

## مقایسه خواص ساختاری و الکتریکی ترمیستور NTC ساخته شده از نانو پودر و روش مخلوط اکسیدها

بشرا قنبری شوهانی، نسرين آزاد، سيد محمد حسيني و احمد کمپانی

گروه فیزیک (آزمایشگاه مواد و الکتروسرامیک) دانشگاه فردوسی مشهد

### چکیده

در این پژوهش، ترمیستورهای NTC با ترکیب  $NiMn_{2-x}Co_xO_4$  ( $x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6$ ) به دو روش سنتی مخلوط اکسیدها و ژل‌سوزی سنتز شدند. ساختار و اندازه متوسط پودرهای حاصل با استفاده از پراش پرتوی ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی تراکسیلی (TEM) مشخصه‌یابی شدند. خواص الکتریکی و پارامترهای ترمیستورهای تهیه شده از نانو پودر و روش سنتی مقایسه شدند. خواص الکتریکی این ترمیستورها قویاً به اندازه بلورک‌ها وابسته است. نتایج نشان می‌دهد که در شرایط رژیم دمایی یکسان نمونه‌های ساخته شده به روش نانو پودر دارای ابعاد بلوری کوچک‌ترند. در نتیجه نانو پودرهای سنتز شده در مقایسه با نمونه‌های تهیه شده به روش سنتی دارای پارامترهای الکتریکی کوچک‌تری هستند. کلیدواژه: ترمیستورهای NTC نانو پودر، ثابت ماده B، ضریب دمایی مقاومت  $\alpha$ .

## Comparing of electrical and structural properties of NTC thermistors prepared from nanopowders and mixed-oxide process

B. Ghanbari Shohany, N. Azad, S. M. Hosseini and A. Kompany

Department of Physics (Material and Electroceramics Laboratory), Ferdowsi University of Mashhad

### Abstract

In this work, NTC thermistors with composition of  $NiCo_xMn_{2-x}O_4$  ( $x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6$ ) were prepared using two different methods: traditional mixed-oxide and gel-combustion process. Structure and average grain size were characterized using XRD and TEM techniques.

The electrical properties and thermistor's parameters prepared from nanopowder and mixed-oxide were compared. As the electrical properties of this thermistor are too much depended to the grain size. Results show in the same conditions, the grain size for nanopowders obtained via gel-combustion process are smaller, therefore the electrical parameters for nanopowders were found to be smaller in comparison with those obtained for the mixed-oxide samples.

**Keywords:** NTC thermistors; nanopowders; material constants; resistance temperature coefficient.

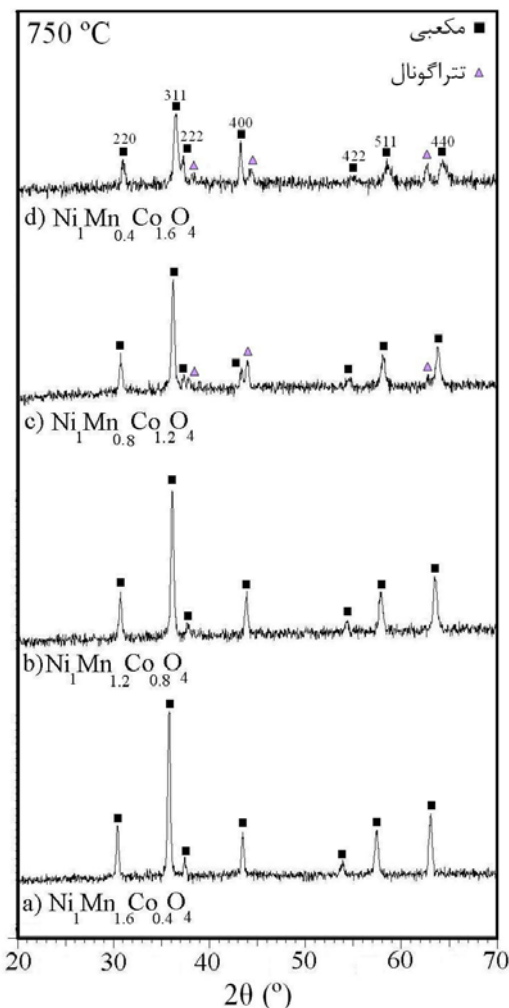
PACS No.70

### مقدمه

هدایت الکتریکی در نیمرساناهایی که ساختار بلوری اسپینل دارند توسط ساز و کار پرش توصیف می‌شود که بر اساس آن حامل‌های بار از یک جایگاه یونی به جایگاه دیگر پرش کرده و هدایت الکتریکی را باعث می‌شوند. هرگاه یون‌های یکسان اما با یک واحد اختلاف ظرفیت در جایگاه‌های هم‌ارز B بلوری قرار گیرند شرایط برای هدایت با استفاده از انرژی فعال‌سازی که توسط دما تامین می‌شود آماده است. در این صورت ماده نیمرسانا بوده و

ترمیستور NTC نوعی حسگر حساس به دما با ضریب دمایی منفی است که مقاومت آن با افزایش دما کاهش می‌یابد. اکثر ترکیبات سرامیکی که در ساخت ترمیستور NTC کاربرد دارند دارای ساختار بلوری اسپینل هستند. ساختار شیمیایی اسپینل را می‌توان به صورت  $A^{+2}B^{+3}_2O_4$  نمایش داد [۱، ۲].

قله‌های ۳۱۱ با افزایش درصد کبات کاهش می‌یابد. این نشان می‌دهد که نمونه‌های با درصد کبات بالا بخوبی متبلور نمی‌شوند که این نتیجه توسط دیگران نیز گزارش شده است [۶،۷].



شکل ۱: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌های  $\text{NiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  تکلیس شده در دمای  $750^\circ\text{C}$  به روش ژل سوزی.

#### ب. روش سنتی مخلوط اکسیدها:

اکسیدهای منگنز، نیکل و کبات را با درصد وزنی مناسب طبق ترکیب  $\text{NiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ، توزین و مخلوط نمودیم. عمل تکلیس پودر در دمای  $900^\circ\text{C}$  انجام شد، به منظور مشخصه‌یابی پودرها طرح پراش پرتو X تهیه شد. نتایج پراش پرتو X نشان می‌دهد که ساختار اسپینل در دمای  $900^\circ\text{C}$  شکل گرفته است، شکل ۳. در اینجا نیز همانند نمونه‌های نانوپودر برای مقادیر کم کبات ساختار

هدایت الکتریکی از طریق پرش الکترون از جایگاه  $\text{B}^{+3}$  به جایگاه  $\text{B}^{+4}$  امکان پذیر است [۳،۴]. در ساختار اسپینل  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ، که یون-های  $\text{Mn}^{+2}$  در جایگاه‌های A و یون‌های  $\text{Mn}^{+3}$  در جایگاه‌های B قرار دارند، ماده از نظر الکتریکی عایق است. افزودن نیکل و یا کبات باعث می‌شود که یون‌های  $\text{Ni}^{+2}$  در جایگاه‌های B جایگزین شوند. برای اینکه خشتی بودن بار برقرار شود تعدادی از یون‌های  $\text{Mn}^{+3}$  تبدیل به یون‌های  $\text{Mn}^{+4}$  شده و شرایط برای پرش از جایگاه  $\text{Mn}^{+3}$  به جایگاه  $\text{Mn}^{+4}$  آماده می‌شود.

در این مقاله، نمونه‌های NTC به دو روش ژل‌سوزی و مخلوط اکسیدها تهیه شدند. ساختار و اندازه متوسط پودرهای حاصل با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) مطالعه و مشخصه‌یابی شدند. هم‌چنین از پودرهای تکلیس شده، نمونه‌هایی به شکل قرص تهیه شد که پس از تفجوشی، مقاومت ویژه، ثابت ماده و ضریب دمایی مقاومت نمونه‌های تهیه شده به دو روش فوق اندازه‌گیری و با هم مقایسه شدند.

## روش آزمایش

### الف. روش نانوپودر (ژل‌سوزی):

نیترات نیکل، نیترات کبات، نیترات منگنز، اسید سیتریک و اسید نیتریک را به عنوان مواد آغازین مورد استفاده قرار دادیم. طبق ترکیب  $\text{NiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  درصد مناسب نیترات‌ها، اسید سیتریک و اسید نیتریک را در آب غیریونی برای تشکیل سل حل کردیم. از هیدروکسید آمونیوم به منظور نگه داشتن محیط در pH هفت استفاده نمودیم. سپس آن را در دمای  $75^\circ\text{C}$  تحت هم‌زدن دائمی حرارت دادیم تا ژل تشکیل شود. سپس با افزودن چند قطره اسید نیتریک ژل محترق و به پودر تبدیل شد. عمل تکلیس پودر در دمای  $750^\circ\text{C}$  انجام گردید.

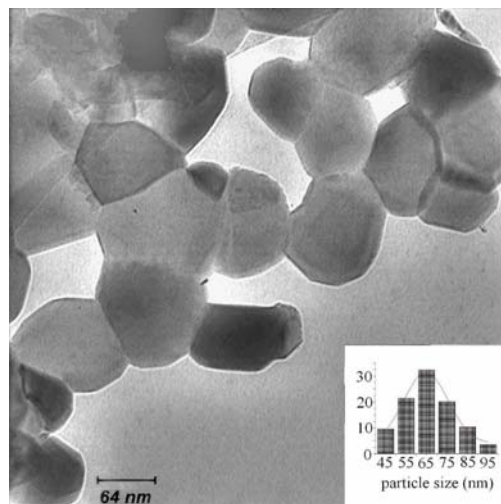
مشخصه‌یابی پودرها با استفاده از پراش پرتو X (XRD) با لامپ  $\text{CuK}\alpha$  و نیز میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی TEM انجام گردید. نتایج به دست آمده در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است.

الگوی پراش نشان می‌دهد که در نمونه‌های با درصد پایین کبات ساختار مکعبی است. با افزایش درصد کبات نمونه تغییر فاز داده و فاز تتراگونال نیز ایجاد شده است. از طرف دیگر شدت

با استفاده از شیب نمودار لگاریتم مقاومت ویژه بر حسب عکس دما و رابطه‌های ۱ و ۲ مقادیر ثابت ماده،  $B$  و ضریب دمایی مقاومت،  $\alpha$ ، را محاسبه کردیم. نتایج در جدول ۱ ارائه شده است.

$$B = \ln \frac{(\rho_1 / \rho_2)}{(1/T_1 - 1/T_2)} \quad (1)$$

مکعبی است و با افزایش درصد کبالت فاز تتراگونال نیز ظاهر می‌شود. این نشان می‌دهد که نمونه‌های با درصد بالای کبالت بخوبی متبلور نمی‌شوند.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی برای نانو پودر  $\text{NiMn}_{0.8}\text{Co}_{1.2}\text{O}_4$  تهیه شده به روش ژل‌سوزی.

### ج. تفجوشی

از پودرهای آماده شده به هر دو روش قرص تهیه کرده و قرص‌ها را در دمای  $1200^\circ\text{C}$  به مدت ۳۶۰ دقیقه با شیب گرم شدن  $6^\circ\text{C}/\text{min}$  و شیب سرد شدن  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  تفجوشی کردیم. قرص‌ها را در کوره الکتریکی قرار داده و شروع به گرم کردن نموده و در هر مرحله مقاومت و دمای آن‌ها را یادداشت می‌کنیم. برای اندازه‌گیری دما از ترمومتر دیجیتالی با دقت ۰/۱ درجه و برای اندازه‌گیری مقاومت از اهم‌متر دیجیتالی با دقت ۰/۰۱ اهم استفاده کردیم. نتایج حاصل در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده‌اند.

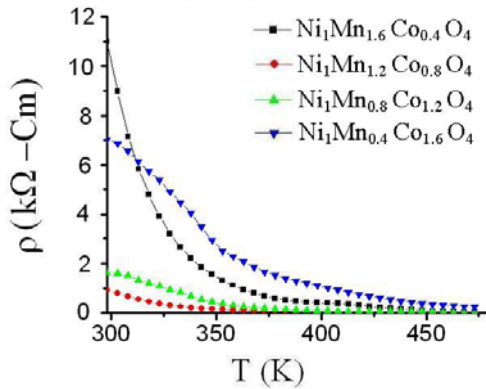
د. ثابت ماده و ضریب دمایی مقاومت

$$\alpha = -\frac{B}{T^2} \quad (۲)$$

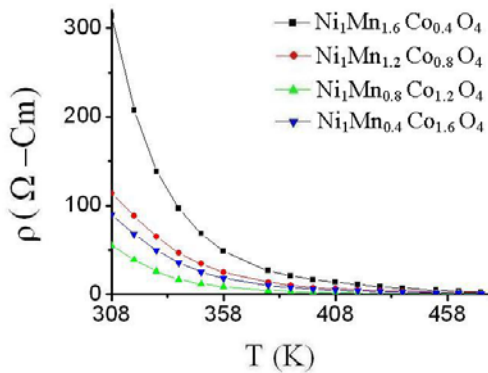
خطای محاسبات با توجه به فرمول‌های (۱) و دقت وسایل اندازه‌گیری که در بالا ذکر شد برابر است با:

$$\frac{dB}{B} = 2.1 \times 10^{-3}$$

$$\frac{d\alpha}{\alpha} = 2.8 \times 10^{-3}$$



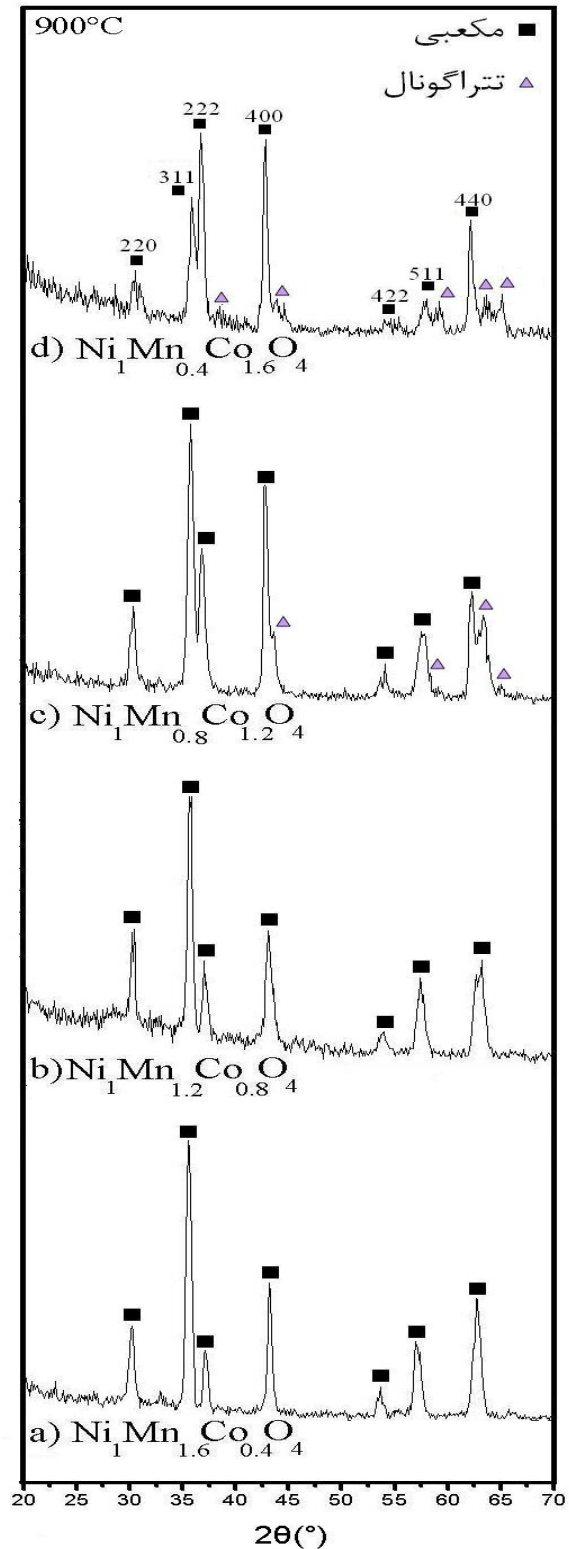
شکل ۴: نمودار تغییرات مقاومت ویژه نسبت به دما برای قرص‌های نانو.



شکل ۵: نمودار تغییرات مقاومت ویژه نسبت به دما برای قرص‌های سنتی.

جدول ۱: مقادیر ثابت ماده B و ضریب دمایی مقاومت α، برای نمونه‌های نانو و سنتی.

$\alpha_{25^\circ\text{C}}(\text{K}^{-1})$	B(K)
--	------



شکل ۳: الگوی پراش پرتو X برای نمونه‌های تکلیس شده در دمای ۹۰۰°C به روش مخلوط اکسیدها.

[3] N. V. Kosova, E. T. Devyatkina and V. V. Kaichev, "Mixed layered Ni-Mn-Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition", *J. Power Sources* **174** (2007) 735–740.

[4] K. Park, J. K. Lee, J. G. Kim and S. Nahm, "Improvement in the electrical stability of Mn-Ni-Co-O NTC thermistors by substituting Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", *J. Alloys and Compounds* **437** (2007) 211–214.

[5] P. Duran, J. Tartaj, F. Rubio, C. Moure and O. Pen, "Preparation and powder characterization of spinel-type Co<sub>x</sub>NiMn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0.2≤x≤1.2) by the ethylene glycol-metal nitrate polymerized complex process", *J. European Ceramic Society* **24** (2004) 3035–3042.

[6] T. Yokoyama, T. Meguro, Y. Shimada, J. Tatami, K. Komeya and Y. Abe, "Preparation and electrical properties of sintered oxides composed of Mn<sub>1.5</sub>Co<sub>(0.25+x)</sub>Ni<sub>(1.25-x)</sub>O<sub>4</sub> (0≤X≤0.75) with a cubic spinel structure", *J. Mater. Sci* **42** (2007) 5860–5866.

[7] O. Pena, Y. Ma, M. Bahout, P. Doura, C. Moure, M. Baibich and G. Martinez, "Structural and physical properties of spinel-type NiMn<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4</sub> oxides", *Phys. Stat. Sol. (C)I*, **NO. S1** (2004), 31–34.

[8] M. Hosseini, "The effect of cation composition on the electrical properties and aging of Mn-Co-Ni thermistors", *Ceramics International* **26** (2000) 245–249.

[9] M. Hosseini, and B. Yasaei, "Effect of grain size and microstructures on resistivity of Mn-Co-Ni thermistor", *Ceramics International* **24** (1998) 543–545.

[10] S. Liang, B. G. Ravi, S. Sampath and R. Gambino, "Microstructure and Electrical Characteristics of Plasma Sprayed Thick Film Mn-Co-Ni Oxide Thermistor", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **900E** (2006).

[11] M. Parlaka, T. Hashemib, M. J. Hoganb and A. W. Brinkman, "Effect of heat treatment on nickel manganite thin film thermistors deposited by electron beam evaporation", *Thin Solid Films* **345** (1999) 307–311.

[12] L. Martin De Vidales, P. Garsia-Chain, R. M. Rojas, E. Vila and O. Garsia-Martinez, "Preparation and characterization of spinel-type Mn-Ni-Co-O negative temperature coefficient ceramic thermistors", *J. Material science* **33** (1998) 1491 – 1496.

[13] W. Wang, X. Liu, F. Gao, C. Tian, "Synthesis of nanocrystalline Ni<sub>1</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub> powders for NTC thermistor by a gel auto-combustion process", *Ceramics International* **33** (2007) 459–462.

ترکیب	نانو	سستی	نانو	سستی
NiMn <sub>1.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>4</sub>	۴۲۸۳	۴۴۰۸	۴/۸۲	۴/۹۷
NiMn <sub>1.2</sub> Co <sub>0.8</sub> O <sub>4</sub>	۳۶۲۰	۴۱۳۰	۴/۰۷	۴/۶۵
NiMn <sub>0.8</sub> Co <sub>1.2</sub> O <sub>4</sub>	۳۴۵۵	۴۳۶۷	۳/۸۹	۴/۹۲
NiMn <sub>0.4</sub> Co <sub>1.6</sub> O <sub>4</sub>	۲۸۵۱	۴۱۴۱	۳/۲۲	۴/۶۶

### نتیجه گیری

پودرهای اکسیدهای سه گانه مگنز- نیکل- کبالت با خاصیت ترمیستور NTC و ساختار اسپینل به روش مخلوط اکسیدها و ژل سوزی تهیه شدند. ساختار اسپینل در روش مخلوط اکسیدها در دمای ۹۰۰ °C و در روش ژل سوزی در دمای ۷۵۰ °C شکل گرفته است. نتایج طیف سنجی پراش پرتوی X نشان می دهد که وجود فازهای مختلف در ساختار اسپینل به مقدار کبالت موجود در ترکیب وابسته است. متوسط اندازه نانو پودرهای حاصل در حدود ۶۵nm با استفاده از تصویر TEM تعیین گردید.

برای کلیه نمونه‌ها با افزایش دما مقاومت به صورت نمایی کاهش پیدا می کند. پس کلیه این نمونه‌ها رفتار NTC از خود نشان می دهند. از مقایسه نتایج به دست آمده برای قرص‌های تهیه شده از نانوپودر با قرص‌های تهیه شده به روش مخلوط اکسیدها مشاهده می شود که در شرایط تفجوشی یکسان مقادیر B و α برای قرص‌های نانویی کم تر است، که این می تواند به سبب کوچکتر بودن اندازه دانه‌ها در نمونه‌های نانویی باشد. زیرا پارامترهای چنین ترمیستورهایی شدیداً وابسته به اندازه دانه‌ها می باشند [۹،۸]. یکی از پارامترهای مهم ترمیستورها ضریب ثابت B است. مقادیر B به دست آمده در این پژوهش نسبت به کارهای دیگران در اکثر موارد بهتر است [۱۰-۱۳].

### مراجع

[1] Y. Ge, Z. Huang, Y. Hou, J. Qin, T. Li and J. Chu, "Low temperature growth of manganese cobalt nickelate films by chemical deposition", *Thin Solid Films* **516** (2008) 5931–5934.

[2] K. Park, S. J. Kim, J. G. Kim and S. Nahm, "Structural and electrical properties of MgO-doped Mn<sub>1.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Co<sub>0.4-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0≤x≤0.25) NTC thermistors", *J. European Ceramic Society* **27** (2007) 2009–2016.