

## BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 전기적 성질과 미세조직에 미치는 부분산화 Ti 분말 첨가의 영향

김준규·조원승\*·박경순\*\*

인하대학교 소재연구소  
\*인하대학교 재료공학부  
\*\*세종대학교 신소재공학과

### Effect of Partially Oxidized Ti Powder on Electrical Properties and Microstructures of BaTiO<sub>3</sub>-based Ceramics

Jun-Gyu Kim, Won-Seung Cho\* and Kyeongsoon Park\*\*

*Institute of Advanced Materials, Inha University, Incheon 402-751, Korea*

*\*School of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea*

*\*\*Department of Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea*

(2000년 6월 23일 받음, 2000년 8월 16일 최종수정본 받음)

**초 록** 본 연구에서는 부분산화한 Ti분말을 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스를 진공중 1350°C에서 1 h 소결하여 제조하였다. 공기중 가열후 전기적 성질과 미세조직에 미치는 부분산화한 Ti분말 첨가량의 효과를 조사하였다. 그 결과, 5~7 vol%의 부분산화한 Ti분말을 첨가한 반도체성 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스는 비저항의 변화크기가 10<sup>5</sup>이상인 우수한 PTCR특성을 나타내었고 또한, 고다공질과 미립화된 조직을 얻을 수 있었다. 5 vol%의 부분산화한 Ti분말을 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 상대밀도와 입도는 각각 54%, 1.3 μm였다. 부분산화한 Ti분말의 첨가에 의한 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 PTCR 특성 발현은 입계에서의 산소 흡착에 기인하였는데, 이는 Heywang모델로써 설명 할 수 있었다.

**Abstract** BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics with partially oxidized Ti powders were prepared by sintering at 1350°C for 1 h in vacuum, and then heated in air. In this study, the effect of partially oxidized Ti powders on electrical properties and microstructures of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics was investigated. It was found out that the semiconductive BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics became to show excellent PTCR (more than 10<sup>5</sup>) characteristic by adding 5~7 vol% of partially oxidized Ti powder. Also, it was found out that the sintered compact had extremely porous and fine-grained microstructure. The relative density and grain size of sintered compact with 5 vol% of partially oxidized Ti powders were 54% and 1.3 μm, respectively. The mechanism for the development of PTCR characteristic in BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics with partially oxidized Ti powders due to the adsorption of oxygen at grain boundaries, and could be explained, based on Heywang model.

**Key words :** Semiconducting (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics, titanium oxide, PTCR, boundary resistance, microstructure

### 1. 서 론

순수한 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스는 절연체이지만, La 등의 3가 원소 또는 Sb 등의 5가 원소를 0.1~0.3 mol% 도핑하면, 실온부근에서 비저항이 10<sup>1</sup>~10<sup>3</sup> Ω·cm의 반도체가 된다.<sup>1~7)</sup> BaTiO<sub>3</sub> 반도체는 Curie 온도이상에서, 비저항이 10<sup>7</sup>~10<sup>8</sup> Ω·cm로 급상승하는 PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 특성을 나타낸다.<sup>8~13)</sup> PTCR 특성 발현기구에 관해서는 몇 가지의 모델이 알려져 있지만, 그 중에서도 Heywang<sup>14,15)</sup>과 Jonker<sup>16,17)</sup>에 의해 제창된 모델이 가장 유력하다. Heywang-Jonker 모델에 따르면, BaTiO<sub>3</sub> 입계에 형성된 받개층 (acceptor level) 으로 인해 이중 Schottky 장벽층이 형성되어 PTCR 특성이

발현되는 것으로 설명된다. 받개층의 형성은 입계층에서의 높은 Ba의 결합농도<sup>18)</sup>, 입계에서의 산소흡착<sup>14)</sup> 등에 기인하는 것으로 보고되고 있다. 그러나, PTCR 효과가 소결 분위기, 특히 냉각속도에 크게 영향을 받는 점<sup>19)</sup>과 환원성 분위기에서는 PTCR 효과가 감소되지만 재산화에 의해 회복되는 점<sup>20)</sup> 등을 고려하면 입계에서의 산소흡착이 PTCR 특성 발현의 지배적 요인으로 생각된다. 또한, Kuwabara 등<sup>21,22)</sup>에 따르면 다공성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스가 치밀한 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에 비해 보다 우수한 PTCR 특성을 나타내고, 이것은 입계면에 화학적으로 흡착된 산소에 기인한다고 보고하였다. 더욱이 근년 Hasegawa 등<sup>23)</sup>은 흡착 산소량과 PTCR 효과와의 관계를 조사하여 입계에 흡착된 산소가 PTCR 특성 발현의 원인인 입계장벽의 생성에 결정적인

역할을 한다고 보고하였다.

이상과 같은 연구 결과로부터 입계면에 흡착한 산소가 개충을 생성시켜 입계장벽을 형성함에 따라 PTCR 특성이 발현한다고 생각하며, 다공질체가 치밀체에 비해 보다 좋은 PTCR 특성을 나타낸다고 생각된다. 문헌에 보고된 다공성 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 제조법을 살펴보면, BaTiO(C<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O의 열분해에 의한 방법<sup>21)</sup>과 PVB 등과 같은 결합제<sup>22)</sup> 또는 흑연(graphite)을 첨가하는<sup>23)</sup> 방법 등이 보고되었으나, 기공률은 수~40% 이내였다. 한편, 본 연구자들의 예비실험 결과에 의하면, BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스에 부분 산화한 Ti분말을 첨가하여, 진공중 소결한 경우, 치밀화가 거의 일어나지 않는 것을 확인한 바 있다.

따라서, 본 연구에서는 부분 산화한 Ti분말을 첨가하여 40% 이상의 기공률을 갖는 다공성 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스를 제조하고자 하였다. 그리고, 다공성 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 전기적 성질 및 미세조직에 미치는 부분 산화한 Ti분말 첨가의 효과를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 원료분말은 Curie 온도(T<sub>c</sub>)가 약 55°C이며 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 0.1 mol% 함유하는 (Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> 분말 {Kyoritsu Yogyo Co.; 이하, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>로 표기, 평균입도는 1 μm, 일본}을 사용하였다. 부분 산화한 Ti {이하 TiO<sub>2</sub>(Ti)로 생략하여 표기} 분말은 atomize법으로 제조한 Ti분말 (평균입도는 18 μm)을 600°C에서 가열·산화하여 만든 분말 {TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말 중 TiO<sub>2</sub>량은 12.5 wt%}을 이용하였다. (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>에 0~7 vol% TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가시켜 30분 동안 마노에서 혼합하여 혼합분말을 제조하였다. 혼합분말을 100 MPa의 압력하에서 성형하여 상대밀도가 약 54%인 성형체 (15×12×6mm<sup>3</sup>)를 제조하였다. 공기중에서는 금속 Ti의 산화에 의하여 소결체가 파손되었기에 소결은 진공중 (진공도: 10<sup>-3</sup> Pa)에서 행하였고, TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가하지 않은 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 시료에 관해서는 공기중에서 제조하였다. 소결조건은 1350°C의 온도에서 1 h 소결하였다. 소결시의 승온속도는 0.17°C/s, 냉각속도는 800°C까지는 1.3°C/s, 800°C 이하에서는 로냉하였다. 본 실험에서 제조한 시료들의 TiO<sub>2</sub>(Ti) 첨가량, 소결 분위기 등을 표 1에 나타내었다.

Table 1. Summary of the samples prepared in this study.

Sample	TiO <sub>2</sub> (Ti) powders (vol%)	Sintering atmosphere
A	0	air
B	0	vacuum
C	1	vacuum
D	3	vacuum
E	5	vacuum
F	7	vacuum

제조한 소결체의 양면을 0.2 mm 연마한 후 전극형성용 재료로서 Ag-7 wt% Ni 페이스트를 도포(도포층의 두께는 약 10 μm)한 후 건조시키고, 다음에 Ag 카바용 페이스트를 도포(도포층의 두께는 약 10 μm)한 후 580°C에 공기중에서 5분간 가열한 후, 온도에 따른 저항변화를 측정하였다. 또한, 페이스트 경화처리 온도의 영향을 조사하기 위해 400°C, 500°C, 550°C, 600°C, 800°C에서 공기중 5분간 가열한 후, 온도에 따른 저항변화를 측정하였다. 전기저항의 측정은 Digital Multimeter (측정범위는 10<sup>-4</sup>~10<sup>8</sup> Ω) 이용하였고, 시료의 단면적과 길이로부터 비저항(ρ)을 계산하였다.

소결체의 미세구조 및 입도는 SEM을 이용하여 각각 분석하였고 산소량은 EPMA를 이용하여 측정하였다. 임피던스 분석기(HP LF 4192A)를 이용한 복소 임피던스(complex impedance) 분석에 있어서는 Ga-40 wt% In 페이스트를 사용하여 각 시료의 입계 저항을 측정 (측정 주파수는 5 Hz~13 MHz)하였고, C-V 특성(10 kHz)을 조사하여 입내의 주개(donor) 농도와 입계 전위장벽을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 진공중 소결체에 있어서의 소결체의 상대밀도(D<sub>r</sub>)와 결정입도를 표 2에 나타내었다. TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말 첨가와 더불어 상대밀도와 입도는 감소하였다. 예를 들어, TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가하지 않고 진공중에서 소결한 샘플 B의 상대밀도와 입도는 각각 93%와 5 μm이고, 5 vol% TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가한 샘플 E의 경우는 각각 54%와 약 1.3 μm였다. 따라서, 기공률은 약 46%로 이전의 연구결과<sup>21,22)</sup>에 비교하여 높은 값을 나타내었다. 그림 1은 샘플 B와 E의 SEM 조직사진을 나타낸다. 사진에서 보는 바와 같이 샘플 E는 많은 기공이 존재하고 비교적 미세하고 균일한 결정립으로 구성된 조직을 나타내었다. (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 미립화는 입계에서의 TiO<sub>2</sub>(Ti) 존재에 의하여 입계이동의 구동력이 감소하였기 때문으로 생각된다.

그림 2는 TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가하여 진공중에서 제조하고 580°C에서 페이스트 경화처리 한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체에 대하여, 온도에 따른 비저항의 변화를 측정된 결과를 나

Table 2. Relative density (D<sub>r</sub>) and grain size of the (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics containing various amounts of TiO<sub>2</sub>(Ti) powders.

Sample	D <sub>r</sub> (%)	Grain size (μm)
A	94	6.0
B	93	5.0
C	73	3.5
D	57	2.5
E	54	1.3
F	54	1.2

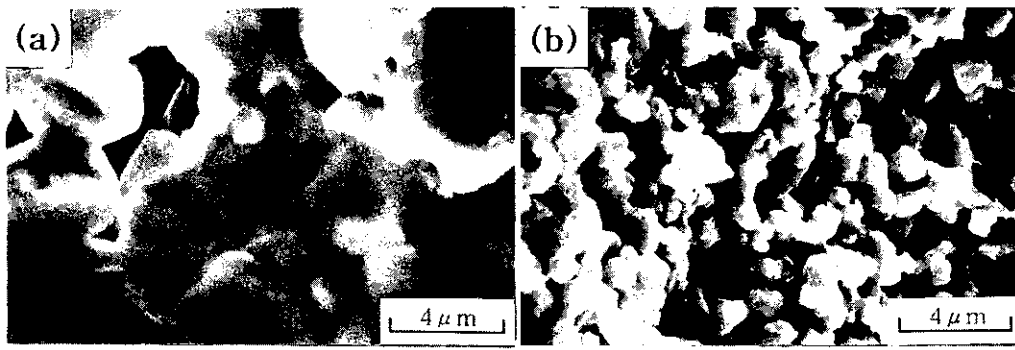


Fig. 1. SEM micrographs of the fractured surfaces for the samples (a) B and (b) E.

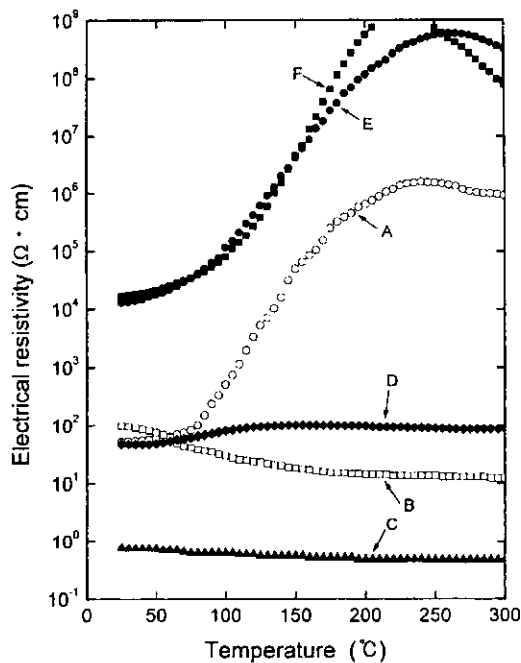


Fig. 2. Electrical resistivity as a function of temperature for the (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics containing various contents of TiO<sub>2</sub>(Ti) powders.

타낸다. 비교를 위해, TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가하지 않은 소결체의 결과도 함께 나타내었다. 먼저, TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가하지 않고 공기중에서 소결한 샘플 A에서는 일반적으로 잘 알려져 있는 바와 같이 PTCT 특성이 나타나지만, 진공중에서 소결한 샘플 B에서는 발현되지 않았다. 다음으로 1, 3 vol% TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가한 샘플 C와 D에서는 580 °C에서 가열하더라도 PTCT 특성이 발현되지 않았다. 그러나, 5, 7 vol% TiO<sub>2</sub>(Ti) 을 첨가한 샘플 E, F에서는 페이스트 경화처리 후 PTCT 특성이 발현되었다. 그리고 샘플 E, F의 경우 비저항의 변화크기는 10<sup>5</sup> 이상으로 샘플 A보다도 우수한 PTCT 특성을 나타내었으나, 실온 비저항은 약 10<sup>4</sup> Ω·cm로 샘플 A에 비교하여 높은 값을 나타내었다.

따라서, 실온 비저항을 낮추는 최적의 페이스트 경화처리 온도를 조사하였다. 그림 3에 5 vol% TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가한 샘플 E에 있어서 경화처리 온도변화가 비저항-온도 특성에 미치는 영향을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이,

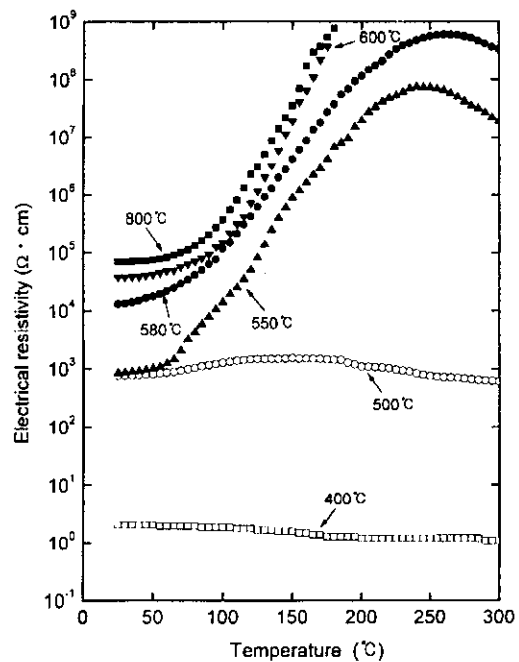


Fig. 3. Electrical resistivity-temperature behaviors of sample E with various baking temperatures.

550 °C에서 경화 처리한 시료의 실온 비저항은 약 10<sup>3</sup> Ω·cm로 낮아짐을 알 수 있었다. 그리고 PTCT 특성은 경화온도가 400 °C ~ 500 °C까지는 나타나지 않았지만, 550 °C 이상에서 비저항의 변화크기가 10<sup>5</sup> 이상인 우수한 PTCT 특성을 나타내었다. PTCT 특성이 500 °C 이하의 경화처리 온도에서 나타나지 않은 것은 온도가 낮아서 흡착 산소량이 적기 때문으로 생각된다. 일반적으로, PTCT 특성은 흡착 산소량에 의존하는 것<sup>14, 16, 21, 22)</sup>으로 보고되고 있다. 한편, Haneda 등<sup>25)</sup>은 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 중의 환원성분위기에서 소결한 BaTiO<sub>3</sub>계(기공률은 9%)의 경우, 공기중 900 °C 이상에서의 야닐링으로 인해 PTCT 특성이 조금씩 나타나기 시작한다고 보고하였다. 그러나, 본 실험에서 제조한 다공성의 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체는 비교적 저온인 550 °C에서도 PTCT 특성을 보이고 있음을 알았다. 이는 TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가한 소결체는 높은 다공질과 미세한 결정립 크기, 많은 입계 면적으로 인해 산소의 확산이 용이했기 때문으로 생각된다. 한편, 그림에는 나타내지 않았지만, 900 °C 이상의 고온에서 경화 처리

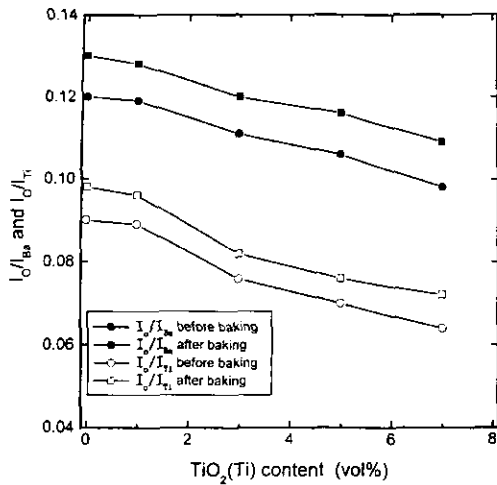


Fig. 4. Ratios of oxygen content to Ba content and of oxygen content to Ti content,  $I_0/I_{Ba}$  and  $I_0/I_{Ti}$ , in the vacuum-sintered (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics as a function of TiO<sub>2</sub>(Ti) powders content.

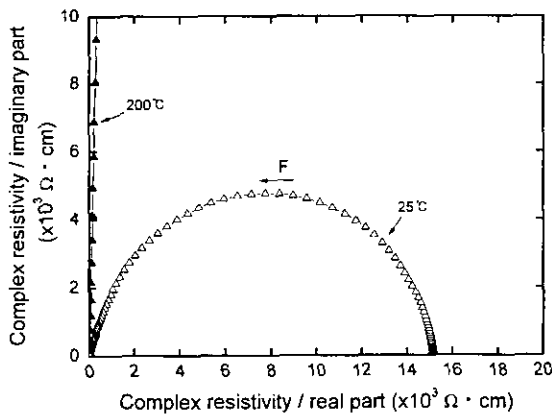


Fig. 5. Impedance spectra of the sample E at 25°C and 200°C. The arrow F indicates the direction of frequency increase from 5 Hz to 13 MHz.

한 시료의 경우, PTCR 특성을 나타내었으나, 실온 비저항은 900°C 이하에서 경화 처리한 시료에 비교하여 크게 증가하였다. 이것은 입내산화의 진행으로 인한 전하 공핍층의 확장<sup>26)</sup>으로 인해 시료전체의 저항이 증가한 결과로 생각된다.

다음으로, TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말의 첨가에 따른 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체내의 산소농도의 변화를 조사하기 위해, EPMA를 이용하여 산소량을 측정하였다. 그림 4에는 TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 진공중 소결체에 있어서의 산소량과 Ba량의 비( $I_0/I_{Ba}$ )와 산소량과 Ti량의 비( $I_0/I_{Ti}$ )를 나타낸다. (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 산소량은 TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말 첨가와 더불어 감소하였다. 이것은 소결시 TiO<sub>2</sub>(Ti)의 심부중에 있는 금속 Ti이 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 입자로부터 산소를 흡수하고, 또한, TiO<sub>2</sub>(Ti)를 첨가할수록 소결체는 더욱 다공질로 되기 때문에 산소가 진공 소결시 빠져나간 결과로 생각된다. 또한, 페이스트 경화처리 후의 산소농도의 변화를 조사한 결과, TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말의 첨가에 무관하게 모든 시료에서 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>내의 산소량이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 이는 공

기중에서 페이스트 경화처리시 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 표면 및 입계에서의 산소 흡착에 의한 것으로 생각된다.

그림 5에 580°C에서 페이스트 경화처리 한 샘플 E에 대하여, 25°C와 200°C에서 측정한 임피던스 분석결과를 나타낸다. 25°C에서의 비저항( $\rho_{gb, 25^\circ C}$ )  $1.5 \times 10^4 \Omega \cdot cm$ 이고, 200°C에서의 비저항( $\rho_{gb, 200^\circ C}$ )은 측정범위(측정최대값:  $10^6 \Omega \cdot cm$ )를 초과하여 정확하게 알 수는 없었다. 복잡성을 피하기 위해 그림에는 도시하지 않았지만, 샘플 A, B, D, F에 대해서도 임피던스 분석을 행하여 입계 비저항을 측정하였으며 그 결과를 표 3에 정리하여 나타내었다. 샘플 A, E, F의 25°C에서의 비저항은 각각  $41, 1.5 \times 10^4, 1.9 \times 10^4 \Omega \cdot cm$ 였고, 200°C에서의 비저항은 각각  $7.4 \times 10^5, >10^6, >10^6 \Omega \cdot cm$ 로 그림 2의 결과와 거의 일치하였다. 참고로, 페이스트 경화처리 전의 TiO<sub>2</sub>(Ti)분말을 첨가한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 진공중 소결체의 입계 저항은 아주 작아서 본 실험에서는 정확하게 측정할 수 없었다. 표 3의 결과로부터 TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체에서 PTCR 특성의 발현은 TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가하지 않은 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>의 공기중 소결체와 동일하게 입계 특성에 기인한 것임을 알았다.

한편, TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말 첨가량이 5 vol% 첨가한 샘플 E에서는 샘플 A에 비해 실온 비저항이 증가하였는데, 이 원인을 조사하고자 아래의 C-V특성의 관계식<sup>27)</sup>을 이용하여 입계 전위장벽 높이( $\Phi$ )와 주개 농도( $N_d$ )를 구하였다.

$$\left[ \frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0} \right]^2 = \frac{2(\Phi + qV)}{q^2 \epsilon_s N_d} \quad (1)$$

C : capacitance per unit area of a grain boundary

C<sub>0</sub> : capacitance at zero applied voltage

$\epsilon_s$  : dielectric constant of (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>

V : applied voltage per grain boundary

q : electron charge

N<sub>d</sub> : donor concentration

$\Phi$  : electrical potential barrier of grain boundary

샘플 A와 E에 인가한 전압(V)에 따른  $1/C^2$  측정값을 도시한 결과를 그림 6에 나타낸다. 그림에서 직선의 기울기

Table 3. Electrical resistivity of the grain boundaries ( $\rho_{gb}$ ) for the various (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics with and without TiO<sub>2</sub>(Ti) powders.

Sample	Electrical resistivity		
	$\rho_{gb,25^\circ C}$ ( $\Omega \cdot cm$ )	$\rho_{gb,200^\circ C}$ ( $\Omega \cdot cm$ )	$\rho_{gb,200^\circ C} / \rho_{gb,25^\circ C}$
A	41	$7.5 \times 10^5$	$1.8 \times 10^4$
B	60	45	0.8
D	42	83	2.0
E	$1.5 \times 10^4$	$>10^6$	$>10^2$
F	$1.9 \times 10^4$	$>10^6$	$>10^2$

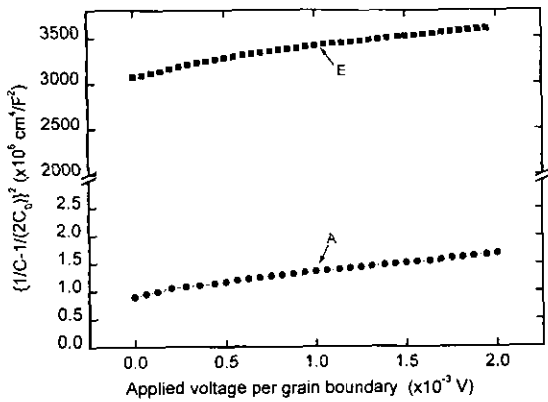


Fig. 6. Capacitance-applied voltage relation at room temperature for the samples A and E.

와 절편으로부터 각각 입자내의 주개 농도와 입계 전위장벽 높이를 추정한 결과, 샘플 A와 E의 주개 농도는 각각  $9.6 \times 10^{18}$ ,  $2.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 이고, 전위장벽 높이는 0.04, 0.3 eV였다. 샘플 E에서의 전위장벽의 높이가 샘플 A와 비교하여 약 8배 크게 나타난 것은 다공질로 인한 표면 흡착 산소량의 증가에 기인한 것으로 생각된다. 그리고, 샘플 E의 실온 비저항이 샘플 A의 실온 비저항에 비교하여 크게 증가한 것은 입내의 낮은 주개 농도와 높은 입계 전위장벽, 높은 다공성, 미세한 결정립에 의한 결과로 생각된다. 기타, 그림 6의 결과로부터 Curie 온도 이하에서도 입계 전위장벽이 존재한다는 것을 알 수 있었으며, 이는 Ihrig<sup>28)</sup>가 주장한 결과와 일치하였다.

이상의 실험결과를 요약하면, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 세라믹스에 부분 산화한 Ti분말의 첨가로 인해 높은 다공성을 갖는 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> PTCTR 세라믹스의 제조가 용이하며 저항 변화 크기가  $10^5$ 이상의 우수한 PTCTR 특성이 발현하는 것을 알았다. 그리고, 본 실험에서 제조한 다공성 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 세라믹스는 습도나 가스센서로의 응용도 가능할 것으로 판단된다. 다만, 실온 비저항이 다소 높은 값을 나타내었으나, 이는 페이스트 경화처리 조건과 도핑원소의 종류나 첨가량을 변화시키면 더욱 낮출 수 있을 것으로 판단되었다. 이 점에 대해서는 향후 검토할 예정이다.

#### 4. 결 론

부분 산화한 Ti분말을 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>계 소결체의 전기적 성질 및 미세조직을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 상대밀도와 결정입도는 부분 산화한 Ti분말의 첨가량과 더불어 감소하였다. 예를 들어, 부분 산화한 Ti분말을 첨가하지 않은 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 진공중 소결체의 상대밀도와 입도는 각각 93%와 5 μm이었고, 5 vol% 부분 산화한 Ti분말을 첨가한 경우는 각각 54%와 약 1.3 μm였다.

2) (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>내의 산소량은 부분 산화한 Ti분말의 첨가량에 따라 감소하였고, 공기중에서의 페이스트 경화처리

에 의해 증가하였다.

3) 5~7 vol%의 부분 산화한 Ti분말을 첨가한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 경우, 페이스트 경화처리 후 비저항의 변화 크기가  $10^5$ 이상인 우수한 PTCTR 특성이 발현되었다. 이는 임피던스 측정 결과로부터 입계 특성에 기인한 것임을 알았고, 입계에서의 산소흡착에 의해 PTCTR 특성이 발현된다고 하는 Heywang 모델로써 설명할 수 있었다. 5 vol%의 부분 산화한 Ti분말을 첨가한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 경우, 실온에서의 입계 전위장벽은 0.3 eV로, 부분 산화한 Ti분말을 첨가하지 않은 소결체의 0.04 eV와 비교하여 약 8배 크게 나타났다.

4) (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 실온 비저항에 미치는 페이스트 경화 처리온도의 영향을 조사한 결과, 550°C의 경화 처리온도에서 실온 비저항이 약  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 비교적 낮은 값을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 1999년 인하대학교 교내연구비지원으로 수행 되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Nagamoto, H. Kagotani and T. Okubo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2053 (1993).
2. H. Emoto and J. Hojo, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 555 (1992).
3. I.C. Ho, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 829 (1994).
4. I.C. Ho and H.L. Hsieh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2385 (1993).
5. H.F. Cheng, T.F. Lin and C.T. Hu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 827 (1993).
6. B.C. Lacourse and V.R.W. Amarakoon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3352 (1995).
7. N. Kurata and M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1605 (1993).
8. M. Kuwabara and T. Ide, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1401 (1987).
9. T. Kimura, S. Miyamoto and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 127 (1990).
10. K. Hayashi, T. Yamamoto and T. Sakuma, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1669 (1996).
11. H.M. Al-Allak, T.V. Parry, G.J. Russell and J. Woods, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1083 (1988).
12. T.F. Lin, C.T. Hu and I.N. Lin, *J. Mater. Sci.*, **25**, 3029 (1990).
13. I.C. Ho and S.L. Fu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 728 (1992).
14. W. Heywang, *Sol. State Elect.*, **3**, 51 (1961).
15. W. Heywang, *J. Mater. Sci.*, **6**, 1214 (1971).
16. G.H. Jonker, *Sol. State Elect.*, **7**, 895 (1964).
17. G.H. Jonker, *Mater. Res. Bull.*, **2**, 401 (1967).

18. J. Daniels, K.H. Hardtl and R. Wernicke, *Philips Tech. Rev.*, **38**, 73 (1978/9).
19. J.B. Macchesney and J.F. Potter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 81 (1965).
20. H. Igarashi, S. Hatawa and K. Okazaki, *J. Jpn. Appl. Phys.*, **20**, 135 (1981).
21. M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 639 (1981).
22. M. Kuwabara, *Sol. State Elect.*, **27**, 929 (1984).
23. T. Takahashi, Y. Nakano and N. Ichinose, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **98**, 879 (1990).
24. S.M. Su, L.Y. Zhang, H.T. Sun, and X. Yao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2154 (1994).
25. T. Saburi, M. Hori, M. Asano, H. Haneda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **98**, 510 (1990).
26. D. Hennings, *Elsevier Sci. Pub. B. V.*, **479** (1988).
27. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, *J. Appl. Phys.*, **50**, 4475 (1979).
28. H.B. Haanstra, H. Ihrig, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 288 (1980).