

## Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 MnO첨가가 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> 반도체 세라믹의 전기적 특성에 미치는 영향

문정호 · 김 건 · 김성호 · 김윤호

고려대학교 화학과  
한국과학기술연구원 재료연구부  
(2000년 7월 10일 접수)

### Influences of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MnO Addition on the Electrical Properties of Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> Semiconducting Ceramics

Jung-Ho Moon, Keon Kim, Seong-Ho Kim and Yoonho Kim

Research Division of Chemistry and Molecular Engineering,  
Department of Chemistry, Korea University, Seoul, 136-701, Korea  
Materials Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea  
(Received July 10, 2000)

#### 초 록

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 MnO 첨가에 따른 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> 반도체 세라믹의 미세구조와 전기적 특성은 유전특성, I(current)-V(voltage) 측정, 그리고 복소 임피던스 측정 등을 이용하여 고찰하였다. Nb 도핑량이 0.4 mol% 이하인 경우 Nb 도핑량에 따라 전도성과 입성장은 증가되었으나 그 이상의 도핑량에서는 Sr이나 Pb 공공의 생성으로 인하여 전도성이 감소되고 입성장도 억제되는 것을 관찰할 수 있었다. 0.4 mol% Nb-doped Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>에 0.01 mol% MnO를 첨가한 경우 비저항비( $\rho_{\max}/\rho_{\min}$ )가 10<sup>2</sup>에서 10<sup>4</sup>으로 크게 향상되었다. 그리고 전이 온도 주변에서 여러 개의 변곡점을 지나는 비옴성 거동이 발견되었다. 이와 같은 현상은 입계에 존재하는 Mn 이온이 부분적으로 편석되어 표면 전하의 보상 효과에 영향을 미치는 것이라고 사료된다.

#### ABSTRACT

The influences of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MnO addition on the microstructures and electrical properties of Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> semiconducting ceramics have been investigated by measuring dielectric properties, I-V characteristics, and complex impedances. It was observed that the conductivities and the grain sizes increased below the 0.4 mol% doped content of Nb, whereas the conductivities and the grain sizes decreased above 0.4 mol% due to the increasing vacancies of Pb or Sr. It was found that the resistivity jump ( $\rho_{\max}/\rho_{\min}$ ) increased from 10<sup>2</sup> to 10<sup>4</sup>. And the non-ohmic behavior was shown with several reflection points near Curic point. This phenomenon can be postulated in term of the compensation of surface charge with the separated formation of Mn ion.

**Key words :** Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, PTC

#### 1. 서 론

전이온도(transition temperature)이상에서 급격하게 저항이 변하는 PTC(positive temperature coefficient)특성은 1955년 Haayman에 의해 발견되었다.<sup>1)</sup> PTC 특성을 나타내는 물질 중에서 가장 대표적인 것은 BaTiO<sub>3</sub>이며 이러한 BaTiO<sub>3</sub> 물질에 다양한 도펀트를 첨가시킴으로써 특성을 개선시키는 연구가 활발하게 진행되어 왔다.<sup>2-5)</sup> 일반적으로 BaTiO<sub>3</sub>가 기본 물질인 PTC 소자는 용도에 따라 A 자리를 Sr이나 Pb 이온으로 치환하여 전이온도를 조정함으로써 원하는 온도에서 구동하게 할 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>6,7)</sup>

1990년대에 이르러 PbTiO<sub>3</sub>를 기본으로 하여 350°C 이상에서 PTC 특성이 나타나는 연구 결과가 보고되었다.<sup>8)</sup> PbTiO<sub>3</sub>의 경우 전이온도가 490°C 정도이므로 기존의 BaTiO<sub>3</sub>

계 PTC 소자에 비해서 고온에서 사용이 가능하다는 장점이 있었다. 최근에는 PbTiO<sub>3</sub>계 PTC 소자의 A 자리를 Sr 이온으로 치환하여 전이온도를 200°C 정도로 낮추며 동시에 전이온도 이상에서는 PTC 특성이, 전이온도 이하에서는 NTC 특성이 구현되는 소자가 개발되었다.<sup>9-12)</sup> 이러한 PTC-NTC 특성을 동시에 나타내는 소자의 경우 적용 범위가 넓을 뿐만 아니라 온도에 따른 저항의 변화치가 V형을 보이므로 여러 연구자들의 관심의 대상이었다. 또한 BaTiO<sub>3</sub>계의 경우 PTC 특성을 나타내는 입계(grain boundary)의 전기적 특성에 관하여 다양한 형태로 연구보고가 있었으나 (Pb,Sr)TiO<sub>3</sub>계의 경우 그에 관한 연구가 많지 않았다.

본 연구에서는 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>를 기본 조성으로 하고 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 PTC-NTC 특성을 고찰하고자 하였다. 현재까지는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편에 관한 연구 결과는 있었으나

대표적인 도펀트인 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 관한 연구는 거의 없었다.<sup>9-12)</sup> 또한 대표적인 PTC 특성 향상 물질인 MnO를 첨가시키며 이에 따른 전기적 특성 변화를 살펴보고자 하였다. 이러한 연구를 통하여 기존 BaTiO<sub>3</sub>계 PTC 특성에 관한 연구 결과와 비교하여 (Pb,Sr)TiO<sub>3</sub>계의 PTC-NTC 특성을 이해하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편 준비

본 연구에서 시편의 제조는 전형적인 고상 합성법을 사용하였다. 출발 원료로는 SrCO<sub>3</sub>, PbO, TiO<sub>2</sub> 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (>99.9%, High Purity Chem. Co.) 분말을 사용하여 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>+ $\chi$  mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\chi=0, 0.2, 0.4, 0.6,$  and  $0.8$ )의 조성으로 칭량하였다. 혼합 및 분쇄는 폴리에틸렌 용기에서 지르코니아 볼과 증류수를 사용하여 12시간 동안 볼밀링하였다. 밀링이 끝난 슬러리는 120°C에서 충분히 건조한 후 1100°C에서 2시간 동안 하소하였다. MnO의 첨가에 따른 전기적 특성 변화를 살펴보기 위한 실험은 위와 같이 하소가 끝난 분말 중 0.4 mol%의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 시료를 택하여 조성식이 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>+0.4 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ $\chi$  mol% MnO ( $\chi=0, 0.01,$  and  $0.03$ )이 되도록 MnO를 첨가시켜 4시간 동안 볼밀링하여 시료를 준비하였다. 하소가 끝난 분말은 성형의 용이성을 위하여 결합제로 PVA (poly vinyl alcohol)를 2 wt%의 함량으로 녹인 수용액을 첨가하였다. 결합제를 첨가한 후 60 mesh로 granulation하였으며 성형은 100 MPa의 압력 하에서 일축 가압하여 직경 10 mm, 높이가 1.6 mm인 디스크 형태로 제조하였다. 성형을 위하여 첨가한 PVA는 500°C에서 1시간 유지하여 충분히 제거한 후 공기 중에서 1150~1250°C에서 1시간 동안 유지하며 소결하였다. 이때 승온 속도는 시간당 300°C이었으며 하강 온도는 시간당 150°C로 고정하여 진행하였다.

### 2.2. 측정

디스크 형태의 소결체는 전기적 특성을 측정하기 위하여 시편의 양면에 음성 접촉을 형성시키도록 In-Ga 전극을 형성하였다. 시편의 비저항 및 I-V 특성은 high voltage source measurement unit (237, Keithley, USA)와 digital multimeter (197, Keithley, USA)로 구성된 시스템을 사용하여 실온에서 550°C까지 측정하였다. 시편의 유전특성 및 복소 임피던스에 관한 측정은 impedance/grain-phase analyzer (4194A, Hewlett-Packard, USA)를 사용하여 1 kHz, 1 Vrms 인 조건하에서 측정하였다. 소결 시편의 미세구조는 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 미세구조 관찰용 시편은 연마지와 0.05  $\mu$ m인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 경면 연마하였으며, 연마가 끝난 시료는 1100°C에서 30분 동안 thermal etching하여 입계를 노출시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Nb 도핑량에 따른 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>의 전기적 특성 변화

본 연구에서는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가에 따른 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>의 전기적 특성 및 유전특성 변화를 살펴보고자 하였다. Fig. 1은 Nb 도핑량을 0에서 0.8 mol%까지 다르게 변화시키며 첨가하였을 때 온도에 따른 시편 비저항의 변화를 나타낸 것이다. Nb 도핑량이 0.4 mol%일 때 상온 비저항이 10<sup>2</sup>  $\Omega \cdot$ cm이고 비저항비( $\rho_{\max}/\rho_{\min}$ )가 10<sup>2</sup>인 PTC 특성을 관찰할 수 있었으며 온도에 따른 비저항의 변화가 V형을 보이는 것이 관찰되었다. Nb 도핑량이 0.2와 0.6 mol%인 경우는 상대적으로 전이온도에서의 비저항 변화치가 작아 완벽한 V형 특성을 얻을 수 없었으며 Nb이 전혀 첨가되지 않거나 도핑량이 0.8 mol%인 경우 온도에 관계없이 직선에 가까운 변화치를 보이고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 Nb 도핑량에 따른 미세구조 변화를 관찰한 결과이다. Nb 도핑량이 0.4 mol%인 경우에 상대적으로 가장 큰 입성장이 관찰되었으며 Nb 도핑량이 0.6 mol% 이상에서는 입자 크기가 크게 감소되는 것을 알 수 있다. BaTiO<sub>3</sub>의 PTC 특성을 연구한 Wernicke 등의 연구 결과에 의하면 입경이 2  $\mu$ m 이하인 경우 Ba 공공의 불균일한 확산에 의하여 고저항층이 형성되고 PTC 특성이 크게 감소한다고 하였다.<sup>13)</sup> 그러나 본 연구결과에서 알 수 있듯이 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>에서는 입경이 크게 증가하였음에 불구하고 PTC 특성이 사라지는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>의 입자 크기와 PTC 특성을 고찰하기 위하여 소결 온도를 1150°C에서 1250°C까지 변화시키며 미세구조와 PTC 특성을 조사하였다. Fig. 3은 0.4 mol%의 Nb이 도핑된 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>의 소결온도에 따른 미세구조를 관찰한 것이

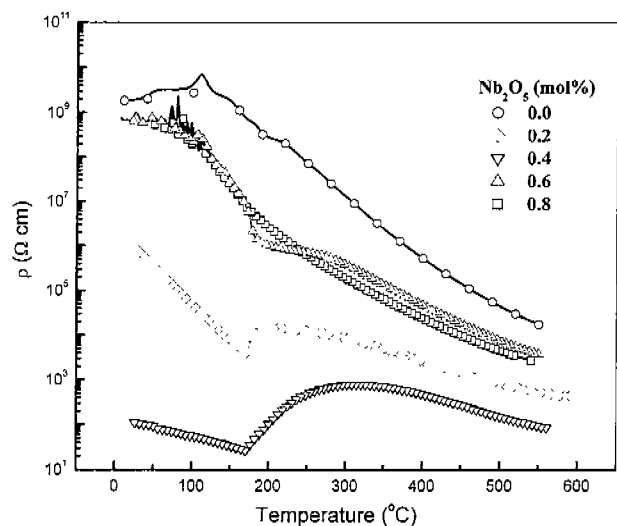


Fig. 1.  $\rho$ -T characteristics of Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1250°C for 1 h with different Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content.

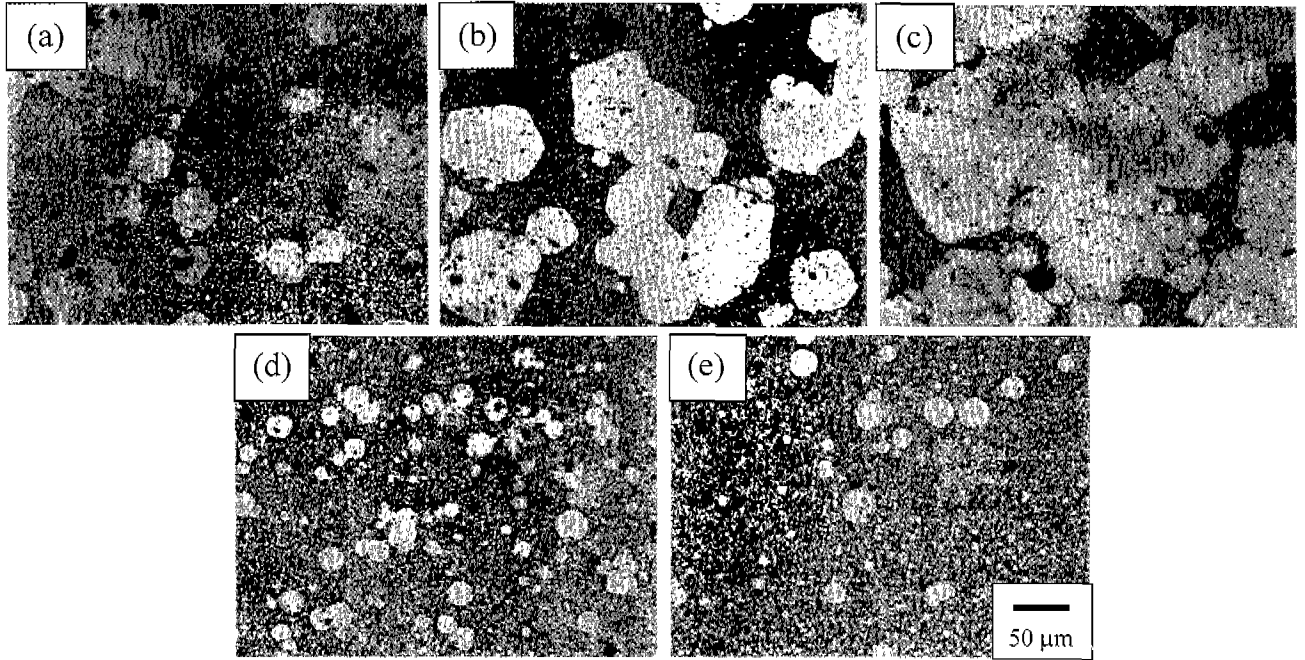


Fig. 2. SEM micrographs of  $\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  sintered at  $1250^\circ\text{C}$  ceramics for 1 h with different  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  content: (a) 0.0, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.6 and (e) 0.8 mol%.

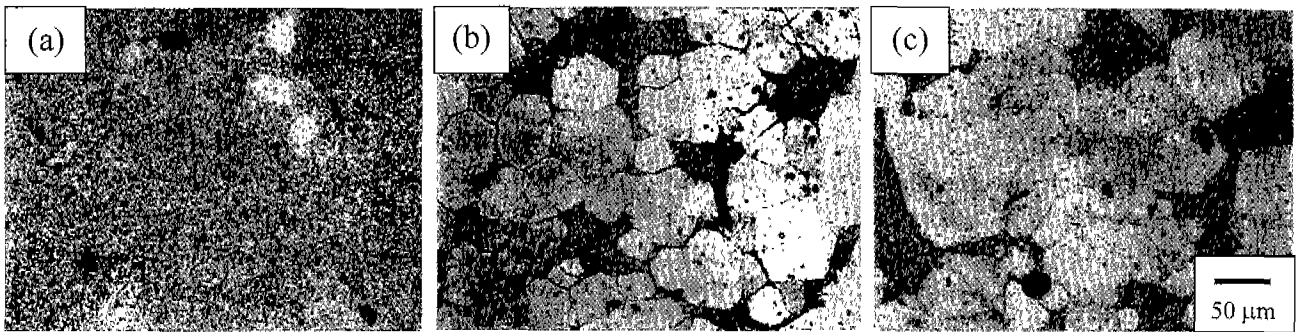


Fig. 3. SEM micrographs of 0.4 mol% Nb-doped  $\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  ceramics sintered at (a)  $1150^\circ\text{C}$ , (b)  $1200^\circ\text{C}$  and (c)  $1250^\circ\text{C}$  for 1 h.

다.  $1150^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서는 입자크기가  $1\ \mu\text{m}$  이하였으며 그 이상의 소결온도에서는 작은 입자와 큰입자가 혼재되어 있는 것이 관찰되었고 이 온도에서 PTC 특성이 나타났다(Fig. 4). 위와 같은 결과에서 단순히 입자 크기와 PTC 특성을 비교하는 것에는 한계가 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 Nb 도핑량에 따른 유전특성의 온도 의존성을 관찰한 결과이다. Nb 도핑량에 관계없이 전이온도의 변화는 나타나지 않았으나 Nb이 0.4 mol% 도핑된 경우 정확한 전이온도의 구분 없이 넓은 영역에 걸쳐 유전율이 변하는 것이 관측되었다. 이는 Nb의 도핑량이 0.4 mol%일 때 상대적으로 전도성이 가장 큰 것과 관련이 깊은 것으로 예측되었다. Fig. 6의 유전 손실을 관찰한 결과에서 확인할 수 있듯이 0.4 mol%의 Nb이 도핑된 경우  $10^6$  이상의 큰 유전 손실이 관찰되었으며 상온 비저항의 결과(Fig. 1)에서도 Nb

가 0.4 mol% 도핑된 경우 가장 낮은 비저항을 얻는 것을 확인할 수 있었다. 위와 같은 결과를 모두 종합하면 Nb의 도핑량이 0.4 mol%인 경우  $\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 의 전도성이 상대적으로 가장 높으며 이에 따라 PTC 특성도 향상된다고 사료된다.

Nb의 도핑에 따른  $\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  전도성의 변화를 설명하기 위하여 기존에 연구가 활발하게 진행되었던  $\text{BaTiO}_3$ 나  $\text{SrTiO}_3$ 의 연구결과를 참고하고자 하였다.<sup>14,15</sup> 이전의 연구 보고에 따르면 Nb의 도핑량이 낮은 경우  $\text{Ti}^{4+}$ 에서  $\text{Ti}^{3+}$ 의 전이가 Nb 도핑에 따른 잉여 전자를 보상하고 시편 전체의 전도성을 주도하는 것으로 알려져 있으며 이를  $\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 의 경우에 적용하면 전체적인 화학식은  $(\text{Pb}^{2+}, \text{Sr}^{2+})\text{Nb}_x^{5+}\text{Ti}_{1-x}^{3+}\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ 와 같다(electronic compensation). Nb의 도핑량이 상대적으로 증가하는 경우 이러한 Nb 도핑에 따른 전자 보상은 A 자리의 이온공공의 생성에 의한 전자 보상

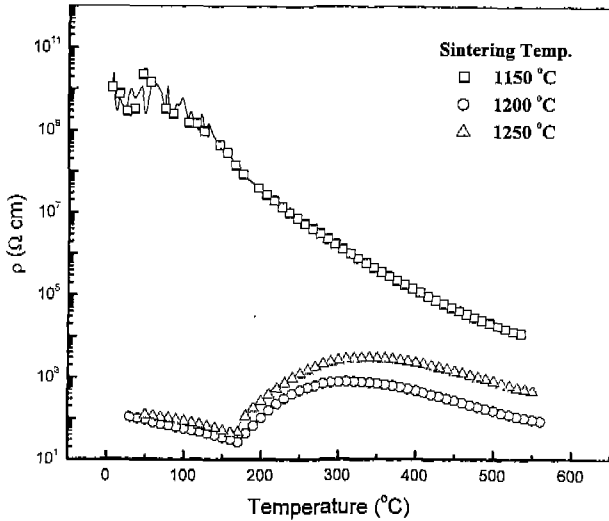


Fig. 4. ρ-T characteristics of the 0.4 mol% Nb-doped Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics sintered at various temperatures.

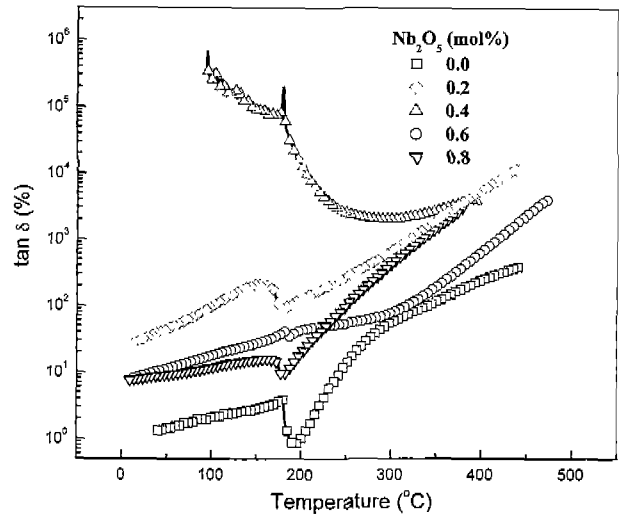


Fig. 6. Temperature dependences of dielectric loss for Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1250 °C for 1 h with different Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content.

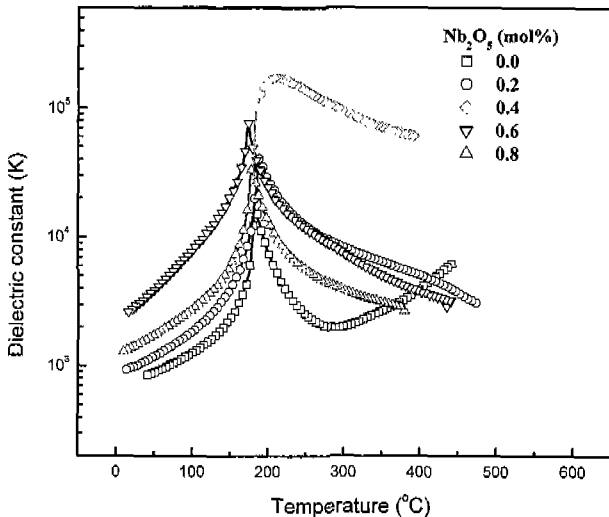
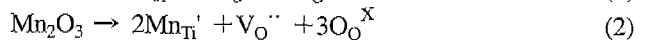
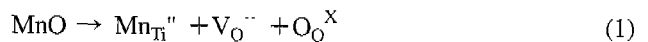


Fig. 5. Temperature dependences of dielectric constants for Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1250 °C for 1 h with different Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content.

이 주효하며 전도성이 감소하게 된다. 이때 전체적인 화학식은  $Pb_{1-x/2}^{2+}, Sr_{1-x/2}^{2+} (VPb^{4+}, VSr^{4+}) Nb_x^{5+} Ti_{1-x}^{4+} O_3^{2-}$ 로 표현될 수 있다(vacancy compensation).<sup>16)</sup> 이러한 Nb 도핑량에 따른 전도도의 차이는 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>계의 PTC 특성에 영향을 주는 것으로 생각되어진다. 즉, Nb의 도핑량이 0.4 mol% 이하인 경우 Nb 도핑에 따라 전도성은 차츰 향상되고 그 이상의 도핑량에서는 Pb 공공이나 Sr 공공 생성으로 인하여 전도성이 감소되고 입성장도 억제된다. 위와 같은 결과에서 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>의 PTC 특성은 BaTiO<sub>3</sub>의 특성과 상당히 유사한 것을 알 수 있었으나 미세구조 관찰 결과에서 확인할 수 있듯이 완전하게 일치하지 않는 것으로 생각된다.

### 3.2. MnO 첨가에 따른 전기적 특성 변화

본 연구에서는 기존의 Nb이 도핑된 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> 시편에 MnO를 첨가하여 그에 따른 전기적 특성 변화를 살펴보고자 하였다. Mn의 경우 PTC 특성을 나타내는 BaTiO<sub>3</sub>에 첨가되어 입계의 전위장벽을 높이는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성에 대하여 Heywang 등은 Mn이 첨가된 경우 Mn이 입계에 편석되어 억셉터 역할을 하고 첨가량이 증가되면 입계에서 이러한 억셉터 농도를 증가시킨다고 보고하였다.<sup>5)</sup> 또한, Heywang 등의 연구 보고와는 다르게 Mn의 첨가는 Mn이 시편 전체에서 억셉터 역할을 수행함으로써 전하농도를 낮게 하여 PTC 특성을 향상시킨다는 연구 결과도 있었다.<sup>17)</sup> 최근에는 이러한 두 가지 연구 결과를 바탕으로 입계의 억셉터 농도를 유추한 Illingsworth 등은 Heywang의 주장대로 Mn은 입계에 편석되어 입내의 전도도에는 영향을 미치지 않으며 입계의 억셉터 농도만을 높인다고 하였다.<sup>18)</sup> 그러나 현재까지의 연구 결과로 Mn의 정확한 역할을 규명하기에는 부족함이 있었다. 특히 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>에 첨가된 경우 입계의 전기적 특성에 미치는 영향에 대해서는 연구가 거의 없는 형편이다. Nb이 도핑된 Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>에 MnO가 첨가된 경우 다음과 같은 반응식으로 정리가 가능하다. Mn 이온의 경우 대표적인 전이 금속이며 온도에 따라 원자가는 다양하게 변하는 것으로 알려져 있다.<sup>14,15)</sup>



Mn 이온은 온도에 따라 원자가가 2가에서 3가로 다양하게 전이하며 MnO를 첨가시킨 경우에도 정확한 원자가를 알 수 없다. 원자가가 2나 3인 경우 위와 같이 Mn 이온이

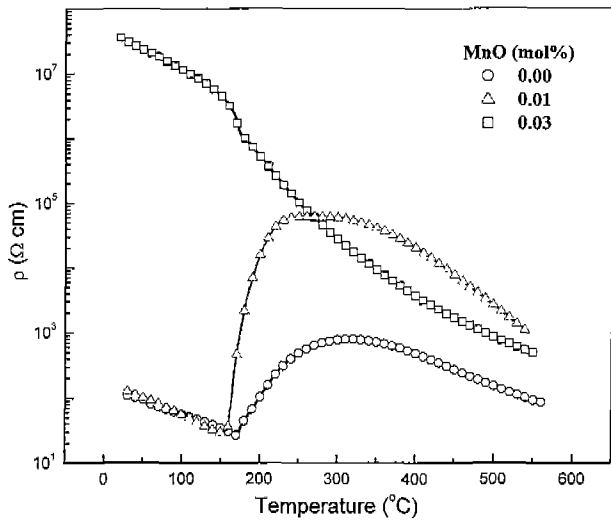


Fig. 7.  $\rho$ -T characteristics of the 0.4 mol% Nb-doped  $\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  ceramics sintered at  $1250^\circ\text{C}$  for 1 h with different MnO content.

Ti 자리를 치환하는 것으로 알려져 있으며 이에 따라  $\text{Mn}_{\text{Ti}}$ 나  $\text{Mn}_{\text{Ti}}$ ' 등의 결함이 생성된다. 이러한 억셉터 역할을 하는 결함의 생성은 전자를 포획하며 이러한 포획 자리는 입계 및 입내의 전기적 특성을 변화시킨다고 알려져 있다. 이와 같이 많은 연구 보고에서  $\text{BaTiO}_3$  반도체 세라믹에 Mn 이온을 첨가시켰을 경우, PTC 특성이 크게 향상되어진다고 보고되어 왔다.<sup>19,20)</sup>

본 연구 결과에서도 Fig. 7에서와 같이 MnO를 0.01 mol% 첨가시켰을 경우, 상온 비저항은  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 이고 비저항비가  $10^4$ 으로 크게 향상되는 것이 관찰되었으며 0.03 mol%의 MnO가 첨가된 경우 PTC 특성이 사라지는 것을 알 수 있었다. Fig. 8은 0.4 mol%의 Nb이 도핑된  $\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  반도체 세라믹에 MnO가 첨가된 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. MnO가 첨가되지 않았을 경우에는 입자가 불균일하게 과다 성장하였으나 MnO를 0.01 mol% 첨가시켰을 경우 입자가 비교적 균일하게 성장하였음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 MnO의 첨가에 따라 액상이 형성된 것과 관련이 깊은 것으로 사료되어진다.<sup>21)</sup> 이러한 Mn의 첨가에 따른  $\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 의 PTC 특성 향상을 고찰하기 위하여 복소 임피던스 분광법을 이용하여 입계와 입내의 저항을 분리하여 관찰하고자 하였다. Fig. 9는 MnO가 첨가되지 않은 시편과 0.01 mol% 첨가된 시편의 복소 임피던스 스펙트럼을 보인 것이다. 전이 온도 근처와 이하에서는 시편자체의 저항이 낮아 복소 임피던스 스펙트럼을 정확하게 관찰하는 것이 불가능하였으나 전이온도 이상에서는 복소 임피던스 스펙트럼은 입계와 입내를 나타내는 두 개의 성분으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 10은 온도 변화에 따른 입계와 입내의 저항을 분리하여 살펴본 결과이다. MnO가 첨가된 시편의 입계와 입내

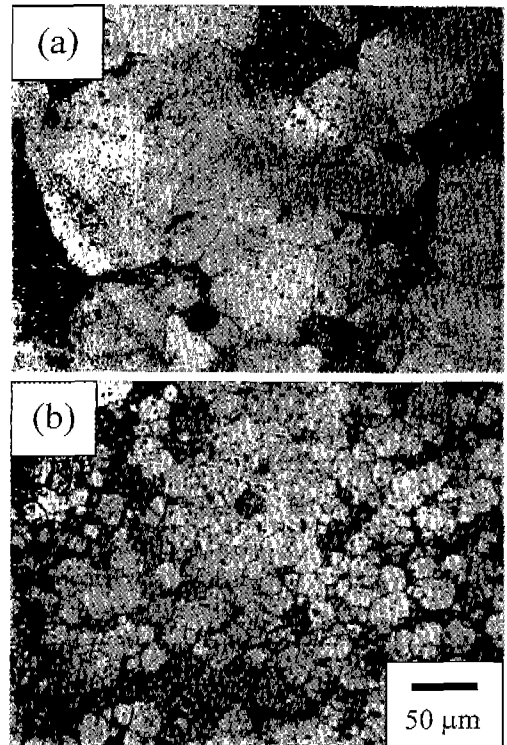


Fig. 8. SEM micrographs of 0.4 mol% Nb-doped  $\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  sintered at  $1250^\circ\text{C}$  for 1 h with different MnO content: (a) 0.0 and (b) 0.01 mol%.

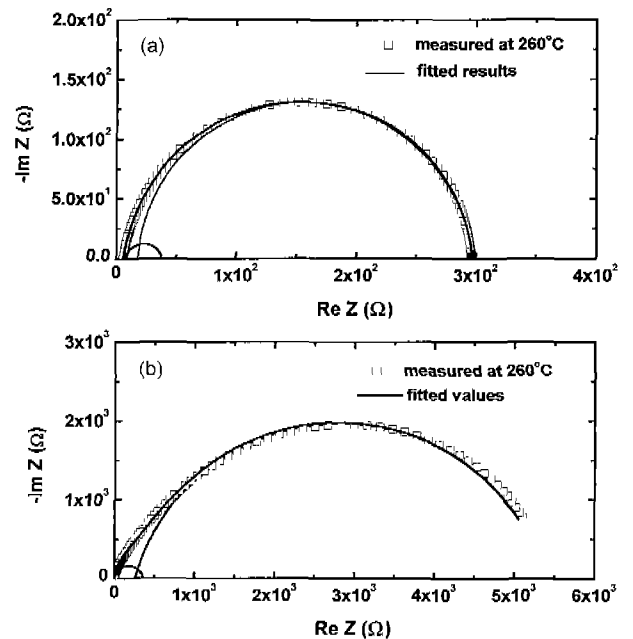


Fig. 9. Complex impedance planes of 0.4 mol% Nb-doped  $\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  measured at  $260^\circ\text{C}$ : (a) without MnO and (b) with 0.01 mol% MnO.

저항이 모두 Mn이 첨가시키지 않은 시편보다 모두 높았다. 특히 MnO가 첨가된 입계의 저항은 첨가되지 않은 시편에

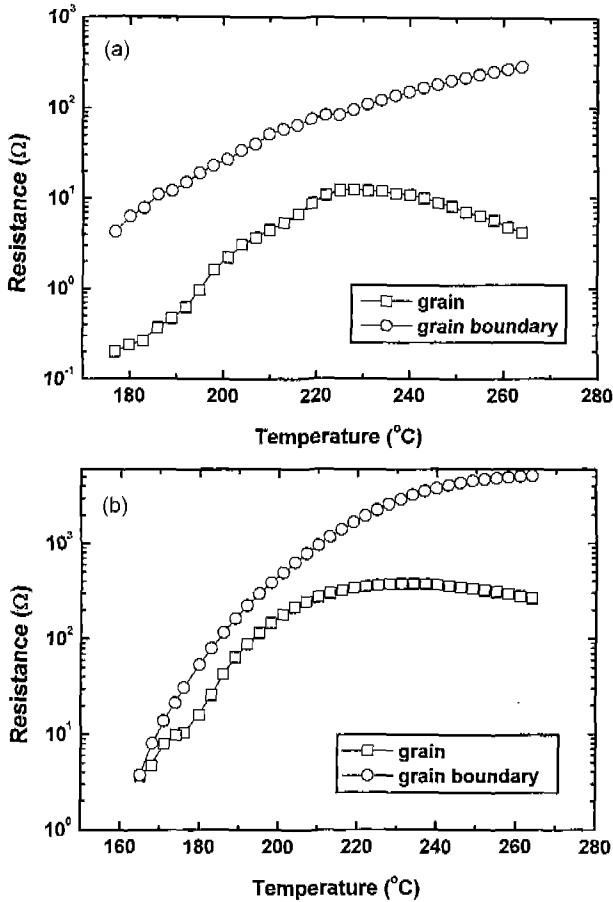


Fig. 10. Temperature dependence of grain and grain boundary resistances of 0.4 mol% Nb-doped Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1250°C for 1 h: (a) without MnO and (b) with 0.01 mol% MnO.

비하여 10<sup>2</sup> 정도 높은 값을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구 결과에서 상당히 흥미로운 점은 Heywang이 주장한 결과와는 다르게 전이온도 근처에서 입계 및 입내의 저항이 모두 변하는 것이 관찰되었다는 점이다. Heywang의 모델에 따르면 PTC 특성은 입계의 저항 변화에 의해 나타나는 것이나 복소 임피던스 결과에서 알 수 있듯이 입내 저항의 변화도 나타나고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 이와 같은 Heywang 모델에 관한 검증은 다른 연구자에 의해서도 제기 되었으나 현재까지 정확한 대안은 제시되지 않은 형편이다. 본 연구에서도 임피던스의 결과만으로는 정확한 메커니즘을 규명하는데 어려움이 있으므로 이에 관한 연구가 계속되어야 한다고 생각된다.

Fig. 11는 이러한 특성을 고찰하기 위하여 온도에 따른 I-V 특성을 관찰한 것이다. MnO가 첨가되지 않은 시편의 경우 전이 온도 이상에서는 비음성 거동을 관찰할 수 있었으나 전이 온도 이하에서는 음성 거동을 보이고 있었다. 이와 같은 현상은 Heywang과 Jonker의 이론으로 충분히 설명이 가능한 것이었다.<sup>3,5)</sup> 그들의 이론에 따르면, 입방정에서 정

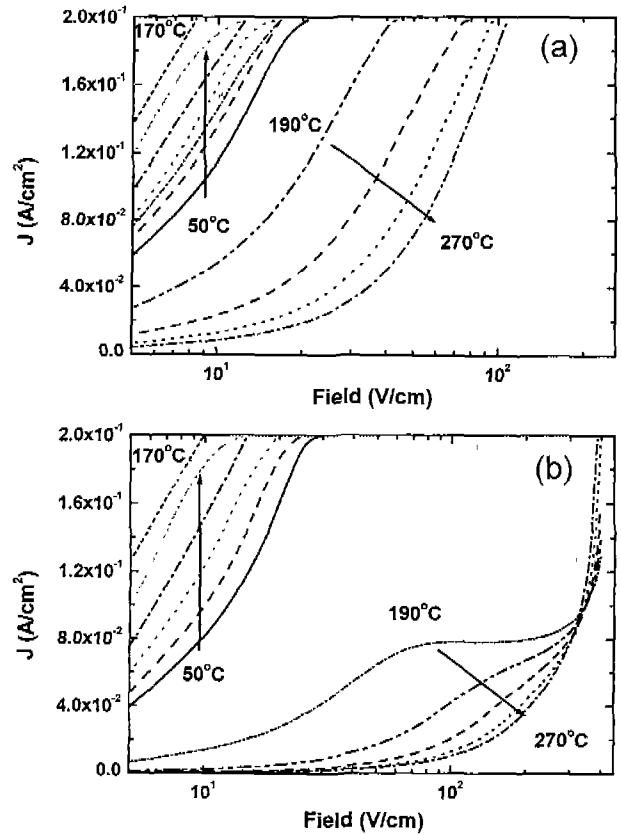


Fig. 11. I-V characteristics of grain and grain boundary resistances of 0.4 mol% Nb-doped Pb<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1250°C for 1 h: (a) without MnO and (b) with 0.01 mol% MnO.

방정으로 전이되는 온도 이상에서는 입계 부근에서 자발 분극되어 있던 도메인 영역이 전이온도에 이르러 도펀트 첨가에 의해 생성된 표면 전하의 보상 효과에 의해 부분적으로 각각 +와 -로 하전됨으로써 낮은 저항 특성을 나타낸다는 것이다. 그러나 MnO가 첨가된 시편의 경우 이와는 다르게 전이 온도 주변에서 여러 개의 변곡점을 지나는 비음성 거동이 발견되었다(Fig 11(b)). 이와 같은 현상은 보고가 된 바가 없는 결과이다. 현재까지의 연구 결과로 설명할 수 있는 것으로는 입계에 존재하는 Mn 이온이 부분적으로 편석되어 표면 전하의 보상 효과에 영향을 미치는 것이라고 사료된다. Mn 이온이 입계 영역에 편석되어 있다는 가정을 한다면 Mn 이온의 Ti 자리 치환에 의한 결함 생성이나 결함의 양이 변하면서 입계영역에 자발 분극된 도메인들의 정렬에 영향을 미치게 될 것이다. 이러한 도메인들의 배열을 방해함과 동시에 부분적으로 불균일한 표면전하가 존재한다면 인가전압에 따라 흐르는 전류의 양도 일정하게 흐르지 못하는 방해 요소로 작용될 것이라 사료된다. 이와 같이 본 연구의 결과는 Jonker의 이론을 증명하는 동시에 Mn의 역할에 관한 새로운 결과라고 생각되어 지므로 이에 관한 자세한 연구는 현재 진행 중에 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는  $Nb_2O_5$ 와  $MnO$  첨가에 따른  $Pb_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 의 전기적 특성을 조사한바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Nb 도핑량이 0.4 mol% 이하인 경우 Nb 도핑에 따라 입성장과 전도성은 차츰 향상되고 그 이상의 도핑량에서는 Sr이나 Pb 공공의 생성으로 인하여 전도성이 감소되고 입성장도 억제되었다. 이는  $BaTiO_3$  반도체 세라믹의 전기적 특성과 상당히 유사한 결과이다.

2. Nb이 도핑된  $Pb_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  시편에  $MnO$ 를 첨가한 경우 비저항비가  $10^2$ 에서  $10^4$ 으로 크게 향상되었으며 입자가 균일하게 성장하였다. 복소 임피던스 결과에서 알 수 있듯이 첨가된 Mn이 입계 뿐만 아니라 입내에도 편석되어 시편 전체에서 억셉터 역할을 수행함으로써 전하농도를 낮게 하여 PTC 특성을 향상시킨다고 생각된다.

3.  $MnO$  첨가된 시편의 경우 전이 온도 주변에서 여러 개의 변곡점을 지니는 비음성 거동이 발견되었다. 이런 현상은 보고된 적 없는 것으로 입계에 존재하는 Mn 이온이 부분적으로 편석되어 표면 전하의 보상 효과에 영향을 미치는 것이라고 사료된다. 이는 Mn의 역할에 관한 새로운 결과라고 생각되어지며 이에 관한 자세한 연구는 현재 진행중이다.

## REFERENCES

1. P. W. Haayman, R. W. Dam and H. A. Klasens, "Method of Preparation of Semiconducting Materials," Ger. Pat. No. 929, 350, June 23, 1955; Neth. Pat. No. 84, 015, Feb, 15, 1957.
2. O. Saburi, "Properties Semiconductive Barium Titanates," *J. Phys. Soc. Japan.*, **14**(9), 1159-1174 (1959).
3. G. H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," *Solid State Electron.*, **7**, 895-903 (1964).
4. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(10), 484-490 (1964).
5. W. Heywang, "Semiconducting Barium Titanate," *J. Mater. Sci.*, **6**, 1214-1226 (1971).
6. O. Saburi, "Semiconducting Bodies in the family of Barium Titanates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2), 54-63 (1961).
7. M. Kuwabara, K. Nakao and K. Okazaki, "Instability of the Characteristics of the Positive Temperature Coefficient of Resistivity in High-Curie-Point Barium-Lead Titanate Ceramics and Their Grain Structures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(2), C-110-C-112 (1988).
8. M. Kuwabara, "Lead Titanate Ceramics with Positive Temperature Coefficients of Resistivity," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5), 1438-1439 (1990).
9. C. Lee, I. N. Lin and C. T. Hu, "Evolution of Microstructure and V-shaped Positive Temperature Coefficient of Resistivity of  $(Pb_{0.6}Sr_{0.4})TiO_3$  Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(5), 1340-44 (1994).
10. D. J. Wang, Z. L. Gui and L. T. Li, "Preparation and Electrical Properties of Semiconducting Strontium-lead Titanate PTC Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **8**, 271-276 (1997).
11. D. J. Wang, J. Qiu, Y. C. Guo, Z. L. Gui and L. T. Li, "Grain Boundary Effects in NTC-PTC Composite Thermistor Materials," *J. Mater. Res.*, **14**(1), 120-123 (1999).
12. K. Hayashi, T. Yamamoto and T. Sakuma, "Grain Boundary Potential Barrier in Barium Titanate PTC Ceramics," *Key Eng. Mater.*, **157-158**, 199-206 (1999).
13. R. Wernicke, "The Influence of Kinetic Processes on the Electrical Conductivity of Donor-Doped  $BaTiO_3$  Ceramics," *Phys. Status Solidi A*, **47**, 139-144 (1978).
14. F. Battlo, E. Duverger, J.-C. Jules, J.-C. Niepce, B. Jannot and M. Maglione, "Dielectric and E.P.R. Study of Mn-Doped Barium Titanate," *Ferroelectrics*, **109**, 113-118 (1990).
15. V. Ravikumar, R. P. Rodrigues and V. P. Dravid, "An Investigation of Acceptor-doped Grain Boundary Boundaries in  $SrTiO_3$ ," *J. Appl. D: Appl. Phys.*, **29**, 1799-1806 (1966).
16. S. G. Cho and P. F. Johnson, "Evolution of the Microstructure of Undoped and Nb-Doped  $SrTiO_3$ ," *J. Mater. Sci.*, **29**, 4866-4874 (1994).
17. J. Daniels and R. Wernicke, "Defect Chemistry and Electrical Conductivity of Doped Barium Titanate Ceramics: Part V. New Aspects of An Improved PTC Model," *Philips Res. Rep.*, **31**(6), 544-559 (1976).
18. 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).
19. T. R. N. Kutty and P. Murugaraj, "EPR Study on the Role of Mn in Enhancing PTC of  $BaTiO_3$ ," *Mat. Letters*, **3**(5.6), 195-199 (1985).
20. H. M. Al-Allak, A. W. Brinkman, G. J. Russell and J. Woods, "The Effect of Mn on the Positive Temperature Coefficient of Resistance Characteristics of Donor Doped  $BaTiO_3$  Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **63**(9), 4530-4535 (1988).
21. K. Noi, I. Ueno, Y. Ogoshi, K. Shiraishi, K. Kobayashi and Y. Wakahata, "Multilayer Chip Varistor," *Nat. Tech. Rep.*, **39**(2), 155-162 (1993).