

(Ba_{0.8-x}Sr_{0.2})Y_xTiO₃의 상온비저항을 모델링하기 위한 반응표면분석법의 적용

文炳哲[†] · 盧泰用[†] · 金昇源* · 李 澈[†]

[†]한양대학교 기초과학연구소 화학과
여수대학교 화학공학과
(1998. 7. 18 접수)

Application of Response Surface Method for Modelling of Room Temperature Resistivity of (Ba_{0.8-x}Sr_{0.2})Y_xTiO₃

Hyung Chul Moon[†], Taeyong Noh[†], Seungwon Kim*, and Chul Lee[†]

[†]Research Institute for Basic Science and Department of Chemistry
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

Department of Chemical Engineering, Yosu National University, Yosu 550-749, Korea

(Received July 18, 1998)

요 약. 바륨, 스트론튬, 이트륨 및 티탄의 질산염과 옥살산을 이용한 습식화합법으로 금속-옥살레이트의 침전물을 얻고, 이를 하소하여 (Ba_{0.8-x}Sr_{0.2})Y_xTiO₃(BSYT) 분말을 제조하였다. Y의 혼입량, 소결 온도 및 냉각 속도를 실험 인자로 설정하여 BSYT의 상온비저항을 위한 모델식을 반응표면분석법으로 구하였다. 그 결과 Y의 혼입량 변화가 상온비저항에 가장 크게 영향을 미치며, Y의 함량이 약 0.24 mol% 일 때 상온비저항은 최소값을 나타내었다. 실제 실험으로부터 구한 상온비저항 값과 모델식으로부터 계산한 상온비저항 값을 비교한 결과 잘 일치함을 확인하였다.

ABSTRACT. (Ba_{0.8-x}Sr_{0.2})Y_xTiO₃ (BSYT) powders were prepared by the calcination of metal-oxalate precipitates, which were obtained by wet chemical method using Ba, Sr, Y and Ti-nitrates and oxalic acid. Yttrium content, sintering temperature and cooling rate were taken as experimental factors. Response surface method was applied to modelling of the room temperature resistivity of BSYT. The results indicated that the Yttrium content had larger effect on the room temperature resistivity and minimum room temperature resistivity was at Yttrium content of 0.24 mol%. The validity of a modelling equation was confirmed by comparing the measured room temperature resistivity with the calculated one.

서 론

BaTiO₃ 및 Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃는 큐리 온도(T_c) 이상에서 저항이 급격히 증가하는 PTCR(positive temperature coefficient of resistivity) 현상을 나타냄을 특징으로 하고 있으며, TV degauser용, VTR헤드용, motor starter용 써미스터 등에 널리 사용되고 있다.^{1,2} 이와 같은 BaTiO₃ 및 Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃의 PTCR 효과는 세라믹의 미세 구조, 세라믹에 첨가하는 주계와 받계의 혼입량, 소결 온도, 냉각 속도 및 grain의 크기 등에

영향을 받는다.³ Heywang 등은 이러한 PTCR 효과를 계면상의 deep electron trap에 의해 생기는 Schottky depletion layer의 potential barrier로 설명한 바 있으며⁴ 그 외에도 관련된 많은 이론이 발표된 바 있다.^{5,7}

상기 세라믹을 소자로 이용할 경우 PTCR 효과와 더불어 상온비저항도 중요 물성치의 하나로써 첨가제의 혼입량, 소결 온도 및 냉각 속도 등에 영향을 받는다. 하지만 각각의 실험 인자가 상온비저항에 어느 정도 영향을 미치는지 정량적으로 평가하기 어렵

고, 목적하는 상온비저항을 갖는 시료를 제조하기 위한 실험 조건을 조절하는 것은 매우 어려운 일이다. 본 논문에서는 (Ba_{0.8-x}Sr_{0.2})Y_xTiO₃(BSYT) 세라믹의 상온비저항에 영향을 미치는 Y의 혼입량, 소결 온도 및 냉각 속도를 실험 인자로 선정하여, 상온비저항의 모델식을 반응표면분석법으로 구하였다. 또한 모델식을 이용하여 각 실험 인자의 변화에 따른 상온비저항의 변화를 설명하고 실제 실험값과의 비교로 모델식의 유효성을 확인하였다. 이와같은 반응표면분석법은 초임계 유체의 추출 최적화,⁸ (Zr_{1-x}Sn_x)TiO₃계의 고주파 유전특성 분석⁹ 및 이온빔을 이용한 GaAs의 에칭 조건 최적화¹⁰ 등에 적용된 바 있다.

실 험

BSYT 분말을 제조하기 위한 출발 물질은 Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Y(NO₃)₃ 및 TiO(NO₃)₂ 수용액과 금속 이온 침전제인 옥살산(H₂C₂O₄)을 사용하였다. Ba, Sr 및 Y의 질산염과 옥살산은 수용액에 녹여 사용하였으며 Ti의 질산염은 TiCl₄ 용액으로부터 제조하여 사용하였는데 TiO(NO₃)₂의 제조 방법에 대해서는 전보에서 보고한 바 있다.^{11,12} H₂SO₄ 및 NH₄OH를 이용한 무게분석법으로 결정된 Ba, Sr, Y 및 Ti의 질산염 수용액에서 각 금속 이온의 농도는 0.25, 0.25, 1×10⁻² 및 0.4 M 이었으며, 옥살산의 농도는 0.12 M 이었다. BSYT 분말을 제조하기 위한 금속-옥살레이트의 침전물은 전보¹²와 동일한 방법으로

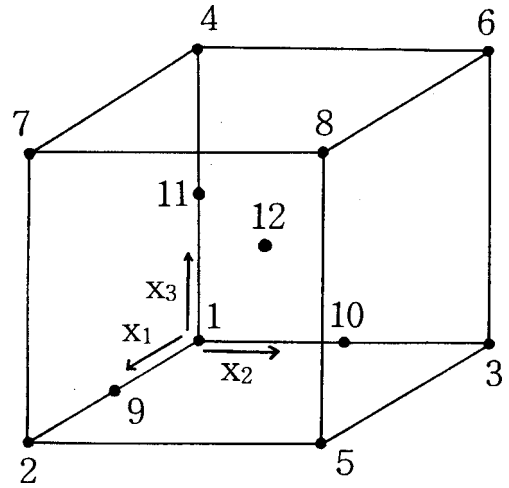


Fig. 1. A schematic diagram for experimental design of twelve experimental points on a cube.

제조하였으며 간략하게 설명하면 다음과 같다. TiO(NO₃)₂ 수용액을 옥살산 수용액에 적하하고 NH₄OH 용액으로 pH를 4.5로 조절하여 TiO-옥살산의 혼합 용액을 제조하였다. 이를 Ba, Sr 및 Y의 비가 적절히 조절된 혼합 용액에 일시에 가하고 3시간 동안 1200 rpm으로 교반한 후 1시간 방치하여 흰색의 금속-옥살레이트 침전물을 생성하였다. 이를 여과, 세척한 후 120°C에서 12시간 건조시킨 다음 900°C에서 하소함으로써 (Ba_{0.8-x}Sr_{0.2})Y_xTiO₃ 분말을 제조하였다. 이때 Y의 혼입량은 0.1, 0.3 및 0.5 mol%로 변화시켰으며 이를 반응표면분석법을 위한 제 1실험 인자

Table 1. Actual and normalized experimental factors and room temperature resistivities measured

Experi- mental no.	Experimental factors						Room temperature resistivity Log ρ (Ω · cm)
	actual			normalized			
	Y content (mol%)	sintering temperature (°C)	cooling rate (°C/min)	Y content	sintering temperature	cooling rate	
1	0.1	1375	1.0	0	0	0	4.4
2	0.5	1375	1.0	1	0	0	8.8
3	0.1	1425	1.0	0	1	0	3.2
4	0.1	1375	4.0	0	0	1	3.0
5	0.5	1425	1.0	1	1	0	7.5
6	0.1	1425	4.0	0	1	1	2.4
7	0.5	1375	4.0	1	0	1	7.7
8	0.5	1425	4.0	1	1	1	4.1
9	0.3	1375	1.0	0.5	0	0	3.5
10	0.1	1400	1.0	0	0.5	0	3.4
11	0.1	1375	2.5	0	0	0.5	3.1
12	0.3	1400	2.5	0.5	0.5	0.5	2.7

(x_1)로 정하였다. 하소한 분말을 XRD(x-ray diffractometer)와 SEM(scanning electron microscope)로 관찰한 결과, 분말은 Y의 혼입량에 관계없이 tetragonal 구조를 가지며 입자의 크기는 약 0.1 μm 인 구형입자였다.

하소한 BSYT 분말을 분쇄한 후 일정량 취해 직경 1 cm의 몰드에서 1.5 ton/cm^2 의 압력으로 두께 2 mm의 시편을 제조하였다. 제조한 시편을 1375, 1400 및 1425 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결하였으며 소결한 시편은 1.0, 2.5 및 4.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 냉각 속도로 실온으로 냉각시켰다. 이들 소결 온도와 냉각 속도를 제 2실험 인자(x_2)와 제 3실험 인자(x_3)로 정하였다. 반응표면분석법에 사용된 실험 인자인 Y의 혼입량(x_1), 소결 온도(x_2) 및 냉각 속도(x_3)에 의한 실험 설계는 Fig. 1과 같으며 실제 실험 조건과 각 실험 인자의 최소와 최대값을 0과 1로 하는 표준화된 값을 Table 1에 나타내었다. 소결된 시편은 무전해 Ni 도금으로 전극을 형성하고 상온 저항 (R)을 2회 측정하였으며 상온저항의 평균값으로부터 $\rho = R \cdot (A/t)$ 에 의해 상온비저항(ρ)을 계산하였다. 이때 A와 t는 시편의 단면적과 두께이다. 실험 계획에 의해 실시한 12개 시료에서 얻어진 상온비저항의 평균값을 Table 1에 함께 나타내었다.

결과 및 고찰

반응표면분석법은 여러 개의 실험 인자를 실험 조건으로 하는 반응에서 반응에 관련된 각 실험 인자의 영향을 가시화시킬 수 있는 방법을 제공한다.¹³ 본 연구에서는 Y의 혼입량, 소결 온도, 냉각 속도를 실험 인자로 하여 Fig. 1과 같은 실험 설계를 하였으며 full three-factor 3차 다항식을 모델링하기 하기 위한 계수를 구하였다.^{13,14} 즉, Fig. 1과 같은 실험 설계로 설정한 12개의 실험에서 실험 인자인 Y의 함량(x_1), 소결 온도(x_2) 및 냉각 속도(x_3)의 표준화된 값과 각 실험에서 측정된 상온비저항 값을 이용하여 BSYT의 상온비저항 값(R)에 대한 모델식을 식 (1)과 같이 만들었다.

$$R = 4.03 - 5.75x_1 - 0.53x_2 - 1.77x_3 - 0.23x_1x_2 + 0.25x_2x_3 - 0.10x_1x_3 + 10.4x_1^2 - 0.45x_2^2 + 0.92x_3^2 - 2.73x_1x_2x_3 \quad (1)$$

식 (1)에서 각 실험 인자에 대한 계수를 비교해 보면,

Y의 혼입량을 나타내는 실험 인자 x_1 항의 계수가 소결 온도와 냉각 속도를 나타내는 실험 인자 x_2 및 x_3 항의 계수에 비해 매우 큰 값을 나타내고 있는데 이는 Y의 혼입량 변화가 상온비저항의 변화에 가장 크게 영향을 미침을 단적으로 보여 주고 있다. 임의의 x_2 및 x_3 에 대해서 x_1 은 0.30~0.40 범위에서 상온비저항이 최소값을 가지는데 이는 Y의 혼입량이 0.22 mol% 이하에서는 Y 혼입량의 증가와 더불어 상온비저항이 감소되며, Y의 함량이 0.26 mol% 이

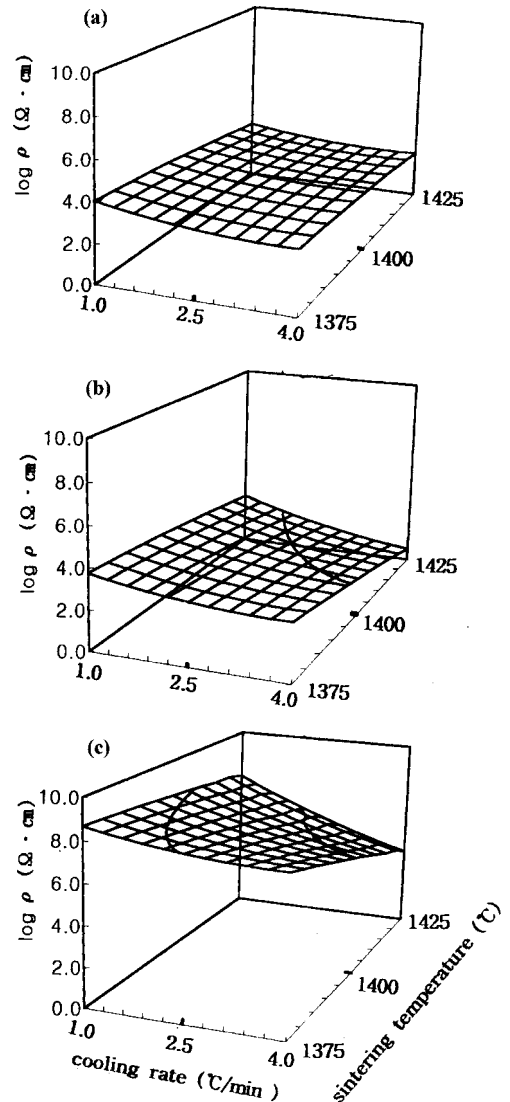


Fig. 2. Contour maps of room temperature resistivity at Yttrium content of 0.1 mol% (a), 0.3 mol% (b) and 0.5 mol% (c).

상에서는 Y의 혼입량 증가에 따라 상온비저항이 증가됨을 의미한다. 이를 Chen과 Smyth의 보상(compensation) 이론과 비교해 보면¹⁵, Y의 혼입량이 0.22 mol% 까지는 Y이 BaTiO₃의 perovskite 구조에 들어가면서 전자를 내어놓는 전자 보상 효과가 일어나고, Y의 함량이 0.26 mol% 이상에서는 전기적으로 중성을 이루기 위하여 절연층을 형성하고 이로 인해 전기전도도를 감소시키는 vacancy 보상으로 전환되어 부도체화가 일어나 상온비저항이 증가한 것이다.

Fig. 2는 Y의 혼입량(x₁)을 0.1(x₁=0), 0.3(x₁=0.5) 및 0.5 mol%(x₁=1)로 고정시키고 소결 온도(x₂)와 냉각 속도(x₃)의 변화에 따른 상온비저항 값의 변화를 도시한 것이다. Y의 함량이 일정할 경우 소결 온도가 증가할수록 상온비저항은 원만하게 감소하며 냉각속도가 증가할 경우에도 비슷한 감소 경향을 나타내었다. Y의 함량이 0.1 및 0.3 mol%인 경우 상온비저항 값은 10¹⁻⁴ Ω·cm인 반면에 Y의 함량이 0.5 mol%인 경우에는 10⁵⁻⁹ Ω·cm의 매우 큰 상온비저

항 값을 가짐을 알 수 있다. Fig. 3은 소결 온도를 1375 및 1425 °C로 각각 고정시키고 Y의 혼입량 및 냉각 속도의 변화에 따른 상온비저항 값의 변화를 도시한 것이다. Fig. 2에 비해 상온비저항 값의 변화가 크게 나타나며 이는 모델식의 계수 비교에서 언급한 바와 같이 Y의 혼입량 변화에 크게 기인함을 알 수 있다. Y의 혼입량이 0.22~0.26 mol%일 때 상온비저항은 최소값을 가지며 그 이후에는 Y 혼입량의 증가와 더불어 상온비저항 값은 매우 크게 증가하였다. 1400 °C에서 소결한 시편의 경우, 상온비저항 값의 변화는 Fig. 3에 도시한 1375 및 1425 °C에서 소결한 시편의 상온비저항 값 변화와 비슷한 경향을 나타내었다. 냉각 속도의 변화에 따른 상온비저항의 변화는 Fig. 2와 같이 냉각 속도가 증가함에 따라 상온비저항 값이 조금씩 감소함을 알 수 있다.

Fig. 4는 냉각 속도를 2.5 및 4.0 °C/min으로 각각 고정시키고 Y의 혼입량 및 소결 온도의 변화에 따른

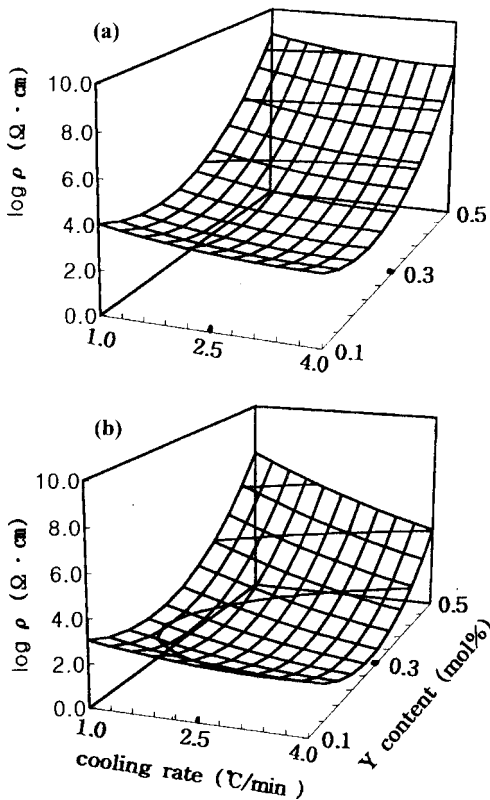


Fig. 3. Contour maps of room temperature resistivity at sintering temperature of (a) 1375 °C and (b) 1425 °C.

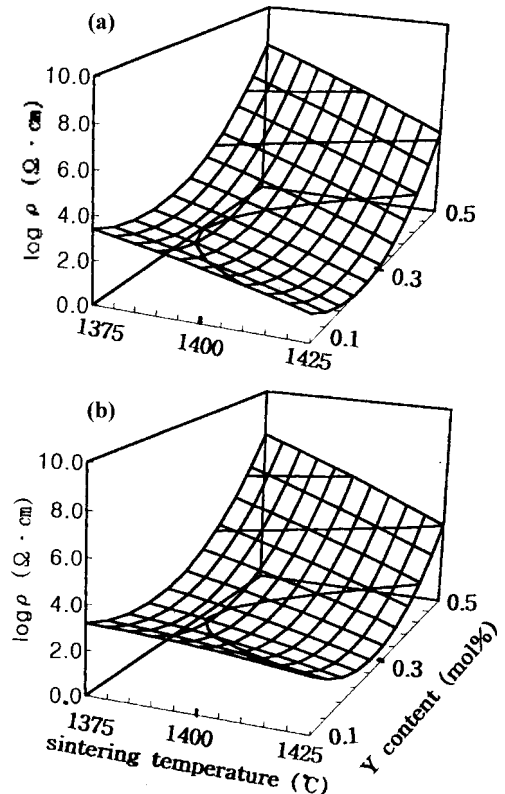


Fig. 4. Contour maps of room temperature resistivity at cooling rate of (a) 2.5 °C/min and (b) 4.0 °C/min.

Table 2. Comparison of measured and calculated values of the room temperature resistivity

Experimental no.	Y content (mol%)	sintering temperature (°C)	cooling rate (°C/min)	Room temperature resistivity	
				Log ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
				measured (R_{mea})	calculated (R_{cal})
a	0.1	1400	4.0	2.7	2.8
b	0.3	1400	1.0	3.2	3.3
c	0.3	1425	2.5	2.6	2.4
d	0.5	1375	1.0	8.4	8.8
e	0.5	1400	4.0	5.3	5.9

상온비저항 값의 변화를 도시한 것이며 1°C/min의 냉각 속도로 소결한 시편도 비슷한 경향을 나타내었다. Fig. 3에서와 같이 Y의 혼입량 변화가 상온비저항 값의 변화에 가장 크게 영향을 미치며 소결 온도의 영향은 Fig. 2와 같이 소결 온도의 증가에 따라 상온비저항 값이 감소하였다. 특히 Y의 혼입량이 많고 소결 온도가 높을 경우, 상온비저항 값의 변화폭이 큼을 알 수 있는데 이는 이러한 조건에서는 목적하는 상온비저항 값을 가진 시료를 제조하기 위한 실험 조건의 제어가 어렵다는 것을 의미한다.

반응표면분석법으로 구한 상온비저항 값의 모델식 (1)에 대한 유효성을 확인하기 위하여 5개의 실험 조건에서 제조한 시료로부터 상온비저항 값(R_{mea})을 측정하고 이를 모델식으로 계산한 값(R_{cal})과 비교하여 보았다. Table 2에 나타난 바와 같이 측정값과 계산값은 약 10%의 오차 범위에서 잘 일치하고 있어서 BSYT에서 Y의 혼입량, 소결 온도 및 냉각 속도의 변화에 따른 상온비저항 값의 변화를 예측하는 것이 가능함을 알 수 있었다.

결 론

바륨, 스트론튬, 이트륨 및 티탄의 질산염과 옥살산을 이용한 습식화학합성법으로 금속-옥살레이트 침전물을 형성하고 이를 하소하여 $(\text{Ba}_{0.8-x}\text{Sr}_{0.2})\text{Y}_x\text{TiO}_3$ 분말을 제조하였다. 이들 시료로 성형한 시편의 상온비저항 값을 위한 모델식을 Y의 혼입량, 소결 온도 및 냉각 속도를 실험 인자로 사용한 반응표면분석법으로 구하였다. BSYT의 상온비저항 값은 Y의 혼입량 변화에 가장 큰 영향을 받으며, Y의 혼입량이 0.22~0.26 mol%일 때 상온비저항이 최소값을 나타내었다. 반응표면분석법으로 얻은 모델식을 임의의 실험 조건에서 제조한 시료에 적용한 결과 실험

조건에 따른 상온비저항 값의 예측이 가능함을 확인하였다.

본 연구는 1997년도 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-97-3439)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Saburi, O. J. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1959**, *14*, 1159.
- Haayman, P. W.; Dam, R. W.; Klasens, H. A. *German Pat.*, **929,350**, June 23, 1955.
- Drofenik, M.; Popovič, A.; Kolar, D. *Ceram. Bull.* **1984**, *63*, 702.
- Heywang, W. J. *Solid State Electron.* **1961**, *3*, 51.
- Jonker, G. H. J. *Solid State Electron.* **1964**, *6*, 895.
- Lewis, G. V.; Catlow, C. R. A.; Casselton, R. E. *W. J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, *68*, 555.
- Desu, S. B.; Payne, D. A. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 3391.
- Li, K.; Ong, C. P.; Li, S. F. T. *J. Chromato. Sci.* **1994**, *32*, 53.
- Kim, W. S.; Choi, H.; Moon, M. L.; Kim, K. Y. *J. Kor. Ceram. Soc.* **1995**, *32*, 535.
- Villalvilla, J. M.; Santos, C.; Valles-Abarca, J. A. *Vacuum* **1996**, *47*, 39.
- Noh, T.; Kim, S.; Lee, C. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *16*, 1180.
- Noh, T.; Sung, H. J.; Kim, S.; Lee, C. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *39*, 806.
- Hill H. E.; Prane, J. W. *Applied Techniques in Statistics for Selected Industries*; John Wiley & Sons: New York, 1984; p. 369.
- Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Deming, S. N.; Michotte, Y.; Kaufman, L. *Chemometrics: a text book*; Elsevier Science Pub. Comp.: New York, 1988; p. 255.
- Chen, N. H.; Smyth, D. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67*, 285.