

## 0.5 mol% $Pb_5Ge_3O_{11}$ 가 첨가된 반도체성 ( $Ba_{1-x}Pb_x$ ) $TiO_3$ 세라믹스의 PTCR 효과

윤상옥\* · 정형진\*\* · 윤기현

연세대학교 요업공학과

\*강릉대학교 재료공학과

\*\*한국과학기술연구원 세라믹스부

(1991년 4월 29일 접수)

### PTCR Effects of Semiconducting ( $Ba_{1-x}Pb_x$ ) $TiO_3$ Ceramics with 0.5 mol% $Pb_5Ge_3O_{11}$

Sang Ok Yoon\*, Hyung Jin Jung\*\* and Ki Hyun Yoon

Dept. of Ceram. Eng., Yonsei University

\*Dept. of Mater. Eng., Kangnung Nat'l. Univ.

\*\*Div. of Ceramics, KIST

(Received April 29 1991)

#### 요 약

0.15 mol%  $Y_2O_3$ 를 첨가한 ( $Ba_{1-x}Pb_x$ ) $TiO_3$ 에 소결조제로 0.5 mol%  $Pb_5Ge_3O_{11}$ 을 사용하여 Pb 치환량과 소결온도가 PTCR 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. ( $Ba_{1-x}Pb_x$ ) $TiO_3$ 계에서 Pb량이 증가함에 따라 결정립의 크기는 증가하였으나 Pb의 증발에 의해 결정립의 저항도 증가되었으며 소결 중 액상의 형성에 의해 입체의 정전용량은 감소하였다. 한편, 소결온도가 올라감에 따라 소결성이 증가되어 입체의 저항은 감소하였으며 입체의 정전용량은 증가하였다. 또한, PTCR 효과는 Pb량과 소결온도가 증가함에 따라 감소하였다.

#### ABSTRACT

The effects of 0.15 mol%  $Y_2O_3$  doped semiconducting ( $Ba_{1-x}Pb_x$ ) $TiO_3$  ceramics with 0.5 mol%  $Pb_5Ge_3O_{11}$  as sintering additives have been investigated as functions of Pb contents (from 0.05 mol to 0.3 mol) and sintering temperatures (from 1050°C to 1200°C). As the Pb content increases in the ( $Ba_{1-x}Pb_x$ ) $TiO_3$  system, the size and resistance of the grain increase but the capacitance of the grain boundary decreases due to the formation of liquid phase during the sintering. And with increasing the sintering temperatures, the resistance of the grain decreases but the capacitance of the grain boundary increases. The PTCR effects decrease with increasing the Pb content and the sintering temperature.

#### 1. 서 론

저저항 온도계수를 갖는 반도체성  $BaTiO_3$ 는 1955년 Haayman<sup>1)</sup>에 의해 처음 보고된 이후 이 현상을 응용한 온도계측용 소자, 정온 발열체, 전류제한 소자 등 다양한 용도에 이용되고 있다<sup>2,3)</sup>. 강유전성  $BaTiO_3$ 에 희토류 원소를 적당량 첨가하면 원자가 제어원리에 의해 반도체화되고 Curie 온도 부근에서 비저항이 급격하게 증가하게

되는데 이것을 PTCR 현상이라 한다<sup>4-6)</sup>.

$BaTiO_3$ 의 Curie 온도는 Ba자리에 Sr이나 Pb를 치환하면 저온 혹은 고온으로 이동시킬 수 있는데<sup>7)</sup>, 특히 Pb가 치환된 반도체성 세라믹스는 정온 발열체로 응용성이 매우 넓어 이에 대한 연구도 많이 진행되고 있다<sup>8,9)</sup>.

그러나 ( $Ba_{1-x}Pb_x$ ) $TiO_3$  고용체의 경우 Pb가 낮은 용점을 지니 Pb량이 증가함에 따라 Pb의 증발로 인해 소결성이 저하되며 그로 인한 화학양론적 조성의 유지가

**Table 1.** Composition of Specimens.

PT-1	0.95BaTiO <sub>3</sub> +0.05PbTiO <sub>3</sub> +0.5 mol% Pb <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub> +0.15 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PT-2	0.9BaTiO <sub>3</sub> +0.1PbTiO <sub>3</sub> +0.5 mol% Pb <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub> +0.15 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PT-3	0.8BaTiO <sub>3</sub> +0.2PbTiO <sub>3</sub> +0.5 mol% Pb <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub> +0.15 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PT-4	0.7BaTiO <sub>3</sub> +0.3PbTiO <sub>3</sub> +0.5 mol% Pb <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub> +0.15 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

매우 어렵다. 따라서 일반적인 소결방법에 의해서 반도체 (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> 세라믹스를 제조하기 위해서는 액상 소결조제에 의한 저온 소결이 바람직한 해결방안의 하나이다.

본 저자들은 Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub>(이하 PGO라 약함)를 이용한 반도체 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결성 및 전기적 성질의 평가 실험을 통하여 PGO가 BaTiO<sub>3</sub> 격자에 큰 영향을 주지 않으면서 저온소결 특성이 매우 우수함을 알 수 있었다<sup>10,11)</sup>.

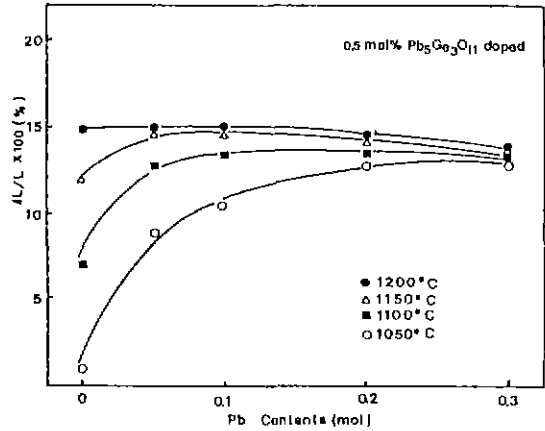
따라서 본 연구에서는 donor로서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.15 mol% 첨가한 (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>계에 소결조제로 PGO를 0.5 mol% 첨가하여 1050°C부터 1200°C 사이의 온도범위에서 소결하여 제조한 후 PGO가 PTCR 효과에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

**2.1. 시편제조**

주원료인 BaTiO<sub>3</sub>는 실험의 균질성을 높이기 위하여 미국 Alfa사의 합성된 시약을 사용하였으며, donor 첨가제로는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였다. 한편, PbTiO<sub>3</sub>는 PbO와 TiO<sub>2</sub>로부터 800°C에서 2시간 하소하여 제조하였으며, PGO는 PbO와 GeO<sub>2</sub>로부터 650°C에서 24시간 동안 2번 하소하여 제조하였다<sup>10)</sup>.

준비된 원료는 Table 1에 제시한 조성에 의거하여 정확히 칭량한 후 plastic 불밀에서 ZrO<sub>2</sub> 불과 함께 증류수를 매체로 하여 혼합과 분쇄를 행하고 잘 건조하였다. 혼합된 분말은 결합제로 0.5 wt% PVA를 첨가하여 잘 섞은 후 지름 1 cm의 원형 steel mold에서 1275 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 원판형 시편을 성형하였다. 성형체는 ZrO<sub>2</sub> 기판위에 올려놓고 전기로속에서 500°C/hr의 속도로 승온하여 1050°C부터 1200°C 사이의 온도에서 각각 30분간 유지한 후 동일속도로 다시 냉각하였다. 또한, 소결시편은 SiC 분말(#1200)로서 잘 연마하여 초음파 세척을 행하였다.

전기적 특성을 측정하기 위하여 시편의 양면을 무전



**Fig. 1.** Linear shrinkage of (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics with 0.5 mol% Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub> vs. Pb contents.

해방법으로 Ni전극을 형성시킨 후 350°C에서 20분간 열처리하여 낮은 저항의 ohmic 접촉이 되게 하였다<sup>12,13)</sup>.

**2.2. 특성 측정 및 관찰**

온도변화에 따른 시편의 저항변화는 전압강하법으로 측정하였으며 이때 인가전압은 0.5 V로 하였다<sup>14)</sup>. D.C. power supplier(6115A, Hewlett Packard Co., U.S.A)를 이용하여 전압을 인가하고 시편과 직렬로 연결된 표준 저항기(Type 1433-H, General Co., U.S.A)에서 강하되는 전압을 electrometer (602, Keithley Co., U.S.A)로써 측정하여 저항을 계산하였다. 이때 승온속도는 3°C/min. 정도이며 375°C 이내에서 측정하였다. 한편, 시편의 복소 임피던스는 5 Hz부터 13 MHz 사이의 주파수 범위에서 LF impedance analyzer(4192A, Hewlett Packard Co., U.S.A)로써 측정하였다.

시편의 미세구조는 SiC 연마지로써 순차적으로 잘 연마한 다음 0.05 μm의 알루미늄으로써 최종 연마하고 초음파 세척기으로써 세척하였다. 이렇게 연마된 시편을 끓는 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액중에서 수분간 부식시킨 후 전자현미경으로 관찰하였다<sup>11)</sup>.

**3. 결과 및 고찰**

Fig. 1은 PGO를 0.5 mol% 첨가시킨 (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>계에서 Ba 대신 Pb를 0.3 mol까지 치환시킨 경우 소결온도에 따른 선수축율의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 Pb가 0.05 mol 치환되더라도 소결성이 급격히 좋아짐을 볼 수 있으며, 소결온도가 올라가면 선수축율이 증가함을

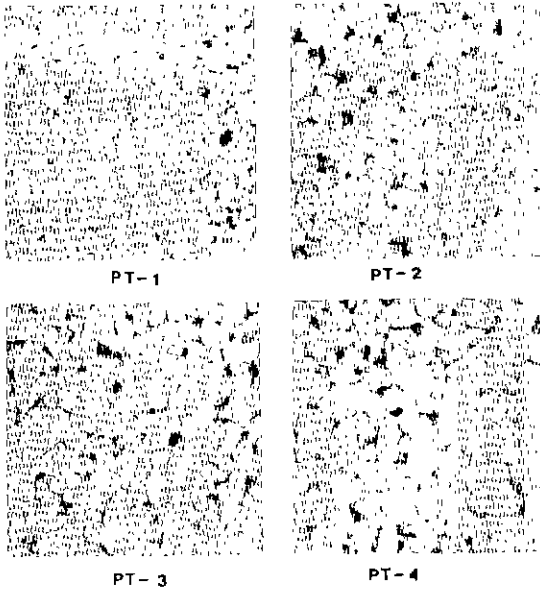


Fig. 2. SEM photographs of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  ceramics with 0.5 mol%  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  sintered at  $1100^\circ\text{C}$  (bar =  $5\ \mu\text{m}$ ).

알 수 있다. 그러나  $1150^\circ\text{C}$  이상에서 소결하는 경우 Pb 치환량이 증가하면서 선수축율이 약간 감소함을 볼 수 있다. Jang 등<sup>15)</sup>과 Schulze 등<sup>16)</sup>에 의하면 첨가된 PGO가 PFW-PFN 및 PZT와 같이 Pb 함량이 많은 경우 PGO 자체 또는  $\text{PbGeO}_3$ 와  $\text{Pb}_3\text{GeO}_5$ 를 형성한다고 보고하였다. 따라서 Ba에 Pb가 치환됨에 따라 소결성이 증가하는 것은 소결온도가 낮은  $\text{PbTiO}_3$ 에 의해 먼저 소결이 이루어짐으로서 소결성이 증가하였다고 할 수 있다. 그러나 Pb 치환량이 증가하면서 선수축율이 약간 감소한 원인은 소결조제로 사용된 PGO가  $\text{PbGeO}_3$ 보다는 Pb 함량이 많고 용융점이 낮은 원래의 PGO 또는  $\text{Pb}_3\text{GeO}_5$ 로 존재함으로써 나타난 결과로 예상되나 첨가량이 적어 X-선 분석으로 확인할 수 없었다.

Fig. 2은 Pb 치환량이 다른  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ 를  $1100^\circ\text{C}$ 에서 소결한 시편의 미세구조 관찰결과로서 Pb 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가함을 볼 수 있으며 이는 소결특성과도 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 Pb가 0.1과 0.2 mol 치환된  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  세라믹스에서 소결온도가 올라감에 따라 비저항의 온도 의존성을 나타낸 것으로 소결온도가 올라감에 따라 상온 저항이 감소함을 볼 수 있고, 저항이 증가하는 온도가 조금씩 올라가고 있으나 PTCR 특성은 크게 차이가 나지 않음을 알 수 있다. 소결온도가 올라감에 따라 상온 저항이 감소하는 것은 미세구조 관찰

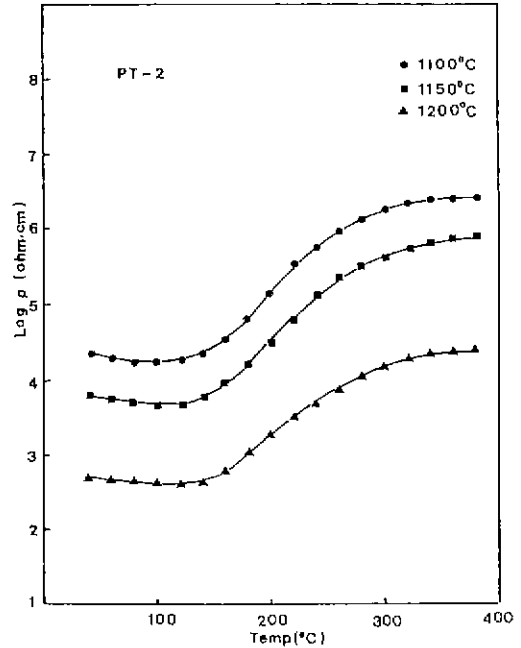


Fig. 3. Resistivity-temperature characteristics of  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1})\text{TiO}_3$  ceramics with 0.5 mol%  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ .

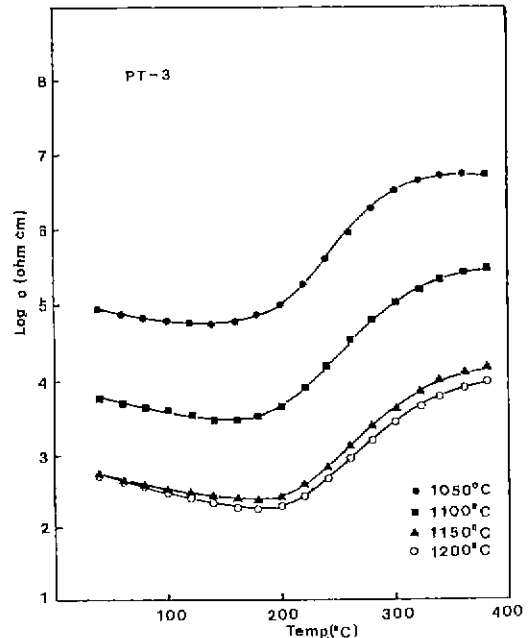


Fig. 4. Resistivity-temperature characteristics of  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{TiO}_3$  ceramics with 0.5 mol%  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ .

에서도 볼 수 있듯이 결정립의 크기가 성장함에 따라 고저항의 입계가 감소함에 따라 나타난 결과라고 할 수

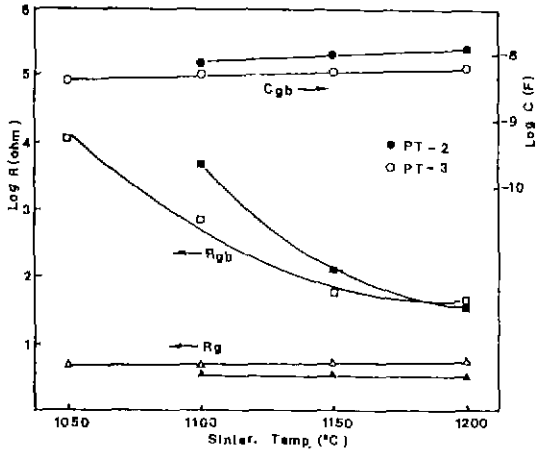


Fig. 5. Resistance and capacitance of  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1})\text{TiO}_3$  and  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})\text{TiO}_3$  ceramics with 0.5 mol%  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  vs. sintering temperature.

있으며, 저항이 증가하기 시작하는 온도가 약간씩 증가하는 이유는 첨가된 Pb가 소결온도가 올라감에 따라 고용성이 증대되었기 때문으로 설명할 수 있다.

Fig. 5는 다음의 구조해석 방법에 의해 분석된  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  세라믹스의 소결온도에 따른 저항과 정전용량의 변화를 나타낸 그림이다<sup>17,18)</sup>.

$$Z_{re} = R_g + R_{gb} / (1 - \omega^2 R_{gb}^2 C_{gb}^2) \quad (1)$$

$$\omega_0^2 = 1 / (R_{gb}^2 C_{gb}^2) \quad (2)$$

여기서  $Z_{re}$ 는 복소 임피던스의 실부분,  $R_g$ 는 결정립의 저항,  $R_{gb}$ 와  $C_{gb}$ 는 각각 입계의 저항과 정전용량, 그리고  $\omega$ 와  $\omega_0$ 는 각각 주파수 및 공진주파수를 나타낸다. 따라서, 식 (1)에 의해 고주파수 영역에서 입계의 저항은 무시할 수 있으므로  $Z_{re} = R_g$ 가 되며 아주 낮은 주파수 영역에서 측정된 값은  $R_g + R_{gb}$ 이므로 이 차이로써 입계의 저항을 알 수 있다. 또한 식 (2)에 의거하여 입계의 정전용량을 계산할 수 있다.

그림에서 보는 바와 같이 결정립의 저항에는 큰 변화가 없으며 입계의 저항은 감소하고 있고 또한 입계의 정전용량은 소량 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 입계의 저항의 감소하는 이유는 온도가 올라감에 따라 결정립의 크기가 성장하여 고저항의 입계가 감소하며 소결 중에 존재하는 액상이 결정립에 흡수됨으로서 입계층의 두께가 얇아짐으로 인해 나타난 결과라고 설명할 수 있다. 따라서 입계의 정전용량도 소량 증가하였다고 할 수 있다.

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 Pb를 0.05, 0.1 및 0.2 mol 치환시킨 시편을 1100°C와 1200°C에서 소결한 경우 온도에

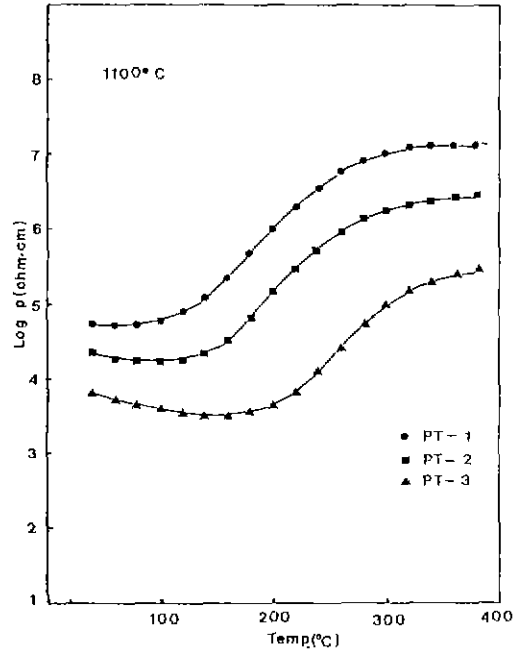


Fig. 6. Resistivity-temperature characteristics of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  ceramics with 0.5 mol%  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ .

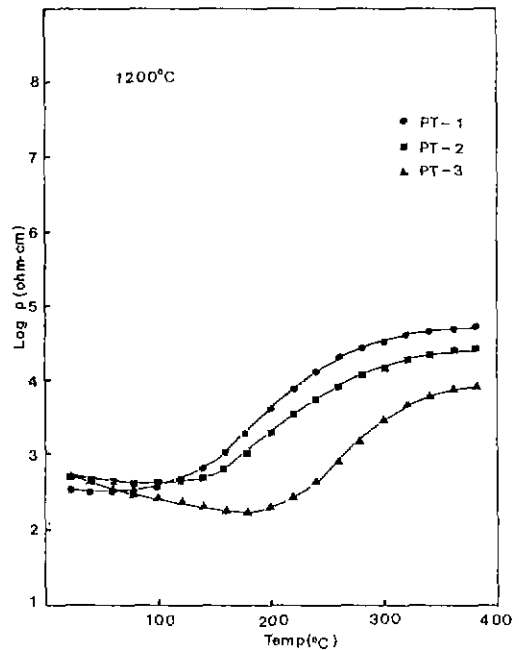


Fig. 7. Resistivity-temperature characteristics of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$  ceramics with 0.5 mol%  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ .

따른 비저항의 특성변화를 나타낸 것으로 Pb 치환량이 증가함에 따라 저항이 증가하기 시작하는 온도는 올라

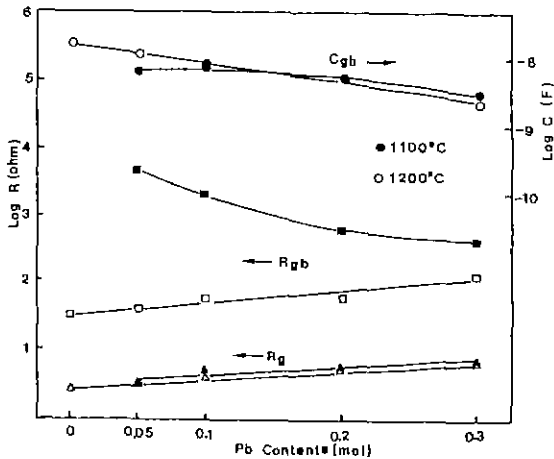


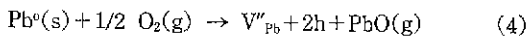
Fig. 8. Resistance and capacitance of (Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics with 0.5 mol% Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub> vs. Pb contents.

치환됨에 따라 소결성이 증가하기 때문이며, 1200°C에서 증가하는 것은 고온에서 액상이 많이 형성됨으로서 나가며 PTCR 특성은 감소함을 볼 수 있다. 그러나 상온 저항은 1100°C 소결에서는 감소하고 있으나 1200°C 소결에서는 소량 증가하고 있다. Pb 치환량이 증가함에 따라 저항이 증가하기 시작하는 온도가 올라가는 것은 Curie 온도가 올라가기 때문이며, PTCR 효과가 감소하는 것은 Pb량이 증가함에 따라 유전상수의 변화가 감소하며 다음식에 의해 전위장벽의 변화도 작아짐으로서 나타난 결과로 설명할 수 있다<sup>19,20)</sup>.

$$\phi = (e^2 N_D r^2) / (2\epsilon_0 \epsilon) \quad (3)$$

여기서, N<sub>D</sub>는 donor 농도, r은 보상층의 두께, ε<sub>0</sub>는 진공의 유전상수 그리고 ε는 물질의 유전상수이다.

Fig. 8은 Pb 치환량에 따른 시편의 저항과 정전용량의 관계를 보여주는 그림으로 결정립의 저항은 조금 증가하며 입계의 정전용량은 감소하고 있다. 그러나 입계의 저항은 Fig. 6과 Fig. 7에서 보는 바와 같이 1100°C의 경우 감소하고 있으나 1200°C의 경우 소량 증가함을 알 수 있다. 이러한 정전용량의 감소는 Pb가 BaTiO<sub>3</sub>에 치환됨에 따라 유전상수가 낮아지기 때문이며<sup>19)</sup> 결정립의 저항이 증가하는 현상은 Pb<sup>2+</sup>이온이 소결 중에 휘발에 의해 다음과 같이 hole을 생성하기 때문이다.



여기서, V<sub>Pb</sub>는 Pb 빈자리 그리고 h는 hole이다.

한편, 입계의 저항이 1100°C에서 감소하는 이유는 Pb가

타난 결과로 예상할 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 1의 소결특성과도 잘 비교됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

(Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>계에서 Pb량이 증가함에 따라 결정립의 크기는 증가하였으나 Pb의 증발에 의해 결정립의 저항도 증가되었으며 소결 중 액상의 형성에 의해 입계의 정전용량은 감소하였다. 한편, 소결온도가 올라감에 따라 소결성이 증가되어 입계의 저항은 감소하였으며 입계의 정전용량은 증가하였다. 또한, PTCR 특성은 Pb량과 소결온도가 증가함에 따라 감소하였다.

#### REFERENCES

1. P.W. Haayman, R.W. Dam and H.A. Klasens, "Method of Preparation of Semiconducting Materials," German Patent 929, 350 (1955).
2. E. Andrich, "Properties and Application of PTC Thermistors," *Electronic Appl.*, **26**(3), 123 (1965).
3. P.D. Levett, "Properties and Application of PTC Thermistors," *Ceramic Age.*, May, 44 (1967).
4. E.J.W. Verwey, P.W. Haayman et al., "Controlled Valency Semiconductors," *Philips Res. Rep.*, **5**(6), 73 (1950).
5. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(100), 484 (1964).
6. G.H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanates," *Solid State Electron.*, **7**(12), 895 (1964).
7. O. Saburi, "Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2), 54 (1961).
8. Y. Ichikawa and W.G. Calson, "Yttrium Doped Ferroelectric Solid Solutions with Positive Temperature Coefficient of Resistivity," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **42**(5), 312 (1963).
9. M. Kuwabara and K. Kumamoto, "PTCR Characteristics in Barium Titanate Ceramics with Curie Point Between 60°C and 360°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(11), C-214 (1983).
10. S.O. Yoon, K.H. Yoon and H.J. Jung, "Low-Temperature Sinterability of Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Ceramics with Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub> Additives," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(5), 359 (1991).
11. S.O. Yoon, K.H. Yoon and H.J. Jung, "Electrical Properties of Low-Temperature Sintered BaTiO<sub>3</sub> Added Lead Germanate," *J. Kor. Ceram. Soc.*, (in print).
12. D.R. Turner and H.A. Sauer, "Ohmic Contacts to Semiconducting Ceramics," *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 250 (1960).

13. S.O. Yoon, H.J. Jung and K.H. Yoon, "Contact Resistance of the Electrodes on Semiconductive Ceramics," *Solid State Comm.*, **64**(4), 617 (1987).
14. K.H. Yoon, K.Y. Oh and S.O. Yoon, "Influence of Synthesis Methods of the PTCR Effect in Semiconductive BaTiO<sub>3</sub>," *Mat. Res. Bull.*, **21**(12), 1429 (1986).
15. S.J. Jang, W.A. Schulze and J.V. Biggers, "Low-Firing Capacitor Dielectrics in the System Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub>," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **62**(2), 216 (1983).
16. W.A. Schulze and J.V. Biggers, "Piezoelectric Properties of Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub> Bonded PZT Composites," *Mat. Res. Bull.*, **14**(5), 721 (1979).
17. S.O. Yoon, "Low Temperature Sintering and Electrical Properties of Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Ceramics and Interfacial Analysis by the Complex Impedance Resonance Method," Ph.D. Thesis, Yonsei University (1988).
18. S.O. Yoon, H.J. Jung and K.H. Yoon, "A Interface Analytical Method by Electrical Property in a Semiconducting Ceramics," Proc. of the 2nd Symp. on Electro. Ceram., p. 83, Kor. Ceram. Soc., Seoul (1987).
19. G. Shirane and K. Suzuki, "On the Phase Transitions in Barium Lead Titanate," *J. Appl. Phys Jpn.*, **6**(4), 274 (1951).
20. S.O. Yoon, H.J. Jung and K.H. Yoon, "Effect of MoO<sub>3</sub> Addition and Their Frequency Characteristics in Nb<sup>+5</sup> Doped Semiconductive BaTiO<sub>3</sub> Ceramics," *J. Kor. Ceram Soc.*, **24**(1), 63 (1987).