

## 용융염 합성법에 의한 반도체성 BaTiO<sub>3</sub>의 PTCR 효과

윤기현·오기영  
연세대학교 공과대학 요입공학과  
(1985년 3월 5일접수)

### PTCR Effects in Molten Salt Synthesized Semiconductive BaTiO<sub>3</sub>

Ki-Hyun Yoon and Ki-Young Oh  
Dept. of Ceramic Engineering Yonsei University  
(Received 5 March, 1985)

#### ABSTRACT

Semiconductive Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> was prepared by both the Calcining of Mixed Oxides (C.M.O.) and the Molten Salt Synthesis(M.S.S.) methods to investigate the PTCR effects.

In the Molten Salt Synthesis method, the temperature of calcination for Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> could be lowered from 1100°C to 800°C.

The M.S.S. Specimens had smaller grain size and more homogeneous size distribution at the same sintering temperature as compared with the C.M.O. specimens.

The M.S.S. specimens showed greater PTCR effects and current variations in the time vs. current characteristics than those of C.M.O. Specimens.

#### 1. 서 론

반도성 BaTiO<sub>3</sub>에 있어서의 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 현상은 1955년 Haayman에 의해 처음 보고된 이래 온도계측용소자, 발열체, 회로보호용소자등 폭넓게 이용되고 있으며<sup>1),2),3)</sup>, 이러한 현상의 이론적 규명<sup>4),5),6),7)</sup>과 PTCR효과<sup>8),9),10)</sup>에 영향을 미치는 인자들에 관한 많은 연구가 이루어졌으며 현재에도 계속되고 있다.

한편 BaTiO<sub>3</sub>와 똑같은 Perovskite형 결정구조를 갖는 PZT 재료에 있어서 최근 용융염합성법<sup>11),12)</sup>(Molten Salt Synthesis)이 시도되었으며 그 결과 기존합성방법보다 powder 입자크기와 grain size를 작고 균일하게 만들 수 있다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 특성을 갖는 용융염합성법이 BaTiO<sub>3</sub>에 적용될 경우 미세구조에 크게 영향을 받는 PTCR 효과의 향상이 기대됨으로 용융염합성법에 의한 BaTiO<sub>3</sub>의 합성조건을 밝힘과 아울러 기존 BaTiO<sub>3</sub> 합성방법 즉 혼

합산화물의 하소법(Calcining of Mixed Oxide)에 의한 BaTiO<sub>3</sub>와 PTCR 효과를 비교, 고찰하여 용융염합성법의 PTCR 재료에의 적용가능성및 문제점을 제시하고자 한다.

#### 2. 실험

##### 1) 시편제조

시편제조는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 일반적인 세라믹제조공정에 따라서 제조하였으며 이때 사용한 BaCO<sub>3</sub>(Junsei Chemical Co. Ltd. Japan), TiO<sub>2</sub>(Hayashi Pure Chemical Industries Ltd. Japan), SrCO<sub>3</sub>(Matheson and Bell Co. U.S.A.) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(일본고순도화학연구소), KCl(國產化學株式會社, 日本) 시약은 순도 99%이상의 특급시약을 사용하였다. BaTiO<sub>3</sub>는 용융염합성법과 기존합성법 두가지 방법으로 합성하였으며 X-ray 회절분석에 의해 합성여부를 확인후 재분쇄하여 원판형으로 성형하였다. 성형된 시편은 공기중에서 1350°C에서 2시간 소결후 시편의 두께가 일정하

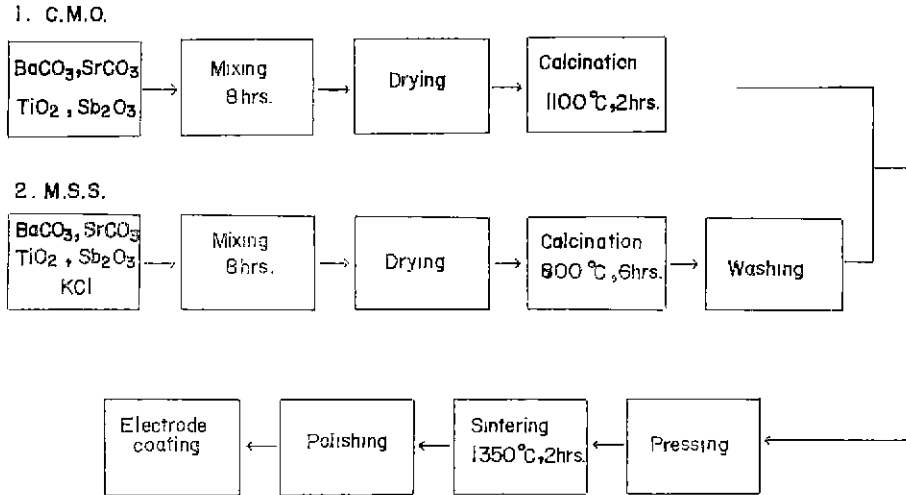


Fig. 1. Flow chart of specimen preparation.

계 양민을 연마후 무전해도금법에 의하여 시편양면에 니켈을 도금 하여 전극으로 하였다.

Table 1에 각 시편의 조성을 나타내었다.

2) 측정

Sb 함량에 따른 소결된 시편의 밀도는 Mercury balance를 사용하여 측정하였으니 온도-비저항 특성은 Fig. 2에 나타낸 장치를 사용하였다. 이때 저항측정은 전압강하법을 사용하였으며 인가전압은 0.5V로 하였다.

또한 상온에서의 시간에 따른 전류변화 특성을 multimeter와 regulated d.c. power supplier를 사용하여 측정하였으며 시편의 표면을(100°C, 85% 인산속에서) etching후 금속현미경을 사용하여 표면의 미세구조를 관찰하였다.

Table 1 Composition of C. M. O. and M. S. S. Specimens.

Specimen No.	Composition
C-1	$(Ba_{0.899}Sr_{0.1}Sb_{0.001})TiO_3$
M-1	
C-2	$(Ba_{0.899}Sr_{0.1}Sb_{0.002})TiO_3$
M-2	
C-3	$(Ba_{0.897}Sr_{0.1}Sb_{0.003})TiO_3$
M-3	
C-3	$(Ba_{0.896}Sr_{0.1}Sb_{0.004})TiO_3$
M-4	

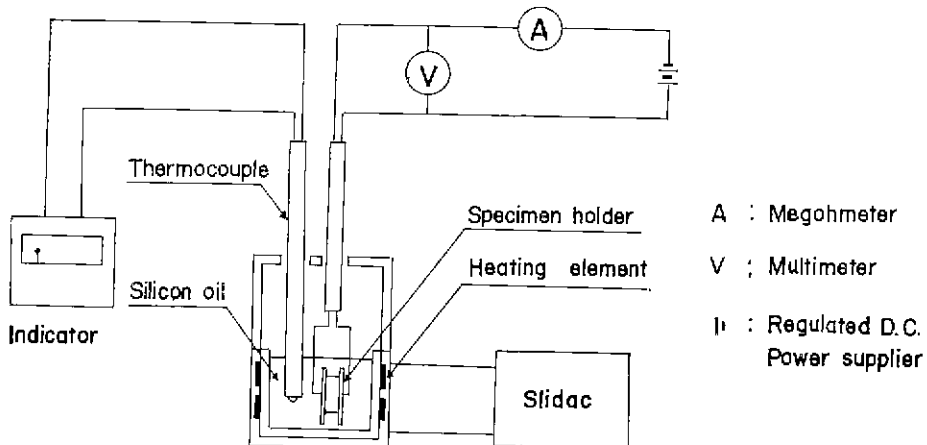


Fig. 2. Experimental equipment for measuring Resistivity-Temperature characteristics.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 Sb 함량에 따른 시편의 밀도변화이다. 그림에서 보듯이 용융염합성법에 의한 시편과 기존합성법에 의한 시편 모두 Sb 함량이 증가함에 따라서 밀도는 증가했다가 감소하는 경향이 나타났다.

이는 원자가가 Ba 보다 높은 Sb<sup>3+</sup>이온이 Ba site에 치환되면서  $Sb_2O_3 \rightleftharpoons 2Sb_{B_i} + V_{Ba}'' + \frac{3}{2}O_2$ 와 같은 결합반응에 의해 Ba vacancy가 생성되어 소결성이 증대되어 밀도가 증가했다고 할 수 있다<sup>13)</sup>. 그러나 Sb 이온의 용해도 한계를 넘게되면 밀도는 감소하는데 이는 Sb 이온이 더이상 Ba site에 치환되지 못하고 grain boundary에 존재하여 결정립성장억제제 역할<sup>14)</sup>을 하여 치밀화를 저해시켰기 때문으로 생각된다. 이를 확인하기 위하여 미세구조를 관찰하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 Sb 0.2mol% 첨가한 시편이 0.4mol% 첨가한 시편보다 grain이 더 크게 성장한 것을 알수 있었다. 또한 Sb의 용해도가 기존합성법에 의한 시편에 있어서는 약 0.3mol%, 용융염합성법에 의한 시편에 있어서는 0.2mol%로서 용융염합성법의 시편이 기존합성법의 시편보다 용해도가 작은 것을 알수 있다. 이는 NaCl과 KCl을 사용하여 용융염합성법으로 PZT를 합성한 Arendt의 보고에 의하면 합성시 Pb이온과 이온반경이 유사한 Na와 K 이온의 일부가 Pb site에 치환된다고 하였다. 따라서 본 실험에서도 PZT와 같은 Perovskite형 결정구조를 갖는 BaTiO<sub>3</sub>에 K 이온이 치환됨으로써 상대적으로 BaTiO<sub>3</sub>에 대한 Sb이온의 용해도를 감소시켰다고 생각할 수 있다. 이를 확인하기

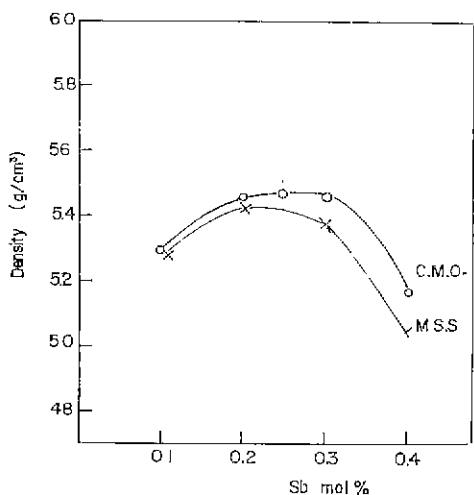
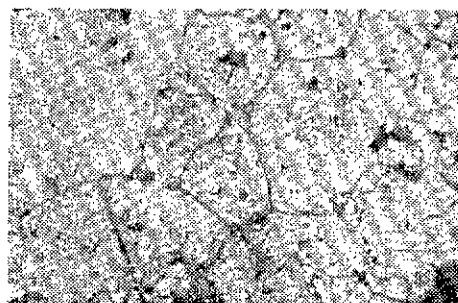
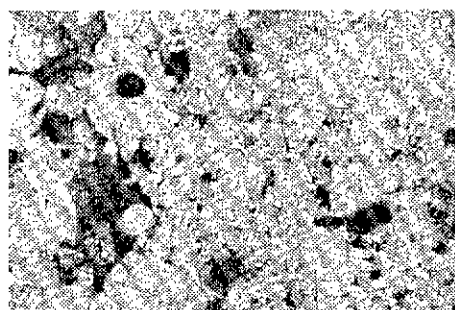


Fig. 3. The apparent density vs. Sb mol% of C. M. O. and M. S. S. specimens.



a) 0.2mol% Sb (×100)



b) 0.4mol% Sb (×100)

Fig. 4. Microstructures of C. M. O. specimens.

위하여 소결된 용융염합성법의 시편의 grain 성분을 E. P. M. A (Electron Probe Micro Analysis)에 의해 정량 분석한 결과 K이온이 210ppm 함유되어 있는 것을 확인하였다.

Fig. 5, 6에 기존합성법과 용융염합성법에 의한 시편의 온도-저항 특성을 나타내었다. Sb의 함량이 증가함에 따라서 상온에서의 저항이 감소하다가 증가하는 경향이 나타났으며 이는 앞서 논한 바와 같이 Sb의 용해도 한계까지는 Sb가 Ba site에 치환됨으로써 원자가 제이법<sup>15)</sup>에 의해 전도성을 부여하는 자유전자의 밀도가 증가하기 때문이며 용해도 한계를 넘으면 grain boundary에 산화물상태로 존재하여 고저항층을 형성하기 때문이다. 또한 Sb 함량이 증가함에 따라 Curie point가 저온쪽으로 이동하는 경향이 나타났는데 이는 Ba 이온과 Sb 이온간의 이온반경의 차이로 인하여 BaTiO<sub>3</sub> 격자에 distortion이 발생했기 때문이라고 할수 있다.

Fig. 7은 조성이 똑같은 경우 BaTiO<sub>3</sub> 합성방법의 차이에 따른 온도-저항 특성을 비교한 것을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 상온에서의 저항이 기존합성법에 의한 시편보다 용융염합성법에 의한 시편이 더 크

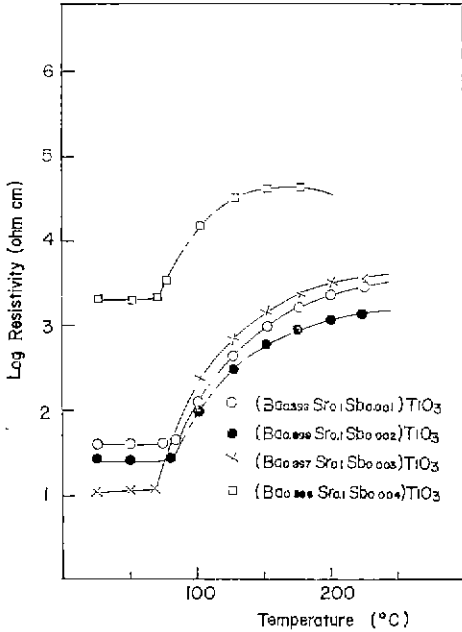


Fig. 5. Resistivity-Temperature characteristics of C. M. O. specimens.

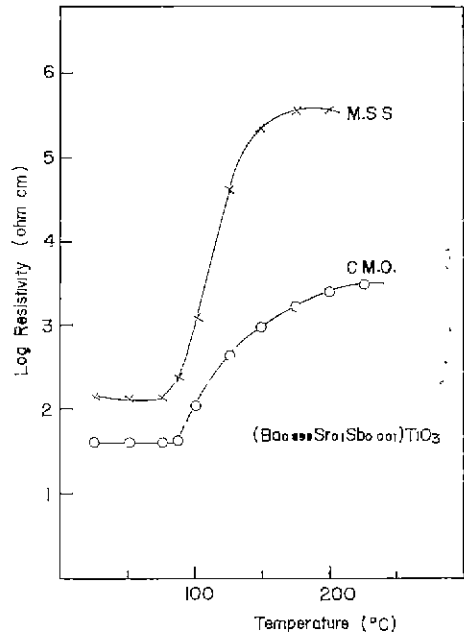


Fig. 7. Resistivity-Temperature characteristics of C. M. O. and M. S. S. specimens.

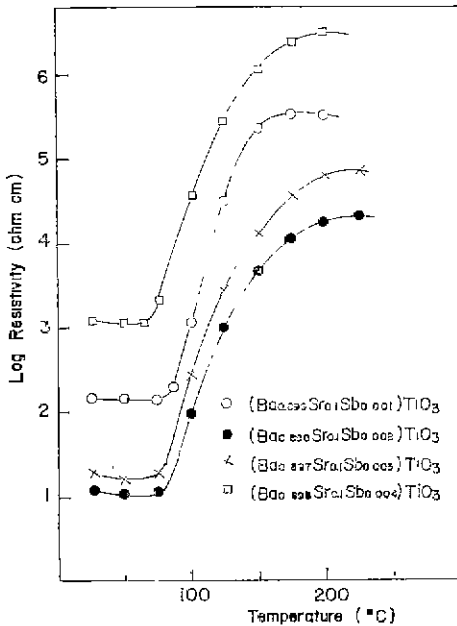
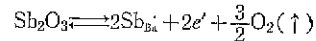
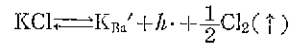


Fig. 6. Resistivity-Temperature characteristics of M. S. S. specimens.

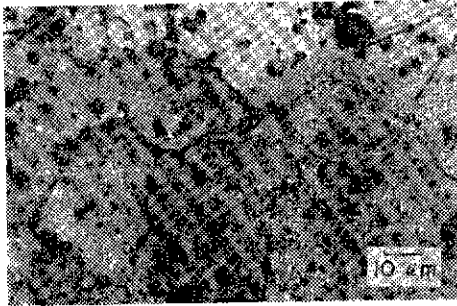
게 나타났는데 이는 앞서 설명한 바와 같이 Ba site의 K이온의 치환과 Sb 이온의 치환 즉 다음과 같은 반응에 의해 생성된 hole과 전자간에 전하보상이 일어나 PTCR BaTiO<sub>3</sub>에 있어서 전도성을 부여하는



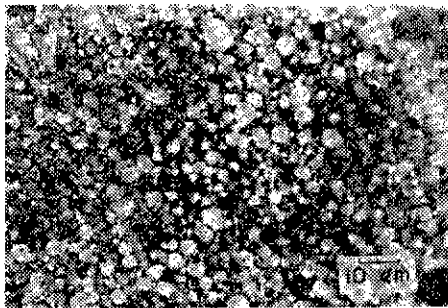
전자의 밀도가 감소했기 때문이라고 생각된다. 한편 PTCR 효과는 용융염합성법에 의한 시편이 기존합성법에 의한 시편보다 더 크게 나타났는데 이는 미세구조의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 즉 Kuwabara<sup>16)</sup>는 grain size가 작고 균일할수록 open pore가 많은 미세구조를 이루게 되며 이러한 open pore가 많을수록 grain boundary의 산화는 잘 이루어져서 PTCR 효과는 향상된다고 하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 조성이 같은 경우 용융염합성법에 의한 시편이 기존합성법에 의한 시편보다 grain size가 작고 균일한 것을 알 수 있다.

반도성 BaTiO<sub>3</sub>에 충분한 전압을 가하게 되면 Fig. 9, 10에서 보는 바와 같이 초기에는 많은 전류가 흐르다가 시간이 경과하면 자체발열로 인하여 저항이 증가하여 전류는 급격히 감소하며 그후 시간이 더 경과하여도 더 이상 전류는 감소하지 않고 일정한 전류량을 유지한다. 이와같이 일정한 전류량에 도달할때 까지의 시간을 switching time이라 한다.

Fig. 9, 10에서 보는 바와 같이 조성의 변화에 따른 시간-전류 특성은 앞서 논한 온도-비저항 특성과 잘 일치 하였다. 즉 상온에서의 저항이 낮은 시편일수록



a) C.M.O. 0.4mol% Sb



b) M.S.S 0.4mol% Sb

Fig. 8. Microstructures of C.M.O. and M.S.S. specimens

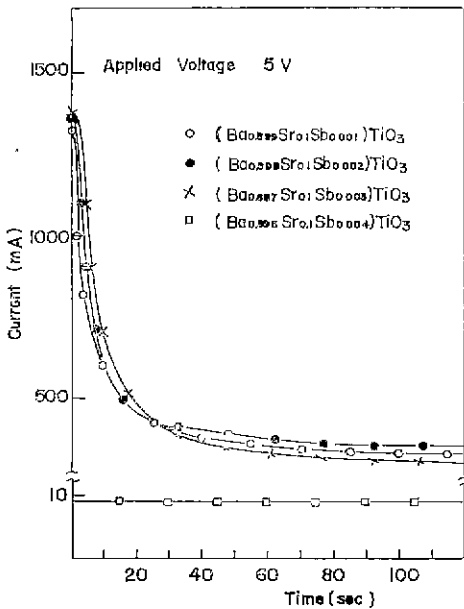


Fig. 9. Current-Time characteristics of C.M.O. specimens.

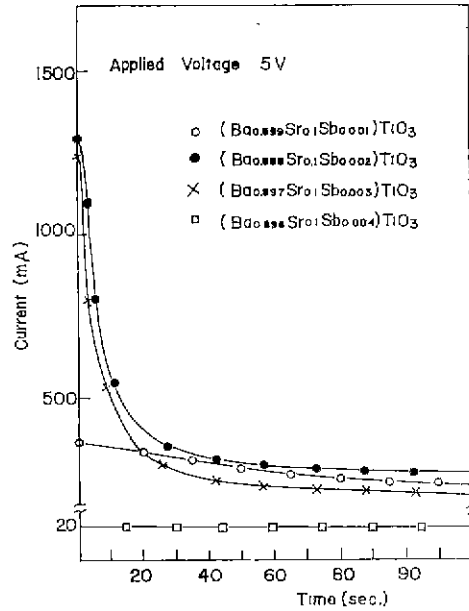


Fig. 10. Current-Time characteristics of M.S.S. specimens.

초기 전류량이 컸으며 PTCR 효과가 큰 시편일수록 전류의 변화량이 큰 것을 알 수 있다. 그러나 조성의 변화에 따른 switching time의 변화는 볼 수 없었다.

또한 기존합성방법에 의한 시편, 용융염합성법에 의한 시편, 모두 Sb의 함량이 0.4mol%인 경우 즉 상온에서의 저항이 매우 큰 경우에는 시간에 따른 전류변화는 볼 수 없었다. 이는 저항이 너무 커서 본 실험에서 인가한 5V 전압으로서는 자체발열을 할 수 없다는 것을 알 수 있다.

Fig. 11에는 기존합성법과 용융염합성법에 의한 시편의 시간-전류 특성을 비교하였는데 그림에서 보듯과 같이 PTCR 효과가 더 큰 용융염합성법에 의한 시편이 시간에 따른 전류변화량이 큰 것을 알 수 있었다. 그러나 switching time에는 큰 차이가 없는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

1. 용융염합성법으로 BaTiO<sub>3</sub>를 합성함으로써 기존합성방법(1100°C)보다 하소온도를 800°C로 낮출수가 있었다.
2. 용융염합성법으로 합성된 BaTiO<sub>3</sub>로 제조된 시편이 기존합성방법에 의한 시편보다 PTCR 효과가 더 크게 나타났으며 시간-전류 특성에 있어서도 시간에 따른 전류변화량도 크게 나타났으며 이러한

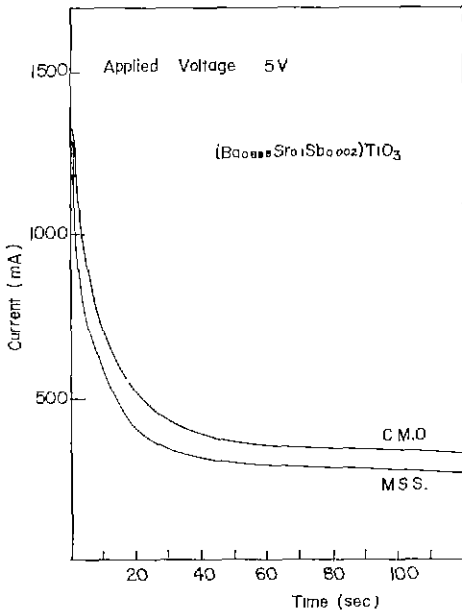


Fig. 11. Current-Time characteristics of C.M.O. and M.S.S. specimens.

특성의 차이는 미세구조의 차이로써 설명할 수 있다.

3. 용융염 합성법에 의한 BaTiO<sub>3</sub>에 있어서는 K<sup>+</sup>이온의 존재를 확인할 수가 있었으며 이 K<sup>+</sup>이온이 Ba site에 치환됨으로써 BaTiO<sub>3</sub>의 저항의 증가, dopant의 용해도의 감소를 초래하였다.

REFERENCES

- 1) E. Andrich, "Properties and Applications of PTC Thermistors" *Electronic Applications*, **26**(3) 123 (1965).
- 2) E. Andrich and K.H. Hardtl, "Investigations on BaTiO<sub>3</sub> semiconductors", *Philips Tech. Rev.*, **26**, 119(1965).
- 3) Y. Ichikawa and W.G. Carlson, "Yttrium-Doped Ferroelectric Solid Solutions with Positive Temperature Coefficients of Resistance", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **42**(5) 312(1963).
- 4) O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanates", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**(9) 1159(1959).

- 5) O. Saburi, "Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2) 54(1961).
- 6) W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(10) 484(1964).
- 7) W. T. Peria, W. R. Bratschun and R. D. Fenity, "Possible Explanation of Positive Temperature Coefficient in Resistivity of Semiconducting Ferroelectrics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(5) 249(1961).
- 8) M. Kahn, "Effect of Heat-Treatment on the PTCR Anomaly in Semiconducting Barium Titanate", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**(8) 676(1971).
- 9) M. Kuwabara, "Influence of stoichiometry on the PTCR Effect in porous Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(12) C-170 (1981).
- 10) M. Kuwabara, "Some factors Affecting the Magnitude of the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanates", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**(8) 470(1982).
- 11) R. H. Arendt, J. H. Rosolowski and J. W. Szyaszek, "Lead Zirconate Ceramics from Molten Salt Solvent Synthesized Powders", *Mat. Res. Bull.*, **14**, 703(1979).
- 12) S. H. Cho and J. V. Biggers, "Characterization and Sintering of PZT powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10) (1983).
- 13) M. N. Swilam and A. M. Gadalla, "Effect of Additions on the sinterability of Barium Titanate", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **74**(5) 165(1975).
- 14) M. Kahn, "Influence of Grain Growth on Dielectric Properties of Nb-Doped BaTiO<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(9) 455(1971).
- 15) Verwey, E. J. W. et al "Controlled-Valency Semiconductors", *Philips Res. Report*, **5**, 173(1950).
- 16) M. Kuwabara, "Effect of Microstructure on the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(11) 639(1981).