

Al₂O₃가 첨가된 ZnO의 전기적특성

Electrical Characteristics of Al₂O₃ added ZnO

논문
9-6-5

최우성, 소병문, 홍진웅

(U-Sung Choi, Byung-Moon So, Jin-Woong Hong)

Abstract

Alternating current and direct current of pure, ball milled, and Al₂O₃ added ZnO were investigated by means of complex impedance measurement and voltage current source measurement unit. The electrical conductivity of Al₂O₃ added ZnO samples increases when the content of Al₂O₃ is used within 1 at% and decreases when it's used more than that. The increase and decrease of electrical conductivity seem to be the donor effect of Al₂O₃ and the increase of the number of ZnO grains, respectively. Impedance spectrum seems to be one semircircle. The size of simircircle increase with increasing the Al₂O₃ contents. The calculated dielectric constant(at 50 °C) were about 70-140 at the peak of the semircircle. The semircircles seem not to be the resistance of ZnO grain as compared to that of 10 for pure ZnO.

Key Words(중요용어) : ZnO(산화아연), Complex Impedance(복소 임피던스), Electrical Conductivity(전기 전도도), Grain Boundary(결정입계), Dielectric Constant(유전상수)

1. 서론

ZnO의 물성은 Zn_{1-x}O로 표현되는 비화학양론적 조성비, 결정구조의 anisotropy, 가시영역에서의 광투과성과 높은 굴절율 등을 들 수 있다.¹⁾ ZnO의 전기적 성질은 varistor와 가스센서 분야에서의 응용성이 뛰어나므로 인하여 오랫동안 연구되어왔다.^{2,3)} 관심을 가지는 ZnO의 전기적성질은 주로 계면 특성으로서 미세구조와 첨가제의 종류와 그 농도에 의하여 변화되는 것으로 알려져 있다.²⁾ +3 이상의 이온가를 가지는 양이온의 산화물이 첨가되면(donor doping), 전하평형을 위하여 전자가 발생되므로 전기전도도가 증가되는 반면, -1 이온가의 금속산화물이 첨가되면, 전하평형으로 발생된 정공으로 인하여 전기전도도는 감소된다. -2 이온가의 금속산화물의 첨가는 isovalent doping이므로 전기전도도의 변화는 없게된다. 그러나, CuO의 첨가는 ZnO의 전기전도도를 감소시키는 것으로

보고 되었다.^{4,5)} 첨가제의 종류에 따른 ZnO의 전기 전도도 변화에 관하여 많은 연구가 있었지만^{6,7)}, 미세구조의 변화와 계면특성을 관련시킨 실험들은 많지 않았다.

Al₂O₃는 ZnO의 전기전도도를 증가시키며, 미세구조를 크게 변화시키는 첨가제이므로, 가스센서의 연구에서 중요한 산화물 촉매로 인식되고 있다.^{8,9)} 또한, 감응특성의 향상을 위한 방법으로 금속촉매의 첨가 이외에도 기계식 이중 집속방식^{10,11)}, 박막 제조¹²⁾, 그리고 ZnO를 촉매용액속에 담그는 impregnation¹³⁾등의 방법이 제시되었다. 그러나 첨가에 의한 미세구조의 변화를 전기적 성질의 변화와 직접적으로 관련시키는 연구는 가스감응 연구의 바탕이 되는 것으로 판단되지만, 이를 실험한 결과 보고는 거의 없다. 따라서 본 연구에 Al₂O₃ 첨가농도에 따른 ZnO의 계면저항과 임차저항을 설명하고자 한다.

2. 실험 방법

ZnO(99.9%, Showa)를 0.1, 0.5, 1.0, 15 at% Al₂O₃를 첨가시킨 분말 20g을 zirconia ball과 함께 섞어 에틸알콜에서 24 시간동안 습식볼밀링 하였다. 볼밀링시의 불순물 영향을 고려하여 순수한

* : 원광대학교 전자재료공학과

** : 이리 농공전문대학 전기과

*** : 광운대학교 전기공학과 신기술연구소

접수일자 : 1995년 8월 9일

심사완료 : 1996년 5월 29일

ZnO 분말도 동일한 조건에서 불밀링하였다.

건조된 분말을 0.5g씩 칭량하여 직경 10 mm의 steel die에서 동전형태로 1차 성형한 뒤, 균일한 압력으로 성형하기 위하여 196 MPa의 압력으로 냉간가압 성형하였다. 성형체는 공기분위기 중에서 3°C/min으로 승온한 후, 900°C에서 3시간 동안 소결하였다. 소결체의 양면을 SiC 연마지(#1000)로서 연마하여 아르키메데스 방법으로 상대밀도를 측정하였다. 연마된 면에서의 X-선(X-Ray Diffraction Rigaku D/Max 2b, Diffractometer) 회절도를 관측하여 상분석하였다. 시편들의 과단면에서의 미세구조를 전자주사현미경(Hitachi model S510)으로 관찰하였다.

시편의 양면에 In(99.99 %, Aldrich)으로 전극처리하여 전기전도도를 측정하였다. 상온부터 300°C의 온도구간에서 시편들의 교류 및 직류 전기저항을 측정하여, 50°C의 자료를 제시하였다. 교류저항은 RF impedance analyzer(Hewlett-Packard model 4192a)를 사용하여 5 Hz~13 MHz의 주파수 범위에서 교류저항을 측정한 후, High voltage/source measure unit(Keithley model 237)를 사용하여 -5~+5 volt 범위에서 2단자법으로 전류-전압특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Al₂O₃의 첨가량 변화에 따른 X-선 회절도의 변화를 보여준다. Al₂O₃가 1 at% 이상으로 첨가될 때 2차상으로서 ZnAl₂O₄가 생성되었다.

그림 2는 순수한 ZnO, 불밀링한 ZnO, 1-15 at%의 Al₂O₃가 첨가된 ZnO 시편들의 미세구조 변화이다. Nunes와 Bradt등은¹⁴⁾ Al₂O₃가 첨가되면 ZnO와 반응하여 ZnAl₂O₄ 스피넬이 형성함을 확인하였으며, ZnAl₂O₄ 스피넬상은 결정입계/입자 drag 메커니즘에 의하여 ZnO의 입자성장을 억제함을 보고하였다. 또한, Surde등¹⁵⁾ 및 Fan등¹⁶⁾의 보고에서처럼 고용되지 못한 Al₂O₃ 입자에 의하여 ZnO matrix의 입자성장이 저해되므로써 Al₂O₃가 첨가되면 입자크기가 감소되면서 치밀화가 많이 이뤄지지 못하였음을 알 수 있다. 순수한 ZnO와 Al₂O₃의 증가에 따른 입자의 크기를 linear intercept 방법을 이용하여, 그림 3에 나타내었다.

그림 4는 Al₂O₃의 농도에 따른 상대밀도의 변화이다. 밀도측정은 ASTM C2D 방법을 사용하여 다음과 같이 구하였다.

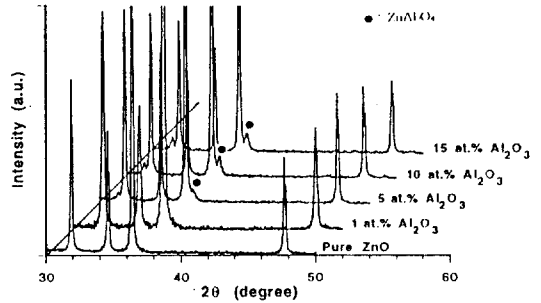
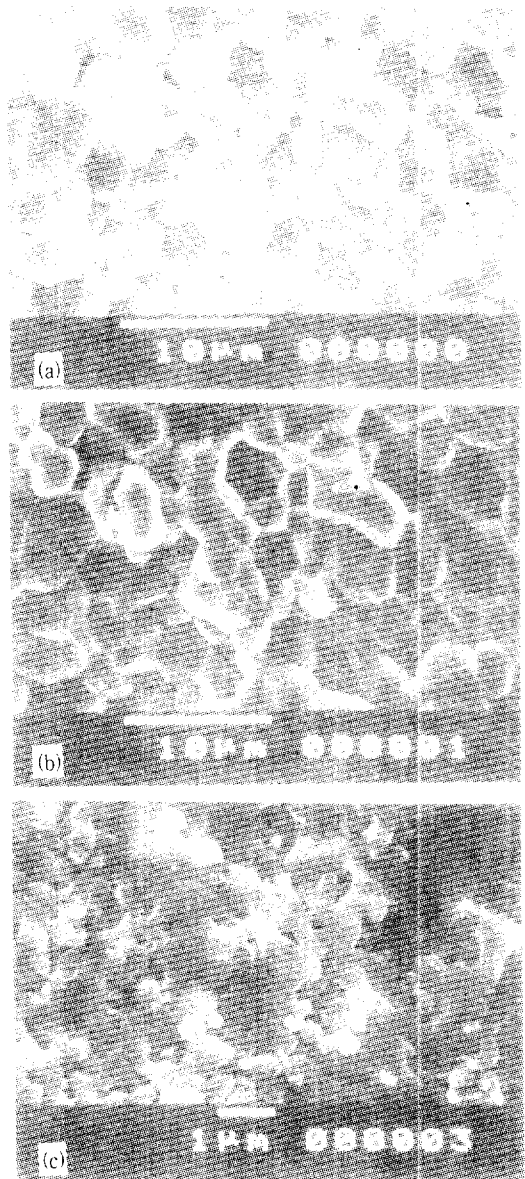


그림 1. Al₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO의 X 선 회절도
Fig. 1. XRD patterns of Al₂O₃ added ZnO.



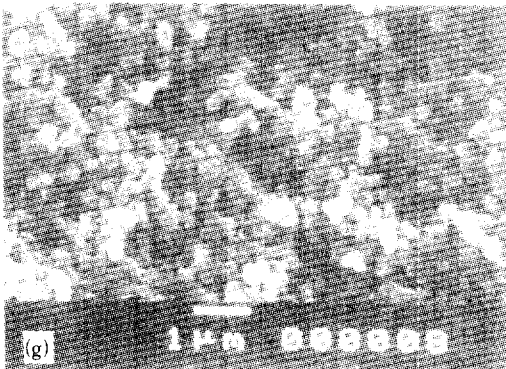
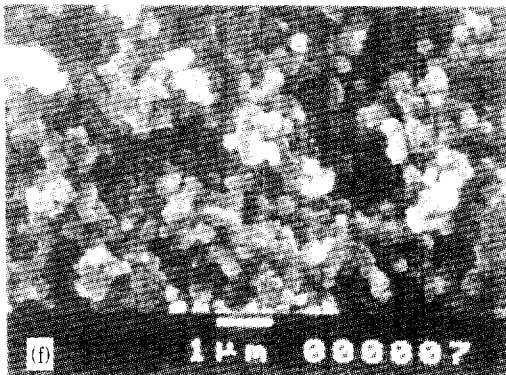
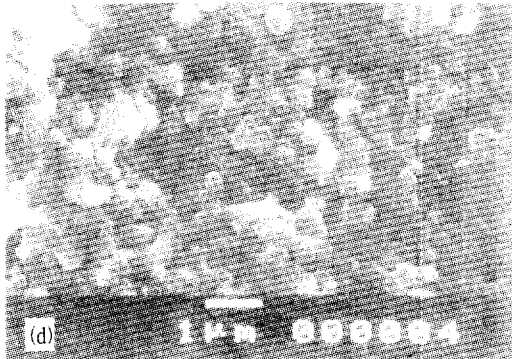


그림 2. Al₂O₃가 첨가된 ZnO의 미세구조

- a) ZnO b) ZnO(ball-milled) c) 0.5 d) 1.5 e) 2.5 f) 5 g) 7.5 mol% Al₂O₃가 첨가된 ZnO.

Fig. 2. SEM photograph of Al₂O₃ added ZnO. a) ZnO b) ZnO(ball-milled) c) 0.5 d) 1.5 e) 2.5 f) 5 g) 7.5 mol% Al₂O₃ added ZnO.

$$D_a = W_d / W_{sat} - W_{sus}$$

W_d = 소결 시편의 건조무게(dry weight)

W_{sat} = 소결 시편의 불함유 무게(saturated weight)

W_{sus} = 물속에서 달아낸 시편무게(suspended weight)

D_a = 겉보기밀도(apparent density)

이때 상대밀도는(relative density)는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$D_r = D_a / D_t \times 100$$

D_r = 상대밀도(relative density)

D_t = 이론밀도(theoretical density)

D_a = 겉보기밀도(apparent density)

그림 2의 미세구조 변화 및 그림 3의 입자크기 변화와 마찬가지로 그림 4는 Al₂O₃의 첨가농도 증가에 따라서 상대밀도가 감소되고 있음을 보여주고 있다. Al₂O₃의 첨가에 의한 입자크기의 감소와 상대밀도의 감소는 ZnO-ZrO₂ 혼합체에서 보고된 결과와 유사한 것으로서 inclusion(Al₂O₃)의 존재에 의한 matrix의 소결저하로 설명된다.^{15,16} 상대밀도의 감소(그림 4)와 입자의 크기 감소(그림 3)은 유사한 결과를 보여주고 있다.

그림 5는 DC 2-probe법으로 관찰한 전류-전압 특성 곡선이다. 선형의 곡선으로부터 전극의 ohmic 접촉을 확인할 수 있었다. 그림 6은 Al₂O₃의 농도에 따른 전기전도도의 변화로서, 50°C에서 측정된 결과이다. Al₂O₃가 1 at% 첨가될 때까지 전기전도도는 증가 되지만, Al₂O₃의 첨가량이 1 at%를 이상에서는 전기전도도는 감소된다. 전기전도도가 증가된 것은 Al₂O₃의 도너 역할에 의한 것으로 사료된다. 그러나 불밀링을 하지않은 순수한 ZnO의 전기전도도는 불밀링을 한 ZnO의 전기전도도보다 1.5지수배 높은 값을 그림 6은 보여준다.

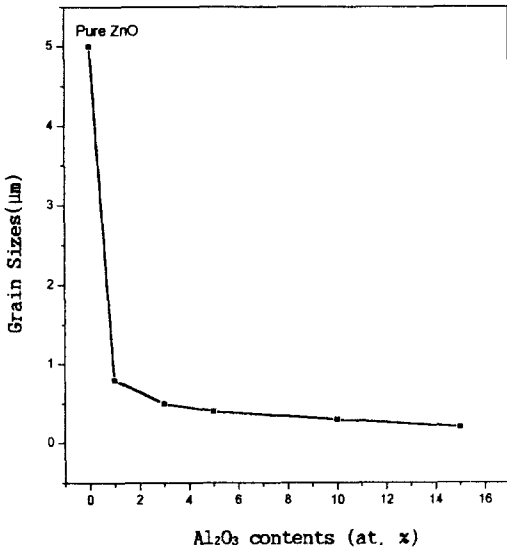


그림 3. Al₂O₃의 농도변화에 따른 입자크기 변화
 Fig. 3. The changes of grain size as a function of Al₂O₃ concentration.

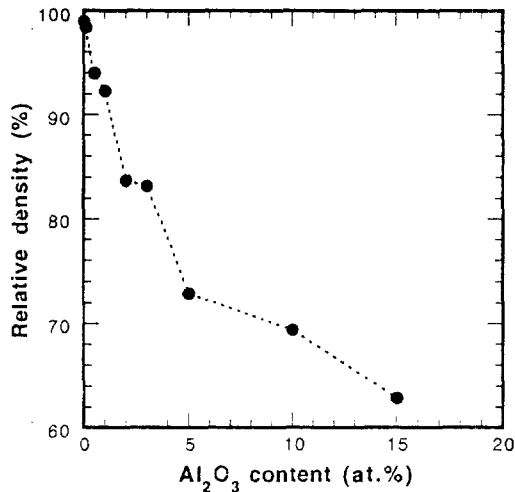


그림 4. Al₂O₃의 농도변화에 따른 상대밀도
 Fig. 4. Relative density as a function of Al₂O₃ concentration.

이는 불밀에 의하여 일정량의 무기질 원소가 모든 시편에 불순물로 들어갔으며, 불밀에 의하여 ZnO의 전기전도도가 감소된 것으로부터 불순물은 +1의 이온가를 가지는 acceptor로 판단된다. 그러므로 acceptor의 불순물에 의하여 이미 감소되어진 ZnO의 전기전도도가 Al₂O₃의 첨가에 의하여 다시 증가되는 것으로 설명된다. 불순물의 영향이 없는

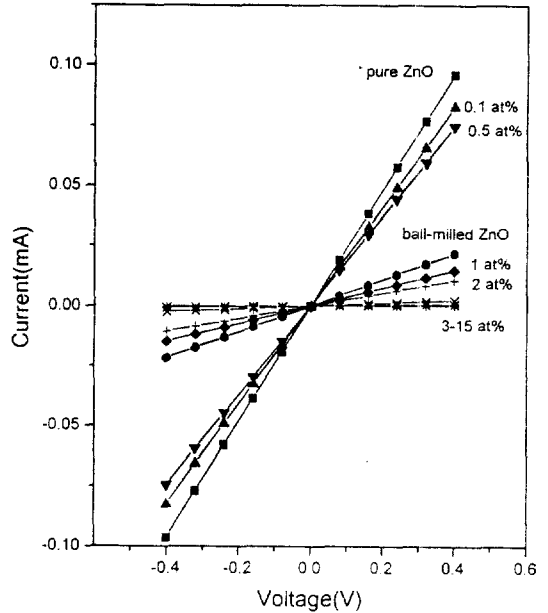


그림 5. Al₂O₃가 첨가된 ZnO의 I-V 곡선
 Fig. 5. I-V curves of Al₂O₃ added ZnO.

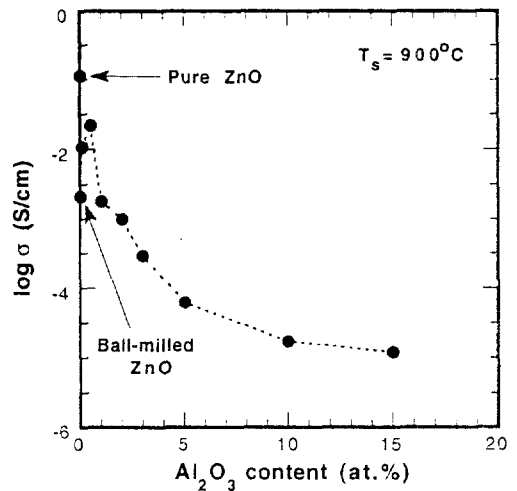


그림 6. Al₂O₃ 농도변화에 따른 전기전도의 변화
 Fig. 6. Plot of room temperature electrical conductivity versus Al₂O₃ concentration.

시편제조 과정을 거치더라도 Al₂O₃의 첨가에 의한 전기전도도의 증가는 나타나겠지만, 순수한 ZnO의 전기전도도가 수 Ω⁻¹·cm⁻¹ 정도로서 높기 때문에 증가의 크기는 감소될 것으로 판단된다. 따라서 Al₂O₃의 첨가에 의한 전기전도도 증가는 불순물의 영향이 고려되어야 될 것으로 생각된다.

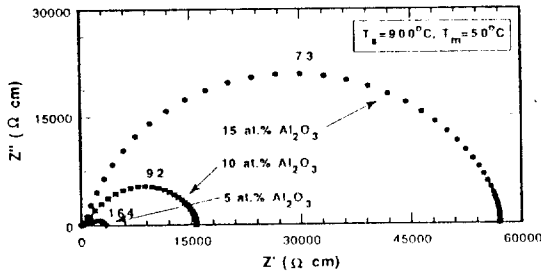


그림 7. Al₂O₃가 첨가된 ZnO의 복소 임피던스
Fig. 7. Complex impedance spectra of Al₂O₃ added ZnO.

그림 7은 Al₂O₃의 첨가량에 따른 impedance spectrum의 변화를 보여준다. impedance spectrum은 한개의 반원으로 구성되었는데, 반원의 정점에서 계산된 유효 유전율은 70~140의 값은 가진다. 계산식은 다음과 같다.

$$\tau = 1/RC = 2\pi f (f = 1/2\pi RC)$$

반원의 크기가 Al₂O₃의 첨가농도 증가에 따라서 증가됨을 보여주고 있다. ZnO 입자의 유전율(~9)¹⁷⁾와 비교해 볼때 나타낸 반원 모두는 ZnO의 입자의 저항을 나타내는 것 같지는 않다. 반원의 정점에서의 유효유전율이 Al₂O₃의 농도 증가에 따라서 증가되는 결과는 시편의 미세구조와 관련된다. 입자의 크기가 감소되고, 기공율이 증가됨에 따라서 입계면이 감소되므로 측정되는 유전율은 감소된다. 따라서, 전기전도도의 감소는 입자 크기의 감소에 따른 입자저항의 증가에 기인된 것으로 설명된다. 또한, ZnO 입자가 ZnAl₂O₄ 입자보다 많기 때문에 ZnAl₂O₄ 입자끼리 직렬로 연결되기 어려우므로 ZnAl₂O₄의 전기전도도가 전체 전기전도도를 결정하는 요인은 아닌 것으로 판단된다.

4. 결 론

Al₂O₃가 첨가된 ZnO의 전기적 특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1 at% 이상의 Al₂O₃가 첨가될 때 ZnAl₂O₄의 2차상 생성이 관찰되었다.
- 1 at%의 Al₂O₃가 첨가될때까지는 전기전도도가 증가하지만, 1 at% 이상에서는 전기전도도는 감소하였다.
- 한개의 반원으로 구성된 impedance spectrum의 크기가 Al₂O₃의 농도가 증가함에 따라서 증가하는 것과 반원의 정점에서 계산된 유효 유전

율은 70-160의 값으로 ZnO 입자의 유전율 ~9와 비교해 볼때 ZnO 입자의 저항을 나타내는 반원은 아닌 것으로 판단된다.

4. 전기전도도의 감소는 입자크기 감소에 따른 입자저항 증가에 기인된 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. F.C.M. Van del Pol, "Thin Film ZnO-Properties and Applications", Ceram. Bull.,69, pp. 1959, 1990.
2. T.P. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistor", J. Am. Ceram. Soc., 73, pp.1817, 1990
3. P.T. Mosely and B.C. Toefield, Solid State Gas Sensor, Adam Higler, Bristol and Philadelphia, pp. 53
4. N. Raghu and T.R.N. Kutty, "The influence of Dislocation on the Nonlinearity of ZnO:Cu Varistors", J. Mater. Sci., 1, pp.84, 1990.
5. B.S. Chiou and M.C. Chung, "Effect of Copper Additives on the microstructure and Electrical Properties of Polycrystalline Zinc Oxide", J. Am. Ceram. Soc., 75, pp.3363, 1992.
6. T. Ishihara, K. Shiokawa, K. Eguchi and H. Arai, "The Mixed Oxide Al₂O₃-V₂O₅ as a semiconductor Gas Sensor for NO and NO₂", Sensor and Actuators, 19, 259- 265 (1989)
7. A.R. Raju and C.N.R. Rao, "Gas Sensing Characteristics of ZnO and Copper-Impregnated ZnO", Sensors and Actuators B, 3, 305-310 (1991).
8. S. Saiyo, M. Miyayama, K. Koumoyo and H. Yanagida, "Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 68, pp. 40, 1985.
9. T. Ishihara, K. Shiokawa, K. Eguchi and H. Arai, "The Mixed Al₂O₃-V₂O₅ as a Semiconductor Gas Sensor for NO and NO₂", Sensor and Actuators, 19, pp. 259, 1989.
10. S.T. Jun and G.M. Choi, "CO Gas Sensing Property of ZnO/CuO Contact Ceramics, Sensors and Actuators B, 17, pp. 175, 1994.
11. Y. Nakamura, A. Ando, T. Tsurutani, O.

- Okada, M. Miyayama, K. Koumoto and H. Yanagida, "Gas Sensitivity of CuO/ZnO Hetero-Contact", Chem. Letters, pp. 413, 1986.
12. 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, pp. 221, 1994.
13. A.R. Raju and C.N.R. Rao, "Gas-Sensing Characteristics of ZnO and Copper-Impregnated ZnO", Sensors and Actuators B, 3, pp. 305, 1991.
14. O. Surde and F.F. Lange, "Effects of Inclusions on Denstification: I. Micro-structural development in an Al₂O₃ Matrix Containing a High Volume Fraction of ZrO₂ Inclusions", J. Am. Ceram. Soc., 75, pp. 524, 1992.
15. C.L. Fan and M.N. Rahaman, "Factors Controlling the Sintering of Ceramic articulate Composite: I. Conventional Processing", J. Am. Ceram. Soc., 75, pp. 2056, 1992.
16. R.S. Smith, "Effective Dielectric Constant of Heterogeneous Media", J. Appl. Phys., 27, pp. 824, 1956.

저자소개



최우성

1962년 11월 7일생. 1985년 전북대학교 화학공학과 졸업(학사). 1987년 농 대학교 대학원 졸업(석사). 1991년 원광대학교 대학원 화학공학과 졸업(박사). 1991년-93년 포항 POSTECH 근무. 1996년 현재 원광대학교 전자재료공학과 조교수.



홍진용

1955년 2월 23일생. 1982년 2월 23일 한양대 공대 전기공학과 졸업. 1987년 8월 23일 광운대 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1992년 7월-93년 7월 일본 나고야 대학 전기학과 객원연구원. 1989년 3월 현재 광운대 공대 전기공학과 부교수. 본 학회 재무이사.



소병문

1964년 1월 22일생. 1986년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1990년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 8월-1996년 현재 광운대 대학원 전기공학과 박사과정. 1995년 3월 현재 국립 이리농공전문대학 전기과 전임강사.