

온도센서로의 응용을 위한 Zn-Mn-O계 세라믹의 구조적, 전기적 특성

김경민, 이성갑^a, 이동진, 박미리, 권민수

경상대학교 공학원 나노신소재융합공학과

Structural and Electrical Properties of Zn-Mn-O System Ceramics for the Application of Temperature Sensors

Kyeong-Min Kim, Sung-Gap Lee^a, Dong-Jin Lee, Mi-Ri Park, and Min-Soo Kwon

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received May 26, 2016; Revised July 1, 2016; Accepted July 4, 2016)

Abstract: In this study, $Zn_xMn_{3-x}O_4$ ($x=0.95\sim 1.20$) specimens were prepared by using a conventional mixed oxide method. All specimens were sintered in air at $1,200^\circ\text{C}$ for 12 h and cooled at a rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$ to 800°C , subsequently quenching to room temperature. We investigated the structural and electrical properties of $Zn_xMn_{3-x}O_4$ specimens with variation of ZnO amount for the application of NTC thermistors. As results of X-ray diffraction patterns, all specimens showed the formation of a complete solid solution with tetragonal spinel phase. And, the second phase was observed by the solubility limit of Zn ions in $x\geq 1.10$ composition. The average grain size was increased from $2.72\ \mu\text{m}$ to $4.18\ \mu\text{m}$ with increasing the compositional ratio of Zn ion from $x=0.95$ to 1.20, respectively. $Zn_{1.10}Mn_{1.90}O_4$ specimen showed the minimum electrical resistance of $57.5\ \text{k}\Omega$ at room temperature and activation energy of $0.392\ \text{eV}$.

Keywords: Temperature sensors, Zn-Mn-O oxide, Structural properties, Electrical properties, Mixed-oxide method

1. 서 론

일반적으로 $M_xMn_{3-x}O_4$ ($M=\text{Ni, Zn, La}$ 등) 산화물 세라믹스는 온도에 따라 전기저항이 감소하는 NTC (negative temperature coefficient) 특성을 나타내며, 이러한 전기적 특성을 이용하여 서미스터 온도센서

로 널리 사용되어 오고 있는 재료이다.

전이금속 망간계 산화물은 AB_2O_4 의 스핀넬 결정구조를 가지고 있으며, A-자리에는 +2가의 물질이, B-자리에는 +3가의 물질이 점유하며, 산소이온은 면심입방 격자 구조의 부격자에 위치한다. 이는 일반적으로 A-자리의 이온은 4면체(tetrahedral)구조를 가지며, B-자리에는 8면체(octahedral)구조를 형성하며, AB_2O_4 단위 세포에 32개의 산소이온과 8개의 4면체자리와 16개의 8면체 자리에 양이온이 점유하고 있어, 단위세포 당 56개의 원자로 구성되어 있다[1]. 스핀넬 결정구조를 갖는 전이금속 망간계 산화물의 전기전도현상은 인접한

^a Corresponding author; lsgap@gnu.ac.kr

이온 간의 간격이 좁은 8면체 자리에 위치한 Mn 이온들 간의 전하이동에 의한 호핑(hopping) 전도기구로서 설명된다. 일부 +2가 이온이 +3가의 B-자리에 위치함에 따라 전기적 중성조건을 만족하기 위해 8면체 자리의 Mn^{3+} 이온은 Mn^{4+} 이온으로 이온화됨에 따라 호핑 전도가 발생하게 된다 [2].

일반적으로 스피넬 구조를 갖는 세라믹스의 전기적 특성은 금속산화물의 종류와 구조적 특성에 크게 의존하며, 우수한 전기적 특성을 얻기 위해 수산화법 [3], 솔-젤법 [4], 공침법 [5] 등 시편 제조공정의 변화 및 다양한 불순물의 종류와 첨가량에 따른 구조적, 전기적 특성에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다.

$Zn_xMn_{3-x}O_4$ 재료는 이들의 전기적, 광전자적, 기계적, 전기화학적, 반도체 특성들을 센서분야, 주문형 기억소자, 리튬이온 배터리 음극으로의 응용하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다 [6]. 또한 공기 중에서 1,100°C의 고온까지 정방정계의 안정한 스피넬상을 유지 [7]하는 고온 안정성뿐만 아니라 NTC 특성이 우수하여 자동차, 항공 우주산업 및 전자기기에 있어 온도 측정 및 온도보상 소자로서 널리 활용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 고온 안정성이 우수한 $Zn_xMn_{3-x}O_4$ 조성을 선택하여 제조공정이 간단하며 대량생산이 용이한 산화물 혼합법을 이용하여 시편을 제작한 후, 조성변화에 따른 구조적 특성이 시편의 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하여 온도센서로의 응용 가능성을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 기본 조성식으로 $Zn_xMn_{3-x}O_4$ ($x=0.95\sim 1.20$)을 선택한 후, 고순도의 ZnO(99%), Mn_2O_3 (99%) 시료를 사용하여 시편을 제작하였다. 먼저 각 시료를 조성식에 따라 평량한 후, 에틸 알콜을 분산매로 하여 지르코니아 볼을 이용하여 습식으로 24시간 동안 볼밀로 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 분말을 900°C에서 2시간 동안 하소하였으며, 하소된 분말들에 유기 결합제인 PVA 3 wt%를 첨가하였다. 지름 12 Φ 몰드에서 유압 프레스를 이용하여 1,000 psi의 압력으로 압축 성형하였다. 성형된 각 조성별 시편을 1,200°C에서 12시간 동안 소결하였으며, 800°C까지 서냉시켜 10분을 유지시킨 후 상온으로 급랭시켜 시편을 제작하였다. 시편의 조성 변화에 따른 구조적 특성을 알아보기 위해 DTA-TG 열분석 시험과 X-선 회절 분

Table. 1. Chemical composition of $Zn_xMn_{3-x}O_4$

Sample	Content(mol%)	
	ZnO	Mn_2O_3
(a)	0.95	2.05
(b)	1.00	2.00
(c)	1.05	1.95
(d)	1.10	1.90
(e)	1.15	1.85
(f)	1.20	1.80

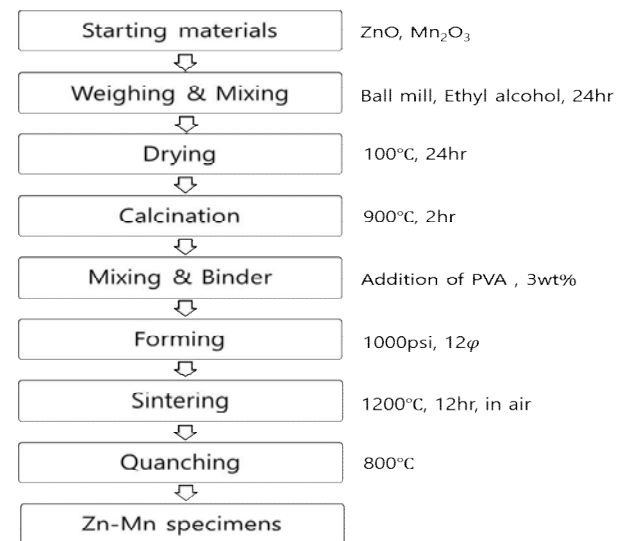


Fig. 1. Sample fabrication process using mixed oxide method.

석 및 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며, 전기적 특성을 알아보기 위해 시편 양면에 스크린 프린팅법으로 Ag 전극을 형성시킨 후, Electrometer를 이용하여 저온 챔버 내에서 -10°C에서 60°C까지 온도 변화에 따른 전기 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 DTA-TG 열분석

그림 2는 $ZnMn_2O_4$ 분말의 DTA-TG 열분석 시험 결과를 나타낸 것이다. 250°C 부근에서 발열피크와 함께 중량 감소가 관찰되었으며, 이는 시료의 혼합 분쇄 시 혼입된 유기물의 연소에 기인한 것으로 판단되며,

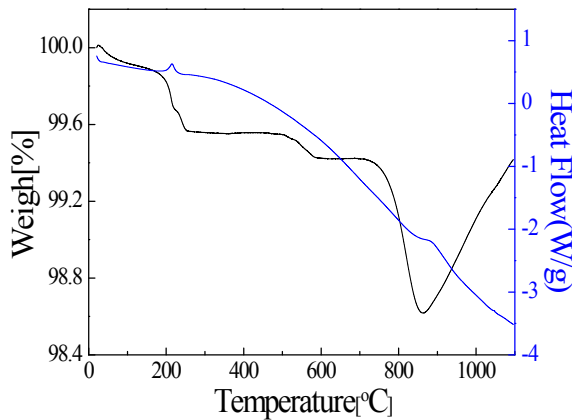


Fig. 2. DTA-TG curves for ZnMn_2O_4 powder.

520~600°C 부근에서의 중량 감소는 가역반응으로 인한 Mn^{3+} 이온이 Mn^{2+} 이온으로의 환원반응에 의한 것으로 사료된다 [8]. 780~870°C 범위에서의 지속적인 중량 감소는 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 이온의 환원과 과잉 산소의 손실에 기인한 것이며 [9,10], 880°C 부근에서의 발열 피크와 함께 중량의 증가는 Mn^{2+} 이온의 산화와 함께 분말의 화학양론성이 점진적으로 회복되기 때문으로 사료된다 [11].

3.2 X-선 회절 분석과 미세구조 분석

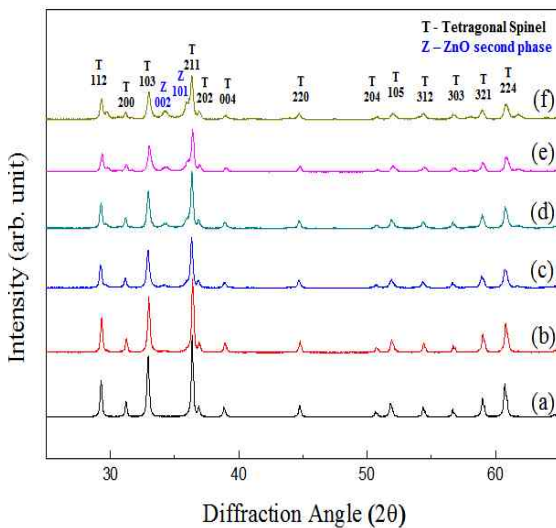


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ specimens: (a) $x = 0.95$, (b) $x = 1.00$, (c) $x = 1.05$, (d) $x = 1.10$, (e) $x = 1.15$, and (f) $x = 1.20$.

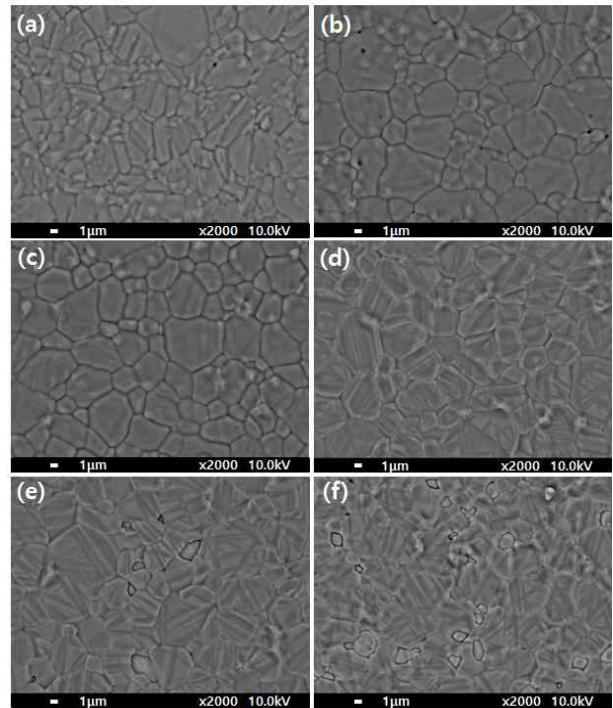


Fig. 4. FE-SEM surface images of $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ specimens: (a) $x = 0.95$, (b) $x = 1.00$, (c) $x = 1.05$, (d) $x = 1.10$, (e) $x = 1.15$, and (f) $x = 1.20$.

그림 3은 $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 시편의 조성 변화에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. $0.95 \leq x \leq 1.05$ 조성의 경우 모든 시편에서 2차상이 없는 정방정계 구조를 갖는 균일한 스핀넬 단일상을 나타내었다. 그러나 Zn 이온의 조성비가 $x \geq 1.10$ 이상으로 증가할수록 X-선 회절의 반치폭의 증가와 회절 피크세기가 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 결정의 정방정 왜곡 및 이차상의 형성에 기인한 것으로 판단된다 [12]. 특히 Zn 이온의 조성비가 $x = 1.10$ 이상의 시편에서는 $2\theta = 34^\circ, 36^\circ$ 부근에서 2차상이 관찰되었으며, 이는 $3d^{10}$ 의 전자배열 구조를 갖는 Zn^{2+} 이온이 스핀넬 구조의 4면체 자리에서의 높은 안정화에 기인하여 첨가된 Zn 이온의 일부가 8면체 자리에 위치하지 않고 2차상으로 존재하기 때문으로 사료된다 [13,14]. 또한 $x \leq 1.05$ 조성에서는 모든 4면체 자리에 $\text{Zn}^{2+}-\text{O}$ 이온으로 채워져 있지만, 점차 Zn 이온의 조성비가 증가함에 따라 일부 Zn^{2+} 이온은 8면체 자리에 채워짐에 따라 전기적 중성조건을 만족하기 위해 Mn^{3+} 이온의 일부는 Mn^{4+} 이온으로 천이하게 된다.

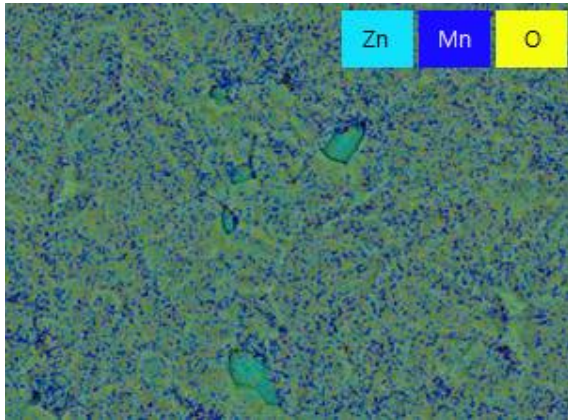


Fig. 5. EDS mapping image of $Zn_{1.15}Mn_{1.85}O_4$ specimens.

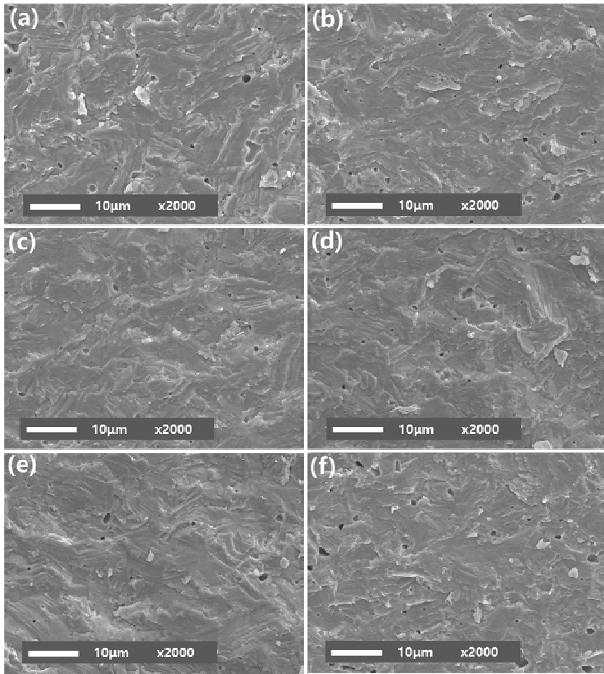


Fig. 6. FE-SEM cross-section images of $Zn_xMn_{3-x}O_4$ specimens: (a) $x = 0.95$, (b) $x = 1.00$, (c) $x = 1.05$, (d) $x = 1.10$, (e) $x = 1.15$, and (f) $x = 1.20$.

그러나 Zn 이온의 조성비가 더욱 증가할 경우에는 8면체 자리로의 고용한계에 의해 ZnO 또는 $ZnMnO_3$ 와 같은 2차상이 형성되는 것으로 사료된다 [15].

그림 4는 $Zn_xMn_{3-x}O_4$ 시편의 조성 변화에 따른 표면 미세구조를 나타낸 것이다.

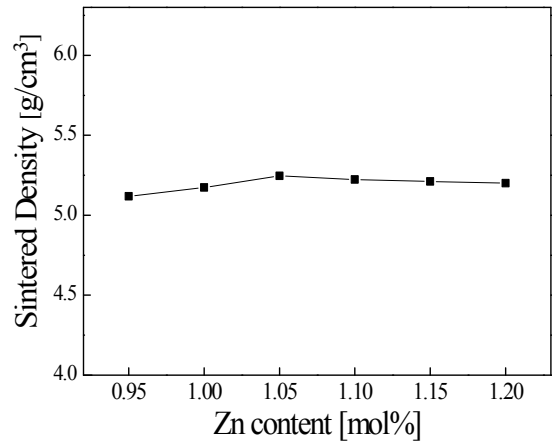


Fig. 7. Sintered density of $Zn_xMn_{3-x}O_4$ specimens.

모든 시편에서 매우 치밀한 미세구조를 나타내었으며, Zn 이온의 조성비가 0.95에서 1.20으로 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 2.72 μm에서 4.18 μm로 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Zn^{2+} 이온의 일부가 8면체 자리에 위치함에 따라 Mn^{3+}/Mn^{4+} 이온 비의 증가에 의한 전하 캐리어의 산란에 의해 이온의 이동이 촉진되어 결정립의 성장이 이루어진 것으로 판단된다 [16]. 그러나 $x \geq 1.15$ 조성의 시편의 경우 결정입계 사이에 2차상이 관찰되었으며, Zn 이온의 조성비가 증가할수록 2차상의 분포가 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 5는 $Zn_{1.15}Mn_{1.85}O_4$ 시편의 원소 분포를 관찰하기 위해 표면에 대한 EDS 분석 사진을 나타낸 것이며, 그림 3의 표면 미세구조에서 나타난 결정입계 사이에 분포하는 이차상은 ZnO 물질로 관찰되었다. 이는 그림 2의 X-선 회절분석과 그림 3의 표면 미세구조에서 관찰한 바와 같이, 고용한계 이상으로 첨가된 Zn^{2+} 이온이 결정입계층에 편석되었기 때문이며, Zn 이온의 조성비 $x=1.10$ 시편의 경우 X-선 회절분석에서는 2차상이 관찰되었지만, 표면 미세구조 및 EDS 분석에서는 관찰되지 않았으며, 이는 미반응된 ZnO의 양이 너무 적기 때문으로 사료된다.

그림 7은 $Zn_xMn_{3-x}O_4$ 시편의 조성 변화에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 이론 밀도의 약 95~97% 범위의 치밀한 소결밀도 특성을 나타내었고, 그림 4와 6의 미세구조 사진에서 나타난 바와 같이 구조적으로 매우 우수한 특성을 나타내었다.

3.3 전기적 특성

그림 8은 $Zn_xMn_{3-x}O_4$ 시편의 온도에 따른 전기저항의 변화를 나타낸 것이다.

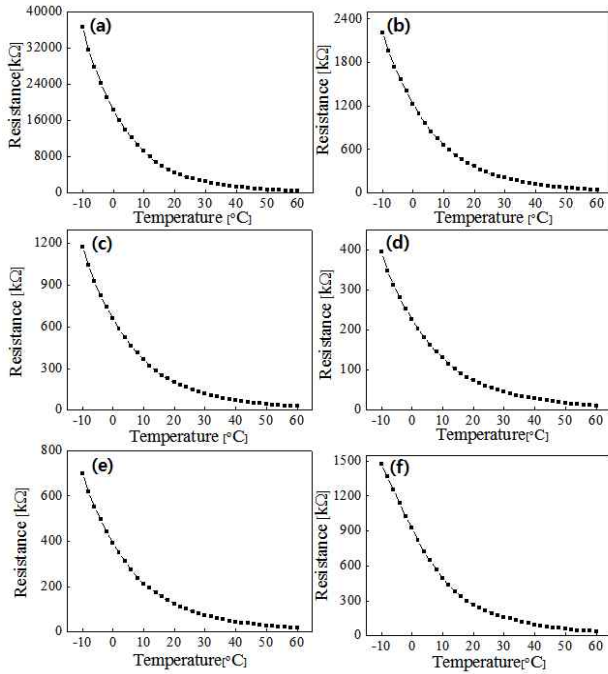
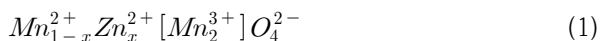


Fig. 8. Temperature-resistance of $Zn_xMn_{3-x}O_4$ specimens: (a) $x=0.95$, (b) $x=1.00$, (c) $x=1.05$, (d) $x=1.10$, (e) $x=1.15$, and (f) $x=1.20$.

모든 조성의 시편에서 온도가 증가함에 따라 전기저항이 지수함수적으로 감소하는 전형적인 부(-)의 온도저항계수 특성을 나타내었으며, 실온에서의 전기저항은 Zn 이온의 조성비가 증가함에 따라 감소하여 $x=1.10$ 조성의 시편에서 57.5 kΩ의 최소 저항값을 나타낸 후, $x \geq 1.15$ 조성의 경우 다시 증가하는 경향을 나타내었다. $x < 1.00$ 의 조성에서 $Zn_xMn_{3-x}O_4$ 시편은 정방정계의 단일상을 가지며, Zn^{2+} 이온은 4면체의 자리에, Mn^{3+} 이온은 8면체의 자리에 분포하며, 식 (1)과 같은 조성식으로 나타내어진다.



이러한 조성의 범위에서는 호핑전도를 위한 8면체 자리에서의 전하 캐리어의 수가 대단히 작기 때문에

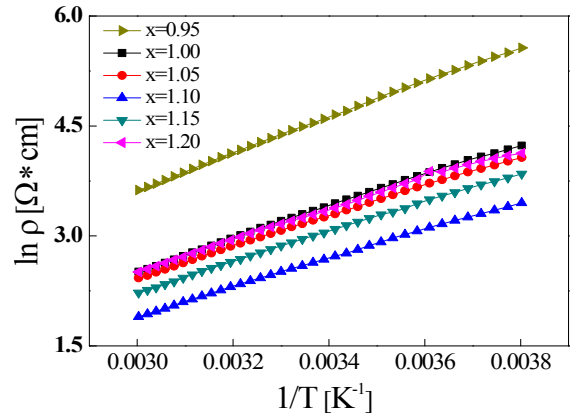
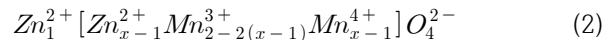


Fig. 9. Arrhenius plot of $\ln \rho$ and $1/T$ of $Zn_xMn_{3-x}O_4$ specimen.

매우 높은 전기저항 특성을 나타낸다. $1.00 \leq x \leq 1.10$ 조성의 경우에는 첨가된 Zn^{2+} 이온의 일부가 스핀넬 구조의 8면체 자리에 분포함에 따라 전기적 중성조건을 유지하기 위해 같은 자리에 Mn^{4+} 이온이 분포하게 되며, 식 (2)와 같은 조성식으로 나타내어진다.



이때 8면체 자리에서의 Mn^{3+} 이온과 Mn^{4+} 이온의 분포에 기인하여 호핑전도가 발생하며, Zn^{2+} 이온의 조성비가 증가함에 따라 전기저항은 감소하는 특성을 나타낸다 [17]. 그렇지만 전하 캐리어의 수가 작기 때문에 높은 전기저항 특성을 나타낸다. $x \geq 1.15$ 조성의 경우에는 그림 4의 EDS 분석에서 고찰한 바와 같이 고용한계 이상으로 과잉첨가로 인해 8면체 자리에 분포한 Zn^{2+} 이온이 ZnO상의 이차상으로 형성됨으로 인해 전하 캐리어 수가 감소하여 전기저항이 다시 증가하는 것으로 사료된다.

그림 9는 $Zn_xMn_{3-x}O_4$ 시편의 조성 변화에 따른 $\ln \rho$ 와 $1/T$ 의 관계식을 나타낸 것이다. 모든 조성의 시편에서 양호한 선형성을 나타내었으며, 이는 -10°C 에서 60°C 의 온도범위에서 우수한 서미스터 소자로서의 동작 가능성을 의미한다. 또한 양호한 직선성은 식 (3)에 나타낸 것과 같은 Arrhenius 관계식과의 일치성을 의미하며, 저항과 온도와의 기울기 B로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$R = R_o \exp(B/T) \quad (3)$$

여기서 R은 상온에서의 저항, R_o 는 무한온도에서의 저항, B는 서미스터상수, T는 절대온도이다. Zn 이온

의 조성비가 증가함에 따라 전기전도에 필요한 활성화 에너지는 감소하는 경향을 나타내었으며, $x=1.10$ 시편에서 0.392 eV의 최솟값을 나타낸 후 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 그림 6의 온도에 따른 전기저항 특성에서 고찰한 바와 같이 Zn 이온의 조성이 증가할수록 8면체 자리에 분포하는 Mn^{3+}/Mn^{4+} 이온의 비가 증가하여 $x=1.10$ 조성에서 최댓값을 나타낸 후, 그 이상의 조성($x \geq 1.15$)에서는 ZnO의 이차상 형성으로 인해 다시 Mn^{4+} 이온의 분포가 감소하기 때문으로 사료된다 [15].

4. 결론

본 연구에서는 $Zn_xMn_{3-x}O_4$ 물질을 NTC 서미스터로의 응용 가능성을 고찰하기 위해 Zn 이온의 조성비에 따른 구조적, 전기적 특성을 관찰하였다.

1. 모든 조성의 시편에서 정방정계 스피넬 구조의 X-선 회절피크를 나타내었으며, Zn 이온의 조성비 $x \geq 1.10$ 이상의 시편에서는 Zn 이온의 8면체 자리로의 고용한계에 의해 2차상이 관찰되었으며, EDS 분석 결과 결정입계 사이에 분포하는 이차상은 ZnO 물질로 관찰되었다.

2. 모든 조성의 시편에서 온도가 증가함에 따라 전기저항이 지수함수적으로 감소하는 전형적인 부(-)의 온도저항 계수 특성을 나타내었으며, 상온에서의 저항 값은 $Zn_{1.10}Mn_{1.90}O_4$ 시편에서 57.5 kΩ의 최솟값을 나타내었다.

3. $Zn_xMn_{3-x}O_4$ 시편은 $x < 1.00$ 조성에서 정방정계의 단일상을 가지며, Zn^{2+} 이온은 스피넬 구조의 4면체의 자리에, Mn^{3+} 이온은 8면체의 자리에 분포함에 따라 고저항 상태를 유지하며, $1.00 \leq x \leq 1.10$ 조성의 경우에는 첨가된 Zn^{2+} 이온의 일부가 8면체 자리에 분포함에 따라 전기적 중성조건을 유지하기 위해 같은 자리에 Mn^{4+} 이온이 형성함에 의해 호핑전도에 의해 낮은 전기저항상태를 나타낸다. 그러나 $x \geq 1.15$ 조성의 경우에는 고용한계 이상으로의 과잉첨가로 인해 8면체 자리에 분포한 Zn^{2+} 이온이 ZnO상의 이차상으로 형성됨에 따라 전기저항이 다시 증가하는 특성을 나타내었다.

감사의 글

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

REFERENCES

- [1] R. C. Buchanan, *Ceramics Materials for Electronics*, 3rd Ed. (New York, Marcel Dekker, 2004)
- [2] E. D. Macklen (Thermisotrs, Scotland, Electrochemical Publications Ltd., 1979)
- [3] A. Meenakshisundaram, N. Gunasekaran, and V. Srinivaran, *Phys. Stat. Sol. A*, **69**, k15 (1982). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210690149>]
- [4] G. Monros, J. Carda, M. A. Tana, P. Escribano, J. Badenes, and E. Cordocillo, *J. Mater. Chem.*, **5**, 85 (1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/JM9950500085>]
- [5] M. Rosenberg, P. Nicolau, R. Manaila, and P. Pausescu, *J. Phys. Chem. Solid.*, **24**, 1419 (1963). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90083-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(63)90083-0)]
- [6] F.C.M. Driessens and G. D. Rieck, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1593 (1966). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80056-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(66)80056-8)]
- [7] B. Gillot, M. E. Guendouzi, M. Kharroubi, P. Tailhades, R. Metz, and A. Rousset, *Mater. Chem. Phys.*, **24**, 199 (1989). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90058-8](http://dx.doi.org/10.1016/0254-0584(89)90058-8)]
- [8] J. Jung, J. Torfer, J. Murbe, and A. Feltz, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **6**, 351 (1990). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219\(90\)90002-W](http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219(90)90002-W)]
- [9] H. J. Van Daal and A. J. Bosman, *Phys. Rev.*, **158**, 736 (1967). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.158.736>]
- [10] B. Gillot, M.E. Guendouzi, M. Kharroubi, P. Tailhades, R. Metz, and A. Rousset, *Mater. Chem. Phys.*, **24**, 199 (1989). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90058-8](http://dx.doi.org/10.1016/0254-0584(89)90058-8)]
- [11] J. J. Couderc, S. Breiu, G. Vanderschaeve, M. Fagot, and A. Rousset, *Philosophical Magazine B*, **70**, 1077 (1994).
- [12] J. B. Goodenough and A. L. Loeb, *Phys. Res.*, **98**, 391 (1955). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.98.391>]
- [13] S. E. Dorris and T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 379 (1988). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05057.x>]
- [14] S. Guillemet-Fritsch, C. Chanel, J. Sarrias, S. Bayonne, A. Rousset, X. Alcobe, and M.L.M. Sarrion, *Solid State Ionics*, **128**, 233 (2000). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00340-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00340-9)]
- [15] K. Park and J. K. Lee, *Scripta Materialia*, **57**, 329 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.04.026>]
- [16] M. Rosenberg, P. Nicol, R. Manaila, and P. Zpauescu, *J. Phys. Chem. Solids.*, **24**, 1419 (1963). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90083-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(63)90083-0)]