

BaTiO₃ 세라믹스에 있어서 미세구조와 PTCR특성에 미치는 Sb₂O₃의 첨가효과

김준수* · 이병하 · 이경희

*한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(1992년 11월 23일 접수)

Effect of Sb₂O₃ Addition on the Microstructure and the PTCR Characteristic in BaTiO₃ Ceramics

Joon-Soo Kim*, Byung-Ha Lee and Kyung-Hee Lee

*Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Myung Ji University

(Received November 23, 1992)

요 약

BaTiO₃ 세라믹스에 있어서 미세구조와 PTCR특성에 미치는 Sb₂O₃의 첨가효과에 대해서 연구하였다. Sb₂O₃첨가량 및 소성온도 변화에 따른 반도체화 및 PTCR특성을 나타내는 Sb₂O₃의 첨가량 범위는 0.05~0.125 mol%이었으며 소성온도는 1300°C 이상이였다. PTCR특성 즉, 상온 비저항 및 비저항비는 미세구조에 크게 의존함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Effect of Sb₂O₃ addition on microstructure and the PTCR characteristic was investigated. The range of the Sb₂O₃ content and the sintering temperature showing semiconducting and PTCR characteristic, were 0.05~0.125 mol%, and over 1300°C, respectively. We found that PTCR characteristic, that is, room-temperature resistivity and specific resistivity ratio were dependent on the microstructure.

1. 서 론

일반적으로 유전체 혹은 압전체로 이용되고 있는 BaTiO₃ 세라믹스의 비저항은 보통 상온에서 10¹⁰ Ωm 이상의 값을 갖는 절연체이지만 BaTiO₃ 세라믹스에 La, Y 등의 희토류 원소 및 Nb, Sb 등의 반도체화 첨가제를 미량 첨가하여 공기중에서 소성하면 상온비저항이 10~10⁴ Ωm의 값을 갖는 BaTiO₃ 반도체 세라믹스를 만들 수 있다¹⁾. 이와 같은 BaTiO₃ 반도체 세라믹스의 상온 비저항은 Fig. 1에 나타난 것처럼 BaTiO₃ 세라믹스를 n-형 반도체로 만드는 반도체화 첨가량에 크게 의존하며 이러한 경향은 Gd, Sm, Nb, La, Ce⁵⁻¹⁰⁾ 등을 첨가한 경우에도 거의 동일한 곡선을 나타내기 때문에 Fig. 1은 모든 반도체화 첨가제를 대표하는 것으로 간주될 수 있다.

반도체화 첨가제를 첨가한 BaTiO₃ 세라믹스에 관한 이와 같은 연구들은 1350~1400°C에서 공기중에서 소성하여 전기로에서 서냉한 시편에 대해서 행하여진 결과이다. 이들 연구의 주된 목적은 반도체화 첨가제의 첨가량이 0.35 at% 이상일 때 전도도의 급격한 감소를 설명하기 위한 것이였다. Sb를 첨가한 BaTiO₃ 세라믹스에 관한 연구에 의하면, Sb첨가량을 변화시켜 공기 중에서 1400°C로 소성한 경우, Sb함량이 적은 시편(Sb<0.35 at%)의 grain size는 20 μm 이상으로 크고 Sb함량이 많은 시편(Sb>0.45 at%)은 grain size가 2 μm로 매우 적어짐을 알 수 있다. Sb 이외에 다른 반도체화 첨가제 (예를들면 Gd, Nb, La)^{5,9,11)}를 첨가한 경우에도 앞서 이야기한 바와 같은 경향을 얻을 수 있었기 때문에 이러한 연구 결과는 모든 반도체 첨가제에 대해 적용할 수 있는 것으로 보여진다. 반도체화 첨가제의 첨가에 따른 미세

구조 변화 즉 grain size의 급격한 변화는 반도체화 첨가제의 첨가량 0.3at%일 때 변화되기 때문에 Murakami에 의해서 지적된대로²⁾ 전도도와 grain size 사이에 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 BaTiO₃ 세라믹스를 n-형 반도체로 만드는 여러가지 반도체화 첨가제중 비교적 값이 싸고 공업적으로 많이 사용되고 있는 Sb₂O₃를 선택하여 Sb₂O₃첨가량 및 소성온도 변화에 따른 BaTiO₃ 세라믹스의 미세구조와 미세구조변화에 따른 상온비저항 및 PTCR특성 변화에 대해서 알아보하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

본 실험에서 순도 99.7%인 공업용 BaTiO₃(Fuji Titanium Ind. Co.)와 순도 99.99%인 Sb₂O₃(Aldrich Chemical Co.)를 사용하였으며 시편제조를 위한 조성은 (Ba_{1-x}-Sb_x)TiO₃로 하여 x를 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15 mol%로 변화시켰다. 각 조성비대로 BaTiO₃와 Sb₂O₃를 정확히 칭량한 후 분산매체로 zirconia ball, 분산매 로는 EtOH를 사용하여 Polyethylene bottle에 넣고 일정시간 동안 혼합한 후 혼합된 분말을 건조하였다. 이렇게 얻어진 원료분말을 조립화하기 위해서 PVA를 1.5 wt% 첨가하여 100 mesh로 조립화한 후 63.3 MPa의 압력으로 성형하여 12 mmφ 원판형 시편을 제조하였다. 제조된 성형체 시편을 zirconia plate 위에 놓고 공기중에서 시간당 150 °C의 온도로 600°C 까지 가열한 후 2시간 유지하여 성형체중에 포함된 유기물을 제거하였으며 600°C 부터 소성온도인 1280, 1300, 1320, 1340, 1360, 1380°C 까지 시간당 300°C의 속도로 가열하여 1시간 유지한 후 각 소성온도에서 1000°C 까지 시간당 300°C의 속도로 냉각한 후 로냉하였다. 소성된 시편의 전기적 특성 측정을 위한 소성시편의 전극처리에는 시편의 양쪽 표면에 ohmic contact를 형성시키기 위해서 Ag-In-Ga계 전극인 ohmic paste(Demtron 61900781)을 직경 6 mm 크기로 silk screen하여 건조시킨 후 그 위에 cover paste(Demtron 61900234)를 다시 silk screen하여 560°C에서 열처리하였다.

2.2. 전기적 특성 측정

전극을 부착한 시편을 sample holder에 고정시킨 후 니크롬선을 발열체로한 tube type furnace로 가열하였으며 SCR unit와 연결된 온도조절용 controller를 personal computer로 제어하여 측정온도를 유지하였다.

저항은 digital multimeter(model Fluke 8502A)를 사용하여 2단자법³⁾으로 측정하였으며 이때 측정된 저항값은 아래와 같은 관계식에 의해 저항값으로 산출하여 온도변화에 따른 비저항곡선을 도해하였다.

$$\rho = R \frac{S}{T}$$

ρ : 비저항(Ωcm)

R : 측정저항치(Ω)

S : 시편의 전극처리 면적(cm^2)

T : 시편의 전극간의 두께(cm)

그리고 비저항비(specific resistivity ratio)는 반도체 BaTiO₃ 세라믹스의 전기적 특성을 나타내기 위해서 최대 비저항과 최소 비저항의 비로 정의하여 다음식에 의해 산출하였다.

$$\text{비저항비} = \frac{\rho_{\max}}{\rho_{\min}}$$

ρ_{\max} : 온도-비저항 곡선중 최고 비저항

ρ_{\min} : 온도-비저항이 곡선중 최저 비저항

2.3. 미세구조 관찰

각 시편의 미세구조 관찰을 위하여는 시편을 SiC연마지(#400, 800, 1000 및 1200)로써 순차적으로 잘 연마한 다음 다이아몬드 paste(9, 6, 3 및 1 μm)와 alumina paste(0.3 및 0.05 μm)로써 최종연마하고 초음파 세척기로써 세척하였다. 이렇게 연마된 시편을 water bath을 이용하여 95°C 까지 가열한 85% H₃PO₄에 15분간 etching한 후 광학현미경을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 그리고, 소결 시편의 결정립 크기가 너무 작아서 광학 현미경으로 관찰할 수 없는 경우에는 소결 시편을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 결정립의 크기는 단면분석법(linear intercept method)를 이용하여 측정하였다³⁾.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 절연성의 BaTiO₃ 세라믹스는 백색 또는 갈색을 나타내는 것이 보통이지만 BaTiO₃ 세라믹스에 반도체화 첨가제로 알려진 희토류 원소(La, Ce, Y, Pr, Sm, Gd, Mo) 및 Nb, Sb, Ta, Bi 등을 첨가하여 공기중에서 소성하면 Fig.1에 보여지는 것처럼 반도체화 첨가제의 첨가량에 따라서 상온전도도가 변하여 반도체에서 절연체로 변하게 된다. 이때 소성 색상변화를 살펴

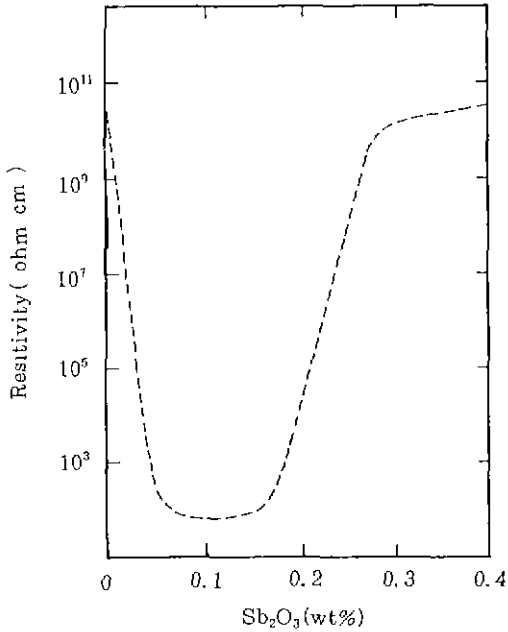


Fig. 1. Resistivity of BaTiO₃ plotted as a function of Sb₂O₃ impurity added.

보면 BaTiO₃ 세라믹스가 반도체화 첨가제에 의해서 반도체화되면 소성색상이 백색 또는 갈색에서 회청색 또는 흑청색으로 변하게 되며 그 소성 색상의 연하고 짙은 정도에 의해 반도체화 정도를 확인할 수 있어 소성색상이 짙은 것일수록 저항률이 낮은 경우가 많다. 그러나 반도체 첨가량이 적정 첨가량 범위를 넘어서 절연체로 되면 소성 색상이 회청색 또는 흑청색에서 황백색 계통으로 색상으로 변하게 된다^{7,12,16}.

따라서 반도체화 유무 및 반도체화 정도를 가장 쉽게 확인할 수 있는 소성색상 변화에 의한 반도체화 영역을 조사하기 위해서 Fig. 2에 소성온도 및 Sb₂O₃ 첨가량을 변화시켜 소성한 시편의 소성온도 및 Sb₂O₃ 첨가량 변화에 따른 소성시편 색상과 반도체화와의 관계를 나타내었다.

소성시간을 1시간으로 일정하게 하고 소성온도를 1280 °C 부터 1380°C 까지 20°C 간격으로 변화시켰을 경우 얻어진 소결체중 1280°C 에서 소성한 시료를 Sb₂O₃ 첨가량에 관계없이 전부 황백색을 나타내고 상온 비저항도 10⁸ Ωcm 이상의 값을 나타내어 반도체화되지 않았다. 소성온도를 높여서 1300°C 이상에서 소성한 시료는 Sb₂O₃ 를 0.125 mol%까지 첨가한 경우 1280°C 의 경우와 달리 반도체화 되어 소성색상이 흑청색으로 변하였으며 그 이상 0.15 mol%까지 첨가하였을 때는 1280°C 의 경우와

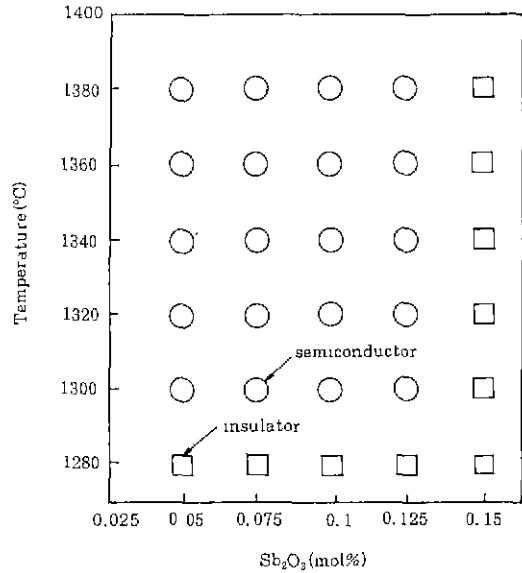
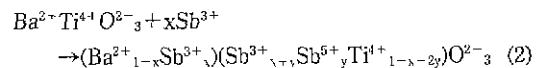
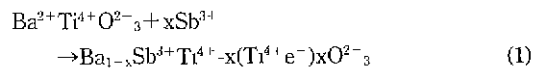


Fig. 2. Colour of the sintered specimens of Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics at different sintering temperature.

마찬가지로 황백색 계통의 색상을 나타내었으며 또한 상온 비저항도 10⁸ Ωm 이상을 나타내어 절연체로 확인되었다.

이러한 실험 결과는 앞서 이야기한 소성색상 대 반도체화 유무를 언급한 많은 연구자들의 연구결과^{7,12,16}와도 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

이와 같은 현상을 결합 방정식에 의해서 살펴보면 다음과 같이 설명할 수 있다⁶.



(1)식은 Sb₂O₃를 0.125 mol%까지 첨가한 경우의 결합방정식으로써 첨가한 Sb³⁺이온이 결합방정식에 보여지는 것처럼 Ba²⁺ 자리에 치환되고 전하보상을 위하여 Ti⁴⁺가 Ti³⁺으로 변하게 되어 전도 전자를 생성하기 때문에 반도체화되며 이때 소성 색상도 흑청색으로 변하게 된다. 그러나, Sb₂O₃ 첨가량을 0.15 mol% 첨가하였을 때는 (2) 식과 같은 결합방정식으로 되어 Sb³⁺가 Ba자리 뿐만 아니라 Ti자리에도 들어가 Ti³⁺이온의 형성을 방해하여 절연체로 될 뿐만 아니라 소성색상도 황백색으로 변하는 것으로 생각된다.

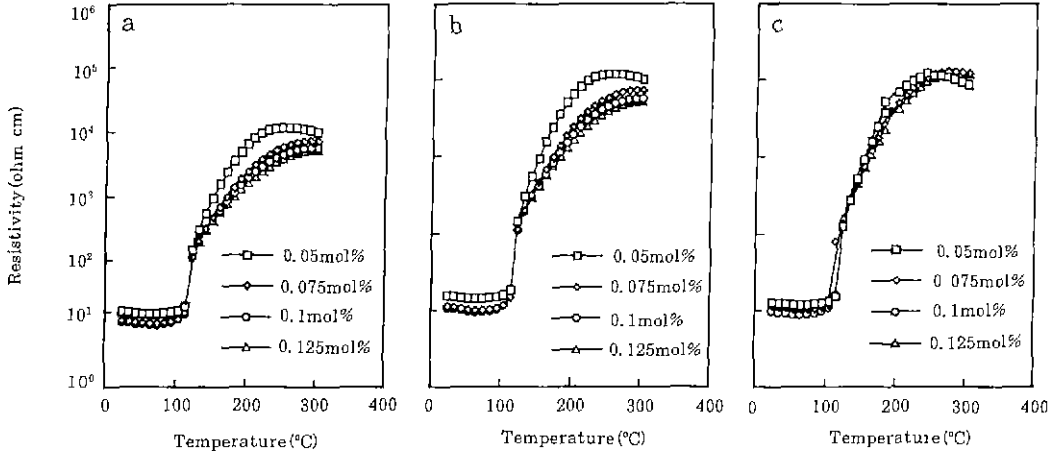


Fig. 3. Resistivity-temperature curve of Sb_2O_3 -doped $BaTiO_3$ ceramics sintered at different sintering temperature. (a) $1300^\circ C$ for 1 h (b) $1340^\circ C$ for 1 h (c) $1380^\circ C$ for 1 h

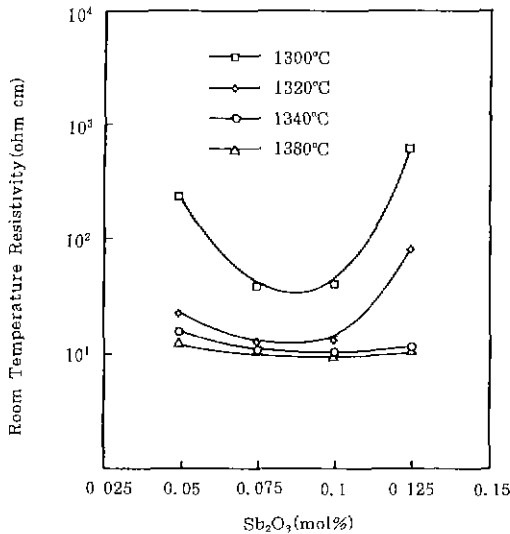


Fig. 4. Room-temperature resistivity of Sb_2O_3 -doped $BaTiO_3$ ceramics at different sintering temperature.

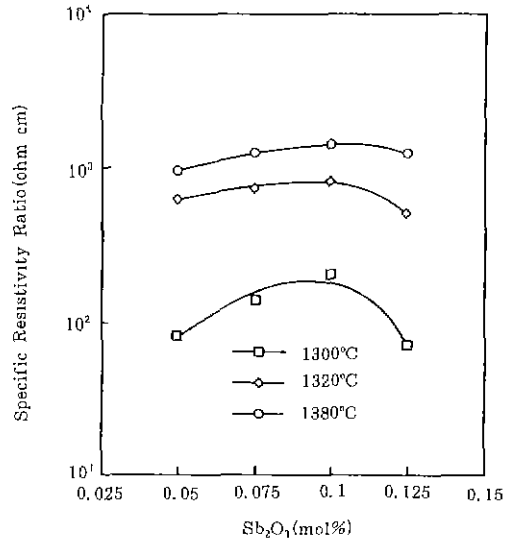


Fig. 5. Specific resistivity ratio (ρ_{max}/ρ_{min}) of Sb_2O_3 -doped $BaTiO_3$ ceramics at different sintering temperature.

시편의 반도체화 유무를 가장 쉽게 확인할 수 있는 방법인 소성색상 변화 실험결과 반도체화되어 흑청색 색상을 나타내는 조성 및 온도범위에 대한 PTCR특성을 조사하기 위해서 Fig. 3에 온도-비저항 곡선을 나타내었다.

PTCR특성, 즉 curie temperature에서 저항이 급격히 증가하는 현상은 온도-비저항 곡선으로부터 확인할 수 있었는데 Sb_2O_3 첨가량이 0.05~0.125 mol% 첨가하는

경우에는 $120^\circ C$ 근방에서 저항이 급격히 증가하는 PTCR현상을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나, 소성색상이 황백색을 나타내며 상온비저항이 $10^2 \Omega cm$ 이상의 값을 나타내어 절연체로 확인된 조성 및 온도 범위에서는 PTCR특성을 나타내지 않았다.

PTCR특성을 나타낸 각 시료의 소성온도 변화에 따른 상온비저항 및 비저항비를 구하기 위해서 Fig. 3의 온도-비저항 곡선으로부터 얻어진 비저항 data에 의해 상온

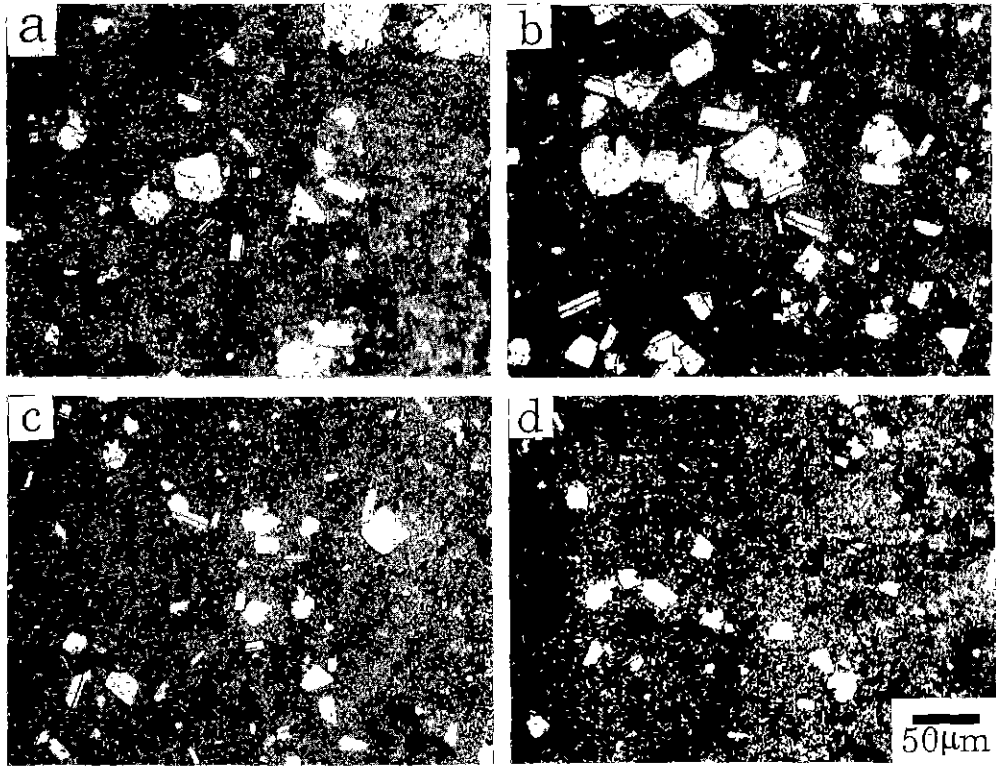


Fig. 6. Optical micrograph of polished surface of Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1280°C for 1 h. (a) 0.05 mol% Sb₂O₃ (b) 0.75 mol% Sb₂O₃ (c) 0.1 mol% Sb₂O₃ (d) 0.125 mol% Sb₂O₃

비저항 및 비저항비를 구하여 이것들을 Sb₂O₃ 첨가량에 대하여 Fig. 4와 Fig. 5에 plot하여 나타내었다.

Fig. 4에 보여지는 바와 같이 Sb₂O₃ 첨가량 변화에 따른 상온비저항은 1300°C의 경우 0.05 mol% 첨가의 경우 BaTiO₃ 소결체를 반도체성을 갖게 할 수 있는 자유전자의 양이 적게 되어 상온비저항이 236 Ωcm 정도로 높게 나타났다. 그러나 첨가량이 증가하면 어느 일정치(0.075~0.1 mol%) 근방에서 39~40 Ωcm 정도의 최소비저항을 보이다가 첨가제양을 0.125 mol%로 증가시키면 상온 비저항은 615 Ωcm 다시 증가하며 0.125 mol% 이상, 즉 0.15 mol% 첨가하면 측정기기의 한계인 20 MΩcm 이상에 이르게 된다. 이러한 경향은 1320°C에서 소성한 경우도 비슷한 경향을 보이고 있다. 그러나, 소성온도를 1340°C 이상 소성한 경우에는 첨가량 변화에 따라 상온 비저항값은 거의 변화를 보이지 않고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 1에 나타낸 Heywang의 연구결과⁽⁶⁾와도 일치하고 있음을 알 수 있다.

그리고 소성온도 및 Sb₂O₃ 첨가량 변화에 따른 비저

항비는 Fig. 5에서 보여지는 바와 같이 1300°C의 경우 Sb₂O₃ 첨가량 증가와 함께 증가하여 최대치를 나타낸 후 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 1340°C 이상에서 소성한 경우는 Fig. 4에 보여지는 바와 같이 비저항비도 상온 비저항과 같이 Sb₂O₃ 첨가량에 커다란 변화를 보이지 않고 있음을 알 수 있다.

첨가량 변화에 따른 상온 비저항 및 비저항비의 변화는 앞서 언급한 결함방정식 (1), (2)식에서 보여지는 바와 같이 첨가원소의 증가 즉, 첨가량 증가에 따른 자유전자의 증가 및 원자가 보상효과⁽⁷⁾만으로는 설명이 불가능하고 Fig. 6, Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11의 소성온도 변화에 따른 미세구조의 차이를 유심히 관찰하면 쉽게 이해할 수 있다.

Fig. 6은 앞서 서술한 소성온도 및 Sb₂O₃ 첨가량 변화에 따른 반도체화 영역 조사결과 절연체로 나타난 1280°C에서 1시간 소성한 시편의 미세구조 사진이다. Sb₂O₃ 첨가량을 0.05 mol%에서 0.125 mol%까지 첨가할 경우에는 입자의 크기가 submicron 정도의 작은 입자와 광

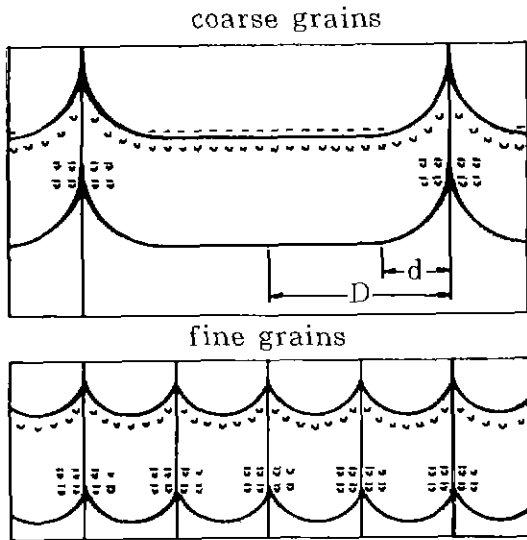


Fig. 7. Electron distribution in BaTiO₃ ceramics.

학현미경으로 관찰할 수 있게 커다랗게 입성장한 입자들이 공존하고 있어 비정상 입자성장이 일어났음을 확인할 수 있었다. 그러나, Sb₂O₃ 첨가량이 0.15 mol%일 때는 입자 크기가 submicron 정도로 작아서 광학 현미

경으로 관찰할 수 없게 되었다. 따라서 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 시편 표면을 관찰한 결과 0.67 μm 정도로 비정상 입자성장은 일어나지 않았다(Fig. 8 참조). 이와 같이 입경이 매우 적은 경우에는 Fig. 7에 보여지는 바와 같이 단위부피당 입자계면의 면적이 증가하므로 입자계면 방해층이 증가하게 되고 입자계면 근처에서 전위장벽을 형성시키는 입자계면 방해층이 증첩되며 또한 작은 입자에서는 방해층을 상쇄시키는 전계구조가 생기지 않기 때문에 매우 큰 저항을 나타나게 된다.

소성온도를 변화시켜 1280°C, 1300°C, 1340°C, 1380°C로 변화시켜 1시간 소성한 주사전자현미경(SEM) 사진 결과를 나타낸 Fig. 8에 의하면 소성온도가 높아짐에 따라 입성장을 할 수 있는 구동력이 1280°C 보다 훨씬 증가하므로 입자들이 0.67, 0.87, 1.45, 1.89 μm로 입성장하고 있음을 알 수 있다.

반도체 특성을 나타냄과 동시에 Sb₂O₃ 첨가량 변화(0.05~0.125 mol% Sb₂O₃)에 따라 상온 비저항 변화를 보여준 1300°C 및 1320°C에서 1시간 소성한 시편의 미세구조 사진을 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9와 Fig. 10에 의하면 소성온도가 1300, 1320°C로 증가함에 따라 비정상 입자성장이 훨씬 더 많아짐을 확인할 수 있다. 그리고, 상온비저항이 거의 비슷한 값을 나타낸

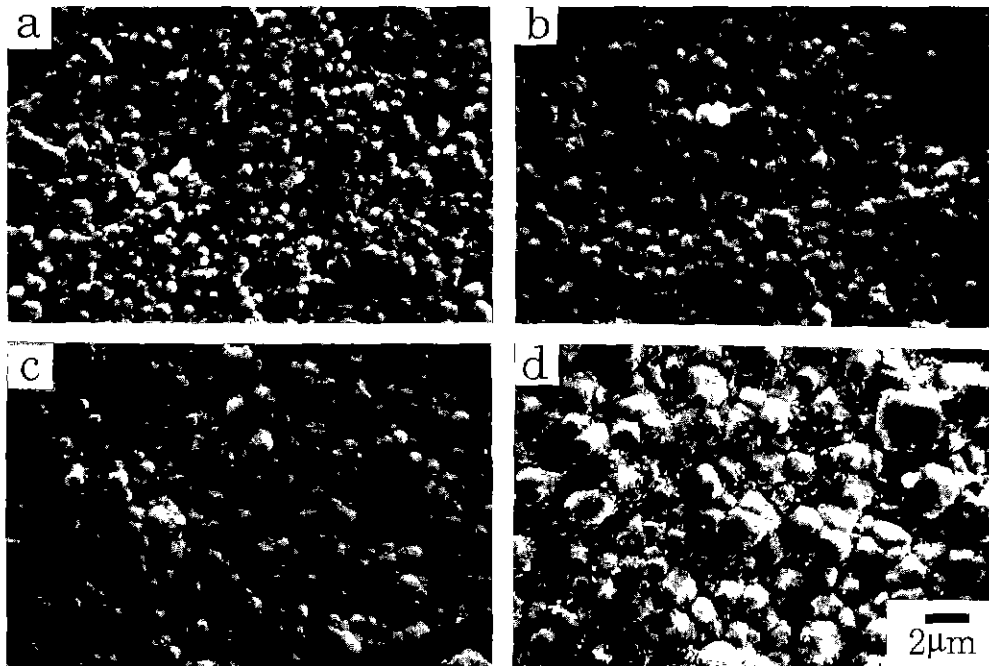


Fig. 8. SEM photographs of 0.15 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at different temperature for 1 h. (a) 1280°C (b) 1300°C (c) 1340°C (d) 1380°C

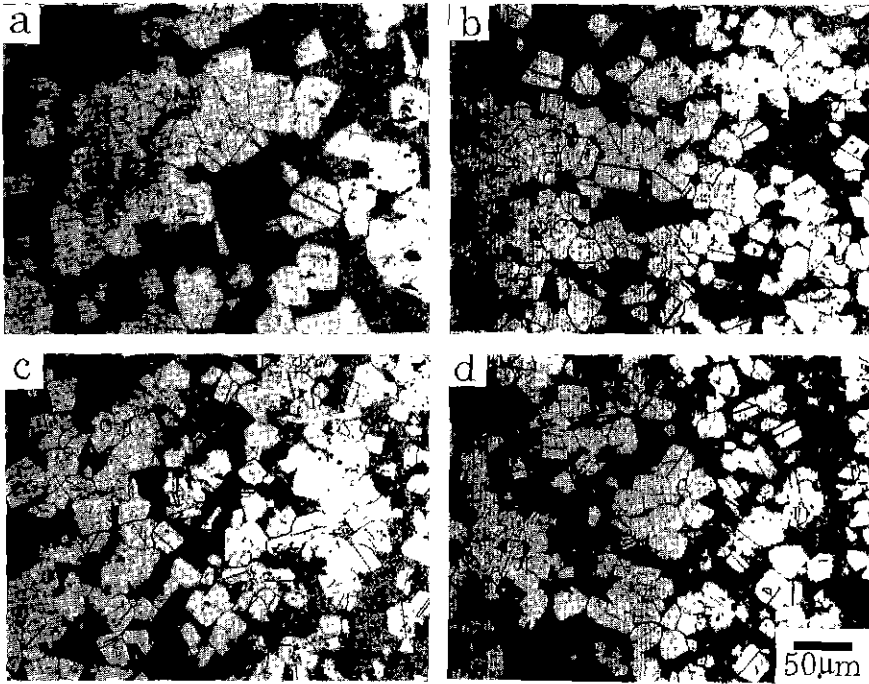


Fig. 9. Optical micrograph of polished surface of Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1300°C for 1 h.
(a) 0.05 mol% Sb₂O₃ (b) 0.075 mol% Sb₂O₃ (c) 0.1 mol% Sb₂O₃ (d) 0.125 mol% Sb₂O₃

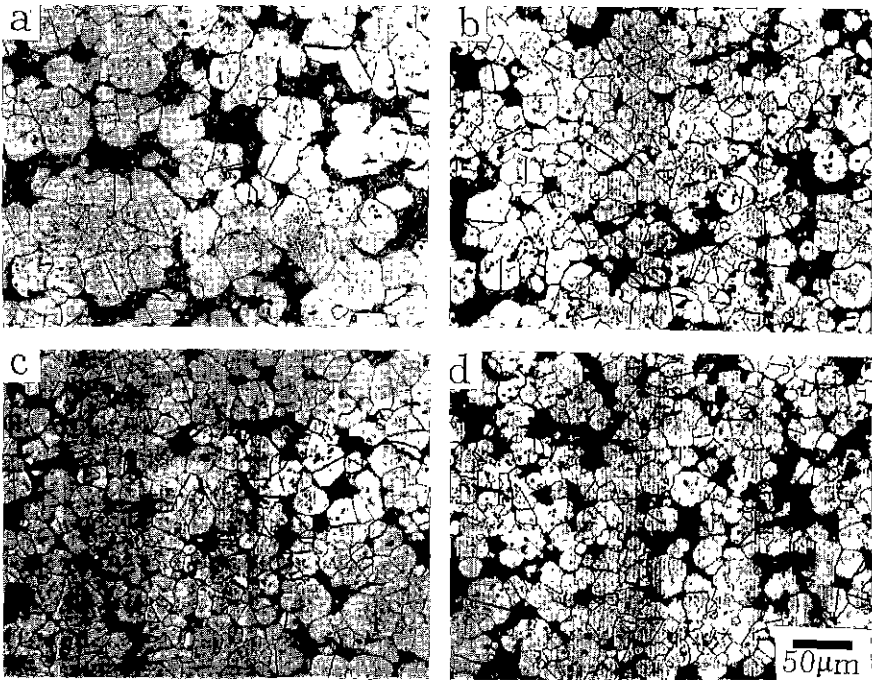


Fig. 10. Optical micrograph of polished surfaces of Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1320°C for 1 h.
(a) 0.05 mol% Sb₂O₃ (b) 0.075 mol% Sb₂O₃ (c) 0.1 mol% Sb₂O₃ (d) 0.125 mol% Sb₂O₃

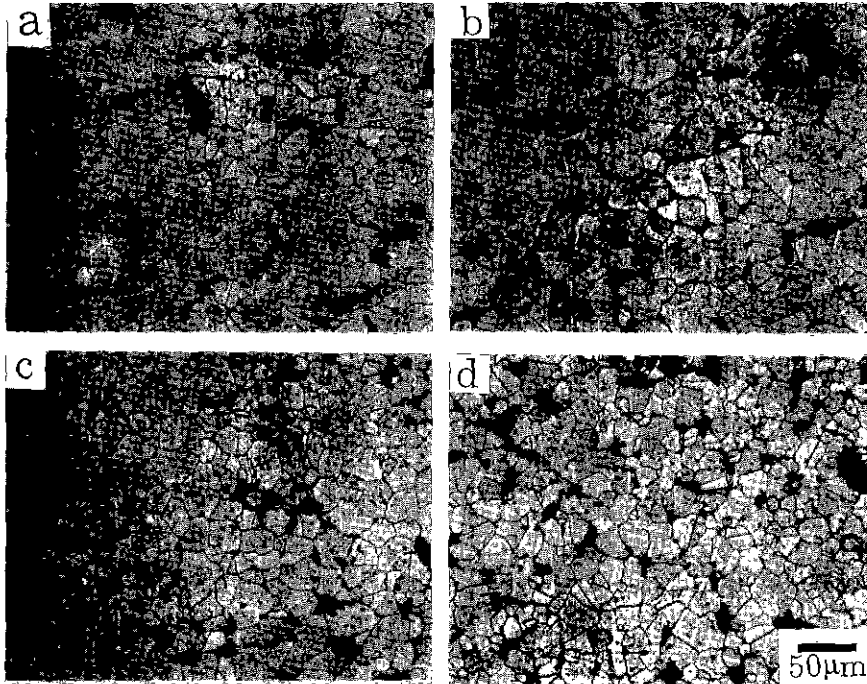


Fig. 11. Optical micrograph of polished surfaces of Sb_2O_3 -doped $BaTiO_3$ ceramics sintered at $1340^\circ C$ for 1 h. (a) 0.05 mol% (b) 0.075 mol% (c) 0.1 mol% (d) 0.125 mol%

$1340^\circ C$ 의 경우 Fig. 11에 보여지는 바와 같이 비정상 입자성장이 완료되었음을 알 수 있다. 이와 같은 소성 온도 변화에 따른 비정상 입자 성장은 Ueoka 등의¹⁸⁾ 실험 즉 열처리 과정에서 승온속도 변화에 따라 커다란 입자들이 생성되어 비정상 입자성장이 일어나며 $1260^\circ C$ 부근에서 커다란 입자들이 seed가 생성되며 소성온도를 증가시킴에 따라 입자성장이 급격히 증가한다고 보고한 결과와도 잘 일치하고 있다.

Fig. 6, Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11의 미세구조 변화를 비저항 온도특성 결과 얻어진 Fig. 4의 상온비저항 변화와 관련하여 살펴보면 Sb_2O_3 첨가량 및 소성온도 변화에 따른 상온 비저항값 변화는 비정상 입자성장시 비정상 입자성장이 일어난 입자를 핵으로 보았을 때 Sb_2O_3 첨가량 및 소성온도 변화에 의한 비정상 입자성장한 큰 입자의 성장속도 및 핵생성 차이에 의한 입자의 크기와 숫자의 차이에 기인한 것으로 생각된다.

PTCR특성을 나타낸 여러가지 시료중 Sb_2O_3 첨가량 (0.05~0.125 mol% 첨가한 경우)에 관계없이 상온비저항 및 비저항비가 거의 비슷한 값을 나타낸 $1340^\circ C$ 의 경우 비정상 입자성장이 완료되어 Fig. 11에 보여지는 바와 같이 비슷한 입자조직을 보이고 있으며 이러한 것이

이들시료에 있어서 거의 비슷한 상온 비저항 및 비저항비를 나타내는 원인으로 생각되며 이와같은 생각은 Kato 등¹⁹⁾의 실험결과와도 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

그러나 Sb_2O_3 첨가량 변화에 따라 상온 비저항값이 변하는 $1300, 1320^\circ C$ 의 경우 Fig. 9 및 Fig. 10에 보여지는 것처럼 bimodal 입자크기 분포를 나타내어 비정상 입자성장한 Sb_2O_3 첨가량 및 소성온도 변화에 따른 상온 비저항 변화는 비정상 입자 성장한 입자 크기와 수에 기인한 것으로 생각된다. 그리고, Sb_2O_3 첨가량에 관계 없이 모두 절연체로 나타난 $1280^\circ C$ 의 경우 Fig. 6에 보여지는 바와같이 $1300, 1320^\circ C$ 와 마찬가지로 비정상 입자 성장한 입자가 존재 할지라도 $1300, 1320^\circ C$ 와 달리 단위 체적당 비정상 입자성장한 입자들의 숫자보다 비정상 입자성장하지 않은 적은 입자들이 훨씬 더 많아 Fig. 7에서 설명한 바와 같이 입자계면층의 증가와 전체의 무생성에 따라 상온비저항이 증가하여 절연체로 되게 된다.

이러한 소성온도 및 Sb_2O_3 첨가제 양에 따른 비정상 입자성장의 입성장 변화의 원인은 명확하게 이야기할 수 없으나 아마도 결함방정식에 나타난 바와 같이 결함

형성에 의한 확산 속도에 기인한 것으로 생각된다.

4. 결 론

이상과 같은 실험결과 및 고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Sb₂O₃ 첨가량 및 소성온도 변화에 따른 반도체화 및 PTCR특성을 나타내는 Sb₂O₃ 첨가량 범위는 0.05~0.125 mol%이었으며 소성온도는 1300°C 이상이였다.

2) Sb₂O₃ 첨가량을 0.05~0.125 mol%로 변화시켜 1300°C에서 1시간 소성한 경우 이상 입성장한 거대입자와 미세입자가 혼재한 복합조직을 형성하는 것이 판명되었으며 이와 같은 거대입자의 존재에 의해서 반도체화되는 것으로 사료된다.

3) 0.15 mol%Sb₂O₃를 첨가한 경우 소성온도에 관계없이 입자는 미세화되어 절연체로 되었다.

4) BaTiO₃ 세라믹스의 입자조직에 미치는 Sb₂O₃ 첨가효과의 기구는 명확하지는 않지만, Sb₂O₃ 첨가량 및 소성온도 변화에 의한 PTCR 특성변화는 재료의 미세구조 즉 비정상 입자성장한 입자의 크기와 숫자 등에 크게 의존함을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. P.W. Haayman, R.D. Dam and H.A. Klasen, "Verfahren zur Herstellung Halbleitender Materials," *German Patent* 929,350, June 1955.
2. 東京工業大學 工學部 無機材料工學科 著, セラミックス基礎 講座 1. セラミックス 實驗, 233-237, 内田老鶴編.
3. W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons. Inc. New York (1960).
4. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(10), 484-190 (1964).
5. T. Murakami, T. Miyashita, M. Nakahara, and E. Sekine, "Effect of Rare-Earth Ions on Electrical Conductivity of BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 294-297 (1973).
6. W. Heywang, "Semiconducting Barium Titanate," *J. Mater. Sci.*, **6**, 1214-1226 (1977).
7. O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanates," *J. Phys. Soc. Japan*, **14**(9), 1159-1174 (1959).
8. H. Schmelz, "Conducting and Insulating Incorporation of Antimony into the BaTiO₃ Lattice," *Phys. Stat. Sol.*, **35**, 219-225 (1969).
9. M. Kahm, "Influence of Grain Growth in Dielectric Properties of Nb-doped BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 452-457 (1971).
10. G.H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," *Solid State Electronics*, **7**, 895-903 (1964).
11. R. Wernicke, "The Influence of Kinetic Processes on the Electrical Conductivity of Donor-Doped BaTiO₃ Ceramics," *Phys. Stat. Sol. (a)* **47**, 139-144 (1978).
12. 岡崎清 著, セラミックス 誘電體工學, 學獻社.
13. H. Schmelz, "Incorporation of Antimony into the Barium Titanate Lattice," *Phys. Stat. Sol.* **31**, 121 (1969).
14. Woon-Ho Kang, Bong-In Oh, Jae-Hyun Kim and Kyung-Hee Lee, "Effect of Additives on the PTCR Characteristics of La³⁺ Doped (Ba_{1-x}La_x)TiO₃ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**(1), 42-48 (1988).
15. Ki-Hyun Yoon and Hyo-il Song, "Effect of Dy₂O₃ on Dielectrics Properties of Barium Titanate," *J. Kor. Ceram Soc.*, **19**(4), 316-320 (1982).
16. 木名瀬 恒, "PTC 理論について," *エレクトロニクセラミックス*, **72**, 4, 6-8.
17. E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Romeijn and G.W. Van Oosrerhout, "Controlled-Valency Semiconductor," *Philips Res. Rep.*, **5**, 173-187 (1950).
18. H. Ueoka and M. Yodogawa, "Ceramic Manufacturing Technology for the High Performance PTC Thermistor," *IEEE MFT-3*(2), 77-82 (1974).
19. Y. Kato, M. Takeo, R. Liang and M. Kuwabara, "Influence of Addition of BN and Bi₂O₃ on the Microstructure and the PTCR Effect in High-Curie-Point Barium-Lead Titanate Ceramics," *J. Jap. Ceram. Soc.*, **97**(10), 1239-1244 (1989).