

Ni-Mn 산화물 NTC 서미스터의 미세구조와 전기적 특성에 미치는 ZrO₂ 첨가의 효과

박경순[†] · 방대영 · 윤성진 · 최병현*

세종대학교 신소재공학과 · 신소재연구소

*요업기술원 신기능재료연구부

(2002년 5월 29일 접수; 2003년 1월 13일 승인)

Effect of ZrO₂ Addition on the Microstructure and Electrical Properties of Ni-Mn Oxide NTC Thermistors

Kyeongsoon Park,[†] Dae Young Bang, Sung Jin Yun, and Byung-Hyun Choi*

Department of Advanced Materials Engineering and Center for Advanced Materials, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

* Department of Advanced Functional Materials Research, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea

(Received May 29, 2002; Accepted January 13, 2003)

초 록

Ni-Mn 산화물 NTC 서미스터의 미세구조와 전기적 특성에 미치는 ZrO₂ 첨가의 효과를 연구하였다. ZrO₂를 포함하는 Ni-Mn-Zr 산화물 소결체의 주요 상은 입방정 스피넬 구조를 가지는 NiO-Mn₃O₄-ZrO₂의 고용체와 정방정 결정구조를 가지는 ZrO₂ 상이었다. ZrO₂의 첨가량이 증가함에 따라 Ni-Mn-Zr 산화물의 고용체를 형성하지 못하고 생성된 ZrO₂ 상의 양이 증가하였다. NiO-Mn₃O₄-ZrO₂ NTC 서미스터에 있어서 절대온도 역수(1/T)에 대한 로그 비저항(log ρ)은 직선적인 관계가 있었고, 비저항, B_{140/320} 정수 및 활성화 에너지는 ZrO₂ 함량이 증가함에 따라 크게 증가하였다.

ABSTRACT

The effect of ZrO₂ addition on the microstructure and electrical properties of Ni-Mn oxide NTC thermistors was studied. Major phases present in the sintered bodies of Ni_{1-x}Mn_{2-x}Zr_xO₄ were the solid solutions of Ni-Mn-Zr oxides with a cubic spinel structure and the ZrO₂ with a tetragonal structure. The ZrO₂ was formed by the partial decomposition or incomplete formation of the Ni-Mn-Zr oxides during sintering. With increasing the amount of added ZrO₂, the ZrO₂ phase increased. The relationship between log resistivity (log ρ) and the reciprocal of absolute temperature (1/T) of the NTC thermistors prepared was linear, indicative of NTC characteristics. The resistivity, B constant and activation energy of the thermistors increased with increasing ZrO₂ content.

Key words : Ni-Mn-Zr oxide, NTC thermistors, Electrical resistivity, B constant, Sintering, Microstructure

1. 서 론

NTC 서미스터란 온도가 상승함에 따라 전기저항이 지수함수적으로 감소하는 음(陰)의 온도계수를 가진 소자를 말한다. 이 서미스터 재료는 Mn, Ni, Co, Cu 및 Fe 등 주 성분으로 하는 전이금속 산화물이며, 스피넬 결정구조를 가지고 있다.¹⁻⁴⁾ NTC 서미스터의 전기적 특성을 표시하는 비저항과 B 정수는 각각 2000~7000 K와 10²~10⁸ Ω·cm이다. 전기적 특성은 전이금속 이온의 종류 및 배열에 따라, 즉 재료 조성 및 제조 공정에 따라 변화한다.^{5,6)} 현재까지 많은 연구자들은 NTC 서미스터의 가장 기본적인 조

성계인 Ni-Mn계 산화물의 결정구조, 전기전도 기구 및 전기적 성질에 대하여 많은 연구를 하였다.^{7,8)} 이 서미스터는 일반적으로 입방정 스피넬 결정구조를 가지며, Ni_{1-x}Mn_{2-x}O₄로 표시할때 x=0.475에서 p형↔n형의 전이가 일어난다.⁹⁾ 전기 전도도는 스피넬 구조의 8면체 자리에서 다른 원자가(valence)를 가지는 양이온들 사이에 열적으로 활성화된 전하의 호핑(hopping)에 의해 일어난다.¹⁰⁻¹³⁾

각종 산업 및 자동차 분야에서 고온 배출가스의 온도를 측정하기 위하여 서모커플형 온도 측정 기기가 사용되지만 이것은 고가이고, 정밀도와 안정성이 떨어지기 때문에 고온용 서미스터의 개발이 요구된다. 현재까지 ZrO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, SiC, Y₂O₃ 등을 고온용 NTC 서미스터의 재료로 많이 사용하고 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 최근에는 Sr₇MnO₁₅, LaCrO₃, Fe_xNi_yMn_{3-x-y}O₄, Sr_{1-x}La_xTi_{1-x}Co_xO₃ 등의 산화물에 대하여 고온용 NTC 서미스터의 재료로 사용하기 위하여 활발한

[†] Corresponding author : Kyeongsoon Park

E-mail : kspark@sejong.ac.kr

TEL : +82-2-3408-3777 Fax : +82-2-3408-3664

연구를 하고 있다.¹⁷⁻²⁰⁾ Ni-Mn계 산화물 NTC 서미스터의 사용 온도는 300°C 미만이기 때문에, 이 산화물에 제 3의 원소를 첨가하여 서미스터의 측정 온도를 상승시킬 수 있다. 본 연구에서는 300°C 이상의 중고온을 측정하기 위하여 Ni-Mn 산화물에 ZrO₂를 첨가한 NTC 서미스터를 제조하였고, 이 서미스터의 미세구조와 전기적 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

중고온용 NTC 서미스터를 제조하기 위하여 99.9%의 순도를 가지는 NiO, Mn₃O₄ 및 ZrO₂ 분말을 사용하였다. NiO-Mn₃O₄-ZrO₂ NTC 서미스터의 미세구조와 전기적 특성에 미치는 조성과 소성온도의 영향을 조사하기 위하여 다른 조성을 가지는 6종류의 시편을 준비하였다(Table 1).

Table 1. Samples Fabricated in This Study

Sample	Contents (mol)		
	NiO	Mn ₃ O ₄	ZrO ₂
ZA	1.0	2.0	0.0
ZB	1.0	1.8	0.2
ZC	1.0	1.6	0.4
ZD	1.0	1.4	0.6
ZE	1.0	1.2	0.8
ZF	1.0	1.0	1.0

우선 설계한 조성대로 정확히 칭량한 분말, 에탄올 용매 및 ZrO₂ 볼을 teflon pot에 넣고 24시간 동안 습식 볼 밀링하여 분말을 혼합하였다. 혼합된 분말을 80°C의 건조기에 넣고 24시간 동안 건조하였다. 성형성을 증가시키기 위하여 건조된 분말에 polyvinyl alcohol 5 wt%를 넣고 유발을 이용하여 혼합하였다. 그 후 7 kg/mm²의 압력을 가하여 5 mm의 직경과 1.5 mm의 두께를 가지는 디스크형 성형체를 제조하였다. 성형체를 1200°C, 1250°C 및 1300°C의 온도에서 4시간 동안 가열한 후 상온까지 로냉하여 소결체를 제조하였다. 전기저항을 측정하기 위하여 소결체의 상하 두 면에 대략 10 μm 두께의 백금 전극을 인쇄하고 800°C에서 10분 동안 열처리하였다.

소결체의 결정구조를 X-선 회절(XRD) 장치를 이용하여 분석하였고, 미세구조와 원소분포는 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDS)가 부착된 주사전자현미경과 원소 mapping으로 분석하였다. 소결체의 평균 입자크기는 line intersecting 방법으로 평가하였다. 80°C에서 400°C까지 10°C 간격으로 석영 튜브로에 있는 시편의 전기저항을 디지털 멀티미터로 측정하여, 전기적 특성을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 1200°C에서 4시간 동안 소결한 소결체 표면으로부터 얻은 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다. ZrO₂를 포함하는 시편의 소결체는 대략 5~17 μm의 입자 크

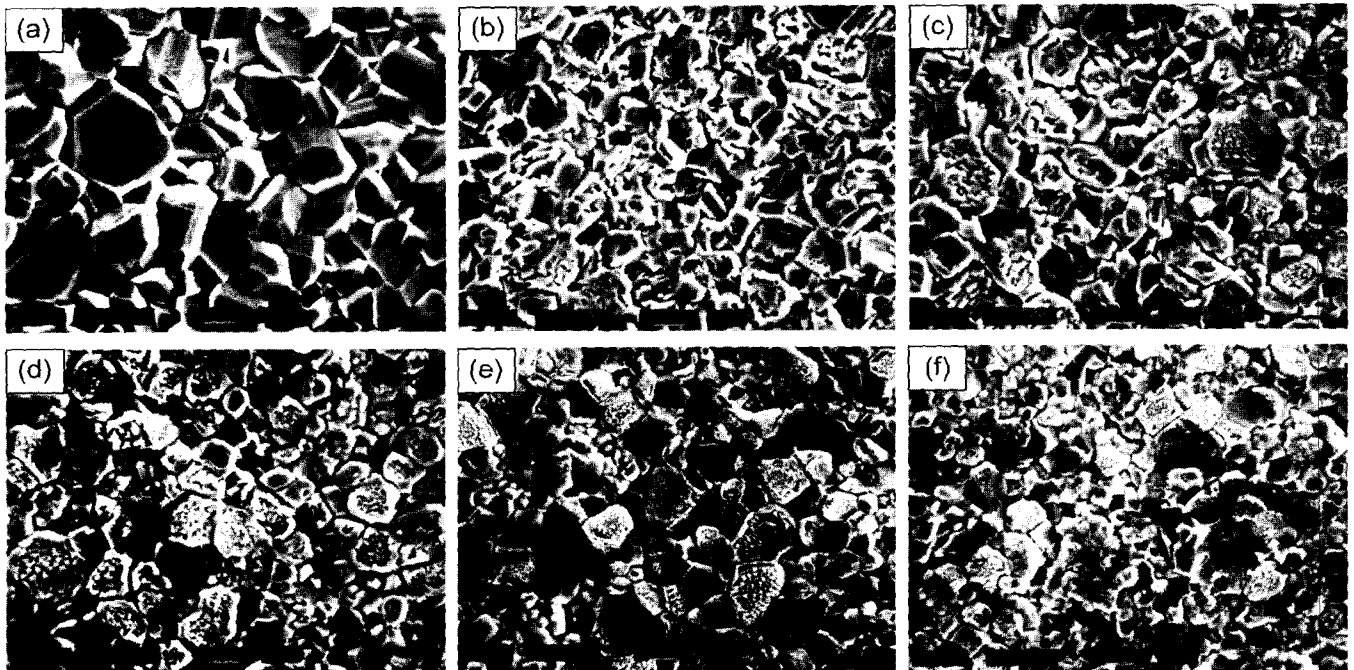


Fig. 1. SEM images of the surface of samples (a) ZA, (b) ZB, (c) ZC, (d) ZD, (e) ZE and (f) ZF sintered at 1200°C (scale bar=6.66 μm).

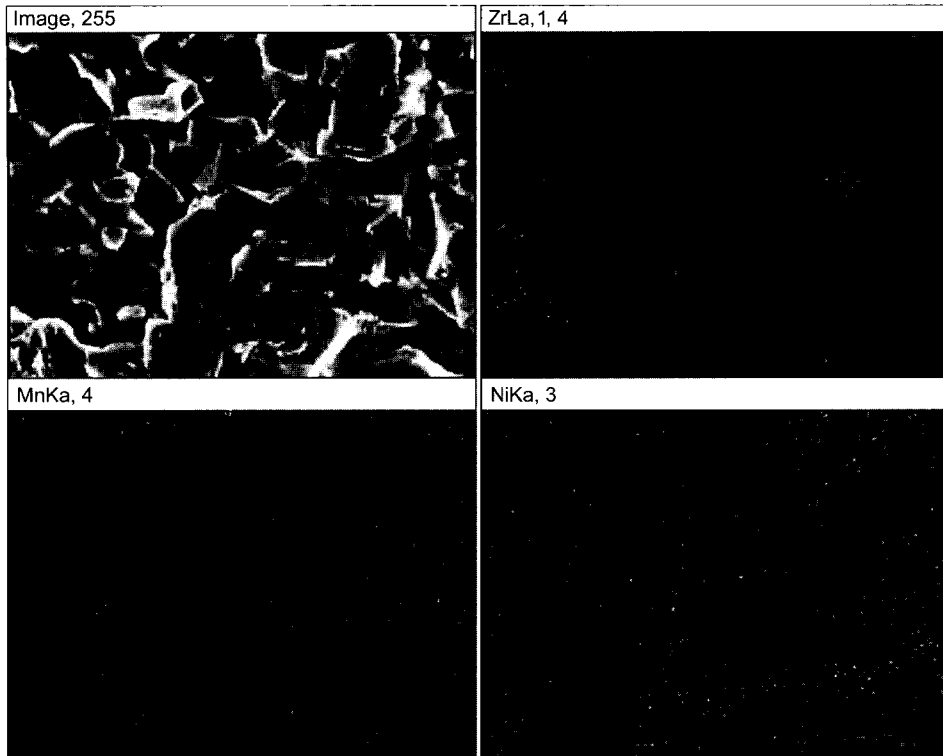


Fig. 2. SEI and elemental mappings of sample ZC sintered at 1200°C.

Table 2. Density of the Samples Sintered at 1250°C

Sample	Density (g/cm ³)
ZA	5.12
ZB	5.20
ZC	5.24
ZD	5.28
ZE	5.33
ZF	5.38

를 가지는 Ni-Mn-Zr 산화물의 고용체와 이 고용체를 형성하지 못하고 생성된 대략 1~2 μm의 입자 크기를 가지는 ZrO₂ 상을 포함하고 있다.

Fig. 2는 1200°C에서 소결한 시편 ZC로부터 얻은 Secondary Electron Image(SEI)와 원소 mapping을 보여주고 있다. Mn과 Ni 원소는 소결체에 비교적 균일하게 분포되어 있으나, Zr 원소는 대략 1~2 μm의 크기를 가지는 작은 입자에 분포되어 있음을 관찰할 수 있다. ZrO₂의 첨가량이 증가함에 따라 ZrO₂ 상의 양이 증가하였고, 소결체의 밀도가 증가하였다. 한 예로, 1250°C에서 소결한 소결체의 밀도를 Table 2에 나타내었다. 또한 소결온도가 증가함에 따라 입자 성장이 일어남을 관찰하였다. Fig. 3(a)와 (b)는 1250°C와 1300°C에서 각각 소결한 시편 ZE의 소결체 표면으로부터 얻은 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다.

첨가한 ZrO₂의 함량에 따라 소결체의 결정구조를 XRD

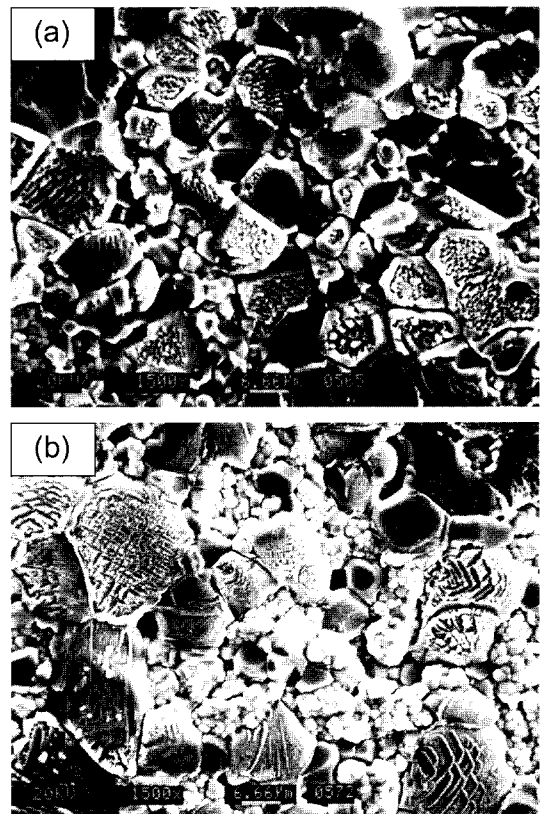


Fig. 3. SEM images of the surface of sample ZE sintered at (a) 1250 and (b) 1300°C (scale bar=6.66 μm).

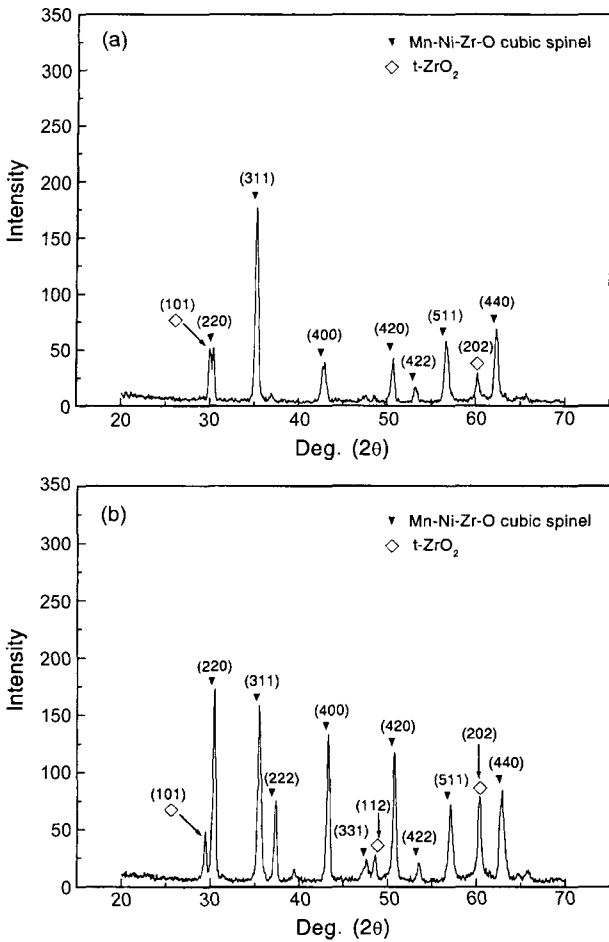


Fig. 4. XRD patterns of the samples (a) ZC and (b) ZF sintered at 1200°C.

로 분석하였다. 소결체의 주요 상은 입방정 스핀넬 구조를 가지는 Ni-Mn-Zr 산화물의 고용체와 정방정 결정구조를 가지는 ZrO₂ 상임을 확인하였다. 첨가한 ZrO₂의 양이 증가함에 따라 ZrO₂ 피크(peak)의 강도가 증가하였다. 이들 결과로부터, 첨가한 ZrO₂의 양이 Ni-Mn-Zr 산화물 고용체의 고용한도 이상인 소결체는 Ni-Mn-Zr 산화물 고용체와 ZrO₂ 상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 4(a)와 (b)는 1200°C에서 소결한 시편 ZC와 ZF의 XRD를 각각 보여주고 있다.

Fig. 5(a), (b) 및 (c)는 1200, 1250 및 1300°C에서 소결한 시편의 로그 비저항(log ρ)과 온도(T)의 관계를 각각 보여주고 있다. 모든 조성과 소결온도에서, 시편의 온도가 증가함에 따라 비저항이 지수함수적으로 감소함을 알 수 있다. Fig. 5로부터, log ρ와 절대온도 역수(1/T)의 관계를 얻었다(Fig. 6). 이 그림은 log ρ와 1/T 사이에 직선적인 관계를 보여주고 있으며, 아래와 같이 Nernst-Einstein 관계식²¹⁾에 의해 서술된 NTC 서미스터의 특성을 잘 만족하고 있음을 의미한다.

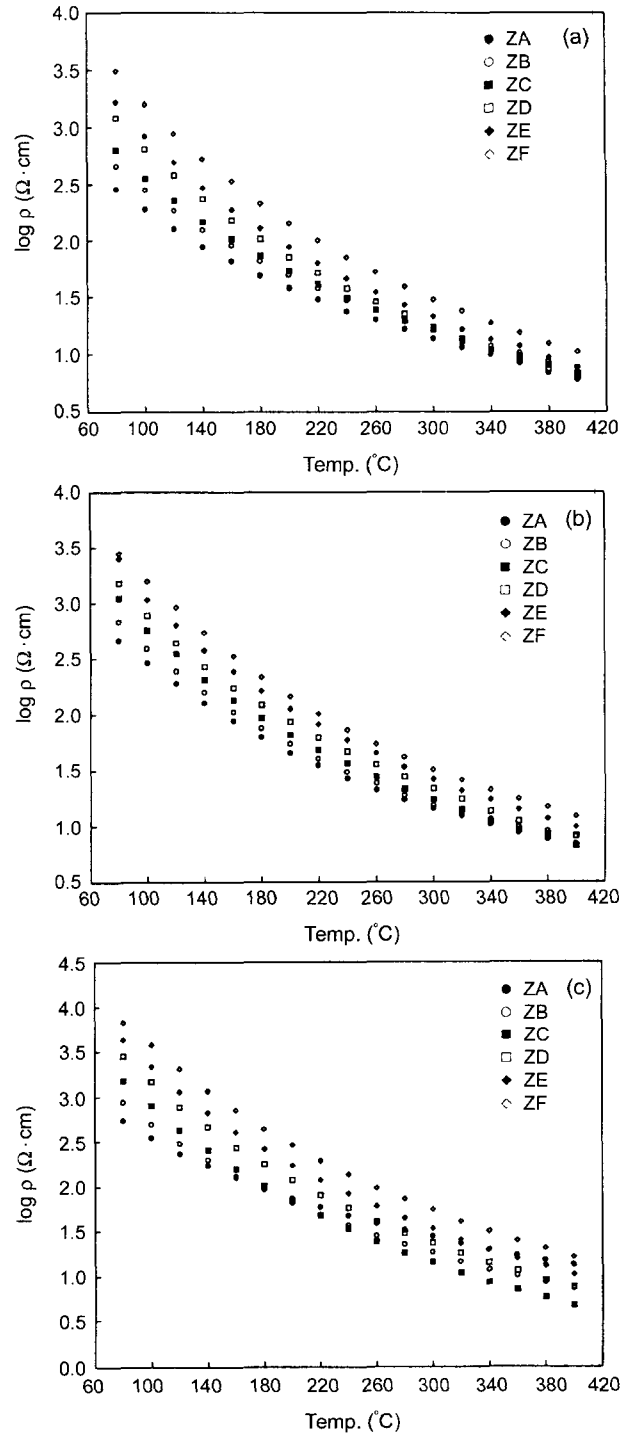


Fig. 5. Resistivity ρ versus T plot for the samples sintered at (a) 1200, (b) 1250 and (c) 1300°C.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\sigma_0}{T} NC(1-C) \exp\left(\frac{-E_H}{kT}\right) \quad (1)$$

$$\sigma_0 = \frac{N_{act} e^2 d^2 v_d}{k} \quad (2)$$

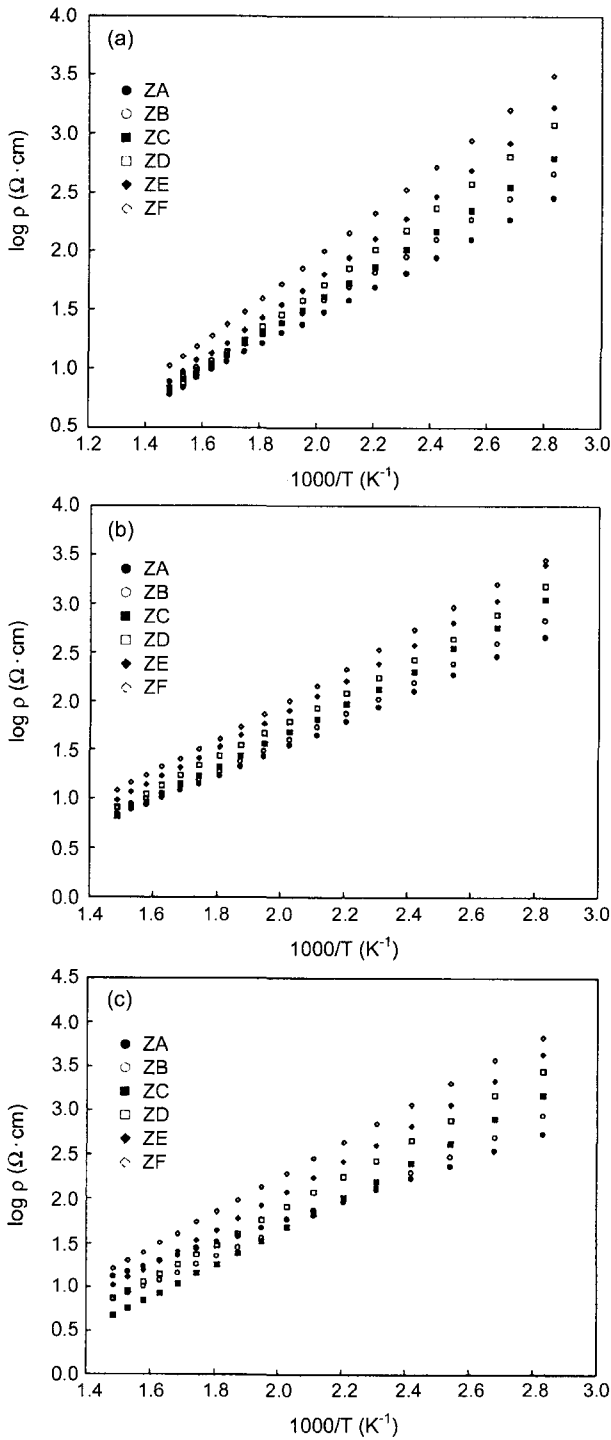


Fig. 6. Log ρ versus $1/T$ plot for the samples sintered at (a) 1200, (b) 1250 and (c) 1300°C.

여기서 N_{oct} 는 cm^3 당 8면체 자리의 농도, d 는 전하의 점프 거리, v_o 는 전도와 관련된 격자 진동 주기, k 는 볼츠만 상수, e 는 전하, N 은 전하에게 유효한 자리당 농도, C 는 전하에 의해 점유된 유효한 자리의 분율, 그리고 E_H 는 호핑 에너지이다.

Table 3. Resistivity at 140°C, $B_{140/320}$ Constant and Activation Energy for the Ceramics Sintered at 1200, 1250 and 1300°C

Sintering temp. (°C)	Sample	Resistivity 140°C (Ω cm)	$B_{140/320}$ constant (K)	Activation energy (eV)
1200	ZA	89	2786	0.239
	ZB	126	3028	0.260
	ZC	148	3314	0.284
	ZD	233	3850	0.330
	ZE	296	3930	0.337
	ZF	521	4200	0.360
1250	ZA	126	3118	0.274
	ZB	156	3403	0.292
	ZC	204	3642	0.312
	ZD	268	3732	0.320
	ZE	380	3956	0.339
	ZF	548	4174	0.358
1300	ZA	169	2709	0.232
	ZB	195	3535	0.303
	ZC	255	4288	0.368
	ZD	456	4386	0.376
	ZE	667	4449	0.382
	ZF	1153	4547	0.390

1200, 1250 및 1300°C의 소결온도에서 제조한 시편들에 있어서 140°C에서 측정된 비저항(ρ_{140}), $B_{140/320}$ 정수 및 활성화 에너지를 요약하여 Table 3에 나타내었다. $B_{140/320}$ 정수는 다음의 식으로 계산하였다.²²⁾

$$B_{140/320} = \frac{\ln\left(\frac{R_{140}}{R_{320}}\right)}{\left(\frac{1}{T_{140}} - \frac{1}{T_{320}}\right)} \quad (4)$$

여기서 R_{140} 와 R_{320} 는 각각 140°C와 320°C에서 측정된 저항이다. 이 표는 ZrO₂ 함량이 증가함에 따라 ρ_{140} , $B_{140/320}$ 정수 및 활성화 에너지가 크게 증가함을 보여주고 있다. 본 연구에서 제조한 시편의 ρ_{140} , $B_{140/320}$ 정수 및 활성화 에너지는 각각 89~1153 Ω cm, 2709~4547 K 및 0.232~0.390 eV이다. 반도체 NTC 서미스터가 일반적으로 가지는 B 정수(2000~7000 K)와 활성화 에너지(0.1~1.5 eV)의 범위에 포함되고 있다.²³⁾ 활성화 에너지는 주로 8면체 자리에 있는 Mnⁿ⁺(M: Mn, Ni 및 Zr) 양이온으로부터 M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ 양이온으로의 호핑을 위한 에너지이다.¹⁰⁻¹³⁾

소결온도와 ZrO₂ 함량의 변화에 따른 시편의 ρ_{140} 를 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림은 소결온도가 증가함에 따라 ρ_{140} 가 크게 증가함을 보여주고 있다. 이것의 원인은 아래와 같이 고찰할 수 있다. 우선 소결온도가 증가함에 따라 소결체 입자의 성장으로 인하여 입계 면적이 감소하여 ρ_{140}

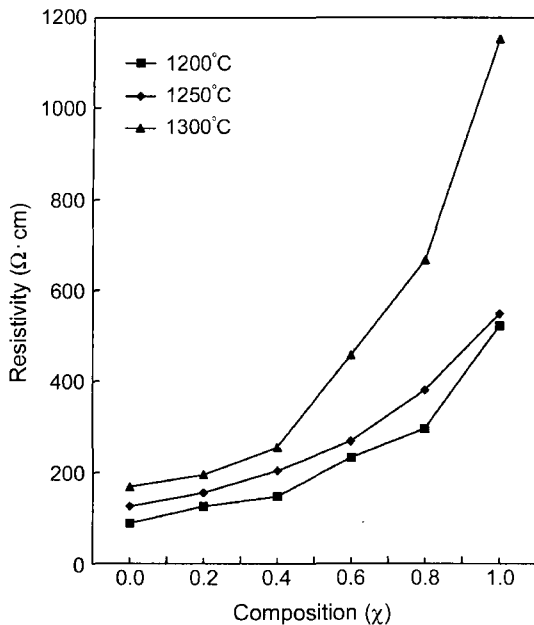


Fig. 7. Resistivity at 140°C as a function of ZrO₂ composition for the Ni_{1.0}Mn_{2-x}Zr_xO₄ (0 ≤ x ≤ 1.0) thermistors sintered at 1200, 1250 and 1300°C.

를 감소시킬 수 있다. 전기 비저항 ρ 는 다음 식으로 표현된다.²⁴⁾

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \quad (5)$$

여기서 n 은 단위 부피당 전하 운반자의 수, e 는 운반자의 전하량, μ 는 전하 운반자의 이동도이다. 따라서 비저항은 전하 운반자의 수와 전하 운반자의 이동도에 의존함을 알 수 있다. 입계는 전하 운반자의 국부적인 산란 중심체(scattering center)로 작용하게 된다. 따라서 소결온도가 증가함에 따라 입계 면적이 감소하여 전하 운반자의 산란주기(time between electron scattering events)가 증가하기 때문에 전자 이동도가 증가되고, 비저항이 감소된다. 반면에, 앞에서 언급한 바와 같이 소결온도가 증가함에 따라 Ni-Mn-Zr 산화물 고용체를 형성하지 못한 절연물인 ZrO₂의 양이 증가되기 때문에 비저항이 증가되었다. NiO-Mn₃O₄-ZrO₂ NTC 서미스터 소결체의 경우, 소결온도가 증가함에 따라 소결체 입자의 성장으로 인한 비저항의 감소보다 절연물 ZrO₂ 양의 증가로 인한 비저항의 증가가 훨씬 크기 때문에 비저항이 증가하였다고 생각된다. 또한 이 그림은 ZrO₂ 함량이 증가함에 따라 ρ_{140} 가 크게 증가함을 보여주고 있다. 이것은 ZrO₂ 첨가량이 증가함에 따라 Ni-Mn-Zr 산화물 고용체를 형성하지 못한 절연물인 ZrO₂의 양이 증가되기 때문이다. 이들의 결과로부터, 본 연구에서 사용한 NiO-Mn₃O₄-ZrO₂ 조성은 중고온용 NTC 서미스터의 유망한 재료로 생각된다.

4. 결 론

Ni-Mn 산화물 NTC 서미스터의 미세구조와 전기적 특성에 미치는 ZrO₂의 첨가 효과를 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결체의 결정구조를 XRD로 분석한 결과, 소결체의 주요 상은 입방정 스피넬 구조를 가지는 Ni-Mn-Zr 산화물의 고용체와 정방정 결정구조를 가지는 ZrO₂ 상이었다.
2. 소결체는 ZrO₂의 첨가량이 증가함에 따라 Ni-Mn-Zr 산화물의 고용체를 형성하지 못한 ZrO₂ 상의 양이 증가하였다. 소결체에 있는 이 ZrO₂ 상은 대략 1~2 μm의 입자 크기를 가지고 있었다.
3. NiO-Mn₃O₄-ZrO₂ NTC 서미스터에 있어서 $\log \rho$ 와 $1/T$ 사이에 직선적인 관계가 있었다. 이 직선적인 관계로부터 계산한 $B_{140/320}$ 정수와 활성화 에너지의 값들은 각각 2709~4547 K와 0.232~0.390 eV이었다.
4. ZrO₂ 함량이 증가함에 따라 비저항, $B_{140/320}$ 정수 및 활성화 에너지가 크게 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 선도연구비에 의하여 지원되었으며(KRF-99-041-E00524), 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. C. Carter and T. O. Mason, "Electrical Properties and Site Distribution of Cations in (Mn_yCo_{1-y})_{0.4}Fe_{2.6}O₄," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [4] 213-18 (1988).
2. R. Metz, J. P. Caffin, R. Legros, and A. Rousset, "The Preparation, Characterization and Electrical Properties of Copper Manganite Spinel, Cu_xMn_{3-x}O₄, 0 ≤ x ≤ 1," *J. Mater. Sci.*, **24** 83-7 (1989).
3. K. Park, D. Y. Bang, S. J. Yun, and B.-H. Choi, "Fabrication and Electrical Properties of Ni-Mn-Co-Fe Oxide Thick Film NTC Thermistors," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [10] 912-18 (2002).
4. J. B. Kwon, Y.-K. Chung, W.-S. Um, J.-K. Song, and K. S. Yoo, "The Electrical Properties and Aging Effects on the Composition of Mn-Co-Ni NTC Thermistors," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [12] 1174-79 (2001).
5. F. Golestani-Fard, S. Azimi, and K. J. D. Mackenzie, "Oxygen Evolution during the Formation and Sintering of Nickel-Manganese Oxide Spinel for Thermistor Applications," *J. Mater. Sci.*, **22** 2847-51 (1987).
6. S. L. Fu and I. C. Ho, "The NTCR Effect of V₂O₅-doped (Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8** [9] 999-1000 (1989).
7. E. J. W. Verwey and E. L. Heilmann, "Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures:

1. I. Cation Arrangement in Spinel,” *J. Chem. Phys.*, **15** 174-80 (1947).
2. D. S. Erickson and T. O. Mason, “Nonstoichiometry, Cation Distribution and Electrical Properties in Fe₃O₄-CoFe₂O₄ at High Temperature,” *J. Solid State Chem.*, **59** 42-53 (1985).
3. E. G. Larson, R. J. Arnott, and D. G. Wickham, “Preparation, Semiconduction and Low Temperature Magnetization of the System Ni_{1-x}Mn_{2+x}O₄,” *J. Phys. Chem. Solids*, **23** 1771-81 (1962).
4. H. S. C. O'Neill and A. Navrotsky, “Simple Spinel : Crystallographic Parameters, Cation Radii, Lattice Energies and Cation Distributions,” *Am. Mineral.*, **68** 181-94 (1983).
5. B. Gillot, M. Kharroubi, R. Metz, R. Legros, and A. Rousset, “Electrical Properties and Cationic Distribution in Cubic Nickel Manganite Spinel Ni_xMn_{3-x}O₄, 0.57 < x < 1,” *Solid State Ionics*, **44** 275-80 (1991).
6. E. D. Macklen, “Electrical Conductivity and Cation Distribution in Nickel Manganite,” *J. Phys. Chem. Solids*, **47** 1073-79 (1986).
7. I. G. Austin and N. F. Mott, “Polarons in Crystalline and Non-crystalline Materials,” *Adv. Phys.*, **18** 41-102 (1969).
8. J. G. Fagan and V. R. W. Amarakoon, “Reliability and Reproducibility of Ceramic Sensors: Part I, NTC Thermistors,” *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **72** [1] 70-9 (1993).
9. T. Tanaka, H. Moriwake, K. Matsubara, N. Katsuki, and T. Tamai, “Wide Temperature Range and High Response Exhaust Gas Temperature Sensor,” *Nat'l Tech. Report*, **42** [4] 93-100 (1996).
10. H. Walch, “High Temperature NTC-thermistor,” *Components Report*, **13** [6] 206-08 (1978).
11. A. Feltz, R. Kriegel, and W. Polzl, “Sr₇Mn₄O₁₅ Ceramics for High Temperature NTC,” *J. Mater. Sci. Lett.*, **18** [20] 1693-95 (1999).
12. S. Liu, D. Zhou, M. Tao, and J. Kang, “Analysis on High-Temperature-resistant Characteristics of LaCrNiMnO Ceramics,” *Sensors and Actuators A*, **69** 12-5 (1998).
13. A. Feltz and W. Polzl, “Spinel Forming Ceramics of the System Fe_xNi_yMn_{3-x-y}O₄ for High Temperature NTC Thermistor Applications,” *J. European Ceram. Soc.*, **20** 2353-66 (2000).
14. O. Parkash, D. Kumar, and C. D. Prasad, “Electrical Conduction in the Sr_{1-x}La_xTi_{1-x}Co_xO₃ (x < 0.40) System,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27** 1509-12 (1994).
15. S. Fritsch, J. Sarrias, M. Brieu, J. J. Couderc, J. L. Baudour, E. Snoeck, and A. Rousset, “Correlation between the Structure, the Microstructure and the Electrical Properties of Nickel Manganite Negative Temperature Coefficient(NTC) Thermistors,” *Solid State Ionics*, **109** 229-37 (1998).
16. E. D. Macklen, Thermistors, p. 33, Electrochemical Publication Limited, Ayr, Scoltand, 1979.
17. K. S. Gam and K. H. Kang, “Fabrication of Sintered Thermistor Body of Fe-Al-Si-O System by Solid Reaction Method,” *Kor. J. Mater. Res.*, **1** [4] 198-205 (1991).
18. R. E. Hummel, “Electronic Properties of Materials,” p. 104, Springer-verlag, Berlin, 1994.