

## 무연 BaTiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> PTCR 세라믹과 PTCR 특성에 미치는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 효과

정영훈<sup>†</sup> · 박용준 · 이미재 · 이영진 · 백종후 · 최진수\* · 이우영\*

요업(세라믹)기술원 전자부품·소재본부,  
\*(주)하이엘

## Lead-free BaTiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> PTCR Ceramics and Effects of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on Its PTCR Characteristics

Young Hun Jeong<sup>†</sup>, Yong-Jun Park, Mi-Jae Lee, Young-Jin Lee, Jong-Hoo Paik,  
Jin-Soo Choi\* and Woo-Young Lee\*

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, 233-5 Gasan-Dong,  
Gueumcheon-Gu, Seoul, 153-801, Korea

\*Hiel Corporation, 396-1, Haewol-li, Soyang-Myeon, Wanju-Kun, Jeonbuk, 565-844, Korea

(2008년 7월 29일 접수 : 2008년 8월 8일 최종수정 : 2008년 8월 26일 채택)

**Abstract** Positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) characteristics of (1-x)BaTiO<sub>3</sub>-x(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics doped with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were investigated in order to develop the Pb-free PTC thermistor available at high temperatures of > 120°C. The PTCR characteristics appearing in the (Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> (< 5 mol%) incorporated BaTiO<sub>3</sub> ceramics, which might be mainly due to Bi<sup>+3</sup> ions substituting for Ba<sup>+2</sup> sites. The 0.99BaTiO<sub>3</sub>-0.01(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics showed good PTCR characteristics of a low resistivity at room temperature ( $\rho_r$ ) of 31  $\Omega \cdot \text{cm}$ , a high  $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$  ratio of  $5.38 \times 10^3$ , and a high resistivity temperature factor ( $\alpha$ ) of 17.8%/°C. The addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to 0.99BaTiO<sub>3</sub>-0.01(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics further improved the PTCR characteristics. Especially, 0.025 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped 0.99BaTiO<sub>3</sub>-0.01(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics exhibited a significantly increased  $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$  ratio of  $8.7 \times 10^3$  and a high  $\alpha$  of 18.6%/°C, along with a high  $T_c$  of 148°C despite a slightly increased  $\rho_r$  of 39  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

**Key words** PTCR, BaTiO<sub>3</sub>, Lead-free, (Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 1. 서 론

큐리 온도( $T_c$ ) 부근에서 저항이 급격히 증가하는 positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) 특성은 La 또는 Nb과 같은 미량의 도판트(dopant)를 첨가한 반도체 BaTiO<sub>3</sub> (BT) 세라믹에서 흔히 관찰된다.<sup>1,2</sup> 절연체인 BT는 La<sup>+3</sup>과 Nb<sup>+5</sup>이 BT 격자의 Ba와 Ti 자리에 각각 치환되어 도너(donor)로써 작용하면서 반도체성을 가지게 된다. 이러한 BT계 세라믹의 정온발열특성을 이용하여 히터나 스위치와 같은 전자 소자에 응용하기 위한 연구가 보고되었다.<sup>3</sup> 이들 전자 소자들에 사용되어온 소재들로서 BT가 가지는 120°C의  $T_c$  보다 높은 온도에서 PTCR 특성을 구현하기 위하여 현재까지는 490°C의  $T_c$ 를 갖는 PbTiO<sub>3</sub>를 일부 고용하여 사용하여 왔다. 그러나 인간과

환경에 대한 친화 소재에 대한 관심이 증대되면서 Pb를 함유한 PTC 써미스터 소재를 대신하여 BT 보다 높은  $T_c$ 를 가지는 무연계 PTC 써미스터 조성을 개발하기 위한 연구가 최근 활발히 진행되어 왔다.

이러한 120°C 이상의  $T_c$ 를 가지는 무연계 PTC 써미스터의 대표적인 후보 물질들로 페롭스카이트 구조를 가지는 Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> (BiNT), Bi<sub>1/2</sub>K<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> (BiKT), NaNbO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub> 등이 소개되었다.<sup>4</sup> 이들 중에서, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 후, 불활성 가스 분위기 아래에서 소결한, 각각 10 mol%의 BiNT와 BiKT가 첨가된 BT 세라믹만이 PTC 특성을 나타내었으며, BiNT의 경우가 BiKT의 경우보다 상온 비저항 ( $\rho_r$ )이 낮고  $T_c$  부근에서 PTC jump 특성, 즉 저항 변화의 폭이 10<sup>3</sup>배 가까이 크다고 Hiroaki는 보고했다.<sup>4</sup> 그러나 이들의 PTCR 특성이 현저한 차이를 나타내는 원인에 대한 고찰이 충분히 이루어지지 않았다. 이후 Hiroaki 등은 BT-BiNT 고용체 PTC 세라믹에 대한 연구를 통하여 구조적, 전기적 특성과 PTCR 특성에 대한 연

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : ykjeong@kicet.re.kr (Y. H. Jeong)

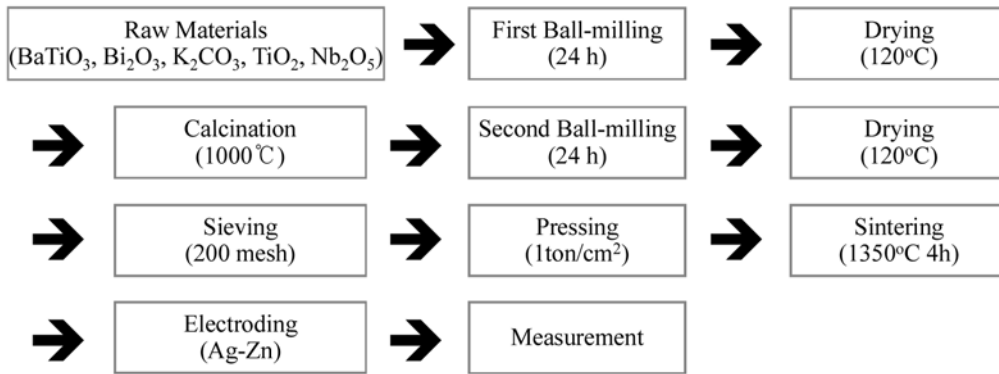


Fig. 1. The flow chart of the experiment.

구 결과를 상세히 보고하였다.<sup>5,6)</sup> 상온에서  $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 높은 잔류 분극량과  $73 \text{ kV}/\text{cm}$ 의 우수한 항전기장 특성과 비교적 높은  $T_c$  ( $320^\circ\text{C}$ )를 가지는 BiNT 세라믹은  $120^\circ\text{C}$  이상의  $T_c$ 를 가지는 무연계 PTC 서미스터 소재의 대표적인 물질로서 BiNT는 최근까지 다양하게 연구가 진행되어 오고 있다.<sup>7-10)</sup>

BiKT는 BiNT와 더불어 대표적인 비납계 압전 소재 중 하나로서 BiKT의  $T_c$ 는 BiNT 보다 높은  $380^\circ\text{C}$ 를 가진다. 뿐만 아니라 BiKT-BiNT 고용체의 유전 및 압전 특성에 관한 기존의 보고에 따르면, 기계적 품질계수 ( $Q_m$ )를 제외한 전기기계결합계수 ( $k_p$ ,  $k_t$ ,  $k_{31}$ ), 유전상수 ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ), 압전상수 ( $d_{31}$ ) 값이 BiKT가 BiNT 보다 높았다.<sup>11)</sup> 따라서, BiKT를 BT에 고용한 세라믹의 경우 BT-BiNT 고용체보다 높은  $T_c$ 를 가질 뿐만 아니라 BT-BiKT 세라믹 역시 도너 도판트의 첨가를 통하여 PTCR 특성을 얻을 수 있을 것이다. 하지만 도너를 첨가하여 Ti 자리를 치환한 BT-BiKT 반도체 세라믹의 구조적 특성 및 PTCR 특성에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는  $120^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 응용 가능하며 우수한 성능을 가지는 새로운 무연 PTC 써미스터 소재를 개발하기 위하여  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가량을 변화시킨 BT-BiKT 세라믹의 미세구조와 PTCR 특성을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 Fig. 1과 같은 일반적인 고상합성법으로 시편을 제작하였으며, 99.9%의 고순도  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  분말을 사용하여 불순물의 영향을 최소화하였다.  $(1-x)\text{BT}-x\text{BiKT}$  ( $x \leq 0.05$ ) 세라믹에 도판트 물질로  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.9%)를 선택하였으며,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 는 0.02 mol% 까지 첨가한 후, 원료분말을 전자저울을 사용하여  $10^{-4}\text{g}$  까지 정밀하게 평량한 후, 분말을 HDPE (High Density Polyethylene) jar에 넣어 증류수를 분산매로 하여 24시간 동안 지르코니아 볼을 이용하여 볼밀링을 수행하였다.

혼합된 시료는  $120^\circ\text{C}$ 에서 건조시킨 후, 유발에 넣고 분쇄, 알루미늄 도가니에 넣어  $1000^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말은 다시 24시간 동안 동일한 방법으로 볼밀링하였다. 건조 후 분쇄된 시료는 원통형 금형 ( $\Phi$ : 10 mm)에  $1 \text{ ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 디스크 형태의 시편을 일축 성형하였다. 성형된 시편들은  $1350^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 소결하였다. 제작된 시편은 결정구조 및 미세구조 분석을 위하여 각각 XRD (Mac Science KFX-987228-SE), SEM (Topcon SM-300), HRTEM (JEOL JEM-4010)을 이용하였으며 EDS (JEOL JSM-6700F)를 이용하여 성분을 분석하였다. 또한 제작된 시편의 PTCR 특성을 분석하기 위하여 Ag-Zn 전극을 디스크의 상부와 하부면에 각각 형성시킨 후, 상온에서부터  $300^\circ\text{C}$ 까지 온도를 증가시키면서  $5^\circ\text{C}$  간격으로 시편의 저항을 측정하였다. 저항을 측정하기 위하여 Digital Multimeter (Agilent, 34410A)를 이용하였으며 식 (2-1)을 이용하여 비저항  $\rho$ 를 계산하였다.

$$\rho = R \times \frac{A}{d} \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (2-1)$$

여기서  $R$ 은 저항,  $d$ 는 시편의 두께,  $A$ 는 시편의 면적이다. 또한 온도 변화에 따른 저항의 기울기를 나타내는 저항 온도 계수  $\alpha$ 는 식 (2-2)로부터 계산하였다.

$$\alpha = 2.303 \times \frac{\log \frac{R_2}{R_1}}{T_2 - T_1} \quad (\% \cdot ^\circ\text{C}) \quad (2-2)$$

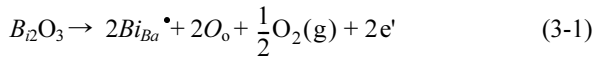
여기서,  $T_1$ 은  $T_c$ ,  $T_2$ 는  $T_1 + 40^\circ\text{C}$ ,  $R_1$ 은  $T_1$ 에서의 저항,  $R_2$ 는  $T_2$ 에서의 저항이다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는  $1350^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결한  $(1-x)\text{BT}-x\text{BiKT}$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) 세라믹의 X선 회절분석 결과를 보여준다. 모

든 시편은 페롭스카이트 결정구조를 형성하였으며 상온에서 정방정상을 나타내었다. 또한 BiKT의 변화에 따른 이차상은 관찰되지 않은 것으로 보아 BiKT가 BT와 완전 고용체를 형성하였음을 알 수 있다.

BT-BiKT 세라믹의 전기적 특성을 알아보기 위하여 BiKT의 고용량을 변화시킨 후 온도 변화에 따른 비저항 ( $\rho$ )을 측정한 후 Fig. 3에 나타내었다. 비록 Fig. 3에는 나타내지 않았지만 BiKT를 고용하지 않은 시편과 5 mol%의 BiKT를 고용한 시편 (Fig. 3(c) 참조)의 두 경우 모두  $\rho_i$  10<sup>9</sup> Ω·cm 이상인 절연체로 확인되었으며 PTCR 특성은 나타나지 않았다. 하지만 Fig. 3(a)에서 보듯이 1 mol%의 BiKT를 고용한 0.99BT-0.01BiKT (BaBiKT01) 세라믹의 경우,  $\rho_i$ 가 31 Ω·cm로 매우 낮았으며, 135°C의 T<sub>c</sub> 근처에서 비저항이 급격히 증가하는 PTCR 특성이 나타났다. 비교적 낮은 녹는점을 가지는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~824°C), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (~891°C) 및 BiKT (1070°C)로 인하여, 1350°C에서 소결을 하는 동안 BT 세라믹의 Ba<sup>+2</sup> site를 치환하는 Bi<sup>+3</sup>와 K<sup>+</sup> 이온의 일부가 휘발할 것으로 예상된다. Zhao 등의 보고에 따르면 (1-x)BiNT-xBiKT 세라믹의 강유전특성 및 압전 특성에 관한 실험에서 1130°C에서 소결한 BiKT 세라믹의 경우, Bi 원소의 휘발에 의하여 K<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 상이 관찰되었다.<sup>12)</sup> 하지만 본 연구에서는 Fig. 2에서 이미 확인하였듯이 K<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 상이 관찰되지 않았으며 오히려 (1-x)BiNT-xBiKT 세라믹의 성분 분석의 결과 K 원소가 상대적으로 부족함을 알 수 있었다. (Table 2 참조) 실제로 0.98BT-0.02BiKT 세라믹의 EDS를 이용한 정량적 분석 결과를 보여주는 Table 1에서도 알 수 있듯이 Bi 보다 K 성분의 휘발된 양이 많음을 알 수 있었다. 1350°C의 고온 소결 공정을 거치는 동안 Bi와 K의 휘발 속도 차이로 인하여 페롭스카이트 구조의 BT 격자에서 Ba<sup>+2</sup> 자리를 치환하는 주된 이온이 Bi<sup>+3</sup> 이온인 것으로 판단된다. 따라서, BaBiKT01 세라믹이 가지는 낮은  $\rho_i$ 은 아래 식(3-1)과 같이 Ba<sup>+2</sup> 자리를 치환하는 이온이 주로 도너인 3가의 Bi<sup>+3</sup> 이온에 의한 전자보상(electron compensation)으로 방출된 잉여전자에 기인한 것으로 판단된다.



하지만, BiKT의 고용된 양이 2 mol%까지 증가함에 따라 상온 비저항은 증가하고 PTC jump 특성은 오히려 감소하는, 즉 성능이 저하된 PTCR 특성이 나타났다. PTC jump 특성이란,  $\rho_{max}/\rho_{min}$ 으로서 T<sub>c</sub> 영역 부근에서의 최대비저항 ( $\rho_{max}$ )과 최소비저항( $\rho_{min}$ )값의 상대적인 비율의 미한다. 이는  $\rho_i$ 과  $\alpha$ 를 포함하여 PTC 써미스터의 성능을 평가하는 중요한 요소들 중의 하나이다. 일반적으로 BT계 PTC 써미스터 소재의 PTCR 특성은 입자의 성장

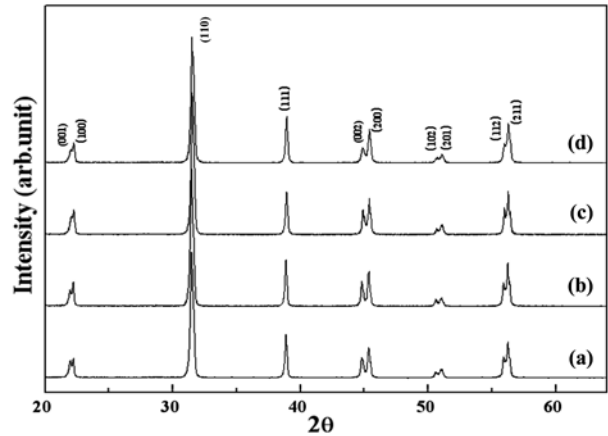


Fig. 2. XRD patterns of (1-x)BaTiO<sub>3</sub>-x(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1350°C for 4h. (a) x = 0, (b) x = 0.01, (c) x = 0.02 and (d) x = 0.05.

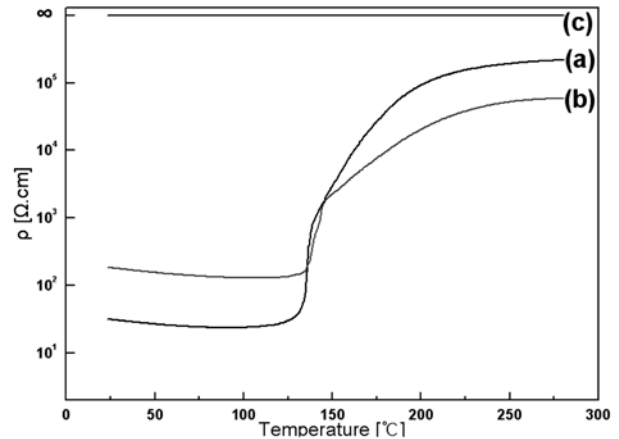


Fig. 3. n-T curve of (1-x)BaTiO<sub>3</sub>-x(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1350°C for 4h. (a) x = 0.01, (b) x = 0.02 and (c) x = 0.05.

Table 1. The quantitative atomic ratio of 0.98BaTiO<sub>3</sub>-0.02(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1350°C for 4h, analyzed using EDS

Element	Atomic%		
	1회	2회	3회
Ba	23.05	23.56	20.49
Bi	0.45	0.42	0.42
K	0.21	0.12	-
Ti	16.97	17.72	19.32
O	59.32	58.18	59.77
Total	100	100	100

과 같은 미세구조의 변화와 밀접한 상관 관계를 가지는 것으로 보고되어 있다.<sup>13,14)</sup> 이에 BT-BiKT 세라믹의 전기적 특성과 미세구조와의 상관관계를 분석하였다.

**Table 2.** PTCR characteristics of  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  ceramics sintered at  $1350^\circ\text{C}$  for 4h

Sintering temperature ( $^\circ\text{C}$ )	x (mol)	Resistivity at room temp. ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Magnitude of PTCR effect ( $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}})(\times 10^3)$	Resistivity temperature factor ( $\%/^\circ\text{C}$ )
1350	0	-	-	-
	<b>0.01</b>	<b>31</b>	<b>5.38</b>	<b>17.8</b>
	0.02	186	0.45	10
	0.05	-	-	-

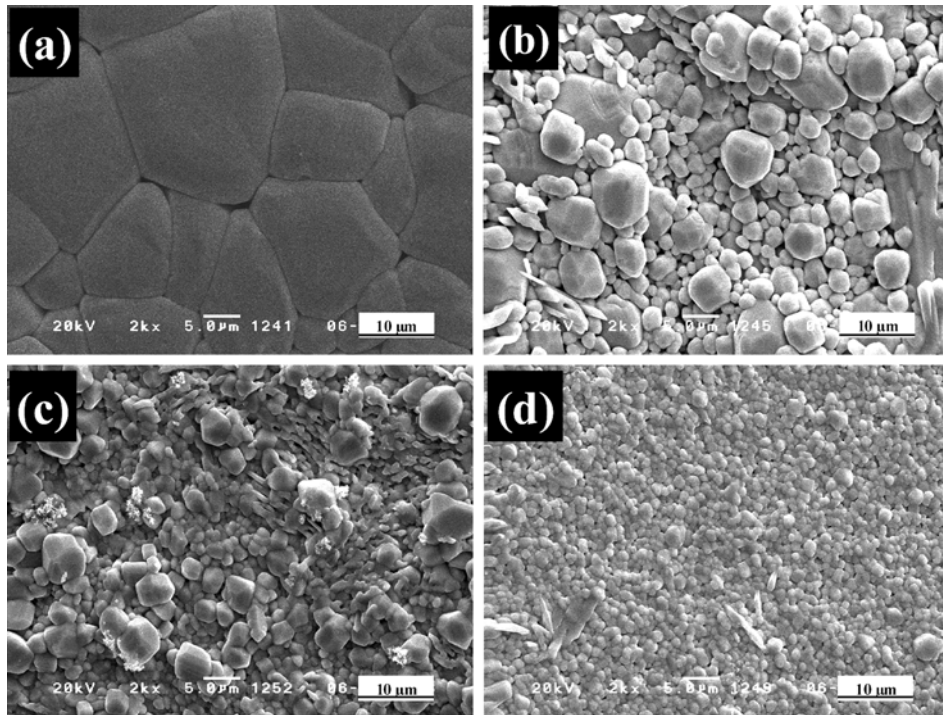
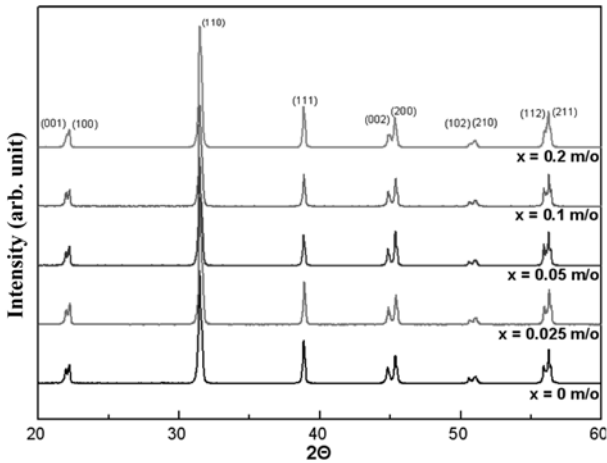
**Fig. 4.** SEM images of  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  ceramics sintered at  $1350^\circ\text{C}$  for 4h. (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.01$ , (c)  $x=0.02$  and (d)  $x=0.05$ .

Fig. 4는  $1350^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결한  $(1-x)\text{BT}-x\text{BiKT}$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) 세라믹의 미세구조를 보여준다. Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 BiKT가 고용되지 않은 시편의 경우, 평균 입자크기가 약  $10.5 \mu\text{m}$ 인 균일한 미세구조가 나타났다. 그러나, Figs. 4(b)-(d)에서 관찰할 수 있듯이, 고용한 BiKT의 양이 증가함에 따라서 평균 입자의 크기는 꾸준히 감소하였고, 5 mol%의 BiKT가 고용된 시편의 경우는  $3 \mu\text{m}$ 이하의 매우 작은 평균 입자크기를 가진 균일한 미세구조가 관찰되었다. 이는 BT계 세라믹의 PTCR 특성과  $T_c$ 에 영향을 끼치는 BiNT의 효과에 대한 보고에서 BiNT의 도핑량 증가에 따라 입자의 크기가 증가하다가 감소하는 grain growth anomaly 현상과 유사하였다.<sup>10)</sup> 즉, 고용한 BiKT 양의 증가에 따른 입자크기의 감소는 전기적 결함으로 작용하는 입계의 밀도를 증가시켜  $\rho$ 를 증가시키게 되며 이는 Fig. 3에서 나타난 결과와 일치한다. 이들  $1350^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결한  $(1-x)\text{BT}-x\text{BiKT}$  세라믹의 x의 변화에 따른 PTCR 특성을 Table

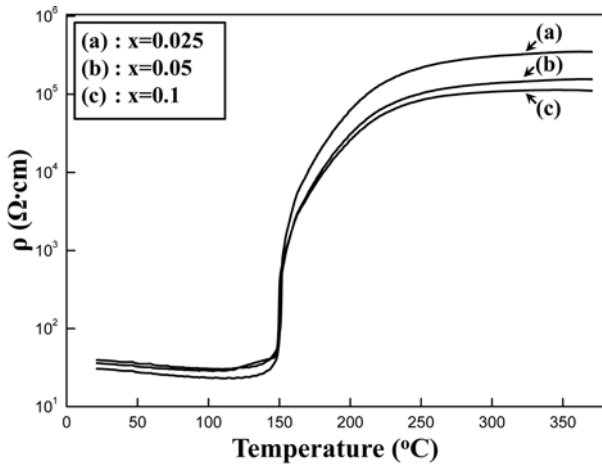
2에 요약하였다. 특히, BaBiKT01 세라믹의 경우,  $31 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은  $\rho$ 와  $5.38 \times 10^3$ 의 PTC jump,  $17.8\%/^\circ\text{C}$ 의  $\alpha$ 를 가지는 우수한 PTCR 특성을 나타내었다.

한편, 페로스카이트 구조를 가지는 BaBiKT01 세라믹의 PTCR 특성을 향상을 위하여  $\text{Ti}^{+4}$ 를 5가 도너인  $\text{Nb}^{+5}$ 로 치환하고자 BaBiKT01-x mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 세라믹을 제조한 후 이의 미세구조와 PTCR 특성을 분석하였다. Fig. 5는  $1350^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결한 BaBiKT01 세라믹의  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  첨가량에 따른 X선 회절분석 결과를 보여준다. 모든 조성에서 정방정상의 결정구조를 나타내었으며, 첨가된  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 양이 0.2 mol% 이하의 미량이기 때문에  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 변화량에 따른 BaBiKT01 세라믹의 결정구조 변화나 이차상은 관찰할 수가 없었다.

Fig. 6은  $1350^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결한 BaBiKT01-x mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ) 세라믹의 온도변화에 따른  $\rho$ 의 변화를 보여준다.  $\rho$ ,  $\alpha$  및  $T_c$ 는 모든 조성에서 각각  $30 \sim 39 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $16.7 \sim 18.6\%/^\circ\text{C}$ 와 약  $148^\circ\text{C}$  정도로 우



**Fig. 5.** XRD patterns of 0.99BaTiO<sub>3</sub>-0.01(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-x mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics sintered at 1350°C for 4h.



**Fig. 6.** ρ-T curve of 0.99BaTiO<sub>3</sub>-0.01(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-x mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics sintered at 1350°C for 4h.

수한 특성을 나타내었다. ρ<sub>r</sub>은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 0.05 mol%까지 증가함에 따라 감소하였으며 이는 아래 식(3-2)처럼 잉여전자에 의한 전하 보상이 이루어지기 때문이다.

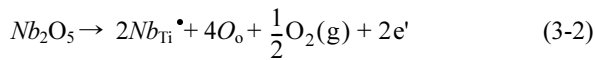
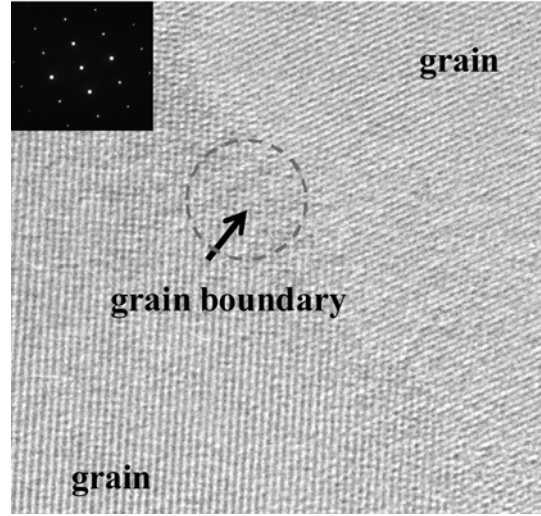


Fig. 7은 고분해능 투과전자현미경으로 분석한 BaBiKT01-

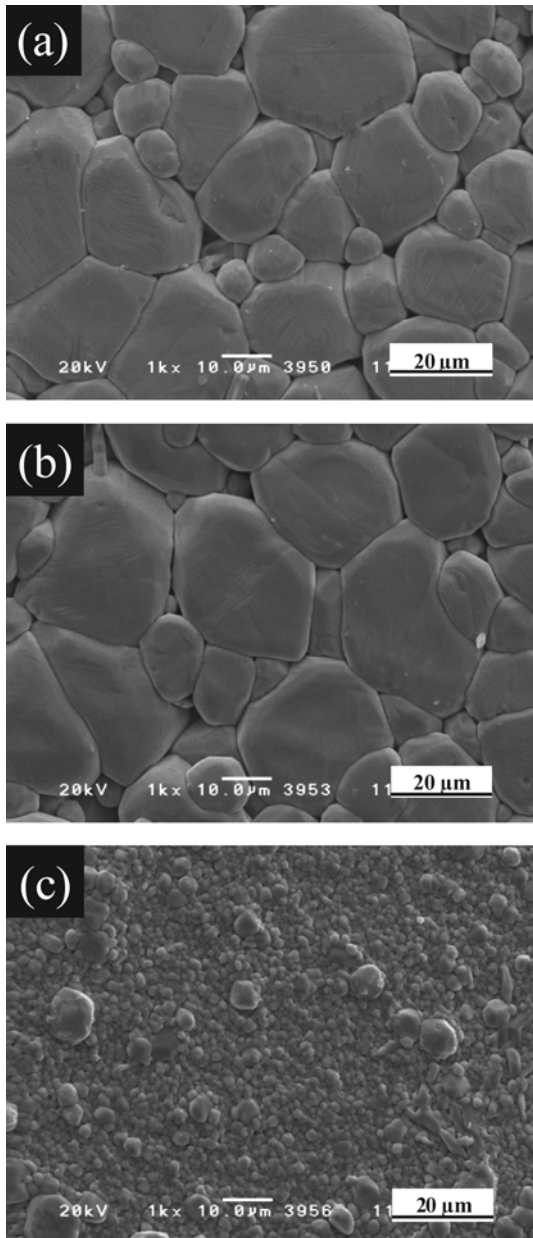


**Fig. 7.** A HRTEM image of 0.99BaTiO<sub>3</sub>-0.01(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics sintered at 1350°C for 4h. The inset shows the electron diffraction pattern of grain boundary in this specimen.

0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹의 미세구조 이미지이며, 입계 근처에서의 전자회절패턴 이미지를 Fig. 7의 삽화에 나타내었다. Fig. 5의 X선 회절분석에서 이미 확인하였듯이 Fig. 7의 고분해능 이미지로부터 입계 근처에서 이차상과 관련된 특별한 층상구조를 관찰할 수 없었으며, 입계에서의 전자회절패턴 이미지 역시 이들 BaBiKT01 세라믹의 정방정상 결정구조를 가지는 것으로 분석되었다. 하지만 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 0.2 mol%가 되면서 ρ<sub>r</sub>은 급격하게 증가하였다. 이는 BaBiKT01 세라믹의 격자 내로 들어가지 못한 일부 Nb<sup>+5</sup> 이온이 입계에 편석(segregation) 되면서 입자의 성장을 억제시켜 전기적 저항으로 작용하는 입계 밀도를 증가시켜 ρ<sub>r</sub>을 증가시킨 것으로 추정된다. (Fig. 8(c) 참조) 즉, 입자성장이 억제되면서 작아진 입자 크기는 입계의 밀도를 증가시키며, 이로 인하여 입계의 전위장벽층(potential barrier)이 증가하기 때문에 ρ<sub>r</sub>이 증가한다.<sup>15)</sup> 한편, PTC jump는 0.025 mol%의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 시편에서 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가되지 않은 경우와 비교하여 크게 향상된 결과가 나타났으며 비록 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가할수록 약간 감소하는 경향이 나타났지만 0.1 mol%의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 시편의 경우도 약 3.15 × 10<sup>3</sup>의

**Table 3.** PTCR characteristics of 0.99BaTiO<sub>3</sub>-0.01(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-x mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics sintered at 1350°C for 4h

Sintering temperature (°C)	x (mol)	Resistivity@room temp.(Ω*cm)	Magnitude of PTCR effect (ρ <sub>max</sub> /ρ <sub>min</sub> )(× 10 <sup>3</sup> )	Resistivity temperature factor (%/°C)	T <sub>c</sub> (°C)
1350	0.025	39	8.70	18.6	148
	0.05	30	6.68	18.0	148
	0.1	35	3.15	16.7	148
	0.2	-	-	-	-
	-	-	-	-	-



**Fig. 8.** SEM images of .99BaTiO<sub>3</sub>-0.01(Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-x mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics sintered at 1350°C for 4h. (a) x = 0.05, (b) x = 0.1 and (c) x = 0.2.

여전히 양호한 PTC jump 특성을 보여주었다. 그러나, 0.2 mol%의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 BaBiKT01 세라믹은  $\rho_r$ 이  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  이상인 절연성을 가졌으며, 이들 BaBiKT01-x mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $0 < x \leq 0.2$ ) 세라믹의 PTCR 특성을 Table 3에 요약하여 나타내었다. 특히 BaBiKT01-0.025 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹은  $39 \Omega \cdot \text{cm}$ 의  $\rho_b$ , 8700의 PTC jump, 18.6%/°C  $\alpha$ 의 매우 우수한 PTCR 특성을 보여주었다.

Fig. 8는 1350°C에서 4시간 소결한 BaBiKT01-x mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $x = 0.05, 0.1, 0.2$ ) 세라믹의 미세구조를 보여주는

SEM 사진이다. Fig. 8(a)에서 볼 수 있듯이 0.05 mol%의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 시편은 평균 입자크기가 약 13  $\mu\text{m}$  정도로 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하지 않은 시편과 비교하여 약간 성장하였으며 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 0.1 mol%인 시편도 유사한 입자 크기를 가지는 미세구조를 가지고 있다. 그러나 Fig. 8(c)에서 알 수 있듯이 0.2 mol%의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 BaBiKT01 시편에서는 평균 입자크기가 3  $\mu\text{m}$  이하로 급격히 감소한 grain growth anomaly 현상이 나타났으며 입자 크기의 감소에 따른  $\rho_r$ 의 증가 경향은 Fig. 6에서 확인했듯이 정확히 일치하며 이는 BiKT의 첨가에 따른 BT 세라믹의 것과 유사하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 120°C 이상의 온도에서 응용할 수 있는 친환경의 비납계 PTC 써미스터 조성을 개발하기 위하여 BT 세라믹에 BiKT ( $\leq 5 \text{ mol\%}$ )를 고용한 BaBiKT 세라믹의 미세구조와 PTCR 특성을 분석하였으며 이들 BaBiKT 세라믹의 PTCR 특성에 미치는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 효과에 관하여 연구하였다. 1350°C에서 4시간 소결한 BT-BiKT 세라믹은 정방정상의 결정 구조를 가졌으며, 특히 10.5  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자크기의 균일한 미세구조를 가진 BaBiKT01 세라믹은 K의 휘발로 인하여 Bi에 의한 전자보상이 일어나  $31 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은  $\rho_r$ 과  $5.38 \times 10^3$ 의 PTC jump, 17.8%/°C의  $\alpha$ 를 가지는 우수한 PTCR 특성을 나타내었다. 또한 BaBiKT01 세라믹에 미량의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\leq 0.05 \text{ mol\%}$ )를 도핑하면 T<sub>c</sub>를 비롯한  $\rho_r$ 과  $\alpha$  특성의 저하 없이 PTC jump 특성을 크게 향상시킬 수 있었다. 0.025 mol%의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 BaBiKT01 세라믹은 148°C의 T<sub>c</sub>,  $39 \Omega \cdot \text{cm}$ 의  $\rho_b$ ,  $8.70 \times 10^3$ 의 PTC jump, 18.6%/°C  $\alpha$ 의 매우 우수한 PTCR 특성을 보여주었다.

#### 참 고 문 헌

1. M.-H. Lin and H.-Y. Lu, Mater. Sci. Eng. A, **323**, 167 (2002).
2. B.-K. Park, J.-H. Lee, D.-Y. Kim and N.-M. Hwang, J. Am. Ceram. Soc., **84**(11), 2707 (2001).
3. E. D. Macklen, Electrochemical Publications, 188 (1979).
4. Development of lead-free PTC thermistor materials, Index of membership/2004/05\_seika, 0020. pdf, On the Web. Retrieved Sep. 10, 2008 from [http://nissan-zaidan.or.jp/membership/2004/05\\_seika/](http://nissan-zaidan.or.jp/membership/2004/05_seika/)
5. H. Takeda, W. Aoto and T. Shiosaki, Appl. Phys. Lett., **87**, 102104 (2005).
6. T. Shimada, K. Touji, Y. Katsuyama, H. Takeda and T. Shiosaki, J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 3877 (2007).
7. T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, Jap. J. Appl. Phys., **30**(9B), 2236 (1991).
8. L. Gao, Y. Huang, Y. Hu and H. Du, Ceram. Int., **33**, 1041

- (2007).
9. J.-R. Gomah-Pettry, S. Said, P. Marchet and J.-P. Mercurio, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1165 (2004).
  10. W. Huo and W. Qu, *Sens. Actuators A*, **128**, 265 (2006).
  11. A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya and E. Otsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5564 (1999).
  12. S. Zhao, G. Le, A. Ding, T. Wang and Q. Yin, *J. Phys. D*, **39**, 2277 (2006)
  13. M. Wegmann, R. Bronnimann, F. Clemens and T. Graule, *Sens. Actuators A*, **135**, 394 (2007).
  14. X.-H. Wang, X.-Y. Deng, H.-L. Bai, H. Zhou, W.-Guo. Qu and L.-T. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**(2), 438 (2006).
  15. S. B. Desu, and D. A. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(11), 3398 (1990).