

## NTC 서미스터로 응용을 위한 Ni-Mn-Co 산화물의 미세구조와 전기적 특성

김경민<sup>1</sup>, 이성갑<sup>1,a</sup>, 권민수<sup>1</sup>, 김영곤<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 경상대학교 공학원 나노신소재융합공학과

<sup>2</sup> 조선이공대학교 전자과

### The Microstructural and Electrical Properties of Ni-Mn-Co Oxide for the Application of NTC Thermistors

Kyeong-Min Kim<sup>1</sup>, Sung-Gap Lee<sup>1,a</sup>, Min-Su Kwon<sup>1</sup>, and Young-Gon Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

<sup>2</sup> Department of Electronics, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Korea

(Received February 2, 2017; Revised March 14, 2017; Accepted March 29, 2017)

**Abstract:** In this paper, we investigated the effect of Co content on the microstructural and electrical properties of  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.21-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $x=0$  to 0.25) specimens. Solid-state reaction was used to prepare the bulk specimens. XRD (X-ray diffraction) patterns showed that all compositions had a cubic spinel phase. As a result of the microstructural properties, FE-SEM(field-emission scanning electron microscopy) analysis showed a dense structure, and the mean grain size increased from 5.24  $\mu\text{m}$  to 7.33  $\mu\text{m}$  with an increase of Co content from  $x=0$  to 0.25. All specimens exhibited the typical NTC thermistor characteristics as the electrical resistance exponentially decreased with increasing temperature. The resistivity and the B-value of  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{1.96}\text{Co}_{0.25}\text{O}_4$  were 2959  $\Omega\cdot\text{cm}$  and 3719, respectively.

**Keywords:** Negative temperature coefficient, Ni-Mn-Co oxide, Solid-state reaction method, Arrhenius plot

### 1. 서론

최근에 우리의 일상생활뿐만 아니라 항공우주, 자동차 산업, 회로보상, 극저온계와 같은 많은 산업에서 NTC (negative temperature coefficient) 서미스터의 수요가 급증함에 따라  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 에 다양한 천이금속원소 (Ni, Co, Cu, Zn)를 도핑한 스피넬 구조를 갖는 재료

들이 광범위하게 연구되었다 [1,2]. 이들 중 니켈 망가 나이트( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ )는 NTC 서미스터로 가장 광범위하게 사용되는 흥미로운 반도체 세라믹으로 산소 원자들이 입방정 조밀구조를 만들고, 양이온들은 4면체 A-자리와 8면체 B-자리에 분포하게 되는  $\text{AB}_2\text{O}_4$ 식을 갖는 입방정 스피넬 구조이다. 8면체 B-자리에 있는  $\text{Mn}^{3+}$ 와  $\text{Mn}^{4+}$  사이의 전하캐리어 호핑에 의한 포논의 관점에서 전기적 특성이 해석될 수 있다 [3].  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ 의 경우에는  $\text{Ni}^{2+}$ 는 4면체에  $\text{Mn}^{3+}$ 가 8면체 자리를 차지하면서 스피넬을 형성하는데, 8면체 자리를 선호하는  $\text{Ni}^{2+}$ 가  $\text{Mn}^{3+}$  자리로 이동함으로써 전기적 중성을 유지하기 위해  $\text{Mn}^{3+}$ 가  $\text{Mn}^{4+}$ 간의 전자 호핑이 일어난다 [4]. 식 (1)

a. Corresponding author; [lsgap@gnu.ac.kr](mailto:lsgap@gnu.ac.kr)

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

에서 나타낸바와 같이 아레니우스(Arrhenius) 관계식에 의해 NTC 서미스터의 상온 비저항은 온도에 따라 지수 함수적으로 변한다는 것을 알 수 있다.

$$\rho = \rho_0 \exp(B/T) \quad (1)$$

여기서  $\rho$ 은 상온에서의 비저항,  $\rho_0$ 는 무한 온도에서의 저항,  $B$ 는 주어진 온도에 대해서 재료의 감지성의 척도를 나타내는 서미스터 상수,  $T$ 는 절대온도이다. 서미스터 상수  $B$ 는 식 (2)를 사용하여 계산될 수 있다.

$$B_{T_1/T_2} = \frac{\ln(\rho_1/\rho_2)}{(1/T_1 - 1/T_2)} \quad (2)$$

여기서  $\rho_1$ 과  $\rho_2$ 는 각각 온도  $T_1$ 과  $T_2$ 에서의 비저항을 의미한다 [5-7].

니켈 망간을 기반으로 한 NTC 서미스터 재료의 조성 및 미세구조, 그리고 스핀넬 구조내의 양이온 분포는 전기적 특성에 큰 영향을 준다. Ni-Mn-Co-O 삼성분계 세라믹 재료는 낮은 상온 비저항( $\rho_{298} = 10^0 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ )과 높은 서미스터 정수(1,000~7,000 K)를 갖기 때문에 온도센서 장치, 서지 보안기, 적외선 감지 볼로미터와 같은 NTC 서미스터로 이용하기에 적합하다 [8]. NTC 서미스터를 실용화하기 위해 선행연구 [9]를 통해 낮은 상온 비저항을 가지며, 높은  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  비를 갖는  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.21}\text{O}_4$  재료를 기본 조성으로 선택하였다. 이후  $\text{CuO}$ 를 첨가한 연구 [10]에서  $\text{Cu}$ 의 조성비가 증가할수록 상온 비저항은 감소하지만, 서미스터 정수( $B$ ) 또한 크게 감소하였다. 따라서 본 연구에서는 상온 비저항을 낮추면서 서미스터 정수( $B$ ) 값을 유지하기 위해  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 조성비에 따른  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.21-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ 의 구조적 특성과 전기적 특성에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 기본 조성식으로  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.21-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $x=0\sim 0.25$ )을 선택한 후, NiO (Sigma aldrich, USA, 99.99%),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Sigma aldrich, USA, 99.9%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Sigma aldrich, USA, 99.99%) 시료를 사용하여 시편을 제작하였다. 먼저 각 시료를 조성식에 따라 평량한 후, 에틸 알콜을 분산매로 하여 지르코니아 볼

을 이용하여 습식으로 24시간 동안 볼밀로 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄 된 분말을  $900^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 하소하였으며, 하소된 분말들에 유기 결합제인 PVA (polyvinyl alcohol) 3 wt%를 첨가하여 혼합 후 지름 12  $\Phi$  몰드에서 유압프레스를 이용하여 1,000 psi의 압력으로 압축 성형하였다. 성형된 각 조성별 시편을  $1,200^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 소결하였으며,  $1,200^\circ\text{C}$ 에서  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로  $800^\circ\text{C}$ 까지 서냉 후,  $800^\circ\text{C}$ 에서 급랭시켜 시편을 제작하였다. 승온시 분말의 중량변화와 흡/발열 변화를 관찰하기 위해 열분석 시험(DTA-TG, SDT Q600/DSC Q200, TA Instruments Ltd.)을 진행하였고, 재료의 구조적 특성을 분석하기 위해 X-선 회절(XRD, D8 Advance, Bruker) 및 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM, Philips XL30S SEM FEG, Philips)을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며, 전기적 특성을 알아보기 위해 시편 양면에 스크린 프린팅법으로 Ag 전극을 형성시킨 후, 일렉트로미터(electrometer)를 이용하여 저온 챔버 내에서  $-10^\circ\text{C}$ 에서  $60^\circ\text{C}$ 까지 온도 변화에 따른 전기 저항을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 구조적 특성

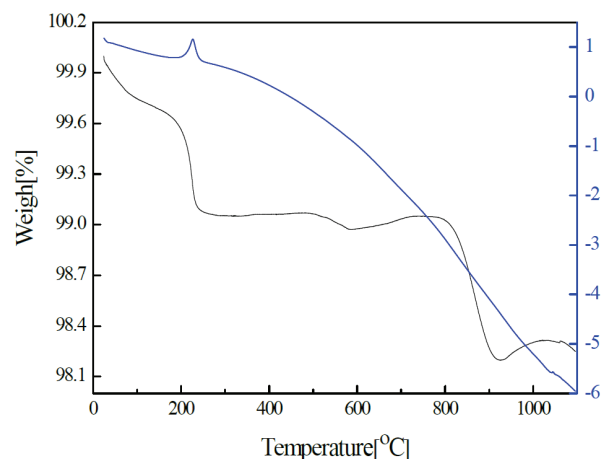
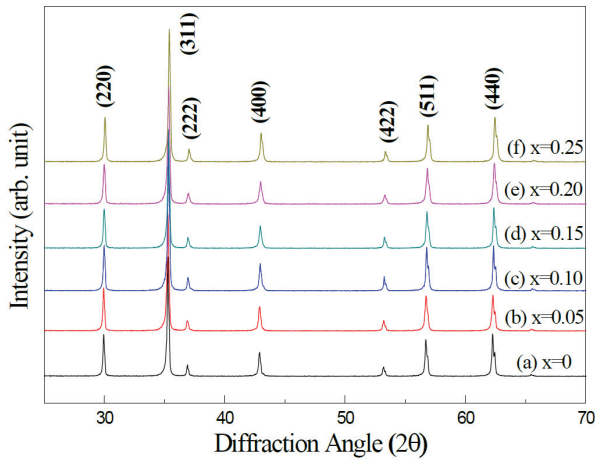


Fig. 1. DTA-TG curves for  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.11}\text{Co}_{0.10}\text{O}_4$  powder.

그림 1은  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.11}\text{Co}_{0.10}\text{O}_4$  분말의 DTA-TG 열분석 시험결과를 나타낸 것이다. 대기 분위기, 소결공정



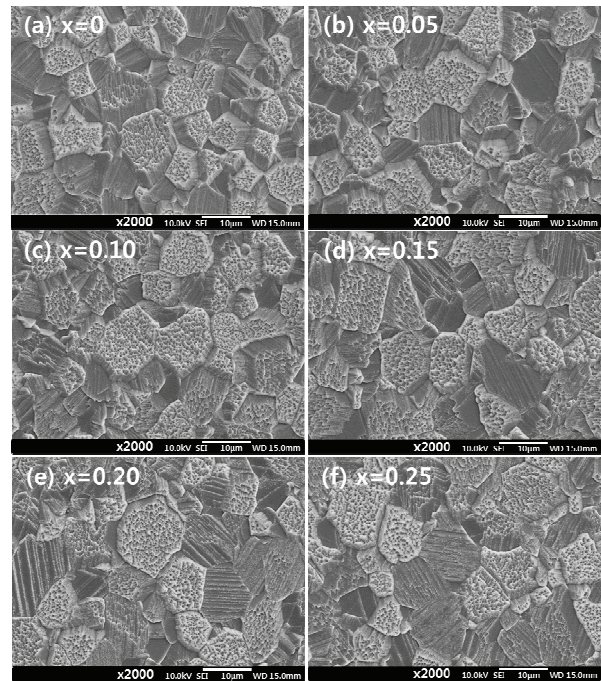
**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.21-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  with varying Co content.

과 같은 5 °C/min의 승온속도 조건에서 분석을 진행하였다. 200°C 부근에서 발견되는 발열피크와 중량감소는 수분과 유기물의 휘발에 기인하며, 800~900°C에서 급격하게 일어나는 중량감소는 식 (3)에 나타난 바와 같은 분해반응으로 인한 것으로 판단된다 [11].

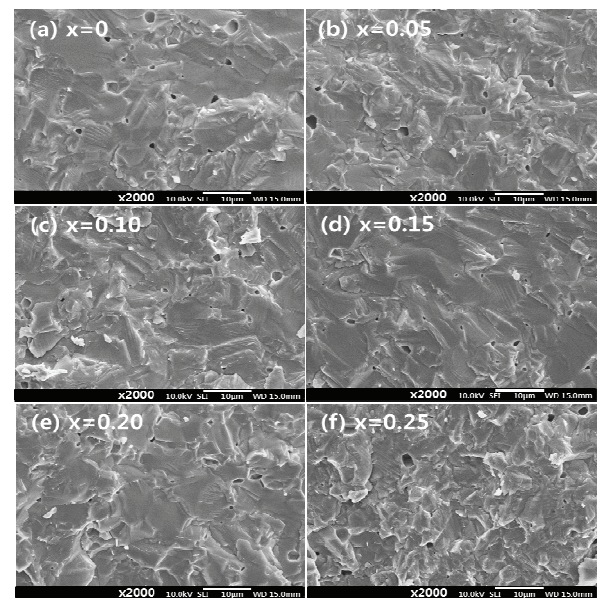


그림 2는 1,200°C에서 12시간 동안 소결된 Co 첨가량에 따른  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.21-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  시편의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. Co를 첨가함에도 불구하고 상의 변화나 2차상이 보이지 않았고, 모든 시편에서 (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440)과 같은 입방정 스피넬 단일상(JCPDS : 74-1865)의 피크와 일치하였다. 또한 격자상수는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 첨가량이 증가함에 따라 8.430 Å에서 8.406 Å로 점차 감소하는 경향을 보여주었는데 이는 스피넬 구조에서 치환될 때 4면체를 차지하는  $\text{Mn}^{2+}$  (0.80 Å)보다  $\text{Co}^{2+}$  (0.72 Å)의 이온반경이 더 작고, 8면체를 차지하는  $\text{Mn}^{3+}$ (0.72 Å)보다  $\text{Co}^{3+}$  (0.68 Å)의 이온반경이 더 작기 때문인 것으로 사료된다 [8].

그림 3과 4는 1,200°C에서 소결된 시편의 표면, 단면의 미세구조를 보여주는 FE-SEM 사진이다. 모든 시편에서 약간의 기공이 분포하고 있었으며, Co 이온의 조성비에 따른 의존성은 관찰되지 않았다. 균질한 결정립들을 가진 미세구조를 보여주고, 평균 결정립의 크기



**Fig. 3.** FE-SEM surface microstructure images of  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.21-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  with varying Co content.



**Fig. 4.** FE-SEM cross-section images of  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.21-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  with varying Co content.

는 Jeffries의 면적측정법 [12]으로 계산하였으며, Co 이온의 조성비가 0에서 0.25로 증가함에 따라 5.24 µm에서

7.33  $\mu\text{m}$ 로 미세하게 증가하는 경향을 보였다.  $\text{Co}^{2+}$ 와  $\text{Co}^{3+}$ 의 일부가 8면체 자리에 위치함에 따라  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 의 증가로 인해 전하 캐리어의 산란을 유도하고 이온의 이동이 촉진되어 결정립의 성장이 일어난 것으로 판단된다 [13].

### 3.2 전기적 특성

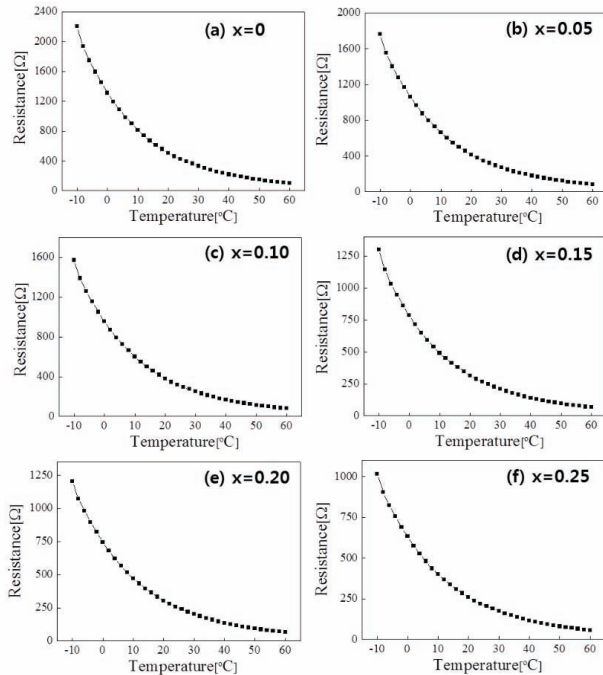


Fig. 5. Temperature-Resistance of  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.21-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  with varying Co content.

그림 5는  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.21-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  시편의 온도에 따른 전기저항의 변화를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 온도가 증가함에 따라 저항이 지수 함수적으로 감소하는 NTC 특성을 나타내었으며, Co 이온을 첨가함에 따라 상온 비저항( $\rho$ )은 5,588  $\Omega\cdot\text{cm}$ 에서 2,959  $\Omega\cdot\text{cm}$  크게 감소하였고, 서미스터 정수( $B_{298/323}$ )는 3,940에서 3,719로 약간 감소하였다. 이는 스피넬 구조에서  $\text{Co}^{2+}$ 와  $\text{Co}^{3+}$  이온들 중 일부가 8면체 자리를 차지하게 되면서, 8면체 자리의  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 의 비에 영향을 미치고 Co 원소 또한 전이금속이기 때문에 적은 양의  $\text{Co}^{2+}$ 와  $\text{Co}^{3+}$  이온 사이에 호핑 메커니즘이 일어나게 되면서 전기적 특성에 관여할 것으로 사료된다 [14,15]. 또한 본 연구자의 선행 연구결과 [10]와 비교해 볼 때 기본

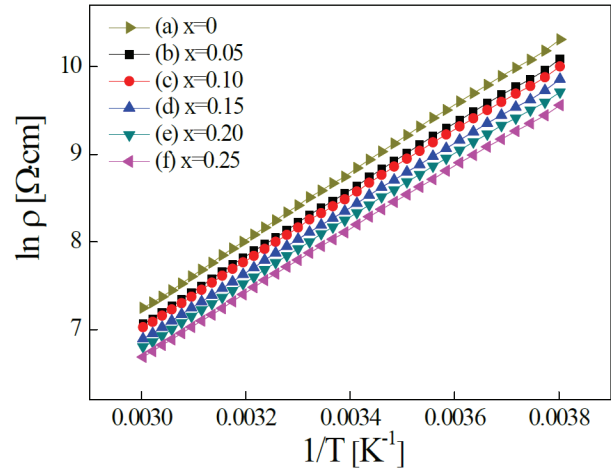


Fig. 6. Arrhenius plot of  $\ln \rho$  and  $1/T$  of  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.21-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  with varying Co content.

조성에 치환하는 이온의 종류와 더불어 사용되는 시약에 포함된 불순물에 따라 전기적 특성이 변화하는 것으로 관찰되었으며, 현재 이 부분에 대해서는 계속적인 연구가 진행 중이다.

그림 6은 그림 5를 이용하여  $\ln \rho$ 와 절대온도의 역수인  $1/T$ 와의 관계를 나타낸 것이다.  $\ln \rho$ 와  $1/T$  사이에 양호한 직선적인 관계를 보여주고 있는데 이는 측정 온도 범위(-10~60°C)에서 우수한 NTC 특성을 나타내고 있음을 의미한다 [16].

### 4. 결론

본 연구에서는 고상반응법을 통해 Co 첨가량에 따라  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.21-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  시편을 제작하여 구조적, 전기적 특성을 분석하였고, NTC 서미스터로의 응용 가능성에 대해 고찰하였다.

1. 1,200°C에서 12시간 소결된  $\text{Ni}_{0.79}\text{Mn}_{2.21-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  시편들은 XRD 분석에서 모두 이차상이 없는 입방정 스피넬 단일상을 보여주었고 Co의 첨가량이 증가함에 따라 격자상수는 점차 감소하는 것을 알 수 있었다.
2. 모든 조성의 시편에서 치밀한 미세구조를 보여주었고, Co 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 5.24  $\mu\text{m}$ 에서 7.33  $\mu\text{m}$ 로 미세하게 증가

하는 경향을 보였다.

3. 모든 조성의 시편에서 온도가 증가함에 따라 전기 저항이 지수 함수적으로 감소하는 NTC 특성을 보여주고, 상온에서의 비저항 값은  $Ni_{0.79}Mn_{1.96}Co_{0.25}O_4$  조성에서 2,959  $\Omega \cdot cm$ 의 최솟값을 나타내었다. 그리고 본 연구자의 선행 연구결과 [9,10]와 비교해 볼 때 시편의 전기적 특성은 사용하는 시약에 존재하는 불순물의 종류 및 제작조건에 따른 시편 내부의 기공 분포 등에 큰 영향을 받는 것으로 사료된다.

### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 산업융합원천기술개발사업(과제번호 : 10045177, 액상공정을 이용한 열변화형 세라믹 박막 및 저온 진공 게터 기술 개발)으로부터 지원받아 수행되었습니다.

### REFERENCES

- [1] M. N. Muralidharan, P. R. Rohini, E. K. Sunny, K. R. Dayas, and A. Seema, *Ceram. Int.*, **38**, 6481 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.025>]
- [2] J. Wang and J. Zhang, *J. Mater. Res.*, **27**, 928 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.29>]
- [3] K. Park, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 909 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.12.021>]
- [4] V.A.M. Brabers, F. M. Van Setten, and P.S.A. Knapen, *J. Solid State Chem.*, **49**, 93 (1983). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(83\)90220-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(83)90220-7)]
- [5] J. B. Kwon, Y. K. Chung, W. S. Um, J. K. Song, and K. S. Yoo, *J. Korean Ceram. Soc.*, **38**, 1174 (2001).
- [6] K. S. Park, D. Y. Bang, S. J. Yun, and B. H. Choi, *J. Korean Ceram. Soc.*, **39**, 912 (2002). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4191/KCERS.2003.40.1.011>]
- [7] A. Rousset, C. Tenailleau, P. Dufour, H. Bordeneuve, I. Pasquet, S. Guillemet-Fritsch, V. Poulain, and S. Schuurman, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **10**, 175 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02723.x>]
- [8] G. Hardal and B. Y. Price, *Mater. Technol.*, **50**, 923 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.17222/mit.2015.228>]
- [9] H. R. Jung, S. G. Lee, M. H. Kim, and J. H. Yeo, *Microelectron. Eng.*, **146**, 109 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2015.06.010>]
- [10] K. M. Kim, S. G. Lee, D. J. Lee, and M. R. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 337 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.6.337>]
- [11] E. G. Larson, R. J. Arnott, and D. G. Wickham, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1771 (1962). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(62\)90216-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(62)90216-0)]
- [12] Z. Jeffries, *Chem. Met. Eng.*, **16**, 503 (1917).
- [13] K. Park, J. K. Lee, J. G. Kim, and S. Nahm, *J. Alloys Compd.*, **437**, 211 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.070>]
- [14] K. Park, S. J. Kim, J. G. Kim, and S. Nahm, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 2009 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.07.002>]
- [15] J. L. Martin De Vildales, P. Garcia-chain, R. M. Rojas, E. Vila, and O. Garcia-Martinez, *J. Mater. Sci.*, **33**, 1491 (1998). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1004351809932>]
- [16] C. Ma, Y. Liu, Y. Lu, H. Gao, H. Qian, and J. Ding, *J. Mater. Sci. Eng. B*, **188**, 66 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2014.06.011>]