

## MgO를 첨가한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전기전도도

박진성 · 김호기  
한국과학기술원 재료공학과  
(1987년 2월 7일 접수)

---

### Electrical Conductivity of MgO - doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Jin-Seong Park and Ho-Gi Kim  
KAIST Materials Science & Engineering  
(Received February 7, 1987)

#### 요 약

MgO를 첨가한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전기전도도와 미세구조를 산소분압, 측정온도, 그리고 MgO 첨가량에 따라 측정하였다. 입자직경은 약 1 μm로 측정되었고, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 MgO의 고용한계 이상에서 MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel phase가 생겼으며, 고용한계는 산소분압이 증가함에 따라 증가했다. 고용한계 이상에서는 전기전도도가 MgO 첨가량에 따라 증가하지만 고용한계 이상에서는 MgO 첨가량 증가로 spinel phase가 증가하므로 전기전도도 감소가 나타난다.

#### ABSTRACT

The microstructure and the electrical conductivity of MgO-doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were investigated as a function of oxygen partial pressure, temperature, and MgO content. The grain size was estimated about 1.0 μm. The solubility limit is increased with oxygen partial pressure. Above the solubility limit of MgO in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the spinel phase (MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) is formed by the reaction of MgO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The electrical conductivity of MgO-doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> within the solubility limit is increased with MgO content. Above the solubility limit, however, it is decreased with increasing MgO content because of the formation of the spinel phase.

#### 1. 서 론

이제까지 내화물로 사용되어 왔던 재료들이 고온에서 안정하고, 저온과 고온의 전기적 성질이 변하기 때문에 이들 재료에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다.

특히 이들 중 양이온의 원자가가 변하는 전이금속 산화물은 첨가제에 의한 전기적 불성 변화<sup>1)</sup>가 용이해서

NTC (Negative Temperature Coefficient) thermistor<sup>2,3)</sup>로의 개발 가능성이 크다. NTC thermistor라 함은 전이금속 산화물에 원자가가 일정한 산화물을 첨가하였을 때 온도에 따른 전기저항(or 전기전도도)의 감소(or 증가)가 Arrhenius type의 지수함수적으로 변하는 반도체를 말한다.

본 실험에서는 용점(2265 ± 25°C)이 높으며 양이온

공공(cation vacancy)을 defect로 갖는 nonstoichiometric chromium oxide를 선택했다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 소결이 어려운 물질로 온도, 산소분압, 그리고 첨가제에 따른 소결효과<sup>4,5,6)</sup>와 고온 휘발성<sup>7)</sup>, 그리고 확산<sup>8)</sup>에 관한 연구가 활발히 이루어져 왔다. 단결정, 다결정, 그리고 첨가제에 따른 전기전도도<sup>9,10,11)</sup>의 변화 및 solid chemistry의 연구결과는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 corundum structure로서 양이온 공공을 갖는 p-type의 물질로 산소분압 증가로 nonstoichiometry 정도가 증가<sup>12)</sup>하는 것으로 알려져 있다.

Nonstoichiometry 정도는 산소분압을 변화시켜 조절하였으며 conduction carrier인 정공(electron hole)의 농도 증가<sup>13)</sup> 및 첨가제의 효과를 보기위해 MgO를 사용하였고, 산소분압 변화에 따른 sensitivity를 높이기 위해 grain size가 작고 open pore 상태가 되도록 미세구조를 조절하였다.

이에 따른 본 실험의 목적은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전기전도도를 MgO첨가량, 산소분압, 그리고 온도에 따라 측정해서 이에 따른 전도기구(conduction mechanism) 및 고온용 thermistor로서의 이용 가능성을 알아보려 함에 있다.

II. 실험방법

Chromium sesquioxide와 magnesium oxide powder를 시료로 사용하였으며, 화학분석 결과는 Table 1과 같다. 전기전도도 및 고온용 thermistor의 특성을 얻기위해 chromium sesquioxide에 magnesia 첨가량을

Table 1. Metal Impurities in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO Powders (weight %).

Element	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Al	-	0.015
B	-	10 <sup>-2</sup> *
Ca	-	0.088
Cr	Major	10 <sup>-4</sup> *
Cu	0.0005	10 <sup>-4</sup> *
Fe	0.025	0.029
Mg	0.0013	Major
Mn	0.0007	0.005
Na	0.032	-
Si	0.0091	0.015
Ti	-	0.001
V	-	0.002
Zr	-	0.001

\* : Results of chemical analysis.

1.5 mol % 까지 변화시켰다. 일반적인 요업공정을 거쳐서 1.5 ton의 하중으로 직육면체(25 × 5 × 2.5mm<sup>3</sup>) 형으로 시편을 성형하였다.

소결은 SiC 발열체를 사용하여 alumina tube 내에서 산소분압을 달리하여 1400 °C에서 5시간 소결시켰다. 소결시의 산소분압은 공기(P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.2 atm) 및 순도 99.9%인 질소와 순도 99.5%인 산소의 혼합기체(P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1.0 × 10<sup>-2</sup> atm, 1.0 × 10<sup>-4</sup> atm)로 조절하였다. 소결시편은 SEM과 X-ray를 사용하여 미세구조 및 이차상을 확인하였다.

Four-point probe method를 사용하여 각 조성에 따라 소결시의 산소분압과 동일한 산소분압을 유지시키면서 600 °C ~ 1400 °C의 온도범위에서 50 °C마다 직류 전기전도도를 측정했다.

시편과 측정기기의 연결은 시편에 홈을 만들어 이곳에 Pt 선을 넣어서 상호접촉을 유지시켰으며, 시편 가까이 thermocouple을 설치하여 전도도 측정시의 시편의 온도 및 열적 평형상태를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

III - 1 미세구조 및 제 2 상

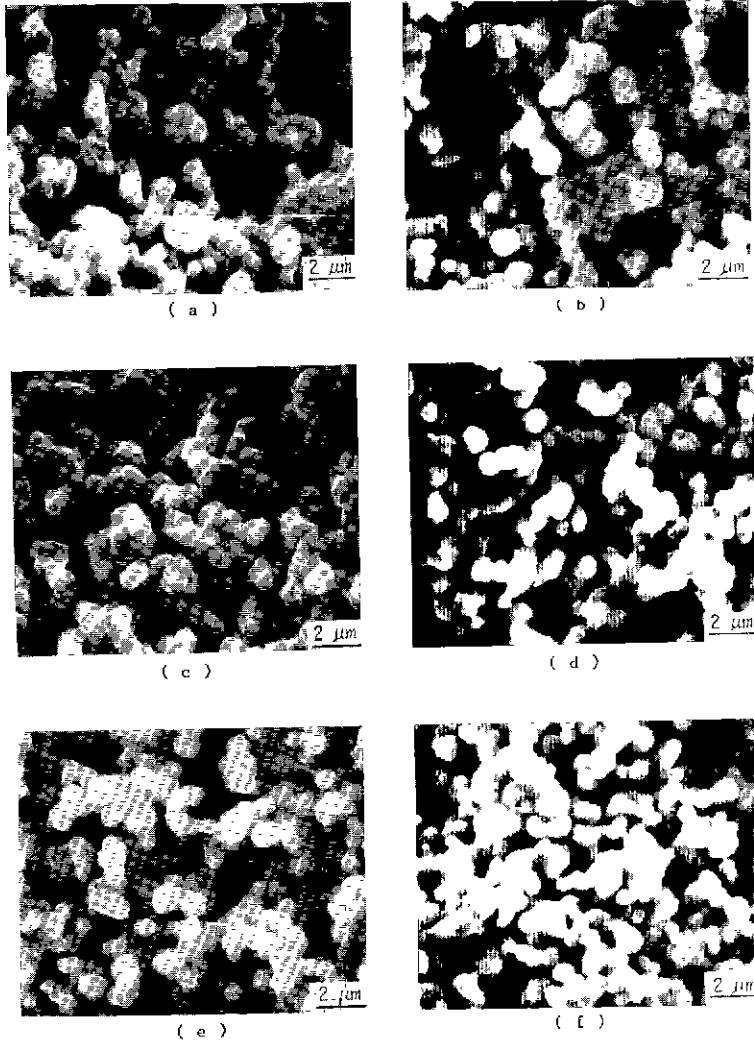
MgO 첨가량 및 산소분압에 따른 미세구조를 Fig. 1에 나타냈다. 평균 입자직경이 약 1.0 μm로서 MgO 첨가와 산소분압에 따른 영향은 아주 작다. MgO를 1.5 mol % 첨가한 것의 grain size가 첨가하지 않은 것이나 0.4 mol % 첨가한 것보다 약간 grain size가 작게 나타났는데 이것은 고용한계 이상에서 spinel phase (MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)가 입계(grain boundary)에 형성되어 입자성장을 억제한 결과<sup>14)</sup>로 여겨진다. 미세구조는 기공이 open pore 상태를 유지하고 있는 소결 초기단계를 보여준다고 생각되며, 밀도는 이론밀도(5.21 g/cm<sup>3</sup>)의 약 60 % 정도이다.

Fig. 2는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 MgO의 고용한계 이상에서 spinel phase (MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)가 형성되었다는 것을 보여주는 X-ray 회절 분석의 예이다. X-ray high angle의 shift에 의한 lattice parameter 변화로부터 정확한 고용한계 값을 얻을 수는 없었지만 X-ray의 phase 분석과 전기전도도 변화(Fig. 7)로부터 소결시의 산소분압이 0.2 atm이었던 것은 약 1.0 mol %, 1.0 × 10<sup>-4</sup> atm이었던 것은 약 0.4 mol %로 각각 추정된다.

III - 2 Undoped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전기전도도

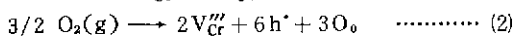
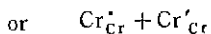
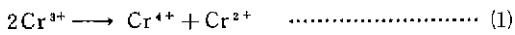
순수한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 metal deficit (or oxygen excess)를 나타내는 nonstoichiometric p-type의 물질이다.

전도기구(conduction mechanism)는 고온의 intrinsic mechanism과 저온의 extrinsic mechanism으로 나누어



**Fig. 1.** Microstructure of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with MgO content and sintering atmosphere. (a) Undoped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.2 atm, (b) undoped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-4</sup> atm, (c) 0.4 mol % MgO-doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.2 atm, (d) 0.4 mol % MgO-doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-4</sup> atm, (e) 1.5 mol % MgO-doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.2 atm, (f) 1.5 mol % MgO-doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-4</sup> atm.

진다. 이들 각각에 대한 defect equation<sup>13,14)</sup>을 써보면, intrinsic mechanism은 식(1)과 같이 표현되며, extrinsic mechanism은 식(2)와 같이 나타낼 수 있고 K는 식(2)의 평형상수이다.



$$K = [V_{\text{Cr}}''']^2 * [h^{\bullet}]^6 * [O_o]^{-3} / P_{\text{O}_2}^{3/2}$$

$$= 1/9 * p^6 / P_{\text{O}_2}^{3/2}$$

$$\text{or } 729 * [V_{\text{Cr}}''']^6 / P_{\text{O}_2}^{3/2}$$

여기서  $p = [h^{\bullet}] = 3 * [V_{\text{Cr}}''']$ ,  $[O_o] = 1$  이고,  $p$  or  $[h^{\bullet}]$ : electron hole concentration,  $[V_{\text{Cr}}''']$ : chromium vacancy concentration,  $[O_o]$ : lattice oxygen을 각각 표시한다. 전제조건은 양이온 공공은 완전히

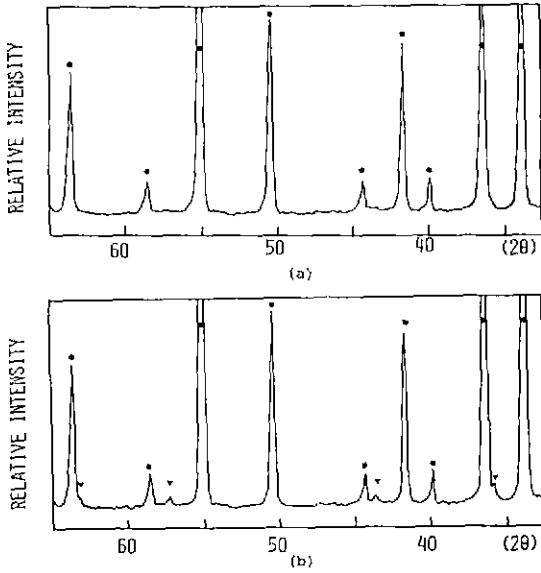


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sintered at  $P_{\text{O}_2} = 10^{-4}$  atm. (a) undoped  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (b) 1.5 mol % MgO-doped  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\blacktriangledown$ :  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $\blacksquare$ :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

3 가로 이온화 된다는 것이고, 표기방법은 Kröger - Vink 방식에 따랐다.

소결과 전기전도도 측정시의 산소분압을 동일하게 유지한 상태에서 측정한 전기전도도를 Fig. 3에 도시했다. 약 1000 °C 이상에서부터 산소분압에 무관한 intrinsic region 이 나타나고, 이하에서는 산소분압에 따라 전기전도도가 변하는 extrinsic region 이 존재하며, extrinsic region의 activation energy는 약 0.1eV로 측정되었다. Intrinsic region에서 온도에 따른 전기전도도 증가는 고온에서 반응식(1)에 따른 전자 및 정공이 모두 conduction에 기여하기 때문으로 추정된다. Extrinsic region에서 온도에 따른 전기전도도 증가는 chromium sesquioxide가 양이온 공공을 갖는 비화학양론성을 띄어 charge neutrality를 이루기 위해 발생한 정공이 온도 증가로 열적 활성화(thermally activated)되어 전기전도도가 증가하는 것이고, 산소분압에 따른 영향은 식(2)의 평형상수로부터 산소분압 증가로 conduction carrier인 정공의 농도가 증가하므로써 증가한다. 그러나 그 증가 정도는 작으며, 그 이유는 산소분압 증가로 정공과 함께 Cr vacancy도 같이 증가하기 때문이다. 즉 정공은 effective positive charge를 띄는데 반하여 Cr vacancy는 effective negative charge를 가져 이들간에 Coulombic attraction force가 작용하

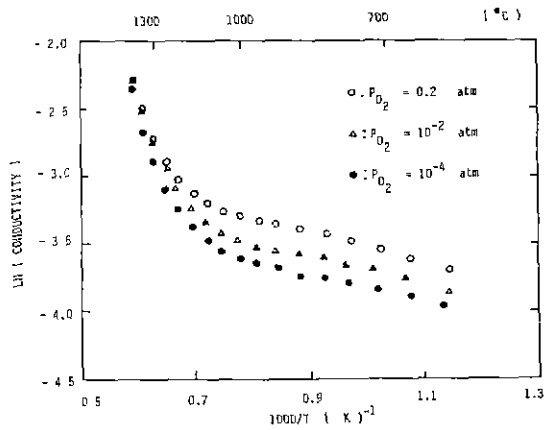
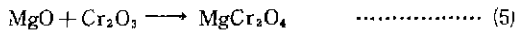
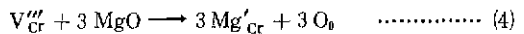
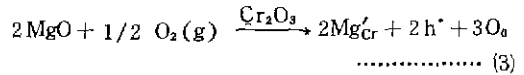


Fig. 3. Temperature dependence of the electrical conductivity for undoped  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  with oxygen partial pressure.

여 정공이 여기되어 conduction에 기여하는 데 더 많은 energy가 필요하게 되고, 또한 이동정공(moving electron hole)의 mobility를 감소시키기 때문이라고 추정된다.

III - 3 MgO 첨가한  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 전기전도도

Chromium sesquioxide에 magnesia를 첨가했을 때 나타날 수 있는 defect eq.은 다음과 같다.



식 (3)는 lattice site를 차지하고 있는 chromium ion과 magnesium ion 간에 substitution이 일어나고, 이때 Mg ion은 2가이고 Cr ion은 3가이므로 charge neutrality를 이루기 위해 conduction carrier인 정공이 MgO 첨가량에 비례해서 증가하여 전기전도도가 증가하게 된다. Table 2<sup>15,16</sup>)는 Mg ion간에 substitution이 가능하고 이때 정공이 생기는 것이 타당하다는 것을 알려주고 있다.

식 (4)는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 고유결함으로서 양이온 공공을 갖는 물질인데 이러한 공공자리에 Mg ion이 dissolution되므로써 metal vacancy가 감소한다는 것을 의미한다. 정공은 effective positive charge를 띄고 Cr vacancy는 effective negative charge를 가져 이들 사이에 Coulombic attraction force가 작용하여 conduction carrier인 정공의 여기(activation) 및 이동에 더 많은 ener-

Table 2. Ionization Energies and Ionic Radii of Chromium and Magnesium with Valence States.

a) Ionization energies (eV).

	I	II	III	IV
Cr	6.76	16.5	30.95	50.0
Mg	7.64	15.03	80.12	109.29

b) Ionic radii (Å)

	I	II	III	IV	V
Cr	0.81	0.89	0.63	0.55	0.52
Mg	0.82	0.66			

gy 가 필요하게 된다. 따라서 Mg ion이 Cr vacancy site에 dissolution되므로써 effective negative charge를 띠는 Cr vacancy가 감소하여 정공의 여기가 용이하고, 이동성(mobility)이 증가하여 전기전도도 증가가 나타나게 된다.

식 (5)는 chromium sesquioxide에 대한 magnesia의 첨가량이 고용한계 이상에서 MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel phase가 생성되고 이 spinel phase가 입계에 존재하여 conduction carrier인 정공 이동의 blocking layer로 작용하여 전기전도도가 감소한다는 것을 나타낸다.

소결과 전기전도도 측정시의 산소분압을 동일하게 유지한 상태에서 MgO 첨가량 및 전기전도도 측정 온도에 따른 전기전도도를 Fig. 4., Fig. 5., 그리고 Fig. 6.에 도시했다. 이들로부터 803°C에서의 MgO첨가량에 따른 전기전도도는 Fig. 7에 나타냈다.

Fig. 4., Fig. 5., 그리고 Fig. 6으로부터 MgO를 첨가한 것은 고온용 NTC thermistor로서의 이용 가능성을 보여주고 있다. MgO 첨가량에 따른 전기전도도 증가는 식 (3) 및 (4)에 의한 정공 농도의 증가와 Cr vacancy 농도 감소에 의한 정공의 trapping 감소에 따른 이동성(mobility) 증가로 설명된다. Fig. 7에서 소결시의 산소분압에 따른 전기전도도 차이가 0.4 mol % 이상에서 급격하게 커지는 것은 산소분압이 낮아지면 식 (2)의 평형상수로부터 Cr vacancy 농도가 감소<sup>12)</sup>하여 식 (4)가 진행되기 어려워 식 (3)에 의해서 주로 전기전도도 증가가 나타나게 된다. 그러나 식 (3)은 식 (4)보다 열역학적으로 어려워 식 (5)의 spinel phase가 산소분압이 낮을수록 일찍 생성되어 전기전도도가 감소하는 것 같다.

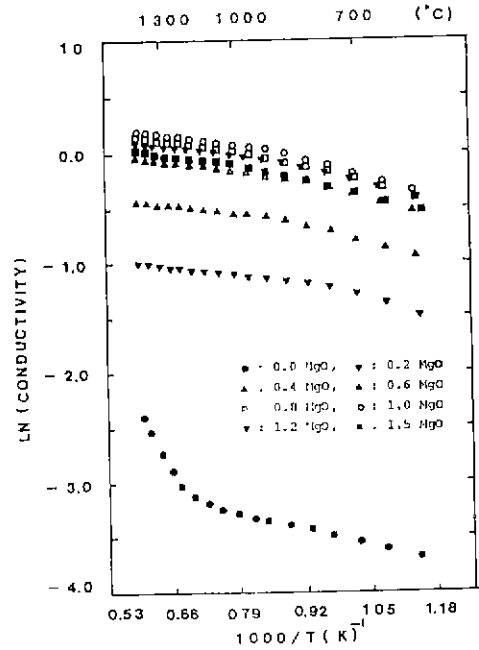


Fig. 4. Temperature dependence of the electrical conductivity of MgO-doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.2 atm.

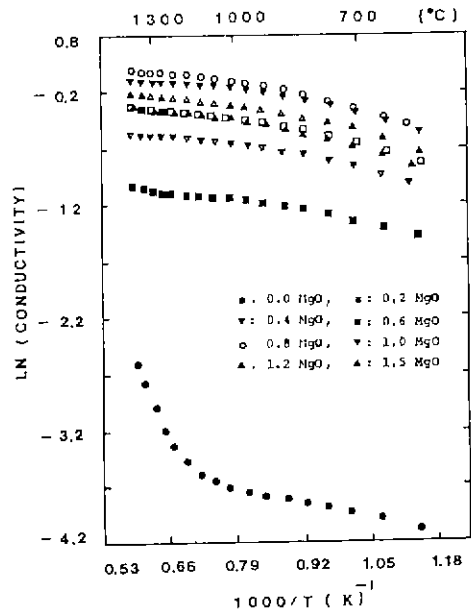


Fig. 5. Temperature dependence of the electrical conductivity of MgO-doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at P<sub>O<sub>2</sub></sub>=10<sup>-2</sup> atm.

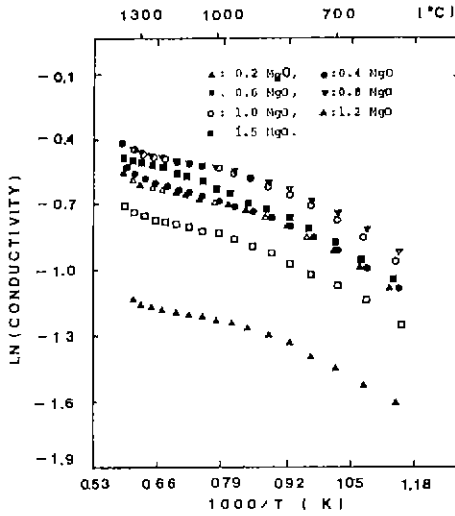


Fig. 6. Temperature dependence of the electrical conductivity of MgO-doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at P<sub>O<sub>2</sub></sub>=10<sup>-4</sup> atm.

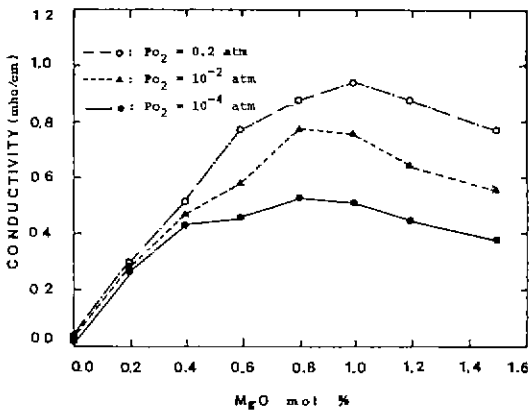


Fig. 7. The electrical conductivity of MgO-doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with oxygen partial pressure at 803°C.

V. 결론

Nonstoichiometric chromium sesquioxide에 magnesia를 첨가하여 산소분압, 전기전도도 측정시의 온도, 그리고 MgO의 첨가량에 따른 실험결과는 다음과 같다.

1. MgO를 첨가한 것이나 첨가하지 않은 것 모두 산소분압과 온도 증가로 전기전도도가 증가하며, MgO를 첨가한 것의 증가경향은 Arrhenius type을 따른다.
2. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 MgO의 고용한계는 소결시의 산소분압 증가로 증가했다.

3. 고용한계 이내에서는 MgO 첨가로 정공의 농도 증가와 Cr vacancy 농도 감소로 전기전도도가 증가했다.

4. 고용한계 이상에서는 spinel phase (MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)가 생겨 정공의 이동을 방해하므로써 전기전도도가 감소한다.

References

1. R.R. Heikes and W.D. Johnston, "Mechanism of Conduction in Li-Substituted Transition Metal Oxide", *J. Chem. Phys.*, **26**(3) 582-587 (1957).
2. 櫻井良文, "通信用セラミックス", pp. 78-80, 電子通信學會, (1985).
3. A.L. Reenstra, "A Low-Frequency Oscillator Using PTC and NTC Thermistors", *IEEE Trans.*, ED-16(6) 544-554 (1969).
4. J.M. Nerve and R.L. Coble, "Initial Sintering of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(6) 274-275 (1974).
5. P.D. Ownby and G.E. Jungquist, "Final Sintering of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(9) 433-416 (1972).
6. W.D. Callister, M.L. Johnson, I.B. Cutler, and R.W. Ure, JR., "Sintering Chromium Oxide with the aid of TiO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(3/4) 208-211 (1979).
7. H. C. Graham and H. H. Davis, "Oxidation/Vaporization Kinetics of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.* **54**(2) 89-93 (1971).
8. K. Hoshino and N.L. Peterson, "Cation Self-Diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(11) C-202-C-203 (1983).
9. G.M. Crosbie, G.J. Tennenhouse, R.P. Tischer, and H.S. Wroblowa, "Electrically Conducting doped Chromium Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(7) 498-503 (1984).
10. R.F. Huang, A.K. Agarwal, and H.U. Anderson, "Oxygen Activity Dependence of the Electrical Conductivity of Li-doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(2) 146-150 (1984).
11. D. de Cogen and G.A. Lonergan, "Electrical Conduction in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Solid State Commun.*, **15** 1517-1519 (1974).

12. C. Greskovich, "Deviation from Stoichiometry in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  at high Oxygen Partial Pressure", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6) C-111-C-112 (1984).
13. J.A. Crawford and R.W. Vest, "Electrical Conductivity of Single-Crystal  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ", *J. Appl. Phys.* **35**(8) 2413-2418 (1964).
14. K. Hauffe and J. Block, "Defect Array Model of Intrinsic-Impurity semi  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ", *Z. Phys. Chem.*, **198**(5/6) 232-247 (1951).
15. W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", pp. 34-35 and 58, Wiley-Interscience Publication, New York, (1976).
16. R.C. Weast, M.J. Astle, and W.H. Beyer, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", pp. F-165, CRC Press Inc., Florida, (1984-1985).