

Mn-Mg-Fe 계 산화물 조성의 저항-온도 특성

Resistivity-Temperature Properties of Mn-Mg-Fe Oxide Systems

이승관, 김종령, 오영우.

(Sung-Kwan Lee, Jong-Ryung Kim, Young-Woo Oh)

Abstract

(Mn_{1-x}Mg_{1-x})Fe_{2+x}O₄ (x=0.0, 0.025, 0.1, 0.2) for NTC(negative temperature coefficient) thermistor was prepared by calcining at 800 °C and sintering at from 1100 to 1300 °C with 50 °C intervals while x was varied from 0.0 to 0.025, 0.1 and 0.2. The best linear property was obtained in the based specimen sintered at 1200 °C with x=0.1 composition. Thermistor parameter, $B_{25-85^{\circ}\text{C}}$, was in the range of 5000~7300 [K]. Temperature coefficient of resistance, $\alpha_{25^{\circ}\text{C}}$, was -5.2 %/°C. The results showed the possibility that Mn-Ni-Co based thermistor could be substituted by the composition used in this study was confirmed.

Key Words(중요용어) : NTC(negative temperature coefficient), Thermistors(서미스터), Thermistor parameter B (B 정수),

1. 서론

에너지의 효율적 이용, 생산성 향상, 가정용 기기 및 가전기기의 고급화 등으로 온도측정, 온도관리의 필요성은 증대되고 있으며, 온도가 올라가면 저항이 지수 함수적으로 떨어지는 Negative Temperature Coefficient(NTC) 서미스터는 각종 온도센서, 전자회로의 온도보상, 풍속, 액위(液位) 및 습도 등의 검출소자로 이용되고 있다[1].

기존의 산화물 서미스터는 Mn-Ni 계와 Mn-Co-Ni 계가 대표적으로 알려져 있으며, B 정수는 전자가 4000~7000이고, 후자는 2000~7000 정도의 범위를 가지며, 사용온도는 300°C 미만에 사용되고 있다[2].

본 연구는 (Mn_{1-x}Mg_{1-x})Fe_{2+x}O₄를 기본조성으로

x를 0.0, 0.025, 0.1, 0.2로 변화시키고, 소결온도를 변화시켜 저항(R)-온도(T) 특성을 측정하였으며, Mn-Co-Ni 계 서미스터와 비교 검토하였다.

2 실험 방법

2.1 실험 방법

원료는 Fe₂O₃(藥理化學, 98.0%), MnO(Aldrich, 99.0%) 및 MgO(Duksan, 98.0%)를 사용하였고, (Mn_{1-x}Mg_{1-x})Fe_{2+x}O₄ 조성에서 x를 0.0, 0.025, 0.1, 0.2로 변화시켰다. 혼합은 steel ball로 12 시간 습식 볼밀링 하였으며, 건조된 시료는 전기로를 사용하여 800 °C에서 2 시간 하소하였다. 하소한 시료를 분쇄한 후 PVA를 첨가하여 과립화하고, 직경 10mm, 높이 2mm의 디스크형로 성형하여 1100~1300 °C 범위에서 2 시간 동안 소결하였다. 소결체의 양면을 은 페이스트로 스크린 한 후, 600 °C에서 5분간 열처리 하여 전극을 형성하였으며, 리드선을 부착하여 특성을 측정하였다.

* 경남대 재료공학과
(경남 마산시 월영동 449, Fax : 0551-248-5033,
E-mail : lsk70@netian.com)

2.2 특성 측정 및 분석

시편의 특성 중 상분석은 XRD(Philips 社)로, 미세구조는 주사전자현미경(SEM, Topcon)으로 관찰하였다.

저항(R)-온도(T) 측정은 그림 1과 같이 전기로 및 항온조를 사용하여 상온에서 250 ℃까지 온도를 올리면서 Digital Multimeter(Protek 506)로 저항을 측정 후, 아래의 (1) 식을 이용하여 비저항을 계산하였다.

$$\rho = R \left(\frac{A}{l} \right) \text{----- (1)}$$

여기서, ρ 는 비저항 [$\Omega \cdot \text{cm}$], R 은 시편의 저항 [Ω], A 는 시편의 단면적 [cm^2]이고, l 은 시편의 두께 [cm]이다.

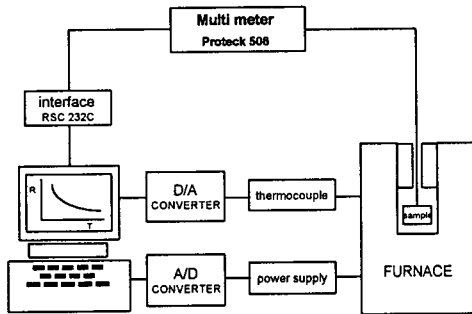


Fig. 1. Schematic diagram for resistance-temperature measurement.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 1200 ℃에서 소결한 시편의 X-선 회절 분석 결과로서, 변화량에 관계없이 스피넬 구조를 나타내었다. 그러나 x 의 양이 증가될수록 Fe의 과잉량이 증가함으로 인해 반응에 참여하지 못한 미반응의 Fe_2O_3 도 일부 관찰되었다.

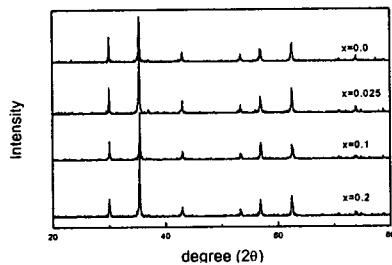


Fig. 2. XRD patterns of $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_{1-x})\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ sintered at 1200 ℃ for 2 hours.

그림 3은 1200 ℃에서 소결한 시편의 파단면 미세구조사진으로, x 가 증가함에 따라 입자 성장이 증가되며, 기공은 점차 감소하여 치밀화가 증가하였음을 보여준다.

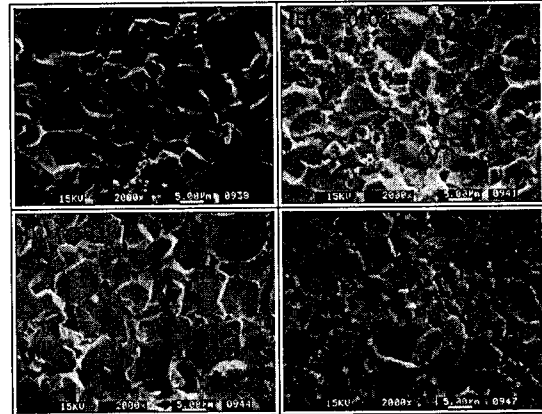


Fig. 3 Fractographs of $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_{1-x})\text{Fe}_{4+2x}\text{O}_8$ samples sintered at 1200 ℃ with (A) 0.0 (B) 0.025 (C) 0.1 and (D) 0.2

1200 ℃에서 소결한 시편의 로그 비저항($\Omega \cdot \text{cm}$) - 온도(K)의 그래프를 그림 4에 나타내었다. 비저항은 온도가 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 전형적인 NTC 서미스터의 특성을 나타내고 있다.

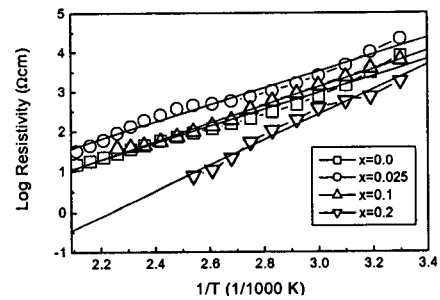


Fig. 4 Resistivity of $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_{1-x})\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ samples as a function of temperature.

스피넬 구조에서 A 사면체자리는 격자 간격이 너무 커서 전자가 호핑할 수 없기 때문에 B 팔면체자리의 Mn^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} 이온들이 혼재하며, 희석의 원리에 의해 Mn^{3+} 이온이 Mn^{4+} 이온으로 변하여 전기적 중성을 유지하게 될 것이다. 이 사이에서 호핑

전도를 발생시키게 된다. 이때 Mg 이온은 호핑에 관여하지 않고, Mn 이온의 가전자를 바꿀것으로 추정되며, 원자가 제어 전도기구인 전자 호핑의 확률이 증가되어 저항은 감소하게 될 것으로 생각된다 [3,4].

단결정 반도체의 이론을 근거로, 산화물 반도체의 전기적 특성, 즉, 저항의 온도 의존성을 정량적으로 살펴보면 NTC 서미스터의 전기전도도 σ 는 격자진동으로부터 기인하는 호핑(hopping)현상으로부터 얻어진다. 즉,

$$\sigma = Ne\mu \quad (2)$$

여기서, N은 단위 cm^3 당 전하의 숫자, μ 는 전자 이동도($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$), e는 전자전하(coulombs)이다.

N은 결정구조내의 B-site의 밀도와 확률 P_d 로 주어진다.

$$N = \frac{16P_d}{a^2c} \quad (3)$$

여기서 a와 c는 단위격자의 길이(cm)이다. 전자이동도 μ 는,

$$\mu = \frac{ed^2\nu \exp(\Delta G/kT)}{kT} \quad (4)$$

여기서, d는 B-site 양이온들간의 최단 이웃거리의 거리, ν 는 주파수 인자, ΔG 는 hopping현상의 활성화에너지, k는 볼츠만 상수 그리고 T는 절대온도(K)이다.

식 (2), (3) 및 (4) 식을 사용하고, 스피넬 구조를 단순화한 $d^2 = 2a^2/16$ 을 대입하여 정리하면, 전기 전도도는 아래의 식이 된다.

$$\sigma = \sigma_\infty \exp(-\Delta G/kT) \quad (5)$$

여기서,

$$\sigma_\infty = P_a P_d \left(\frac{2e^2\nu}{ekT} \right) \quad (6)$$

이다. 여기서 P_a 는 B-site와 인접한 양이온의 확률밀도이며, σ_∞ 는 극한온도에서의 전기전도도이다. 식 (5)와 (6) 식을 비저항으로 바꾸면,

$$\rho = \rho_\infty \exp(\Delta G/kT) \quad (7)$$

$$\rho_\infty = \frac{1}{\sigma_\infty} = \frac{ckT}{P_a P_d e^2} \quad (8)$$

로 표현되며, 실험적으로 유도된 다음 식과 잘 일치한다.

$$\rho = \rho_\infty \exp\left(\frac{g}{k(T+\theta)}\right) \quad (9)$$

여기서 θ 는 상수이다.

크기가 일정한 경우 식 (9)의 비저항 ρ 와 ρ_∞ 을 저항값 R과 R_∞ 로 바꿀 수 있다. 활성화에너지 ΔG

는 임의의 상수 B와 볼츠만 상수 k와 결합된 관계를 갖게 된다. 따라서 식 (9)는

$$R = R_\infty \exp B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (10)$$

가 된다. 여기서 R은 임의의 온도 T(K)에서의 저항값, R_∞ 는 기준이 되는 온도 T_0 (K)에서의 저항값, T는 임의의 온도(K), T_0 는 기준이 되는 온도(K) 그리고 B는 서미스터 상수이다. 여기서 B 상수는 재료에 의해 결정이 되며, 활성화에너지를 볼츠만 상수로 나누어 얻어지는 상수임을 알 수 있다.

B 상수는 온도에 따라 다르기 때문에 아래의 (11) 식으로 25와 85 $^\circ\text{C}$ 를 기준으로 구하였다.

$$B_{25-85^\circ\text{C}} = \frac{\ln R_0 - \ln R}{\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (11)$$

B 상수는 5000~7300 [K]의 값으로 1000~7500 [K]의 값을 갖는 二木의 결과[2,5]와 비교하여 그림 4에 나타내었다. 위의 결과로 본 실험이 Mn-Ni-Co 계 서미스터의 범주에 포함하는 값을 보였으므로 대체재료로의 가능성을 확인할 수 있었다.

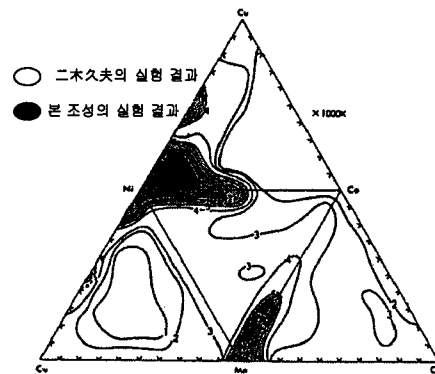


Fig. 4 Temperature parameter $B_{25-85^\circ\text{C}}$ of Mn-Co-Ni system.

그림 5는 1200 $^\circ\text{C}$ 로 소결한 시편의 저항온도계수 α 로, 단위온도 근처의 저항 변화율이기 때문에 아래 (12) 식을 이용하여 25, 50 및 100 $^\circ\text{C}$ 를 기준으로 계산하였다.

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \\ &= \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{dT} \left\{ R_\infty \exp B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (12) \\ &= -\frac{B}{T^2} \end{aligned}$$

25 $^\circ\text{C}$ 일 때 α 는 x=0.1 조성에서 가장 높은 -5.2

%/℃를 나타내었다. 식 (3)에서 α 는 온도가 증가할수록 증가하기 때문에 본 실험의 결과와 잘 일치함을 보여준다.

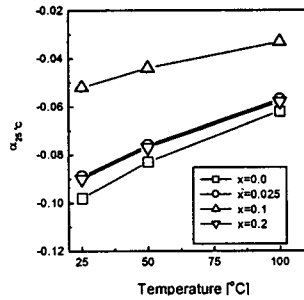


Fig. 5. Temperature coefficient of resistance(α) of $(Mn_{1-x}Mg_{1-x})Fe_{2+x}O_4$ samples sintered at 1200℃ as a function of temperature.

그림 6은 1200 ℃에서 소결한 시편 중에서 x=0.2인 조성을 100 ℃로 고정하여 약 5000분(80 시간) 동안의 저항을 측정한 결과로 시간에 따른 저항의 변화가 평균값에 3.2% 이내의 값으로 오차범위 내에 있음을 보여주며, 정밀성이 우수함을 보여주고 있다.

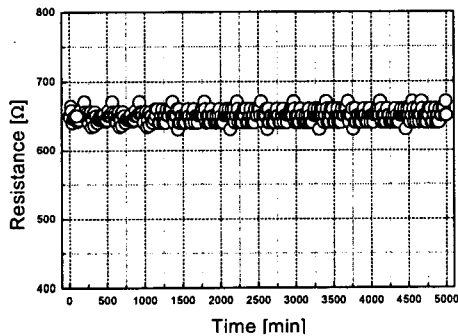


Fig. 6. Changes in the resistance of $(Mn_{1-x}Mg_{1-x})Fe_{2+x}O_4$ samples as a function of time.

4. 결론

$(Mn_{1-x}Mg_{1-x})Fe_{2+x}O_4$ 를 기본조성으로 x를 0.0, 0.025, 0.1, 0.2로 변화시키고, 소결 온도 변화를 통한 저항(R)-온도(T) 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Mn-Mg-Fe 계 조성으로 양호한 직선성의 NTC 서미스터의 특성을 나타내었다.
- 2) 25와 85 ℃를 기준으로 계산한 B 상수는 5000에

서 7300 [K]의 범위를 나타내었다.

- 3) 경제적이며, 비교적 간단한 공정으로 서미스터의 대체 재료로 가능성을 확인하였다.

참고문헌

- [1] 조현춘, "NTC/PTC 세라믹서미스터의 현황과 전망", 월간세라믹, pp.98-101, 1995(4)
- [2] 二木久夫, "サーミスタとその応用", 日刊工業新聞社, pp.5-11, 1969.
- [3] H. Takuoki, K. Takayuki, M. Yoshihiro, "New Thermistor Materials", National Technical Report, 28(6), pp.1123-1134, 1982.
- [4] 岡崎 清, "電子セラミックスの招待", 森北出版株式会社, pp.99-121, 1986.
- [5] 二木久夫, "サーミスタ材料の研究", 日立製作所中央研究所創立二十周年記念論文集, pp.30, 1964.