

TiO₂가 첨가된 ZnO의 전기적성질
Electrical Properties of TiO₂ doped ZnO

최 우 성 원광대학교 전자재료공학과

U-Sung Choi Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.

Abstract

The electrical conductivity of TiO₂ doped ZnO was investigated by means of complex impedance measurement and voltage-current source and measurement unit. The electrical conductivity of TiO₂ added ZnO was increased with increasing the concentration of TiO₂. The calculated relative dielectric constant was decreased with increasing the concentration of TiO₂. The increase of electrical conductivity seems to be the effect of TiO₂ donor doping.

I. 서 론

1962년도에 Seiyama가 ZnO 박막의 환원성가스 감응결과를 처음으로 보고한 후¹⁾, ZnO를 환원성가스(특히 일산화탄소)센서로 사용하기위한 연구가 지속되었다. ZnO를 환원성가스(특히 일산화탄소)센서로 사용하기위한 연구가 지속되었다. SnO₂에 비하여 화학적인 활성이 떨어지며 그 때문에 SnO₂계 센서보다 작동온도가 약 100°C 높아지는 결점은 있으나, 센서 재료의 하나로서 많은 연구가 행해지고 있다.

감응특성을 향상할 위한 방법으로 금속촉매의 첨가의 예도 기계적 이종 접촉방식^{2,3)}, 박막제조⁴⁾, 그리고 ZnO를 촉매용액속에 담그는 impregnation등의 방법⁵⁾이 제시되었다. 또한, 안정된 접촉계면을 유지할 수 있는 방안으로는 복합체 형태가 제시된다. 산화물 복합체의 계면특성은 가스감응특성이 있는 것으로 보고되어 관심의 대상이 되는 특성이다^{6,7)}.

ZnO와 함께 복합체를 구성하는 산화물과 혼합비율에 따라서 가스 감응 특성(주로 감도)이 변화됨이 보고되었다

⁷⁾. 그러나, 산화물 복합체의 계면특성으로 부터 얻어지는 가스 감응특성의 조성의존도를 이해하기 위해서는 산화물 복합체의 조성에 따라 변화될 것으로 예상되는 계면특성에 대한 연구가 선행되어야 하지만, 조성과 계면특성과의 관계를 설명하기위한 연구는 없는 실정이다.

II. 실험방법

ZnO(99%, Aldirich)에 TiO₂를 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 7mol%를 첨가시킨 분말 15g을 Zirconia Ball과 함께 섞어 에틸알콜에서 24시간동안 습식 ball milling하였다. Ball milling시의 분순물의 영향을 고려하여 순수한 ZnO 분말도 동일한 조건에서 ball milling 하였다.

건조된 분말을 0.5g씩 칭량하여 직경 10mm의 steel die에서 등전형태로 1차성형한 뒤, 공기분위기에서 노출되어 3°C/min의 승온속도로 800°C에서 3시간동안 소결하였다. 소결체의 양면을 SiC 연마지(#1000)로써 연마하여 연마된면에서 X-선 회절도를 관측하여 상분석을 하였다. 또한, 시편들의 파단면에서의 미세구조를 전자주사현미경으로 관찰하였다.

시편의 양면에 Ag(Demetron 225534) 전극처리하여 전기전도도를 측정하였다. 상온에서 450°C의 온도구간에서 시편들의 교류 및 직류 전기저항을 측정하여, ??°C의 자료를 제시하였다. 교류저항은 RF impedance analyzer(Hewlett-Packard model 4194a)를 사용하여 5Hz ~13MHz의 주파수 범위에서 교류저항을 측정한 후, High voltage/source measure unit(Keithley model 237)를 사용하여 -5~+5volt 범위에서 2단자법으로 전류-전압 특성을 측정하였다.

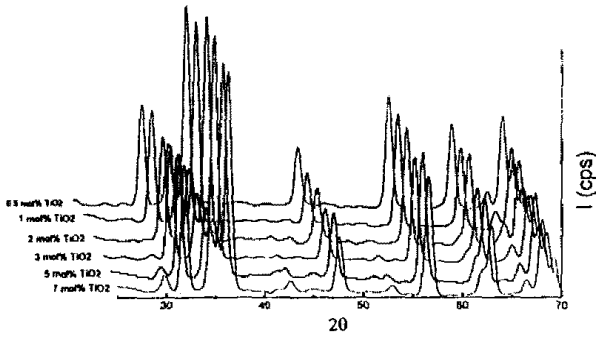
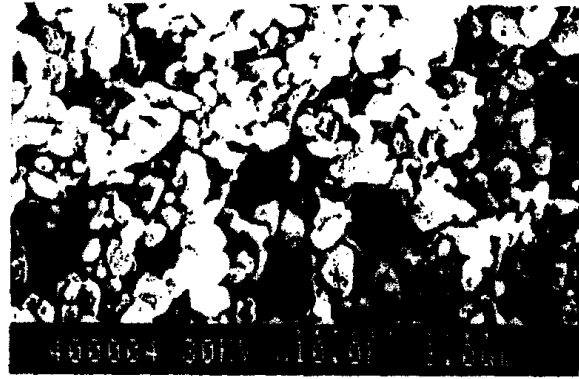
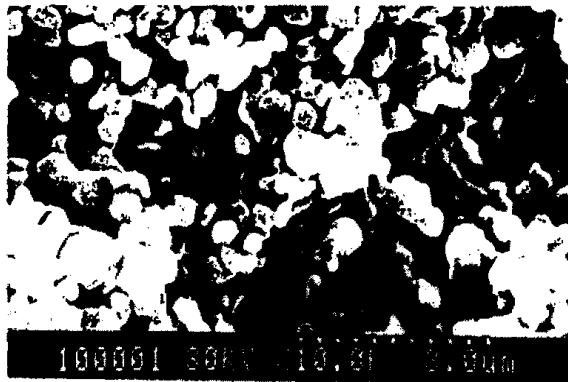


Fig. 1. XRD patterns of TiO_2 added ZnO .



(d)



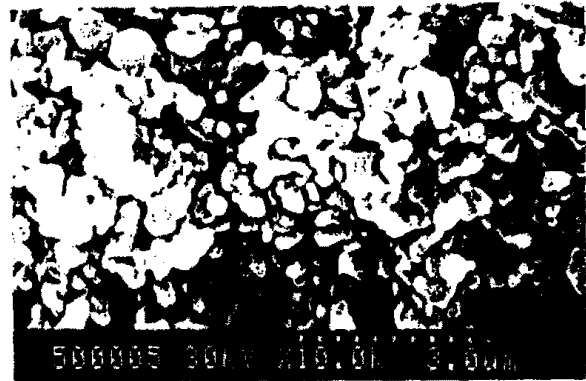
(a)



(b)



(c)



(e)



(f)

Fig. 2. SEM photograph of TiO_2 added ZnO .

a)0.5 b)1 c)2 d)3 e)5 f)7 mol% added ZnO .

III. 결과 및 고찰

그림 1은 0.05-7 mol%의 TiO_2 를 첨가하여 $800^\circ C$ 에서 소결한 ZnO 복합체들의 X-선 회절 패턴이다. ZnO 와 TiO_2 상이외에 특별한 상의 변화가 없는 것으로 보여진다.

그림 2는 TiO_2 의 첨가량에 따른 SEM사진이다. TiO_2 의 첨가량이 증가함에도 불구하고 SEM사진이 변화가 없는 것으로 보아 ZnO 에 TiO_2 가 잘 섞여들어 갔을 것으로 생각된다.

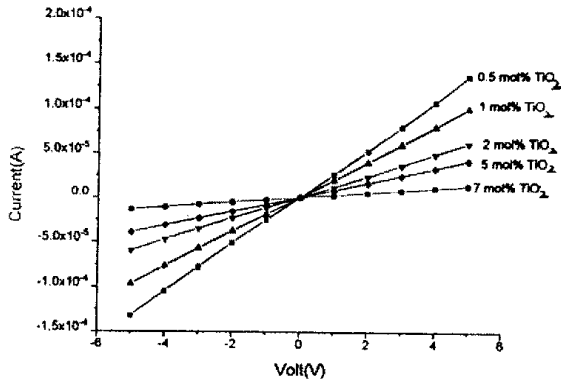


Fig. 3. I-V curves of TiO₂ added ZnO

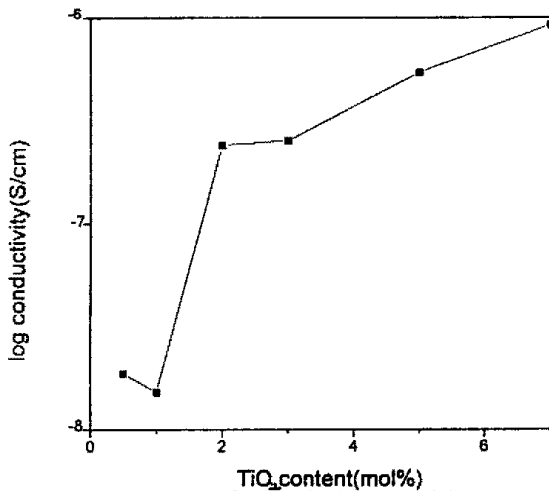


Fig. 4. Plot of 50 C electrical conductivity versus TiO₂ concentration

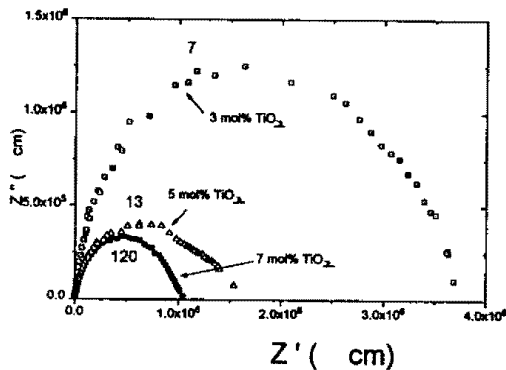


Fig 5. Complex impedance spectra of TiO₂ added ZnO, obtained at 50 C

그림 3은 Ag전극처리한 시편의 TiO₂의 첨가량에 따른 I-V곡선을 나타내는 것으로 Ohmic접촉을 보여주고 있다. 그림 4는 그림 3에서 보여준 I-V곡선의 TiO₂의 첨가량에 따른 전기전도도의 변화를 나타내는 그림으로 TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 전기전도도는 증가하는 것을 보여준다.

그림 5는 TiO₂의 첨가량에 따른 impedance spectrum의 변화를 보여준다. 반원의 정점에서 계산된 유효유전율은 TiO₂가 3, 5, 7 mol%가 첨가됨에 따라서 각각 7, 13, 120

을 보여주고 있다. 반원의 크기가 TiO₂의 양이 증가함에 따라서 감소하는 경향을 보여줌으로써 DC 전기전도도의 경향과 일치함을 알 수 있다. 특히, 3 mol% TiO₂가 ZnO가 보여준 반원은 ZnO의 입자가 갖는 유전율(~ 9)⁸⁾과 비교해볼 때 ZnO입자를 나타내는 반원으로 생각할 수 있으며, SEM사진을 고려할 때 입자와 입계의 변화가 없는 것으로 보아 전기전도도의 증가는 TiO₂의 전자 donor효과로 생각된다.

References

1. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujishi and M. Nagatani, "A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films," *Anal. Chem.*, 34, 1502-3, (1962).
2. S.T. Jun and G.M. Choi, "CO Gas-Sensing Property of ZnO/CuO Contact Ceramics," *Sensors and Actuators B*, 17, 175-78(1994).
3. S.T. Jun and G.M. Choi, "CO Gas Sensing Property of ZnO/CuO Hetero-Contact Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 29, 565-571(1992).
4. Y. Ushio, M. Miyayama and H. Yanagida, "Effects of Interface States on Gas-Sensing Properties of a CuO/ZnO Thin Film Hetero-Junction," *Sensors and Actuators B*, 17, 221-26(1994).
5. A.R. Raju and C.N.R. Rao, "Gas-Sensing Characteristics of ZnO and Copper-Impregnated ZnO," *Sensors and Actuators*, 5, 75-88, (1984).
6. T. Ishihara, K. Komatani, Y. Mizuhara and Y. Takita, "Application of a Mixed Oxide Capacitor to the Selective Carbon Dioxide Sensor," *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2881-85(1992).
7. T. Ishihara, K. Shiokawa, K. Eguchi and H. Arai, "The Mixed Oxide Al₂O₃-V₂O₅ as a semiconductor Gas Sensor for NO and NO₂," *Sensors and Actuators*, 19, 259-265(1989).
8. R.S. Smith, "Effective Dielectric Constant of Heterogeneous Media", *J. Appl. Phys.*, 27, pp824, 1956.