일산화탄소에 의한 $ZnO-TiO_2$ 세라믹 복합체의 전기적 성질

김 태 원*, 최 우 성, 박 춘 배
원광대학교 전자재료공학과

The electrical characteristics of $ZnO-TiO_2$ composite ceramics by CO gas

Tae-Won Kim*, U-Sung Choi, Choon-Bae Park
Department of Electronic Materials Engineering, Wonkwang University

[Abstract]

We investigated the electrical and CO sensing properties of $ZnO-TiO_2$ composite ceramics. The electrical conductivities and relative dielectric constants of TiO_2 added ZnO increased with increasing TiO_2 content in air. The calculated dielectric constants of 3mol%, 5mol%, and 7mol% TiO_2 added ZnO were 7, 13, and 120, respectively. The mearsured CO sensivities were 1~6.42 in the temperature range from 100℃ to 450℃.

1. 서 론

ZnO는 Wrutzite 구조를 가지는 세라믹 반도체로서 비화학 양론적 조성비와 가시영역에서의 광투과성과 높은 굴절률등의 다양한 성질을 가지고 있다.[1] 특히 ZnO의 전기적 성질은 Varistor, 가스센서 분야에서의 응용성이 뛰어남으로 인하여 오랫동안 연구되어왔다. 반면에 TiO_2는 rutile (tetragonal), anatase(tetragonal), brookite(orthorhombic)의 세가지의 형태로 결정화되는 것으로 알려져있다. 그 중에서도 rutile이 가장 안정한 상을 가지고 있으며, 이형태의 TiO_2가 수소, 산소, 연소 연료등의 가스센서로 가장 많이 쓰이고 있다. Anatase는 rutile에 비해 안정성은 떨어지나 상대적으로 낮은 온도에서 powder, thin films, 자연적인 단결정 형태에서 안정화 될 수 있다.

환원성 가스의 감응 특성을 향상시키기 위한 방법으로는 금속촉매의 첨가, 기계적 이종접촉 방식[2], 박막 제조[3], 그리고 ZnO를 촉매용액에 담그는 Impregnation등의 방법이 제시 되었다.[4] 또한 안정된 접촉계면을 유지할 수있는 방안으로는 복합체 형태가 제시된다. 산화물 복합체의 계면 특성은 가스감응 특성이 있는 것으로 보고되어 관심의 대상이 되고있다.[5] 그리고 ZnO와 함께 복합체를 구성하는 산화물과 혼합비율에 따라서 환원성 가스 감응특성이 변화됨이 보고 되었다.[6] 그러나 산화물 복합체의 조성에 따라 변화될 것으로 예상되는 계면특성에 관한 연구가 선행되어져야 하지만, 조성과 계면특성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 TiO_2의 첨가량에 따른 전기적 성질 및 일산화탄소 감응특성의 온도의존성등을 연구했다.

2. 실 험 방 법

ZnO에 TiO_2를 첨가시켜 zirconia ball, 에탄올과 함께 섞고 24시간동안 습식 ball-milling하였다. 혼합된 slurry를 hot plate위에서 건조시켰고, 건조된 분말을 10mm의 steel die에서 디스크 형태로 성형하였다. 성형된 시편을 공기분위기에서 3℃/min의 승온속도로 800℃에서 3시간 동안 소결하였고, 시편의 양단면에 Ag paste(Demetron, #252944)를 전극처리하였고, 500℃에서 20분 동안 열처리 하여 전극 형성을 시도 하였다. 시편의 양단면을 sic 연마지(#1000)으로 polishing하여 X-선 회절도를 측정하여 상 분석을 하였고, 파단면의 미세구조를 전자주사현미경(SEM)을 이용해서 관찰하였다.

High voltage source/mearsure unit (K237)를 이용하여 -5V~+5V의 전압구간에서, 50℃~450℃의 온도 구간과 각 분위기 상태에 대한 비저항을 측정함으로써, 직류 전기전도도를 구했고, 교류특성은 Impedance gain/phase analyzer(HP4194A)를 사용해서 100Hz~5MHz의 주파수 범위에서 측정하였다. 측정에 사용된 gas는 100% Dry air와 1% CO를 가지고, 두 gas를 혼합하여 1000 ppm CO분위기를 만들었다. Gas의 양은 100cc/min로 일정하게 주입하였고, 30분 동안 gas를 흐르게 한 후 측정을 시도하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 TiO_2 첨가량에 따른 ZnO의 XRD 패턴이다. TiO_2나 ZnO상 이외에 스피넬이나 다른 물질의 상은 관찰되지 않았고, 이는 산화물 계면특성을 연구하는데 별다른 지장이 없을 것이라는 것을 예상할 수 있었다.

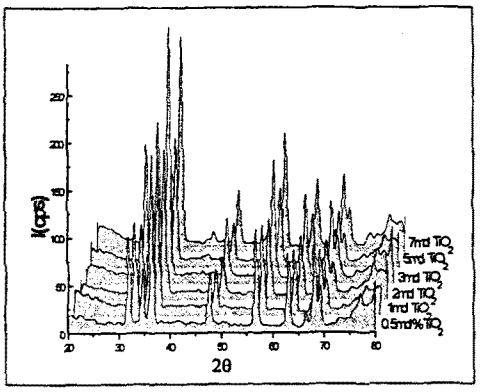

그림 1. TiO_2첨가량에 따른 XRD 패턴.

전자주사현미경(SEM)을 이용하여 시편의 미세구조를 관찰하였으나 TiO_2를 첨가한 ZnO 시편의 입자크기는 거의 변하지 않았다.

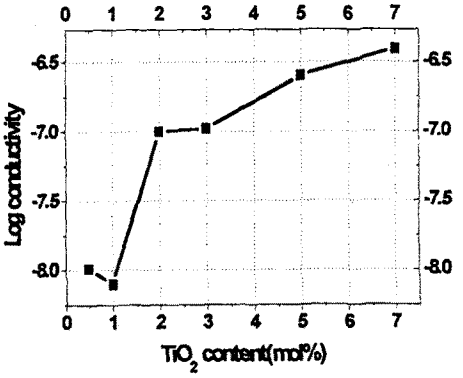

그림 2. TiO_2 첨가량에 따른 전기전도도.

그림 2에서는 공기중에서 측정한 TiO_2 첨가량에 따른 전기전도도를 나타내었다. TiO_2의 첨가량 이 증가할수록 전기전도도는 증가함을 보여주고 있다.

그림 3은 각 시편들에서 측정한 Impedance spectrum이다. TiO_2의 첨가량이 증가할수록 반원의 크기는 감소를 하고, 반원의 정점에서 계산한 상대유전상수 값은 증가했고 이 경향은 전기전도도 경향과 일치한다.

전기전도도 증가의 이유는 입자와 입계의 크기가 거의 변화가 없는 것으로 보아 TiO_2의 전자 donor효과로 생각되어진다.

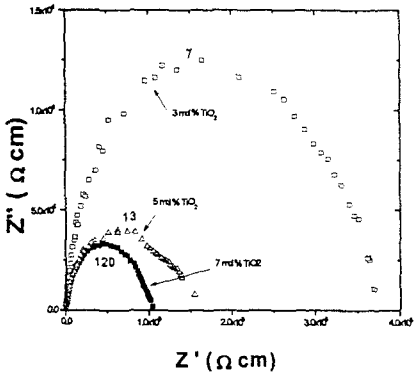

그림 3. TiO_2 첨가량에 따른 Impednace Spectrum.(in air)

그림 4는 분위기에 따른 강온시에 측정한 순수한 ZnO와 5mol% TiO_2를 첨가한 ZnO의 전기전도도 곡선이다.

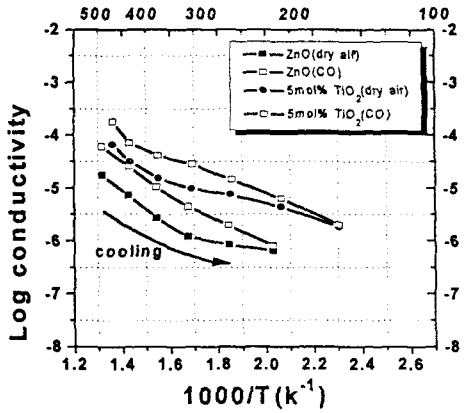

그림 4. 분위기에 따른 전기전도도 곡선의 온도의존성.(강온시)

그림 5는 승온시 dry air 분위기와 1000ppm CO 분위기에서 측정한 전기전도도를 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 강온시의 전기전도도 곡선과는 달리 전기전도도 곡선이 선형적으로 증가하지 못하고 감소하는 구간이 있다.

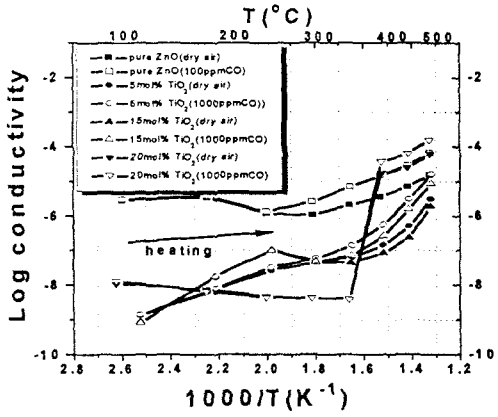

그림 5. 분위기에 따른 전기전도도 곡선의 온도 의존성.(승온시)

전기전도도 감소의 원인은 산소와 Zn 이온의 반응에 의한 전기전도도의 감소라고 생각되어진다. 또한 그림 4, 5에서 볼수 있듯이 1000ppm CO 분위기에서의 전기전도도가 dry air 분위기에서의 전기전도도보다 약간 크다는 것을 알수 있다. CO 분위기에서의 전기전도도가 높은 기본적 요인은 일산화탄소가 유입되면서 시편의 표면에 흡착하고 있는 O^{2-}와 반응하여 전자를 고체에 제공하므로 전자의 농도가 증가하기 때문이다. 그리고 이때 생기는 저항의 변화 차이가 바로 일산화탄소 감도(CO Sensitivity)이고 감도의 정의는 다음과 같다.

$$\text{Sensivivity} = \frac{R_{\text{dry air}}}{R_{co}}$$

그림 6는 온도와 조성에 따라 변하는 일산화탄소 감도를 나타내었다.측정된 순수 ZnO의 일산화탄소 감도는 100℃~480℃의 온도구간에서 1~6.32로 나타났다. 400℃이하에서 TiO_2가 첨가된 ZnO 시편들의 감도는 1~3.9로 측정되어 순수 ZnO의 감도보다 감소했고, 400℃ 이상의 온도에서 15mol% TiO_2 와 20mol% TiO_2가 첨가된 ZnO의 감도는 4.7~6.42로 순수 ZnO의 감도보다 약간 증가

했다. 측정된 최대감도는 20mol% TiO_2가 첨가된 ZnO 시편에서 약 6.42로 나타났고, 이때의 측정온도는 비교적 높은 온도인 435℃이다.

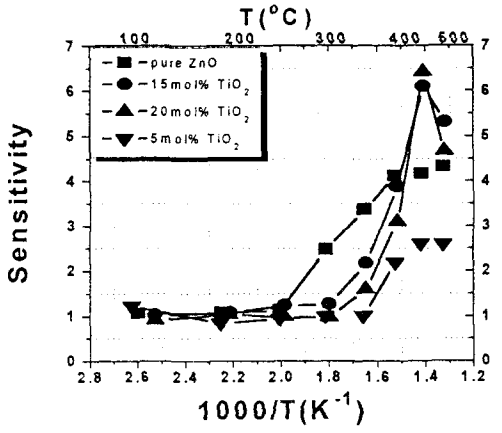

그림 6. TiO_2 첨가량에 따른 일산화탄소 감도 곡선의 온도의존성.

〔참 고 문 헌〕

〔1〕 F. C. H. Van del Pol, "Thin-film ZnO properties and applications", *Ceram. Bull.*, **9**, 1959-1965(1990).

〔2〕 S. T. Jun and G. M. Choi, "CO gas-sensing property of ZnO/CuO hetero-contact ceramics", *Sen. & Act.*, **B17**,175-178(1994).

〔3〕 Y. Ushio, M. Miyayama and H. Yanagida, "Effect of interface states on gas-sensing properties of CuO/ZnO thin film hetero-junction", *Sen. & Act.*, **B17**, 221-226(1994).

〔4〕 A. R. Raju and C. U. Rao ,"Gas sensing characteristics of ZnO and copper-impregnated ZnO",*Sen&Act*, **5**, 75-88 (1984)

〔5〕 T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara and Y. Takita, "Application of a mixed oxide capacitor to the selective carbon dioxide sensor", *J. Eletrochem. Soc.*, **139**, 2881-2885(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", *Sen. & Act.*, **19**, 259-265(1989).