Na 및 K 치환에 따른 BaTiO₃의 Positive Temperature Coefficient Resistor 특성

이미재[†] · 임태영 · 김세기 · 황종희 · 김진호 · 서원선*

한국세라믹기술원 전자광소재센터, *한국세라믹 기술원 그린세라믹본부

Properties of the Positive Temperature Coefficient Resistor Behavior on the Na and K Doped BaTiO₃

Mi-Jai Lee[†], Tae-Young Lim, Sei-Ki Kim, Jonghee Hwang, Jin-Ho Kim and Won-Seon Seo

Electroni & Optic Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

*Green Ceramics Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

(2010년 11월 7일 접수 : 2010년 12월 4일 최종수정 : 2010년 12월 5일 채택)

Abstract The influences of Na and K content on the crystal phase, the microstructure and the electrical property of BaTiO₃-based thermistors was found to show typical PTC effects. The crystal phase of powder calcined at 1000°C for 4hrs showed a single phase with BaTiO₃, and the crystal structure was transformed from tetragonal to cubic phase according to added amounts of Na and K. In XRD results at 43°~47°, the (Ba_{0.858}Na_{0.071}K_{0.071})(Ti_{0.9985}Nb_{0.0015})O_{3-δ} showed (002) and (200) peaks but the (Ba_{0.762}Na_{0.119}K_{0.119})(Ti_{0.9975}Nb_{0.0025})O_{3-δ} showed (002), (020) and (200) peaks. In sintered bodies, those calcined at 600°C rather than at 1000°C were dense, and for certain amounts of Na and K showed rapid decreases in grain size. In relative permittivity, the curie temperature due to the transformation of ferroelectric phase rose with added Na and K but decreased in terms of relative permittivity. In the result of the R-T curve, the sintered bodies have curie temperatures of about 140°C and the resistivity of sintered bodies have scores of Ω·cm; the jump order of sintered bodies was shown to be more than 10⁴ in powder calcined at 1000°C.

Key words PTC, Pb-free, heater, BaTiO₃, Na and K.

1. 서 론

PTC (Positive Temperature Coefficient) 특성은 다결정 체인 n-type 반도체 BaTiO₃ 재료에서 나타나는 현상으로 강유전체의 전이온도(transition temperature) 근처에서 나타나는 강유전체의 특성이다. 일반적으로 BaTiO₃의 전이는 5°C에서 구조가 orthorhombic에서 tetragonal로 결정이 전이되고, 120°C가 되면 tetragonal에서 cubic으로 구조의 전이가 나타난다. 여기에 Ba 대신 Sr, Ca, Pb 등의 cation을 치환시켜 구조가 변화하는 전이온도를 원하는 온도로 변화시킬 수 있다. 또한 PTC는 doping에 의해 나타나는 낮은 저항을 구조가 변화하는 상전이온도(curie temperature)에서 저항을 수 order로 상승하여 전류를 차단하는 특성을 갖고 있다. 이러한 특성으로 인해 상전이가 생기는 온도에서 소자는 heating 하게 되어 heater로 적용이 가능하고, 이때의 상전이 온도는 heater의 사용온도를 결정

하게 된다. 실제 PTC 써미스터를 heater로 사용하기 위해서는 상전이 온도를 원하는 온도로 조절이 가능하여야 하는데, 120°C 이상의 고온으로 조절하기 위해서는 Ba site의 일부를 Pb등으로 치환하여 상전이온도를 고온으로 이동시켜야 한다. PTC 써미스터에 있어서 고온으로 상전이 온도를 이동시키는 재료인 Pb를 대체할 수 있는 재료는 현재까지는 없는 실정이다.

이러한 요구에 의해 PTC 써미스터에 함유되어 있는 Pb를 대체하고자 하는 연구가 진행되고 있는데, 그 물질은 주로 페로브스카이트, Ilmenite, Bi 층상, tungsten-bronze-type등과 같은 다양한 물질이 연구되고 있다.¹⁻⁵⁾ 이중 Bi-K-Ti-O system과 Bi-Na-Ti-O system은 일정한 조성 범위에서 rhombohedral-tetragonal morphotropic phase boundary (MPB) 조성으로 주목받는 system이다. Bi-Na-Bi-K ternary system은 전형적으로 높은 depolarization과 curie temperature를 나타내고 있으나, Bi-Na-Bi-K system은 유전과 압전 특성에서 일부 제한적인 특성을 나타내고 있다. 실제 BaTiO₃에 Bi-Na-Ti-O와 Bi-K-Ti-O system

[†]Corresponding author

E-Mail : im1004@kicet.re.kr (M. -J. Lee)

으로 MPB 근처의 조성에 중점이 맞춰진 연구는 보고되고 있으나, 첨가된 조성에 따른 curie temperature의 변화와 PTCR에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.^{6,7)}

따라서 본 연구에서는 BaTiO₃를 기본 조성으로 하고 Na와 K 첨가에 따라 생성된 결정상, 결정구조와 전이온도의 고온 상승효과와 분말의 하소 유무에 따른 액상소결에 따른 특성을 평가하고자 하였다. 또한 이러한 평가를 통해 Pb 대체 물질로서 가능 치환범위와 효과에 대해 규명하여 PTCR 특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 연구의 출발원료는 산화물과 탄화물 형태의 BaCO₃,

TiO₂, K₂CO₃, Na₂CO₃, Nb₂O₅를 사용하여 Table 1에 나타난 조성에 맞게 칭량한 후, 에탄올과 함께 지르코니아 불을 사용하여 20시간동안 혼합한 후 80°C에서 24시간 동안 건조하였다. 건조한 분말은 600°C와 1000°C에서 4시간 하소하고, 하소한 분말은 결정상과 결정구조를 확인하기 위해 0.5°/min.의 속도로 XRD를 측정하였다. 원하는 조성 분말의 Na와 K 첨가량에 따른 상전이온도의 변화를 확인하기 위해 하소한 분말에 10wt% PVA를 혼합하여 pellet 형태로 성형한 후, 1400°C에서 2시간 소결하여 온도변화에 따른 유전율을 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz 및 100 kHz에서 측정하였다. 또한 600°C와 1000°C에서 각각 4시간 동안 하소한 분말에 반도체화 dopant인 Y₂O₃와 PTCR 증진을 위한 MnO₂를 첨가하여 성형한 후 1400°C

Table 1. (Ba_{1-x}Na_{x/2}K_{x/2})(Ti_{1-y}Nb_y)O_{3-δ} Compositions.

(mol%)

No.	Composition
1-1	(Ba _{0.858} Na _{0.071} K _{0.071})(Ti _{0.9985} Nb _{0.0015})O _{3-δ} - 0.1 mol%Y ₂ O ₃ - 0.04 mol%MnO ₂
1-2	(Ba _{0.858} Na _{0.071} K _{0.071})(Ti _{0.9985} Nb _{0.0015})O _{3-δ} - 0.2 mol%Y ₂ O ₃ - 0.04 mol%MnO ₂
1-3	(Ba _{0.858} Na _{0.071} K _{0.071})(Ti _{0.9985} Nb _{0.0015})O _{3-δ} - 0.3 mol%Y ₂ O ₃ - 0.04 mol%MnO ₂
2-1	(Ba _{0.810} Na _{0.095} K _{0.095})(Ti _{0.998} Nb _{0.002})O _{3-δ} - 0.1 mol%Y ₂ O ₃ - 0.04 mol%MnO ₂
2-2	(Ba _{0.810} Na _{0.095} K _{0.095})(Ti _{0.998} Nb _{0.002})O _{3-δ} - 0.2 mol%Y ₂ O ₃ - 0.04 mol%MnO ₂
2-3	(Ba _{0.810} Na _{0.095} K _{0.095})(Ti _{0.998} Nb _{0.002})O _{3-δ} - 0.3 mol%Y ₂ O ₃ - 0.04 mol%MnO ₂
3-1	(Ba _{0.762} Na _{0.119} K _{0.119})(Ti _{0.9975} Nb _{0.0025})O _{3-δ} - 0.1 mol%Y ₂ O ₃ - 0.04 mol%MnO ₂
3-2	(Ba _{0.762} Na _{0.119} K _{0.119})(Ti _{0.9975} Nb _{0.0025})O _{3-δ} - 0.2 mol%Y ₂ O ₃ - 0.04 mol%MnO ₂
3-3	(Ba _{0.762} Na _{0.119} K _{0.119})(Ti _{0.9975} Nb _{0.0025})O _{3-δ} - 0.3 mol%Y ₂ O ₃ - 0.04 mol%MnO ₂

Fig. 1. XRD Patterns of calcined (Ba_{1-x}Na_{x/2}K_{x/2})(Ti_{1-y}Nb_y)O_{3-δ} powder at 1000°C for 4hrs. (a) (Ba_{0.762}Na_{0.119}K_{0.119})(Ti_{0.9975}Nb_{0.0025})O_{3-δ}, (b) (Ba_{0.810}Na_{0.095}K_{0.095})(Ti_{0.998}Nb_{0.002})O_{3-δ}, (c) (Ba_{0.858}Na_{0.071}K_{0.071})(Ti_{0.9985}Nb_{0.0015})O_{3-δ}, (d) XRD pattern of (a) from 43° to 47° in 2θ, (e) XRD pattern of (b) from 43° to 47° in 2θ and (f) XRD pattern of (c) from 43° to 47° in 2θ.

에서 2시간 동안 소결하였다. 소결한 시편은 전기적특성을 평가하기 위해 ohmic paste와 cover paste로 전극을 바른 후 600°C에서 10분간 열처리하여, 온도변화에 따른 저항변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Na와 K 첨가에 따른 결정상을 확인하기 위해 1000°C에서 4시간 동안 하소한 분말의 결정상을 Fig. 1에 나타내었다. Fig에서 살펴보면 하소한 분말은 Na와 K 첨가량에 상관없이 perovskite 구조의 BaTiO₃ 단일상을 나타내었으며, intensity도 첨가량에 따라 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 43°~47° 사이에서 나타나는 peak를 살펴보면 결정구조 변화에 따른 peak 변화를 확인할 수 있는데, Na와 K를 0.071 mole 첨가한 (a)의 경우 (002)와

(200)의 peak가 나타나고 있는데, 이는 tetragonal 구조(JCPDS:76-0744, a:3.9945, c:4.0355)로 순수한 BaTiO₃에 가까운 구조이다. 이에 반해 Na와 K의 첨가량을 증가시켜서 0.095 mole 첨가한 (b)의 경우는 orthorhombic 구조(JCPDS:81-2200, a:3.9874, b:5.6751, c:5.6901)로 결정구조가 변화하여 (022)와 (200) peak가 왼쪽으로 이동하고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 결정구조의 변화는 Na와 K 첨가량을 더욱 증가시켜 0.119 mole 첨가한 (c)에서 더욱 두드러지게 나타나고 있는데, orthorhombic 구조(JCPDS:79-1482, a:3.98, b:4.01, c:4.02) 중에서도 cubic에 가까운 결정으로 구조가 전이하여 (002)와 (200) peak 사이에 (020) peak가 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 생성된 결정상은 이온반경이 Ba에 비해 작은 Na와 K 첨가량을 증가 할수록 c축의 길이가 점차 짧아져, a축과 b축의 길이와 유사한 결정구조로 전이하게 되

Fig. 2. Microstructure of the sintered $(\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{K}_{x/2})(\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y)\text{O}_{3-\delta}$ bodies for 1400°C and 2hrs. (0.1 mole% Y_2O_3 , 0.04 mole% MnO_2) (a), (c) and (e) : calcined at 600°C / (b), (d) and (f) : calcined at 1000°C.

어, 결국 생성된 결정구조는 tetragonal에서 cubic으로 변화하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 2는 600°C와 1000°C에서 각각 하소한 분말에 0.1 mole% Y₂O₃ 및 0.04 mole% MnO₂를 첨가하여 1400°C에서 2시간 소결한 소결체의 미세구조 사진을 나타내었다. Na와 K 첨가량에 따라 다른 미세구조를 나타내고 있는데, Na와 K의 첨가량이 증가할수록 소결 후의 grain 크기가 증가하다가, 각각 0.119 mole 첨가한 경우부터는 grain의 크기가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 급격한 grain의 감소는 Na와 K 첨가량 외에 첨가한 Nb의 영향으로 첨가된 Nb가 일정량은 고용되어 grain 내부에 존재하다가, 어느 이상 과량으로 첨가된 Nb는 grain 내부에 고용되지 못하고 grain boundary에 존재하게 된다. 이렇게 grain boundary에 존재하는 Nb는 grain의 성장을 억제하게 되어 결국 grain의 크기가 작아지는 것으로 생각

되어 진다. 또한, grain의 크기와 치밀 정도는 하소온도에 따라 다른 경향을 나타내고 있는데, 600°C에서 하소한 경우보다 1000°C에서 하소한 경우 Na와 K 첨가량에 상관없이 큰 grain을 나타내고 있다. Na와 K의 첨가량을 0.071 mole 첨가한 경우 600°C에서 하소한 소결체는 약 2~10 μm 정도, 1000°C에서 하소한 소결체는 약 8~20 μm 정도를 나타내었고, Na와 K의 첨가량을 0.095 mole 첨가한 경우 grain은 약 30~80 μm로 매우 크며, 하소온도에 관계없이 비슷한 크기를 나타내고 있었다. 또한 전체적으로 Na와 K의 첨가량에 상관없이 1000°C에서 하소한 경우가 좀 더 치밀한 미세구조를 나타내는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 결정립 성장 면에서 살펴보면, 고용한계 이내에서 dopant 물질 첨가로 인해 생성되는 공공이 원자들의 diffusion을 가속시켜 결정립 크기가 증가된 것으로 보인다. 그러나, 고용한계 내에서 첨가된 조성의 경

Fig. 3. Microstructure of the sintered (Ba_{0.81}Na_{0.095}K_{0.095})(Ti_{0.998}Nb_{0.002})O_{3-δ} bodies according to Y₂O₃ amount (Sintering condition :1400°C and 2hrs., 04 mole% MnO₂). (a), (c) and (e) : calcined at 600°C / (b), (d) and (f) : calcined at 1000°C.

우 원자의 diffusion이 증가됨에도 불구하고 급격한 결정립 감소가 일어났는데, 대개의 경우 이론밀도에 가까운 치밀화를 얻기 위해서는 입계의 이동을 가능한 한 저지시켜 결정립 성장을 억제함으로써 입계나 입계 근처에 있는 기공들을 입계를 통하여 효과적으로 제거할 수 있기 때문이다. 그러나 본 연구의 결과처럼 치밀화가 억제된 경우에 오히려 결정립 크기가 더 작게 나타났는데 이것은 상대적으로 에너지가 높은 결정립계 근처에서 그 에너지를 낮추기 위하여 bulk 보다 빨리 첨가된 dopant 물질의 고용한계에 도달하여 이미 편석이 일어나 결정립계의 이동을 감소시켜서 나타난 현상으로 보여 진다.⁸⁾

Fig. 3은 600°C와 1000°C에서 하소한 $(\text{Ba}_{0.81}\text{Na}_{0.095}\text{K}_{0.095})(\text{Ti}_{0.998}\text{Nb}_{0.002})\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 Y_2O_3 첨가량에 따른 미세구조를 나타낸 것이다. Fig에서 보면 하소온도에 따라 다른 미세구조를 나타내고 있는데, 600°C에서 하소한 경우 Y_2O_3 첨가에 따라 grain의 크기는 큰 차이를 나타내고 있지 않았으며, 약 10~50 μm 정도를 나타내고 있다. 그러나, 1000°C에서 하소한 경우는 첨가량에 따라 차이를 나타내고 있는데, 0.1 mole% Y_2O_3 첨가한 경우 30~50 μm , 0.2 mole% Y_2O_3 첨가한 경우 50~70 μm 을 나타내고 있다. 그러나 0.3 mole% Y_2O_3 첨가한 경우 5 μm 내외로 매우 작은 grain을 나타내고 있는데, 이는 Nb 첨가량과 유사한 결과로 첨가된 Y_2O_3 가 일정 첨가량까지는 grain 내부로 들어가 큰 grain 성장을 유도하지만, 일정량 이상으

로 첨가된 Y_2O_3 는 grain boundary에 존재하게 되어 입자의 성장을 억제하기 때문으로 생각되어 진다.

Fig. 4는 Na와 K 첨가에 따른 curie 온도의 변화를 확인하기 위해 1400°C에서 2시간 소결한 시편의 온도변화에 따른 유전율 특성을 나타낸 것이다. Fig에서 살펴보면 Na와 K 첨가량 증가에 따라 curie 온도가 점차 증가하고 있는 것을 볼 수 있는데, (a)의 순수한 BaTiO_3 경우 curie 온도가 약 130°C 부분을 나타내고 있다. 또한 각각 Na와 K를 0.071 mole과 0.095 mole 첨가한 경우 curie 온도가 약 160°C로 증가하고 있으나, 0.119 mole의 Na와 K를 첨가한 경우 상전이에 의한 curie 온도는 나타나고 있지 않은 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 Na와 K 첨가에 따른 구조의 변화에 의한 것으로 Na와 K 첨가량이 증가할수록 생성된 결정의 구조가 tetragonal에서 cubic에 가까운 결정으로 전이되어 curie 온도가 나타나지 않는 것으로 보인다. 또한 유전율의 값도 이러한 영향으로 순수 BaTiO_3 에서 가장 높은 값을 나타내고 있으며, Na와 K 첨가로 인한 구조변화에 따라 유전율 값이 점차 감소하고 있는 것을 볼 수 있다.⁹⁻¹⁰⁾ 따라서 PTCR을 나타내기 위해 필요로 하는 ferroelectric한 특성이 Na와 K의 첨가량이 각각 0.119 mole부터는 사라지게 되는 것을 확인할 수 있으며, 또한 순수 BaTiO_3 에서 약 120°C에서 나타나고 있는 curie temperature를 Na와 K 첨가로 약 160°C로 이동시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4. Variation of the relative permittivity, ϵ_r for the sintered $(\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{K}_{x/2})(\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y)\text{O}_{3-\delta}$ bodies at 1400°C for 2hrs. (a) BaTiO_3 , (b) $(\text{Ba}_{0.858}\text{Na}_{0.071}\text{K}_{0.071})(\text{Ti}_{0.9985}\text{Nb}_{0.0015})\text{O}_{3-\delta}$, (c) $(\text{Ba}_{0.810}\text{Na}_{0.095}\text{K}_{0.095})(\text{Ti}_{0.998}\text{Nb}_{0.002})\text{O}_{3-\delta}$ and (d) $(\text{Ba}_{0.762}\text{Na}_{0.119}\text{K}_{0.119})(\text{Ti}_{0.9975}\text{Nb}_{0.0025})\text{O}_{3-\delta}$.

Fig. 5. The resistivity for addition Y_2O_3 amount with sintered $(\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{K}_{x/2})(\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y)\text{O}_{3-\delta}$ bodies at 1400°C for 2hrs.

Fig. 6. The R-T curve for the sintered $(\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{K}_{x/2})(\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y)\text{O}_{3-\delta}$ bodies with Y_2O_3 amount. (Calcined at 600°C). (a) $(\text{Ba}_{0.858}\text{Na}_{0.071}\text{K}_{0.071})(\text{Ti}_{0.9985}\text{Nb}_{0.0015})\text{O}_{3-\delta}$ -0.2mol% Y_2O_3 , (b) $(\text{Ba}_{0.858}\text{Na}_{0.071}\text{K}_{0.071})(\text{Ti}_{0.9985}\text{Nb}_{0.0015})\text{O}_{3-\delta}$ -0.3mol% Y_2O_3 , (c) $(\text{Ba}_{0.81}\text{Na}_{0.095}\text{K}_{0.095})(\text{Ti}_{0.998}\text{Nb}_{0.002})\text{O}_{3-\delta}$ -0.2mol% Y_2O_3 and (d) $(\text{Ba}_{0.81}\text{Na}_{0.095}\text{K}_{0.095})(\text{Ti}_{0.998}\text{Nb}_{0.002})\text{O}_{3-\delta}$ -0.3mol% Y_2O_3 .

Fig. 5에는 1000°C 에서 2시간 동안 하소한 분말을 이용하여 1400°C 에서 2시간 소결한 시편의 Na 및 K와 Y_2O_3 첨가량에 따른 상온비저항을 나타낸 것이다. Fig에서 살펴보면 $(\text{Ba}_{0.762}\text{Na}_{0.119}\text{K}_{0.119})(\text{Ti}_{0.9975}\text{Nb}_{0.0025})\text{O}_{3-\delta}$ 인 경우 모두 절연체를 나타내었고, 나머지 조성에서는 PTC로 사용 가능한 저항을 나타내었다. 또한 $(\text{Ba}_{0.810}\text{Na}_{0.071}\text{K}_{0.071})(\text{Ti}_{0.9985}\text{Nb}_{0.0015})\text{O}_{3-\delta}$ 조성에 0.3 mol% Y_2O_3 를 첨가한 경우 약 $85 \Omega\cdot\text{cm}$ 로 가장 낮은 비저항을 나타내었는데, Na와 K 첨가량이 적은 경우 반도체화 산화물인 Y_2O_3 첨가량이 많을수록, Na와 K 첨가량이 일정량 이상 첨가한 경우는 Y_2O_3 첨가량이 적을수록 낮은 비저항을 나타내고 있었다. 이러한 결과는 Na와 K의 첨가량과 Y_2O_3 첨가량이 모두 어느 일정량까지는 grain 내부로 고용되어 grain 성

Fig. 7. The R-T curve for the sintered $(\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{K}_{x/2})(\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y)\text{O}_{3-\delta}$ bodies with Y_2O_3 amount. (Calcined at 1000°C). (a) $(\text{Ba}_{0.858}\text{Na}_{0.071}\text{K}_{0.071})(\text{Ti}_{0.9985}\text{Nb}_{0.0015})\text{O}_{3-\delta}$ -0.1mol% Y_2O_3 , (b) $(\text{Ba}_{0.858}\text{Na}_{0.071}\text{K}_{0.071})(\text{Ti}_{0.9985}\text{Nb}_{0.0015})\text{O}_{3-\delta}$ -0.2mol% Y_2O_3 , (c) $(\text{Ba}_{0.858}\text{Na}_{0.071}\text{K}_{0.071})(\text{Ti}_{0.9985}\text{Nb}_{0.0015})\text{O}_{3-\delta}$ -0.3mol% Y_2O_3 , (d) $(\text{Ba}_{0.81}\text{Na}_{0.095}\text{K}_{0.095})(\text{Ti}_{0.998}\text{Nb}_{0.002})\text{O}_{3-\delta}$ -0.1mol% Y_2O_3 , (e) $(\text{Ba}_{0.81}\text{Na}_{0.095}\text{K}_{0.095})(\text{Ti}_{0.998}\text{Nb}_{0.002})\text{O}_{3-\delta}$ -0.2mol% Y_2O_3 and (f) $(\text{Ba}_{0.81}\text{Na}_{0.095}\text{K}_{0.095})(\text{Ti}_{0.998}\text{Nb}_{0.002})\text{O}_{3-\delta}$ -0.3mol% Y_2O_3 .

장을 유도하다가, 일정량 부터는 grain 내부로 고용되지 못하고, 높은 저항을 갖는 grain boundary에 존재하게 되어 나타난 것으로 보인다.

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 600°C 와 1000°C 에서 하소한 분말을 이용하여 제조한 소결체의 Y_2O_3 첨가량 변화에 따른 온도-저항을 나타낸 것으로, 600°C 에서 하소한 경우 4 조성 모두 약 140°C 에서의 같은 curie 온도를 나타내고 있는데, 순수한 BaTiO_3 의 curie 온도인 $120\sim 130^\circ\text{C}$ 보다 높은 온도를 나타내고 있다. 또한 jump order의 경우도 $(\text{Ba}_{0.91}\text{Na}_{0.095}\text{K}_{0.095})(\text{Ti}_{0.998}\text{Nb}_{0.002})\text{O}_{3-\delta}$ 조성을 제외한 나머지 조성 모두 약 10^2 order 정도의 jump를 나타내고 있으며, 특히 $(\text{Ba}_{0.81}\text{Na}_{0.095}\text{K}_{0.095})(\text{Ti}_{0.998}\text{Nb}_{0.002})\text{O}_{3-\delta}$ 에 0.2 mole% Y_2O_3 를 첨가한 조성의 경우 비저항이 약 $70 \Omega\cdot\text{cm}$, jump order가 10^2 이상으로 매우 양호한 특성을 나타내고 있다.

또한 1000°C 에서 하소한 경우는 좀 더 양호한 jump 특성을 나타내고 있는데, $(\text{Ba}_{0.858}\text{Na}_{0.071}\text{K}_{0.071})(\text{Ti}_{0.9985}\text{Nb}_{0.0015})\text{O}_{3-\delta}$ 조성과 $(\text{Ba}_{0.81}\text{Na}_{0.095}\text{K}_{0.095})(\text{Ti}_{0.998}\text{Nb}_{0.002})\text{O}_{3-\delta}$ 조성을 제외하고는 모두 비저항이 수십 $\Omega\cdot\text{cm}$ 로 낮고 jump order도 10^4 이상으로 매우 높은 것을 볼 수 있다. 또한 curie 온도도 약 140°C 로 600°C 와 유사한 결과를 나타내고 있으며, 미세구조 결과에서 본 것처럼 Na와 K 첨가량과 Nb_2O_5 및 Y_2O_3 가 일정량 이하로 첨가된 경우 높은 비저항과 낮은 jump order를 나타내는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

Curie 온도를 120°C 보다 높은 온도로 이동하기 위한

Pb-free PTC 조성을 개발하기 위해 BaTiO_3 의 Ba 자리에 Na와 K를 치환하고, 반도체 산화물로 Ti 자리에 Nb, Ba 자리에 Y_2O_3 를 첨가하였다. Na와 K 첨가하여 1000°C 에서 4시간 하소하였을 때 perovskite 구조를 갖는 BaTiO_3 단일상을 얻었으며, Na와 K 첨가량 증가에 따라 (002) peak와 (200) peak가 (002) peak, (020) peak 및 (200) peak로 분리되며, 결정구조는 tetragonal에서 cubic으로 변화하는 것을 확인하였다. 소결 후 600°C 에서 하소한 경우보다 1000°C 에서 하소한 경우 치밀한 구조를 얻을 수 있었으며, Na와 K 첨가량이 일정량 이상일 때 급격한 grain 크기의 감소를 나타내었다. 온도에 따른 저항결과에서 하소 온도에 상관없이 curie 온도는 약 140°C 를 나타내었고, 특히 1000°C 에서 하소한 경우 비저항이 수십 $\Omega\cdot\text{cm}$ 로 낮고 jump order도 10^4 이상으로 매우 높은 것을 볼 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2010년 산업원천기술개발사업인 ‘친환경 전자부품용 세라믹 소재 개발’의 결과입니다.

참 고 문 헌

1. W. Huo and Y. Qu, Sensor. Actuator. Phys., **128**, 265 (2006).
2. J. Shieh, K. C. Wu and C. S. Chen, Acta Mater., **55**, 3081 (2007).
3. T. Shimada, K. Touji, Y. Katsuyama, H. Takeda and T. Shiosaki, J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 3877 (2007).
4. T. Takenaka, K. I. Maruyama and K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 2236 (1991).
5. Y. Luo, X. Liu, X. Li and J. Cheng, J. Mater. Sci. Mater. Electron., **18**, 883 (2007).
6. Z. Yang, B. Liu, L. Wei and Y. Hou, Mater. Res. Bull., **43**, 81 (2008).
7. T. Takenaka and H. Nagata, J. Eur. Ceram. Soc., **25**, 2693 (2005).
8. J. H. Lee and S. H. Cho, Kor. J. Mater. Res., **3**(5), 553 (1993) (in Korean).
9. H. Takeda, W. Aoto and T. Shiosaki, Appl. Phys. Lett., **87**, 102104 (2005).
10. H. W. Kim, S. C. Kim, B. M. Jin, C. W. Ahn, I. W. Kim, Y. H. Kim and J. S. Lee, Sae Mulli, **53**(1), 56 (2006).