

## ZnO-TiO<sub>2</sub>복합체의 전기적 성질과 일산화탄소 감응특성 CO Gas Response Characteristic and Electrical Properties of ZnO-TiO<sub>2</sub> Composite

김태원\* 원광대학교 전자재료공학과  
최우성 원광대학교 전자재료공학과  
박춘배 원광대학교 전자재료공학과  
정승우 원광대학교 전자재료공학과  
소병문 이리농공전문대학 전기과  
백승철 중경공업전문대학 전기과

Tae-Won Kim Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.  
U-Sung Choi Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.  
Choon-Bae Park Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.  
Seung-Woo Jung Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.  
Byung-Moon Soo Dept. of Electric Iri National College of Agriculture and Technology  
Seung-Chul Beak Dept. of Eletronic Joong-Kyung College of Technology

### Abstract

The electrical properties and the sensing properties of ZnO-TiO<sub>2</sub> composites were investigated by using the complex impedance measurement and voltge-current source and measurement unit. In air, the electrical conductivity of TiO<sub>2</sub> added ZnO increase with increasing the content of TiO<sub>2</sub>, and the relative dielectric constants for 3, 5 and 7mol% TiO<sub>2</sub> added ZnO are 7, 13 and 120, respectively. In 3000ppm CO gas, the relative dielectric constants for 3, 5mol% TiO<sub>2</sub> added ZnO are 25, 28, respectively.

### 1. 서 론

ZnO는 Wurtzite 구조를 가지는 세라믹 반도체로서 비화학양론적 조성비와 가시영역에서의 광투과성과 높은 굴절율등의 다양한 성질을 가지고 있다.<sup>1)</sup> 특히 ZnO의 전기적 성질은 Varistor와 가스센서 분야에서의 응용성이 뛰어나므로 인하여 오랫동안 연구되어 왔다.

1962년도에 Seiyama가 ZnO 박막의 환원성가스 감응결과를 처음으로 보고한 후<sup>2)</sup>, ZnO를 환원성가스(특히 일산화탄소)센서로 사용하기 위한 연구가 지속되었다.

환원성가스 감응특성을 향상시키기 위한 방법으로는 금속촉매의 첨가, 기계적 이중접촉방식<sup>3,4)</sup>, 박막제조<sup>5)</sup>, 그리고 ZnO를 촉매용액속에 담그는 Impregnation<sup>6)</sup>등의

방법이 제시되었다. 또한 안정된 접촉계면을 유지할 수 있는 방안으로는 복합체 형태가 제시된다. 산화물 복합체의 계면특성은 가스감응특성이 있는 것으로 보고되어 관심의 대상이 되는 특성이다<sup>7,8)</sup>. 그러나 ZnO와 함께 복합체를 구성하는 산화물과 혼합비율에 따라서 가스 감응특성이 변화됨이 보고되었으나<sup>8)</sup> 산화물 복합체의 계면 특성으로부터 얻어지는 가스감응특성의 조성의존도를 이해하기 위해서는 산화물 복합체의 조성에 따라 변화될 것으로 예상되는 계면특성에 대한 연구가 선행되어야 하지만, 조성과 계면특성에 관한 연구는 없는 실정이다.

## 2. 실험방법

ZnO(99+%, Aldrich)에 TiO<sub>2</sub>(99.9%, Aldrich)를 0.5, 1, 2, 3, 5, 7 mol%를 첨가시킨 분말 15g을 Zirconia ball과 함께 섞어 에틸알코올에서 24시간동안 습식 ball milling하였다. 불순물의 영향을 고려하여 pure ZnO도 동일한 조건에서 ball milling하였다. 건조된 분말을 0.5g씩 칭량하여 직경 10mm의 steel die에서 디스크 형태로 성형한 뒤, 공기분위기에서 3°C/min의 승온속도로 800°C에서 3시간동안 소결하였다. 소결체의 양면을 sic연마지(#1000)로 polishing 해서 X-선 회절도를 관찰하여 상분석을 하였다. 그리고 시편의 파단면에서의 미세구조를 전자주사현미경(SEM)으로 관찰하였다.

시편의 양면에 Ag(Demetron, #225534)을 전극 처리하였고, 공기분위기에서 상온부터 450°C의 온도범위에 걸쳐 DC 및 AC 전기저항을 측정하였다.

일산화탄소 감응특성은 건조공기에서의 측정이 끝난 후 dry air + 3000ppmCO의 혼합가스분위기에서 DC 및 AC 전기저항을 측정하였다. 측정에 사용된 건조공기와 CO 혼합가스주입량은 100cc/min으로 하였다.

DC저항은 K237(high voltage source /measure unit, Keithley)를 사용하여 공기분위기에서는 -5v~+5v, 혼합가스 분위기에서 -2v~+2v사이의 범위에서 2단자법을 이용해서 전류-전압 특성을 측정하였고, AC 저항은 HP4194A(Impedance/Gain-Phase Analyzer)를 사용해서 공기분위기에서는 100Hz~13MHz, 혼합가스 분위기에서 100Hz~5MHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 0.5~7mol%TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 800°C에서 소결한 ZnO복합체들의 X-선 회

절 패턴이다. ZnO와 TiO<sub>2</sub>의 peak 이외에 다른 물질의 peak나 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 스피넬 peak가 관찰되지 않았다.

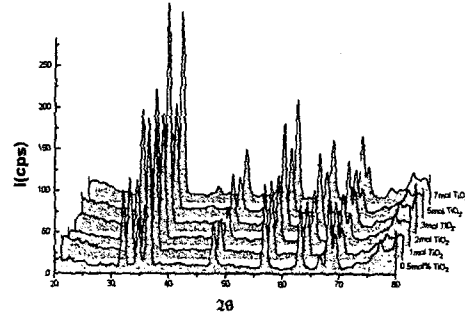


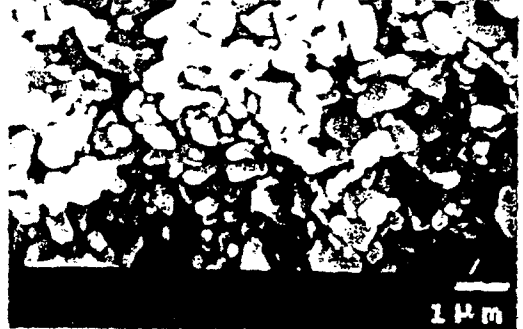
그림 1. TiO<sub>2</sub>가 첨가된 ZnO의 XRD 패턴



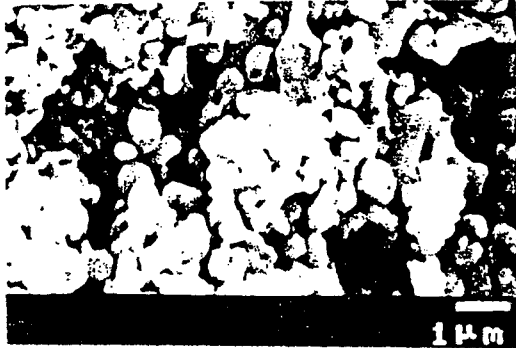
a) 1mol% TiO<sub>2</sub> added ZnO



b) 3mol% TiO<sub>2</sub> added ZnO



c) 5mol% TiO<sub>2</sub> added ZnO



d) 7mol% TiO<sub>2</sub> added ZnO

그림 2. TiO<sub>2</sub>가 첨가된 ZnO의 SEM 사진

그림 2는 TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 ZnO의 SEM 사진이다. TiO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 grain size가 거의 변하지 않았음을 알 수 있다. 본 연구에서 첨가한 미소량의 TiO<sub>2</sub>는 ZnO입자의 입성장에 도움을 주지 못하고, 이로 인해 미소량의 TiO<sub>2</sub>는 일산화탄소 가스감응에 별다른 영향을 미치지 못할것이라는 점을 예상할 수 있다.

Ag전극처리한 시편은 선형적인 변화를 보여주는 I-V곡선으로 ohmic접촉을 형성함을 보여주었다.

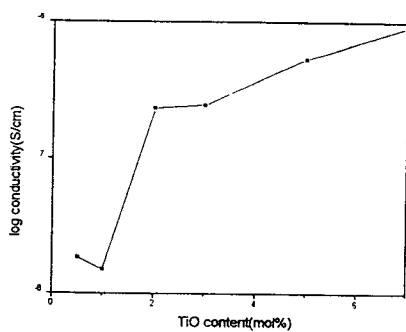


그림 3. 50°C에서 TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 ZnO의 DC 전기전도도

그림 3은 공기분위에서 TiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라서 전기전도도가 증가함을 나타낸다.

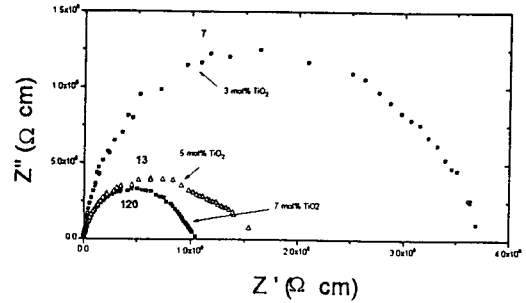


그림 4. 공기분위에서의 TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 ZnO의 임피던스 스펙트럼 (at 50°C)

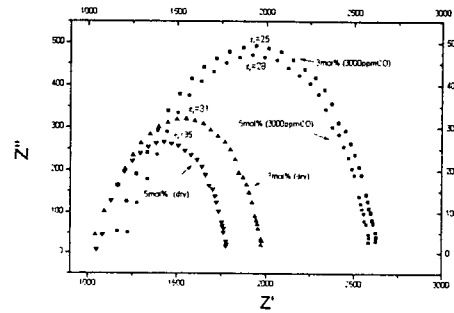


그림 5. 건조공기와 3000ppm CO 분위기에서의 TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 ZnO의 임피던스 스펙트럼.(at 215°C)

그림 4는 공기분위에서의 임피던스 패턴이다. 반원의 정점에서 계산된 유효유전율은 TiO<sub>2</sub>가 3, 5, 7mol%첨가됨에 따라 각각 7, 13, 120이고 반원의 크기가 TiO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여줌으로서 DC전기전도도의 결과와 일치한다. 특히 ZnO 입자의 유전율이 ~9임을 고려할 때 3mol% TiO<sub>2</sub>가 첨가된 ZnO의 반원은 ZnO입자를 나타내는 것으로 생각된다. 그리고 SEM 사진을 통한 미세구조 관찰에서 입자와 입계의 변화가 없는 것을 고려할 때 전기전도도의 증가는 TiO<sub>2</sub>의 전자 donor효과로 생각된다.

그림 5는 각각 건조분위기와 3000ppm CO가스분위기에서의 임피던스 스펙트럼을 나타냈다. 3, 5mol%의 유효유전율은 각각

건조분위기에서는 31, 35, 3000ppm CO가 스분위기에서는 25, 28 이다. 그리고 3000ppm CO분위기에서는 반원의 크기가 증가함을 볼 수 있다.

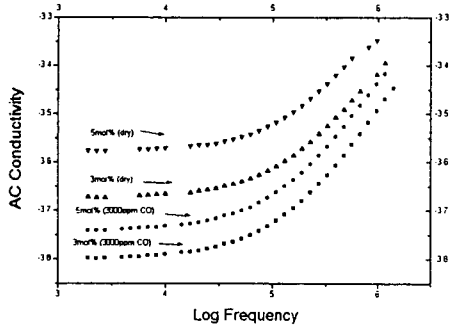


그림 6. 주파수 변화에 따른 AC 전기전도도

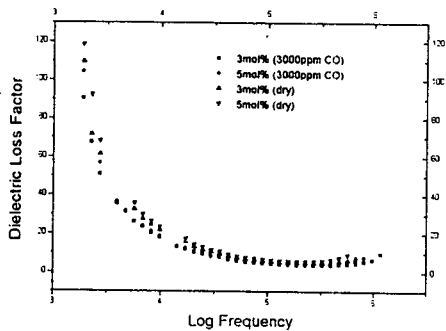


그림 7. 주파수 변화에 따른 유전 손실율

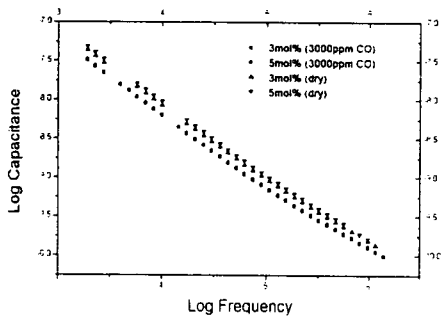


그림 8. 주파수 변화에 따른 캐패시턴스

그림 6에서는 AC Conductivity를 나타냈는데 고주파영역으로 갈수록 큰 차이의 변화가 있고 3000ppm CO분위기일때의 AC Conductivity가 더 증가했다. 그리고 저주파영역에서는 유전손실율의 차이가 크나 고주파로 갈수록 유전손실율값은 거의 변화가 없다는 것을 그림 7에 나타냈다.

그림 8은 주파수에 따라 캐패시턴스값이 일정하게 감소함을 보여주고 있다.

## Reference

- 1) F. C. H. Vandel Pol, "Thin-film ZnO-properties and Applications," *Ceram. Bull.*, **9**, 1959-1965 (1990)
- 2) T. Seyama, A. Kato, K. Fujishi and M. nagatari, "A new defector for gaseous components using semi-conductive thin films," *Anas. Chem.*, **34**, 1502-3 (1962)
- 3) S. T. Jun and G. M. Choi, "CO gas-sensing property of ZnO/CuO contact ceramics," *Sens&Act*, B **17**, 175-78 (1994)
- 4) S. T. Jun and G. M. Choi, "CO gas sensing property of ZnO/CuO hetero-contact ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**, 565-571 (1992)
- 5) Y. Ushio, M. Miyayama and H. Yanagida, "Effect of interfere states on gas-sensing properties of a CuO/ZnO thin film hetero-junction," *Sens.&Act* B, **17**, 221-26 (1994)
- 6) A. R. Raju and C. U. R. Rao, "Gas-sensing characteristics of ZnO and copper-impregnated ZnO," *Sens&Act*, **5**, 75-88 (1984)
- 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)
- 8) 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  $NO_2$ ," *Sens&Act*, **19**, 259-265 (1989)