

ZnO의 전기전도도에 미치는 CuO 및 Al₂O₃의 첨가영향

전석택 · 최경만

포항공과대학교 재료금속공학과
(1994년 8월 13일 접수)

Effect of CuO and Al₂O₃ Addition on the Electrical Conductivity of ZnO

Seok Taek Jun and Gyeong Man Choi

Dept. of Mater. Science and Eng., Pohang University of Science and Technology
(Received August 13, 1993)

요 약

CuO(1, 5 at.%)가 첨가된 ZnO에 Al₂O₃(0, 1, 2, 5, 10 at.%)의 추가 첨가가 전기전도도에 미치는 영향을 조사하였다. CuO의 고용에 의해 감소된 시편의 전체 전기전도도는 2 at.%의 Al 첨가시까지 Al의 고용에 의하여 증가되었다. 2 at.% 이상의 Al 첨가시에는 ZnAl₂O₄상이 형성되며, 전체 전기전도도는 밀도감소에 따라 감소되었다. Impedance 측정으로 ZnO입자, ZnO/CuO 및 ZnO/ZnO 입계 등의 3가지 저항 기여인자들의 Cu 및 Al의 첨가에 따른 전기전도도 기여도를 규명하였다.

ABSTRACT

In order to examine the effect of CuO and Al₂O₃ addition on the electrical conductivity of ZnO, both Al₂O₃ (0, 1, 2, 5, 10 at.%) and CuO (1, 5 at.%) were added to ZnO. Al₂O₃ addition (~2 at.% Al) increased the total electrical conductivity of ZnO which was already decreased by CuO doping effect. Above solid solubility of Al (~2 at.%), ZnAl₂O₄ formed and the total electrical conductivity decreased due to the decrease of sintered density. Impedance measurements were used to know the reason and degree of contribution of three resistive elements, ZnO grain, ZnO/CuO, and ZnO/ZnO grain boundaries. to the total electrical conductivity changed.

Key words: ZnO, Electrical conductivity, Impedance, Interface additives

1. 서 론

산화물의 저항특성에 영향을 미치는 입계에 대한 연구는 PTC, NTC thermistor, varistor, 가스센서등의 응용에 많은 도움을 주었다¹⁾. ZnO는 조성에 따라 varistor 특성 또는 가스 감응특성을 나타내는 재료로서 알려져 있다^{2,3)}. Bi, Sb, Co, Ni, Cr 등이 첨가될 때 바리스터 특성을 지니는 ZnO에서의 입계저항 연구는 대단히 중요하다²⁾. Cu가 첨가된 ZnO도 바리스터 특성을 보이는 것으로 보고되었다⁴⁾.

한편, 가스 감응특성 연구에서는 전도성이 다른 두가지 산화물이 접촉, 또는 혼합되었을 때 생기는 접촉계면을 이용한 감응결과들이 보고되고 있다⁵⁻⁹⁾. 그러나 감응특

성에 미치는 입계의 전도도 특성을 규명하는 것이 필요한 연구임에도 불구하고 대부분의 결과보고들은 감응특성 결과에 치중하였다. ZnO에 CuO 또는 Al₂O₃의 첨가는 가스센서의 저항변화 및 감응정도에 영향을 미치고 있으나, 가스센서의 경우에는 다공질체로 만들어져서 전기전도도에 미치는 영향이 불확실하므로 가능하다면 고밀도의 소결체에서의 조성변화의 영향을 알아볼 필요가 있다.

본 연구에서는 산화물 혼합형 가스센서에 이용되는 ZnO에 CuO와 Al₂O₃가 첨가될 때, 입자 및 입계전도도에 미치는 영향을 연구하였다. CuO의 첨가는 ZnO의 전체 전도도를 감소시키며⁴⁾, Al₂O₃는 증가시키는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 그러나, 본 연구에서는 일정량의 CuO 첨가에

의한 입계특성 변화로 감소된 전기전도도가 Al₂O₃의 첨가에 의해서 어떻게 변화되는지를 관찰하고자 두 산화물을 동시에 첨가하였으며, impedance spectrum 측정을 이용하여 전체전도도를 입자 및 입계전도도로 분리하여 산화물 첨가에 따른 이들 전도도들의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

ZnO(Aldrich, 99.9%)에 CuO(Showa, 99.9%)의 첨가량을 각각 1, 5 mol%로 고정하고, Al₂O₃(Showa, 0.4 μm, 99.9%)을 각각 0, 0.5, 1, 2.5 mol%(Al 0, 1, 2, 5 at.%)씩 추가로 첨가시킨 조성으로 분말을 혼합하였다. CuO의 첨가량이 5 mol%로 많은 경우에는 Al₂O₃ 분말을 5 mol%(Al 10 at.%) 첨가시킨 조성을 추가로 만들었다. 본 실험에서 두 산화물의 첨가량을 atomic%로 표기하였으며, 첨가된 양(at.%)에 따라서 CIA1 (Cu 1 at.% + Al 1 at.%) 등으로 각 시편들의 이름을 정하였다.

혼합된 분말은 에틸알콜 용액내에서 silicon nitride 불을 이용하여 24시간동안 습식불필하였다. 불필 후, 건조시킨 분말을 10 mm 직경의 동전형태로 1차성형한 후, 196 MPa의 압력으로 냉간가압성형하였다.

공기에 노출된 상태로 880°C 와 1000°C 에서 3시간동안 소결한 시편의 표면을 SiC 연마지(# 1000)로 연마하고, 증류수에서 24시간 동안 끓인 후, 아르키메데스방법으로 밀도를 측정하였다. 표면연마된 시편들의 상분석은 0.02° 간격의 step scanning 방법의 XRD 분석으로 이뤄졌다. JCPDS 회절표에서의 표준분석치와 비교하여 소결체에 존재하는 상들을 규명하였다. 시편들의 파단면을 1, 0.3, 0.05 μm의 알루미늄 연마액으로 차례로 연마하여 thermal etching한 미세구조를 주사전자현미경(JEOL, model JSM-5400)으로 관찰하였다. 880°C 에서 소결된 시편들은 800°C 에서 300분 동안, 1000°C 에서 소결된 시편들은 900°C 에서 120분 동안 열처리하여 thermal etching하였다.

Silver paste[Du Pont, # 7095]로 전극처리후, 건조 공기 분위기에서 온도에 따른 전기저항을 측정하였다. 상온에서 600°C 까지의 온도범위에서 온도를 내리면서 시편들의 직류 및 교류 전기저항을 각 측정온도에서 1시간 동안의 온도평형을 유지한 뒤 측정하였다. High voltage source/measure unit[Keithley, model 237]을 사용하여 -5 ~ +5 volt 범위에서 2단자 직류저항을 측정하였다. 교류저항은 impedance/gain phase analyzer[Solartron, model SI 1260]와 impedance analyzer[Hwellel-Packard, model 4192a]를 사용하여 각각 0.1 Hz~5 MHz, 5 Hz~13 MHz의 주파수 범위에서 반복 측정하였

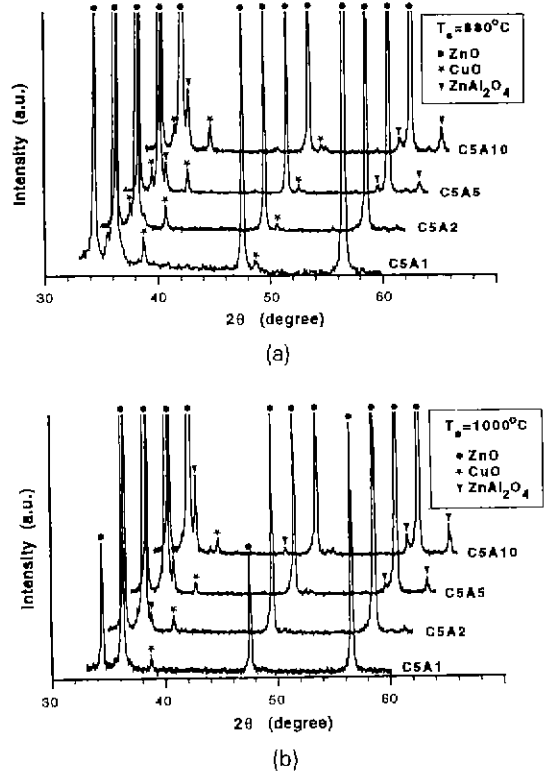


Fig. 1. XRD patterns with varying Al concentration of 5 mol% CuO-added ZnO samples sintered at (a) 880°C and (b) 1000°C, respectively. ZnO, CuO and ZnAl₂O₄ phases were observed.

다. 전류-전압 curve는 측정된 전압 범위내에서 직선을 보였으며, 직류저항과 교류저항이 거의 일치함을 보여서 사용된 전극은 ohmic 접촉을 가지는 것으로 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 880°C 와 1000°C 에서 각각 소결된 시편들의 CuO 농도가 5 at.%이고 Al₂O₃ 농도가 변화될 때, XRD pattern의 변화를 보여준다. ZnO와 CuO상들이 모든 시편에서 검출되었고 880°C 에서 소결시에는 Al 5 at.% 이상에서, 1000°C 에서 소결시에는 Al 2 at.% 이상에서 ZnAl₂O₄상이 pattern상에 보였다. ZnAl₂O₄상의 회절강도는 Al의 농도에 비례하여 증가되었다. ZnO와 CuO의 중간화합물은 검출되지 않았으며, ZnAl₂O₄ 이외의 다른 2차상은 검출되지 않았다.

Fig. 2는 시편들의 상대밀도가 Al 1 at.%에서 이론밀도의 97~98.5로서 최대값을 보이고, 2 at.% 이상으로

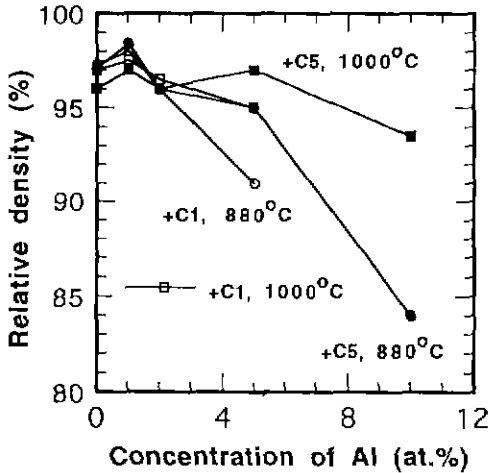


Fig. 2. Relative density with varying Al concentration. The maximum density was shown near 1 at.% Al. CuO content (C1, C5) and sintering temperatures (880°C, 1000°C) of samples were indicated.

Al의 첨가량이 증가됨에 따라서 감소됨을 보여준다. 이러한 상대밀도의 감소는 2차상으로 형성되는 $ZnAl_2O_4$ 가 ZnO의 소결을 저해하기때문으로 판단된다. ZnO-ZrO₂ 혼합체¹¹⁾와 Al₂O₃-ZrO₂ 혼합체¹²⁾에서 ZrO₂의 첨가량이 증가될 때, ZrO₂ 입자의 치밀화방해 효과에 의한 밀도 감소 현상과 유사한 것으로 생각된다. Al 5 at.% 이상에서는 소결온도가 높을수록, 융점이 낮은 CuO(T_m=1026°C)의 첨가량이 많을수록 상대밀도가 높다.

Fig. 3은 5 mol% CuO와 함께 첨가된 Al의 첨가량이 1, 2, 5, 10 at.%인 시편들의 미세구조 사진이다. 소결온도는 880°C (Fig. 3(a)~3(d))와 1000°C (Fig. 3(e)~3(h))이다. 880°C에서 소결된 ZnO에서 CuO의 고용한계량은 약 1 mol%로 보고되었으며¹³⁾, C5A1의 XRD spectrum은 $ZnAl_2O_4$ 상이 없고 CuO상이 존재함을 보이므로 Fig. 3(a)에서 밝은빛의 작은 입자는 CuO상인 것으로 판단된다. C5A2(Fig. 3(b))와 C5A5(Fig. 3(c))에서도 석출된 입자가 ZnO의 입계에서 관찰되며, Al의 농도가 5 at.%로 높아질 때까지 입자의 크기가 증가된다. C5A10의 XRD spectrum은 $ZnAl_2O_4$ 상과 CuO상이 모두 존재함을 보였지만, C5A5에 존재하는 석출입자와 유사한 2차상을 미세구조 사진(Fig. 3(d))에서는 관찰하기어려웠다. 그러나, ZnO matrix와는 명도가 다르며, ZnO 입자크기보다 훨씬 작은 크기의 입자가 ZnO의 입계에 존재함을 볼 수 있다. C5A10 시편은 C5A5 시편에 비하여 ZnO 입자의 크기가 크게 감소하고 기공률이 증가되었으며 석출입자가 Fig. 3(a)~

3(c)에서와는 달리 계면에 작은 알갱이처럼 보이는 등 미세구조에서 큰 차이를 보여준다.

ZnO 입자의 크기와 C5A10의 상대밀도로 판단하건데, 10 at.%의 Al 첨가시에 석출입자의 상대가 달라진 원인은 ZnO 입자의 성장이 저하되고 입자들의 치밀화가 낮아짐으로 인하여 입자들의 반응(확산)이 어려워진 것을 생각할 수 있다.

1000°C에서 소결된 C5A1(Fig. 3(e))와 C5A2(Fig. 3(f))의 미세구조에서는 ZnO의 입계에 작은 석출입자가 존재함을 볼 수 있다. XRD 결과와 비교할 때, 이러한 석출입자의 대부분은 CuO상으로 판단된다. C5A5의 미세구조(Fig. 3(g))에서는 ZnO입자와는 분명히 구분이 되는 석출입자를 관찰할 수 있으며, C5A10의 미세구조(Fig. 3(h))는 C5A5에 비하면 석출입자의 크기가 증가되었고 ZnO 입자의 크기는 감소됨을 보인다.

5 at.% 이상의 Al 첨가시에 ZnO 입자에 비하여 높은 명도를 가지는 석출입자가 형성되었으며, 석출입자의 크기는 첨가된 Al₂O₃의 입자크기(~0.4 μm)보다 크고 Al₂O₃의 첨가량에 비례하는 결과로부터 석출입자는 XRD 실험에서 확인된 $ZnAl_2O_4$ 상인 것으로 판단된다.

880°C에서 소결된 C5A5와 C5A10의 미세구조가 Al의 첨가량에 따라 큰 차이를 보였던 반면, 1000°C에서 소결된 C5A5와 C5A10의 미세구조는 유사함을 보인다. C5A10 시편의 미세구조가 소결온도에 따라서 다른 것으로부터(Fig. 3(d, 3(h)) 생성된 $ZnAl_2O_4$ 가 입자성장을 억제하는 효과가 소결온도에 따라서 달라지는 것으로 판단된다. 1000°C에서 소결되더라도 Al의 첨가량이 10 at.%를 초과하여 계속 증가된다면, Fig. 3(d)와 같은 기공이 많은 미세구조가 될 것임을 예상할 수 있다.

Fig. 4는 130°C에서 2단자법으로 측정된 직류 전기전도도 결과이다. 모든 시편에서 소량의 Al의 첨가로 인하여 전기전도도가 급격히 증가함을 보여주고 있다. 1000°C에서 소결된 C5-계열 시편은 Al 2 at.%까지 전기전도도가 약 2.5지수배 증가된 후, 더 이상의 변화를 보이지 않았다. 다른 시편들의 전기전도도는 Al 2 at.%에서 최대값을 보인 후 감소되었다. 이때의 증가량은 약 3~3.5지수배였다. 소결온도가 같을 때, C1-계열 시편의 전기전도도 감소는 C5-계열보다 낮은 Al 첨가농도에서 시작된다. CuO의 첨가량이 같을 때는 소결온도가 높을 때, 전기전도도의 감소폭이 작다. Fig. 4에서 Al이 첨가되지 않은 ZnO의 전기 전도도가 상당히 낮은 값으로 관찰되는 것은 ZnO에 Cu가 Cu⁺의 acceptor 상태로 첨가되어 n-type ZnO의 전자농도를 감소시킨 것으로 판단된다. Al 첨가에 따른 전체 전기전도도는 Al 2 at.%까지 증가되

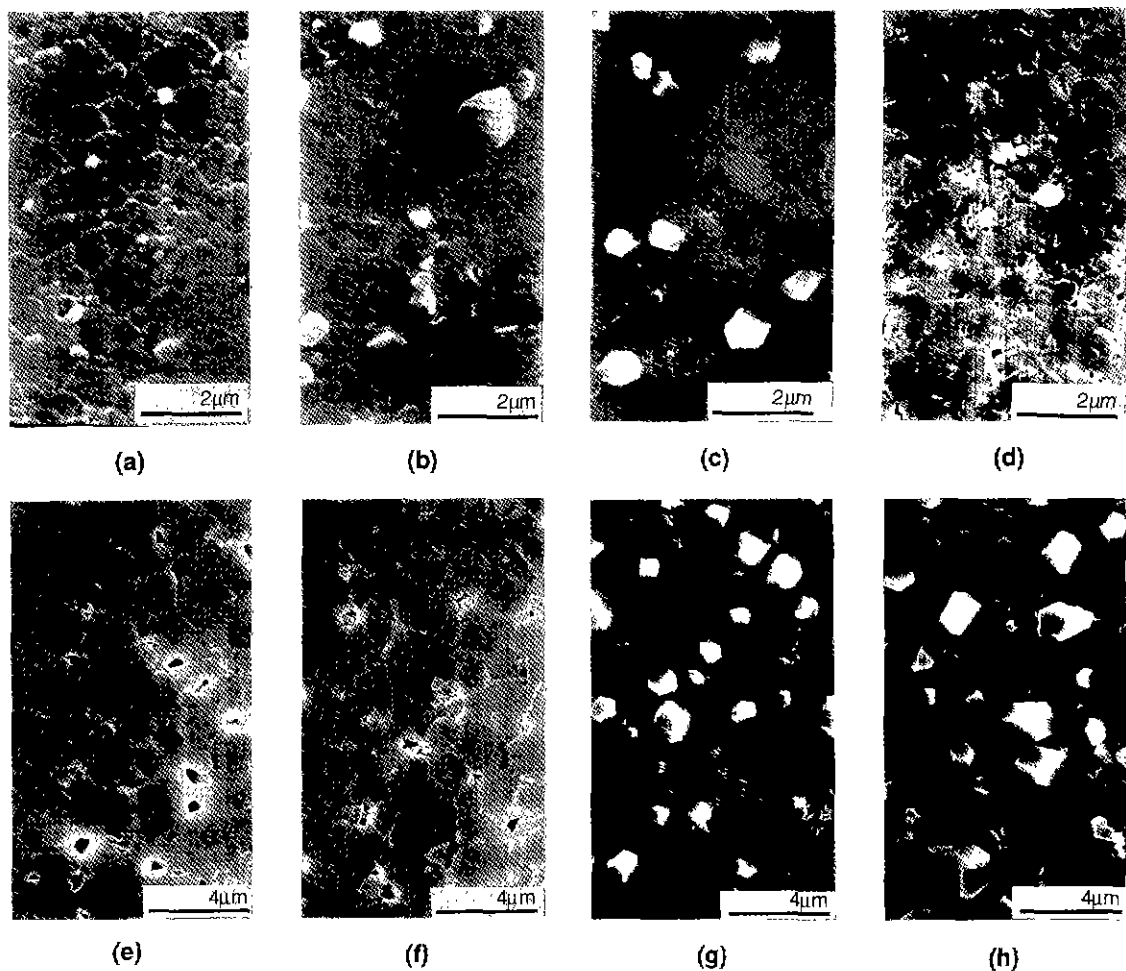
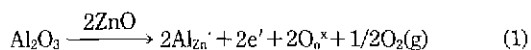


Fig. 3. SEM micrographs of thermally etched surface of (a) C5A1 (b) C5A2 (c) C5A5 (d) C5A10 samples sintered at 880°C and (e) C5A1 (f) C5A2 (g) C5A5 (h) C5A10 samples sintered at 1000°C, respectively.

지만, 1 at.%까지의 증가량이 전체 증가량의 대부분을 차지한다. Al 1 at.%까지의 전체전도도 증가는 다음과 같은 Al₂O₃의 donor doping 영향에 전자농도의 증가에 의한 것으로 생각할 수 있다.



2 at.%의 Al 첨가시에는 Al₂O₃의 일부량이 ZnAl₂O₄를 형성하여 ZnO에 고용되지 않으므로, 1 at.% 이상에서는 전체전도도도가 소폭으로 증가하거나, 변화되지 않았다. 전기전도도의 변화로부터 Al의 고용한계량은 약 1~2 at.%인 것으로 판단할 수 있다. 고용한계량을 넘어선 Al의 첨가시에 전기전도도의 감소는 상대밀도의 감소추세와 유사함을 보인다. 그리고 동일량의 CuO 첨가시에 소결

온도가 높거나, 동일한 소결온도에서 CuO의 첨가량이 많을 때, Al의 첨가에 따른 전기전도도의 감소 폭이 작은 것은 전기전도도의 감소는 미세구조의 변화와 직접적인 연관이 됨을 보여준다. C5A10 시편에서 ZnAl₂O₄가 형성되더라도 소결온도가 높으면 전기전도도의 감소가 거의 없는 것에서 불연속적으로 형성되는 ZnAl₂O₄ 자체의 양보다는 ZnAl₂O₄의 형성에 의한 입자의 크기, 밀도 등 미세구조의 변화에 따라 전기전도도가 변화하는 요인이 더욱 큼을 알 수 있다.

Al의 첨가에 따른 doping 효과와 미세구조 변화효과가 전기저항에 미치는 영향을 구분하고자 교류저항을 측정하였다. Fig. 5는 측정온도 구간내에서 측정된 impedance spectra 중에서 대표적인 두가지 pattern들이다. Spect-

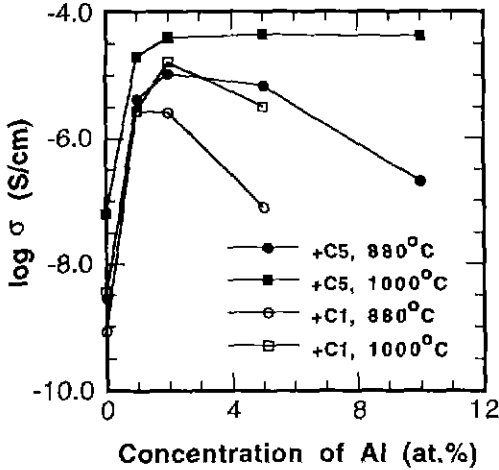


Fig. 4. Total d.c. electrical conductivities were shown to increase with increasing Al content up to 2 at.%. Above 2 at.%, conductivities decreased or saturated with increasing Al concentration.

rum은 주파수의 증가에 따라서 Fig. 5(a)처럼 세개의 반원(저주파로부터 S3, S2, S1), 또는 Fig. 5(b)처럼 두개의 반원(S2+S3, S1)으로 구성되었다. 880°C에서 소결된, Al의 첨가량이 많고 밀도가 낮은 C1A5와 C5A10은 Fig. 5(b)와 같은 pattern을 보였고, 나머지 시편들은 Fig. 5(a)와 같은 pattern을 보였다. 동일한 pattern을 보여주는 impedance spectra에서는 각 반원의 정점에서의 유효 유전율(effective dielectric constant)의 크기가 비슷하였다. ZnO의 상대유전율은 ~8로서¹⁴⁾ Fig. 5(a)~5(b)의 impedance spectra에서 S1은 ZnO의 입자저항을 나타내는 반원으로 생각된다. 대체로 CuO 입자의 전기전도도는 CuO가 고용된 ZnO 입자보다 높으며, 유전율은 10 이하로서 비슷하므로 S1에 포함되어 나타날 것으로 판단된다. S2와 S3의 정점에서 측정된 유효 유전율이 상당히 큰 값을 나타내는 것에서 두 반원은 계면을 나타내고 있는 것으로 판단된다.

직류 2단자법으로 측정된 전체 전기전도도에 기여되는 전도도 성분들의 Al 첨가량에 따른 변화를 관찰하기 위해서 130°C에서 측정된 spectra에서 측정주파수에 따라서 나뉘어진 각 반원의 크기를 각각 측정하여 전기전도도로 환산하여 Fig. 6(a)~6(c)에 나타내었다.

고주파영역의 반원(S1)으로부터 계산된 전기전도도는 Al 2 at.%까지 1.5~2지수배 증가되었다(Fig. 6(a)). Al의 첨가에 의한 전기전도도의 증가는 식 (1)에서처럼 Al의 고용에 의한 전자농도의 증가 때문으로 판단된다.

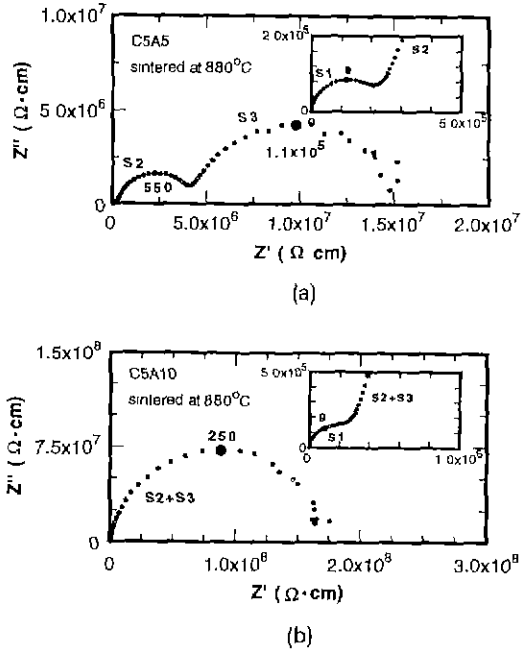


Fig. 5. Impedance patterns of (a) C5A5 and (b) C5A10 samples sintered at 880°C. Except low density C1A5 and C5A10 samples sintered at 880°C, all other samples showed patterns similar with (a). Three semicircles (S1, S2, S3) were observed. Numbers are effective dielectric constants at the peak of semicircles.

Al이 첨가되지 않고 5 mol%의 CuO만이 첨가된 880°C와 1000°C 소결시편의 전기전도도가 1 mol%의 CuO만이 첨가된 시편들보다 낮은 것은 정공을 발생시키는 CuO의 유효고용량이 5 mol%의 CuO 첨가시에 많았기 때문으로 판단된다. 880°C와 1000°C에서 소결된 C1-계열의 시편들은 Al 2 at.%까지 전기전도도가 증가되는 반면, C5-계열의 시편은 Al 1 at.%까지 전기전도도가 크게 증가되었다. 이는 CuO의 농도가 낮을 경우, Al의 유효고용량이 더 큰 것 때문인 것으로 판단된다. 또, C5-계열 시편의 소결온도가 높을 때 전기전도도가 낮은 것은 높은 온도에서 CuO의 유효고용이 많은 결과로 생각된다.

880°C에서 소결된 C1A5와 C5A10의 전기전도도가 Al의 농도증가에 따라 감소한 것은 시편들의 기공률 증가와 관련되는 것으로 생각된다. 두 시편의 기공률은 각각 9%와 16%인데, 시편을 기공과 입자로 이뤄지는 혼합체로 가정한다면 저항이 높은 기공의 농도 증가로 인한 혼합체(입자)의 저항 증가를 예상할 수 있다.

S2와 S3를 결정하는 계면이 무엇인지 결정하기는 쉽

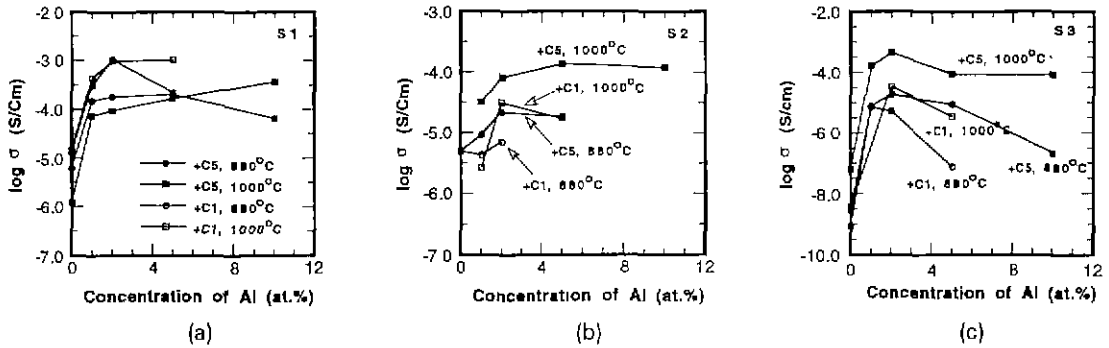


Fig. 6. Electrical conductivity change of three resistive elements with varying Al concentration of (a) S1, (b) S2 and (c) S3. All conductivities increased within 2 at.% Al addition.

지않으나, Al이 첨가되지 않아도 880°C에서 소결된 시편들의 중주파 영역에서 반원(S2)이 관찰되는 것에서 S2는 ZnO/CuO 계면 때문에 생겨난 반원으로 판단된다¹³⁾. 1000°C에서 소결된 C1-계열 시편은 Al의 첨가량이 증가됨에 따라서 2 at.%에서 S2의 전기전도도는 최대값을 보인다(Fig. 6(b)).

이와 같이 Al 첨가량에 따른 S2의 전기전도도 증가는 입계를 구성한 ZnO 입자의 전기전도도 증가에 주로 기인된 것으로서, ZnO와 CuO의 기계적접촉 실험에서 밝혀진 바와 같이 각 산화물의 전기전도도가 증가될 때 이중접촉에 의해 생성된 ZnO/CuO 계면의 전기전도도가 함께 증가된다고 보고된 바 있다⁶⁾. CuO 입자의 전기전도도는 ZnO 입자보다 크고, 또한 Al이 첨가되더라도 거의 변화되지 않기 때문에 ZnO/CuO 입계의 전기전도도 증가는 ZnO 입자의 전기전도도 증가가 주원인으로 생각된다. C1-계열과 C5-계열 시편들의 소결온도가 높을 때 각 계열의 S2의 전기전도도가 높은 것은 입자크기의 증가로 인한 접촉면적의 증가에 기인된 것으로 판단된다.

Fig. 5(b)의 오른쪽 반원의 경우, 유효유전율의 크기는 S2에 가깝지만, 이 시편들의 미세구조가 많이 달라져 있으므로 유효유전율의 비교만으로 S2를 나타내는 반원으로 단정하기 어렵다. 또한 ZnO 입자의 갯수가 CuO, ZnAl₂O₄ 입자보다 월등히 많기 때문에 ZnO/ZnO 입계의 갯수도 다른 입계보다 많으므로 ZnO/ZnO 입계를 나타내는 S3가 사라진 것으로 보여지지 않는다. S2가 ZnO/CuO 계면을 나타낸다면 S3는 남아있는 또 하나의 계면인 ZnO/ZnO 계면을 나타낸다고 볼 수 있다. Fig. 5(b)의 pattern을 보이는 880°C에서 소결된 C1A5와 C5A10 시편의 경우, S2와 S3의 구분이 되지않으나 낮은 상대 밀도로 인하여 S2보다는 S3가 클 것으로 생각되므로 S2 + S3에 해당하는 저항을 Fig. 6(c)에 그렸다. 저주파영역,

S3, 에서 측정된 전기전도도는 소결온도와 CuO의 함량에 관계없이 Al 1~2 at.%까지 3~3.5지수배 정도 증가되었다(Fig. 6(c)). Fig. 4와 비교할 때, Al 2 at.% 이내에서 전체 전기전도도의 증가는 S3의 전기전도도의 증가에 주로 기인된 것임을 알 수 있다. 따라서 전체 전기전도도의 변화는 Al의 첨가량이 2 at.% 이내에서는 Al 첨가량에 따른 donor effect로 전기전도도가 증가하며, Al의 첨가량이 그 이상일 때는 ZnAl₂O₄의 생성에 따른 밀도 감소, 즉 계면접촉의 변화에 기인하여 전기전도도가 감소한 것으로 판단된다.

또 CuO의 첨가량에 따른 전기전도도를 비교해 볼때 CuO의 첨가량이 많으면 입자의 전기전도도는 거의 전 Al 첨가 범위에서 예상된 acceptor 효과로 인해 감소하고(Fig. 6(a)) 입계의 전기전도도는 거의 전 Al 첨가 범위에서 증가하고(fig. 6(b)~6(c)) 있다. CuO의 양에 따른 전기전도도의 증가는 880°C에서 소결된 시편의 경우보다 1000°C에서 소결된 C5-계열 시편의 경우가 더욱 현저하며 밀도가 거의 차이가 없더라도(Fig. 2) 전기전도도가 증가하는 것으로 판단하는데 고용효과나 밀도이외에 CuO의 양에 따라 저항이 큰 ZnO/CuO 계면의 분율이 감소함에 기인하고 있다.

4. 결 론

Al₂O₃와 CuO가 동시에 첨가된 ZnO 소결체에서는 ZnO, CuO, ZnAl₂O₄의 상들이 각각 형성되었다. Al의 고용한계량은 2 at.% 미만이며, 고용한계량까지 상대 밀도와 전체 전기전도도는 증가되었다. CuO의 고용에 의하여 감소되는 ZnO의 전기전도도가 Al₂O₃의 고용에 의하여 다시 증가되는 것이므로, CuO와 Al₂O₃는 각각 acceptor와 donor로서 첨가효과를 나타내었다.

Impedance 측정을 통하여 전체 전기전도도에 기여되는 전도도성분들은 ZnO 입자, ZnO/CuO 및 ZnO/ZnO 등 모두 3가지임을 알게되었다. 2 at.%의 Al 첨가시까지 ZnO 입자와 ZnO/CuO 및 ZnO/ZnO 입계의 전도도가 증가되었는데, Al의 고용효과로 판단되었으며 그 이상 첨가시의 입계 전기전도도의 감소는 밀도감소에 따른 미세구조의 변화에 기인된 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 계면공학연구센터의 연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A.J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics*, pp. 130-154, Chapman and Hall, London (1990).
2. T.P. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1817-1840 (1990).
3. P.T. Moseley and B.C. Toefield, *Solid State Gas Sensors*, pp53, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia (1987).
4. B.S. Chiou and M.C. Chung, "Effect of Copper Additive on the Microstructure and Electrical Properties of Polycrystalline Zinc Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3363-3368 (1992).
5. 전석택, 최경만, "ZnO와 CuO의 접촉형 세라믹스의 일산화탄소 가스 감응특성," 한국요업학회지, **29**, 565-571 (1992).
6. Y. Ushio, M. Miyayama and H. Yanagida, "Fabrication of Thin-Film CuO/ZnO Heterojunction and Its Humidity-Sensing Properties," *Sensors and Actuators B*, **12**, 135-139 (1993).
7. T. Ishihara, K. Komentani, Y. Mizuhar and Y. Takita, "Mixed Oxide Capacitor of CuO-BaTiO₃ as a New Type CO₂ Gas Sensor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 613-618 (1992).
8. J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura and N. Yamazoe, "CuO-SnO₂ Element for Highly Sensitive and Selective Detection of H₂S," *Sensors and Actuators B*, **9**, 197-203 (1992).
9. 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).
10. S. Saito, M. Miyayama, K. Koumoto and H. Yanagida, "Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 40-43 (1985).
11. C.L. Fan and M.N. Rahaman, "Factors Controlling the Sintering of Ceramic Particulate Composites: I, Conventional Processing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2056-2065 (1992).
12. O. Surde and F. Lange, "Effect of Inclusion on Densification: I, Microstructural Development in an Al₂O₃ Matrix Containing a High Volume Fraction of ZrO₂ Inclusions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 519-524 (1992).
13. S.T. Jun and G.M. Choi, "Electrical Property of ZnO-CuO Composite," 1993 PAC RIM Meeting, Honolulu, November, 1993.
14. R.S. Smith, "Effective Dielectric Constant of Heterogeneous Media," *J. Appl. Physics*, **27**, 824-831 (1956).