

Zn-Ti-Ni-O 반도체 세라믹스의 PTCR 현상

고일영 · 최승철* · 김 환
서울대학교 무기재료공학과
*아주대학교 재료공학과
(1993년 2월 12일 접수)

The PTCR Effect of Semiconducting Zn-Ti-Ni-O Ceramics

Il-Young Ko, Seung Chul Choi* and Hwan Kim

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Seoul Nat. Univ.

*Dept. of Mat. Eng., Aju Univ.

(Received February 12, 1993)

요 약

반도체 세라믹재료인 Zn-Ti-Ni-O계와 Zn-Ti-O계를 1250°C ~ 1450°C 에서 소결하였을 경우 PTCR 특성이 -50°C 에서 350°C 범위에서 관찰되었다. X선 회절분석 및 EDS 분석결과 이 재료는 ZnO와 spinel 구조인 $(Zn_{2-x}Ni_x)TiO_4$ 두 상으로 이루어져 있고, 상당량의 spinel상이 존재할 때 PTCR 현상이 나타나며, 우수한 PTCR 현상을 얻기 위한 최적의 소결온도와 시간이 존재한다. 이 재료에서의 저항-온도 특성은 두 상의 저항의 합으로는 설명할 수 없었으며, 또한 기존의 PTCR 재료에 적용되던 PTCR 기구로도 설명이 어려웠다. 본 연구에서는 이 재료에서의 PTCR 현상을 두 상간의 열팽창률 차이에 의한 잔류응력과 ZnO의 압전성을 연관지어 고찰하였다.

ABSTRACT

Semiconducting Zn-Ti-Ni-O and Zn-Ti-O system were investigated. The specimens sintered at the temperature between 1250°C and 1450°C exhibited PTCR effect between -50°C and 350°C with resistivity ratio exceeding three decades. Semiconducting Zn-Ti-Ni-O is consisted of two phases, one is n-type ZnO and the other is p-type spinel structure. The mechanism of PTCR effect was explained in relation to the piezoelectric property of ZnO and the residual stress caused by thermal expansion difference between two phases during cooling process.

1. 서 론

PTCR 재료로는 BaTiO₃계가 가장 널리 알려져 있으나¹⁾, 근래에 와서 각종 전기기기의 소형화와 전자회로의 집적화 등이 급속도로 진행됨에 따라 낮은 전압에서도 작동할 수 있는 PTCR 재료의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이러한 요구를 만족시키기 위해 많은 연구가 진행되고 있고, 새로운 PTC 재료로는 conductor-polymer composite²⁻⁸⁾ 등과 Zn-Ti-Ni-O계와 같은 새로운 세라믹재료의 개발이 진행되고 있다⁹⁻¹⁴⁾.

본 연구의 Zn-Ti-Ni-O계 PTCR 재료는 다음과 같은 특성을 갖는 것으로 알려져있다^{12,13)}. 이 재료는 전기전도도가 큰 ZnO와 전기전도도가 매우 적은 $(Zn_{2-x}Ni_x)TiO_4$

spinel 두 상으로 이루어져 있으며, 상당량의 spinel 상이 존재할 때만 PTCR 특성을 보인다. 또한 소결 후 냉각 속도와 열처리에 의해서도 PTCR 특성은 영향을 받으며, 소결온도와 소결시간에 따라 상온저항은 수 Ωcm에서 10⁶ Ωcm까지 변한다. 그리고, 다른 PTCR 재료와는 달리 저항증가가 넓은 온도범위에서 일어난다. 또한 PTCR 특성을 나타내는 온도범위에서 결정학적 상전이를 보이지 않으며, ferroelectric이나 magnetic transition을 보이지 않는다. 그러나, 이와 같은 실험결과에도 불구하고 아직까지 이 재료에서의 PTCR 특성에 대한 이론적 해석은 명확하게 이루어지고 있지 않은 실정이다. 본 연구에서는 이 재료에서의 PTCR 특성을 공존하는 두 상의 열팽창률 차이에 의한 잔류응력과 ZnO의 압전성을 연

관지어 PTCR 효과를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

ZnO, TiO₂, NiO를 몰비로 84 : 10 : 6이 되도록 칭량한 후 에틸알콜을 매체로 지르코니아볼을 사용하여 24시간 동안 습식혼합하였다. 이를 100°C 정도로 유지되는 건조기에서 충분히 건조시킨 후 마노락자유발로 분쇄하였다.

이와같이 하여 얻어진 혼합 분말을 직경이 10 mm인 실린더형 금속몰드를 사용하여 약 10~15 MPa의 압력으로 1차 성형하였다. 이를 약 100 MPa의 압력으로 2분간 정수압 성형을 하였다

이렇게 얻은 성형 시편을 1250°C ~ 1450°C 온도 범위에서 2시간, 또 1450°C에서 24시간 소결하였다. 이때 승온속도는 대략 300~350°C/h였으며 냉각 속도는 대부분 100°C/h 이하로 하였다. 소결시 ZnO의 휘발을 방지 위하여 시편을 같은 조성의 분말과 함께 알루미늄 도가니에 넣어 소결하였다.

전기적 특성을 측정하기 위하여 먼저 시편을 SiC 사포 800번, 1200번을 이용하여 시편의 원통형 단면 부분 양쪽을 연마하고 각각의 면에 ion coater를 이용하여 Au 전극을 형성하였다. 시편의 전기전도도는 직류2단자법으로 측정하였다. 전원은 직류정전류발생장치(model 220, Keithley)를 사용하였으며 전류는 -0.06 mA에서 0.06 mA까지 0.01 mA씩 증가시키면서 돌려 보았다. 이때 시편에서의 전압변화는 digital multimeter(model 195A, Keithley)를 사용하여 측정하였다.

열팽창계수는 3 mm×3 mm×17 mm 크기로 가공하여 상온에서 700°C 까지 열팽창계수 측정기(Thermoflex TDA8141BH, Rigaku)를 사용하여 측정하였다.

미세구조를 관찰하기 위하여 SiC 사포 800번, 1200번으로 연마한 후 3 μm 다이아몬드 paste로 마무리하였다. 소결온도보다 약 200~300°C 낮은 온도에서 30분 동안 thermal etching한 후 SEM으로 그 미세구조를 관찰하였다. 조성분석으로는 XRD, EDS를 사용하여 SEM으로부터 얻어진 미세구조와 연관시켜 재료의 characterization을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1350°C에서 2시간 소결한 시편의 X선 회절 분석결과이다. 소결체는 모두 ZnO와 (Zn, Ni)₂TiO₄ spinel 두 상으로 이루어져 있었으며, 다른 조건에서 소결한

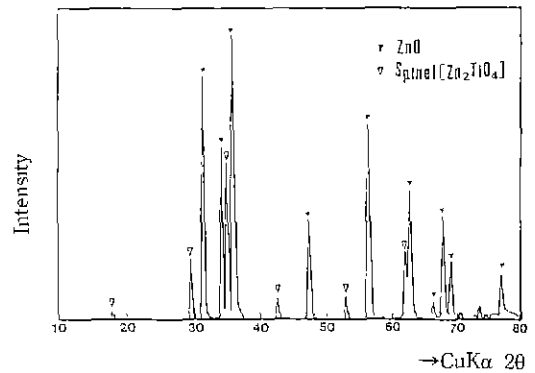


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Zn-Ti-Ni-O sintered at 1350°C for 2 hrs.

시편의 경우도 모두 같은 결과를 얻었다.

1250°C, 1350°C, 1450°C에서 각각 2시간 소결한 시편을 전자주사현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 소결체는 ZnO matrix에 (Zn, Ni)₂TiO₄ spinel이 분산되어 있는 구조였다. 소결온도가 증가할수록 입자 크기는 증가하였으며, 작은 입자들이 큰 입자 내에 포획되어 있는 경우도 관찰되었다. EDS 분석 결과 비교적 큰 입자들은 NiO가 아주 소량 고용되어 있는 ZnO였으며, 이때 Ti peak는 거의 검출되지 않았으며, Ni peak 역시 1~2% 정도로 매우 적은 양만이 검출되었다. 작은 입자들은 Ni이 고용된 (Zn, Ni)₂TiO₄ spinel이었다. EDS 분석 결과 Ni와 Ti 원소는 대부분 spinel상내에 존재하는 것으로 생각된다.

1250°C ~ 1450°C에서 2시간 소결한 시편들의 저항-온도 특성을 Fig. 3에 나타내었다. 약 -100°C까지는 NTCR 특성을 나타내었으며, -100°C에서 약 300°C까지는 PTCR 특성을 나타내었고, 그 이상의 온도에서는 다시 NTCR 특성을 나타내었다. ZnO는 -100°C 근처에서 저항이 급격히 감소한 후 그 이상의 온도에서는 저항이 거의 변하지 않는 것으로 알려져 있는데¹⁴⁾, -100°C 이하에서의 NTCR 특성은 ZnO 자체의 특성에 기인하는 것으로 생각된다.

ZnO, Zn₂TiO₄, Zn₁₄Ni₁₆TiO₄의 열팽창 계수 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. ZnO의 열팽창 계수는 spinel의 열팽창 계수보다 작았으며, spinel도 조성에 따라 열팽창 계수가 서로 다른 값을 갖는다. ZnO의 열팽창 계수가 spinel의 열팽창 계수보다 작기 때문에 소결 후 냉각하면 ZnO 입자에는 압축응력이, spinel 입자에는 인장응력이 생긴다. 이때 응력의 크기는 두 상의 열팽창을 차이가 클수록, 또 소결온도와 측정온도의 차이가 클수록 크다.

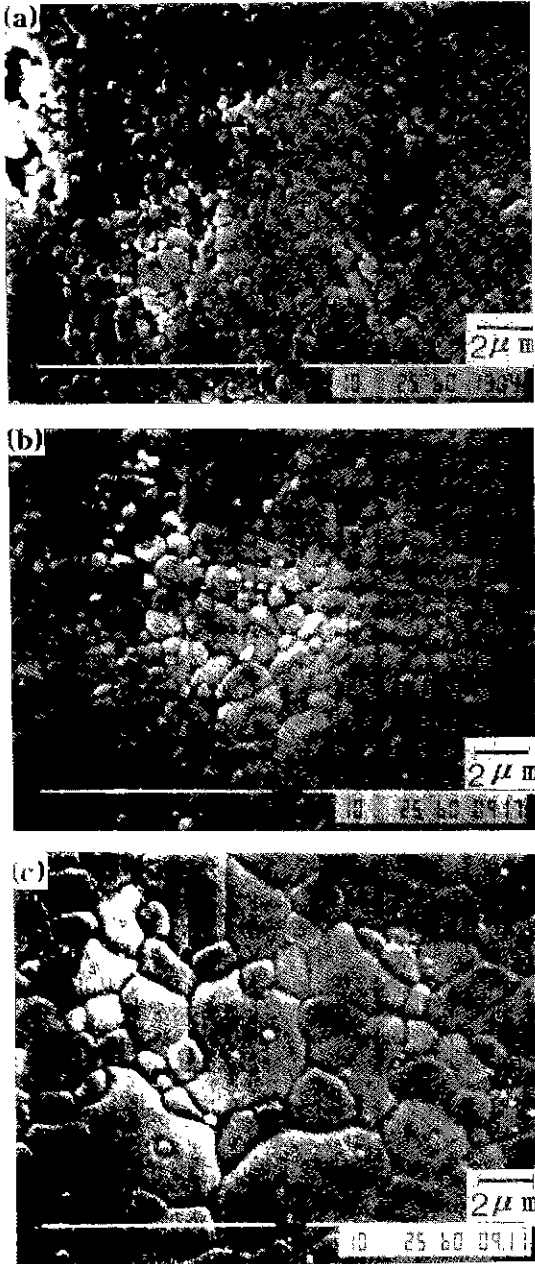


Fig. 2. SEM micrographs of Zn-Ti-Ni-O sintered at different temperature for 2 hrs.

(a) 1250°C, (b) 1350°C, (c) 1450°C

ZnO는 n형 반도체로 압전성을 나타낸다. 압전체인 ZnO는 외부 압력이나 thermal residual stress에 의해 계면에 존재하는 에너지장벽이 영향을 받는다¹⁸⁻²¹⁾. 이때 계면에서의 저항은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

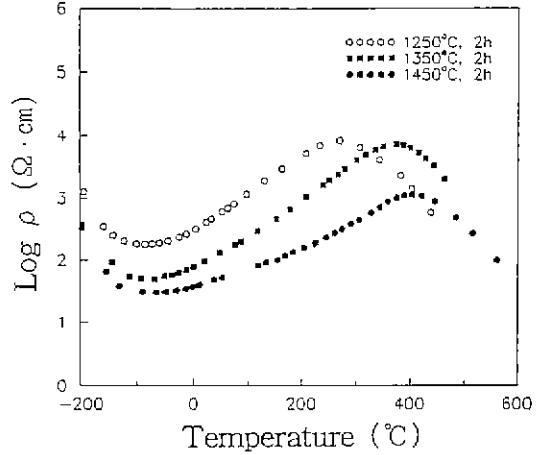


Fig. 3. Electrical resistivity of Zn-Ti-Ni-O sintered at different temperature for 2 hrs.

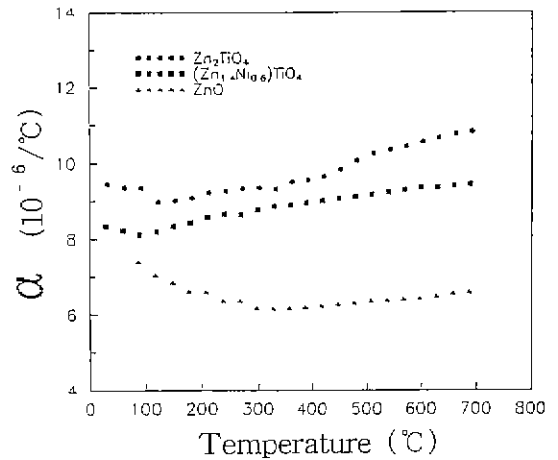


Fig. 4. Thermal expansion coefficients of ZnO, Zn₂TiO₄, (Zn_{1-x}Ni_x)TiO₄.

$$R = R_0 \exp(\pm \tau)$$

τ : ZnO에 가해진 응력

R_0 : 응력이 없을 경우의 전기저항

R : 응력이 있을 경우의 전기저항

Zn-Ti-Ni-O계 PTCR 재료의 경우 ZnO와 spinel 두 상의 열팽창율이 서로 다르기 때문에 소결 후 상온으로 냉각하면 열팽창율차에 의한 잔류응력이 생긴다. 열팽창율차에 의한 잔류응력은 다음과 같이 나타낼 수 있다¹⁵⁾.

$$\tau = \int_{T_s}^T k \Delta \alpha dT$$

$\Delta\alpha$: 두 상간의 열팽창율 차이

T_s : 소결온도

T : 측정온도

k : 두 상간의 부피분율, porosity, stiffness ratio 등에 의하여 영향을 받는 상수

따라서 한 계면에서의 저항, R 은 다음과 같다.

$$R=R_0 \exp(\pm \int_{T_s}^T k\Delta\alpha dT)$$

시편 전체에서의 저항은 다음 두 경우로 나누어 생각하여 볼 수 있다. 첫째, 대부분의 입자들이 전기전도에 기여하는 경우는 전류가 병렬로 연결된 통로를 따라 흐르게 되며, 이때 전기전도도, σ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma=\sigma_0 \cosh(\int_{T_s}^T k\Delta\alpha dT)$$

(σ_0 : 잔류응력이 없을 때의 전기전도도)

둘째, 소수의 입자들만이 전기 전도에 기여하는 경우는 전류가 직렬로 연결된 통로를 따라 흐르게 되며, 이때 전기저항, ρ 은 각 계면에서의 저항의 합과 같으며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\rho=\rho_0 \cosh(\int_{T_s}^T k\Delta\alpha dT)$$

(ρ_0 : 잔류응력이 없을 때의 저항)

본 실험의 소결체는 ZnO의 부피분율이 $(Zn, Ni)_2TiO_4$ spinel상의 양에 비하여 훨씬 많기 때문에 앞의 설명에서 대부분의 입자들이 전기 전도에 기여하는 경우이므로 시편의 온도가 올라감에 따라 열팽창율 차에 의한 잔류응력이 적어져서 저항이 증가하는 PTCR 특성을 나타낸다. 400°C 이상에서 다시 NTCR 특성을 나타내는 이유는 온도가 올라감에 따라 열팽창율차에 의한 잔류응력이 감소되어 소결체내의 전기전도에 큰 영향을 미치지 못하기 때문이라 생각된다.

Fig. 3에서 소결온도가 증가할수록 전체적인 전기저항은 낮아졌는데, 이는 밀도와 입자 크기에 의한 영향인 것으로 생각된다. 1250°C 에서 2시간 소결한 경우 밀도가 88%였으며, 1350°C 와 1450°C 에서 소결한 경우는 둘다 98%였다. 밀도가 낮으면 기공이 많아 전기저항이 증가되며, 열팽창율차에 기인되는 잔류응력이 적어져서 전기저항이 크게 된다. 또한, 이 재료에서의 에너지 장벽은 두 상이 만나는 곳에만 생기는데¹⁰⁾, 입자크기가 커지면 두 상간의 접촉 면적이 상대적으로 감소됨에 따라 에너지 장벽이 형성되는 영역이 줄어들게 되어 전체적인 저항이 낮아진다.

1450°C 에서 24시간 소결한 시편의 전기저항-온도 특

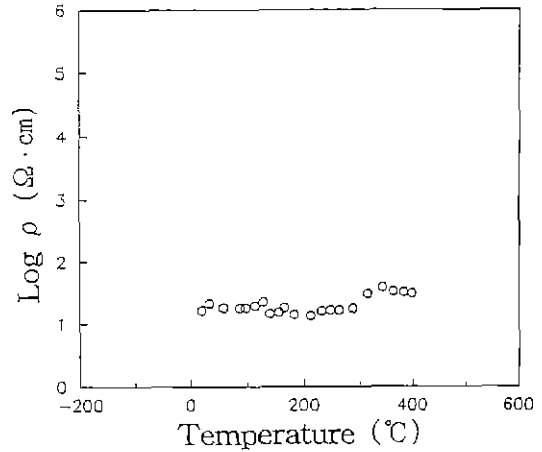


Fig. 5. Electrical resistivity of Zn-Ti-Ni-O sintered at 1450°C for 24 hrs.

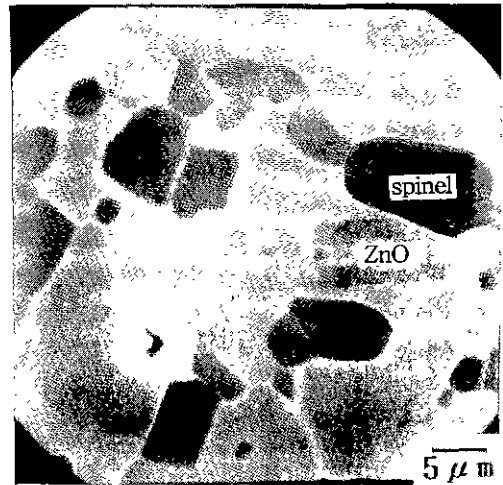


Fig. 6. SEM micrograph of Zn-Ti-Ni-O sintered at 1450°C for 24 hrs.

성을 Fig. 5에 나타내었다. 이 경우 온도 증가에 따른 전기저항 변화는 거의 없었으며, 전체적인 전기저항은 1450°C 에서 2시간 소결한 경우보다 훨씬 낮은 값이었다. 이 시편에서 PTCR 특성이 관찰되지 않은 이유는 입자 크기 증가에 따라 계면이 감소되어 에너지 장벽이 형성되는 계면부가 감소되었기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 6은 1450°C 에서 24시간 소결한 시편의 SEM 관찰 결과이다. 밝게 보이는 부분은 ZnO이며, 어둡게 보이는 부분은 $(Zn, Ni)_2TiO_4$ spinel이다. 이 경우 앞의 PTCR 특성을 보였던 경우와는 달리 ZnO는 ZnO와 그리고 spinel상은 spinel 상과 서로 모이는 경향을 보였으며, ZnO

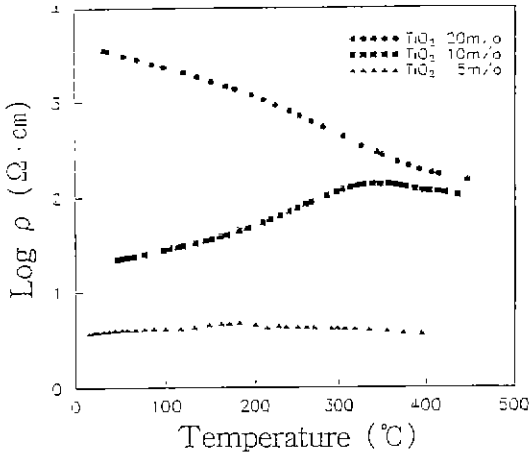


Fig. 7. Electrical resistivity of ZnO-TiO₂ sintered at 1350°C for 2 hrs.

계면에 (Zn, Ni)₂TiO₄ spinel이 전혀 존재하지 않는 부분들이 많이 관찰되었다. 이 재료에서의 에너지 장벽은 두 상간의 계면에서 형성되기 때문에 이 경우처럼 ZnO 계면에 spinel상이 존재하지 않는 부분들은 에너지 장벽이 형성되지 않기 때문에 PTCR 특성이 나타나지 않은 것으로 생각된다.

Fig. 7은 NiO를 첨가하지 않고 ZnO에 TiO₂의 양을 5, 10, 20 mol% 첨가하여, 1350°C에서 2시간 소결한 시편의 저항-온도 특성이다. 20 mol% 첨가한 경우 PTCR 특성을 보이지 않고 온도가 올라감에 따라 저항이 감소하였다. Fig. 8은 ZnO에 TiO₂의 양을 5, 10, 20 mol% 첨가하여, 1350°C에서 2시간 소결한 시편의 X선 회절분석결과이다. TiO₂의 양이 증가할수록 spinel의 양이 증가함을 알 수 있다. 20 mol% 첨가한 경우 ZnO의 양보다 Zn₂TiO₄ spinel의 양이 훨씬 많기 때문에 앞의 모델에서 일부의 입자들만이 전기 전도에 기여하는 경우이므로 PTCR 특성을 관찰되지 않은 것으로 생각된다. 5 mol% 첨가한 경우는 온도 변화에 따른 저항 변화를 관찰할 수 없었다. 이와 같이 5 mol% 첨가한 경우에 PTCR 특성을 보이지 않은 이유는 산소의 흡탈착으로 설명되는 ZnO²⁺와는 달리 p형과 n형의 혼합체인 본 시편에서는 약간의 TiO₂ 첨가량으로서는 생성되는 Zn₂TiO₄ spinel의 양이 너무 적어 ZnO 계면에 에너지 장벽을 충분히 형성시키지 못하고 잔류응력을 발생시키는 원인이 되는 spinel상의 양이 너무 적기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

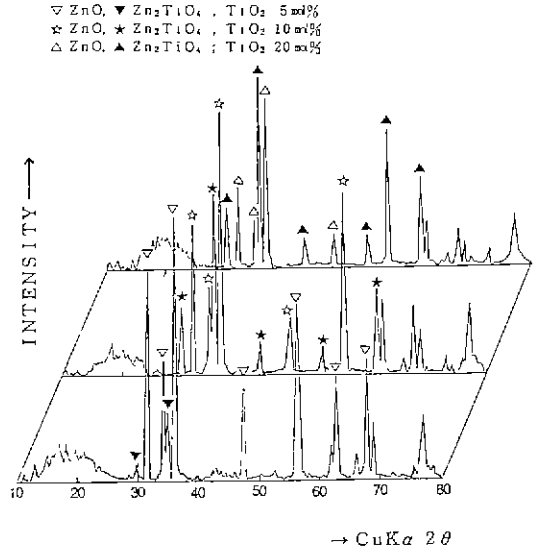


Fig. 8. XRD patterns of ZnO-xTiO₂ sintered at 1350°C for 2 h.

이상의 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

Zn-Ti-Ni-O계에서 -50°C 부근에서 350°C 부근까지 넓은 온도 범위에서 PTCR 특성이 나타났다 Zn-Ti-Ni-O계 재료에서의 PTCR 특성은 ZnO와 (Zn, Ni)₂TiO₄ spinel 두 상간의 열팽창율차에 의한 잔류응력과 ZnO의 압전성으로 설명할 수 있었다.

ZnO는 압전성을 갖기 때문에 외부 압력이나 열팽창율차에 의한 잔류응력에 의해 계면에 존재하는 에너지 장벽에 영향을 준다. 온도가 변하면 열팽창율차에 의한 잔류응력의 크기가 변하게 되므로 온도에 따라 전기저항이 바뀌게 된다. 이때 온도에 따라 전기저항이 바뀌는 양상은 두 상의 분율에 따라서 달라진다. 즉, ZnO의 양이 많을 경우에는 PTCR 특성을 나타내고, ZnO의 양이 적을 때는 NTCR 특성을 나타낸다.

여기서 제시한 전기전도기구로서는 적당량의 (Zn, Ni)₂TiO₄ spinel이 존재할 때만 PTCR 특성이 나타나는 이유는 ZnO의 양에 따라 온도변화에 따른 저항변화 양상이 다른 것으로 설명할 수 있었으며, 소결온도와 시간이 최적화되었을 때 PTCR 특성이 우수하게 나타나는 이유는 소결밀도와 입자크기로 설명할 수 있었으며, 고온에서 소결시간이 증가할 수록 PTCR 특성이 저하되는 이유는 입성정으로 계면이 감소하여 에너지장벽이 생기는 영역이 줄어드는 것으로 설명할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하 재료제면공학연구센터의 지원으로 이루어진 것으로 관계제위 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(10), 484-90 (1964).
2. G.H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," *Solid State Electron*, **7**(12), 895-903 (1964).
3. O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanate," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**(9), 1159-74 (1959).
4. M. Kuwabara, "Effect of Microstructure on the PTCR Effect in Semiconductor Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(11), 639-44 (1981).
5. F. Bueche, "A New Class of Switching Materials," *J. Appl. Phys.*, **44**(1), 532-33 (1978).
6. M. Narkis, A. Ram and F. Flashmer, "Electrical Properties of Carbon Black Filled Polyethylene," *Polym. Eng. Sci.*, **18**(8), 649 (1978).
7. R.D. Sherman, L.M. Middleman and S.M. Jacobs, "Electron Transport Processes in Conductor-Filled Polymers," *Polym. Eng. Sci.*, **23**(1), 36-46 (1983).
8. D.M. Moflatti, J.P. Runt, A. Halliyal and R.E. Newnam, "Metal Oxide-Polymer Thermistors," *J. Mater. Sci.*, **24**, 609-14 (1989).
9. T. Ota, I. Yamai, "Positive-Temperature Coefficient Effect in Graphite-Cristobalite Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 1772-76 (1992).
10. C. Schusterius, "Electrical Resistance Elements and Method of Producing the Same," U.S. Pat., 2,892,988 (1959).
11. J.H. Ingold et al., "Positive Temperature Coefficient of Resistivity Resistor," U.S. Pat., 3,037,942 (1962).
12. R.H. Pry and S.P. Mitoff, "Positive Temperature Coefficient of Electrical Resistivity in Some ZnO-TiO₂-NiO Ceramics," *Solid State Electronics*, **6**, 111-20 (1963).
13. K.S. Kirkpatrick, U. Balachandran, R.B. Poeppel, "Processing and Properties of Zn-Ni-Ti-O PTCR Thermistors," *Proc. Am. Ceram. Soc. Ann. Meeting*, 287 (1991).
14. H. Niimi, Y. Yoneda, Y. Sakabe, "PTC Characteristics of ZnTiNiO Ceramics," *Proc. Jpn. Ceram. Soc. Ann Meeting*, 148 (1992).
15. M. Taya, S. Hayashi, A.S. Kobayashi and H.S. Yoon, "Toughening of a Particulate-Reinforced Ceramic-Matrix Composite by Thermal Residual Stress," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5), 1382-91 (1990).
16. Kh. S. Valeev and M. D. Mashkovich, "Nonlinear Semiconductors based upon ZnO-TiO₂," *Soviet Phys. Tech. Phys.*, **2**, 1533-35 (1957).
17. J. Wong and F.P. Bundy, "Pressure Effects on Metal Oxide Varistors," *Appl. Phys. Lett.*, **29**(1), 49-50 (1976).
18. T.K. Gupta, M.P. Mathur and W.G. Carlson, "Effect of Externally Applied Pressure on Zinc Oxide Varistors," *J. Electron. Mater.*, **6**(5), 483-97 (1977).
19. J.E. Schoutens and S.L. Senesac, "Effects of Hydrostatic pressure up to 25kbars on Zinc Oxide Varistors-Static Loading," *J. Appl. Phys.*, **50**(10), 6283-89 (1979).
20. O. Dorlanne, B. Ai P. Destruel and A. Loubiere, "Electrical Characteristics of Zinc Oxide Varistors Subjected to Hydrostatic Pressure," *J. Appl. Phys.*, **57**(12), 5535-38 (1985).
21. P.R. Emtage, "The Physics of Zinc Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **48**(10), 4372-84 (1977).
22. M. Takata, D. Tsubone and H. Yanagida, "Dependence of Electrical Conductivity of ZnO on Degree of Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(1-2), 4-8 (1976).