

ZnO가 첨가된 TiO<sub>2</sub>의 전기적성질  
Electrical Properties of TiO<sub>2</sub> added ZnO

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

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

Abstract

Using the AC and DC methods we have studied the electrical properties of ZnO added TiO<sub>2</sub>. The electrical conductivity of ZnO added TiO<sub>2</sub> was nearly unchanged with increasing the content of ZnO. AC conductivity and conductance as a function of frequency showed the similar trends. The impedance, admittance, and modulus spectrums were consistent with the results of DC conductivity.

I. 서    론

TiO<sub>2</sub>는 rutile(tetragonal), anatase(tetragonal), brookite(orthorhombic)의 세가지의 형태로 결정화되는 것으로 알려져 있다. 그중에서도 rutile이 가장 안정한 상을 갖고 있으며, 이형태의 TiO<sub>2</sub>가 수소, 산소, 연소 연료등의 가스센서로 가장 많이 쓰이고 있다.<sup>[1]-[3]</sup>

Anatase는 rutile에 비해서 안정성은 떨어지나 상대적으로 낮은 온도에서(<600-800°C)에서 powder, thin films, ceramics, 합성 및 자연적인 단결정형태에서 안정화 될 수 있다. Berger등에 의해서 TiO<sub>2</sub> 단결정 anatase는 화학적 전승 방법에 의해서 합성되었다.<sup>[4]</sup> Sanjines등은 anatase의 전자구조를 X-ray photoemission spectroscopy를 이용하여 연구하였다.<sup>[5]</sup>

다양한 금속을 oxide-base 반도체 가스센서의 접촉물질로 사용하고 있다. 특히, Pt/TiO<sub>2</sub>접촉은 O<sub>2</sub>나 CO가스농도를 점검하는 데 사용되고 있다. 한편으로 TiO<sub>2</sub>에 다양한 물질을 첨가시키는 복합체에 대한 연구도 활발하게 진행되어 왔다.

따라서, 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>에 ZnO의 첨가에 따른 전기적 성질을 고찰하고자 한다.

II. 실험방법

TiO<sub>2</sub>(99%, Aldirich)에 ZnO를 0.5, 1, 2, 3, 5, 7mol%를 첨가시킨 분말 15g을 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 동전형태로 1차성형한 뒤, 공기분위기에서 노출되어 3°C/min의 승온속도로 800°C에서 3시간동안 소결하였다. 시편들의 파단면에서의 미세구조를 전자주사현미경으로 관찰하였다.

시편의 양면에 Ag(Demetron 225534) 전극처리하여 전기전도도를 측정하였다. 상온에서 250°C의 온도구간에서 시편들의 교류 및 직류 전기저항을 측정하였다. 교류저항은 impedance analyzer(Hewlett-Packard model 4194a)를 사용하여 100Hz~5MHz의 주파수 범위에서 교류저항을 측정 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 ZnO의 첨가량에 따른 SEM사진이다. ZnO의 첨가량이 증가함에도 불구하고 grain의 크기가 거의 변화가 없는 것으로 생각된다.

그림2는 Ag전극처리한 시편의 ZnO의 첨가량에 따른 I-V곡선을 나타내는 것으로 Ohmic접촉을 보여주고 있다. 거의 기울기의 차이가 없는 것으로 보아 저항의 변화가 심하지 않는 것으로 생각된다.

그림 3은 그림2에서 보여준 I-V곡선의 ZnO의 첨가량에 따른 전기전도도의 변화를 나타내는 그림으로 ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 전기전도도는 거의 변하지 않음을 보여준다.

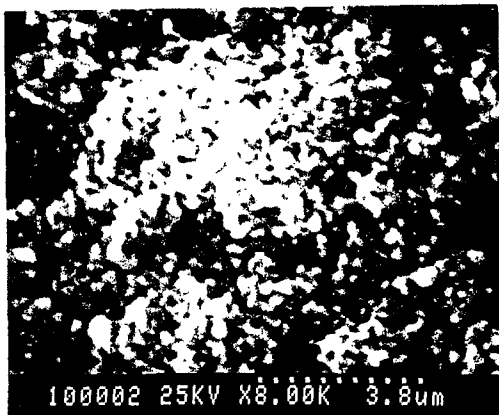
그림 4는 진동수 증가에 따른 AC 전기전도도의 증가를 보여준다. 낮은 주파수 범위에서는 ZnO의 첨가량의 차이에 따라 전기전도도가 큰 변화를 보여준 반면, 고주파 범위로 갈수록 전기전도도의 차이는 줄어들고 있음을 보여준다.

그림 5는 주파수증가에 따른 컨덕턴스값의 변화를 보여주고 있다. AC 전기전도도와 마찬가지로 낮은 주파수 범위에서는 ZnO의 첨가량의 차이에 따라 큰 변화를 보여준 반면, 10<sup>5</sup>Hz를 넘게되면은 컨덕턴스값의 차이는 거의 없는 것으로 사료된다.

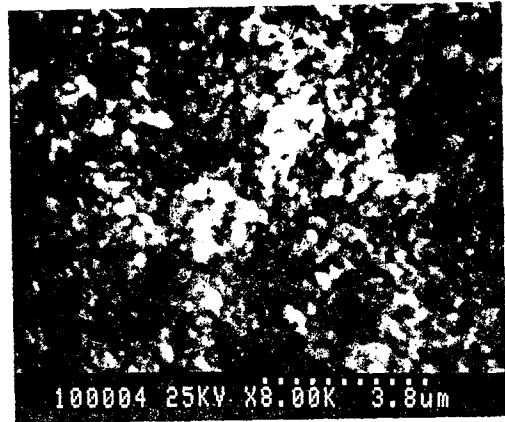
그림 6은 주파수증가에 따른 서셉턴스값을 보여주고 있다. 낮은 주파수에서는 거의 같은 값을 갖는 반면 주파수가 증가함에 따라 어느정도의 차이를 보여주며 증가하고 있음을 알 수 있다.

그림 7은 ZnO의 첨가량에 따른 impedance spectrum의 변화를 보여준다. ZnO의 첨가량에 따라 반원의 크기는 거의 변화가 없음을 보여주고 있다. 이와같은 결과는 DC 전기전도도의 경향과 어느정도 일치함을 보여준다.

그림 8과 9는 각각 ZnO의 첨가량에 따른 admittance 과 modulus spectrum의 변화를 보여준다. ZnO의 첨가량에 따라 보여주는 형태는 DC 전기전도도, impedance spectrum과 같은 경향을 보여주고 있다.



(a)



(b)

그림 1. ZnO가 첨가된 TiO<sub>2</sub>의 미세구조. (a)0.5,(b)7mol% ZnO가 첨가된 TiO<sub>2</sub>.

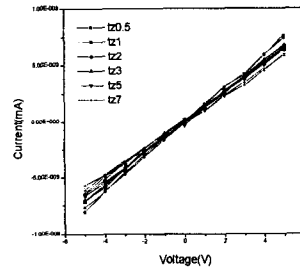


그림 2. ZnO가 첨가된 TiO<sub>2</sub>의 I-V 곡선.

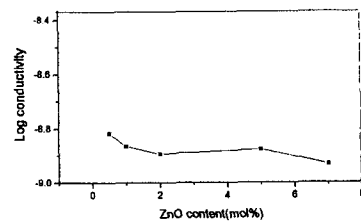


그림 3. ZnO의 농도변화에 따른 전기전도도.

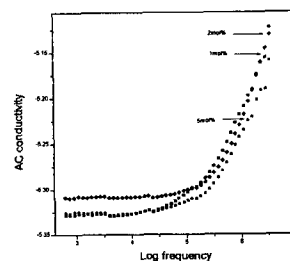


그림 4. 진동수 변화에 따른 교류전기전도도.

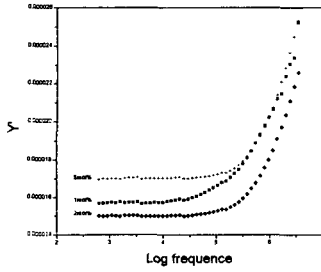


그림 5. 진동수 변화에 따른 콘덕턴스의 변화.

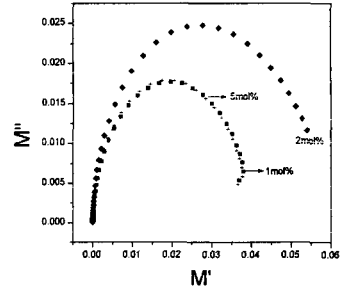


그림 9. 진동수 변화에 따른 모듈러스 페턴.

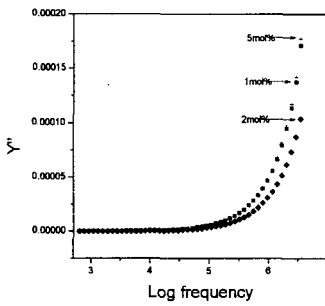


그림 6. 진동수 변화에 따른 써셉턴스의 변화.

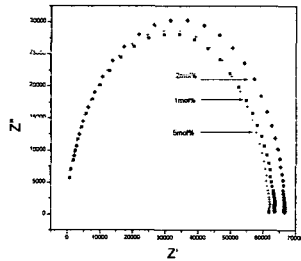


그림 7. 진동수 변화에 따른 임피던스 페턴.

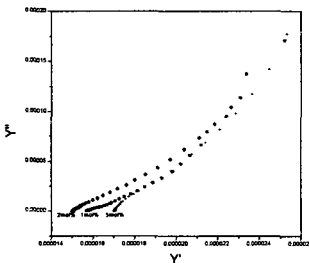


그림 8. 진동수 변화에 따른 어드미턴스 페턴.

## VI. 참고문헌

- [1] K.D. Schreiberbaum, U.K. Kirner, J.F. Geiger and W. Gopel, "Schottky-barrier and conductivity gas sensors based upon Pt/SnO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>, Sensors and Actuators B, 4, pp. 87-94, 1991.
- [2] Yulong Xu, Kui Yao, Xiaohua Zhou and Quanxi Cao, "Platinum-titania oxygen sensors and their sensing mechanism, Sensors and Actuators B, 14, 492-494, 1993.
- [3] T.Y. Tien, H.L. Stagger, E.F. Gibbons and P.J. Zaccanidis, "TiO<sub>2</sub> as an air-to-fuel ratio
- [4] H. Berger, H. Tang, and F. Levy, "Growth and Raman spectroscopic characterization of TiO<sub>2</sub> anatase single crystals, J. Cryst. Growth, 130, pp. 108-112, 1993.
- [5] R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo and F. Levy, "Electronic Structure of TiO<sub>2</sub> anatase oxide, J. Appl. Phys., 75, pp. 2945-2951, 1994.