

## 첨가제(Y, Nb)에 따른 PTCR BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 결정구조 해석과 상전이 특성

차용원, 원승신, 백종후, 이희수\*, 엄우식\*, 송준광\*, 이인식\*, 정훈택\*\*

린나이코리아(주) R&D 센터, 인천, 403-131

\*생산기술연구원 산업기술시험평가연구소, 서울, 152-053

\*\*동신대학교 무기재료공학과, 나주, 520-714

## Phase transition and crystal structure analysis of PTCR BaTiO<sub>3</sub> ceramics with dopants (Y, Nb)

Y.W. Cha, S.S. Won, J.H. Paik, H.S. Lee\*, W.S. Um\*, J.K. Song\*, I.S. Lee\* and H.T. Jung\*\*

R&D Center, Rinnai Korea Co., Incheon 403-131, Korea

\*Department of R&D, KAITECH-KTL, Seoul 152-053, Korea

\*\*Department of Inorganic Materials Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

요 약 반도체화 첨가제인 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량 변화에 따른 PTCR BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 결정구조 해석과 상전이 특성을 연구하기 위하여 (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)TiO<sub>3</sub> + X m/o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Y m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 0.08 w/o Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O + 0.25 w/o SiO<sub>2</sub> 계에서 X는 0.1 ~ 0.4로 Y는 0.2 ~ 0.4로 각각 변화시켜 실험을 수행하였다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가시 B-site 치환에 따라서 격자상수가 선형적으로 변화하다가 0.3 mol% 이상 치환할 경우 c 축의 격자상수가 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이는 octahedron distortion등의 원인으로 판단되며, 이러한 격자상수 변화는 상전이 온도 결과와도 잘 일치함을 확인할 수 있었다. 또한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 경우 0.3 mol%까지는 A, B-site를 각각 치환하며 그 이상부터는 A-site 이온을 주로 치환하는 것을 격자상수 변화와 상전이 온도결과를 통해 알 수 있었으며, Rietveld 해석결과 Y<sup>3+</sup>가 A-site 치환시 Ba<sup>2+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>를 같은 비율로 치환한다는 것을 알 수 있었다.

Abstract The characteristics of crystal structure and phase transition with dopants (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.1~0.4 mol% and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.2~0.4 mol%) on the PTCR BaTiO<sub>3</sub> system were investigated. In the case of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive, the lattice parameter of PTCR BaTiO<sub>3</sub> was changed

linearly with the increasement of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  which substituted B-site of  $\text{BaTiO}_3$  and the lattice parameter of c-axis decreased abruptly at 0.3 mol%. These phenomena were assumed to originate from the distortion of octahedron and we could confirm that the change of lattice parameter accorded with the characteristics of the phase transition temperature.  $\text{Y}^{3+}$  ions substituted both of A- and B-site until the 0.3 mol% addition, but  $\text{Y}^{3+}$  substitution preferred A- to B- site above 0.3 mol%. This was affirmed by the variation of lattice parameter and the characteristics of phase transition. It also was found that  $\text{Y}^{3+}$  ions in the A-site substituted both of  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions with equal ratio by Rietveld method.

## 1. 서 론

$\text{BaTiO}_3$ 에 미량의 반도체화 원소를 첨가, 소결하여 얻어진  $\text{BaTiO}_3$ 계 반도체 세라믹스는 온도 저항 계수가 (+)값을 갖는 정특성 써미스터 (Positive Temperature Coefficient of Resistance)로서 현재 이 소자를 이용하여 각종 히터, 전자 pot, 전자모기향, TV degausser 소자, 모터기동용 소자 등의 다양한 용도로 이용되고 있으며, 응용분야의 확대와 아울러 관련시장이 점차 증가하고 있는 실정이다[1,2]. 또한 PTCR  $\text{BaTiO}_3$  세라믹스에 있어서 해결해야할 기술적 문제로는 상온 비저항이 여타 PTC 재료에 비해 높은 것, high field에서의 breakdown 등[3,4]을 들 수 있으며 이를 위해서는 PTCR  $\text{BaTiO}_3$  세라믹스의 제특성에 대한 이해가 필요하다.

저항이상이라고도 불리는 PTC 특성은  $\text{BaTiO}_3$  세라믹스의 Curie temperature ( $T_c$ ) 부근에서 강유전체의 상전이에 의해 나타나는 것이며, 또한 이 재료는 Y, La, Nb, Sb, Ta 등의 원소들로 치환되어 반도체 특성을 나타내게 되는데 이들의 일정량 이상이 첨가될 경우 혼용 치환되는 현상 등이 발생하여 원자가 제어효과를 제거하여 특성저하를 초래하는 것으로 알려져 있다[5]. 따라서  $\text{ABO}_3$  형태로 대표되는 perovskite 구조를

갖는 PTCR  $\text{BaTiO}_3$  세라믹스의 특성은 반도체화 원소의 첨가에 따른 결정구조 및 상전이 특성과 밀접한 관계를 가지며 따라서 물성의 향상 및 재료의 설계를 위해서도 재료의 결정구조를 이해하는 것은 매우 중요한 과제라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 PTCR  $\text{BaTiO}_3$  세라믹스에 대표적으로 사용되고 있는 dopants로  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 대상으로 하여, 첨가량 변화에 따른 결정구조 변화와 상전이 특성에 대하여 Rietveld method 등을 이용하여 연구, 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조

본 실험에서는 주원료인  $\text{BaTiO}_3$  분말로 후지티탄의 HPBT-1(99.9 %)과 dopants로서  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (Junsei, 99.9 %),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Treibacher, 99.8 %)를 사용하였고, PTC effect enhancer로서 Mn을 이용하였다. 또한 PTCR ceramics 제조시 입자크기 제어를 위하여 일반적으로 첨가되는  $\text{CaTiO}_3$  15 mol%를 각각 첨가하였으며, 소결조제로  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하였다. 조성에 있어서  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3 + \text{X}$

m/o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Y m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 0.08 w/o Mn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O + 0.25 w/o SiO<sub>2</sub> 계에서 X는 0.1 ~ 0.4로 Y는 0.2 ~ 0.4로 각각 변화시켰으며, 이들을 에탄올을 사용하여 ball milling하였으며, 분말을 직경 15 mm의 원통형 몰드를 사용하여 1.5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 소결은 1360℃에서 1시간 행하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 PTC body에 Ag-Zn paste를 screen printing하여 600℃에서 15분간 은소하였다.

이렇게 제조된 시편에 대해서 다음과 같은 특성평가를 행하였다. 결정구조 해석을 위해서 X-ray Diffractometer(Macscience, Cu target, Ni filter)를 이용하여 Rietveld 해석을 행하였으며 이때 측정조건으로 2θ가 20°에서 100°로 하였으며 0.02°간격으로 데이터를 수집하였다. 또한 상전이 온도(Curie Temperature)는 DSC(Differential scanning calorimeter)를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에 대한 X-선 회절 pattern의 Rietveld 분석을 행한 각 조성에서의 대표적인 결과를 Fig. 1에 나타내었으며, 이때 X선 회절의 Rietveld 해석 프로그램으로는 RIETAN을 이용하여 분석하였다[6]. 이 그림에서 알 수 있듯이 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우 (Fig. 1(a)) 다른 면에서의 회절 peaks에 비해 111면에서 측정된 X-선 회절 강도가 simulation된 값보다 월등히 크다는 것을 알 수 있다. 즉 분말이 [111]방향의 배향성을 띠고 있다는 것을 의미한다. 일반적으로 분말 X-선 회절에서 배향성을 나타내는 경우는 분말이 판상이나 침상과 같이 구형에서 많이 벗어난 모양을 한 경우 X-선

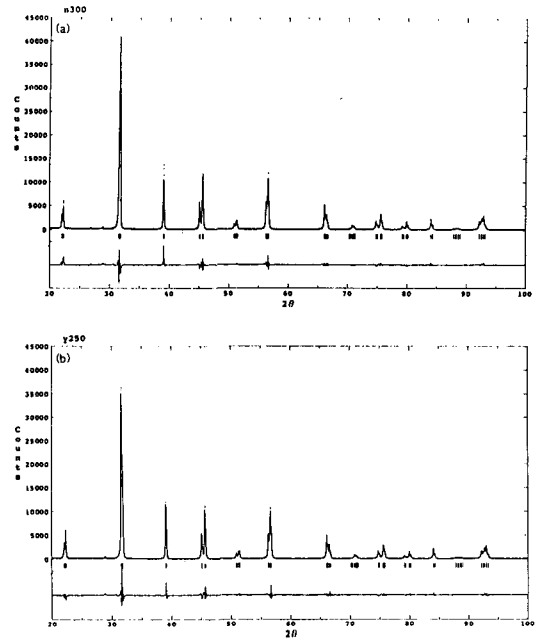


Fig. 1. Rietveld refinement patterns for (a) PTCR BaTiO<sub>3</sub> doped with 0.3 mol% of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and (b) PTCR BaTiO<sub>3</sub> doped with 0.25 mol% of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, · marks are the raw X-ray diffraction data and the overlapped line is the calculated intensities, | marks below the profile indicate the positions of allowed reflections for CuK<sub>α</sub>.

분석을 위한 시편을 준비하는 과정에서 분말이 일정 방향으로 배열되어 배향성을 나타내는 경우가 대부분이다. 하지만 본 연구에서 사용한 분말의 경우 모양이 구형에 가까워 위와 같은 경우에 해당되지 않는다. 따라서 본 연구의 경우는 다음과 같은 경우로 판단된다. 즉 이 경우는 분말을 만드는 과정에서 BaTiO<sub>3</sub>의 cleavage plane이 (111)면이 많아 결국 분말의 표면으로 (111)면이 노출되었기 때문일 것이다. 이러한 경향은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우(Fig. 1(b))에는 거의 나타나지 않았다. 즉 첨가제에 따라 시편의 분쇄양상이

변화한다는 것을 추측할 수 있다.

본 연구에서 분석한 결과는 모든 조성에서 reliability factor( $R_{wp}$ )가 13 % 전후였으며 10 % 정도의 값을 예상하였으나 상대적으로 신뢰도가 떨어지는 이유는 강유전체의 특징인 domain이 분말 내에 존재하여 random한 배열이 이루어지지 않았기 때문으로 여겨진다.

Fig. 2는 첨가량에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 그림이다.  $Nb_2O_5$ 의 첨가에 따라 a

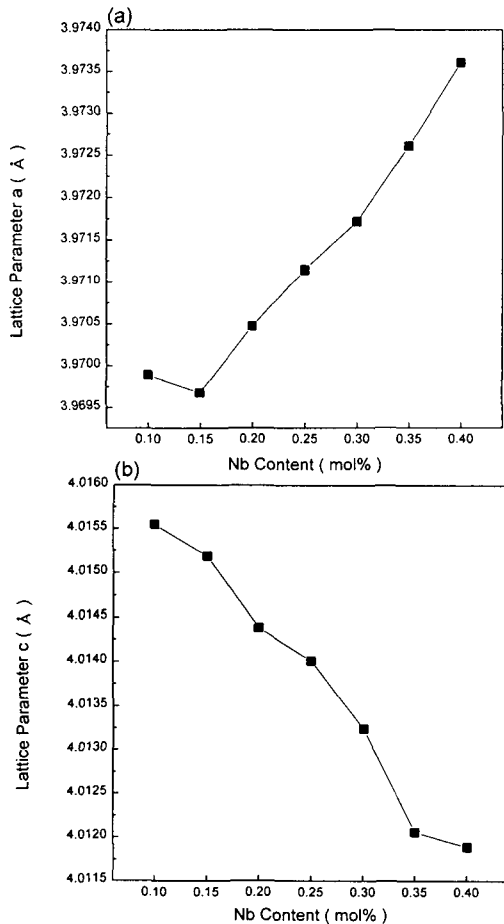


Fig. 2. The variation of lattice parameter  $BaTiO_3$  system with the variation of  $Nb_2O_5$  contents (a) lattice parameter of a and (b) lattice parameter of c.

축은 점차 증가하고 c 축은 점차 감소하는 것을 알 수 있으며 단위격자의 부피를 계산해 보면 첨가량에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 이는  $Nb^{5+}$ 의 이온반경이 0.64 Å으로  $Ti^{4+}$ 의 0.605 Å보다 크기 때문이며 이 결과로부터 첨가된  $Nb_2O_5$ 가 Ti이온을 치환하고 있음을 알 수 있다. 또 0.3 mol%를 치환하기까지는 격자 상수가 선형적으로 변화되나 0.3 mol% 이상을 치환한 경우 c 축의 격자 상수가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 0.3 mol% 이상을 치환한 경우 octahedron의 distortion 등[7]이 야기되기 때문으로 예측되나 치환량이 적고 산소에 의한 X-선 산란효과가 적어 본 연구에서 수행한 Rietveld 분석으로는 그 사실여부를 확인할 수 없었다. 이러한 격자상수의 변화는 Fig. 3의 DSC 분석에 의한 상전이온도 변화 결과와도 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 즉  $Nb_2O_5$ 를 첨가함에 따라 단위격자는 입방정에 가까워지며 따라서 상전이 온도는 점차 낮아진다. 이러한 상전이 온도의 변화도 위의 격자

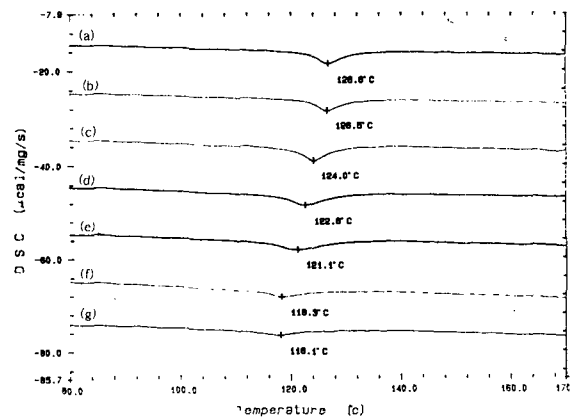


Fig. 3. DSC curves of PTCR  $BaTiO_3$  doped with  $Nb_2O_5$  (a) 0.1 mol%, (b) 0.15 mol%, (c) 0.2 mol%, (d) 0.25 mol%, (e) 0.3 mol%, (f) 0.35 mol% and (g) 0.4 mol%.

상수의 변화와 마찬가지로 0.3 mol%를 기준으로 변화를 보이는 것을 알 수 있으며 격자상수 변화와 DSC에 의한 상전이 온도의 결과가 잘 일치한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 격자상수의 변화를 나타낸다. 0.3 mol%까지의 변화를 보면 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가할 때와 같이 c 축은 감소하고 a 축은 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 Y<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup> 및 Ca<sup>2+</sup>의 이온반경이 각각 1.097 Å, 1.61 Å 및 1.34 Å 임을 고려할 때 일부 Y<sup>3+</sup>

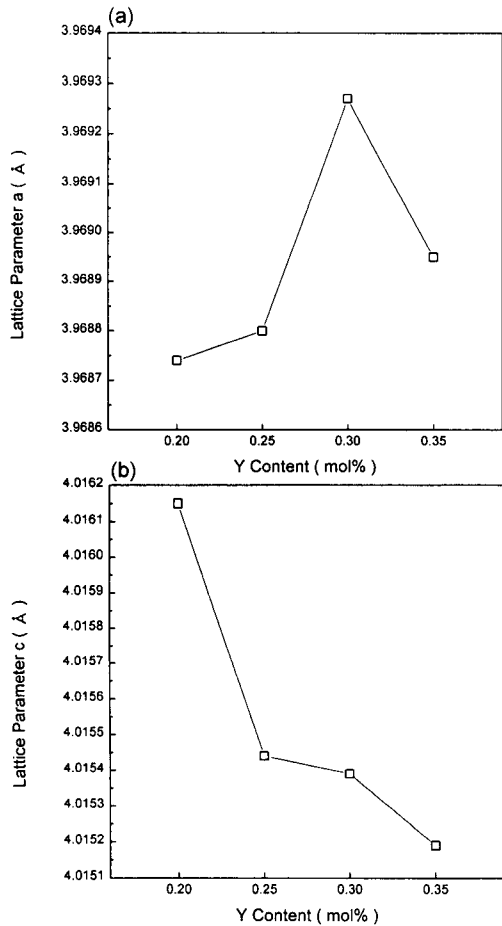


Fig. 4. The variation of lattice parameter BaTiO<sub>3</sub> system with the variation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents (a) lattice parameter of a and (b) lattice parameter of c.

가 B-site 이온도 치환하고 있음을 알 수 있으며 0.35 mol%에서의 a축 변화를 볼때 이때부터는 A-site 이온을 치환하는 효과가 더 큼을 알 수 있다. A-site에는 Ba<sup>2+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>가 존재하며 Y<sup>3+</sup>가 둘 중 어느 이온을 치환하는지 알아보기 위해 Ba<sup>2+</sup>만을 치환하는 경우, Ca<sup>2+</sup>만을 치환하는 경우, Ba<sup>2+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>를 반반씩 치환하는 경우에 대한 Rietveld 분석을 행한 결과를 Table 1에 표시하였다. 결과에서 알 수 있듯이 Ba<sup>2+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>를 반반씩 치환하는 경우에 R<sub>wp</sub>가 가장 낮았으며 따라서 Y<sup>3+</sup>가 Ba<sup>2+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>를 모두 치환한다는 것을 알았다. 또한 Fig. 5의 DSC 결과에서 알 수 있듯이 0.3 mol% 치환한 경우와 0.35 mol% 치환한 경우 상전이 온도의 급격한 변화를 보이는 것[8]은 위의 결과에서 알 수

Table 1  
Reliability factor (R<sub>wp</sub>) of Y-doped PTCR ceramics

	Ca/Y	Ba/Y	0.5Ca0.5Ba/Y
R <sub>wp</sub> (%)	13.33	13.31	13.29

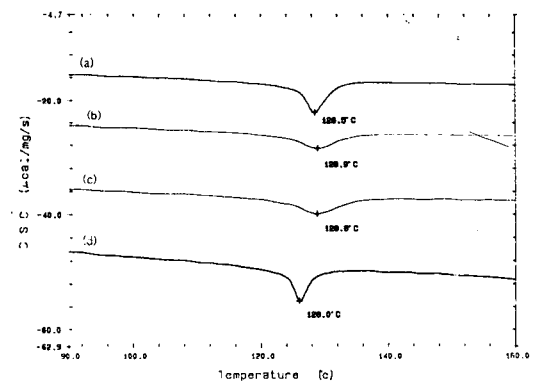


Fig. 5. DSC curves of PTCR BaTiO<sub>3</sub> doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) 0.2 mol%, (b) 0.25 mol%, (c) 0.3 mol% and (d) 0.35 mol%

있듯이  $Y^{3+}$ 가 A-site를 주로 치환하기 시작함에 따라 나타나는 특성임을 알 수 있었다.

결국  $Y_2O_3$ 첨가시 0.3 mol%까지는 A, B-site를 각각 치환하며 그 이상부터는 A-site 이온을 주로 치환하는 것과  $Y^{3+}$ 가  $Ba^{2+}$ 와  $Ca^{2+}$ 를 반반씩 치환하는 경우가  $R_{wp}$ 가 가장 낮아  $Y^{3+}$ 가 A-site 치환시  $Ba^{2+}$ 와  $Ca^{2+}$ 를 모두 치환한다는 것을 Rietveld 해석과 상전이 특성 결과를 통해 확인 할 수 있었다.

#### 4. 결론

PTCR  $BaTiO_3$ 에서 dopants로서  $Nb_2O_5$ 와  $Y_2O_3$ 를 각각 변화시켜 결정구조 해석 및 상전이 특성을 연구, 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 먼저  $Nb_2O_5$ 의 첨가에 따라 격자상수가 선형적으로 변화하다가 0.3 mol% 이상 치환할 경우 c 축의 격자상수가 급격히 감소함을 알 수 있었으며 이는 octahedron의 distortion등의 원인으로 판단되며, 이러한 격자상수 변화는 상전이 온도 결과와도 잘 일치함을 확인할 수 있었다. 또한  $Y_2O_3$ 첨가의 경우 0.3 mol%까지는 A, B-site를 각각 치환하며 그 이상부터는 A-site 이온을 주로 치환하는 것을 격자상수 변화와 상전이 온도결과를 통해 알 수 있었으며,

Rietveld 해석결과  $Y^{3+}$ 가  $Ba^{2+}$ 와  $Ca^{2+}$ 를 반반씩 치환하는 경우가  $R_{wp}$ 가 가장 낮아  $Y^{3+}$ 가 A-site 치환시  $Ba^{2+}$ 와  $Ca^{2+}$ 를 모두 치환한다는 것을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] E. Andrich, *Electronic Applications* 26 (1966) 123.
- [ 2 ] F. Fujikawa and N. Shibayama, *Ceramics (Japan)* 20(6) (1985) 482.
- [ 3 ] T. Murakami and A. Yamaji, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 55 (1976) 573.
- [ 4 ] H. Doningos, D. Quattra and J. Scaturro, *IEEE Trans. on Components, Hybrids and Manufacturing Technology CHMT-1* (4) (1978) 423.
- [ 5 ] 田中哲郎, *Electronic Ceramics (Japan)* (54) (1979) 38.
- [ 6 ] F. Izumi, Chap. 13ed. by R.A. Young, (Oxford University Press, Oxford, 1993)
- [ 7 ] H.T. Chung and H.G. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.* 32 (5) (1995) 582.
- [ 8 ] J. Ravez, *Phase Transitions* 33 (1991) 53.