acceptor state가 점차 사라져 전극저항이 줄어들기 때문으로 생각된다

Fig 5(a)의  $V_B$ 가 온도에 따라 변하는 모양을 Fig.1의 제 구성 그림인 Fig.5(b)의 저항-온도 곡선과 비교해 보면 대체로  $T_C$ 이 상에서  $V_B$ 가 저항과 마찬가지로 온도에 따라 증가하다가 최고치를 보인 후 다시 감소하는 것을 보여주고 있다. 이때 최고치를 보여주는 온도를 비교해 보면 저항-온도 곡선에서 900, 1000, 1100°C 일치의 경우 각각 약 200, 180, 250°C 임에 반해  $V_B$ -온도 곡선에

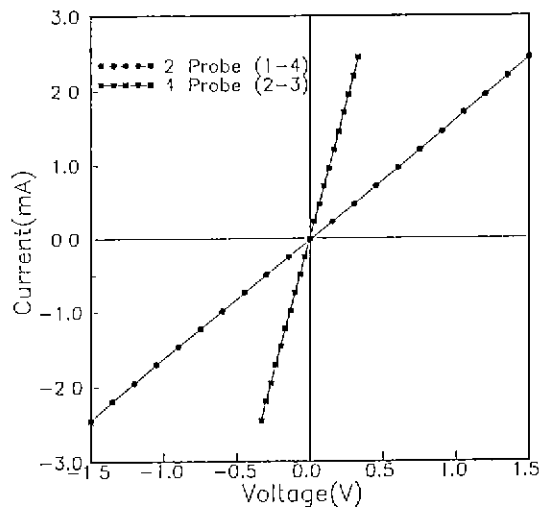


Fig.6. I-V curve at 800°C (annealed at 1000°C).

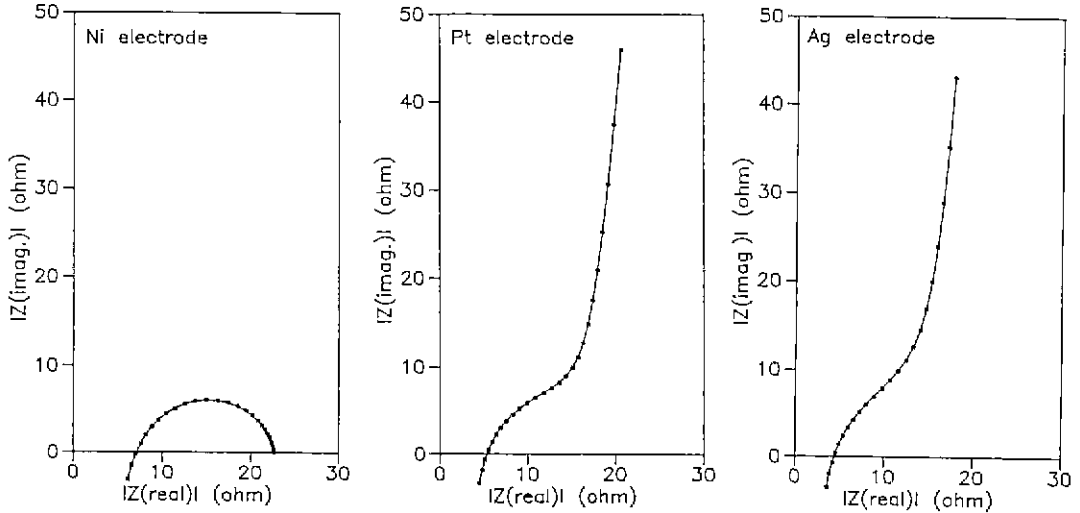


Fig. 7. Complex impedance plots of 0.2 La and 0.05 Mn mol% codoped BaTiO<sub>3</sub> with three different electrodes at room temperature.

서는 약 280, 250, 320°C이므로 70~80°C의 차이를 보여 준다.

La doping된 sample은 PTC effect가 크지 않으므로 PTC effect를 증가시키기 위하여 La에 추가로 Mn을 첨가하였다. Fig. 7은 0.2La+0.05Mn mol% codoped BaTiO<sub>3</sub>의 상온에서 3개의 서로 다른 전극을 가진 pellet 형 sample의 complex impedance pattern이다. Fig. 7(a)와 (b), (c)는 서로 다른 모양을 보여준다. 좀더 자세히 관찰해 보면 (b)와 (c)는 고주파와 저주파대역에서 서로 다른 두개의 전기적인 process가 복합되어 있음을 알 수 있

고 (b)와 (c)의 고주파대역 부분은 (a)와 같은 주파수영역에서 일어나며 size factor를 고려할 때 real axis와의 만나는 점의 값이 완전히 일치한다. 이러한 유사성으로 볼

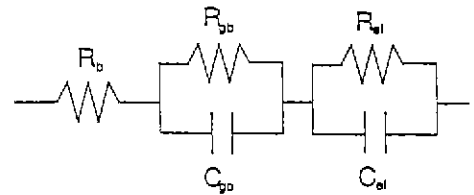


Fig. 8. Equivalent circuit of PTC BaTiO<sub>3</sub>.

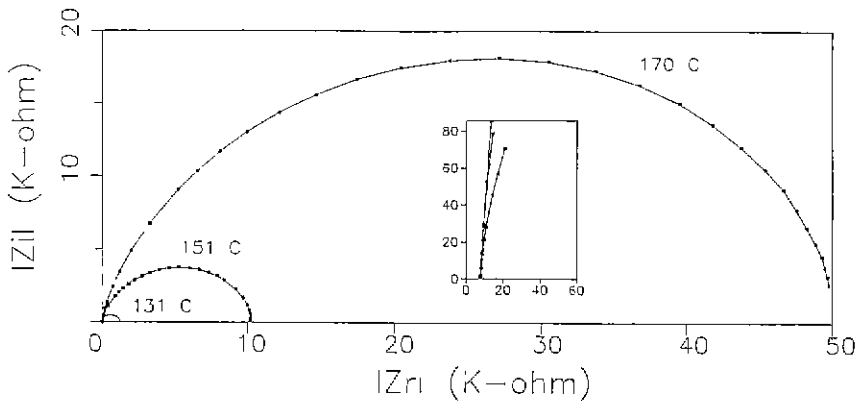


Fig. 9. Complex impedance variation of 0.2 La and 0.05 Mn mol%-codoped BaTiO<sub>3</sub> with Ni electrode as a function of temperature.

때 이 반원은 전극에 관계없이 물질고유의 성질에 기인된 현상임을 알 수 있다. 고주파 영역에서 실축 아래로 curve 가 내려가는 것은 측정회로의 inductance에 의한 오차이다. (b), (c)에서의 큰 저항-용량 요소가 (a)에서 사라짐으로 볼 때 (a)와 (b), (c)의 원점에 가까운 반원은 입계의 현상이고 (b), (c)의 먼쪽은 전극에 기인된 것이라고 할 수 있으며, 입계에 기인된 반원에서 가까운 쪽의 real axis intercept는 시편의 bulk 저항 (R<sub>b</sub>) 먼 쪽은 bulk 저항과 grain boundary 저항의 합(R<sub>b</sub>+R<sub>gb</sub>)이며, (b), (c)에서 나타나지는 않았지만 큰 원의 intercept는 바로 bulk, grain boundary 및 전극에 의한 저항의 합(R<sub>b</sub> + R<sub>gb</sub> + R<sub>el</sub>)이 된다. R<sub>b</sub>의 경우는 interface가 없고

capacitance가 작아 반원이 형성되지 않았다고 볼 수 있다. 이러한 설명에 부합되는 등가회로는 Fig.8과 같다. Maiti<sup>10)</sup> 등은 Sb doped BaTiO<sub>3</sub>에 In, In-Ga, Ag 전극을 처리하여 complex impedance 스펙트럼을 관찰하였는데 In-Ga의 경우는 ohmic을 In, Ag전극에서는 non-ohmic의 결과를 얻었으며, 본 연구에서와 동일한 전기적 등가회로를 제시하였다

Fig.9, 10은 각각 니켈 및 백금전극을 부착한 pellet형 sample의 온도변화에 따른 impedance를 나타낸다. 원점 근처의 intercept는 온도에 따라 크게 변하지 않으며 grain boundary의 저항만이 변화됨을 알 수 있는데 즉 PTCR 효과는 바로 입계현상에서 기인됨을 뜻한다. Fig.10의 경

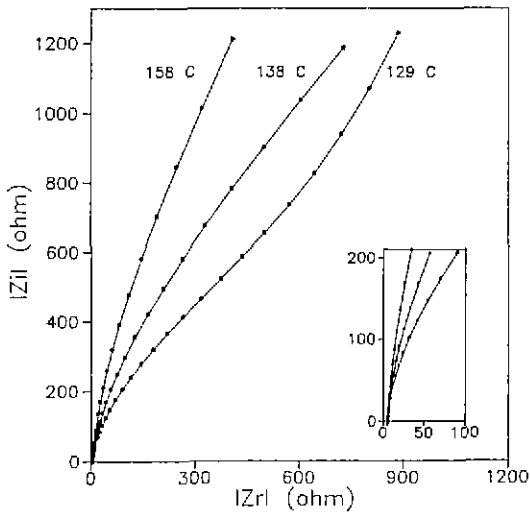


Fig.10. Complex impedance variation of 0.2 La and 0.05 Mn mol%-codoped BaTiO<sub>3</sub> with Pt electrode as a function of temperature.

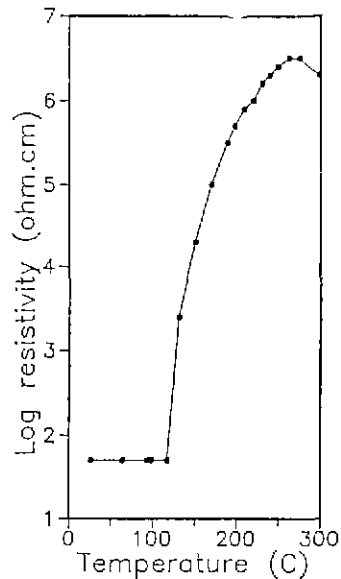


Fig.11. Resistivity variation of 0.2 La and 0.05 Mn mol%-codoped BaTiO<sub>3</sub> with Ni electrode (2 probe method).

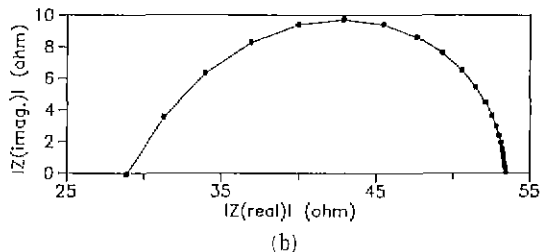
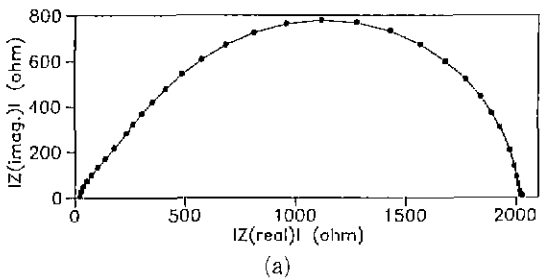


Fig.12. Complex impedance plot of 0.2 La and 0.05 Mn mol%-codoped BaTiO<sub>3</sub> with Pt electrode at (a) 585°C and (b) 788°C.

우 백금 전극에 의한 저항 기여가 너무 크기 때문에 grain boundary component를 분리하는 것이 불가능할 것으로 보인다 Fig. 9, 10에서의 inset는 원점 근처에서의 bulk에 의한 impedance를 보여 주고 있다 Fig. 11은 Ni 전극을 부착한 시편의 온도에 대한 2 probe 저항 그림으로 I-V특성은 항상 ohmic이며 위의 분석결과로 볼때 전극의 저항이 포함되지 않은 순수한 시편만의 PTC effect라고 할 수 있으며 고밀도입에도 불구하고 Mn이 입계에서 acceptor로 작용함으로써 저항이  $T_c$  이상에서  $10^5$ 배 이상 증가하였다. Fig. 2에서 보듯이 Mn에 의한 미세구조의 변화는 거의 없으며 PTC 효과의 급격한 변화는 입자크기와 관련이 없는 것임을 보여주고 있다.

Fig. 12는 백금 전극의 585°C 및 788°C에서의 impedance 변화 모습으로 약 788°C에서 반원이 하나로 보임을 볼때 전극의 영향이 사라짐을 알 수 있는데 이 결과는 Fig. 6의 DC 측정결과와 일치함을 알 수 있다

#### 4. 결 론

이상과 같은 실험 및 그 분석 결과를 요약하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) grain boundary 뿐만 아니라 전극-시편의 계면에서도 PTC현상을 나타내었다 즉, non-ohmic으로 나타나는 breakdown 전압은 PTC저항의 변화와 같은 경향을 보여 주나 최고치를 나타내는 온도는 저항의 경우보다 70~80°C 낮아 전극-시편 계면의 acceptor state가 입계와는 다른 것임을 보여주었다.

2) 저온에서의 non-ohmic전극이라도(예 : Pt전극) 약 800°C 이상에서는 2 probe DC 및 4 probe DC의 전류-전압 특성은 ohmic이며 이는 전극저항이 사라짐에 의한 것임을 AC complex impedance에 의해 확인하였다.

3) PTCR 효과가 작은 고밀도의 시편(이론밀도의 약 98%)이라도 미량의 Mn 첨가에 의해 PTCR 효과가  $10^5$ 으로 증가함을 확인하였다.

#### REFERENCES

- O. Saburi, "Properties of Semiconducting Barium Titanate," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14** (9) 1159-1174 (1959).
- M. Kann, "Effect of Heat-Treatment on the PTCR Anomaly in Semiconducting Barium Titanate," *Ceram. Bull.*, **50** (8) 676 (1971).
- W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 484-490 (1961).
- G.H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting BaTiO<sub>3</sub>," *Solid-State Electron*, **7**, 895-903 (1964).
- J. Daniels et al., "The PTC Effects of Barium Titanate," *Philips Tech. Rev.*, **38** (3), (1978/79).
- N H Chan and D.M. Smyth, "Defect Chemistry in Donor-Doped BaTiO<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (4) 285 (1984).
- D.Y. Wang, "Depletion-Layer Dielectric Properties of Positive Temperature Coefficient of resistance Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (6) 1574-81 (1990).
- T. Matsuoka, Y. Matsuo, H. Sasaki, and S. Hayakawa, "PTCR Behavior of BaTiO<sub>3</sub> with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MnO<sub>2</sub> Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2), 108 (1972).
- A.J. Moulson and J.M. Herbert, "Electroceramics: Materials, Properties, Applications," p.169, Chapman and Hall, 1990.
- H.S. Maiti and R.N. Basu, "Complex-plane Impedance Analysis for Semiconducting Barium Titanate," *Mat. Res. Bull.*, **21**, 1107-1114 (1986).
- J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy," John Wiley & Sons, New York, 1987.
- M. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor," U. S. Pat. 3,330,697 July 11 (1967).
- Paul A. Lessing, "Mixed Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors," *Ceram Bull.*, **68** (5) 1002-1007 (1989).
- T. Nitta, K. Nagase, and S. Hayakawa, "Electroless Nickel-Phosphorus Alloy Electrode for Semiconducting Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 457 (1966).