

BaTiO₃ 세라믹스의 전기저항에 미치는 첨가제와 냉각속도의 영향(I) -TiO₂, SiO₂ 및 Al₂O₃ 단미첨가-

염희남 · 하명수 · 이재춘 · 정윤중

명지대학교 무기재료공학과

(1990년 5월 21일 접수)

Effect of Additives and Cooling Rates on the Electrical Resistivity of BaTiO₃ Ceramics (I) -Single Component Systems of TiO₂, SiO₂ and Al₂O₃ Additives-

H.N. Youm, M.S. Ha, J.C. Lee and Y.J. Chung

Dept. of Inorganic Materials Eng., Myong Ji University

(Received May 21, 1990)

요 약

BaTiO₃에 0.25 mol% Dy₂O₃ 및 0.07 mol% Mn(NO₃)₂·6H₂O를 첨가하여 기본조성으로 하고, 여기에 TiO₂, SiO₂ 및 Al₂O₃를 각각 단미로 첨가. 냉각속도 변화에 따른 미세구조, 상온 비저항 및 온도계수를 조사하였다. TiO₂ 2 mol% 첨가는 Al₂O₃ 및 SiO₂와는 달리 결정립의 크기를 억제하는데 효과적이었으며 이 때 상온 비저항 및 온도계수(α)는 10² ohm·cm 정도와 16.5%/°C이었다. Al₂O₃ 첨가일 때 BaTi₃O₇ 그리고 SiO₂ 첨가의 경우 BaTiSiO₅가 확인되었다.

ABSTRACT

Microstructure, room temperature resistivity and temperature coefficient of resistance of BaTiO₃ ceramics were studied by varying cooling rates and additives such as TiO₂, SiO₂ and Al₂O₃. The basic composition of the BaTiO₃ ceramics was formed by adding 0.25 mol% Dy₂O₃ and 0.07 mol% MnO₂ to the BaTiO₃ composition. Unlike the additives of SiO₂ and Al₂O₃, an addition of 2 mol% TiO₂ to the basic composition was effective to control the grain size of the fired specimens. The room temperature resistivity and the temperature coefficient of resistance for the specimen of this particular composition were measured as about 10² ohm·cm and 16.5%/°C, respectively. The observed grain boundary phase of the sample with Al₂O₃ additive was BaTi₃O₇, while that of the samples with SiO₂ additive was confirmed as BaTiSiO₅.

1. 서 론

강유전체인 BaTiO₃에 희토류 원소의 산화물을 미량 첨가하여 소결하거나 환원분위기 중에서 소성하여 반도체화시킨 BaTiO₃ 소결체의 결정립은 반도체의 성질을 갖게 되며 결정입계는 절연체를 이루게 된다. 또한 이들은 큐리온도(120°C 부근)에서 저항이 급격히 증가하여 10³배 이상으로 증가되는 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 현상을 보인다¹⁾.

BaTiO₃ 소결체의 결정입계에 대해서 Heywang²⁾은 표면 trap 준위를 생각하여 입계의 격자결함이나 불순물로 인한 에너지 장벽과 BaTiO₃가 갖는 강유전성으로

부터 PTC 현상을 설명하였다. 현재 결정입계의 트랩 준위를 효과적으로 형성시키는 불순물로는 Mn, Cr, Fe 그리고 Cu 등이 알려져 있다³⁾. 이와같은 원소들의 첨가로 인한 trap 준위 현상에 대해 Heywang²⁾은 결정입계에 acceptor level이 형성되기 때문으로 설명하였고, Daniels 등⁴⁾은 V_{Ln} 농도가 결정립 내부보다 결정입계에서 높아지는 표면상태의 변화로 설명하였다. 또한 Lewis 등⁵⁾은 양이온 공극에 의하여 acceptor가 많은 표면이 존재하지만 Ba공극이 우세하지 못하기 때문에 석출에 의하여 입계부근에 n-i-n 형태의 접합이 이루어진다고 생각하였다. 이들은 barrier layer model을 결정립과 결정입계의 저항 및 정전용량에 의한 간단한 등가회로로

표시하여 미세구조와 전기적 성질의 관계를 설명하였다.

Matsuoka 등⁶⁷⁾은 Mn과 같은 다가의 전이금속을 소량 첨가하여 이들 원소가 입계에서 acceptor로 작용하는 효과를 연구하여 PTCR 효과를 10⁷ 정도로 증가시켰다. 한편 Kuwabara⁶⁸⁾는 Mn을 첨가하지 않고 2~5 μm 정도의 작은 grain을 생성시킴과 동시에 기공율을 높여 입계를 통한 산소의 확산을 증가시키므로서 10⁷이상의 PTCR 효과를 얻기도 하였다. 뿐만 아니라 Matsuo 등⁶⁹⁾은 Al₂O₃, SiO₂ 및 TiO₂를 첨가제로 사용하여 BaTiO₃ 자기가 불순물을 다소 함유하고 있을지라도 효과적으로 반도체화를 이룰 수 있다고 발표하였다. 즉, 이들은 입계 석출상으로 Al, Si 및 Ti가 응집되게 함으로써 반도체화를 저해하는 불순물들이 BaTiO₃, BaTiSiO₅ 등과 같은 상에 흡수되도록 하였다.

본 실험에서는 희토류 원소인 Dy₂O₃를 doping시킨 BaTiO₃ 자기에 일정량의 Mn을 첨가한 후에 여기에 TiO₂, SiO₂ 또는 Al₂O₃를 각각 0.5~4 mol% 단위로 첨가하였을 때 입계에 생성되는 상을 확인하고, 이들과 냉각속도가 PTC의 상온비저항(ρ₂₅)과 온도계수(α)에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

순도 99.5%의 상용 BaTiO₃(일본, Fuji Titan)를 출발 물질로 하고 이밖의 첨가물은 모두 1급 시약을 사용하였다. 기본조성은 BaTiO₃에 대하여 0.25 mol% Dy₂O₃ 및 0.07 mol% Mn(NO₃)₂·6H₂O를 첨가한 조성으로 임의 선정하였다. 기본조성에 TiO₂, SiO₂ 및 Al₂O₃를 각각 0.5, 2, 3 및 4 mol% 단위로 첨가하여 플라스틱용기에서 습식혼합하였다. 이때 혼합보조제로 에탄올을 사용하였으며 혼합원료, 지르코니아분 및 에탄올의 중량비가 1 : 2 : 1되게 하여 균질혼합을 꾀하였다. 건조후 #35체를 통과시킨 과립을 800 Kg/cm²의 압력을 가하여 disk(Φ19.5 × 35 mm)상으로 만들어 소성하였다. 소성은 승온속도 5°C/min으로 1340°C에서 2시간 유지시킨 후 700°C까지 2, 3, 5, 7 및 8.5°C/min의 냉각속도별로 냉각시켰으며 그 이하온도에서는 자연냉각시켰다. 소성된 시편은 양면에 In-Ga ohmic paste(일본, Murata, GP-7)를 도포하여 500°C에서 20분간 열처리한 것을 측정에 사용하였다.

2.2. 측정 및 분석

온도변화에 대한 저항은 digital multimeter(Hewlett Packard, 3475A)로 Fig. 1과 같이 자체 제작한 oil bath

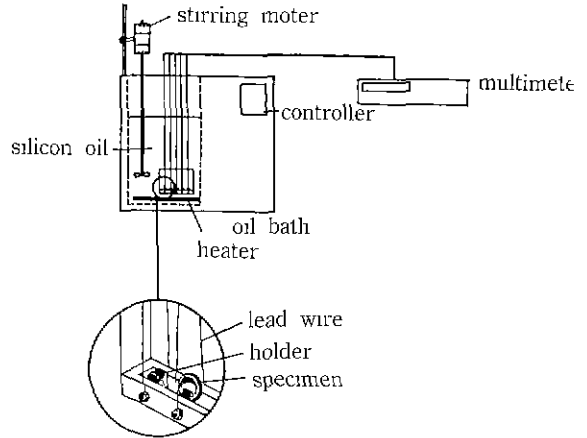


Fig. 1. Measuring equipment of resistivity-temperature characteristics.

속에서 2°C/min의 승온속도로 일정하게 가열하여 10°C 간격으로 측정하였다.

비저항과 온도계수는 다음 관계식을 이용하여 산출하였다.

$$\rho = R \cdot S/T$$

여기서 ρ는 비저항(ohm·cm), R은 측정저항값(ohm), S는 시편의 전극면적(cm²) 그리고 t는 시편의 두께(cm)이다.

$$\text{또한 온도계수 } (\%/^{\circ}\text{C})$$

$$\alpha = (2.303 \log(R_2/R_1))/(T_2/T_1) \times 100$$

여기서 R₁은 상온저항값의 2배가 되는 저항값(ohm), R₂는 R₁저항값을 갖는 온도(T₁)보다 50°C높은 온도(T₂)에서의 저항값이다.

이밖에도 X-선 회절분석(XRD : Philips, PW 1700 System, Ni-filter, Cu-Kα40 Kv, 25 mA, scan speed 0.04/s, time constand 0.5 sec의 조건) 및 광학현미경(Carlzeiss, D-7082, AX10, Photopol)으로 생성상과 결정립을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂ 첨가

TiO₂가 BaTiO₃에 0.5~4 mol% 첨가되었을 때 첨가량 변화에 따른 결정립의 크기변화는 Fig. 2와 같으며 이때 냉각속도는 모두 5°C/min로 하였다.

0.5 mol% TiO₂ 첨가대의 결정립의 평균크기는 70 μm

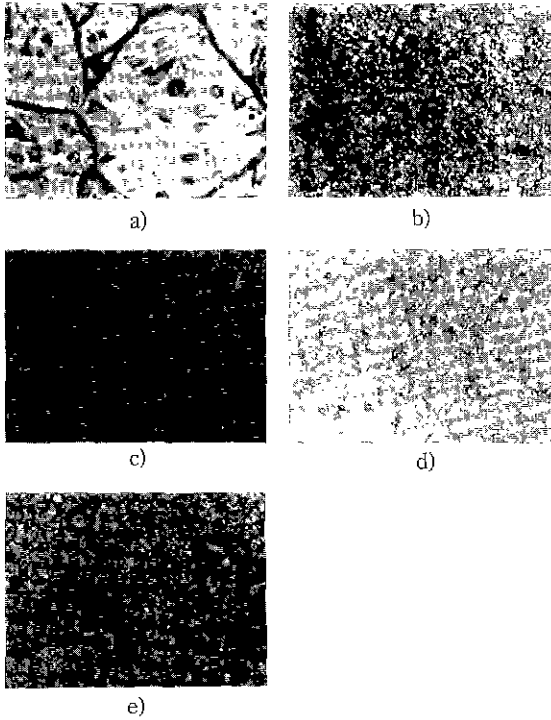


Fig. 2. Photo-micrographs of sintered BaTiO₃ at 1340°C, 2 hrs, as a function of TiO₂ contents (cooling rate 5°C/min).
(a) 0.5 mol% (b) 1 mol% (c) 2 mol% (d) 3 mol% (e) 4 mol%

정도였으나 TiO₂가 1 mol% 첨가되면 그 크기는 갑자기 작아져 2 μm 정도로 입성장이 억제된다. 그러나 이후의 첨가량 증가에 따른 결정립의 크기변화는 거의 없이 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있어 상온 비저항이 낮아질 것을 예상할 수 있다.

Fig. 3(a)는 기본조성에 4 mol% TiO₂를 첨가했을 때 (냉각속도 5°C/min)의 소결시편을 X-선 회절분석 결과이다. Fig. 3(a)의 TiO₂를 첨가하였을 때는 BaTiO₃ 결정 내로 일부가 고용되었음을 알 수 있다. Matsuoka 등⁷⁾의 연구결과에 의하면 TiO₂, SiO₂ 및 Al₂O₃를 복합적으로 첨가했을 경우 입계상으로 BaTi₃O₇, BaAl₂Si₂O₈ 등이 존재함을 알 수 있다. 또한 이들 입계상이 고온에서 perovskite 본체의 일부와 반응하여 액상으로 존재하였다가 냉각과정에서 perovskite상을 입계에 석출시키고 몇 개의 입자가 접촉하여 결정화한 것으로 해석하였다⁷⁾. Fig. 4는 TiO₂ 첨가량 변화에 따른 상온비저항과 온도계수를 나타낸 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 이 때 냉각속도는 5 및 7°C/min에 대해서만 plot하였으나 대체로 냉각속도

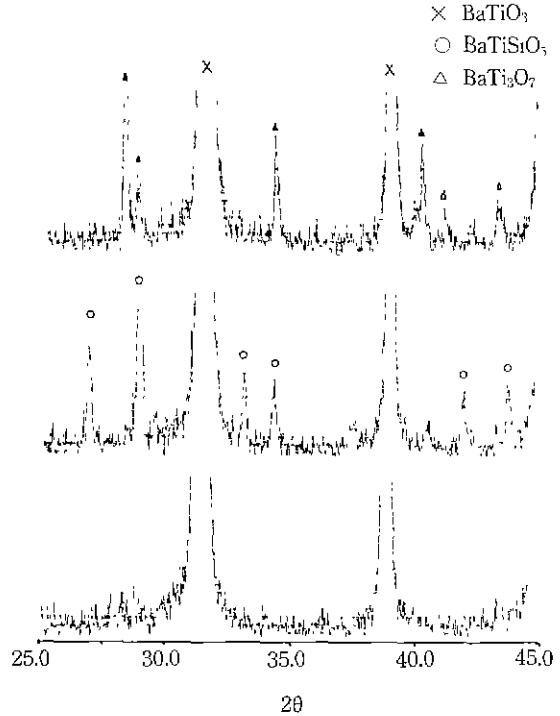


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of sintered bodies added 4 mol% (cooling rate 5°C/min)
(a) TiO₂ (b) SiO₂ (c) Al₂O₃

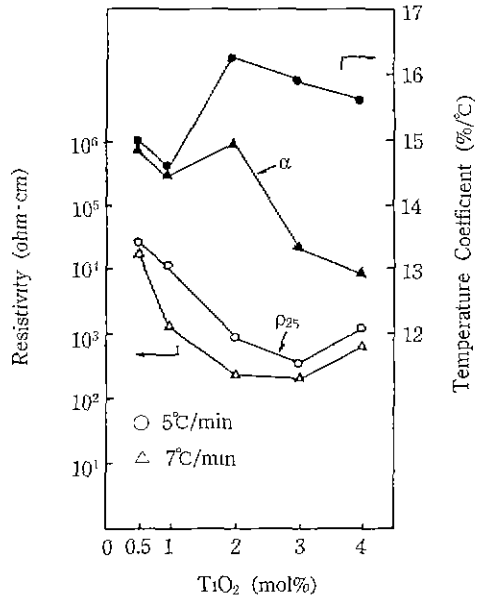


Fig. 4. Variation of room temperature resistivity and temperature coefficient with TiO₂ contents added to BaTiO₃ ceramics.

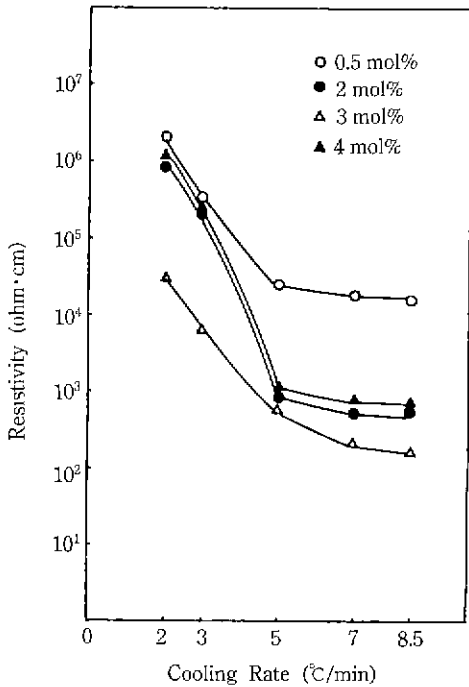


Fig. 5. Variation of room temperature resistivity with cooling rates for TiO₂ contents added to BaTiO₃ ceramics.

변화에 따라 상온비저항과 온도계수의 변화경향은 비슷하다. 상온비저항은 TiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 감소하여 TiO₂ 2~3 mol% 첨가일 때 최소값(10³ ohm·cm)을 나타낸 후 다시 증가하였다. 또한 온도계수는 이 때 이 둘 두 냉각조건에서 비슷한 경향을 보여 상온저항이 최소인 TiO₂ 2 mol% 첨가에서 최대값을 보였으며 특히 냉각속도를 5°C/min로 하였을 때 16.5%/°C 정도로 높다. 이러한 경향은 TiO₂의 첨가량 변화에 따라 2 mol%에서 결정립의 성장이 최대로 억제된 Fig. 2에서 예상될 수 있는 결과와 일치한다.

Fig. 5는 냉각속도 변화에 따라 상온비저항 변화를 나타낸 결과로 TiO₂ 첨가량에 관계없이 대체로 냉각속도가 5°C/min일 때 상온비저항은 급격히 감소되며 이후에 냉각속도가 더욱 빨라져 상온비저항의 감소는 일어나지 않았다.

3.2. SiO₂ 첨가

SiO₂의 첨가량을 TiO₂의 경우와 동일한 첨가량 조건인 0.5 mol%로부터 4 mol%로 달리했을 때의 미세구조 변화는 Fig. 6과 같다. 큐리점 이상에서 BaTiO₃ PTC 반도체

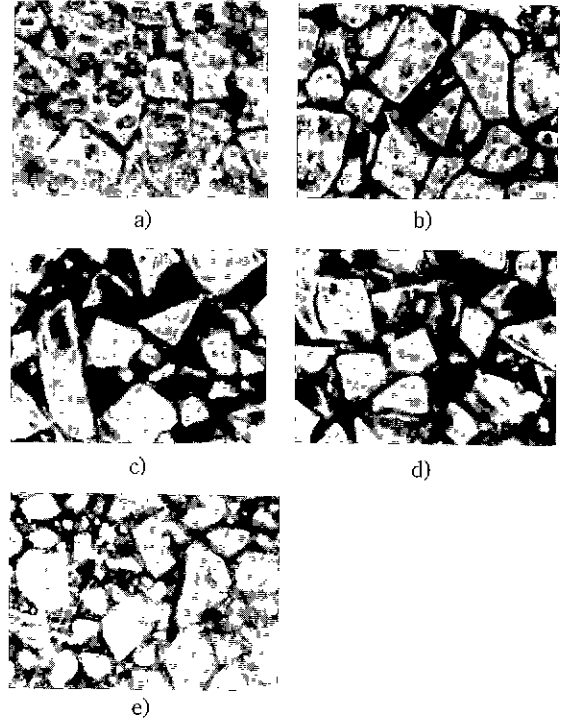


Fig. 6. Photo-micrographs of sintered BaTiO₃ at 1340°C for 2 hrs, as a function of SiO₂ contents (cooling rate 5°C/min) (a) 0.5 mol% (b) 1 mol% (c) 2 mol% (d) 3 mol% (e) 4 mol%

저항의 전압의존성을 적게하기 위해서는 결정립의 크기가 같고 균일할 필요가 있으며 지금까지 입성장을 억제하는 첨가물로 SiO₂¹¹⁾ 및 TiO₂¹²⁾가 알려져 있다. SiO₂ 경우 0.5 mol%정도 첨가일 때 이러한 효과가 있는 것으로 알려져 있으나 본 연구의 첨가량 범위에서는 SiO₂의 첨가량이 0.5 mol%로부터 4 mol%로 증가함에 따라 TiO₂ 때 나타난 현상인 결정립성장 억제 효과는 없었다. 이 때 입계에 존재하는 상으로는 Fig. 3(b)에서 알 수 있듯이 BaTiSiO₅상만이 관찰되었다. Matsuoka 등⁷⁾은 입계상 BaTi₃O₇의 Mn 고용량이 BaTiSiO₅보다 크다고 보고하였다. 따라서 SiO₂첨가의 경우 소결과정에서 BaTiSiO₅가 Mn이온의 결정립내 고용을 억제하므로써 PTC구배가 크게되는 효과는 TiO₂ 단미첨가일 때와 비교해서 적다고 볼 수 있다. 냉각속도별 SiO₂ 변화에 대한 상온비저항은 Fig. 7과 같다. 상온비저항은 SiO₂의 첨가량에 관계없이 냉각속도가 빠를수록 감소하는 경향을 보였지만 이 때의 상온비저항값은 대체로 높다.

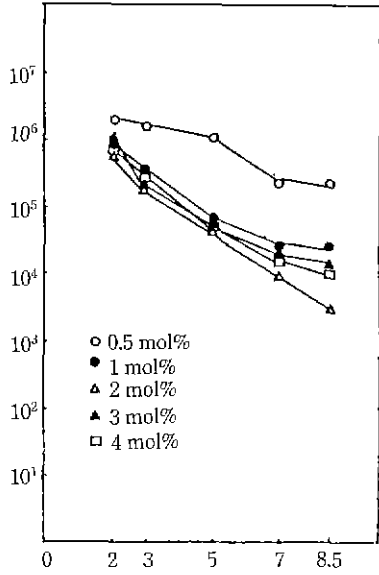


Fig. 7. Variations of room temperature resistivity with cooling rates for SiO₂ contents added to BaTiO₃ ceramics.

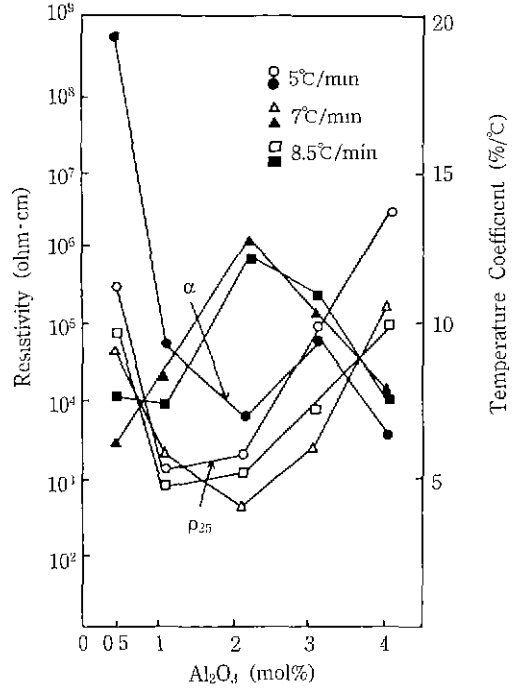


Fig. 9. Room temperature resistivity and temperature coefficients vs. Al₂O₃ contents added to BaTiO₃ ceramics with various cooling rates.

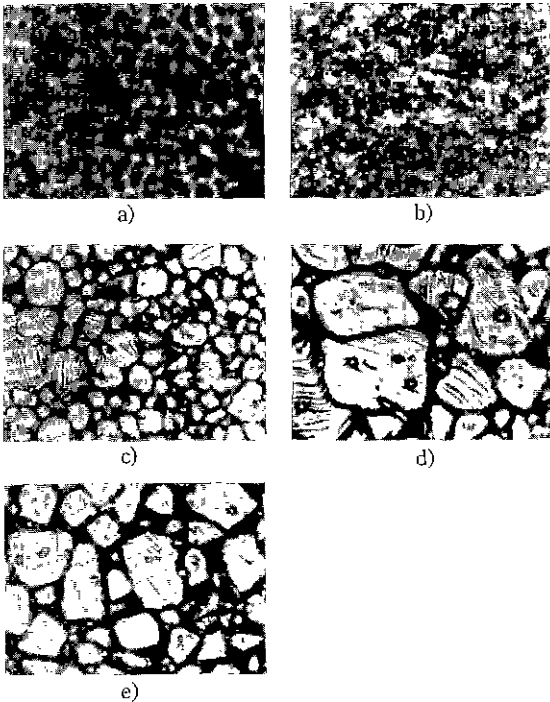


Fig. 8. Photo-micrographs of sintered BaTiO₃ at 1340°C for 2 hrs, as a function of Al₂O₃ contents (cooling rate 5°C/min).
(a) 0.5 mol% (b) 1 mol% (c) 2 mol% (d) 3 mol% (e) 4 mol%

3.3. Al₂O₃ 첨가

Al₂O₃ 단미를 앞의 두 경우와 동일하게 첨가했을 때 소결체의 미세구조는 Fig. 8과 같다. Al₂O₃첨가량이 0.5 mol%에서 1 mol%로 많아지면 결정립의 크기가 균일하였다. 그러나 3 mol% 첨가에서 입성장이 일어나 결정립의 크기는 커지고 균일하지 못하여 앞의 두 경우의 결과로 미루어볼 때 0.5~1 mol% 첨가에서 상온비저항이 낮고 온도계수가 클 것이 예상된다. Fig. 3(c)에서 알 수 있듯이 이 때 소결체의 입계에서는 BaTi₃O₇상만 관찰되었다.

Fig 9는 Al₂O₃ 단미 첨가량 변화에 따른 상온비저항과 온도계수를 냉각속도별로 나타낸 것이다. 그림에 나타난 5, 7 및 8.5°C/min 이외의 냉각속도는 상온비저항이 매우 커서 제외하였다. 그림에서 알 수 있듯이 상온비저항은 Al₂O₃의 첨가량이 1 mol%일 때 최소값(10⁴ ohm-cm)을 나타내었으며, 이것은 SiO₂의 첨가량을 고정하고 Al₂O₃첨가량을 변화시킨 Saburi¹⁰⁾의 결과와 비슷한 경향을 나타내어 최적 Al₂O₃의 첨가량은 대략 1 mol% 정도임을 알 수 있다. 또한 온도계수 변화는 2 mol%첨가에서 13.5%/°C로 최대값을 나타내었다. 그러나 냉각속도가 비교적 느린 5°C/min일 때 온도계수의 최대값은

Al₂O₃의 첨가량이 3 mol%일 때로 shift되었다.

4. 결 론

BaTiO₃에 0.25 mol% Dy₂O₃ 및 0.07 mol% Mn(NO₃)₂·6H₂O를 첨가한 기본조성에 TiO₂, SiO₂ 및 Al₂O₃를 각각 단미로 0.5~4 mol%첨가하여 냉각속도 변화에 따른 미세구조를 관찰하고 상온비저항 및 온도계수를 측정할 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiO₂를 단미로 첨가했을 때 1 mol%부터 결정립의 크기는 2 μm정도로 급격히 줄어들었으며 입자의 분포가 균일하였다. 결정립의 크기가 가장 작은 2 mol%에서 상온비저항은 최소값을 보였으며 여기서 온도계수(α)가 최대값을 나타냈다 이 때의 냉각속도는 5°C/min이며 전냉각속도별 변화경향은 비슷하였다.

2. 본 연구의 첨가량 범위에서 SiO₂는 결정립 억제에 영향을 주지 못하였으며 상온비저항은 비교적 컸다.

3. 전냉각속도에 걸쳐 Al₂O₃ 1 mol%첨가에서 결정립의 크기는 억제되었으며 여기서 상온비저항은 최소값을 나타냈으며, 2 mol%첨가에서 온도계수는 최대값을 보였다.

4. 입계의 상온 Al₂O₃ 첨가일 때 BaTi₃O₇, SiO₂ 첨가의 경우 BaTiSiO₅이었다.

REFERENCES

1. G. Goodman, "Electrical Conduction Anomaly in Samarium-Doped BaTiO₃," *J Am. Ceram Soc.*, **46**(1), 48-54 (1963).
2. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *Ibid.*, **47**(10), 484-490 (1964).
3. H. Ueoka and K. Umeya, "Semiconducting Barium Titanate Ceramics," Japanese Pat. 487, 455, December 27, 1966.
4. J. Daniels, K.H. Hardtl and R. Wernicke, "The PTC Effect of Barium Titanate," *Philips Tech. Rev.*, **38**(31), 73-82 (1978/79).
5. G.V. Lewis and C.R.A. Catlow, "PTCR Effect in BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(10), 555-558 (1985).
6. T. Matsuoka, Y. Matsuo, H. Sasaki and S. Hayakawa, "PTCR Behavior of BaTiO₃ with Nb₂O₅ and MnO₂ Additives," *Ibid.*, **55**(2), 108 (1972).
7. T. Matsuoka, M. Fujimura, Y. Matsuo and S. Hayakawa, "Behaviors of Mn Ion and Grain Boundary in BaTiO₃ PTCR Semiconductor," *National Tech. Rep.*, **21**(3), 329-340 (1975).
8. M. Kuwabara, "Effect of Microstructure on the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanate Ceramics," *J Am. Ceram. Soc.*, **64**(11), 639-644 (1981)
9. Y. Matsuo, M. Fujimura, H. Sasaki, K. Nagase, S. Hayakawa, "Semiconducting BaTiO₃ with Additives of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **47**(3), 292-297 (1968).
10. M. Fujimura, Y. Matsuo, "High-Performance PTC Thermistor Materials," *National Tech. Rep.*, **25**(5) 898-907 (1979).
11. O. Saburi, "Processing Techniques and Applications of Positive Temperature Coefficient Thermistor," *IEEE Trans. Component Parts CP 10*, p 53 (1963).
12. G.H. Jonker, "Grain Size of Sintered Barium Titanate," *Science of Ceramics*, **1**, 255 (Academic Press, Inc, New York) (1962).