

## BaTiO<sub>3</sub>계 PTC 재료에서 입계 modifier의 역할

이 준 형 · 조 상 희

경북대학교 무기재료공학과

The role of grain boundary modifier in BaTiO<sub>3</sub> system for PTCR device

Joon-Hyung Lee and Sang-Hee Cho

Department of Inorganic Materials Engineering

Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

**초 록** 본 연구에서는 입계의 성질을 이용한 PTCR 재료에 입계 modifier로서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 BN을 첨가하고 입계의 미세구조와 결합농도를 변화시켜 이에 따른 소결 및 전기적 특성변화를 TMA, XRD, 복합 임피던스방법 등을 이용하여 해석하였다. 실험 결과 Y이 도핑된 BaTiO<sub>3</sub> PTCR 재료에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였을때 약 0.1mol%까지 고용이 되는 것으로 밝혀졌다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 고용한계 이하로 첨가시에는 생성되는 vacancy등의 결합으로 말미암아 Y-BaTiO<sub>3</sub>의 치밀화가 촉진되었으나, 그 이상 첨가하면 치밀화 뿐만 아니라 결정립 성장도 억제되었다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따라 계내에 존재하는 각 이온의 반경, 결합 반응식 및 격자 탄성 변형 에너지 등을 고려하면 Y-BaTiO<sub>3</sub> 결정립 내부에 Ba와 Ti vacancy가 동시에 생길 수 있어 고온저항이 높아짐을 알 수 있었다. BN은 BaTiO<sub>3</sub>에 고용이 되지 않는 것으로 밝혀졌으며 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 주성분으로한 액상형성으로 인하여 저온에서의 급격한 치밀화가 관찰되었다. 또 Ba-Y-Ti-B-O의 비정질 상이 triple junction에 존재함으로써 상온저항이 크게 변화하였으며, PTCR jump도 높아졌다.

**Abstract** In this study, the effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BN addition as grain boundary modifiers on sintering and electrical properties of semiconducting PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity) material were analyzed using TMA, XRD and Complex Impedance Spectroscopy method. Bismuth Oxide and Boron Nitride were added to Y-doped BaTiO<sub>3</sub>, respectively. Bismuth sesquioxide up to 0.1mol%-solubility limit of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Y-BaTiO<sub>3</sub> ceramics-retarded densification and grain growth, and further addition mitigated these retardation effects. The resistivity at room temperature increased with increasing amount of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and thus decreased the PTCR effect, probably due to the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> segregation on the grain boundaries. From the complex impedance pattern, it is known that the grain boundary resistivity is dominant on the whole resistivity of sample. In the result of applying the defect chemistry, Bi<sup>3+</sup> and Bi<sup>2+</sup> are substituted for Ba and Ti site, respectively.

Boron nitride decomposed and formed liquid phase among the BaTiO<sub>3</sub> grains. The decomposed components made the second phase and existed the triple junction from the result of EPMA. From the complex impedance pattern, the grain and grain boundary resistivity were small. The grain size increased with increasing BN contents, and decreased grain boundary resistivity enhanced the PTCR effect.

### 1. 서 론

강유전성 물질인 BaTiO<sub>3</sub>는 2차대전 중에 개발되어 현재까지 고유전율재료로서 많이 이용되고 있는 물질 중의 하나이다. 그런데 여기에 적당량의 La 등의 희토류원소나 Y, Sb, Nb 등을 첨가하면 원자가 제이원리에 의해 n

형 반도체가 되며<sup>1,2</sup>, 온도가 증가함에 따라 전기저항이 감소하는 일반적인 세라믹스와는 달리 Curie온도(Curie temperature: T<sub>c</sub>) 부근에서 저항이 급격하게 증가하는 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity)현상을 나타낸다.<sup>1,3,4</sup> 이는 50년대 초 Verwey<sup>5</sup> 등에 의해 최초로 보고된 이후 지금까지

motor starter, TV degaussing 소자, 온도센서, heater, 과전류 방지소자 등으로 이용되어 왔으며, 근래에 와서 그 응용분야는 점차 넓어지는 추세에 있다.

반도성 BaTiO<sub>3</sub>의 PTCR현상은 입자사이에 존재하는 입계에 의해 생기는 것으로 단결정에서는 PTCR현상이 나타나지 않으며, 여러가지 실험결과들이 이를 뒷받침해 주고 있다.<sup>7-10)</sup> 즉 PTCR현상은 입계의 물리적·화학적구조를 비롯하여 결정립의 크기, 기공률 등과 같은 미세구조에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>10-13)</sup> 한편 입계의 물리적·화학적구조와 미세구조는 반도체화된 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스 입계의 전위장벽에 영향을 주게 되는데, 이 전위장벽의 높낮이가 PTCR효과에 직접적으로 영향을 미치는 요소이다. 따라서 입계의 상태와 구조는 이들의 특성을 좌우하는 인자로서 소자의 특성을 조절 및 개선하기 위해서는 입계의 역할, 구조 및 평가방법을 연구하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 반도체화 시킨 BaTiO<sub>3</sub>에 첨가제로서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 BN을 첨가하여 입계의 미세구조와 결합농도를 변화시키고 이에 따른 소결 및 전기적 특성을 TMA, XRD, 복합 임피던스방법 등을 이용하여 해석 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 시편준비

출발원료는 특급 시약급의 BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BN 그리고 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였다. 화학적 조성이 (Ba<sub>0.996</sub>Y<sub>0.004</sub>)TiO<sub>3</sub> (이하 Y-BaTiO<sub>3</sub>로 표시함)가 되게 분말을 평량한 후 ZrO<sub>2</sub> ball을 사용하여 28시간 동안 습식 볼밀을 하였다. 분말을 1150°C에서 1시간 하소하고, 이를 재분쇄한 후 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 0.32mol%까지, BN은 3.2mol%까지 mol비에 따라 첨가하여 2차 ball-milling을 하였다. 10wt%의 PVA 수용액을 결합제로 첨가한 후 체조립하여 과립을 얻었다. 성형은 98MPa의 압력을 가해 CIP로 하였다. 소결은 1350°C에서 1시간 동안 하였는데 이때 승온속도는 300°C/h로, 냉각속도는 50°C/h로 하였다.

### 2-2. 격자상수 측정

시편의 격자상수를 측정하기 위하여 X-선

회절법을 이용하였다. 정확한 격자상수를 구하기 위하여 Cu Kα<sub>1</sub> 피크는 제거되었다. 격자상수 값인 a와 c는 각각 2θ 값으로부터 Cohen의 방법으로 계산되었고, 이들 격자상수를 a<sub>i</sub>와 c<sub>i</sub>가 각각 1/2(cos<sup>2</sup>θ/sinθ + cos<sup>2</sup>θ/θ)에 비례함<sup>14)</sup>을 이용하여 2θ가 180°인 부분에서의 격자상수 값으로 외삽하였다.

### 2-3. 소결 거동 측정

소결특성을 평가하기 위하여 소결밀도의 측정과 함께 TMA(Thermo Mechanical Analyzer)를 이용하여 길이변화를 조사하였다. 소결밀도는 Archimedes방법을 이용하여 측정하였고, TMA 측정용 시편은 원기둥 형태로 성형밀도가 이론밀도의 60%가 되게 성형하였으며 TMA 측정시 승온 속도는 5°C/min로 고정하였다.

### 2-4. 전기적 성질 특성

전기적 성질의 측정은 복합 임피던스 방법(Complex Impedance Spectroscopy Method)의 도입과 여러가지 실험 여건상 2단자 방법을 택하였다. 시편과 전극간의 저항성 접촉(ohmic contact)을 위하여 Al과 Ag 전극을 순차적으로 도포하였다. 결정립과 입계의 저항은 복합 임피던스 방법을 이용하여 측정하였다. PTCR특성은 multimeter(Keithley 2001)를 이용하여 승온시 매 5°C마다 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가에 대한 결과 및 고찰

Fig. 1에는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 Y-BaTiO<sub>3</sub> 소결체의 밀도변화를 나타내었다. 동일 조성 시편의 밀도 표준편차는 0.02g/cm<sup>3</sup> 이하로 나타났다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 그 첨가량이 0.1mol%가 될 때까지는 Y-BaTiO<sub>3</sub>의 치밀화에 도움을 주었지만 그 이상의 양이 첨가되었을 경우에는 상대적으로 치밀화를 억제하였다.

소결 도중에 일어나는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 소결 거동을 살펴보기 위하여 TMA를 이용하여 온도에 따른 시편의 수축율(ΔL/L<sub>0</sub>)을 측정하여 상대밀도로 환산하여<sup>10)</sup> Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 1100°C 이하에서는 조성에 관계없이 서로 비슷한 치밀화 과정이 진행되다가, 1100°C를 지나면서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에

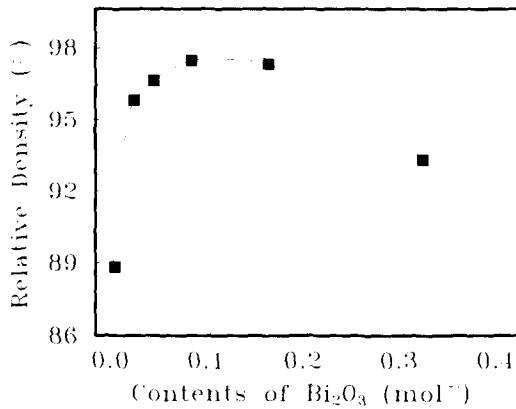


Fig. 1. Sintered density variation as a function of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

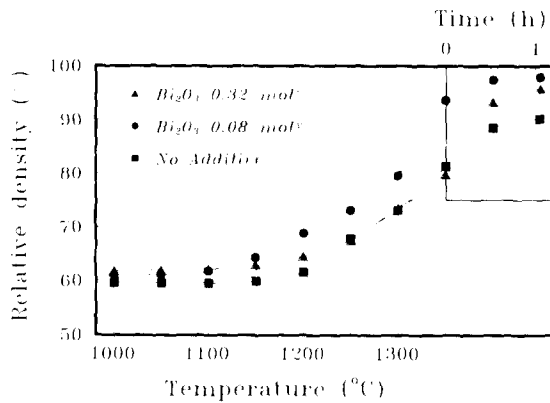


Fig. 2. Relative density variation as functions of temperature and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

의한 영향이 나타나기 시작하여 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가로 인해 소결시작 온도는 감소되었으며 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 약 0.1mol% 이하일 때에는 상대적으로 치밀화가 촉진되었고, 그 이상의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가는 억제되었다.

Fig. 3에는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Y-BaTiO<sub>3</sub>의 결정립 크기에 미치는 영향을 나타내었다. 결정립 크기 변화는 크게 세부분으로 나뉘어지는데, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.04mol% 이하일때 결정립 크기가 서서히 증가하는 영역, 0.04~0.1mol%일 때 급격히 감소하는 영역, 그리고 0.1mol% 이상에서 소결체의 결정립 크기가 약 4 $\mu$ m 정도로 일정한 값을 가지는 영역으로 나눌 수 있다.

이상의 실험 결과에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 약 0.1mol%를 넘어서면서 소결밀도와 치밀화기능, 결정립 크기 등의 변화양상이 달라지게 됨을 알 수 있는데 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가가 Y-BaTiO<sub>3</sub>의 결정구조에 미치는 영향을 XRD분석을 통하여 격자상수의 변화를 조사하였다.

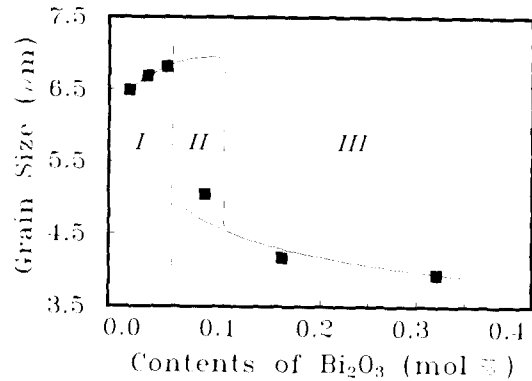


Fig. 3. Grain size variation as a function of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

Fig. 4는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 Y-BaTiO<sub>3</sub>의 격자상수 변화를 나타낸 것이다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.1mol%까지는 첨가량이 증가할수록 격자상수는 증가되었고, 0.1mol% 이상을 첨가하면 격자상수는 변화되지 않았다. 이것으로 Y-BaTiO<sub>3</sub>계에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고용한계가 약 0.1mol%임을 알 수 있으며, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 따라 Y-BaTiO<sub>3</sub>의 단위격자 부피가 증가함을 알 수 있다. 따라서 위의 분석들이 Y-BaTiO<sub>3</sub>계에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고용여부에 크게 의존하고 있음을 알 수 있다.

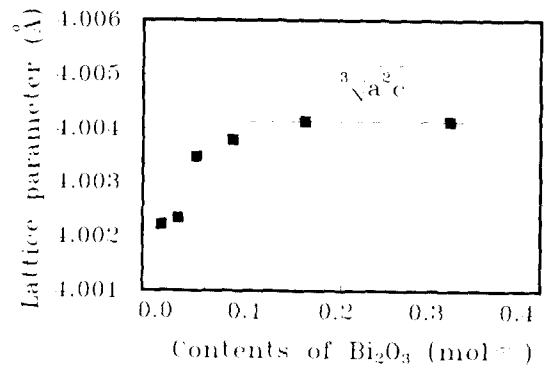


Fig. 4. Lattice parameter variation as a function of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

결정립 성장의 면에서 살펴보면, 고용한계 이내에서는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가로 인해 생성되는 공공이 원자들의 diffusivity를 가속시켜 결정립 크기가 증가되었다고 믿어진다. 하지만 고용한계인 0.1mol%이내의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 영역에서는 원자의 diffusivity가 증가됨에도 불구하고 급격한 결정립 감소가 일어났는데, 대개의 경우 이론 밀도에 가까운 치밀화를 얻기 위해서는 입계의 이동을 가능한한 저지시켜 결정립 성장을 억제함으로써 입계나 입계 근처에 있는 기공들을 입계를 통하여 효과적으로 제거할 수 있기 때문이다. 그러나 본 실험에서는 치밀화가 억제된 경우에 오히려 결정립 크기가 더 작게 나타났는데 이것은 상대적으로 에너지가 높은 결정립계 근처에서 그 에너지를 낮추기 위하여 bulk 보다 빨리 Bi 이온의 고용한계에 도달하여 이미 용질의 편석이 일어나 결정립계의 이동을 감소시켜서 나타난 현상이라고 믿어진다.

고용한계 이내에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 격자부피가 증가한다는 사실은 Y-BaTiO<sub>3</sub> 계에서는 defect 기구 길정에 미치는 아주 중요한 근거중의 하나이다. Perovskite형 BaTiO<sub>3</sub> 격자에서 Ba-O 결합은 이온결합성이 강하고, Ti-O결합은 공유결합성이 강하다.<sup>15)</sup> Ti-O결합의 강도는 Ti-O 이온간의 거리 뿐만 아니라 양이온과 음이온 orbital들 사이의 에너지 차이에도 많이 의존하며 Ba-O 결합의 강도는 각 이온의 가수와 이온간 거리 등에 크게 의존한다. 이온반경 대비에 의한 격자탄성 변형 에너지의 대소와 defect식을 도입하여 치환되는 두 이온의 치환비를 고려할 때 격자상수, 즉 격자 부피가 증가하게 되는 것에 대해서 살펴보면 격자 탄성 변형 에너지는 식(1)과 (2)에 의해서 주어진다.<sup>16)</sup>

$$U_s = \begin{cases} U_0 [1 - (x/2a)] & x \leq 2a \\ 0 & x > 2a \end{cases} \dots\dots\dots(1)$$

$$U_0 = \frac{6\pi r^2 (\Delta r/r)^2 B}{1 + 3B/4\mu} \dots\dots\dots(2)$$

- U<sub>s</sub>* : Elastic energy
- U<sub>0</sub>* : Magnitude of elastic energy
- a* : Lattice constant
- x* : Distance of solute and matrix

- B* : Bulk modulus of the solute
- μ* : Shear modulus of the matrix
- r* : Radius of the matrix ions of the sublattice into which the solute is substituted
- Δr* : Radius mismatch between solute and matrix ions

위의 식들을 이용하여 table 1의 이온 반경을 근거로 하여 Ba-site에 3개의 이온이 치환될 경우와 Ti-site에 5개의 이온이 치환될 경우의 격자 탄성 변형 에너지를 계산하면, 두 경우에서의 에너지 차이는 약 10<sup>3</sup> order 정도로 아주 크게 나타났다. 따라서 격자변형에너지만을 비교하면 Ti-site에 5가 원소들이 치환될 경우 보다 낮은 격자 변형에너지가 필요하기 때문에 상대적으로 안정하다고 할 수 있다. 이러한 경향은 Seshu B. Desu 등<sup>17~20)</sup>이 제시한 바와 같이 V<sub>Ti</sub>의 생성 자유 에너지가 V<sub>Ba</sub>의 생성 자유 에너지 보다 작아서 V<sub>Ti</sub>의 생성이 보다 쉽다는 보고와 같은 맥락이라고 할 수 있다. 하지만 위에서 언급한 바와 같이 Ti-O octahedron이 아주 강하고, 공유결합성이 크기 때문에 V<sub>Ba</sub>의 생성이 보다 일반적이라는 주장<sup>21)</sup>도 있어서 현재로서는 BaTiO<sub>3</sub> 계에서 V<sub>Ba</sub>와 V<sub>Ti</sub> 중 어느 것이 더 잘 일어나는지 혹은 비슷한 양으로 같이 존재하는지는 명확하지 않다. 본 계에서는 Y<sup>3+</sup>의 Ba<sup>2+</sup>로의 치환이 이미 이루어진 상태에서 Bi<sup>3+</sup>의 Ba<sup>2+</sup>로의 치환, 그리고 Bi<sup>3+</sup>의 Ti<sup>4+</sup>로의 치환 등이 가능한데, 위의 식에 table 1의 이온 반경을 적용시켜 상대적으로 비교해 본 결과, Bi<sup>3+</sup>가 Ti<sup>4+</sup>에 치환될 때 격자 탄성변형 에너지가 가장 작게 나타났다.

식(3)에서 mass action 법칙에 의하여 가능성있는 결합반응식을 제시하였다. 그리고 이 반응식들을 근거로 치환비를 가정하여 격자부피변화를 고려하였다.

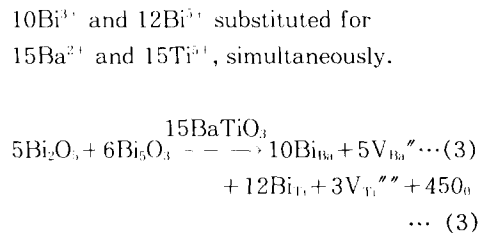


Table. 1. Ionic radius of some elements.<sup>22)</sup>

Elements	Valence	Ionic Radius (Å)	CN
Ba	+2	1.35	6
		1.61	12
Y	+3	0.900	6
		1.075	9
Bi	+3	1.03	6
	+3	1.17	8
	+5	0.76	6
Ti	+4	0.605	6
O	-2	1.40	6

본 계에서는 미리 Yttrium을 doping시켜 놓은 상태에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하였기 때문에 순수한 BaTiO<sub>3</sub> 보다는 작은 격자상수를 가지고 있다. 그리고 비록 Ba site에 Bi가 치환이 된다고 하더라도 이미 Y으로 치환된 site에 Y을 붙여내고 치환이 된다면 격자상수는 증가될 것이다. 게다가 Bi<sup>3+</sup>가 Ti site에 치환되면 이러한 격자상수 증가를 가중시키게 된다. 따라서 본 계에서는 두 vacancy의 생성이 모두 가능한 것으로 믿어진다.

Fig. 5는 복합 임피던스 방법에 의해 상온에서의 결정립과 결정립계의 비저항을 측정할 것이다. 측정 결과 전극과 세라믹스 사이의 세밀에 기인되어 나타나는 전극 저항성분은 관찰되지 않았다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.1mol%가 될 때까지 결정립의 저항은 감소하였고, 더 이상의 양을 첨가한 경우에는 일정한 경향

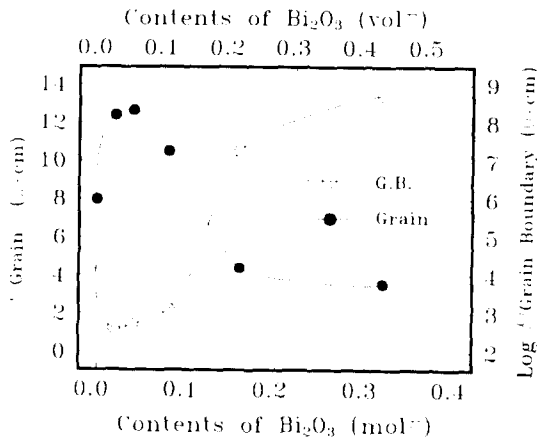


Fig. 5. Grain and grain boundary resistivity variation as a function of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

을 가졌다. 이러한 결정립 저항의 변화는 Bi<sup>3+</sup>와 Bi<sup>5+</sup> 이온이 각각 Ba<sup>2+</sup>와 Ti<sup>4+</sup>에 치환되어 전기전도 carrier의 농도를 증가시켜서 나타난 현상으로 생각된다. 결정립계의 저항은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량 증가와 함께 증가하는 경향을 나타내었는데 이것은 결정립 크기가 감소함에 따른 결정립계의 면적 증가에 기인된 것으로 생각된다. 즉 결정립보다 상대적으로 저항이 높은 입계가 차지하는 면적이 넓어지고, 또 일차원적인 관점에서는 단위 길이당 결정립계의 수가 늘어나기 때문에 발생하는 전위 장벽수의 증가 때문이라고 믿어진다. 즉,  $\sigma = nq\mu$ 에서 n보다는  $\mu$ 의 감소로 인해 전도도가 감소되는 원인이 더 일반적인 것이다. 그리고 고용한계를 넘어선 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 제 2상도 입계저항에 기여하는 바가 커져, 고용한계를 넘어서는 순간 입계저항이 큰 폭으로 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 비저항 값의 변화를 온도와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량의 함수로 나타낸 것이다. 고용한계 이상의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 시편의 비저항은 더이상 반도체화 되었다고 할 수 없을 정도로 높은 값을 가짐으로써 PTCR 온도증가에 따라 일반적인 세라믹스와 같이 저항이 감소하

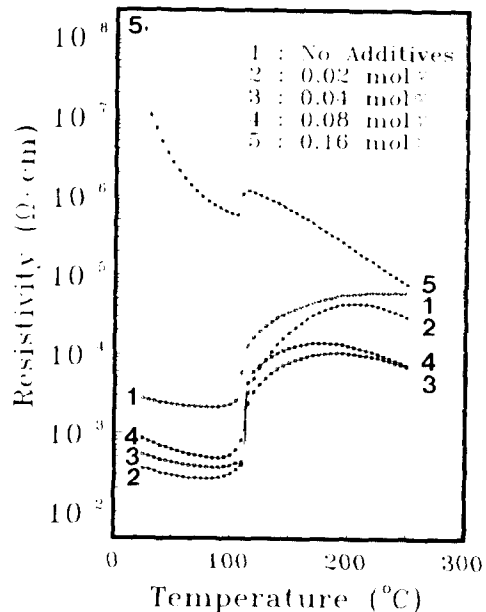


Fig. 6. Resistivity variation as functions of temperature and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

는 NTC 특성을 나타내었다.

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 고용한계 이내인 경우를 살펴보면  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 약 0.2mol%일 경우에 최대의 PTCR jump가 나타났는데, 이것은 결정립내의 Bi이온이 위계 부근에 편석됨으로 인해 Ba 혹은 Ti 등의 양이온 공공의 생성이 증가하기 때문이라고 생각된다.

### 3-2. BN첨가에 대한 결과 및 고찰

Fig. 7은 BN의 첨가량에 대한 Y-BaTiO<sub>3</sub> 소결체의 밀도변화를 나타낸 것이다. BN의 첨가량이 0.4mol%일때 소결체의 밀도가 약 95%로 최고치를 나타내었다.

Fig. 8에는 소결체의 미세구조 사진을 나타내었고, Fig. 9에는 BN의 첨가량에 따른 Y-BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 결정립 크기 변화를 나타내었다. BN의 첨가량이 증가 할 수록 결정립 크기는 증가하였고, 기공율은 0.4mol% 첨가 시까지는 감소하였지만 그 이상의 양을 첨가하였을 경우에는 증가하였다.

Fig. 10에는 온도에 따른 시편의 밀도변화를 BN의 첨가량에 따라 나타내었다. 시편의 소결시작온도는 BN의 첨가량이 증가 할 수록 감소하였다. 그리고 BN이 첨가됨으로 인해 급격한 치밀화가 일어났다. 하지만 고온에서는 BN의 첨가량이 증가함에 따라 치밀화가 억제되었다. 이러한 결과가 나타나는 가능성

으로는 첫째, 결합의 존재로 인한 소결의 촉진과 둘째, 액상소결이 일어나는 경우 등을 들 수 있다. 이중 결합의 존재로 인한 치밀화 촉진은 XRD 결과상으로 BN이 Y-BaTiO<sub>3</sub>에 고용이 되지 않았으므로 공공이나 침입형 원자의 존재량이 변수가 될 수 없기 때문에 신빙성있는 원인이 되지 못한다. 따라서 BN이 소결과정중  $\text{B}_2\text{O}_3$ 액상을 형성할 것으로 믿어지는데 DTA-TG 결과로 부터 BN이 B와 N으로 분해되는 사실을 확인하였다.

고온에서의 BN 첨가에 따른 치밀화 억제는 BN이 소결과정중  $\text{B}_2\text{O}_3$ 와  $\text{N}_2$ 로 분해되어  $\text{N}_2$ 가스

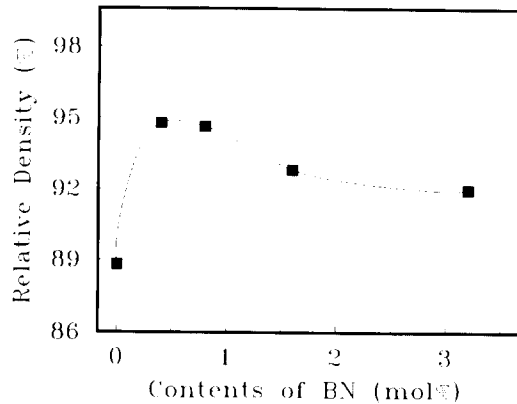


Fig. 7. Sintered density variation as a function of BN contents.

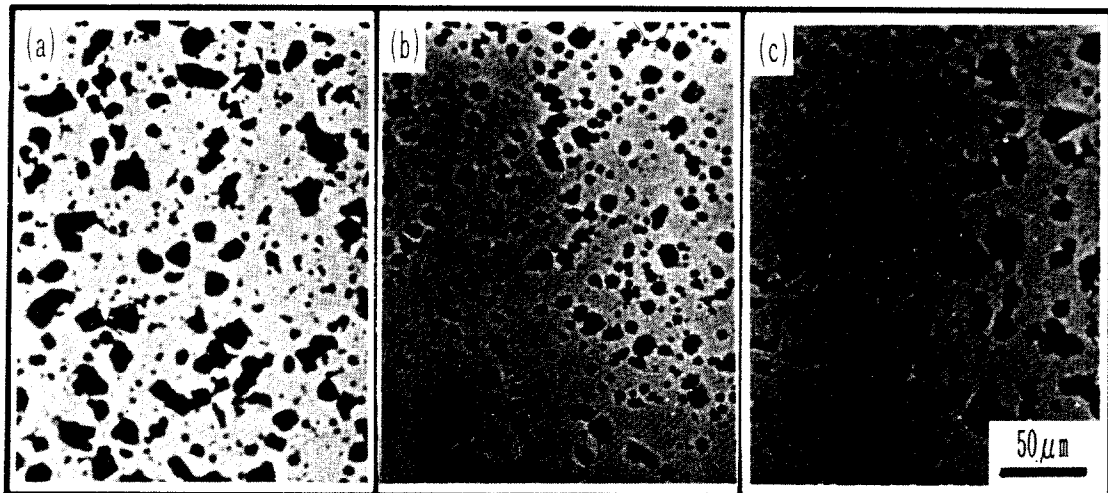


Fig. 8. Polished microstructures of Y-BaTiO<sub>3</sub> added with (a) 0mol%, (b) 0.4mol% and (c) 3.2mol% BN contents.

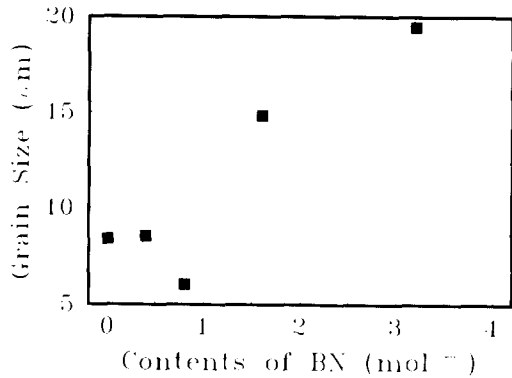


Fig. 9. Grain size variation as a function of BN contents.

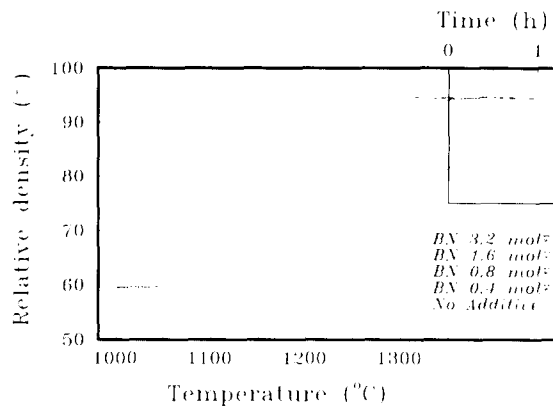


Fig. 10. Relative density variation as functions of temperature and BN contents.

가 생성되면서 기공을 형성하였기 때문으로 사료된다.

Fig. 11은 BN이 3.2mol% 첨가된 시편의 (a) SEM 사진과 (b) EPMA를 이용한 Sample Current Image 사진이다. Fig. 11(b) 사진에서 김계 보이는 부분은 원자량이 작은 물질이 존재함을 의미하므로 구성 성분 원자중 원자량이 작은 B, N, O가 포함되어 있을 가능성이 크지만 분석결과 N 원자는 검출되지 않았고, Ba, Ti, O 원자는 시편전체에 골고루 분포되어 있었다. 따라서 결정립들 사이의 검은 부분들은 B가 다량 함유된 Ba-Y-Ti-B-O로 이루어진 물질임을 예상할 수 있으며, TMA의 소결 밀도 결과와 SEM 사진을 함께 고찰해 볼 때 B가 방목형성제로 작용하는 비정질 상임을 추측할 수 있다. 그리고 이 액상은 triple

junction에 액상 pocket을 형성하여 존재함을 알 수 있었다. EPMA 결과로부터 N이 B에게서 분리되어 BN이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혹은 Ba-Y-Ti-B-O 성분의 비정질 상태로 존재한다는 것을 알 수 있었다.

BN의 첨가로 인한 액상조건에서 결정립 크기가 증가되는데 불구하고 소결 치밀화가 촉진된 원인은 BN의 첨가량이 많은 경우에 상대적으로 지운에서도 액상의 존재량이 많아져서 소결초기에서 기공의 양이 작아졌기 때문으로 설명할 수 있다. 기공은 대개 결정립계의 이동시 pinning 효과를 일으키므로 그 양이 상대적으로 작은 경우에 결정립계의 이동이 원활하게 되어 결정립성장이 기공의 양이 많은 경우보다 잘 일어나게 된다. 하지만 BN을 3.2mol% 첨가한 경우에는 고온에서 결정립의 크기가 커지게되므로 인하여 기공들의 합체가 일어남으로써 오히려 밀도가 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 그러나 BN 첨가의 양이 작은 경우에는 생성되는 액상이 양이 작기 때문에 소결 초기에 기공의 양이 많아져 pinning 효과에 의한 결정립 성장 억제 현상이 나타난다. 결정립 성장이 일어나지 않으므로 기공의 합체량이 3.2mol% BN 첨가의 경우보다 상대적으로 작게 되고 따라서 치밀화가 꾸준히 일어나 최종소결 이후에는 오히려 BN의 첨가량이 많은 경우보다 밀도가 더 낮아지게 되는 것으로 믿어진다.

두번째로 BN의 첨가량에 따라 액상의 조성이 달라져서 나타난 현상으로도 생각할 수 있으나 정확한 근거는 없으며, wettability가 나빠서 액상량이 많아짐에도 불구하고 소결 밀도가 떨어진다는 추측도 가능하데, 본 실험에서는 모체와 결정립계에 존재하는 상간의 조성이 비슷하여 wettability가 작을 확률이 낮기 때문에 역시 설득력이 없다.

Fig. 12는 복합 임피던스 방법을 이용하여 결정립과 결정립계의 저항을 분리하여 얻어낸 것이다. 결정립의 저항은 BN의 첨가량에 따라 거의 일정한 값을 가짐으로써 결정립의 저항에는 아무런 영향을 끼치지 않는다고 볼 수 있다. 결정립계의 저항은 BN이 첨가됨과 동시에 저항이 급격히 감소하였고 더 이상의 첨가는 저항값에 별다른 영향을 주지 못하였다. 그리고 결정립계의 비저항 값도 아주 작게 나

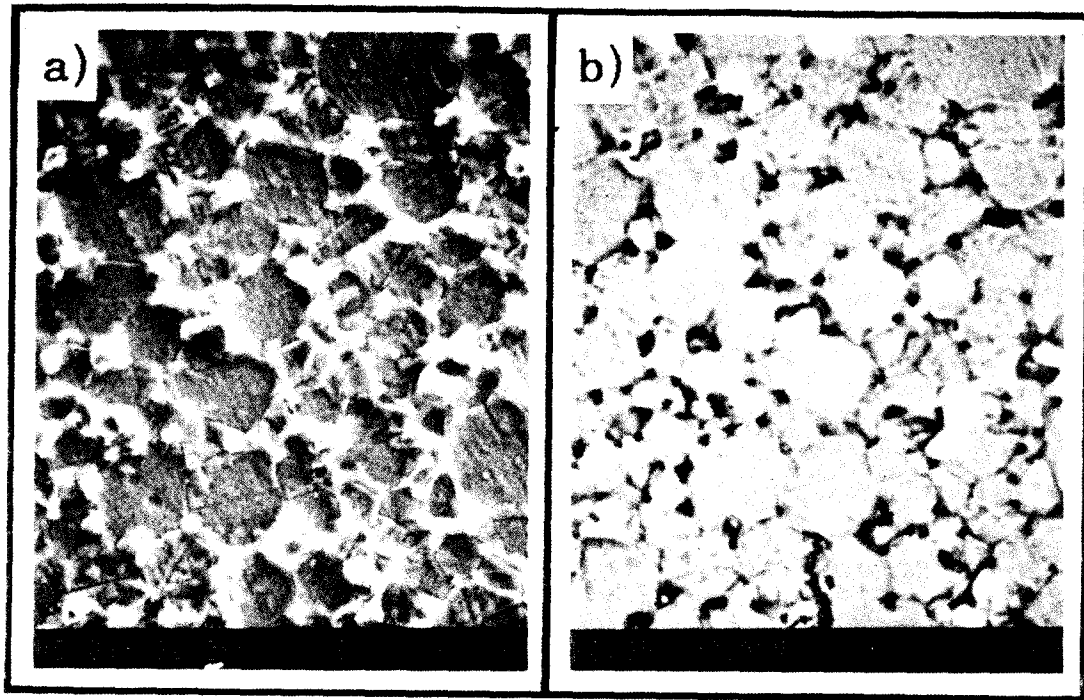


Fig. 11. (a) SEM and (b) its SCI (Sample Current Image) Photographs of 3.2mol% BN added Y-BaTiO<sub>3</sub> ceramics.

타나 Ba-Y-Ti-B-O의 성분을 함유하는 물질이 액상소결을 일으킬때 함께 전도성 channel을 형성하여 결정립계의 저항에 크게 영향을 미칠 것으로 믿어진다.

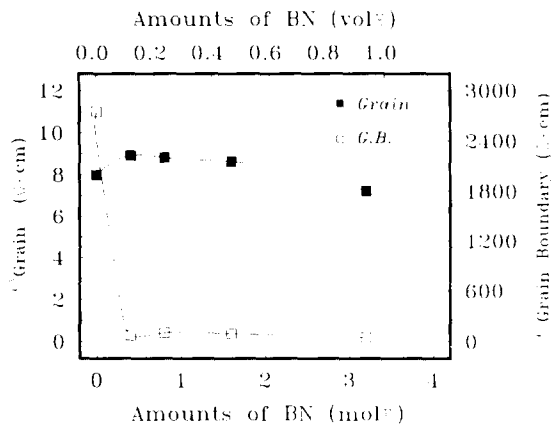


Fig. 12. Grain and grain boundary resistivity variation as a function of BN contents.

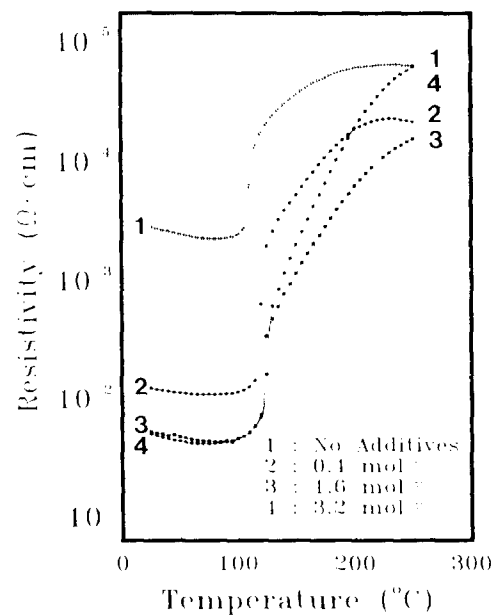


Fig. 13. Resistivity variation as functions of temperature and BN contents.

Fig. 13에는 비저항 값의 변화를 온도와



BN 첨가량의 함수로 나타낸 것이다. BN 첨가량의 증가에 따라 상온저항은 급격히 감소 이후 거의 변화가 없고, PTCR jump는 계속 증가하는 경향을 나타내었다. BN 첨가의 경우 PTCR jump의 이유는 아직 정확히 밝혀지지 않았지만 기공률의 증가로 시퀀내부로 산소의 확산이 원활하게 되어 PTCR jump가 높아진 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

이상의 결과에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Y-BaTiO<sub>3</sub>의 소결 및 전기적 성질에 크게 영향을 미치며, 약 0.1mol% 까지 고용이 되는 것으로 밝혀졌다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 고용한계 이하로 첨가시에는 생성되는 vacancy들의 결함으로 말미암아 Y-BaTiO<sub>3</sub>의 치밀화가 촉진되었으나, 그 이상 첨가하면 치밀화 뿐만 아니라 결정립 성장도 억제되었다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따라 계내에 존재하는 각 이온의 반경, 결함 반응식 및 각자 탄소 변형 에너지 등을 고려하면 Y-BaTiO<sub>3</sub> 결정립 내부에 Ba와 Ti vacancy가 동시에 생긴 수 있어 고용저항이 높아짐을 알 수 있었다.

BN첨가의 경우 역시 Y-BaTiO<sub>3</sub>의 소결 및 전기적성질에 크게 영향을 미치며, 고용이 되지 않는 것으로 밝혀졌다. 그리고 BN의 첨가량에 따라 소결면도는 증가하다가 감소하였으며, 결정립 크기는 증가하였다. 또 Ba-Y-Ti-B-O의 비정질 상이 triple junction에 존재하므로써 상온저항이 크게 변화하였으며, PTCR jump도 높아졌다.

#### 감사의 글

본 연구는 92년도 교육부 진소재분야 연구 지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어 졌으므로 이에 감사드립니다.

#### 5. 참고문헌

1. S. Ikegami and I. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 19[2], 159-166(1964)
2. E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman, F. C. Romeijn, and G. W. Van Oosterhout, *Philips Res. Rep.*, 5[6], 173-187(1950)
3. O. Saburi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 14[9], 1157-1174(1959)

4. P. W. Haaijman, R. W. Dam and H. A. Klasens, German Patent 929, 350 (1955)
5. W. Heywang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47[10], 484-490(1964)
6. J. B. MacChesney and J. J. Potter, *ibid.*, 48[2], 81-88(1965)
7. P. Gerthsen and B. Hoffman, *Solid State Electron.*, 16, 617-622(1973)
8. G. Goodman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46[1], 48-54(1963)
9. N. Nemoto and J. Oda, *ibid.*, 63[7-8], 393-401(1980)
10. M. F. Yan and A. H. Heuer, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics, Advances in Ceramics Vol. 7(The American Ceramic Society, Inc., 1983), pp. 128-136.
11. *ibid.*, pp. 137-145.
12. M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64[11], 639-644(1981)
13. M. Kuwabara, *Comm. Am. Ceram. Soc.*, C-170-171 December(1981)
14. Harold P. Klug, X-Ray Diffraction Procedures, For Polycrystalline and Amorphous Materials. John Wiley & Sons Inc., 591-604(1974)
15. Jean Ravez, Michel Pouchard and Paul Hagenmuller, *Ceramics: Toward the 21st Century* ed. Naohiro Soga and Akio Kato, The Ceramic Society of Japan, pp. 39-53 (1991)
16. M. f. Yan, R. M. Cannon and H. K. Bowen, *Advances in Ceramics*, Vol. 6, Character of Grain Boundaries, ed. M. F. Yan and A. H. Heuer, pp. 255-273(1983)
17. Seshu B. Desu and David A. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73[11], 3391-97(1990)
18. Seshu B. Desu and David A. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73[11], 3398-406(1990)
19. Seshu B. Desu and David A. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73[11], 3407-15(1990)
20. Seshu B. Desu and David A. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73[11], 3416-21(1990)
21. Masahiro Yoshimura, private communication.
22. R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751 (1976)