

## 다공성 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 흡착산소와 전기적 성질

김준규<sup>†</sup> · 조원승\* · 유연철\* · 박경순\*\*

<sup>†</sup>인하대학교 소재연구소

\*인하대학교 재료공학부

\*\*세종대학교 신소재공학과

### Adsorbed Oxygen and Electrical Properties of Porous BaTiO<sub>3</sub>-based Ceramics

Jun-Gyu Kim<sup>†</sup>, Won-Seung Cho\*, Yeon-Chul Yoo\* and Kyeongsoon Park\*\*

<sup>†</sup>Institute of Advanced Materials, Inha University, Incheon 402-751

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

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

(2001년 6월 18일 받음, 2001년 10월 8일 최종수정본 받음)

**Abstract** Electrical properties of porous BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics were investigated from the viewpoint of adsorbed oxygen. Namely, the effects of heat-treatment temperature (450–600°C) and measuring atmosphere (oxygen and nitrogen) on the PTCR characteristics of the porous BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics were investigated. It was found that the PTCR characteristics of the porous BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics was developed at ≥550°C, and the magnitude of the PTCR characteristics increased with increasing heat-treatment temperature. It was also found that the magnitude of the PTCR characteristics in the porous BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics increased in oxygen atmosphere, whereas decreased in nitrogen atmosphere during heating and cooling.

**Key words**: Porous BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics, PTCR, adsorbed oxygen, heat-treatment, measuring atmosphere

### 1. 서 론

La 또는 Sb 등의 원소를 미량 첨가하여 공기중에서 소결하면 절연성 BaTiO<sub>3</sub>는 반도체가 된다.<sup>1~7)</sup> 이러한 BaTiO<sub>3</sub> 반도체는 Curie 온도 이상에서 비저항이 급격히 증가하는 PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 특성을 가지고 있다.<sup>8~13)</sup> 이 현상이 발견된 후 PTCR 서미스터의 광범위한 공학적인 응용에 따라 많은 연구자에 의해 PTCR 특성 발전의 해명에 관한 연구가 행해져 왔다.<sup>14~23)</sup> 그 중에서도 PTCR 특성이 환원성 분위기에 의해 PTCR 특성이 현저하게 감소하며 재산화에 의해 회복되는 점<sup>20)</sup> 등을 고려하면 입계에서의 산소흡착이 PTCR 특성 발전의 지배적 요인으로 생각된다.<sup>14~17)</sup> 또한, Kuwabara 등에 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.<sup>21, 22)</sup>

이상으로부터, 입계면에 흡착한 산소에 의해 PTCR 특성이 발전한다고 생각하며, 다공질체가 치밀체에 비해 보다 좋은 PTCR 특성을 나타낸다고 생각된다. 보고된 다공성 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 제조법을 살펴보면, BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O의 열분해에 의한 방법<sup>21)</sup>과 PVB 등과 같은 결합

제<sup>24)</sup> 또는 흑연(graphite)을 첨가하는 방법<sup>25)</sup> 등이 보고되었으나, 기공률은 30% 이내였다. 한편, 본 연구자들의 연구 결과에 의하면, BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스에 부분 산화한 Ti 분말을 첨가하여 진공중 소결한 경우에 치밀화가 거의 일어나지 않고 40% 이상의 높은 기공률을 갖는 다공성 세라믹스의 제조가 가능하였다.<sup>26)</sup>

따라서, 본 연구에서는 부분 산화한 Ti 분말을 5 vol% 첨가하여 제조한 다공성 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 전기적 성질에 미치는 열처리 온도 및 측정분위기(산소, 질소)의 영향을 조사하여, 흡착산소와 PTCR 특성과의 관계를 고찰했다.

### 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>0.98</sub>Sr<sub>0.02</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 Ti 분말을 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 5 vol% TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가시켜 30분 동안 마노에서 혼합하여 혼합분말을 제조하였다. 혼합분말

† E-mail: jgkim@munhak.inha.ac.kr

을 100 MPa의 압력하에서 성형하여 상대밀도가 약 54%인 성형체 (15×12×6 mm<sup>3</sup>)를 제조하였다. 소결조건은 1350℃의 온도에서 1 h 소결하였다. 소결시의 승온속도는 0.17℃/s, 냉각속도는 800℃까지는 1.3℃/s, 800℃ 이하에서는 로냉하였다.

제조한 소결체 (두께: 6 mm)의 양면을 0.2 mm씩 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℃에 공기중에서 5분간 가열하였다. 입계에서의 산소 흡착 또는 산소 탈리가 PTCR특성에 미치는 영향을 조사하기 위해, 진공중 소결체를 450℃~600℃에서 공기중 5분간 가열한 후, Ga-40 wt% In 페이스트를 사용하여 온도에 따른 저항변화를 측정하였다. 또한, 전극형성된 시료를 산소 및 질소중에 0.08℃/s속도로 각각 승온 및 냉각하면서 온도 (25℃~400℃)에 따른 저항변화를 측정하였다. 전기저항의 측정은 Digital Multimeter (측정범위는 10<sup>-4</sup>~10<sup>8</sup>Ω)를 이용하였고, 시료의 단면적과 길이로부터 비저항 (ρ)을 계산하였다.

소결체의 입도 (particle size)는 SEM사진을 이용한 선분석 (linear intersection method)을 이용하여, 기공률, 기공크기와 기공분포는 Porosimeter를 이용하여 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-V특성 (10 kHz)을 조사하여 입내의 주개 (donor) 농도와 입계 전위장벽을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 5 vol% TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가하여 제조한 다공성 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체 표면의 SEM사진을 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이, 소결체의 입도는 약 1.3μm이고 많은 기공이 존재하며 이상립 성장이 보이지 않은 비교적 균질한 미세 결정립으로 구성된 조직을 나타내었다. TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말의 첨가에 의한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 미립화는 입계에서의 TiO<sub>2</sub>(Ti) 존재에 의하여 입계이동의 구동력이 감소하였기 때문으로 생각된다. 한편, 높은 기공률과 입자의 미세화는 우수한 PTCR특성을 발현하기 위한 필요한 조건이다.<sup>21)</sup> 따라서, 다공성 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 기공크기 분포곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 시료의 기공률은 41%, 평균 기공의 크기는 0.26 μm이고 기공크기 분포는 대체로 좁게 나타났다. Fig. 1과 Fig. 2의 결과로부터 TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가한 소결체는 높은 다공률과 미세한 결정립으로 인해 저온의 열처리온도에서도 산소의 확산이 용이하여 PTCR특성 발현에 영향을 미칠 것이라고 생각된다.

Fig. 3는 공기중의 여러온도에서 열처리한 다공성 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체에 대하여 온도에 따른 비저항의 변화를 측정한 결과를 나타낸다. 진공중 소결체의 실온저항은 약 2.0 Ω·cm였고, 열처리온도의 증가에 따라 실온저항은 증가하



Fig. 1. SEM micrograph of the fractured (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> surface.

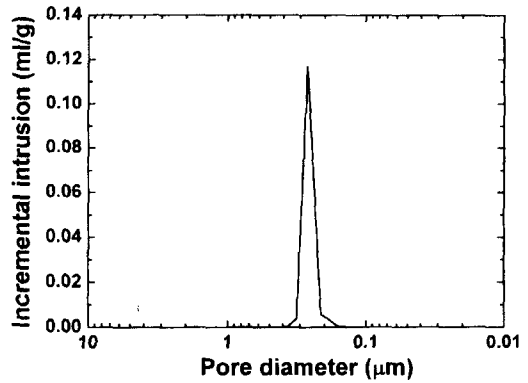


Fig. 2. Pore size distribution of the porous (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics.

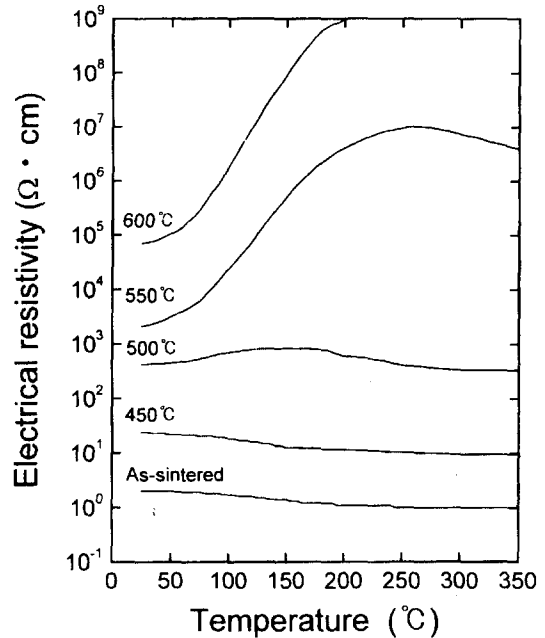


Fig. 3. Electrical resistivity of the samples heat-treated at various temperatures (450~600℃) in air.

였다. PTCR특성은 열처리온도가 500℃ 이하인 경우는 거의 발현하지 않았지만, 550℃ 이상에서는 잘 발현하였다. 또한, PTCR특성 크기는 열처리온도의 증가에 따라 증가하였다. 일반적으로, PTCR특성은 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체 입계의 흡착 산소에 의존하는 것으로 보고되고 있다.<sup>21, 22, 24, 27)</sup> 한편, Haneda 등<sup>28)</sup>은 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>중의 환원성 분위기에서 소결한

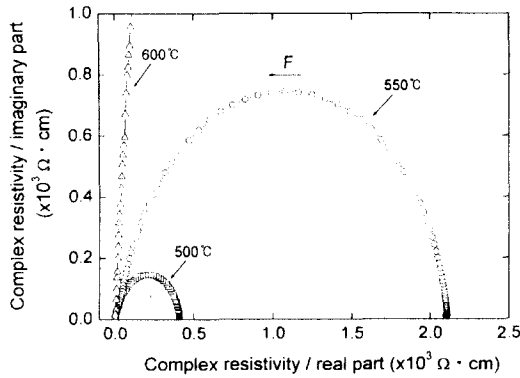


Fig. 4. Impedance spectra obtained at 25°C for the samples heat-treated at 500°C, 550°C and 600°C. The arrow F indicates the direction of frequency increase from 5 Hz to 13 MHz.

Table 1. I<sub>0</sub>/I<sub>Ba</sub> and I<sub>0</sub>/I<sub>Ti</sub> in the samples heat-treated at various temperatures (450–600°C) in air.

Heating temperature(°C)	I <sub>0</sub> /I <sub>Ba</sub>	I <sub>0</sub> /I <sub>Ti</sub>
450	0.109	0.074
500	0.111	0.076
550	0.113	0.078
600	0.115	0.081

BaTiO<sub>3</sub>계 (기공률은 9%)의 경우, 공기중 900°C 이상에서의 열처리로 인해 PTCR 특성이 조금씩 나타나기 시작한다고 보고하였다. 그러나, 본 실험에서 제조한 다공성의 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체는 비교적 저온인 550°C에서도 PTCR 특성을 보이고 있음을 알았다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 TiO<sub>2</sub>(Ti) 분말을 첨가한 소결체는 높은 다공질과 미세한 결정립 즉, 많은 입계 면적으로 인해 산소의 확산이 용이했기 때문으로 생각된다. 따라서, 다공성 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체내의 산소농도의 변화를 조사하기 위해 EPMA를 이용하여 산소량을 측정하였다. Table 1에는 공기중의 여러온도에서 열처리한 다공성 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체에 있어서의 산소량과 Ba량의 비(I<sub>0</sub>/I<sub>Ba</sub>)와 산소량과 Ti량의 비(I<sub>0</sub>/I<sub>Ti</sub>)를 나타낸다. (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 산소량은 예상과 같이 열처리온도의 증가에 따라 증가하였다. 예를 들면, 500°C에서 열처리한 시료에서의 I<sub>0</sub>/I<sub>Ba</sub>와 I<sub>0</sub>/I<sub>Ti</sub>는 각각 0.111과 0.076이고 600°C에서 열처리한 경우는 각각 0.115와 0.081였다. 여기서, 열처리온도 증가에 따라 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 산소량이 증가하였기에 각 소결체의 입계저항을 조사해 보았다. Fig. 4에 500°C~600°C에서 가열한 소결체에 대하여 25°C에서 측정된 임피던스 분석결과를 나타낸다. 다공성 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 실온 입계 비저항은 열처리온도의 증가에 따라 증가하였다. 즉, 500°C에서 열처리한 소결체의 실온 입계 비저항은 4.10×10<sup>2</sup>Ω·cm이고, 550°C에서는 2.10×10<sup>3</sup>Ω·cm였다. 600°C에서의 실온 입계 비저항은 측정 범위(측정최대값: 10<sup>6</sup>Ω·cm)를 초과하여 정확하게 알 수 없었다.

위의 결과로부터 열처리온도 증가에 따라 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>

소결체의 실온 저항증가는 입계저항 증가에 의한 것이며, 입계저항 증가는 흡착산소때문이라고 생각된다.

다음은 열처리온도의 증가에 따른 실온 비저항의 증가 원인을 구체적으로 조사하고자 아래의 C-V 특성의 관계식<sup>29)</sup>을 이용하여 입계 전위장벽 높이(Φ)와 주개 농도(N<sub>d</sub>)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

ε<sub>s</sub>: dielectric constant of (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>

V: applied voltage per grain boundary

q: electron charge

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

Φ: electrical potential barrier of grain boundary

공기중의 500°C~600°C 온도에서 열처리한 다공성 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체에 인가한 전압(V)에 따른 1/C<sup>2</sup> 측정값을 도시한 결과를 Fig. 5에 나타낸다. 그림에서 직선의 기울기와 절편으로부터 각각 입자내의 주개 농도와 입계 전위장벽 높이가 계산 가능하였다. 열처리온도의 증가에 따라 입계 전위장벽 높이(Φ)는 크게 증가하였고 입내의 주개 농도(N<sub>d</sub>)는 약간 감소하였다. 즉, 500°C, 550°C와 600°C 온도에서 열처리한 다공성 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 입계 전위장벽 높이는 각각 0.01, 0.04, 0.66 eV이고, 주개 농도는 각각 3.5×10<sup>16</sup>, 2.2×10<sup>16</sup>, 1.7×10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>였다.

이상의 연구결과로부터 열처리온도 증가에 따른 (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 실온 저항증가의 주원인은, 입계 전위장벽의 증가로 인한 것임을 알았다. 즉, 입계부근에서의 흡착산소로 인하여 받개층(acceptor level)의 밀도가 증가하여 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체 입계 전위장벽의 높이가 높아져 실온

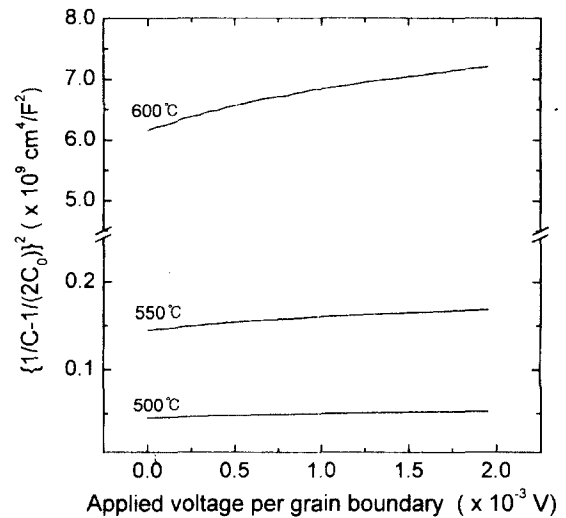


Fig. 5. Capacitance-applied voltage (C-V) relation at room temperature for the samples heat-treated at 500°C, 550°C and 600°C.

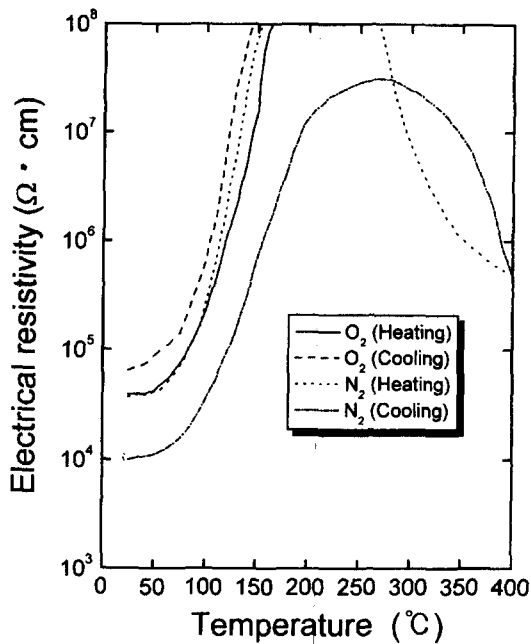


Fig. 6. Electrical resistivity of the (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics measured during heating and cooling in O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmospheres.

저항이 증가하였다고 생각된다.

다음은, 입계부근에서의 산소흡착 또는 산소 탈리가 PTCR 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해, Fig. 6에 다공성 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 산소 및 질소분위기(환원성 분위기)에서의 승온 및 냉각에 따른 저항변화를 나타내었다. 먼저, 산소분위기인 경우 고온부에서의 비저항은 측정범위(측정최대값: 10<sup>8</sup>Ω·cm)를 초과하여 정확하게 알 수가 없었지만, 냉각중에서의 비저항이 가열중에서의 비저항보다도 전체적으로 약간 증가하였다. 하지만, 질소분위기중에서 측정한 경우는 냉각중에서의 비저항이 가열중에 비해 전체적으로 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과 역시, 흡착산소에 의해 입계부근에서 형성되는 전위장벽모델<sup>14,15)</sup>로서 설명 가능하다고 생각된다. 즉, 입계에서의 흡착산소가 전기저항을 결정하는 장벽의 높이를 결정하고 있기 때문에 산소중에서의 시료의 온도에 따른 비저항이 가열중에 비해 냉각중의 경우가 소량의 산소량 증가로 인해 시료 비저항이 전체적으로 약간 증가하였다고 생각되며 또한, 질소중인 경우 질소원자가 다공성 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 입계부분에 흡착되어 있는 산소와 반응하여 NO가 생성됨과 동시에 산소에 포획되어 있던 전도 전자가 자유롭게 된다고 생각된다. 따라서, 다공성 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 입계에서의 전도전자 증가로 인해 입계 전위장벽의 높이가 낮아져 PTCR 특성이 감소하였다고 생각된다. 이러한 결과는 환원성 분위기에서 열처리한 후 측정된 이전의 연구결과<sup>22,30)</sup> 등과 잘 일치하였다.

이상의 모든 연구결과는 PTCR 특성 발현에 관해 설명하고 있는 Heywang 모델<sup>14,15)</sup>의 타당성을 입증하는 결과였다.

#### 4. 결 론

부분 산화한 Ti분말을 5 vol% 첨가하여 제조한 다공성 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 전기적 성질에 미치는 열처리온도와 측정분위기(산소, 질소)의 영향을 조사 및 고찰하여, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) PTCR 특성은 열처리온도가 500 °C 이하인 경우는 거의 발현하지 않았지만, 550 °C 이상에서는 잘 발현하였다. 이는 Haneda 등의 연구결과와 비교하여 낮은 PTCR 특성 발현온도를 나타내었다. 그리고, 열처리온도의 증가에 따라 PTCR 특성 크기는 증가하였고 실온저항 또한 증가하였다.

2) (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 산소량은 열처리온도의 증가에 따라 증가하였다. 예를 들면, 500 °C에서 열처리한 시료에서의 I<sub>0</sub>/I<sub>Ba</sub>와 I<sub>0</sub>/I<sub>Ti</sub>는 각각 0.111과 0.076이고, 600 °C에서 열처리한 경우는 각각 0.115과 0.081였다.

3) 임피던스 분석 및 C-V 특성의 결과로부터 열처리온도 증가에 따라 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 PTCR 특성 발현 및 실온저항 증가의 주원인은, 입계 전위장벽의 증가로 인한 것임을 알았다.

4) 다공성 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 소결체의 측정분위기가 산소분위기인 경우, 냉각중에서의 비저항이 가열중에서의 비저항보다도 전체적으로 약간 증가하였고, 반대로 질소분위기중에서 측정한 경우는 냉각중에서의 비저항이 가열중에 비해 전체적으로 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과 역시, 흡착산소에 의해 입계부근에서 형성되는 전위장벽모델로서 설명 가능하다고 생각된다.

#### 감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 연구되었음. (KRF-99-005-E00034)

#### 참 고 문 헌

- H. Nagamoto, H. Kagotani and T. Okubo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2053 (1993).
- H. Emoto and J. Hojo, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **100**, 555 (1992).
- I. C. Ho, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 829 (1994).
- I. C. Ho and H. L. Hsieh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2385 (1993).
- H. F. Cheng, T. F. Lin and C. T. Hu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 827 (1993).
- B. C. Lacourse and V. R. W. Amarakoon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3352 (1995).
- N. Kurata and M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1605 (1993).
- M. Kuwabara and T. Ide, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1401 (1987).
- T. Kimura, S. Miyamoto and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 127 (1990).
- 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. H. B. Haanstra, H. Ihrig, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 288 (1980).
  24. T. Takahashi, Y. Nakano and N. Ichinose, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **98**, 879 (1990).
  25. S. M. Su, L. Y. Zhang, H. T. Sun, and X. Yao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2154 (1994).
  26. J.-G. Kim, W.-S. Cho and K. Park, *Mater. Sci. Eng. B*, **77**, 255 (2000).
  27. M. Kahn, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**, 676 (1971).
  28. T. Saburi, M. Hori, M. Asano and H Haneda, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **98**, 510 (1990).
  29. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, *J. Appl. Phys.*, **50**, 4475 (1979).
  30. H. Allak, G. Russel and J. Woods, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **20**, 1645 (1987).