

BaTiO₃계 Ceramic 반도체의 PTC 특성의 첨가물 영향

한 성 진, 김 상 영, 강 희 복, 성 영 권
고려대학교 전기공학과

The effects of additions on the PTC characteristics of semiconducting BaTiO ceramics.

Sung-Jin Han, Sang-Young Kim, Hee-Bok Kang, Yung-Kwon Sung
Department of Electrical Engineering, Korea University.

Abstract

The semiconducting bodies were prepared by doping the barium titanate with Sb₂O₃, Nb₂O₅ and by subsequent sintering in air.

The sintered bodies were annealed between 1100 °C and 1250 °C for 30 minutes to 2 hours in air.

The resistivity was measured as a function of temperature from 20 °C to 240 °C.

The anomalous effect in resistivity occurred all of the Nb₂O₅ and Sb₂O₃ doped barium titanate specimens, which were sintered in air atmosphere, and the most effective PTC effect occurred through 1 hour of sintering time at 1350 °C and 30 minute of annealing time at 1200 °C.

The resistivity - temperature characteristics seem to be intimately related to oxygen adsorption at grain boundaries and also to the thickness of insulating layers formed at grain boundaries during heat treatment.

1. 서 론

BaTiO₃가 1943년 새로운 강유전체로 발견된 이래 오늘날까지 약 40년동안 이론과 응용의 입장에서 활발한 연구성과가 이루어져 그 응용분야는 확대일로 에 있다. 이와같은 BaTiO₃는 ABO₃구조를 갖는 Perovskite 구조이며, 상온에서 낸드갭이 약

3eV인 반도체이다. 그러나 BaTiO₃ 에 Nb, Sb, Ta, Bi 등의 희토류 원소를 미량 첨가한 것은, 반도체화되어 BaTiO₃의 강유전 상에서 상유전상의 변태점(Curie point)에서 그 비저항이 수 order나 증가하는 소위 정의온도 계수를 지닌 PTC 특성이 현저하게 나타나 이미 공학적으로 널리 이용되고 있다. 그러나 희토류원소를 첨가한 경우의 BaTiO₃자기의 전기전도 기구나 Curie 점에서의 저항의 이상 변화기구 등은 아직도 명확하지 않은 상황이다. 특히 같은 조성을 갖는 BaTiO₃라도 소결온도 및 시간, 열처리온도, 열처리시간에 따라 PTC 특성이 달라지며, Mn 등의 acceptor 불순물을 첨가하여 PTC 특성을 개선할 수 있다.

2. 시료의 제작 및 측정

시료의 제작은 일반적인 ceramics제조기술을 이용하여 제작하였으며 그 공정도는 그림 1과 같다.

시료의 조성은 다음과 같다.



단위 (mole %)

	Sb ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	MnO
A	0.1 - 0.3	0	0
B	0.175	0	0.35 - 0.175
C	0	0.2	0 - 0.2

표 1. 첨가량의 조성

각 조성의 시료는 무게를 10⁻³ gr까지 정확히

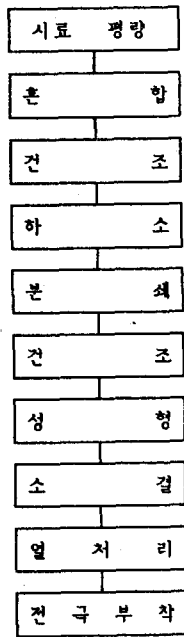


그림 1. 제조 공정

평량하였다. 평량된 시료는 ball - mill을 사용하여 18 - 20 시간 동안 혼합 분쇄하고, 150 °C에서 충분히 건조시킨후 알루미늄 crucible을 사용하여, 900 °C에서 8시간 동안 calcination 시켰다.

calcination한 시료를 다시 ball - mill을 사용하여 습식 분쇄하고, 150 °C에서 건조시켰다. 건조된 시료는 1000 kg/cm²의 성형압력으로 원판형으로 성형하고, 대기분위기에서 1350 °C로 10min - 2hr 동안 소결한후 전기로에서 꺼내 급냉시키며, 또 1100 °C - 1250 °C에서 열처리하였다. 소결된 시료의 양면에 In - Ga합금을 문질러 입혀서 전극으로 사용했으며 전극이 부착된 시편은 multimeter (KD 615)를 사용하여 20 °C - 240 °C 범위에서 DC저항의 온도에 따른 변화를 측정했다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 대기분위기에서 1350 °C로 각각 2 시간씩 소결시킨 시료의 Sb₂O₃첨가량을 파라미터로 하여 비저항의 변화를 온도에 따라 조사한 결과이다. Sb₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 상온 비저항은

감소하다가 0.175 mole%부터 증가하는데 이는 0.175 mole%까지는 Sb₂O₃첨가량이 증가함에 따라 donor electron의 농도가 증가하기 때문에 상온 비저항이 감소하며 Sb₂O₃가 0.2 mole%이상 첨가 될 때에는 고용한계 이상의 Sb가 grain boundary의 이동을 방해하고 grain성장을 억제하며 이로인해 저항이 큰 grain boundary수가 증가하기 때문에 상온 비저항이 증가 한다고 생각된다.

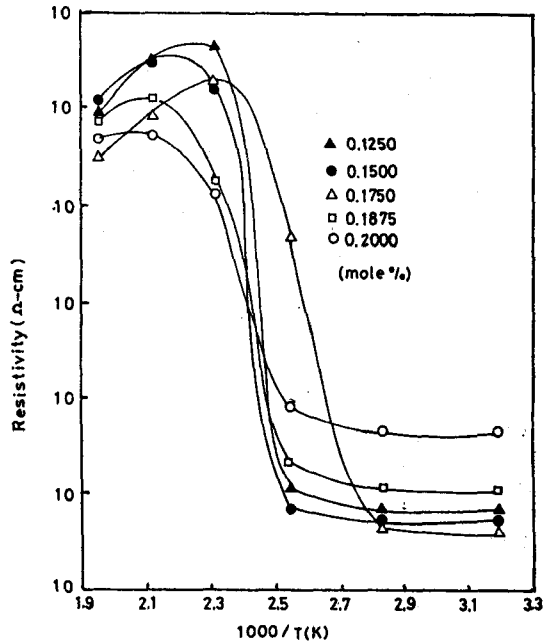


그림 2. Sb₂O₃의 첨가량을 파라미터로한 비저항의 온도 의존성

그림 3은 Sb₂O₃ 0.175 mole% 첨가한 BaTiO₃에 0 - 0.175 mole% MnO를 첨가하고 대기 분위기에서 1350 °C로 2시간 소결시켰을때 MnO 첨가량을 파라미터로 한 비저항의 변화를 온도에 따라 조사한 결과이다.

MnO 첨가량이 많아짐에 따라 상온 비저항은 증가 하였으며 0.035 mole% 일 때 가장 낮은 상온 비저항값을 얻었다.

그림 4는 Nb₂O₅ 0.2mole % 첨가한 BaTiO₃에 0 - 0.2 mole % MnO를 첨가하고 대기 분위기에서 1350 °C로 30 min소결 시켰을때 MnO첨가량을 파라미터로 한 비저항의 온도에 따라 조사한 결과이다. 이때에도

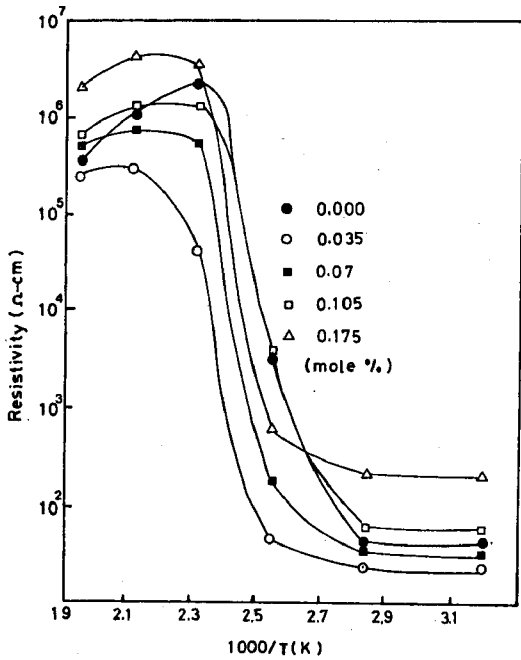


그림 3. Sb₂O₃ 첨가된 시료의 MnO첨가량을 파라미터로한 비저항의 온도 의존성

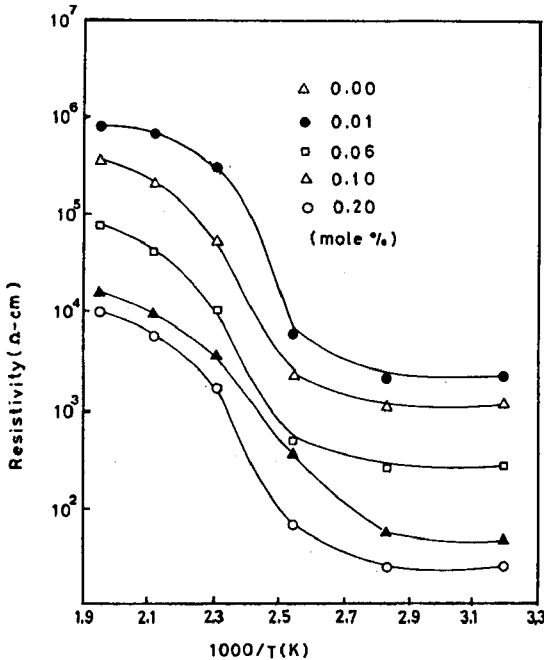


그림 4. Nb₂O₅ 첨가된 시료의 MnO첨가량을 파라미터로한 비저항의 온도 의존성

MnO 첨가량이 증가함에 따라 상온 비저항이 증가한다. MnO 첨가량이 0.01 mole%일때 상온

비저항이 가장 낮으며 고온에서의 비저항과 상온에서의 비저항의 비가 400 - 500 배인 PTC특성을 보여준다. MnO를 첨가해 주면 PTC특성이 좋아지며 Mn은 주로 grain boundary에 석출되어서 절연층을 형성하고 따라서 MnO첨가량이 증가함에 따라 상온 비저항은 증가한다.

그림 5는 Nb₂O₅ 0.2mole% 첨가된 BaTiO₃를 대기분위기에서 1350 °C로 10 min - 2hr 동안 소결시킨 시료의 소결시간을 파라미터로 한 비저항의 변화를 온도에 따라 조사한 결과이다.

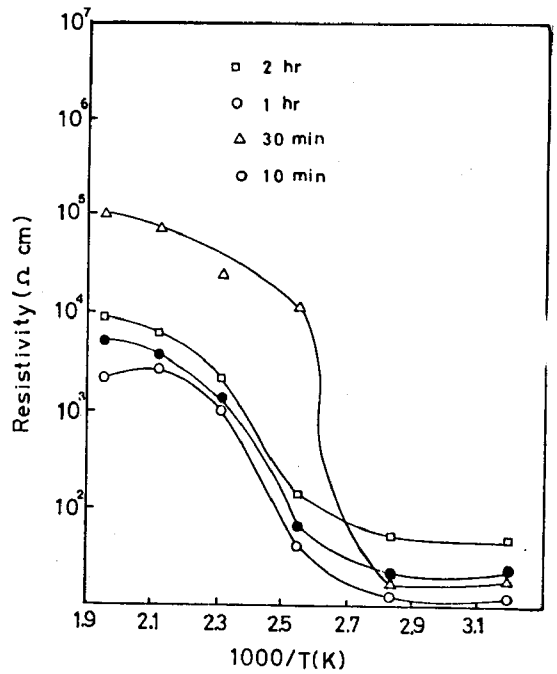


그림 5. 소결시간을 파라미터로한 비저항의 온도 의존성

상온에서의 비저항은 소결시간이 길어짐에 따라 증가하는 경향을 보여준다.

그림 6은 Nb₂O₅ 0.2mole% 첨가된 BaTiO₃를 대기분위기에서 1350 °C로 1hr 소결후 각각 1100 °C - 1250 °C의 온도로 30min동안 열처리 한 시료에서 열처리 온도를 파라미터로 한 비저항의 온도 의존성을 조사한 결과이며 열처리 온도가 증가함에 따라 상온 비저항은 증가한다.

또 열처리 온도가 증가함에 따라 PTC특성이 증가

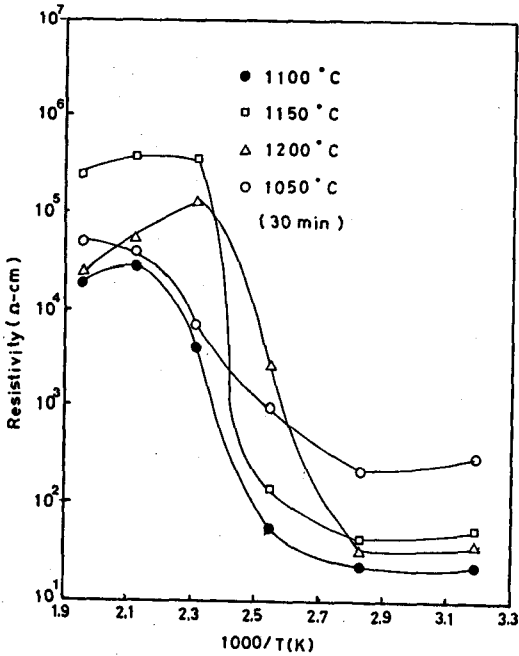


그림 6. 열처리 온도를 파라미터로한 비저항의 온도의존성

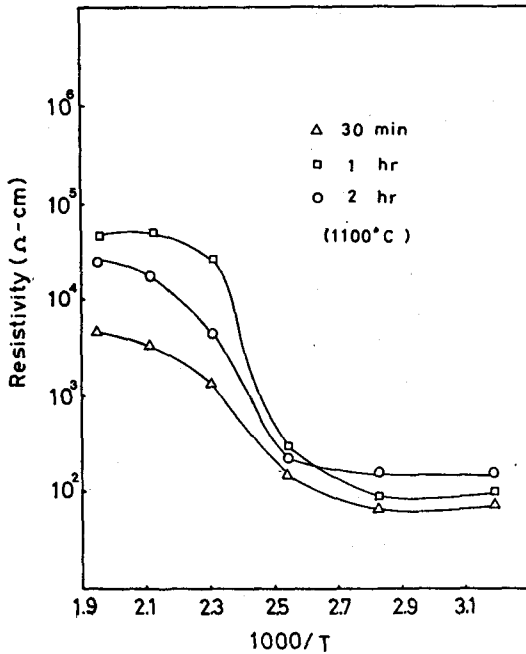


그림 7. 열처리 시간을 파라미터로한 비저항의 온도의존성

하는 경향을 보이고 있지만 열처리 온도가 너무

높은 경우에는 (1250 °C) PTC특성이 감소한다.

그림 7은 Nb₂O₅ 0.2mole% 첨가된 BaTiO₃ 를 대기 분위기에서 1350 °C로 1 hr소결후 1200 °C에서 30min - 2 hr동안 열처리한 시료들의 열처리 시간을 파라미터로 한 비저항의 온도의존성을 조사한 결과이며 30분 열처리한 경우에 뚜렷한 PTC특성이 나타나며 열처리 시간이 갈수록 상온 비저항은 증가하고 PTC특성은 감소한다.

이상의 재현상 기구에 관해서는 현재 실측 중인 이들 시료의 유전율의 온도, 주파수, 전압 및 기공율 (porosity)의 의존성과의 상관성들을 건주어 검토하여 발표 하겠다.

참고문헌

1. O.Sabur, J. Phys. Soc. Japan, 14. 159 (1959)
2. W.Heywang, J. Amer. Ceram. Soc. 47. 484 (1964)
3. J. B. MacChesney and J. F. Potter J. Amer. Ceram. Soc. 48. 81 (1965)
4. V. J. Tennery and R. L. Cook, J. Amer. Ceram. Soc. 44. 54. (1961)
5. G. H. Jonker. Advances in Ceramics, 1. 155 (1988)