

TiO<sub>2</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>의 Impedance Spectroscopy에 대한 연구  
Impedance Spectroscopy Study of TiO<sub>2</sub> added SnO<sub>2</sub>

최 우 성\*           원광대학교 전자재료공학과  
박 춘 배           원광대학교 전자재료공학과

U-Sung Choi\*       Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.  
Choon-Bae Park     Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.

Abstract

A.C. and D.C. characteristic of TiO<sub>2</sub> added SnO<sub>2</sub> are investigated to study the electrical properties. The electrical conductivity increases as TiO<sub>2</sub> content increase. The donor effect of TiO<sub>2</sub> is crucial role for the increase of electrical conductivity. The frequency-dependent ac conductivity increases with the increase of TiO<sub>2</sub> contents at low frequency region. However, at high frequency region, the difference of ac conductivity is very small. Impedance spectrums are consist of the one semicircle. Therefore, the sizes of semicircle decreases with increasing the TiO<sub>2</sub> contents.

I. 서 론

SnO<sub>2</sub>는 n-type 세라믹 반도체로서 ZnO와 함께 환원성 유독가스를 검출하는 가스센서로 잘알려져 있다.<sup>1,2)</sup> 특히, SnO<sub>2</sub>가 가장 광범위하게 사용되고 있는 이유는 검지 가능한 가스가 많고, 감도가 높기 때문이다.<sup>3,4)</sup> 가스감응 특성을 향상시키기 위하여 산화물촉매를 첨가하는 데 산화물 촉매의 첨가는 가스감도의 증가의 효과를 나타낸다.<sup>5)</sup>

또한, 최근에는 가스감응 특성이 뛰어난 산화물에 다른 산화물을 고용량 이상으로 첨가시킨 여러가지 산화물 복합체 센서가 연구되었다.<sup>6,7)</sup>

따라서, 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>의 세라믹 복합체에 있어서 감응의 원인이 되는 전기적 성질에 대한 연구를 수행하였다.

II. 실험방법

SnO<sub>2</sub>(99+x, Aldirich)에 TiO<sub>2</sub>를 0.05, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7mol%를 첨가시킨 분말 20g을 Zirconia Ball과 함께 섞어 에틸알콜에서 24시간동안 습식 불밀링하였다. 불밀링시의 분순물의 영향을 고려하여 순수한 SnO<sub>2</sub>분말도 동일한 조건에서 ball milling 하였다.

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 Ag(Demetron 225534)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 100Hz~40MHz의 주파수 범위에서 교류 저항을 측정 후, High voltage/source measure unit(Keithley model 237)를 사용하여 -5~+5volt 범위에서 2단자법으로 전류-전압 특성을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

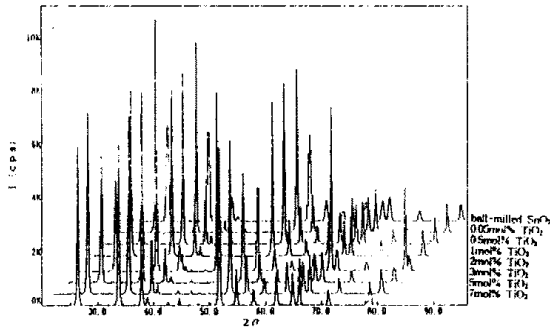
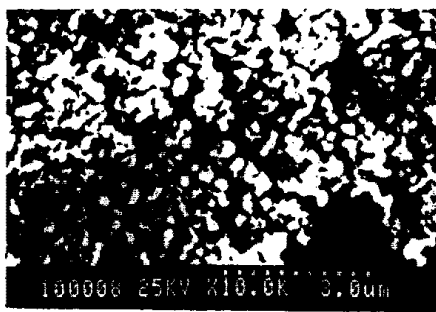
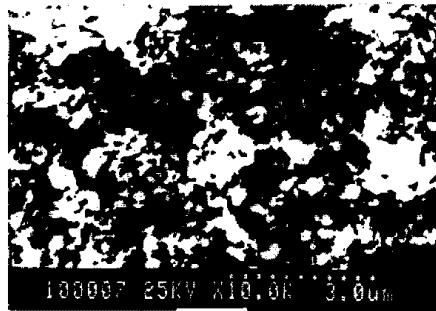


그림 1. TiO<sub>2</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>의 XRD 패턴.



(a)



(b)

그림 2. TiO<sub>2</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>의 미세구조.

a) 1 b) 2mol% TiO<sub>2</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub>.

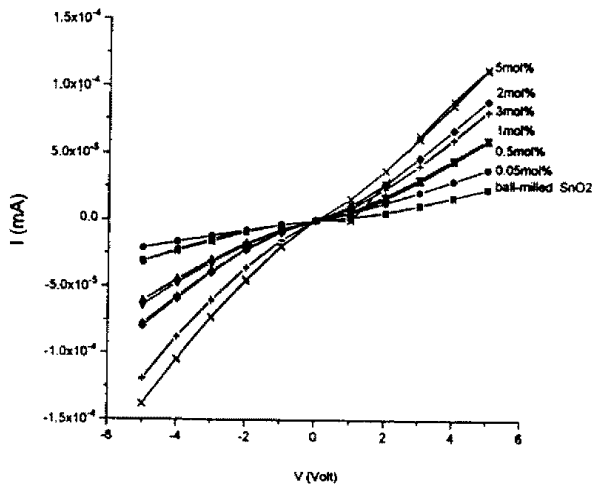


그림 3. TiO<sub>2</sub>가 첨가된 ZnO의 I-V 곡선.

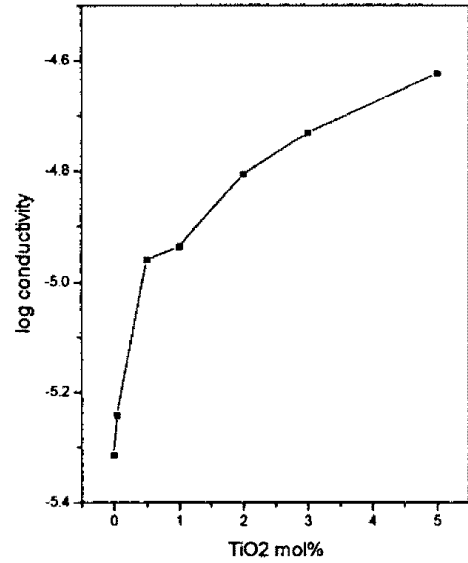


그림 4. TiO<sub>2</sub>의 농도변화에 따른 전기전도도의 변화.

그림 1은 볼밀링한 SnO<sub>2</sub>와 0.05, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 7mol%의 TiO<sub>2</sub>를 첨가시킨 시편의 X-선 회절도의 변화를 보여준다. SnO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 상이외에는 특별한 상이 발견되지 않았다.

그림 2는 1mol%와 2mol%의 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 SnO<sub>2</sub> 시편들의 미세구조 사진이다.

그림 3은 DC 2-probe법으로 관찰한 전류-전압 특성 곡선이다. Ohmic접촉을 보여주지 않음으로써 bias 0V에서 Impedance Analyzer를 이용해서 전극의 효과를 어느 정도는 밝혀냈다.

그림 4는 TiO<sub>2</sub>의 양에 따른 전기전도도의 변화로서, TiO<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라 전기전도도가 증가함을 보여주고 있다. 전기전도도의 증가이유는 TiO<sub>2</sub>의 도너효과에 의한것으로 사료된다.

그림 5는 진동수증가에 따른 AC 전기전도도의 증가를 보여준다. 낮은 주파수에서는 DC와 마찬가지로 TiO<sub>2</sub>의 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 TiO<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라서 감소하고 있음을 보여주고 있다. 그러나 주파수가 10<sup>3</sup>Hz를 넘게되면 유전손실값의 차이는 거의 없을 것으로 사료된다. 그림 7은 주파수 증가에 따른 캐패시턴트값을 보여주고 있다. TiO<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라 증가함을 보여주고 있다.

그림 8은 볼밀링한 SnO<sub>2</sub>, 0.05-7 mol%의 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 SnO<sub>2</sub> 시편들의 Impedance Spectrum의 변화를 보여준다. 최소한 반원이 두개이상으로 보여지고 있음을 확인 할수 있으며, 맨끝의 반원은 전극의 효과를 나타내는 반원으로 사료된다. 전극의 효과를 고려한다고 하더라도 TiO<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라서 반원들의 전체크기는 감소하고 있음을 보여주고 있다.

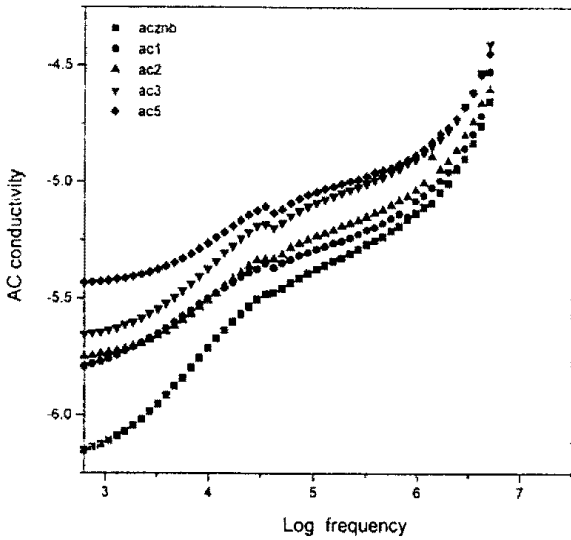


그림 5. 진동수 변화에 따른 교류전기전도도.

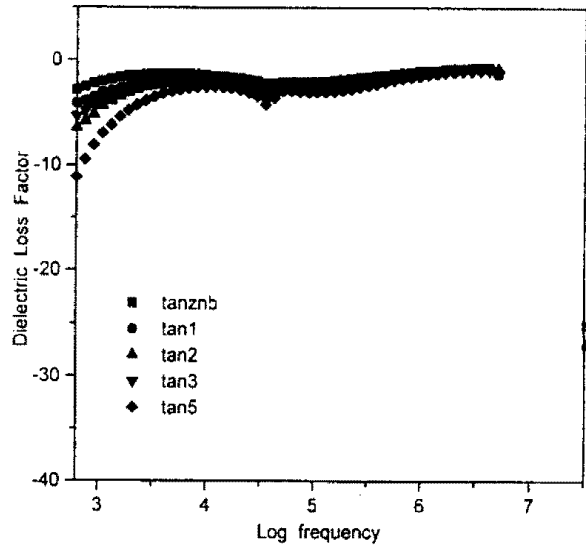


그림 6. 진동수 변화에 따른 유전손실율.

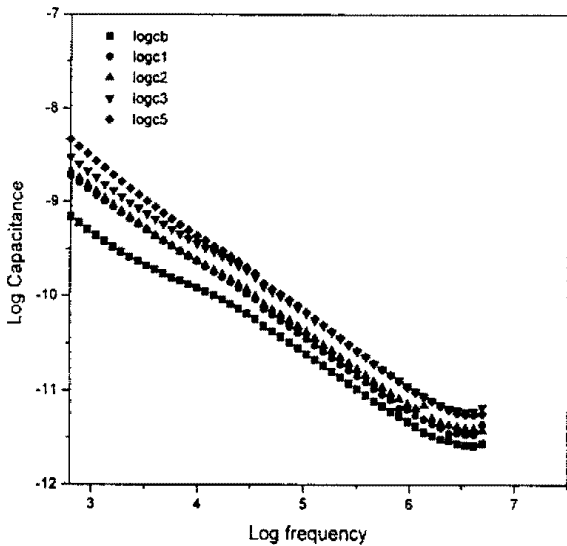


그림 7. 진동수 변화에 따른 캐패시턴트.

참고 문헌

1. B. Bott, T.A. Jones and B. Mann, "The detection and Measurement of Using ZnO Single Crystals," *Sensors and Actuators*, 5, 65-73(1984).
2. N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, "Effects of Additives on Semiconductor Gas Sensors," *Sensors and Actuators*, 4, 283-89(1983).
3. T. Seiyama, "Chemical Sensors-Current State and Future Outlook", in *Chem. Sensor Technol.*, vol. 1, pl. 1, Seiyama ed., Elsevier, New York(1988).
4. W. Gopel, J. Hesse and J.N. Zemel, *Sensor A Comprehensive Survey* vol. 2, p29, VCH, New York (1991)
5. S. J. Gentry and T.A. Jones, "The Role of Catalysis in Solid-State Gas Sensors," *Sensors and Actuators*, 10, 141-163(1985).
6. T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara and Y. Takita, "Mixed Oxide Capacitor of CuO-BaTiO<sub>3</sub> as a New type CO<sub>2</sub> Gas Sensor," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 613-18(1992).
7. T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara and Y. Takita, "Application of a Mixed Oxide Capacitor to the Selective Carbon Dioxide Sensor," *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2881-85(1992).

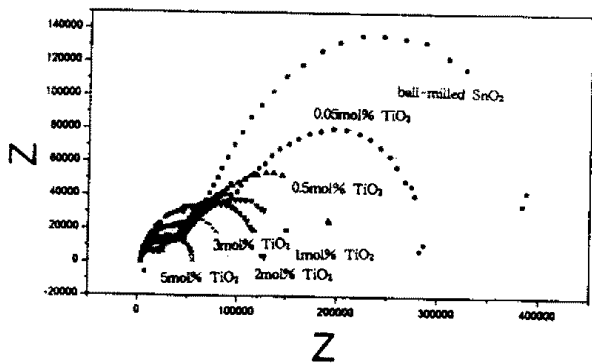


그림 8. 진동수 변화에 따른 임피던스 패턴.