

(1-x)CaMnO₃-xCaTiO₃계 세라믹스의 전기적 특성

Electrical Properties of (1-x)CaMnO₃-xCaTiO₃ Ceramic System

안순영, 윤상옥, 윤종훈, 장성식

Soon-young An, Sang-ok Yoon, Jong-hoon Yoon, Sung-sik Chang

Abstract

It was examined that the relationship between microstructures, electrical properties and crystal structure of (1-x)CaMnO₃ - xCaTiO₃ solid solution system which was made by mixing a semiconducting material CaMnO₃ of low resistance and a dielectric material CaTiO₃ of high resistance with variable ratios (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0). As the CaTiO₃ increased, the resistance, B constant and lattice constant were increased, but the grain size was decreased. On particular, above 50wt% of CaTiO₃, the resistance at 25°C was rapidly increased due to the correlation in connectivity of the lattices between the conductive Mn⁺⁴ octahedron and the insulative Ti⁺⁴ octahedron.

Key words : perovskite structure, solid solution, NTC thermistor, connectivity.

1. 서론

Negative의 온도계수를 갖는 NTC thermistor는 온도 변화에 따라 큰 저항 변화를 가지는 반도체로서, 미소 온도 특징이 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 검출 및 온도 제어 sensor, 연료검지용 sensor 등에 널리 사용되고 있다. 이러한 사용량에 불구하고 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°C 이내인 점을 감안하여 최근의 고온용 NTC thermistor 재료의 경향은 ZrO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃ 조성계나 SiC 등의 비산화물 thermistor가 개발되고 있다. 이에 본 연구에서는 페로브스카이트 구조를 갖는 NTC thermistor를 연구하고자 절연체이며 유

전체인 (CT)와 반도체 물질인(CM)을 정량적으로 혼합하여CaMnO₃에 CaTiO₃가 첨가되면서 나타나는 소결성, 결정구조와 전기적 특성을 파악하고 중·고온용으로서 응용이 가능한 새로운 조성의 재료를 개발하고자한다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비

CaMnO₃-CaTiO₃계의 전기적 특성을 보기 위해 CaCO₃(High Purity Chem. 99.9%), TiO₂(MERCK. Lab. 99%), Mn₃O₄(High Purity Chem.99.9%)의 분말을 사용하였다. CaTiO₃와 CaMnO₃을 얻기 위해 각각 CaCO₃와 TiO₂를 1mol : 1mol, CaCO₃와 Mn₃O₄를 1mol :1mol비로 칭량한 후 혼합 및 분쇄 매체로 ethyl alcohol과 ZrO₂ ball을 사용하여 12시간 혼합한 후 오븐에서 건조한 후 Al₂O₃도가니에서 1100°C에서 2시간 하소하여 합성하였다. 하소된 분말을 분쇄, 혼합과정을 거친 다음 5%의 PVA를 10%를 넣어 잘 섞은 후 1000psi/cm² 압력으로 가압 성형하여 지름이 1cm인 원판형 시편을 준비하였으며, 이렇게 준비된 성형 시편을 전기로를 이용하여 1300°C, 1325°C, 1350°C, 1375°C, 1400°C구간에서 2시간 동안 열처리

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

하였다. 열처리한 시편은 양면을 잘 연마한 후 silver paste(800℃)를 사용하여 스크린법으로 인쇄하여 800℃에서 30분간 열처리하여 측정용 시편을 만들었다.

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 이 결과로부터 B정수를 계산하였다. 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 소결시편은 잘 연마하여 1200℃에서 30분간 thermal etching을 행한 후 SEM(Leica, England)으로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 소결성

Fig. 1은 CM-CT 고용계에서 CT의량과 소결온도에 따른 선수축율의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 보면 수축율은 온도가 증가하면 증가하는 경향을 보였고 소결이 이루어지는 1350℃에서부터는 x=50조성이 가장 낮은 수축율을 보이고 있으며,

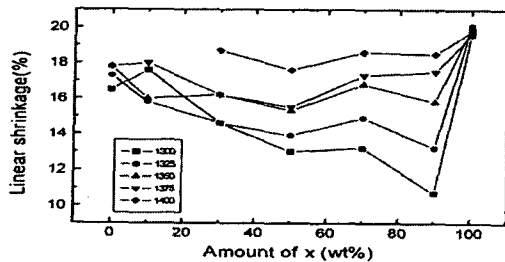


Fig. 1. Shrinkage vs composition for various temperatures

CT가 증가하면서 서서히 수축율이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그리고, x=50에서 가장 낮은 수축율을 보이고 있으며 x=70에서 상승했다가 x=90에서 감소하는 경향을 보였다. 이것은 x=50에서 Mn 이온과 Ti 이온 사이에 상호확산간섭이 많아서 기공율이 증가하기 때문이며 소결온도가 올라가면서 결정립의

성장에 기인해서 수축율이 크게 증가됨을 알 수 있었다. Fig. 2. 는 CT의 량과 소결온도에 따른 밀도의 변화를 보여주는 그림으로 소결밀도는 CT가 증가하면서 전 온도 구간에서 감소하고 있으며 x=50에서 밀도가 낮음을 볼 수 있다. 이는 선수축율의 변화와 매우 유사한 결과로써 기공율과 미세구조의 변화가 밀도의 주된 영향인자임을 알 수 있다. 특이한 현상은 1400℃가 되면 x=90을 제외하곤 밀도가 감소하는 경향을 보인다.

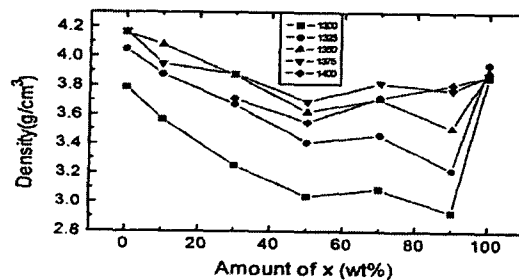


Fig. 2. Density vs composition for various temperatures

이것은 소결온도가 너무 높아 과소결로 인해서 밀도가 감소한 것으로 판단된다. 이상의 결과로부터 CT는 1300-1400℃에서는 비슷한 수축율과 밀도를 보이고 있으며 미세구조 분석결과 grain이 성장하고 있음을 볼 수 있었다. 반면에 CM은 1325℃이상에서 소결이 이루어지는 것을 알 수 있었다. 그리고 특이한 점은 CT가 증가할수록 미세구조에서 grain size가 감소하는 경향을 보이고 있고 수축율이나 밀도가 증가하는 온도가 증가하고 있음을 알 수 있었다. 또한, x=50조성에서는 기공율이 가장 크며 밀도가 낮음을 볼 수 있었으며, 같은 소결온도에서 보더라도 기공율이 매우 크다. x=50조성이 기공율이 큰 것은 미세구조 분석에서 볼 수 있었으며 Mn⁴⁺이온과 Ti⁴⁺이온의 크기에 기인한 격자의 찌그러짐 때문이라고 생각된다.

3.2 X-선 회절 분석

CT와 CM을 같은 orthorhombic-type 의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질로써 CM-CT 고용체의 경우 전 조성영역에서 제2상의 형성이 없는 완전한 고용을 이루었으며 단지 피크가 갈라짐과 회절각의 변화만이 관찰되었다. Fig 3은 XRD 피크로 격자수를 계산하여 a, b, c축과 단위점의 부피를 나타낸 그림이다

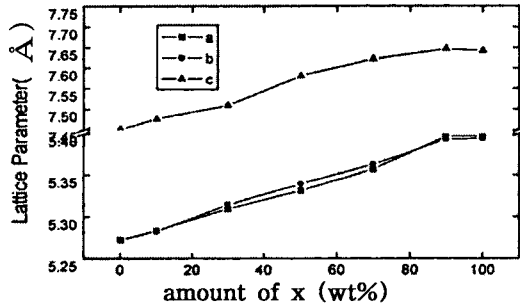


Fig. 3. Lattice parameter vs compositions

여기서 보면 $x=50$ 에서 a축과 b축의 차가 큰 것을 볼 수 있고, $x=90$ 과 $x=100$ 격자 크기가 비슷함을 보였다. $x=50$ 에서 a축과 b축의 차가 큰 것은 Mn과 Ti의 이온 반경에 의해 격자가 틀어져 격자 이방성이 증가하기 때문이라 볼 수 있다. 각각의 이온반경은 $\text{Ca}^{2+}(0.99\text{\AA})$, $\text{Ti}^{4+}(0.6\text{\AA})$, $\text{Mn}^{4+}(0.54\text{\AA})$ 이다. CT와 CM은 같은 구조를 가진 화합물이기 때문에 완전 고용체를 이루고 있으므로 이온 반경이 작은 Mn과 이온 반경이 큰 Ti가 반반 섞여 있을 때가 가장 많이 격자가 틀어지는 경향을 보이고 있으며, CM보다 격자가 큰 CT가 증가하면서 a, b, c 세 축이 모두 증가함을 알 수 있었다.

3.3 전기적특성

Fig. 4는 CT의 량과 소결온도에 따른 25°C 에서의 저항값의 변화를 나타낸 그림이며 Fig. 5은 25°C 와 50°C 에서 구한 저항값으로부터 계산한 B정수의 변화를 보여주는 그림이다. 그림에서 CT의 량이 증가함

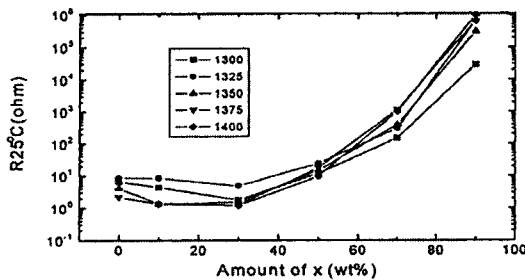


Fig. 4. 25°C Resistance vs composition for various temperatures

에 따라 저항값은 증가하고 있으며 특히 $x=70$ 이상에서는 급격히 증가함을 알 수 있다. 또한 B정수도 저항값의 변화와 같은 경향으로 변화함을 알 수 있다.

CM-CT 고용체에서 전도전자의 생성원인은 Mn^{4+} 이온으로 CT량이 증가함에 따라 Mn 이온의 감소로 인해 저항은 직선적으로 증가될 것으로 판단되며 락간격의 변화 또한 직선적으로 변화할 것으로 예상된다. 이러한 결과는 혼합의 법칙(mixing rule)에 의해 평가될 수 있다. 혼합법칙에는 parallel mixing rule, series mixing rule과 dispersion mixing rule이 있다. 대개의 유전체 재료들은 이 세가지 Mixing rules를 보통 따르는 경향을 보이고 있다. 하지만 본 실험에

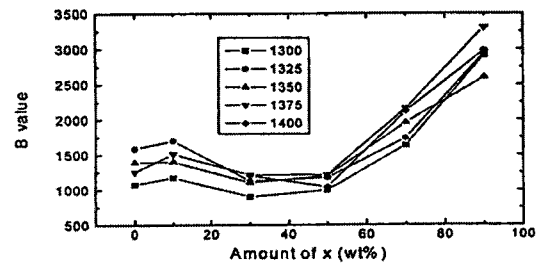


Fig. 5. B value vs composition for various temperatures

서 사용한 CT와 CM은 이 경향을 따르지 않음을 볼 수 있었다. 이것을 계산한 값과 측정된 data를 그려 보면 Fig 6과 같다. 그림은 CT의 저항값이 부도체에

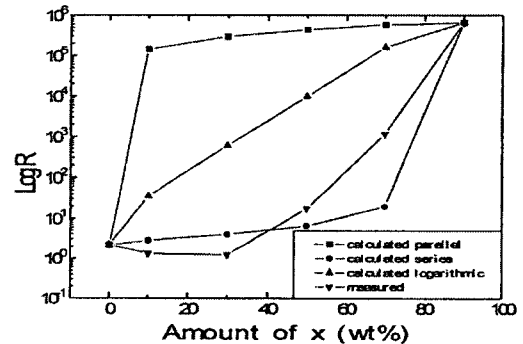


Fig. 6. Measured and calculated resistance vs amount of x (wt%)

가깝기 때문에 측정하지 못하고 $x=90$ 을 기준으로 그린 그림이다. parallel값과 series값 모두가 이론치를 벗어나고 있으며 실제로 측정된 값마저도 계산된 값을 벗어나고 있다. 특이한 사항은 $x=50$ 이하에서는 series값을 밀치고 있으며 $x=50$ 이상에서는 series값을 벗어나고 있다. 이러한 결과는 CM-CT 고용체의 미세구조 관점에서 고찰할 수도 있다. CT량이 증가

함에 따라 grain의 크기가 감소함으로써 $x=50$ 이상에서 이론치보다 작은 값을 나타내는 것으로 볼 수 있으나 Fig 5의 소결온도에 따른 결과에서 볼 수 있듯이 grain의 크기변화가 저항 변화의 직접적인 요인이 아님을 알 수 있다. 따라서 CM-CT 고용체에서 전도체 격자와 절연체 격자사이 연결성에 기인한 것으로 설명될 수 있다. 한편 B정수의 변화는 그 저항의 반도체 일수록 온도에 의해 전도대로 여기되는 전도전자의 전기전도도에 대한 기여도가 증가함으로 B정수는 증가함을 알 수 있다.

3.4 결합의 연결성

Fig 7은 페로브스카이트 구조의 8면체 연결구조를 나낸 그림이다. B는 Conductive atom 이고 B'는 Insulative atom 이다. 각각의 B와 B'atom은 6개의 산소 atom을 가지고 있다.

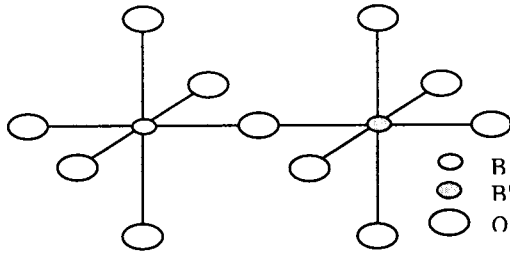


Fig. 7. Octahedron connectivity of CM & CT

전류가 흐를 확율은 B atom에서 산소이온을 거쳐 또 다른 B' atom으로 전도될 경우가 한가지라도 있다면 전도가 일어난다. 따라서 1/6의 확율이 있다면 물체는 전도성을 띄게 되고 경우의 수가 없다면 다 시말하면 B' atom에서 B'atom으로의 산소이온을 통한 길만이 있다면 물체는 저항이 높아지게 된다. 반도체를 더 많이 띄게 된다. 실제로 Fig 7을 보면 측정되어진 데이터로 그려진 그래프를 보면 측정되어진 데이터로 그려진 그래프를 보면 알 수 있듯이 $x=70$ 이상에서 급격히 저항값이 증가함을 알 수 있다. 즉 전도성이 끊어지는 현상이 나타난다고 할 수 있다. 한 개라도 연결될 확율은 B atom으로부터 6개의 산소이온을 거쳐 또 다른 B atom으로 전도될 확률이므로 5/6(83%)이다. 5/6가 넘으면 이미 저항이 급격히 올라가는 현상이 초래된다고 할 수 있다. 위 혼합법칙에 의한 고찰에서도 마찬가지이다. 계산된 series 값이 $x=70$ 까지 거의 비슷한 것은 B atom이 또 다른 B' atom과 결합성을 가지고 있기 때문에 전도성만이 감소하는 구간이기 때문이다 따라서, 결

합 연결성에 의한 고찰에서는 반도체 물질인 CM과 반도체 성질을 가지고 있는 CT의 같은 octahedron 구조의 연결성을 가지고 분석한 결과이다. 실제로는 결합 연결성과 같은 확율로 인한 값의 그래프는 얻지 못했지만 경향성을 볼 수 있었다. 실제값과의 차이가 나타나는 원인은 연결성에서 2차, 3차 연결성에 기인되는 것으로 판단되며 이에 대해서는 더 많은 연구가 요구된다.

4. 결론

1. 미세구조 분석결과 같은 조성에서는 소결온도가 올라감에 따라 결정립의 성장이 일어나며, CaTiO_3 가 증가하면 할수록 소결온도에 관계없이 grain이 감소함을 볼 수 있었으며, 이것은 Ti이온과 Mn이온의 상호 확산의 간섭에 의해 일어난다고 생각된다.

2. XRD 분석결과 CaTiO_3 가 증가할수록 a축과 b축과 c축 모두가 커지고 있으며, a축과 b축의 크기차는 $x=50$ 에서 가장 큼을 알 수 있었다. 이것은 결정구조에서 octahedron 구조에서 이온반경의 차에 기인된 것을 알 수 있었다.

3. 저항 측정결과 CaMnO_3 와 CaTiO_3 의 고용체는 CaTiO_3 가 많은 재료일수록 저항과 B정수도 증가함을 볼 수 있었으며, $x=50$ 이하의 series의 혼합법칙보다 낮은 값을 가지고 $x=50$ 이상에서는 더 높은 값을 가지는 것을 알 수 있었고 저항의 급격한 변화는 결합고조에서 Mn과 Ti에 의한 conductive 원자와 insulative 원자의 상호관계에 의한 것임을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [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., "Direct Cation-Cation Interactions in Several Oxides", Phys. Rev., 117, pp.1442-51, 1960
- [5]. Goodenough J. B., "Metallic Oxides", Prog. Solid State Chem., 5, pp.149-399, 1974