

Cr₂O₃가 첨가된 CaMnO₃-CaTiO₃계

페로브스카이트 써미스터의 전기적 특성

Electrical Properties of Cr₂O₃ Added CaMnO₃-CaTiO₃ Perovskite Thermistor

양기호, 윤상옥, 윤종훈, 장성식
(Ki-ho Yang, Sang-ok Yoon, Jong-hoon Yoon, Sung-sik Chang)

Abstract

For improvement of B constant in CaMnO₃-CaTiO₃ perovskite type thermistors, effect of Cr₂O₃ addition ranged from 0.0wt% to 5.0wt% on electrical properties were investigated with contents and sintering temperatures in the view of crystal and microstructures. The solubility limit of Cr₂O₃ was up to 0.5wt% judging from the result of lattice parameter. The grain size was decreased and the resistance at room temperature and B constant were increased with the addition of Cr₂O₃. On particular, B constant of CaMnO₃-xCr₂O₃ system was increased greatly from 1574K to 2598K at 0.5wt% Cr₂O₃ addition. Further addition of Cr₂O₃, however, resulted in the decrease of the resistance and B constant due to the Cr₂O₃ precipitation on the grain boundary. As the CaTiO₃ contents increased in the CaMnO₃-CaTiO₃ system, the resistance at room temperature and B constant were highly changed.

Key Words(중요 용어) : perovskite(페로브스카이트), CaMnO₃ solid solution (CaMnO₃ 고용체), NTC thermistor(NTC 써미스터), additive(첨가제)

1. 서 론

최근 전자공업의 발달에 따라 이용범위가 넓어지면서 전기적으로 특수한 조건의 부품을 요구하는 사항이 늘어나고 있다. 전자요업체에서는 전기적 회로를 구성하는 저항체적 기능에서 negative의 온도 계수를 갖는 NTC thermistor는 온도 변화에 따라 큰 저항 변화를 가지는 반도체로서, 미소 온도 특정이 가능하고 정밀한 계측이 가능하고, 경시변화가

적어 온도 이외의 전력, 자기, 기타의 요인에 둔감하기 때문에 가전용 sensor, OA 기기용 sensor, 접전용 roller 온도 제어, 복사기, 자동차, 산업기기 등의 발열부의 온도 검측 및 온도 제어 sensor, 연료검지용 sensor 등에 널리 사용되고 있다. 이러한 사용량에 불구 특수한 용도의 사용조건을 갖는 부품들은 수입에 의존하고 있어 그 연구를 할 필요성이 있다고 생각된다. NTC thermistor의 기본 물성이 Mn-Ni-Co-Zn-Cu 산화물계로써 사용온도가 300℃ 이내인 점을 감안하여 최근의 고온용 NTC thermistor 재료의 경향은 ZrO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃ 조성계나 SiC 등의 비산화물 Thermistor가 개발되고 있다. 본 연구에서는 spinel 구조를 대체할 perovskite 구

*강릉대학교 세라믹공학과
(강원 강릉시 강릉대학교)
Fax: 0391-640-2244
E-mail : soyoona@knusun.kangnung.ac.kr

조를 갖는 CaMnO₃계 Thermistor를 개발하였지만, B 정수가 일반적인 spinel 구조에 비해 상대적으로 낮았다. 이러한 이유로 결정입계의 성질을 이용하여 B정수를 증진시킬 목적으로 기본 조성식 CaMnO₃-xCr₂O₃계, 75CaMnO₃-25CaTiO₃-xCr₂O₃계 및 50CaMnO₃-50CaTiO₃-xCr₂O₃계에 Cr₂O₃를 0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0wt%첨가하였으며, 소결온도에 따른 전기적특성 변화를 결정구조와 미세구조의 변화에 연계하여 관찰하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시료제작

본 실험에서 사용된 CaMnO₃의 준비는 CaCO₃ powder(Yakuri Pure Chemical co., 99%)와 Mn₂O₄ powder(High purity Chemical co., 99%)를 1mol : 1/3mol로 칭량하였으며, milling media로써 안정화 zirconia ball을, 혼합매체로써 ethyl alcohol을 사용하여 원료 : ball : alcohol의 무게비를 1 : 3 : 2 습식으로 ball milling을 24시간 행한 뒤 drying oven에서 건조하였고, 건조시킨 powder를 alumina 도가니에 넣어 전기로(Carbolite)에서 하소하였다. 이때 하소조건은 850℃에서 2시간 유지한 후 로냉하였다. 그리고 CaTiO₃분말은 고순도의 분말을 사용하기 위해서 합성하지 않고 고순도 화학회사의 분말을 사용하였고 각각 평량된 시료를 ethyl alcohol을 media로써 혼합 및 분쇄하였다. 합성된 분말은 건조시킨 후 지름이 10mm인 stainless steel mould로 1000psi/cm²의 압력을가해 disk type으로 성형후 1300℃에서 1400℃까지 25℃간격으로 행하였으며, 승온속도는 10℃/min으로 하여 2시간 유지시킨 후 로냉하였다. 소결된 시편들에 대해서 전기적 성질 등의 물성을 측정하기 위해 SiC paper로 연마후 silver paste(METECH INC.)를 screen법으로 전극을 형성시킨 후 800℃에서 30분동안 열처리하였다.

2.2 측정

소결된 시편은 버니어 캘리퍼스를 이용하여 선수축율을 계산하였고, 밀도측정은 ASTM C-20의 방법에 따라 측정하였다. 또 소결된 시편의 저항과 B정수를 측정하기 위하여 paraffin oil bath에서 25℃의 저항과 50℃의 저항을 측정하였으며 다음의 식으로 계산하였다.

$$B = \frac{\ln R - \ln R_0}{1/T - 1/T_0}$$

소결된 시편에 대한 결정상과 결정구조를 확인하기

위해서 X선 회절 분석기(MAC Science, Japan)를 이용 40kv, 30mA에서 Cu K α ($\lambda=1.54056\text{\AA}$)를 target으로 사용하였다. 미세구조 관찰을 위해 소결 시편은 grinding 및 polishing을 하였으며, 1200℃에서 30분간 thermal etching을 행한 후 SEM(Leica, England)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결특성

Fig.1과 Fig.2는 CaMnO₃-xCr₂O₃(이하 CM-xCr₂O₃)계, 75wt%CaMnO₃-25wt%CaTiO₃-xCr₂O₃(이하 75CM-25CT-xCr₂O₃)계 및 50wt%CaMnO₃-50wt%CaTiO₃-xCr₂O₃(이하 50CM-50CT-xCr₂O₃)계의 시편을 1375℃에서 2시간 소결한 결과이다. Fig.1에서 보듯이 CaTiO₃의 양이 증가할수록 또는 x가 증가할수록 소결수축율은 감소함을 보였다. CaTiO₃가 증가함에 따라 수축율이 감소하는 이유는 Mn⁴⁺(0.54Å)자리에 이온반경이 큰 Ti⁴⁺(0.61Å)이 치환될 경우 상호확산의 간섭에 의해 결정립 성장을 방해하기 때문이며, Cr₂O₃의 첨가에 따른 수축율의 감소는 Cr₂O₃가 CaMnO₃ 격자내에서 고용과 석출에 따른 결과로 생각된다.

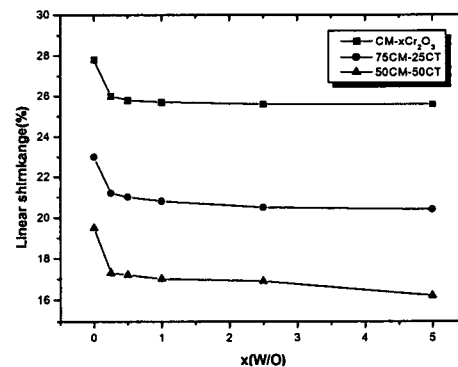


Fig. 1. Linear shrinkage variation as a function of x on CM-CT-xCr₂O₃ systems sintered at 1375℃

Fig.2에서도 역시 CaTiO₃의 비율이 증가함에 따라 소결밀도는 감소하는 경향을 나타내었으며, x의 첨가량이 증가함에 대해서도 감소함을 보였다. 특히 x=0.5wt%까지는 큰 폭으로 감소되었으며, 그 이상의 첨가에서는 소폭으로 감소하였다.

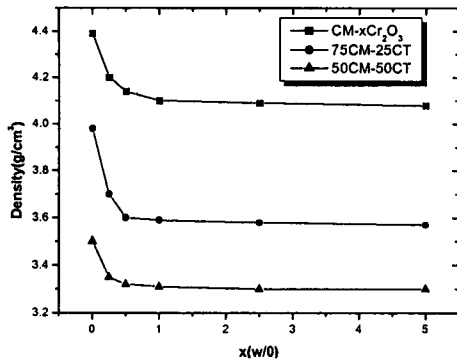


Fig. 2. Density variation as a function of x on CM-CT-xCr₂O₃ systems sintered at 1375°C

이러한 결과 역시 선수축율의 변화와 잘 일치한 결과로써 결정립의 성장과 기공의 감소에 기인한 것으로 생각할 수 있다. CM-xCr₂O₃계에서 입계에 석출된 물질을 EDS 분석기를 이용하여 정량 분석한 결과를 Fig. 3에 나타낸것으로 (a)는 x=0.5wt% (b)는 x=2.5wt% 첨가된 시편의 결과이다. 0.5wt%첨가되었을 때는 Cr 성분이 검출되지 않는 반면에 x=2.5wt%에서는 Cr성분이 검출되었다. 이러한 결과로 Cr₂O₃가 입계에 석출됨을 알 수 있다. Fig. 4.은 x=1.0wt%가 첨가된75CM-25CT-xCr₂O₃계에서의 결정립(a)와 결정립계(b)의 EDS 분석 결과이며 Cr₂O₃가 입계에 많이 석출되어 있음을 알 수 있다.

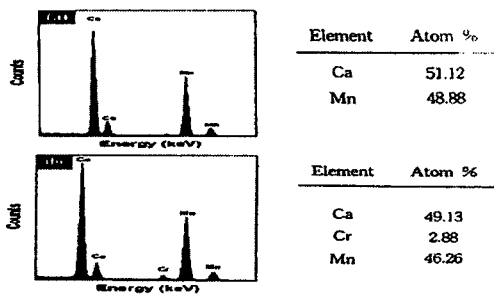


Fig. 3. EDS analysis of grain boundaries on (a) x=0.5wt% and (b) x=2.5wt% added CM-xCr₂O₃ systems.

Fig. 5는 CM-xCr₂O₃계에서 x의 첨가량에 따른 격자상수 변화를 나타낸 그림으로 각 조성에 대하여 60°에서 62°까지를 0.01°간격으로 step scanning 하여 얻은 data를 peak 분리하여 plane indexing한 결과

이다.

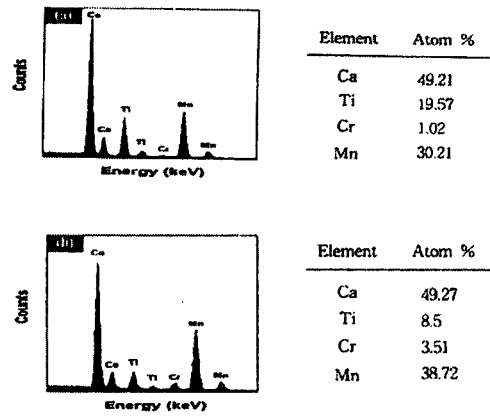


Fig. 4. DES analysis of (a) grain and (b) precipitation on 75CM-25CT-1.0wt%Cr₂O₃ system.

이 결과에서 얻은 hkl을 아래식에 대입하여 격자상수 a, b 및 c 값을 각각 구하였다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Cr₂O₃의 첨가량이 0.5wt% 이내에서는 이온반경이 큰 Cr 이온이 작은 Mn 이온을 치환하게 됨으로써 격자상수는 증가되었고, 0.5wt% 이상에서는 격자상수가 변화되지 않았다. 이것으로 CaMnO₃에 대한 Cr₂O₃의 고용한계가 약 0.5wt%임을 알 수 있다.

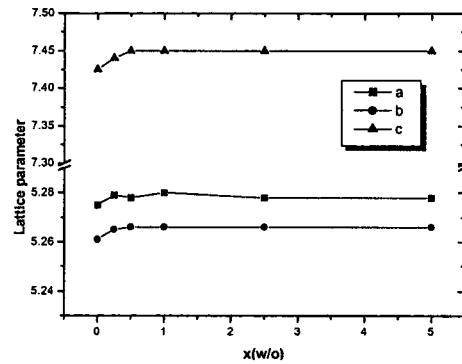


Fig. 5. Lattice parameter variation as a function of x on CM-xCr₂O₃ systems

Fig. 6은 CaTiO₃가 첨가된 CaMnO₃계에서 1375°C에서 소결한 시편의 저항값의 변화를 나타낸 것으로

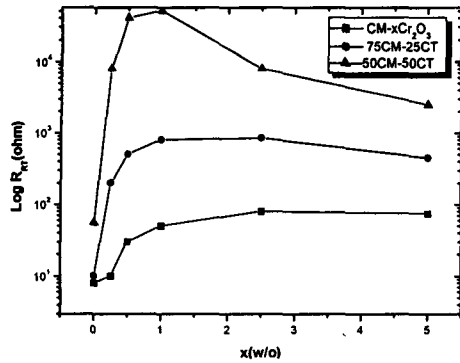


Fig. 6. Resistance variation at 25°C as a function of x on CM-CT-xCr₂O₃ systems.

Cr₂O₃의 첨가량이 x=0.5wt%까지는 직선적으로 증가하였으나, 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. CaMnO₃에 CaTiO₃가 25wt%, 50wt%로 증가함에 따라 저항값이 증가하는 이유는 전도성 Mn⁴⁺ 이온이 절연성 Ti⁴⁺ 이온으로 치환됨에 따라 전도 연결성의 감소로 인해 저항이 증가된 것으로 설명할 수 있다. Fig. 7은 CaTiO₃를 CaMnO₃에 25wt% 및 50wt% 첨가하였으며, 1375°C에서 소결한 시편을 Cr₂O₃에 따른 B정수의 변화를 보여주는 그림으로 저항값의 변화 결과에서 보는 바와 같이 50wt% CaTiO₃를 함유한 시편에서 B정수의 변화량이 큼을 알 수 있다. x=0.5wt%의 Cr₂O₃를 첨가한 경우 격자 내에 Cr₂O₃가 고용됨으로써 재료 고유의 급격한 B정수값을 나타내었으나, 그 이상 첨가시에는 석출되는 Cr₂O₃의 특성과 석출물의 분포에 따라 B정수가 변화하는 것으로 판단된다.

4. 결론

기본조성식 CaMnO₃-xCr₂O₃계, 75CaMnO₃-25CaTiO₃-xCr₂O₃계 및 50CaMnO₃-50CaTiO₃-xCr₂O₃계에 x의 첨가량을 0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0wt%으로 변화시키고, 하소온도를 850°C, 소결온도를 1300~1400°C 까지 25°C 간격으로 변화시켰을 때, 미세구조, 결정 구조 및 전기적 특성변화 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. Cr₂O₃는 CaMnO₃-xCr₂O₃계 및 CaMnO₃-CaTiO₃-xCr₂O₃계의 소결 및 전기적 성질에 크게 영향을 미치며, 격자상수 변화로부터 약 0.5wt%까지 고용되는 것으로 밝혀졌다. Cr₂O₃의 첨가량에 따른 미세구조 변화는 0.5wt%까지는 CaMnO₃의 소

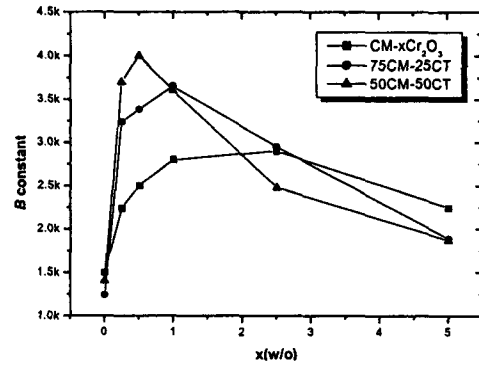


Fig. 7. B constant variation as a function of x on CM-CT-xCr₂O₃ systems.

결정을 저하시켜 결정립 크기는 감소되었다. 전기적 특성면에서는 x의 첨가량이 0.5wt%까지는 격자 내에 고용되어 저항 및 B 정수가 증가하였으며, 특히 CaMnO₃-xCr₂O₃계에서 B 정수는 1574K에서 2598K로 크게 증가하였다. 1.0wt% 이상의 첨가에서는 저 저항, 저B정수인 Cr₂O₃가 입계에 석출되어 저항 및 B정수의 증가율이 낮았다. 본 연구로 spinel 구조보다 안정성이 뛰어난 CaMnO₃계 perovskite 구조를 갖는 Thermistor를 개발하였으며, 상·중온용 온도 센서로 활용할 수 있을 것으로 고려된다.

참고문헌

- [1]. Becker J. A., Green C. B. and Pearson G. L., "Properties and Uses of Thermistors", Trans. Am. Inst. Electr. Eng., 65, pp.711-25 (1946)
- [2]. Futake H., "A New Type Semiconductor", Jpn. J. Appl. Phys., 4, pp.28-41(1965)
- [3]. Galasso F. S., "Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds", Pergamon, Oxford (1969)
- [4]. Goodenough J. B. and Longo J. M., "Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-related Compounds", Springer, Berlin, pp.126-314 (1970)
- [5]. Goodenough J. B., "Direct Cation-Cation Interactions in Several Oxides", Phys. Rev., 117, pp.1442-51 (1960)
- [6]. Goodenough J. B., "Metallic Oxides", Prog. Solid State Chem., 5, pp.149-399 (1974)