

표면 코팅된 분말을 이용하여 제조된 반도성 BaTiO₃ 소결체의 입계 화학 및 전기적 특성

박명범 · 김정돈* · 조남희

인하대학교 재료공학부

*한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(2000년 2월 8일 접수)

Electrical and Chemical Characteristics of the Grain Boundaries of Semiconducting BaTiO₃ Ceramics Prepared with Surface-Coated Powders

Myung-Beom Park, Chong-Don Kim* and Nam-Hee Cho

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

*Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received February 8, 2000)

초 록

반도성 BaTiO₃ 분말 표면에 콜-겔 담금 기법을 이용하여 Mn 이온을 코팅한 후, 이 분말을 가압 소결하여 다결정 소결체를 제조하였다. 분말의 표면에 코팅된 물질은 가압 소결체 내의 입계 부근에서 검출되었으며, 이 소결체의 입계화학과 전기적 특성을 고찰하였다. Mn 코팅된 분말로부터 제조된 시편은 저항의 최대 증가폭(ρ_{\max}/ρ_{\min})이 약 2×10^3 인 PTCR 특성을 나타내었다. 소결체 입계 부근에 약 20 nm 폭의 과잉 음전하층이 생성되었으며, 상온으로부터 200°C로 시편의 온도를 증가시킴에 따라 입계에 존재하는 Mn 이온은 Mn³⁺으로부터 Mn²⁺로 변화하였다.

ABSTRACT

Grain boundary chemistry and electrical characteristics of polycrystalline BaTiO₃ ceramics, which were prepared with sol-gel surface-coated semiconducting powders, were investigated. Mn ions were coated on the powder surface by sol-gel coating-techniques. The additives coated on the surface of the powders were observed to be present near the grain boundaries of the ceramics. The ceramics exhibit the PTCR characteristics with a resistivity jump ratio(ρ_{\max}/ρ_{\min}) of about 2×10^3 . With raising the temperature from room temperature to 200°C, the oxidation state of the Mn ions varied from Mn³⁺ to Mn²⁺ in the coating layers. Near the grain boundaries, an excessive negative charge layer of about 20 nm was formed.

Key words : BaTiO₃, MnO_x, PTCR, Grain boundary, Sol-gel, Oxidation state

1. 서 론

반도성 다결정 BaTiO₃ 소결체는 전이온도($T_c=120^\circ\text{C}$) 부근에서 온도가 증가함에 따라 저항이 급격하게 증가하는 PTCR(positive temperature coefficient resistance) 현상을 나타낸다.^{1,2)} 이런 PTCR 현상에 기인하여 BaTiO₃는 저항발열체, 칼라 TV degaussing 소자 및 정전류, 정전압 회로 소자 등에 응용되고 있으며, 산화물 중에서 가장 널리 사용되고 있는 물질 중의 하나가 되었다.³⁾ BaTiO₃ 산화물의 PTCR 효과는 시편내 입계 구조 및 화학 특성에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.^{1,2,4-8)}

반도성 BaTiO₃ 산화물의 입계화학 및 전기적 특성 제어를 위하여 특정한 첨가물을 입계에 편석 시키거나, 소결후 이차 열처리에 의한 입계 확산 연구들이 주로 수행되어 왔

다. 이러한 기존의 세라믹스 제조 기법으로 입계 구조와 입계 조성물의 분포를 제어하는 것은 많은 시행착오적(trial & error) 경험을 요구하고, 또한 대부분의 경우에 불균일한 입계의 화학적 상태에 의하여 특성 제어의 한계를 나타낸다.^{4,8)} 결과적으로 기존의 세라믹스 공정에 의한 입계 제어에 관한 많은 연구에도 불구하고, 전자 세라믹스의 입계화학 및 전기적 특성과의 상관관계에 대한 이해와 제어 성과는 미흡한 형편이다.

최근에는 Fig. 1(a)와 같이 분말의 표면에 입계 첨가물을 코팅하는 분말 코팅 기법을 이용하여 제조된 분말들을 성형 후 소결 열처리하여 Fig. 1(b)와 같이 입계화학 및 구조를 제어하는 전자 세라믹 제조 기법이 몇몇 연구자들에 의해서 행해지고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 이 기법은 제조된 분말의 표면을 특정한 첨가물로 코팅하여, 세라믹 내의 입계화학과 미세구조를 제

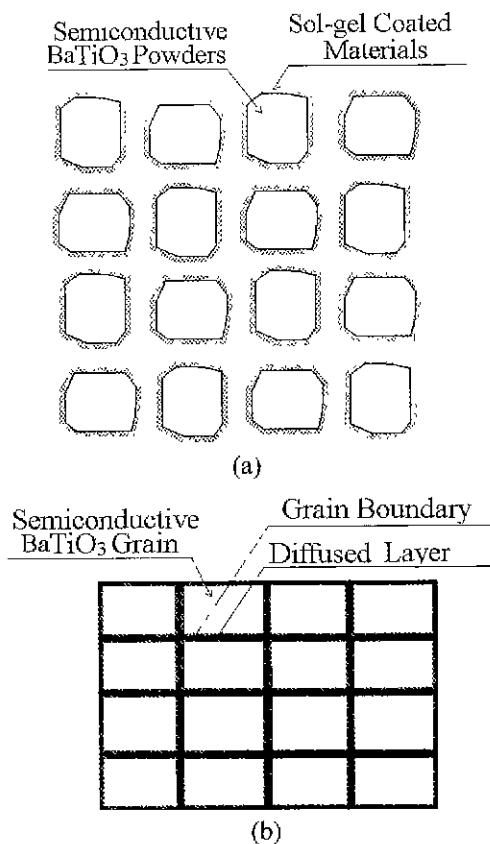


Fig. 1. Schematic diagrams of the microstructure and the distribution of grain-boundary additives. (a) Semic conductive BaTiO₃ ceramic powders. The powder surface was coated with particular materials by sol-gel dip techniques. (b) Sintered ceramics. The ceramics were prepared with surface-coated semiconductive powders shown in (a).

어하는 기법으로, 입계 첨가물에 대하여 거의 독립적으로 입자화학과 전기적 특성을 부여할 수 있으며, 또한 입계 첨가물을 균일하게 입계 주위에 분포시킬 수 있다. 이런 기법을 이용하여 제조된 소결체의 입계는 분말 표면의 코팅된 층과 분말 사이의 계면 및 코팅층에 의해서 결정되는 것으로 여겨지고 있다.

본 연구에서는 졸-겔 담금 기법에 의하여 Mn 이온을 반도성 BaTiO₃ 분말 표면에 코팅한 후 이를 분말을 이용하여 BaTiO₃ 소결체를 제조하였으며, 이 소결체 내의 입계 구조 및 화학을 분석하여 전기적 특성과의 상관관계를 고찰하였다. 특히, 제조된 세라믹스 입계의 구조 및 화학을 결정하는 것으로 여겨지는 분말 표면과 코팅층 사이의 계면을 연구하기 위하여, 연마된 반도성 BaTiO₃ 소결체 기판 표면 위에 졸-겔 담금 기법에 의해 MnO_x를 동일한 방법에 의하여 코팅하였다. 열처리에 따른 코팅층의 결정화 거동과 기판과 코팅층 사이의 계면 화학 분포 및 Mn 산화상태 변화를 분석하였다.

2. 실험 및 분석방법

2.1. 반도성 BaTiO₃ 소결체 제조

반도성 BaTiO₃ 소결체를 얻고자 BaCO₃, TiO₂ 분말을 출발물질로 사용하였다. 소결체가 반도성을 가지도록 0.04 mol Nb₂O₅를 첨가하였으며, 액상 소결성을 향상시키고자 화학양론적인 BaTiO₃ 산화물 조성보다 0.5 m/o 과량의 TiO₂를 첨가하였다. 에탄올과 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 간동안 습식 혼합한 후, 건조 오븐에서 20시간 동안 건조하였다. 1100°C에서 4시간 동안 하소한 후, 이들을 재분쇄하고, 1,000 kg/cm²의 성형압력으로 1축 가압하여 디스크 형태로 성형하였다. 성형된 시편은 1400°C에서 4시간 동안 질소-수소 분위기(N₂:H₂=9:1)에서 소결하였다.

2.2. MnO_x(MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO₂) 졸 용액 및 젤 분말의 제조

Mn이 포함된 출발물질로서 Mn(OOC₂H₃)₂·4H₂O를 사용하였고, 용매로 C₂H₅OH을 사용하였다. 졸을 합성하기 위해 1 mol의 Mn(OOC₂H₃)₂·4H₂O를 12 mol의 C₂H₅OH에 넣고 1시간동안 상온에서 교반시켰다. 가수분해수 물비값(R_w =mol of H₂O/mol of alkoxide)ⁱ 2인 부분 가수분해 조건을 사용하여 졸 용액을 제조하였다. 100°C로 유지되는 전기오븐에 가수분해수가 첨가된 용액을 넣어서 결화 시켰다. 건조가 끝난 젤을 분쇄하고 열처리하여 MnO_x 분말을 제조하였다.

2.3. 가압 소결체 제조 및 특성 평가

2.1절에서 제조된 소결체를 기계적으로 분쇄한 후, 체질법과 침강법을 이용하여 1-10 μm, 10-20 μm, 20-38 μm 등의 분말 크기 범위를 가지는 분말들을 분리하였다. 분리된 BaTiO₃ 분말을 2.2 절에서 제조된 졸용액에 담가서 건조오븐에서 건조하면서 졸용액에 상관된 물질이 BaTiO₃ 분말의 표면에 코팅 되도록 하였다. 코팅된 분말을 N₂ 분위기, 1250°C 소결 온도에서 30분동안 25 MPa로 가압하여 소결체를 제조하였다.

소결체의 온도-저항 특성은 전위계(electrometer, Keithley 617)를 이용하여 상온에서 240°C까지 10°C 온도 간격으로 측정하였다. 제조된 소결체의 미세구조 및 화학적 특성을 측정하기 위해서 EDS(energy dispersive spectroscopy)가 장착된 투과 전자 현미경(TEM: transmission electron microscopy, Philips CM200)을 이용하였다. TEM은 200 kV 가속 전압 하에서 작동하였다.

2.4. MnO_x 코팅층의 제조

본 실험에서는 졸-겔 담금 코팅 기법을 사용하여, 반도성 BaTiO₃ 기판 위에 코팅층을 제조하였다. 2.1절에서 제조된 BaTiO₃ 소결체을 경면 연마 후 가로×세로×두께가 10 mm

$\times 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 인 크기로 질라 기판으로 사용하였다. 경면 연마된 BaTiO₃ 소결체 표면에 존재하는 유기물과 먼지를 없애기 위해, 소결체를 아세톤에 담가서 초음파 세척기를 사용하여 세척한 후, 에탄올과 3차 증류수를 이용하여 세척하였다. 세척이 끝난 기판은 필터를 통과시킨 질소 가스로 건조시켜서 기판을 준비하였다. 1 mol의 Mn(OOC₂H₅)₂ · 4H₂O을 240 mol의 C₂H₅OH에 넣어 교반하여 제조된 줄을 BaTiO₃ 소결체 표면 위에 담금코팅, 건조(상온, 10초), 중간 열처리(250°C, 5분)의 3단계를 반복 수행하여 코팅층을 제조하였다. 코팅후 열처리는 공기분위기에서 400~1250°C에서 3시간동안 수행하였다.

2.5. MnO_x 분말 및 코팅층의 특성분석

MnO_x 젤 분말의 탈수 거동, 유기물 분해 그리고 결정상으로의 전이를 알아보기 위해서 열분석을 행하였다. 시료 20 mg를 백금 도가니에 넣은 후 상온에서 1250°C까지 5°C/min의 속도로 시차 열분석을 실시하였다. 측정 장비로는 미분열분석기(DTA: differential thermal analyzer, TA Instrument, SDT 1500)를 사용하였다.

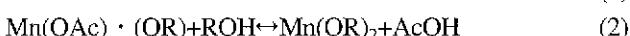
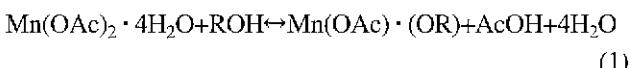
건조 젤 분말과 코팅층의 결정상을 분석하기 위해서 X-선 회절 분석기(XRD: X-ray diffractometry, Philips, PW 3719)를 이용하였다. X-선 발생원으로는 Cu를 사용하였고, 흑연 단색광 장치를 통과시켜 Cu K α 선을 얻었다. 측정조건은 가속 전압과 전류가 각각 40 kV, 25 mA 이었으며, 주사속도는 0.08°/sec, 회절각(2θ)은 10~90°이었다.

시편의 화학 조성 및 Mn 산화 상태를 분석하기 위해서 오제이 전자 장치(AES: Auger electron spectroscopy, Perkin-Elmer phi model 670)와 X-선 광전자 장치(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy, SSL, 2803-S)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 줄-겔 반응 및 결정화

본 실험에서 사용된 줄발 원료로부터 줄-겔 반응 과정에서 일어나는 반응을 식 (1)~(6)에 나타내었다. 이 식 내에서 Ac와 R은 각각 OC₂H₅와 C₂H₅이다. 식 (1)과 같이 Mn(OAc)₂ · 4H₂O 원료 분말을 ROH 용매와 반응하여 치환시키면, Mn(OAc) · (OR)와 AcOH가 생성된다. Mn(OAc) · (OR)가 용매 ROH와 반응하면, 식 (2)와 같이 Mn(OR)₂와 AcOH가 생성되며, 또한 AcOH가 용매와 반응하면, 식 (3)과 같이 AcOR와 H₂O가 생성된다.



Mn(OR)₂와 상관되는 가수분해와 축합반응 과정을 식 (4)~(6)에 나타냈다.

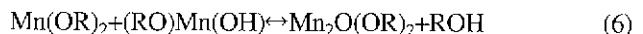
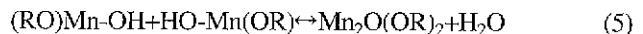
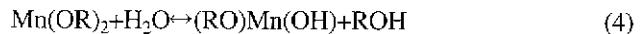


Fig. 2는 건조 젤 분말의 열분석 결과이다. a(약 120°C)에서의 흡열 피크는 건조 후에도 잔존하는 수분의 증발에 의한 것으로 여겨진다. b(약 210°C)에서의 흡열 피크는 식 (4)에서 생성된 물질이 식 (7)과 같이 흡착수의 분해와 증발에 의한 피크로 여겨진다. c(약 315°C) 부근의 흡열 피크는 식 (5)와 (6)에서 생성된 물질이 식 (8)과 같이 유기물이 분해되는 피크이다. d(330~520°C)의 넓은 발열 피크는 식 (8)의 유기물 분해 반응에서 발생한 Mn₂O_{2y}가 산화물(Mn₂O₃)으로 생성하면서 발생한다.¹²⁾

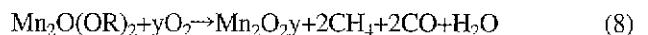
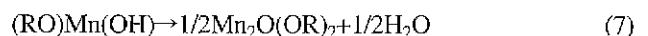


Fig. 3는 열처리 온도에 따른 젤 분말의 XRD 패턴이다. 제조시 비정질이던 젤 분말은 550°C 이상에서 열처리함에 따라 다결정 상태가 되며, 1100°C 이상에서 열처리함에 따라 결정상이 Mn₂O₃에서 Mn₃O₄으로 상전이 한다. 따라서 Fig. 2의 e(1180°C)에서 발생하는 흡열 피크는 결정화된 산화물 Mn₂O₃에서 Mn₃O₄으로 상전이 하면서 발생하는 피크로 여겨진다.

3.2. 소결체의 입계 화학 및 전기적 특성

Fig. 4(a)는 Mn^o 코팅된 1~10 μm 크기 분말을 이용하

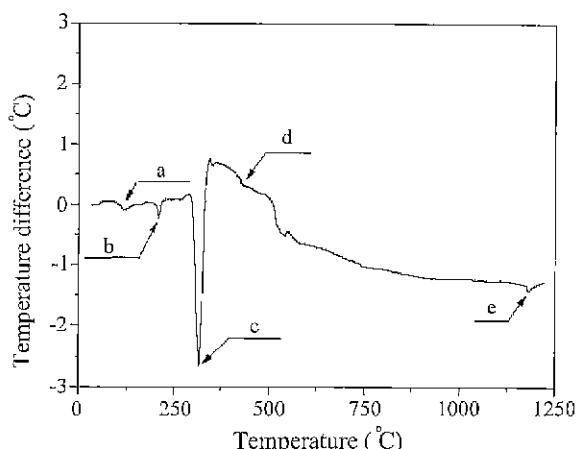


Fig. 2. DTA curve of the gel powders.

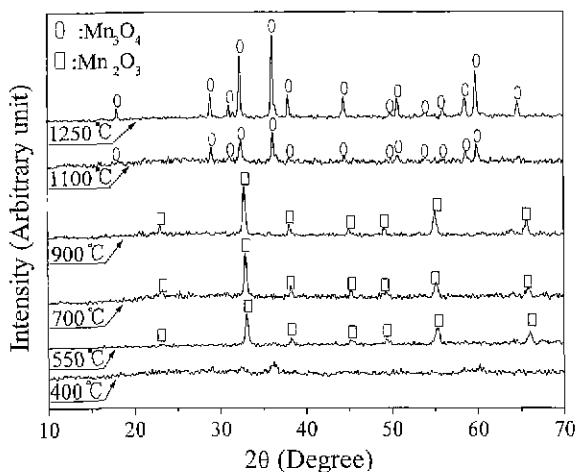
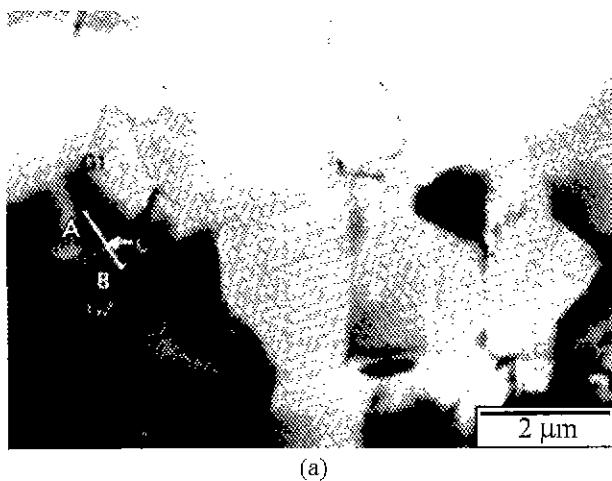
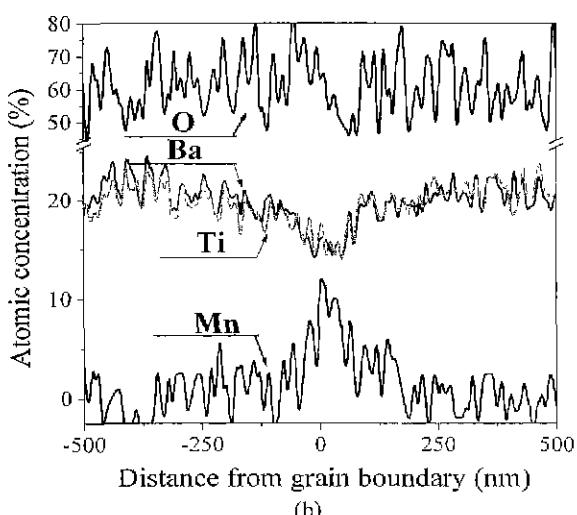


Fig. 3. XRD patterns of the gel powders. The powders were annealed in air at temperature ranging from 400°C to 1250°C.



(a)



(b)

Fig. 4. TEM image and EDS composition profiles of the hot-pressed BaTiO_3 ceramics. (a) Bright-field TEM image. (b) EDS profiles along the line AB in (a).

여 제조된 기압소결체의 TEM 명시야상이다. 이 소결체에서 입자크기들은 사용된 분말의 크기 범위 안에 있으며, 평균 입자크기는 사용된 분말의 크기와 거의 일치한다. Fig. 4(b)는 Fig. 4(a)의 G1과 G2의 두 개의 입자 사이의 입계 C를 가로지는 선분 AB를 따라서 EDS 선 분석 결과를 나타낸다. EDS 선 분석에서 선분 AB의 A와 B 부근에서 Ba, Ti, O에 상관된 피크만이 검출되었고, 입계 C 부근에서는 Ba, Ti, O와 Mn이 균일하게 분포하였다. 이는 기존의 편석을 이용한 세라믹 공정이나 소결후 입계 확산공정에 의해 제조된 세라믹 소결체 내의 입계 및 입계 주위에 첨가물(Mn)이 존재하는 것과 유사하다. 즉, Fig. 4(b)는 기존의 기법에서 석출 또는 확산에 의해 입계에 놓이도록 하는 물질들을 분말의 표면에 코팅한 후 코팅된 분말을 기압 소결함으로서 코팅된 첨가물질(Mn)이 균일하게 입계 및 입계 주위에 놓이도록 할 수 있으며, 또한 기존의 기법보다 입자내부에 결함 생성 등의 영향을 주지 않고서 입계에 입계 첨가물을 놓이도록 할 수 있음을 보여준다.

Fig. 5는 코팅된 분말을 이용하여 제조된 BaTiO_3 소결체의 온도-비저항 특성이다. Mn 코팅된 분말로부터 제조된 시편의 경우 상온 비저항은 $2.0 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ 이며, 135°C 부근에서의 최대 비저항은 $5.5 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ 이다. 저항의 최대 증가폭(ρ_{\max}/ρ_{\min})은 약 2×10^3 배 정도의 값을 나타내며, 전형적인 PTCR 특성을 나타내었다. 반면에, Mn을 코팅하지 않은 분말로부터 제조된 시편의 상온으로부터 200°C 사이의 온도 범위에서 비저항은 약 $2.0 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ 이며, 온도변화에 따른 비저항 값의 변화는 나타나지 않았다.

Mn 코팅된 분말을 이용하여 제조된 시편은 120°C 부근에서 분말에 표면에 코팅된 물질(Mn, O)과 분말조성(Ba, Ti, O)에 의해서 결정되는 입계 부근의 화학분포에 의한 입계전

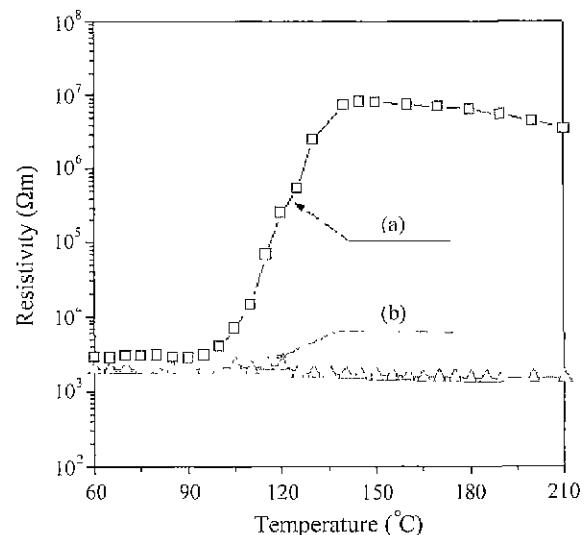


Fig. 5. Resistivity vs temperature characteristics of BaTiO_3 ceramics. Two different amounts of additive materials were applied for the ceramics: (a) 5w/o, (b) 0w/o.

위장벽 형성에 의해서 $5.5 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ 전기 비저항을 나타나고, 상온에서는 형성된 입계전위장벽이 강유전체 분극에 의해서 보상되어서 전기 비저항이 낮아져서 PTCR 특성이 나타나는 것으로 여겨진다.²⁵⁾ 반면에 코팅되지 않은 분말을 이용하여 제조된 시편의 전위장벽은 코팅된 분말을 이용하여 제조된 시편과 비교하여 무시할 정도로 작아서 약 $2.0 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ 벌크 전기 비저항을 나타내는 것으로 여겨진다.

3.3. 입계 화학 및 구조

입계의 화학적 특성을 고찰하기 위하여, 2.4절에서 반도성 BaTiO_3 기판 위에 MnO_x 층 성장후 900°C 에서 열처리된 코팅층의 표면으로부터 깊이에 따른 AES 스펙트럼을 얻었다.(Fig. 6(a)) 가로축은 오제이 전자의 운동에너지를 나타내며, 세로축은 표면으로부터 깊이에 상관되는 cycle 횟수이다. 코팅층 표면으로부터 스퍼터링을 수행하여 깊이에 따른 화학 분포를 얻었다.(Fig. 6(b)) 이로부터 코팅층 표면으로부터 거리(x)에 따른 Ba, Ti, O 그리고 Mn의 조성(C_M , $M=\text{Ba}, \text{Ti}, \text{O}, \text{Mn}$)의 함수를 구하여, 식 (9)~(12)에 나타내었다. 여기서, 노이즈에 의한 조성의 변화는 약 1% 정도이다.

$$C_{\text{Ba}}=20.0-46.7\text{EXP}(-X/1.50) \quad (9)$$

$$C_{\text{Ti}}=20.0-52.4\text{EXP}(-X/1.20) \quad (10)$$

$$C_{\text{O}}=60.0+81.9\text{EXP}(-X/0.50) \quad (11)$$

$$C_{\text{Mn}}=61.0\text{EXP}(-X/1.68) \quad (12)$$

Fig. 6(b)에서 보이듯이, Mn 원소가 열처리과정에서 막으로부터 BaTiO_3 기판으로 확산되었다. BaTiO_3 기판으로부터 막으로의 확산은 Ba에 비하여 Ti 원소가 다소 활발하게 일어났다. BaTiO_3 기판을 구성하는 $\text{Ba}^{2+}(1.42 \text{ \AA}, \text{C.N.=}8)$, $\text{Ti}^{4+}(0.61 \text{ \AA}, \text{C.N.=}6)$, $\text{Ti}^{3+}(0.67 \text{ \AA}, \text{C.N.=}6)$ 의 이온 반경을, MnO_x 막을 구성하는 $\text{Mn}^{2+}(0.67 \text{ \AA}, \text{C.N.=}6)$, $\text{Mn}^{3+}(0.58 \text{ \AA}, \text{C.N.=}6)$ 이온 반경과 비교시, Mn^{3+} 이 Ba보다 Ti와 치환 확산되는 것이 쉽기 때문으로 여겨진다.¹³⁾

코팅층과 기판 사이의 계면에 인접한 영역에서는 전하분포는 다음의 식 (13)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\rho(x)=\sum z_i q M_i(x) \quad (13)$$

ρ =total charge/unit volume

z_i =charge number per defect i

$q=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

$M_i(x)$ =density of defect i($i=\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{O}^{2-}, V_{\text{Ba}}^{\prime\prime}, V_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}$)

입계 주위에서 존재하는 전하의 분포는 Fig. 6(b)와 식

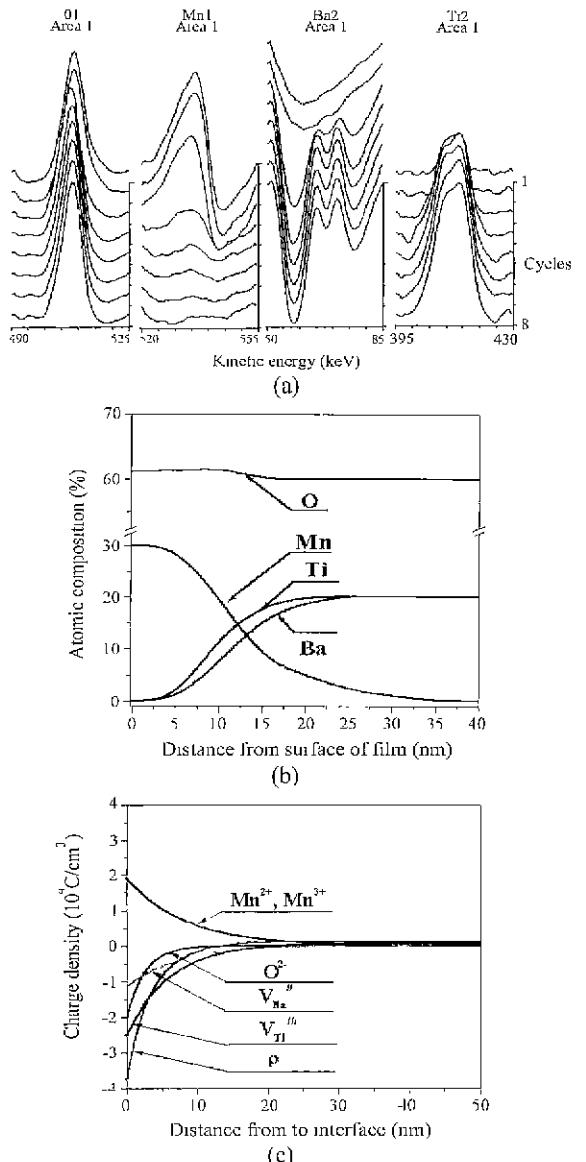


Fig. 6. (a) AES spectra of the films/ BaTiO_3 ceramic substrates with cycle axis representing the depth from the surface of the films. (b) Concentration profiles of Ba, Ti, Mn and O with distance from the surface of the films. (c) Distribution of charged defects with distance from the surface of the films in (b).

(13)에 의해서 Fig. 6(c)처럼 나타난다. Fig. 6(c)에서 깊이(x)가 0인 지점은 Fig. 6(b)에서 코팅층 표면으로부터 7.5 nm인 깊이에 해당한다. 이는 식 (9)~(12)가 실험적인 AES 결과의 잘 일치하는 깊이의 한계부분이다. 식 (13)으로부터, 음전하 $\rho(x)$ 총량의 95%에 해당하는 깊이는 20 nm이었다. 이러한 음전하 분포로부터 Mn^{3+} 첨가된 반도성 BaTiO_3 세라믹스의 입계 화학 분포는 Fig. 7(a)와 같이 나타낼 수 있다. 영역 1은 입계간 물질층으로서 MnO_x 의 층에 해당하는 $\text{Mn}(+2, +3)$, O^{2-} 등으로 구성되어져 있다. 영역 2에서는 입

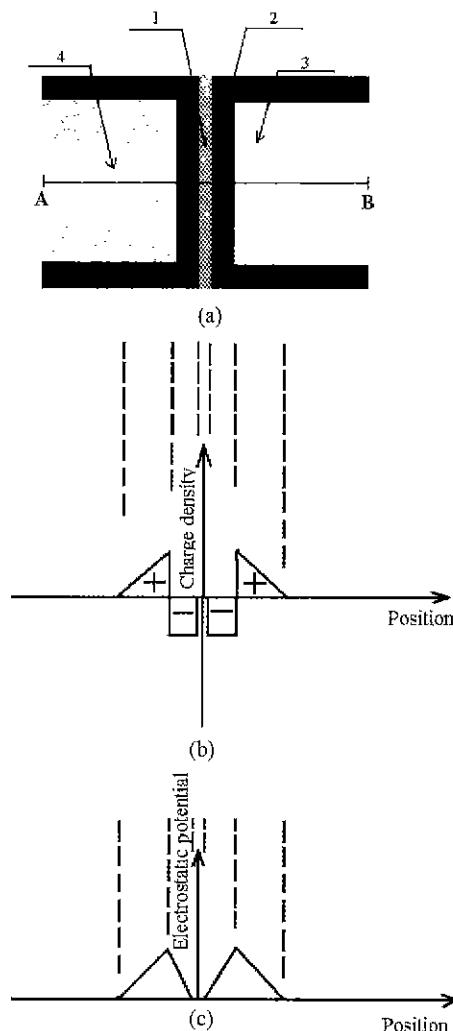


Fig. 7. (a) Schematic illustration of grain boundaries: 1: grain boundary plane, 2: excess negative charge layer, 3: depletion layer, 4: bulk region. (b) Charge density distribution along the line AB in (a). (c) Electrical potential distribution formed by charges in (b).

제의 Mn, O과 BaTiO₃의 Ba, Ti, O의 이온들이 상호 확산되며, 입계에서 과잉의 음전하층을 형성하는 것으로 여겨진다. 영역 4는 BaTiO₃ 기판의 영역으로서 산소빈자리에 기인한 양전하와 전도대의 전자가 전기적 중성을 나타내는 영역이다. 영역 3은 영역 2의 과잉의 음전하층과 동일한 양의 전하를 나타내는 공간 전하층이 전도대의 전자 공핍에 의해서 형성된다. 특히, 기압소결체 내의 입계에서 영역 1의 폭은 매우 미소하거나 기압 소결체 내의 입계로부터 얻은 EDS(Fig. 4(c))에서 보이듯이 무시할 정도로 작은 것으로 여겨진다.

Fig. 7(a)의 선분 AB를 따라서 Fig. 7(b)와 같은 전하 분포를 가지게 되며, 이러한 전하 분포에 의하여 Fig. 7(c)에 보이듯이 입계 전위 장벽을 형성하는 것으로 여겨진다.

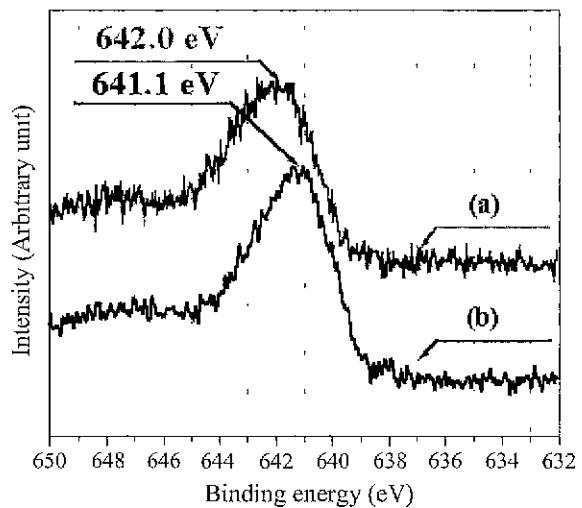


Fig. 8. XPS spectra of the films. The spectra were obtained when the films were at (a) R.T. and (b) 200°C, respectively.

3.4. Mn 이온의 화학 상태 및 입계 구조

BaTiO₃ 산화물 전이 온도에서의 Mn 산화 상태 변화를 조사하기 위하여, MnO_x 코팅층의 표면으로부터 상온과 200 °C(전이 온도 이상)에서 XPS Mn 2p_{3/2}에 해당하는 스펙트럼을 얻었다.(Fig. 8) Mn 2p_{3/2} 결합에너지의 시편의 온도를 상온으로부터 200°C로 증가시킴에 따라서 642.0 eV로부터 641.1 eV으로 감소하였다. 즉, 상온으로부터 200°C로 시편의 온도를 증가시킴에 따라 코팅층 표면의 Mn 2p_{3/2} 결합 에너지는 0.9 eV 감소하였다. 이와 같은 결합에너지의 변화는 MnO_x 코팅층에 존재하는 Mn 이온의 산화상태가 상온에서는 Mn²⁺와 Mn³⁺ 혼재되어있고, 전이 온도 이상의 온도인 200°C에서는 거의 Mn²⁺만이 존재하는 것으로 여겨진다.¹⁴⁾

본 연구에서 제조된 세라믹은 전이온도이동자(shifter)가 첨가되지 않은 시편으로서, 상온~120°C와 120°C 이상에서 각각 사방정과 입방정의상을 갖는다. 또한 상온으로부터 200°C로 BaTiO₃ 시편의 온도를 증가시킴에 따라 BaTiO₃ 소결체 입계에 첨가된 Mn 이온 또는 BaTiO₃ 기판과 코팅층 사이의 계면에 있는 Mn 이온은 Mn³⁺에서 Mn²⁺로 변화하며, Mn 2p_{3/2}의 결합에너지가 642.0 eV로부터 641.1 eV 으로 감소하는 것으로 여겨진다. 이는 BaTiO₃ 다결정 세라믹스에 첨가된 Mn이온은 모체인 BaTiO₃ 상(phase)i 사방정(tetragonal)과 입방정(cubic)일 때 각각 Mn³⁺과 Mn²⁺이온이 각각 안정하게 존재한다는 보고와 일치하며,¹⁵⁾ 이러한 BaTiO₃ 산화물 상변태와 Mn 산화상태 변화와의 상관관계는 앞으로 더 고찰되어야 할 것으로 여겨진다.

상온에서 존재하는 Mn³⁺ 이온과 비교시, 전이온도 이상의 온도에서 Mn²⁺ 이온은 입계 전위 장벽을 보다 크게 증가시키는 역할을 하리라 여겨진다. 결과적으로 전이온도 부근에서 온도 증가에 따른 Mn 이온 산화가의 변화는 분극 소멸

과 더불어서 전기 비저항 증가의 중요한 원인 중에 하나인 것으로 여겨진다.

4. 결 론

Mn 원소가 코팅된 분말을 이용하여 제조된 BaTiO₃ 소결체의 입계화학과 전기적 특성을 고찰하였다. 소결체는 매우 균일한 입계를 가지며, 분말의 표면에 코팅된 물질들이 입계에 균질하게 존재하였다. Mn 코팅된 분말로부터 제조된 시편의 최대 저항 증가율(ρ_{\max}/ρ_{\min})은 약 2×10^3 이며, PTCR 특성을 나타내었다. 입계에 존재하는 Mn 이온은 상온에서 Mn²⁺와 Mn³⁺상태로 함께 존재하고, 전이온도 이상인 200°C로 온도를 증가시킴에 따라 주로 Mn²⁺로 존재하며, 이와 같은 Mn 이온의 온도에 따른 산화 상태 변화는 Mn 첨가된 BaTiO₃ 소결체 PTCR 효과의 증가에 대한 중요한 요인인 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부의 정보통신 우수시범학교 지원사업(1998) 정부지원금으로 구입한 기기로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 484-490 (1964).
- G. H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," *Solid State Electron.*, **7**, 895-905 (1964).
- 한국요업학회, 고도기술 세라믹스, 101-106. 반도출판사, 서울, 1990.
- T. Matsuoka, Y. Matuso, H. Sasaki and S. Hayakawa, "PTCR Behavior of BaTiO₃ with Nb₂O₅ and MnO₂ Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 108-112 (1972).
- 장민석, 허현, 조남희, "반도성 BaTiO₃ 소결체 입계의 전위 장벽 및 입계저항 특성," *전기전자재료학회지*, **12**, 219-228 (1999).
- H. Irg, "PTC Effect in BaTiO₃ as a Function of Doping with 3d Elements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 617-620 (1981).
- S. B. Desu and D. A. Payne, "Interfacial Segregation in Perovskites; I~IV," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3391-3421 (1990).
- S. I. Osawa, A. Furuzawa and N. Fujikawa, "Effect of the Manganese Valence State on the Electrical Conductivity of Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 3759-3800 (1993).
- F. A. Selmi and V. R. W. Amaral, "Sol-Gel Coating of Powders for Processing Electronic Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 934-937 (1988).
- L. Schneider-Stormann, M. Vollmann and R. Waser, "Grain-Boundary Decorated Titanate Ceramics: Preparation and Processing," *Solid State Ionics*, **75**, 123-126 (1995).
- 박명범, 김정돈, 허현, 조남희, "표면 코팅된 분말을 이용한 반도성 SrTiO₃ 소결체의 입계화학 및 전기적 특성," *한국요업학회지*, **37**, 1251-1260 (1999).
- V. Koleava, D. Stoilova and D. Mehandjiev, "Formation of Copper-Manganese Oxides from Cu_xMn_{1-x} · 2H₂O Mixed Crystals," *J. Solid State Chem.*, **133**, 416-422 (1997).
- D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics 74th Ed., 12-79. CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London and Tokyo, 1993.
- J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. 79, Perkin-Elmer Co., Minnesota, 1992.
- T. Miki and A. Fujimoto, "An Evidence of Trap Activation for Positive Temperature Coefficient of Resistivity in BaTiO₃ Ceramics with Substitutional Nb and Mn as Impurities," *J. Appl. Phys.*, **83**, 1592-1603 (1998).