

La-doped BaTiO₃ 세라믹스에서 PTCR 특성에 미치는 Mn의 영향

김성희 · 이준형 · 조상희

경북대학교 무기재료공학과

(1994년 9월 16일 접수)

The Role of Mn on the PTCR Characteristics of La-doped BaTiO₃ Ceramics

Sung-Hee Kim, Joon-Hyung Lee and Sang-Hee Cho

Dept. of Inorganic Mater. Eng., Kyungpook National University

(Received September 16, 1994)

요 약

La-doped BaTiO₃ 세라믹스에 있어서 PTCR 특성에 미치는 Mn의 첨가효과를 연구하였다. Mn 첨가량에 따른 N_s값을 계산한 결과 Mn 첨가량이 증가함에 따라 N_s값도 증가하였으며 이에 따라 상온저항 및 고온저항도 증가하였다. 상온저항은 Jonker의 전하보상이론을 잘 따르며 임계 N_s값도 6.35×10¹⁷ m⁻²으로 Jonker의 이론값과 거의 일치함을 알 수 있었다. Mn의 산화 상태를 ESR을 이용하여 측정한 결과 T_c를 기점으로 Mn의 원자가가 Mn⁺³에서 Mn⁺²로 변화하였다. 따라서 Mn은 T_c 부근에서 더 많은 전자를 trap하게 되어 PTCR 특성을 향상시켰음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The role of Mn on the PTCR characteristics of La-doped BaTiO₃ ceramics was studied. The calculated N_s value was increased with Mn concentration and consequently ρ_{max} and ρ_{min} were increased. The behavior of ρ_{min} was explained by the Jonker's theory, and N_s value of 6.35×10¹⁷ m⁻² was well agreed with the theoretical estimate of Jonker's. The valence state of Mn was measured by ESR, and changed around T_c from +3 in tetragonal phase to +2 in cubic phase. Therefore, the amount of electron trap increased at T_c led to the great improvement of PTC R characteritics.

Key words: BaTiO₃, PTCR, Mn acceptor, ESR

1. 서 론

강유전성 물질인 BaTiO₃의 Ba 자리에 적량의 La, Y, Sb 등의 3가 원소를 치환하거나, Ti 자리에 Nb 등의 5가 원소를 치환하면 원자가제어원리¹⁾에 의해 절연체인 BaTiO₃는 반도체가 된다. 이 반도체화된 BaTiO₃는 Curie 온도 부근에서 저항이 10³배 이상으로 증가하는 PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 현상을 나타내며, 이러한 특성은 TV degaussers, self regulated heaters, sensors, current suppressors 등 많은 분야에 응용되고 있다. 이와 같은 PTCR 소자의 상업적인 응용면에서는 jump의 높이, 기울기, I-V 특성 및 절연파괴전압 등이 제품으로서 갖추어야 할 중요한 물성으로

알려져 있는데, 이들은 첨가제, 소결온도, 냉각속도 등과 같은 제조공정제어로 어느 정도 조절이 가능하다. 이들중 재현성 및 경제성 등을 고려하였을 때 가장 효과적으로 PTCR 특성을 증대시키는 방법은 Mn과 같은 억셉터로 작용하는 재료를 첨가하는 방법이며, 산업체에서는 이미 Mn은 PTCR 소자를 제조함에 있어서 당연히 첨가해야 하는 첨가제로 받아들여지고 있다.

Matsuoka는 이러한 Mn의 효과를 가장 먼저 보고한 사람으로 Nb₂O₅를 도우너로 도우핑한 BaTiO₃에 0.136 mol%의 MnO₂를 첨가함으로써 약 10⁶배의 저항률이 얻어짐을 실험으로 보였다²⁾. 이후 Ueoka는 Mn이 Ti⁺⁴ 자리에 낮은 원자가 상태로 치환되어 억셉터로 작용한다고 보고하였으며³⁾, 이외에도 Mn은 많은 학자들의 관

심을 불러 일으킴으로써 지금까지 많은 연구가 있어 왔다⁴⁻⁶⁾. 그러나 Mn의 첨가가 왜 PTCR 특성을 크게 증가시키는지에 대한 체계적인 원인은 규명되지 않고 있는 실정이다. 따라서 본 실험에서는 반도체화된 BaTiO₃에 첨가제로 Mn의 양을 각각 달리하여 첨가하고 이에 따른 온도-저항 특성을 조사하였다. 온도-저항 curve를 이용하여 유효 엑셉터 밀도(N_a)값을 계산하였으며, 이 계산 값과 Jonker⁷⁾의 이론과 관련하여 상온저항의 증가원인을 설명하였고, 고온저항의 증가원인은 ESR(Electron Spin Resonance) 측정결과에 토대를 두고 설명하였다.

2. 실험방법

출발원료는 특급시약의 BaTiO₃, TiO₂, La₂O₃, MnCO₃를 사용하였으며 시편제조를 위한 화학적 조성이 (Ba_{0.998}La_{0.002})TiO₃가 되게 분말을 평량하였다. 여기에 소결성을 증진시키고 균일한 미세구조를 얻기 위해 0.02 mol의 TiO₂를 과잉 첨가하였다⁸⁾. 혼합을 위하여 분말은 건조후 1160°C에서 1시간 하소하였다. 하소한 분말에 MnCO₃를 포름산에 녹여서 묽은 액상으로 만든 후 필요한 양만큼

하소한 분말에 첨가하였다. 얻어진 원료분말은 결합제로서 PVA(Poly Vinyl Alcohol) 수용액을 혼합한 후 체 거름을 통하여 과립을 얻었으며, 1,000 kg/cm²의 압력으로 원판형 시편을 제조하였다. 결합제는 500°C에서 4시간 소각 하였으며, 1370°C에서 1시간 소결한 후 70°C/h의 속도로 노냉하였다.

시편과 전극간의 저항성 접촉(ohmic contact)을 위하여 In-Ga 전극을 부착하였다. 온도에 따른 저항의 변화는 digital multimeter(model, Keithely 617)를 사용하여 승온시 매 5°C 마다 측정하였다. 1/T-p 그래프의 기울기로부터 유효 엑셉터 밀도(N_a)값을 계산하였으며, N_a값 계산을 위한 임내저항 및 임계저항은 LF Impedance Analyzer(model, HP4192A)를 이용하여 복소임피던스법으로 측정하였다. Mn의 원자기수 변화를 관찰하기 위하여, Mn의 산화상태를 가장 직접적이며 민감하게 결정하는 방법인 ESR(Electron Spin Resonance)을 사용하여 관찰하였다. ESR spectra는 303 K에서 403 K의 온도범위에서 시편을 분말상태로 만든 후 온도를 변화시키면서 측정하였다. 시편의 소결밀도는 아르키메데스 방법에 의하여 측정하였으며 시편의 미세구조는 거울면으로 연

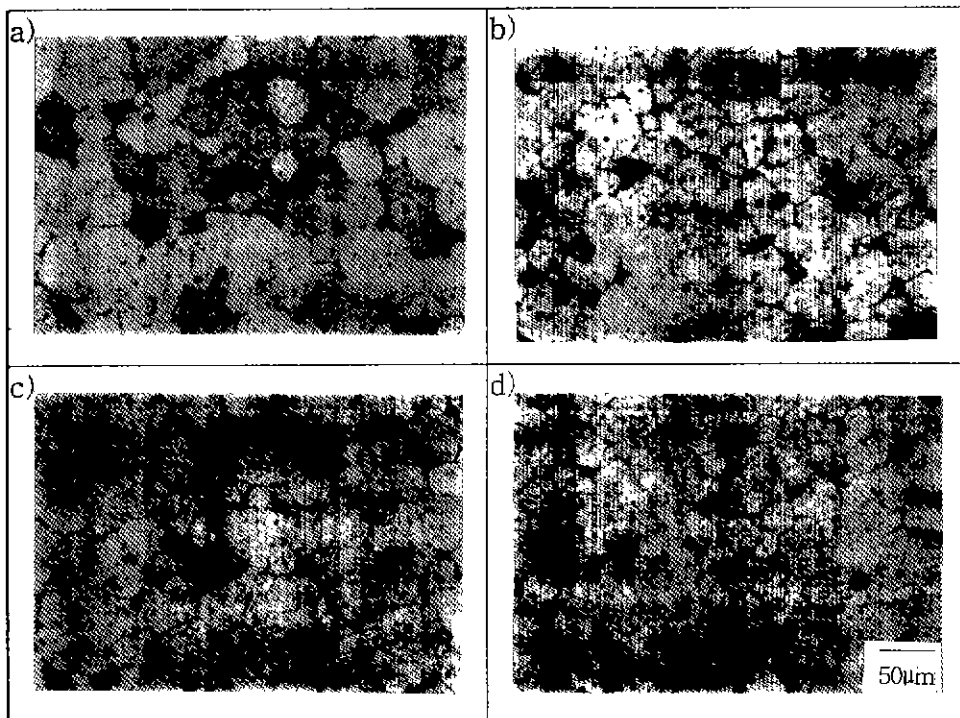


Fig. 1. Microstructures of specimens sintered at 1370°C for 1 hour as a function of Mn concentration. a) 0 mol% Mn, b) 0.05 mol% Mn, c) 0.09 mol% Mn, d) 0.13 mol% Mn.

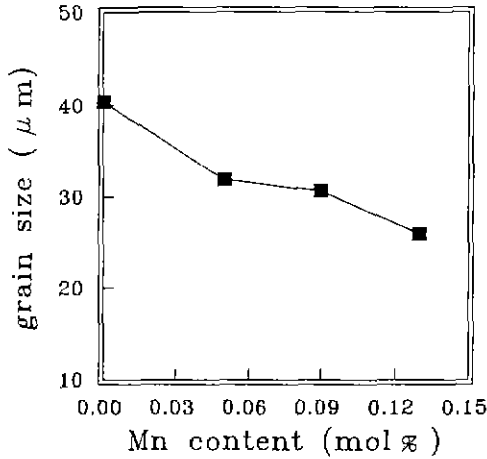


Fig. 2. Grain size variation as a function of Mn concentration.

마된 시편을 1250°C 에서 10분간 열에 칭한 후 관찰하였다. 결정립 크기는 단선분석법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

소결 후 Mn 첨가량에 따른 소결시편의 상대밀도는 94~96%로 거의 일정하게 나타났으며 따라서 Mn첨가가 BaTiO₃의 소결밀도에는 거의 영향을 미치지 않은 것으로 사료된다.

Fig. 1의 a)~d)는 Mn의 첨가량을 각각 0, 0.05, 0.09 그리고 0.13 mol%로 변화시켜 첨가한 후 1370°C 에서 소결한 시편의 미세구조를 나타내었으며, Fig. 2에는 이들의 평균입자크기를 나타내었다. Mn 첨가량이 증가함에 따라서 입자크기는 40 μm에서 25 μm 정도까지 감소하였으며, 이는 Mn이 에너지 상태가 높고 불안정한 입계에 편석됨으로써 입성장이 억제되었기 때문으로 믿어진다⁹⁾. 이러한 Mn의 입계 편석 경향은 Chiang⁹⁾ 등이 STEM으로 입계의 편석 경향을 조사한 결과와도 일치하는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 Mn의 첨가량을 0, 0.05, 0.09, 0.13 mol%로 변화시켰을 때의 온도-비저항 특성을 나타내었다. Mn이 0.09 mol%까지 첨가되었을 때 상온저항은 조금씩 증가하였으나, 0.13 mol%의 Mn을 첨가했을 때는 상온저항이 크게 증가하였다. 또 Mn 첨가량이 증가함에 따라 최고 저항(ρ_{max}) 및 PTCR 영역의 기울기도 증가하였다. 0.13 mol%의 Mn 첨가시 최고저항이 가장 컸으며, ρ_{max}/ρ_{min}의 크기도 가장 크게 나타났다.

한편 Burn¹⁰⁾은 전기전도도를 산소 분압에 따라 측정된

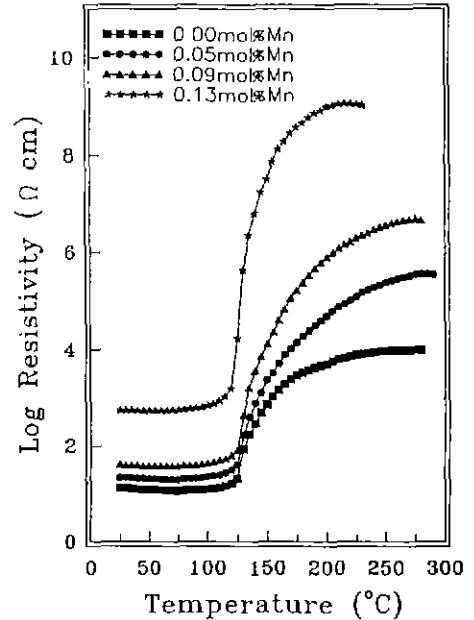


Fig. 3. PTCR jump of specimens as a function of Mn concentration.

결과를 통하여 Mn이 Ti 자리를 낮은 원자가 상태로 치환한 것으로 보고하였으며, 이외의 다른 Mn 첨가 연구^{9,12)}에서도 Mn이 Ti 자리에 치환됨을 보고하였다. 본 실험에서도 이 경우 Mn은 Ti 자리에 치환되면서 계면에너지가 높은 입계부근에 편석되어 역셉터로 작용하는 것으로 믿어지며 따라서 Mn의 첨가량이 증가하면 입계부근의 유효 역셉터밀도(N_s)가 높아지게 되므로 저항이 증가한 것으로 생각된다.

Fig. 4에는 N_s²에 비례하는 S_{arch}와 ρ_{min}의 관계를 나타내었다. S_{arch}¹¹⁾는 식 (1)와 같이 나타낼 수 있으며 이 값으로부터 N_s값의 계산이 가능하다. 캐리어농도 N_d는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다. 본 실험에서 복소임피던스법으로 임내비저항을 측정된 결과 20 Ω·cm로 나타났으며, 이 값을 식(2)에 대입하여 N_d=6.2×10²³ m⁻³의 값을 얻었다.

$$S_{arch} = \left[\frac{e^2 \theta}{8 K \epsilon_0 C \ln 10} \right] \frac{N_s^2}{N_d} \quad (1)$$

θ : Curie Temperature

ε₀ : Permittivity of vacuum

C : Curie-weiss constant

$$N_D = 1/e\mu \rho_{gb} \quad (2)$$

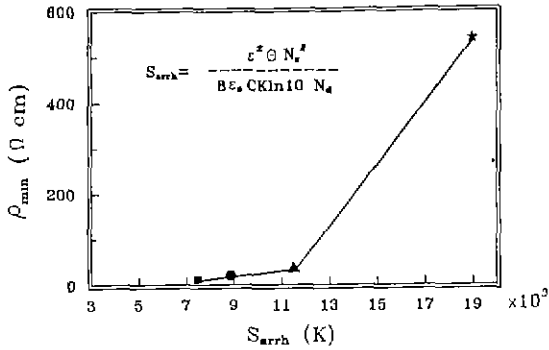


Fig. 4. S_{arrh} versus ρ_{min}.

Fig. 4에서와 같이 Mn을 0.09 mol%까지 첨가한 경우 S_{arrh}값은 증가한 반면 ρ_{min}은 거의 변화가 없었으나 0.13 mol%의 Mn을 첨가한 경우 S_{arrh}값의 증가와 더불어 ρ_{min}은 급격히 증가하였다. 이러한 현상은 Table 1에 나타낸 Mn의 첨가량에 따른 N_s값의 변화로 설명이 가능하다. 즉, 0.09 mol%까지의 Mn 첨가에 의해 증가된 유효 억셉터는 Jonker⁷⁾의 이론과 같이 T_c 아래에서는 서로

이웃한 입자들 사이의 분극방향 차이에 의해 생성된 전하들에 의해 부분적으로 보상될 수 있지만, 0.13 mol%의 Mn을 첨가하여 N_s값이 크게 증가한 경우 자발분극 차이에 의한 억셉터 보상은 이미 보상영역의 임계치(N_s^{cr})를 지나 더 이상 보상될 수 없으므로 상온 저항이 크게 증가한 것으로 생각된다. Jonker⁷⁾는 상온에서 자발분극 차이에 의해 보상될 수 있는 억셉터 밀도의 임계치가 존재한다고 보고하였으며, N_s>N_s^{cr}일 때 전하보상이 가능하며 N_s>N_s^{cr} 이상에서는 전하보상이 이루어지지 않게 되어 저항이 매우 빠르게 증가한다고 설명하였다. 또 이 임계치를 이론적으로 계산하여 그 값이 약 6×10¹⁷ m⁻³임을 밝혔으며, 이것은 본 실험에서 얻은 6.35×10¹⁷ m⁻³ 값과 거의 일치함으로서 Mn의 첨가량을 바꾸었을 경우 상온에서 보상될 수 있는 억셉터 밀도에 임계치가 존재함을 확인하였다.

Ti 자리에 치환된 Mn의 원자기는 시편의 소결 혹은 냉각과정중의 산소분압(P_{O2})과 소결 후 급냉 및 서냉과 같은 냉각속도에 영향을 받는 것으로 알려져 있는데 Hagemann¹²⁾은 원자기수 변화가 산소빈자리의 농도변화의

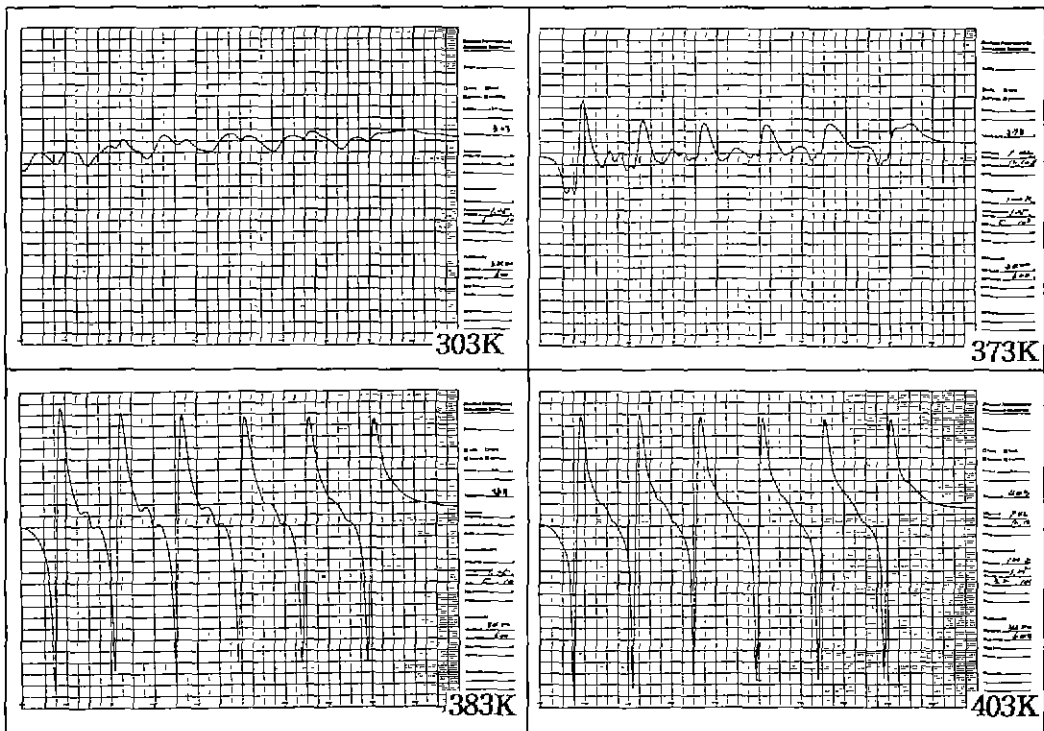


Fig. 5. EPR spectra of La-doped BaTiO₃ ceramics with 0.13 mol% of Mn ion, measured at room temperature and above Curie temperature.

Table 1. Acceptor State Density(N_a) Variation as a Function of Mn Concentration

Mn concentration (mol%)	0.00	0.05	0.09	0.13
N_a (m^{-2})	3.98×10^{17}	4.34×10^{17}	4.9×10^{17}	6.35×10^{17}

관련이 있다고 보고하였다.

Fig. 5에는 Mn이 첨가된 시편을 공기중에서 소결하였을 경우 상온 및 T_c 이상에서 Mn의 원자가를 ESR로 조사하였으며 그 결과를 나타내었다. 분석 결과 상온에서는 hyperfine 피크가 관찰되지 않음으로써 Mn이 relaxation time이 짧은 Mn^{+3} 상태로 존재하는 것으로 믿어지며, T_c 이상의 온도에서는 6개의 뚜렷한 hyperfine 피크가 관찰되어 Mn이 Mn^{+2} 상태로 존재하는 것이 확인되었다. 이것으로서 정방정계에서는 Mn이 +3가로 존재하다가 입방정계에서는 +2가로 존재함으로써 T_c 를 기점으로 입계에서 Mn은 더 많은 전자를 trap하여 PTCR 효과를 증대시킨 것으로 믿어진다.

4. 결 론

1. 입계에 존재하는 Mn의 원자가를 ESR로 측정된 결과 T_c 를 기점으로 +3가에서 +2로 변했음을 관찰하였으며 이에 따른 입계부근의 전자농도 감소로 인해 PTCR 효과가 증대된 것으로 믿어진다.

2. Mn 첨가량에 따른 유효 역선택 밀도를 계산한 결과 Mn 첨가량 증가에 따라 N_a 값은 증가하였으며 상온저항 및 고온저항도 증가하였다. 특히 상온저항증가에는 역선택 보상영역의 입계점이 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1994년 한국과학재단 산하 재료계면공학 연구센터의 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Ti-

taniates," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**(9), 1157-1174 (1959).
 2. T. Matsuoka, Y. Matsuo, H. Sasaki, and Hayakawa, "PTCR Behavior of $BaTiO_3$ with Nb_2O_5 and MnO_2 Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2), 108 (1972).
 3. H. Ueoka, "The Doping Effects of Transition Elements on the PTC Anomaly of Semiconductive Ferroelectric Ceramics," *Ferroelectrics*, **7**, 351-353 (1974).
 4. C.J. Ting, C.J. Peng, H.Y. Lu, and S.T. Wu, "Lanthanum-Magnesium and Lanthanum-Manganese Donor-Acceptor-Codoped Semiconducting Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(2), 329-334 (1990).
 5. J. Illingsworth, H.M. Al-Allak, A.W. Brinkman and J. Woods, "The Influence of Mn on the Grain-Boundary Potential Barrier Characteristics of Donor-Doped $BaTiO_3$ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **67**(4), 2088-2092 (1990).
 6. S.B. Desu, "Effect of Oxidation States of Mn on the Phase Stability of Mn-Doped $BaTiO_3$," *Ferroelectrics*, **37**, 665-668 (1981).
 7. G.H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," *Solid-State Electron.*, **7**, 895-903 (1964).
 8. H. Ithrig, "The PTC Effect of Semiconducting $BaTiO_3$ Ceramics as a Function of the Titanium Excess," *Ber Dtsch. Keram. Ges.*, **55**(6), 319-321 (1978).
 9. Y.M. Chiang and T. Takagi, "Grain-Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: I, High-Temperature Equilibrium Space Charge," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(11), 3278-3285 (1990).
 10. I. Burn, "Mn-doped Polycrystalline $BaTiO_3$," *J. Mat. Sci.*, **14**, 2453-2458 (1979).
 11. B. Huybrechts, K. Ishizaki and M. Takata, "Experimental Evaluation of the Acceptor States Compensation in Positive-Temperature-Coefficient-Type Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(3), 722-724 (1992).
 12. H.J. Hagemann and H. Ithrig, "Valence Change and Phase Stability of 3d-doped $BaTiO_3$ Annealed in Oxygen and Hydrogen," *Phys. Rev. B*, **20**(9), 3871-3878 (1979).