

## Mn-Co-Ni-Fe 산화물의 전기저항특성

김영민 · 임재석 · 임 평

충북대학교 공과대학 재료공학과\*, 인하대학교 공과대학 화학공학과\*\*, 배재대학교 공과대학 신소재공학부\*\*\*

### 요 약

Mn-Co-Ni 3성분계에 Fe의 첨가량을 변화시켜 따른 산화물 서미스터소결체(Mn-Co-Ni-Fe oxide)를 소성온도 1200~1400℃에서 제조하여 전기저항특성을 조사한 결과, 결정상은 단일 입방정 스피넬형 결정구조였고, 소성온도에 따른 전기전도도는 1300℃에서 4시간 소결한 서미스터가 가장 높았다. 대체로 F-2를 제외하고는 Fe의 첨가량이 증가할 때 비저항은 증가하고 상대적으로 전기전도도는 감소한다. 특히 F-2의 조성에 있어서는 전기전도도가  $1.4 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 로 높았고 상대적으로 B정수는 2906K로 낮았다.

Kim, Young Min Yim, Chai Suk Yim, Going , Characteristics of Electrical Resistance in Mn-Co-Ni-Fe Oxide

ABSTRACT : The properties of electrical resistance of Mn-Co-Ni-Fe oxide-based thermistor with various Fe contents in sintering process at 1200° to 1400℃ for 4 hours in air atmosphere for fabricating thermistor materials were investigated. The results were as follows: all samples showed single cubic spinel crystal structures in all region. The electrical conductivity is the highest thermistor sintered at 1300℃ for 4 hours. In general when the Fe content is increased except F-2, the resistivity increases and relatively the conductivity decreases. Particularly F-2 composition exhibited the highest electrical conductivity( $1.4 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ ) and relatively low B constant(2906K).

Keywords: NTC thermistor, Mn-Co-Ni-Fe oxide, Cubic spinel structure, Electrical conductivity and resistivity, Thermistor constant

## I. 서 론

전자공업의 발전과 함께 각종 산업분야에 걸쳐 광범위하게 이용되고 있는 센서는 그 응용범위가 확대됨에 따라 센서의 검출원리, 종류 및 그 요구사항 또한 다양해지고 있으며 고정밀도, 고신뢰성의 NTC 서미스터의 개발도 요구되고 있다.

온도가 증가함에 따라 전기저항이 감소하는 NTC(Negative Temperature Coefficient) 서미스터는 Mn, Co, Ni, Fe, Cu 등의 전이금속 산화물을 원료로 하여 2~5성분계로 구성되어 있는 spinel형 결정구조의 고용체가 대부분이며, 이들은 재료의 조성, 제조조건 및 결정구조 등에 따라 그 특성이 변화한다<sup>1,3)</sup>.

NTC 서미스터는 저항의 변화가 직선적이라는 점을 이용하여 주로 온도센서나 다른 전자소자의 온도보상용으로 이용되는데, 소자의 소형화, 고성능화에 힘입어 최근에는 가전제품, 통신기기, 계측기기, 자동차 및 의료용 기기 등 그 용도가 다양해졌다<sup>4)</sup>.

서미스터의 제조와 그의 특성에 관한 연구는 현재 고성능화, 다품종화, 다기능성화에 관한 각 제조공정에 있어서의 물질변화, 결정구조, 전기저항의 변화 및 전도기구 등이 활발히 진행되고 있다<sup>1,7)</sup>.

현재 저온형 범용 서미스터로 많이 쓰이는 있는 재료의 조성은 Mn-Ni-Co, Mn-Co-Cu 및 Mn-Co-Ni-Cu계 산화물로써 이들은 상온 비저항이  $10^{-1} \sim 10^6 \Omega \text{cm}$ , B정수가 1000~7000K의 범위로 특성을 넓게 변화시킬 수 있는 장점을 가진 반면에 Co 등은 고가이므로 재료의 선택에 있어서 제한

을 받게 된다는 점과 결정상이 스피넬 단일상이 아니고 부성분상등을 가지고 있어 경시변화가 크다는 점과 공정에 따르는 조건, 특히 Ag전극의 소성공정에 있어서 저항이 크게 변동한다는 단점을 가지고 있다<sup>8,9)</sup>.

따라서 본 연구에서는 NTC 서미스터 소재개발의 일환으로 안정한 결정구조인 입방정 스피넬 결정상을 가지면서 고가의 원료인 Co의 양을 줄이고 기존의 Mn-Co-Ni계 산화물에 Fe의 함량을 적절히 첨가하여 Mn-Co-Ni-Fe계의 서미스터를 제조한 다음 이에 대한 조성변화에 따른 전기적 특성을 검토하여 보다 다양한 서미스터재료의 활용가능성을 찾고자 한다.

## II. 재료 및 실험방법

### 1. 출발원료

출발원료는 Mn, Co, Ni, Fe의 질산염으로 특급시약(Aldrich Co., 순도 99.99%이상)을 사용하고 그 밖의 시약도 특급시약을 사용하였다.

이들에 대한 조성은 Table 1에서와 같이 Mn, Co, Ni의 몰비를 각각 3.0:1.9:1.1로 고정시킨 다음, 이에 Fe의 함량을 1~5mol까지 첨가한 후 각 조성에 따라 시료를 평량하여 혼합하고 약 500°C의 온도로 2시간동안 공기분위기에서 질산염을 열분해시키고 지르코니아 불과 순수 물을 이용하여 5시간동안 Ball mill로 혼합한 다음, 120°C에서 24시간 건조한 것을 출발시료로 하였다.

Table 1. Compositions of Mn-Co-Ni-Fe oxide prepared

Sample name	Fe content (mol)	Composition (mol)
F-0	0	Mn <sub>3.0</sub> Co <sub>1.9</sub> Ni <sub>1.1</sub> O <sub>4</sub>
F-1	1	Fe <sub>1.0</sub> Mn <sub>3.0</sub> Co <sub>1.9</sub> Ni <sub>1.1</sub> O <sub>4</sub>
F-2	2	Fe <sub>2.0</sub> Mn <sub>3.0</sub> Co <sub>1.9</sub> Ni <sub>1.1</sub> O <sub>4</sub>
F-3	3	Fe <sub>3.0</sub> Mn <sub>3.0</sub> Co <sub>1.9</sub> Ni <sub>1.1</sub> O <sub>4</sub>
F-4	4	Fe <sub>4.0</sub> Mn <sub>3.0</sub> Co <sub>1.9</sub> Ni <sub>1.1</sub> O <sub>4</sub>
F-5	5	Fe <sub>5.0</sub> Mn <sub>3.0</sub> Co <sub>1.9</sub> Ni <sub>1.1</sub> O <sub>4</sub>

## 2. 방법 및 측정

시편의 성형은 출발원료부터 얻은 분말 시료에 결합력을 부여하기 위하여 성형밀도와 성형강도에 유리한 PVA(99.9%)를 결합제로 5wt%를 첨가한 후 다시 2시간동안 건조하고 디스크형 금형에 시료를 주입한 다음, 1000kg/cm<sup>2</sup>로 압축성형(ø6×1.5mm)을 하였다. 제조한 성형체의 소결은 1200, 1300, 1400℃의 온도까지 5℃/min의 속도로 승온시킨 후 소정온도에서 산소분위기로 4시간동안 유지한 다음, 다시 냉각하여 1000℃에서 1시간동안 유지(annealing)시킨 다음 노냉(furnace cool)시켜 시편을 제작하였다. 이 때 시편표면이 상호반응이 일어나지 않도록 알루미늄분말을 Seggar표면에 얇게 뿌리고 소성한 후 분말이 소자에 달라 붙어있지 않도록 초음파 세척기로 깨끗이 세척하여 전극인쇄를 행하였다.

전극인쇄는 소결한 시편의 양면에 silver paste(Ag함유량 75%)를 스크린 인쇄하여 전극을 형성하였으며 640℃에서 12분간 열처리하였다. 상온에서 열처리온도까지 그리고 열처리온도에서 상온까지의 승온 및 냉각속도를 620℃/15min로 행하였다.

소결이 끝난 시편에 대한 결정상을 확인하기 위한 X-선회절분석(XRD-DIW, Shimadzu,)은 target CuKα선(Ni filter), voltage current 30kV-30mA, slit 1°-0.3mm-1°, scanning speed 2°/min, 2θ 27~70°의 범위에서 측정하였고, 전기적 특성평가는 디스크형태의 시편에 DMM측정기(Digital Multimeter Marconi Ins., TF2700)를 이용하여 4단자법으로 항온조에서 각각 0℃, 25℃, 50℃ 및 85℃의 온도에서의 저항을 측정하여 다음 식(1)을 이용하여 비저항을 구하였다. 또 저항변화크기를 나타내는 B정수(thermistor 정수)는 25℃와 85℃를 기준으로 하여 다음 식(2)을 적용하여 구하였고<sup>4,10)</sup>. 활성화 에너지는 식(3)으로 산출하였다.

$$\rho_{25} = R_{25} \left( \frac{A}{l} \right) \quad (1)$$

$$B = \frac{\ln(R_{25} - R_{85})}{(1/298.15) - (1/358.15)} \quad (2)$$

$$B = \frac{AE}{2k} \quad (3)$$

그리고 출발원료로부터 서미스터를 제조하기 위한 공정은 Fig. 1에 나타냈다.

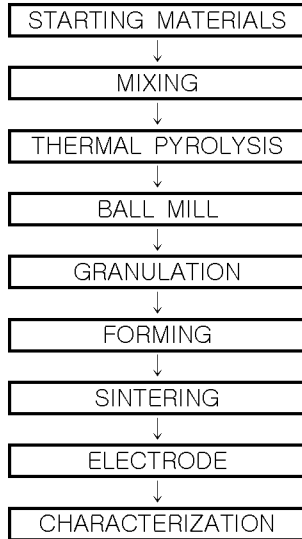


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 조성변화에 따른 결정상의 변화

Fe의 첨가량을 변화시켜 제조한 시편에 대해서 각각 소성온도에서의 X-선회절도형을 Fig. 2, 3 및 4에 각각 나타냈다.

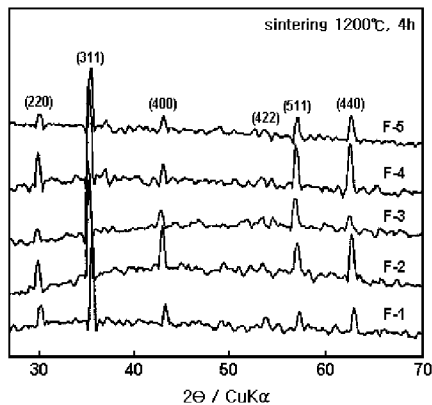


Fig. 2. XRD profiles of Mn-Co-Ni-Fe oxide with various Fe contents.

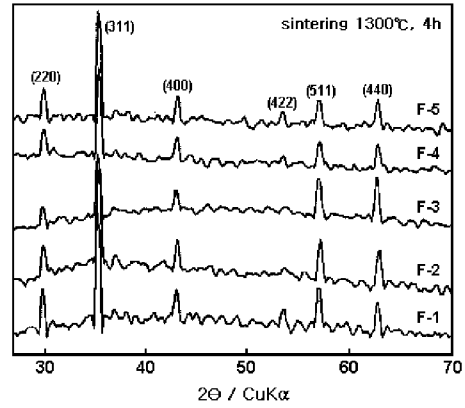


Fig. 3. XRD profiles of Mn-Co-Ni-Fe oxide with various Fe contents.

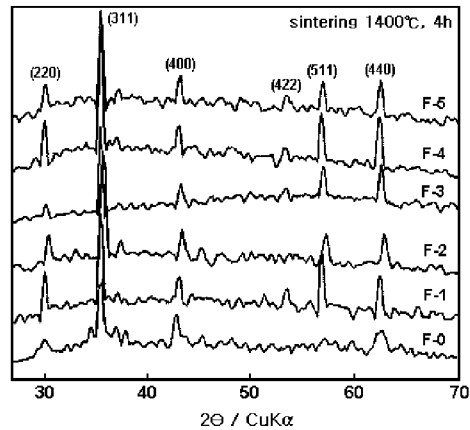


Fig. 4. XRD profiles of Mn-Co-Ni-Fe oxide with various Fe contents.

모든 회절피크가  $2\theta=35\sim 36^\circ$ 에서 (311)면을 위시하여 (440), (400), (511), (220), (422)면이 나타나고 있는 것으로 보아 입방정의 스피넬 결정상만이 나타나고 있음을 알 수 있으며 부 성분상이나 정방정 또는 암염형 결정상의 출현<sup>5)</sup>은 관찰할 수가 없었다. 그러나 Fe를 첨가하지 않은 상태에서는  $2\theta$   $34^\circ$ 부근에서 (113)면

이 정방정 스피넬 결정상으로 약한 회절강도를 확인할 수가 있었다. 그러나 특히 입방정 스피넬의 주피크인 (311)면에서 상당히 예민한 회절피크는 생성물의 안정상이라고 추정되며 이것은 일반적으로 첨가한  $Fe^{3+}$ 이온이  $Mn^{3+}$ 이온으로 치환됨으로써 팔면체 B자리에 위치되기 때문인 것으로 알려져 있다<sup>11,12)</sup>.

Fig. 5는 1300°C의 소성온도에서 Fe의 첨가량에 따른 시편의 격자정수변화를 나타냈다.

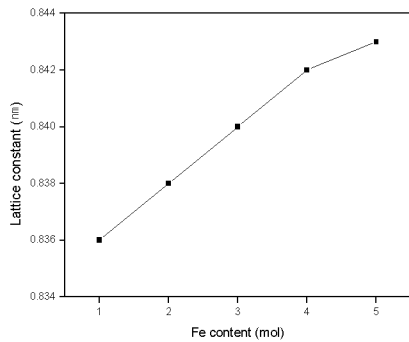


Fig. 5. Change in lattice constant of Mn-Co-Ni-Fe oxide with various Fe contents at 1300°C for 4hr.

Fe의 첨가량이 증가함에 따라 격자정수는 거의 직선적으로 증가하며 격자정수가 0.836~0.843nm를 가진다. 특히 첨가량이 4 mol 이상에서는 0.842~0.843nm로서 거의 큰 변화(0.001nm)가 없다. 보고<sup>13)</sup>에 의하면 3성분계인 경우, 소성온도의 증가에 따라서 질소분위기 중 소성온도가 1300°C 이상에서는 격자정수가 0.4332nm로서 일정한 경향을 나타낸다고 하였다. 이에 대해서 이온반경을 사용해서 계산한 출발분말시료와 같은 조성의 입염형 산화물은 0.4324nm과 대체로 같은 격자정수를 가진다고 보고<sup>14)</sup>하고 있다. 그러나 본 실험에서 얻은 입

방정 스피넬의 격자정수는 질소가스가 아닌 산소분위기로 같은 조건하에서 소성한 시료에서는 소성온도의 상승에 따라 격자정수가 0.836~0.838nm를 나타내므로 Yokoyama의 연구결과와는 일치한다<sup>13,15)</sup>.

Fig. 6은 Fe의 첨가량에 있어서 소성온도에 따른 시편의 격자정수의 변화를 나타냈다.

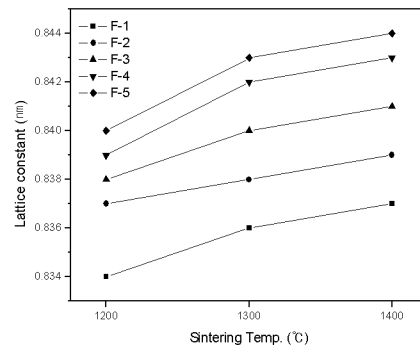


Fig. 6. Change in lattice constant of Mn-Co-Ni-Fe oxide with various sintering temperatures in Fe contents.

소성온도가 1200°C~1400°C 범위에서 F-2의 경우는 격자정수의 변화(0.002nm)가 다른 Fe의 첨가량의 것(0.003~0.004nm)에 비하여 작고, Gillot<sup>15)</sup>의 경우(0.093nm)보다 작은 것은 이온분포의 변화가 작아 안정상으로 스피넬의 결정상이 잘 발달하여 구동력이 적어지므로 서미스터의 특성이 크게 변하지 않는다고 예측된다. 보고<sup>16,17)</sup>에 따르면 격자정수가  $Fe^{2+}$ 이온은 온도에 따라 1360°C까지는 증가하다가 이 이후부터는 감소된다고 하였는데 소성온도에 따른 격자정수의 변화는 1300°C~1400°C 범위에서 별로 증가하지 않은 것은 B자리에 위치하는  $Fe^{2+}$ 이온의 감소 때문이라고 생각되며

Fe의 첨가량이 많은 시료일수록 격자정수의 변화 폭이 약간 커지고 있다.

또 이와 같은 사실은 열처리할 때 시료가 분말이나 소결체이나 또는 처리방법에 있어서 급냉이나 혹은 서냉으로 처리한 시료이나의 소성조건에 따라 격자정수가 변화하므로 이온의 분포가 변화할 것이라는 보고<sup>18)</sup>가 있다.

이와 같이 Fig. 5와 6으로부터 Fe의 첨가량이 많아짐에 따라 격자정수가 증가하는 것은 이온반경이 큰 Fe<sup>2+</sup>이온이 이보다 작은 Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> 및 Ni<sup>2+</sup>이온 등의 자리에 치환되어 고용체를 형성함으로써 격자정수가 증가한 것으로도 생각된다<sup>19,20)</sup>. 따라서 스피넬 결정구조 내에서 격자정수는 양이온의 배열과 깊은 관련이 있는 것으로 추정된다<sup>21-24)</sup>.

2. 소결체의 전기저항특성

Fig. 7은 1300℃에서 소성한 각 시편의 비저항과 절대온도의 역수(1/T)와의 관계를 나타낸 것이다.

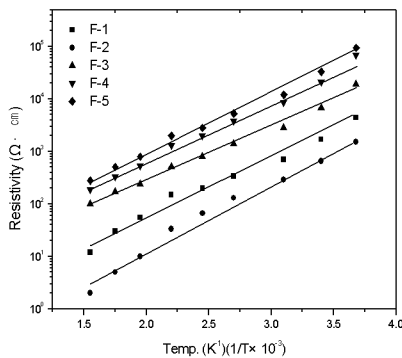


Fig. 7. Resistivity of Mn-Co-Ni-Fe oxide sintered at 1300℃ for 4hr as a function of temperature in Fe contents.

비저항은 온도변화에 따라 Fe의 첨가량과 직선적으로 변화하고 온도가 증가할수록 반대로 비저항은 지수함수적으로 감소하며 이것은 모두 직선성을 나타내는 전형적인 NTC 서미스터의 온도특성을 나타내고 있다. 그러나 F-2가 다른 첨가량의 모든 시편보다 비저항이 낮은 것은 복합산화물에 의한 감온소자로서 서미스터가 가지는 특성 때문인 것으로 추정된다.

각각의 소결온도에서 얻은 시편에 대한 비저항, B정수 및 활성화 에너지를 식 (1), (2) 및 (3)으로부터 구한 값을 Table 2에 나타냈다.

각각의 온도에서 얻은 비저항, B정수 및 활성화 에너지는 F-0를 제외하고는 F-2가 전반적으로 가장 낮은 값들을 가진다. 이러한 관계로부터 Fe를 첨가하여 얻어진 이들 값에서 일반적으로 범용 및 정밀측정용 서미스터에 대체로 적당한 재료라고 생각된다.

또 Fe의 첨가량에 따른 실온(25℃)에서 시편의 비저항을 Fig. 8에 나타냈다.

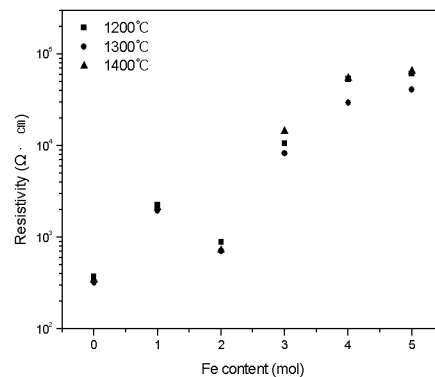


Fig. 8. Resistivity of Mn-Co-Ni-Fe oxide with various Fe contents at various sintering temperatures.

Table 2. Resistivity, B constant and activation energy of Mn-Co-Ni-Fe oxide sintered at various temperatures

Sintering temp. (°C)	Sintering time (hr)	Sample name	Resistivity 25 °C (Ω·cm)	B25/85 constant (K)	Activation energy (eV)
1200	4	F-0	296	3315	0.286
		F-1	1765	3243	0.280
		F-2	709	2907	0.257
		F-3	8831	3584	0.310
		F-4	42580	3831	0.330
		F-5	41730	3718	0.321
1300	4	F-0	321	3303	0.285
		F-1	1949	3262	0.281
		F-2	713	2906	0.251
		F-3	8284	3562	0.307
		F-4	29365	3885	0.335
		F-5	41038	3915	0.338
1400	4	F-0	346	3309	0.285
		F-1	2099	3266	0.282
		F-2	728	2908	0.251
		F-3	14423	3689	0.318
		F-4	54992	3934	0.339
		F-5	65591	4036	0.348

비저항은 Fe를 첨가한 것과 미첨가한 것을 비교했을 때 첨가한 시편의 비저항이 전반적으로 높고, Fe의 첨가량이 2mol의 경우에는 미첨가한 것과 같이 비저항이 대체로 낮다. 이것은 희석원리에 의해 Mn<sup>3+</sup> 이온자리에 Fe<sup>3+</sup>이온이 들어가 치환고용체를 형성하여 팔면체 B자리에서의 Mn<sup>3+</sup>이온과 Mn<sup>4+</sup>의 hopping확률을 감소시킴으로써 저항이 증가되기 때문인 것으로 해석된다<sup>7,11,12,21,25,26</sup>.

스피넬 구조를 갖는 NTC 서미스터의 화학식은 M<sub>x</sub>M'<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>(M, M'=Mn, Co, Ni, Fe,...)로서 M, M'의 양에 따라 이온분포가 바뀌며 NTC 서미스터의 전도기구를 설명함에 있어

서 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 정상 스피넬을 형성하여 서로 완전고용하며, 이 경우 Co는 +2가로 A 자리(산소 4배위)에, Mn은 +3가로 B자리(산소 8배위)에 위치하여 Co<sup>2+</sup>[Mn<sup>3+</sup>Mn<sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>와 같이 변화한다. 이 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 모두 고온에서 양이온부족으로 비화학양론적인 조성을 가지며 p형전도(hole에 의한 전도)를 나타낸다. Co<sup>2+</sup>[Mn<sup>3+</sup>Mn<sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>에 NiO를 첨가하면 Ni이온은 inverse한 경향이 있어 2가로 Mn<sup>3+</sup>이온과 치환 고용하여(B자리의 50%까지) 전기적 중성을 유지하기 위해 Mn<sup>3+</sup>이온이 Mn<sup>4+</sup>이온으로 변화한다. 즉, Co<sup>2+</sup>[Ni<sub>x</sub><sup>2+</sup>Mn<sub>2-2x</sub><sup>3+</sup>Mn<sub>x</sub><sup>4+</sup>]O<sub>4</sub>와 같이 변화한다. 다시 말하면 Ni<sup>2+</sup>치환량의 증가에 의해 Mn<sup>3+</sup>와 Mn<sup>4+</sup>이온간의 전자의 호

평확률이 증가하여 비저항을 감소시킨다.

그러므로 Fe를 미첨가한 Mn-Co-Ni계 산화물은 3.0:1.9:1.1의 몰비로 실험한 Azaroff<sup>24)</sup>의 연구결과로부터 양이온과 원자가의 분포는  $\text{Co}_{0.95}^{3+}\text{Mn}_{0.05}^{2+}[\text{Ni}_{0.55}^{2+}\text{Mn}_{1.27}^{3+}\text{Mn}_{0.18}^{4+}]\text{O}_4$ 로 생각할 수 있다. 여기에 Fe를 첨가시키면 Fe는 원자와와 이온반경( $\text{Mn}^{3+}=0.65 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}^{3+}=0.65 \text{ \AA}$ )이 비슷한  $\text{Fe}^{3+}$ 이온의 형태로 B자리의  $\text{Mn}^{3+}$ 와 치환 고용하여 고용체를 형성할 것으로 예상된다.

따라서 본 실험에서 Fe를 첨가하지 않은 것과 비교해 볼 때 첨가한 시편의 비저항의 증가는 전기전도도에 주로 기여하는  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 가 Fe첨가로 인한 희석의 원리에 의해  $\text{Mn}^{3+}$ 와  $\text{Mn}^{4+}$ 이온간 호핑확률이 줄어들어 비저항이 감소되는 것으로 예상된다<sup>24)</sup>.

그리고 Fig. 9는 Fe의 첨가량에 따른 25°C에서의 전기전도도의 영향을 도시한 것이다.

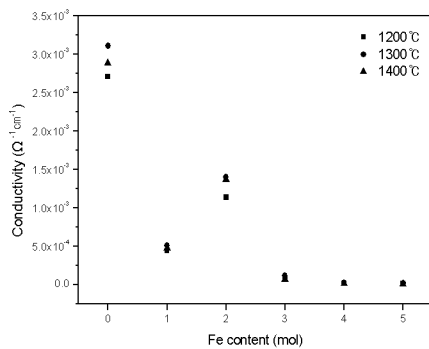


Fig. 9. Conductivity of Mn-Co-Ni-Fe oxide with various Fe contents at various sintering temperatures.

Fe의 첨가량이 증가함에 따라 2mol의 경우만 제외하고 상대적으로 전기전도도가

낮아지고 있는 경향은 Fe이온 일부가 hopping공정에 참여하고 Mn이온과 Ni이온들이 위치할 자리를 치환하여 위치함으로써 Ni이온이 감소하면 hopping확률은 감소하여 전기전도도가 감소하게 될 것으로 추정된다. 즉 Fe의 함유량이 많은 시편에서는 hopping자리로 행동하는 Mn이온과 Fe이온들 모두 이웃하는 B자리에 또 다른 hopping자리가 위치할 확률이 낮기 때문에 hopping에 의한 전기전도가 일어날 확률이 낮고 이에 따라 전기전도도가 감소하게 된 것이라 생각된다<sup>23-25)</sup>.

이와 같은 사실로 보아 NTC 서미스터의 전도메카니즘은 비화학양론적 결정구조, 희석의 원리에 의한 결정구조, 그리고 원자가 제어형 반도체결정 등이 알려져 있지만 실제의 서미스터는 이들 전도기구가 서로 조합되어 있다고 볼 수 있다<sup>11,12,25,27)</sup>.

그러므로 Fe를 첨가한 시편에서의 전기전도도는 양이온의 분포가  $\text{Mn}^{n+}=\text{Fe}^{n+}$ 인 첨가량의 경우에 Fe이온이 inverse한 경향이 있어 스피넬 결정구조에 Fe이온이 1/3(모두  $\text{Fe}^{2+}$ )은 A자리에, 그리고 2/3( $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$ )는 B자리에 치환고용하게 되는데<sup>21,22)</sup> 양이온의 분포가  $\text{Mn}^{n+} > \text{Fe}^{n+}$ 인 부분에서는 Fe의 함량 증가에 따라 B자리의  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$ 가 호핑공정에 참여하게 되어 호핑확률이 증가하여 전기전도도가 감소한 것이라 생각된다<sup>7,21,28)</sup>.

또 양이온의 분포가  $\text{Mn}^{n+} \leq \text{Fe}^{n+}$ 인 Fe가 2mol부터 전기전도도의 급격한 감소는 B자리에 위치한 양이온의 분포가  $\text{Mn}^{n+}$ 이온보다  $\text{Fe}^{n+}$ 이온의 농도가 높아져 Fe이온이 주된 전도기구가 될 것이라 예상된다. Fe이



온은 스피넬 구조에서 n형 전도(자유에너지에 의한 전도)를 나타내는데 Fe의 2mol 부근이 p형↔n형 전이점에 상당한다고 생각되며 양이온 결합에 기초한 hole과 음이온 결합(산소이온공공)에 기초한 자유전자가 서로 상쇄되어 전기전도도가 급격히 감소되는 것이라 판단된다.

Fig. 10은 각 소성온도별로 Fe의 첨가량에 대한 B정수의 변화를 나타낸 것이다.

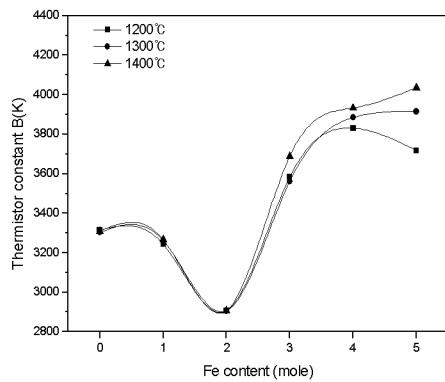


Fig. 10. Change of thermistor constant of Mn-Co-Ni-Fe oxide with various Fe contents at various sintering temperatures.

Fe의 첨가량이 1~2mol범위에서는 B정수는 작아지나 2mol이후부터는 상당히 증가한다. 그러나 소성온도가 높아도 B정수는 별로 변화하지 않는다. 또 1300°C의 소성온도에서는 2mol의 것이 B정수가 2906K로 가장 작음을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

Mn-Co-Ni 3성분계에 Fe의 양을 변화시켜

첨가한 4성분계 Mn-Co-Ni-Fe 산화물인 NTC 서미스터소결체를 제조하여 전기저항특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 조성 및 소성온도를 변화시켜 얻은 서미스터는 모든 영역에서 모두 단일 입방정 스피넬 결정상이었다.
2. 소성온도에 따른 전기전도도의 변화는 1300°C에서 소결한 시편의 전기전도도가 가장 높았다.
3. 조성변화에 따른 전기전도도는 Fe가 첨가된 시편이 첨가하지 않은 것보다 모두 낮았고 2mol을 제외하고는 Fe의 첨가량이 증가할 때 비저항은 증가하고 상대적으로 전기전도도는 감소한다. 특히 2mol의 조성에 있어서는 전기전도도가  $1.4 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 로 가장 높았으며, 상대적으로 B정수는 2906K로 낮았다.
4. 본 실험에서 얻은 서미스터는 B정수가 3000K~5000K인 일반적 범용 NTC 서미스터에서 요구하는 값을 대체로 만족하였다.

#### 사용기호

$\rho_{25}$  : resistivity of specimen at 25°C,  $\Omega \text{cm}$

$R_{25}$  : resistance of specimen at 25°C,  $\Omega$

$A$  : cross-sectional area of specimen,  $\text{cm}^2$

$l$  : thickness of specimen, cm

$B$  : thermistor constant, K

$\Delta E$  : difference of activation energy, eV

$k$  : Boltzmann's constant,  $1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$

참고문헌

1. Sheftel, I. T. et al., *Soviet Physics-Solid State*, **1**, 203(1959).
2. Sheftel, I. T. *Soviet Physics-Solid State*, **3**, 1979(1962).
3. Sheftel, I. T. et al., *Soviet Physics-Solid State*, **3**, 1989(1962).
4. Fagan, J. G. and Amarakoon, V. R. W., *Am Ceram. Soc. Bull.*, **72**(1), 70(1993).
5. Meguro, T. et al., *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(3), 336(1987).
6. Meguro, T. et al., *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(11), 1095(1987).
7. Sarkar, S. K. et al., *J. Mater. Sci.*, **19**, 545(1984).
8. Gillot, B. et al., *Solid State Ionics*, **48**, 93(1991).
9. Castelan, P. et al., *Sensors and Actuators A*, **33**, 119(1992).
10. Yamaoka, H., *Electroceramics*, **1**, 29(1986).
11. Hata, T., Takayuki, K., and Yoshihiro, M., *National Technical Report*, **28**(6), 1123(1982).
12. Buchana, R. C., *Ceramics Material for Electronics*, Mercel Dekker Inc., New York, 1986.
13. Yokoyama, et al., *J. Ceram. Soc. Jap.*, **97**(4), 427(1989).
14. Shannon, R. D., *Acta Cryst.*, **A32**, 751(1976).
15. Gillot, B. et al., *Solid State Ionics*, **58**, 155(1992).
16. You, H. I., *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 338(1987).
17. Paladind, A. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(4), 183(1960).
18. Chang, K. C. et al., *J. Kor. Inst. E. & E. Mat. Engrs.*, **12**(12), 1152(1999).
19. Kingerly, W. D., Bowen, H. K., and Uhlmann, D. R., *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
20. Suzuki, M., *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 1253(1980).
21. Carter, D. C. and Mason, T. O., *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(4), 213(1988).
22. Verwey, E. J. W. and Heilmann, E. L., *J. Chem. Phys.*, **15**(4), 174(1947).
23. Sinha, A. P. B., Sanjana, N. R., and Biswas, A. B., *Acta Cryst.*, **62**, 191(1957).
24. Azaroff, L. V., *Z. Kristallogr.*, **112**, 33(1959).
25. Sinnott, M. J., *The Solid State for Engineers*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.
26. Na, E. S., Paik, U. G., and Choi, S. C., *J. Cer. Proc. Res.*, **2**(1), 31(2001).
27. Rousset, A., Legros, R., and Lagrange, A., *J. Euro. Cer. Soc.*, **13**, 185(1994).
28. Elwell, D. et al., *Brit. J. Appl. Phys.*, **17**, 587(1966).