

NiO가 첨가된 ZnO의 전기적성질
Electrical Properties of NiO added ZnO

전 장 배* 원광대학교 전자재료공학과
김 태 원 원광대학교 전자재료공학과
최 우 성 원광대학교 전자재료공학과

Jang-Bae Jeon* Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.
Tae-Won Kim Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.
U-Sung Choi Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.

Abstract

The electrical conductivity decreases when the content of NiO is used within 1 at% and increases when it's used more than that. Impedance spectrum seems to be one semicircle. The size of semicircle increases when the content of NiO is used within 1 at% and decreases when it's used more than that.

I. 서 론

ZnO는 wurtzite 구조를 가지는 세라믹 반도체로서 비화학양론적 조성비와 가시영역에서의 광투과성과 높은 굴절률등의 다양한 성질을 가지고 있다.¹⁾ 특히, ZnO의 전기적 성질은 varistor와 가스센서 분야에서의 응용성이 뛰어나므로 인하여 오랫동안 연구되어왔다.^{2,3)}

ZnO의 Zn의 이온가보다 고원자가 첨가될 경우, 전하평형을 위하여 전기전도도가 증가되는 반면, 저원자가 첨가될 경우, 전하평형으로 발생한 정공으로 인하여 전기전도도는 감소하게 된다.

특히, 저농도의 CuO 첨가는 ZnO의 전기전도도를 감소시키는 것으로 보고되었다.^{4,5)} 또한, 첨가제의 종류에 따른 ZnO의 전기전도도의 변화에 관하여 많은 연구가 있다.^{6,7)}

따라서 본연구에서는 가스센싱 실험을 하기전에 NiO의 첨가량에 따른 ZnO의 미세구조 변화와 전기적성질을 고찰하였다.

II. 실험방법

ZnO(99.9%, Aldrich)에 NiO(99.99%, Aldrich)를 0.05, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 7mol%를 첨가시킨 분말 20g을 Zirconia Ball과 함께 섞어 에틸알콜에서 24시간동안 습식 불밀링하였다. 불밀링시의 분순물의 영향을 고려하여 순수한 ZnO분말도 동일한 조건에서 불밀링하였다.

건조된 분말을 0.5g씩 칭량하여 직경 10mm의 steel die에서 등전형태로 성형한 뒤, 공기분위기에서 노출되어 3°C/min의 승온속도로 700°C에서 2시간동안 소결하였다. 소결체의 양면을 SiC 연마지(#1000)로서 연마하여 연마된 면에서 X-선 회절도를 관측하여 상분석을 하였다. 또한, 시편들의 파단면에서의 미세구조를 전자주사현미경으로 관찰하였다.

시편의 양면에 In(99.99%, Aldrich)을 전극처리하여 전기전도도를 측정하였다. 상온에서 250°C의 온도구간에 서 시편들의 교류 및 직류 전기저항을 측정하였다. 교류 저항은 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 2단계법으로 전류-전압 특성을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 불밀링한 ZnO와 0.05, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7mol%의 NiO를 첨가시킨 시편의 X-선 회절도의 변화를 보여준다. ZnO와 NiO의 상이외에는 특별한 상이 발견되지 않았다.

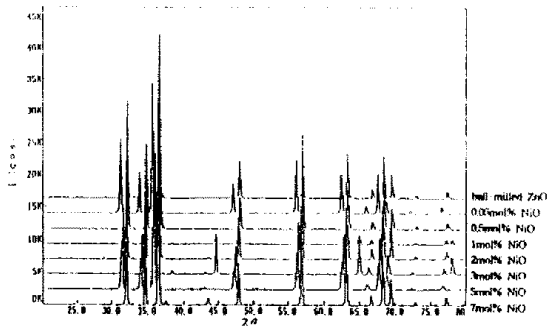
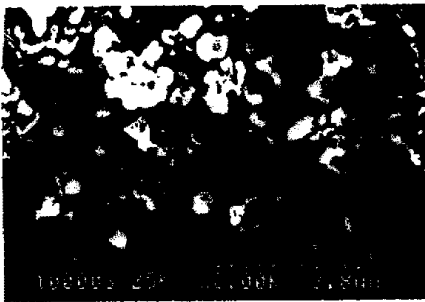


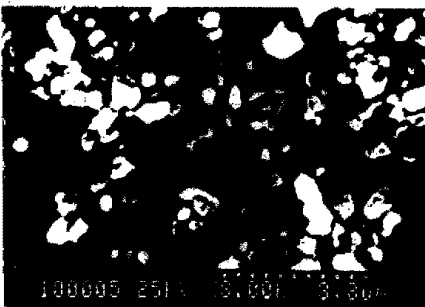
그림 1. NiO가 첨가된 ZnO의 XRD 패턴.



(a)



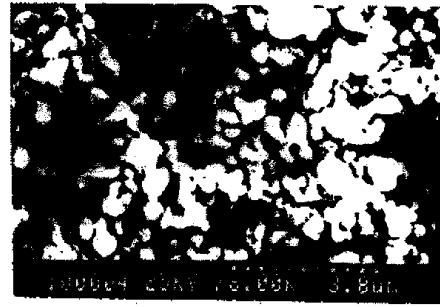
(b)



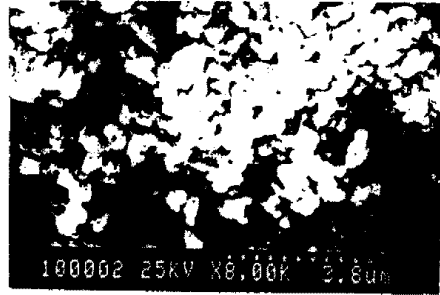
(c)



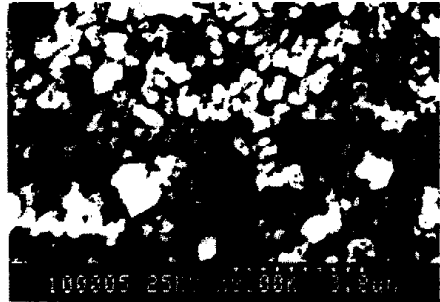
(d)



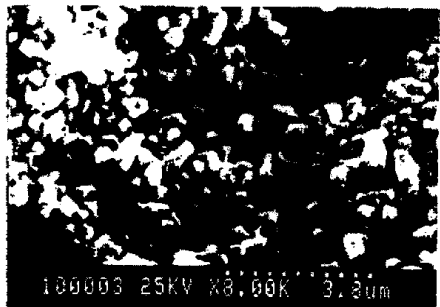
(e)



(f)



(g)



(h)

그림 2. NiO가 첨가된 ZnO의 미세구조.

a)ZnO(ball-milled) b)0.05 c) 0.5
d)1 e)2 f)3 g)5 h)7mol% NiO가
첨가된 ZnO.

그림 1은 볼밀링한 ZnO와 0.05, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7mol%의 NiO를 첨가시킨 시편의 X-선 회절도의 변화를 보여준다. ZnO와 NiO의 상아외에는 특별한 상이 발견되지 않았다.

그림 2는 볼밀링한 ZnO와 0.05-7 mol%의 NiO를 첨가한 ZnO 시편들의 미세구조 사진이다. NiO의 양이 증가에 따른 미세구조는 크게변화가 없음을 알 수 있다.

그림 3은 DC 2-probe법으로 관찰한 전류-전압 특성 곡선이며, ohmic접촉을 보여주고 있다.

그림 4는 NiO의 양에 따른 전기전도도의 변화로서, NiO의 양이 1mol%까지 첨가될때는 전기전도도가 감소함을 보여주고 있는 반면, 1mol%이상이 첨가될때는 전기전도도는 NiO의 양이 증가함에 따라서 증가함을 보여주고 있다.

그림 5는 진동수증가에 따른 AC 전기전도도의 증가를 보여준다. 낮은 주파수에서는 DC와 마찬가지로 NiO의 양이 증가함에 따라서 전기전도도가 증가함을 보여주는 반면, 고주파수로 갈수록 AC 전기전도도의 차이는 점점 줄어들고 있음을 보여준다.

그림 6은 주파수증가에 따른 유전손실값의 변화를 보여주고 있다. 낮은 주파수에서의 NiO의 양이 증가함에 따라서 감소하고 있음을 보여주고 있다. 그러나 주파수가 10⁴hz를 넘게되면 유전손실값의 차이는 거의 없을 것으로 사료된다.

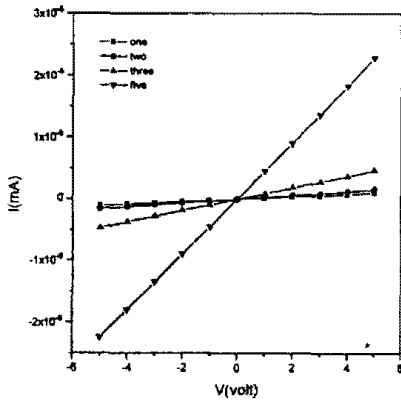


그림 3. NiO가 첨가된 ZnO의 I-V 곡선.

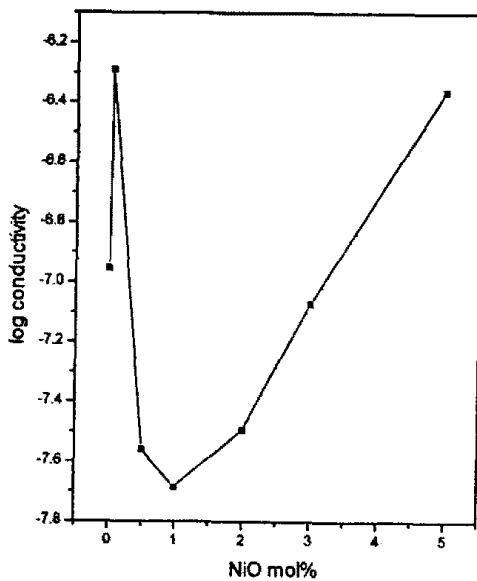


그림 4. NiO의 농도변화에 따른 전기전도도의 변화.

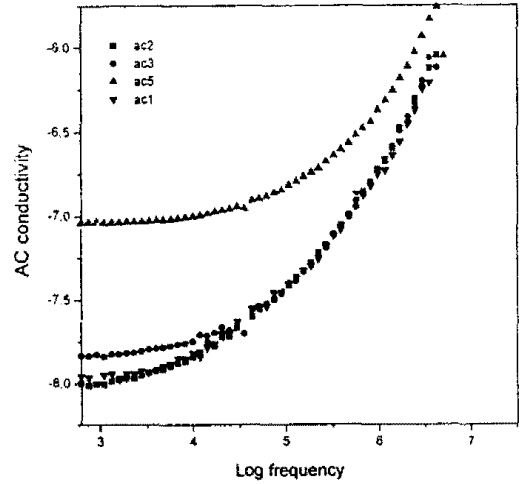


그림 5. 진동수 변화에 따른 교류전기전도도.

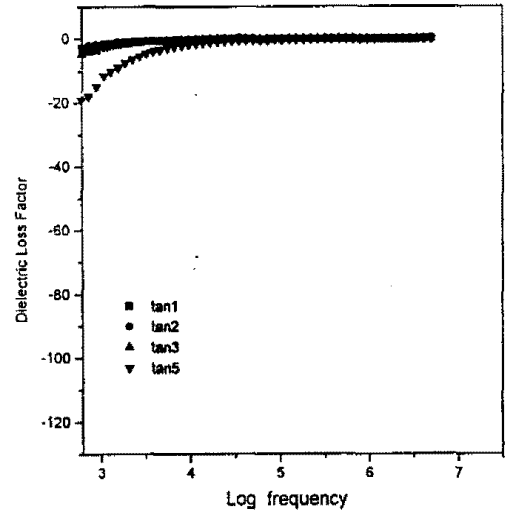


그림 6. 진동수 변화에 따른 유전손실율.

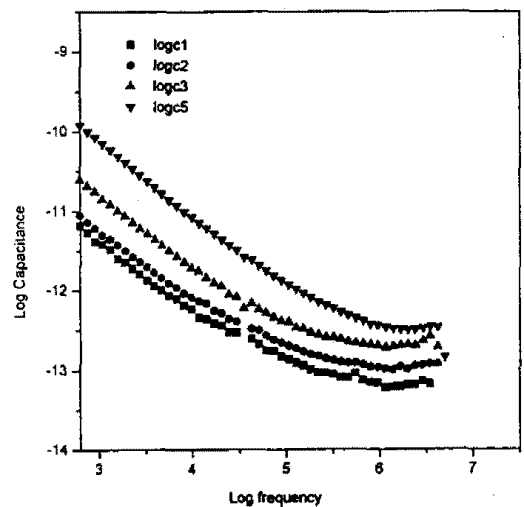


그림 7. 진동수 변화에 따른 캐패시턴트.

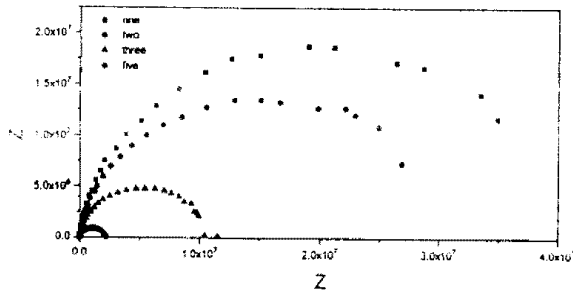


그림 8. 진동수 변화에 따른 임피던스 패턴.

그림 7은 주파수증가에 따른 캐패시턴트값을 보여주고 있다. NiO의 양이 증가함에 따라서 큰 캐패시턴트값을 보여주고 있다. 또한, 캐패시턴트의 변화의 차이가 고주파로 갈수록 점점 작아져 가는 경향은 ac 전기전도도와 유전손실값의 변화와 같은 경향을 보여주고 있다.

그림 8은 1-5 molx의 NiO를 첨가한 ZnO시편들의 Impedance Spectrum의 변화를 보여준다. 한개의 반원으로 이루어져 있는 것으로 사료된다. NiO의 양이 증가함에 따라서 반원들의 전체크기는 감소하고 있음을 보여주고 있다.

참 고 문 헌

1. F.C.M. Van del Pol, "Thin-Film ZnO-Properties and Applications", Ceram. Bull., 9, pp.1959-1965, 1990.
2. T.P Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistor," J. Am. Ceram. Soc., 73, pp.1817-1840, 1990.
3. P.T. Mosely and B.C. Toefield, Solid State Gas Sensor, Adam Higler, Bristol and Philadelphia, p.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.84-86, 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.3363-3368, 1992.
6. T. Ishihara, K. Shiokawa, K. Eguchi and H. Arai, "The Mixed Oxide $Al_2O_3-V_2O_5$ as a semiconductor Gas Sensor for NO and NO_2 ," Sensor and Actuators, 19, pp.259-65(1989).
7. A.R. Raju and C.N.R. Rao, "Gas-Sensing Characteristics of ZnO and Copper-impregnated ZnO," Sensors and Actuators B, 3, pp.305-310 (1991).