Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 23, No. 11, pp. 875-879, November 2010
DOI: 10.4313/JKEM.2010.23.11.875

Cr_2O_3를 첨가한 ZnO의 소결과 전기적 특성

홍연우[1,a], 신효순[1], 여동훈[1], 김진호[2]
[1] 한국세라믹기술원 바이오IT융합센터
[2] 경북대학교 신소재공학부

Sintering and Electrical Properties of Cr_2O_3-doped ZnO

Youn-Woo Hong[1,a], Hyo-Soon Shin[1], Dong-Hun Yeo[1], and Jin-Ho Kim[2]
[1] Bio-IT Convergence Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
[2] School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received August 31, 2010; Revised October 18, 2010; Accepted October 23, 2010)

Abstract: In this study, we have characterized the roles of Cr_2O_3 on the sintering and electrical properties of ZnO. The densification and grain growth of Cr-doped ZnO (ZCr) system was mainly influenced by Cr contents. In the beginning of sintering, the densification of ZnO was retarded as reducing the Zn_i concentration in ZnO lattice with Cr doping. And the densification and grain growth of ZnO was more retarded due to a formation of spinel phase with increasing the Cr contents. ZCr system revealed varistor behavior with nonlinear coefficient α of 3~23 depending on the sintering temperature, implying double Schottky barrier formation on the grain boundary of ZnO. Especially the best varistor characteristics should be developed with 0.1~0.5 at% Cr contents and under 1100℃ in ZCr systems.

Keywords: ZnO, Cr_2O_3, Sintering, Electrical properties, Varistor behavior

1. 서 론

ZnO는 일반적으로 Zn_{1+x} ($0 \le x \le 0.07$)의 wurtzite 구조를 갖고 밴드갭 (band gap) 에너지가 상온에서 약 3.3 eV의 n-type 반도성 세라믹 재료이며 [1,2], 각종 첨가제에 따라 다양한 결함 (defect)과 입계 특성을 유도하여 소결과 전기적 특성을 크게 변화시킬 수 있기 때문에 폭 넓은 응용성을 갖는 재료로 알려져 있다 [1-3]. 한편 Cr_2O_3는 산소 분압과 소결 온도에 따라 Cr, CrO, CrO_2, CrO_3 형태로 분해할 수 있기 때문에 소결 시 분위기를 제어할 필요가 있다 [4,5]. 또한 Cr_2O_3는 전자 전도체로서 전도도는 일반적으로 두 온도 영역 (1000~1200℃를 중심으로 이보다 낮은 저온 영역과 그 이상의 고온 영역)으로 구분된다 [6,7]. 저온영역은 산소 분압에 따라 0.2~0.3 eV의 활성화 에너지를 가지며, 외인성 결함들에 의해 지배되는 구간으로 Mg 등과 같은 2가 양이온에 의해 p-type 반도체로 거동하거나 Ti 등과 같은 4가 양이온 첨가에 의해 n-type 반도체로도 거동한다 [6]. 반면 고온 영역은 고유 결함에 의해 평형이 형성되어 전기 전도도는 산소 분압에 크게 영향을 받지 않고 1.87 eV의 활성화 에너지를 가지며, 이 때 밴드갭 에너지는 3.3~3.4 eV를 갖는다 [7]. 최근 Cr을 1 at% 첨가한 ZnO의 결함과 입계 특성에 대하여 각종 유전함수를 이용하여 고찰한 결과, 3 종류의 결함이 확인되며, 입계 전위 장벽은 1.17 eV, 입계 정전용량은 ~38 pF을 가질 뿐 아니라 주위 산소와 온도에 대하여 입계의 안정성과 전기적 균일성이 향상됨을 보고하고 있다 [8]. Cr_2O_3를 첨가한 ZnO-0.5 mol% V_2O_5 바리스터에서 입계에 $ZnCr_2O_4$ 상이 존재함에 따라 ZnO의

a. Corresponding author: hyw-kea@kicet.re.kr

입성장이 0.5 mol%까지 증가하다 이후 감소하며, 3 mol% Cr_2O_3를 첨가할 때 바리스터 특성이 좋아지는 것으로 보고하고 있다 [12].

한편 ZnO에 Cr_2O_3를 첨가한 2 성분계 (ZCr)에 대한 소결과 전기적 특성에 관한 연구는 아직 제대로 보고된 바가 없는 상황이다. 따라서 본 연구에서는 ZnO에 Cr을 0.1~3.0 at% 첨가한 ZCr계를 선택하여 소결과 전기적 특성을 고찰하여 Cr_2O_3의 첨가효과를 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 원료 분체는 특급 시약 (순도 99.9%, 고순도 화학, 일본)의 ZnO와 Cr_2O_3이며, ZnO에 Cr_2O_3를 0.1~3.0 at% 첨가하여 일반적인 세라믹 공정으로 혼합·건조하여 출발 원료로 사용하였다. 시편 성형을 위하여 혼합 분말을 11 mmϕ의 원통형 금형에 장입하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 성형 시편은 1000~1400℃에서 1 시간 공기 중에서 소결하였으며, 승온 및 냉각 속도는 5 ℃/min.로 고정하였다. 소결 시편의 밀도는 Archimedes법으로 구하였으며, 시편을 거울면 연마 후 0.2% 염산 수용액으로 화학 에칭하여 SEM (S-4200, HITACHI, Japan)으로 미세구조를 관찰하였다. Cr 첨가에 따른 ZnO의 평균입경은 선형 교차법 (linear intercept method)으로 구하였다 [9]. 전류-전압 (I-V) 특성과 정전용량-전압 (C-V) 특성을 측정하기 위하여 시편은 약 1 mm 두께로 하여 양면에 Ag 전극 (ohmic contact용)을 직경이 6 mmϕ가 되게 실크 스크린으로 도포하여 600℃에서 10분 열처리하여 준비하였다. 본 연구에서 수행한 ZCr계의 I-V 특성과 C-V 특성에 관한 구체적인 내용은 참고문헌에서 상세히 설명하고 있다 [10].

3. 결과 및 고찰

3.1 소결 특성

그림 1은 ZnO에 Cr의 함량을 0.0~3.0 at% 첨가한 ZCr계의 소결 온도별 상대 밀도를 나타낸 것이다.

각 소결 온도에서 상대 밀도 변화는 전체적으로 순수한 ZnO보다 낮으며, Cr의 함량이 증가할수록 밀도

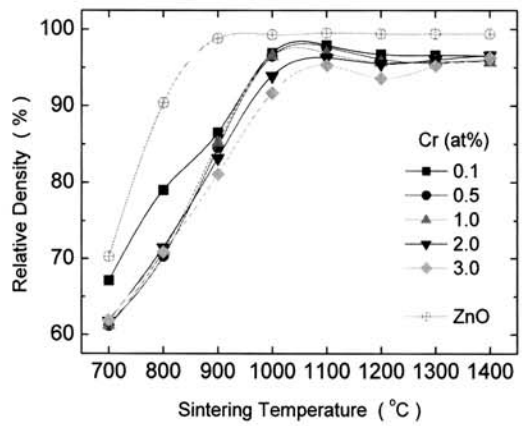

Fig. 1. Relative density of ZCr (0.1~3.0) with sintering temperature.

감소폭이 증가하는 경향을 보였다. Cr을 첨가한 거의 대부분의 조성은 1100℃에서 포화 밀도에 도달하였으며, 그 이상의 온도에서는 Cr의 함량이 1.0 at% 이하일 경우 완만하게 감소하고, 2.0 at% 이상은 1200℃에서 일시적으로 밀도 감소가 일어난 후 다시 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. ZCr계의 초기 치밀화가 억제된 이유로는 Cr^{3+} 이온이 ZnO 격자 내에 고용되면서 Zn 공공 (V_{Zn})의 농도를 높임에 따라 소결에 관여하는 주결함인 침입형 Zn 결함 (Zn_i)의 농도를 낮추기 때문으로 판단된다.

$$Cr_2O_3 \xrightarrow{ZnO} 2Cr_{Zn}^{\square} + V_{Zn}^{'} + 3O_O^{\times} \quad (1)$$

$$V_{Zn}^{'} + Zn_i^{\square\square} \leftrightarrow Zn_{Zn}^{\times} \quad (2)$$

Cr이 2.0 at% 이상 첨가될 경우 특히 상대 밀도가 낮고 ZnO 입자 크기도 작아지는데 (그림 2 참고), 이는 본 계에서 일반적으로 생성될 수 있는 스피넬 ($ZnCr_2O_4$)상 (그림 2의 ZCr (3.0)에서 ~1 ㎛ 이하의 작은 입자로 보임)에 의한 입계 이동 억제 효과 (grain boundary pinning effect)에 의한 것으로 판단된다.

그림 2는 1200℃에서 소결한 ZCr (0.1, 1.0, 3.0)계의 미세구조를, 그림 3은 각 조성별 소결 온도에 따른 평균 입경을 나타낸 것이다. ZCr계의 평균 입경은 전체적으로 ZnO 보다 작으며, Cr의 함량이 증가함에 따라 작아졌다. 그림 2와 같이 1200℃ 시편의 경우 Cr이 0.1 → 3.0 at%로 높아지면 평균 입경은 14.6 →

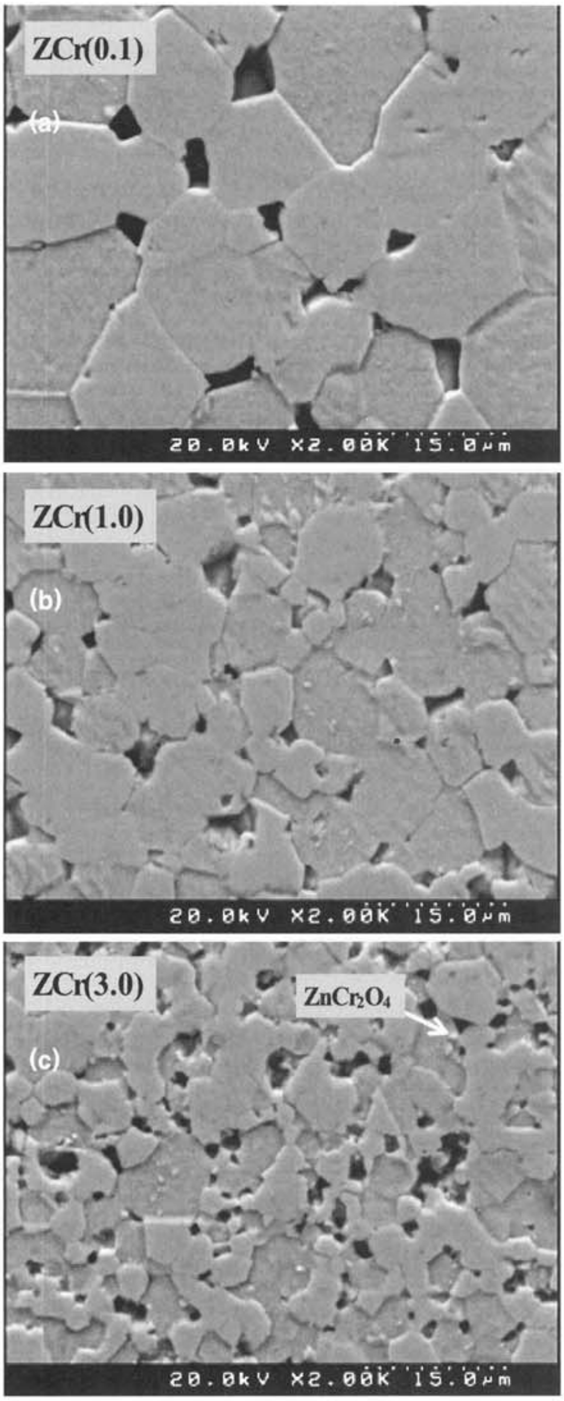

Fig. 2. Microstructure of ZCr (0.1, 1.0, and 3.0) sintered at 1200℃ for 1 h.

3.7 ㎛로 크게 감소하였다. 또한 Cr을 0.5 at% 이상 첨가한 계에서 입성장 억제 효과가 크게 나타났다.

따라서 ZnO에 Cr을 첨가할 경우, ZnO에 고용된 Cr^{3+} 이온이 ZnO 격자 내에 Zn_i 농도를 낮추어 초기

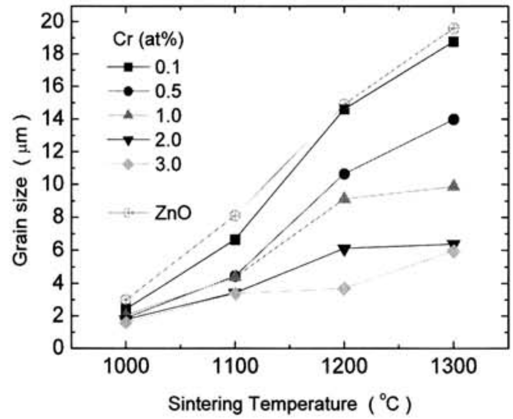

Fig. 3. Average grain size of Cr-doped ZnO with sintering temperature.

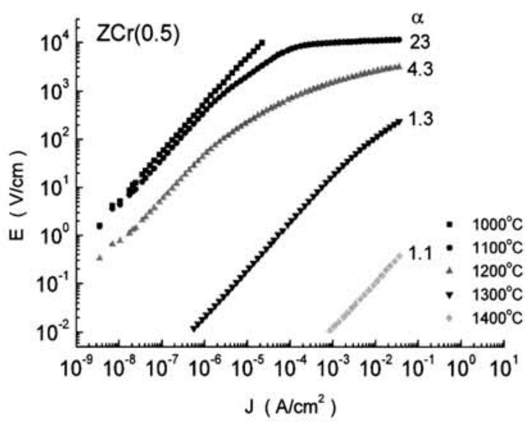

Fig. 4. J-E characteristics of 0.5 at% Cr-doped ZnO with sintering temperature.

치밀화를 억제하며, 2.0 at% 이상 첨가하면 스피넬을 2차상으로 형성하여 치밀화와 입성장을 더욱 억제시킴을 알 수 있다.

3.2 전류-전압 (I-V) 특성

그림 4는 각 소결 온도별로 1시간 소결한 ZCr (0.5) 시편의 소결 온도별 J-E 특성 (비선형 계수 α를 함께 제시함)을 나타낸 것이다. 또한 표 1에는 Cr 함량과 소결 온도에 따른 비선형 계수 (α)를 정리하였다 .여기서 1000℃와 1100℃ 일부 (ZCr(2.0, 3.0)) 시편의 경우 ZnO 평균입경이 ~3 ㎛ 이하 (그림 3 참고)로 너무 작아 높은 항복전압이 요구되므로 기기의 측정한계 (1.1 kV)로 인하여 항복영역을 표시할 수 없었다.

Table 1. Summary of non-linear coefficient (α) with sintering temperature.

Cr (at%)	1000℃	1100℃	1200℃	1300℃	1400℃
0.1	-	21	4.1	1.0	1.2
0.5	-	23	4.3	1.3	1.1
1.0	-	12	4.1	1.1	1.0
2.0	-	-	4.5	3.2	1.7
3.0	-	-	4.4	3.1	2.0

그림 4와 같이 소량의 Cr 첨가 (0.5 at%)에 의해서 특정 소결 조건에서 비선형성이 큰 바리스터 특성이 나타났다 (1100℃, α=23). 반면 소결 온도가 높아짐에 따라 급격히 비선형 계수는 낮아지고 (α=23 → 1.1, 바리스터 거동이 사라짐), 입계 비저항도 크게 낮아졌다 (1000℃, 5.6×10^{8} Ωcm → 1400℃, 10.4 Ωcm). 이러한 경향은 Cr 함량이 다른 계에서도 동일하게 나타났다 (표 1 참고). 뿐만 아니라 이와 동일한 경향이 ZnO-Mn_3O_4 2성분계에서 나타나고 있다 [11]. 한편 표 1에서와 같이 ZCr (1.0) 1100℃ 시편의 비선형 계수 (α=12)는 Cr을 0.5 at% 이하로 첨가한 시편 보다 더 낮은 것을 볼 때 Cr을 1.0 at% 이상으로 첨가하면 비선형성이 더 낮아질 것으로 판단되는데 이에 대한 원인은 보다 더 깊이 있는 연구가 필요할 것으로 보인다. 반면 1200℃ 소결 시편은 Cr 함량에 관계없이 대부분 α~4 정도로 일정하게 나타났다. 따라서 ZnO에 Cr을 0.1~0.5 at% 범위로 첨가한 조성을 이용하여 1100℃ 이하에서 소결할 경우 우수한 바리스터 특성이 구현될 것으로 판단된다.

3.3 정전용량-전압 (C-V) 특성

그림 5에는 앞서 I-V 특성에서 비선형 계수가 ~4 정도로 유사한 1200℃에서 소결한 ZCr (0.1~3.0) 시편의 C-V 특성을, 표 2에는 그 기울기와 절편으로부터 도너 농도 (N_d), 계면 상태 밀도 (N_t), 전위장벽 (Φ_b) 및 공핍층 두께 (W)를 계산하여 정리하였다.

시편은 측정 전압이 높아질수록 정전용량이 감소하는 전형적인 이중 Schottky 장벽을 갖는 입계 C-V 특성을 나타내었다. 그림 5와 같이 $(1/C-1/2C_0)^2$은 Cr 첨가량이 증가할수록 감소 즉, 입계당 정전용량이 일정하게 증가하는 경향을 보였으며, 인가전압에 따라서는 정전용량의 낮아지는 폭이 감소하였다. N_d는 Cr 함량이 증가할수록 증가했으며 (0.7 → 2.5×10^{18} cm^{-3}), 대략 ~10^{18} cm^{-3} 정도로 다소 높게 나타났다 [10,11]. 이는 이 소결 온도에서 Cr은 ZnO에 도너로 작용하고 있음을 의미한다. N_t는 N_d와 유사한 경향을 보이면서 1.0 at% 이상에서는 일정한 값 (4.7×10^{12} cm^{-2})을 보였다. Φ_b는 1.0 at%에서 1.5 V를 최고로 이보다 증가하거나 감소하면 낮아졌다. 공핍층 두께는 Cr 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈다.

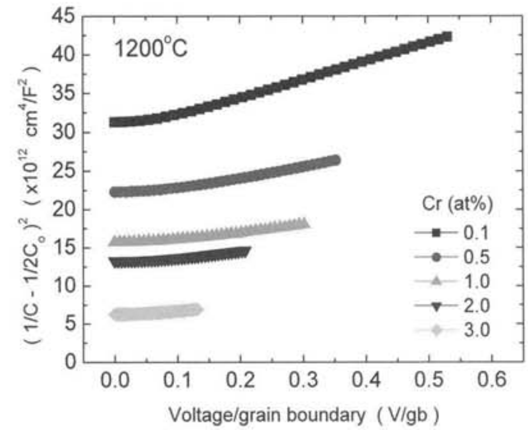

Fig. 5. C-V characteristics of ZCr (0.1~3.0) samples sintered at 1200℃.

Table 2. Summary of C-V characteristics of ZCr (0.1~3.0) sintered at 1200℃.

Cr (at%)	N_d (x10^{18} cm^{-3})	N_t (x10^{12} cm^{-2})	Φ_b (V)	W (nm)
0.1	0.7	2.9	1.3	41
0.5	1.1	3.8	1.4	35
1.0	1.6	4.7	1.5	29
2.0	1.8	4.7	1.4	27
3.0	2.5	4.7	0.9	19

따라서 ZnO에 Cr을 첨가할 경우, 입계에는 이중 Schottky 장벽이 형성됨에 따라 바리스터 특성이 발현되었으며, 그 함량이 증가할수록 N_d의 증가와 Nt의 포화, 장벽높이의 증감 및 N_d의 증가로 인한 공핍층 두께의 감소가 초래되었다.

4. 결 론

ZnO에 Cr_2O_3를 0.1~3.0 at% 첨가한 ZCr계의 소결과 전기적 특성에 대하여 분석한 결과 다음과 같은

결론을 얻었다.

ZnO에 Cr이 첨가될 경우, ZnO 격자 내에는 Zn_i 농도가 감소하여 초기 치밀화가 억제되었으며, 그 첨가량이 증가할수록 2차상인 스피넬이 형성되어 치밀화와 입성장이 더욱 억제되었다. Cr 첨가에 의하여 입계에는 이중 Schottky 장벽이 유도되어 바리스터 거동이 나타났으며, 특히 Cr을 0.1~0.5 at% 첨가하여 1100℃ 이하에서 소결할 경우 우수한 바리스터 특성(α>20)이 구현되었지만 상용으로 사용하기에는 보다 연구가 있어야 될 것으로 보인다. ZCr계의 바리스터 특성은 온도가 높아질수록 도너로 작용하는 Cr의 역할로 인하여 급격히 열화되었다.

REFERENCES

[1] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, *Superlattices and Microstructures,* **34**, 3 (2003).

[2] G. Neumann, *Current Topics in Materials Science, Vol. 7* (North-Holland, Amsterdam, 1981) p. 153.

[3] D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 485 (1999).

[4] R. T. Grimley, R. P. Burns, and M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.* **34**, 664 (1961).

[5] P. D. Ownby and G. E. Jungquist, *J. Chem. Phys.* **55**, 433 (1972).

[6] A. Holt and P. Kofstad, *Solid State Ionics* **69**, 137 (1994).

[7] A. Holt and P. Kofstad, *Solid State Ionics* **69**, 127 (1994).

[8] Y.-W Hong, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, J.-H. Kim, and J.-H. Kim, *J. KIEEME* **22**, 949 (2009).

[9] M. L. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.* **52**, 443 (1969).

[10] Y.-W. Hong, H.-S. Shin, D.-H. Yeo, J.-H. Kim, and J.-H. Kim, *J. KIEEME* **21**, 738 (2008).

[11] Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceramics International,* **30**, 1301 (2004).

[12] H. H. Hng and P. L. Chan, *Ceramics International,* **35**, 409 (2009).