

Be을 첨가한 CuAlO₂ 세라믹의 전기적 특성

유영배, 박민석, 문병기, 손세모, 정수태

부경대학교 전자공학과, 부경대학교 물리학과, 부경대학교 인쇄공학과

Electrical properties of CuAlO₂ ceramics doped with Be

Young-Bae Yoo, Min-Seok Park, Byung-Kee Moon, Se-Mo Son, Su-Tae Chung
PuKyong National Uni.

Abstract

CuAlO₂ was used as P-type transparent conducting oxide. CuAlO₂ ceramics was obtained from heating a stoichiometric mixture of Cu₂O and Al₂O₃ at 1200°C for 6h. CuAlO₂ ceramics were doped by the rate of 0, 5, 7 and 10% of the BeSO₄·4H₂O. Sintered ceramics were investigated by X-ray diffraction (XRD) and electrical measurements. The room temperature conductivity of the ceramics, which were doped with BeSO₄·4H₂O 5wt% was of the order of $3.19 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, and the density was 4.98g/cm³. Therefor the conductivity and density in BeSO₄·4H₂O 5wt% were better than other cases. Additionally, Seebeck coefficient measurements revealed that these ceramics were p-type semiconductors and the ceramic conductivity increased with the growth temperature.

Key Words : CuAlO₂, P-type TCO, DC sputter

1. 서 론

TCO(Transparent Conducting Oxides)는 평판 디스플레이의 투명전극, 태양전지의 window layer 등과 같은 여러 응용분야에 다양하게 쓰이고 있다 [1]. 현재 가장 널리 사용되고 있는 TCO는 ZnO_{1-x}, In_{1-x}Sn_xO₃, SnO₂등으로 모두 n-type 반도체이다. 그러나 최근 Kawazoe에 의해 CuAlO₂와 CuSrO₂같은 p-type TCO가 보고 되면서 이에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다[2]. P-type TCO의 개발은 Diode, Tr, LED와 같은 산화물 p-n접합을 가능하게 하는 중요한 기술중의 하나이다.

CuAlO₂의 Delafossite 구조는 AlO₂의 판면체로 된 Al-O₆구조에 끝부분으로 비스듬히 Cu가 연결되어 있는 형태로 이루어져 있다. 각각의 Cu원자는 두개의 O원자와 c-축으로 연결되어 있으며, 이 O-Cu-O의 Dumbbell구조에서의 O가 AlO₂ layer와 Cu layer를 연결하고 있는 구조를 이루고 있다[3].

P-type TCO 인 CuAlO₂는 화학기상 증착법(CVD)과 펄스레이저증착법(PLD), 졸-겔법, DC 스퍼터 등에 의해 박막을 제조하였다[4-9]. 그 중에서 DC 스퍼터 방법은 박막 증착시 기판온도가 낮은 상태에서 비교적 증착이 용이하여 넓은 면적의 다양한 기판에 증착이 가능하다. 이는 향후 산화물 p-n접합을 이용한 소자개발에도 유용할 것으로 기대된다.

본 실험에서는 CuAlO₂ 세라믹 제조에 있어 소량의 Be을 첨가하여 세라믹의 도전특성이 향상됨을 알 수 있었다.

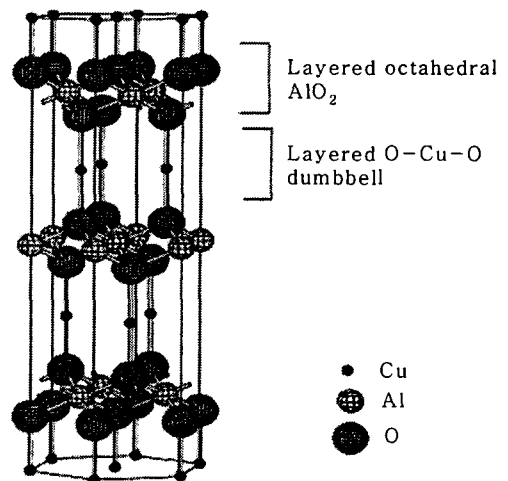


그림 1. Delafossite CuAlO₂ 결정구조

2. 실험

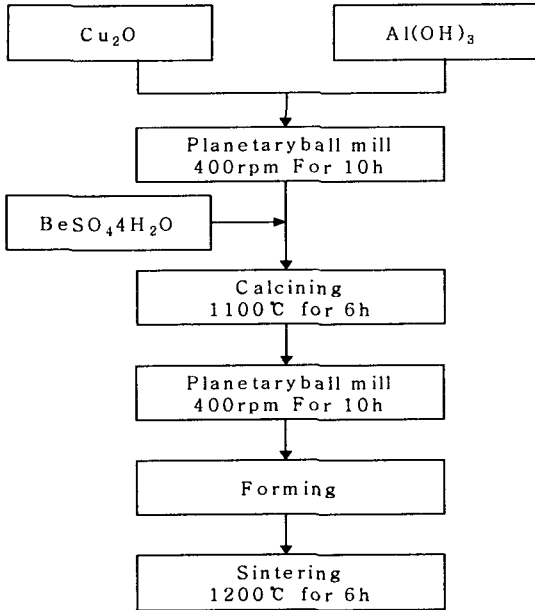


그림 2. CuAlO₂ 세라믹 제조과정

Al(OH)₃(High Purity Chemical, 99.9%) 600°C, 4 시간 열처리 하여 얻은 Y-Al₂O₃과 Cu₂O(Aldrich, 97%), CuO(Aldrich, 99%)를 Al:Cu의 비율이 1:1로 하여 각각 위성 볼 밀로 10시간 1차 분쇄하였다. 그리고 1100°C 6시간 동안 하소를 한 다음 위성 볼 밀로 10시간 동안 2차 분쇄과정을 거쳤다. 분쇄시 장비 보호 및 용기내부의 과도한 온도 상승 방지를 위해 50분 분쇄 후 10분씩 쉬었다. 분쇄한 분말을 세라믹 제작을 위해 4wt%의 결합제(PVA)를 첨가하여 과립상으로 만들고 1500kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 이 성형체를 1200°C의 온도에서 6시간 동안 소결하였다. 이 실험 과정을 그림 2에 나타내었다. 각각의 세라믹의 XRD 분석결과 CuAlO₂의 결정상을 확인 할 수 있었으며, 아래의 표와 같이 Cu₂O를 사용한 세라믹인 경우 도전성이 높은 것으로 나타났다.

표 1. Cu source에 따른 도전도

Cu source	도전도 (S cm ⁻¹)
CuO	0.07 × 10 ⁻³
Cu ₂ O	2.17 × 10 ⁻³

이후 실험에서는 CuAlO₂ 세라믹을 얻기 위해 Cu₂O를 사용하였다. 본 실험의 조성은 아래의 식 CuAlO₂ + xwt% BeSO₄·4H₂O에 따라 준비하였다. Be의 첨가량은 BeSO₄·4H₂O(Fisher Scientific Company, Purified Grade)를 0, 5, 7, 10wt% 첨가하여 실험 과정을 가졌다.

각각의 세라믹의 결정상태의 변화를 관찰하기 위해 XRD(X'Pert MPD, Phillips)를 사용하고 전기적 특성을 알기 위해 도전도 σ , 활성화 에너지 E_a, Seebeck coefficient를 구하였다. 그리고 SEM(2-2700, HITACHI)을 통해 세라믹의 표면미세구조를 관찰하였고 배율을 1000배로 하였으며, 표면을 고르게 연마한 후 소결 온도보다 30°C 낮은 온도에서 열적으로 애칭하여 시료를 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

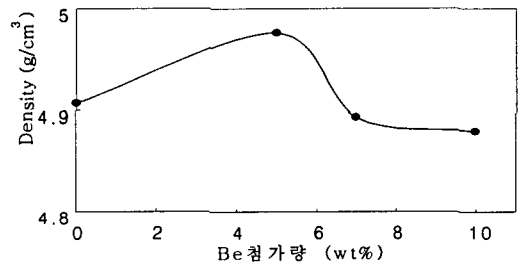


그림 3. Be첨가량에 따른 밀도

그림 3은 CuAlO₂ 세라믹과 Be을 첨가한 세라믹의 밀도를 보여준다. CuAlO₂의 이론적 밀도는 5.06g/cm³이다. 본 실험에서는 이론 밀도에 비해 CuAlO₂ 세라믹의 밀도는 97%, Be을 5, 7, 10wt%를 첨가한 세라믹의 밀도는 각각 98%, 97% 96%를 나타내었다.

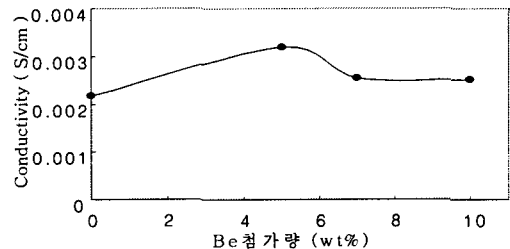


그림 4. Be첨가량에 따른 도전도

그림 4는 CuAlO₂ 세라믹과 Be을 첨가한 세라믹의 도전도를 보여준다. CuAlO₂ 세라믹의 도전도는

$2.17 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이며, Be을 5, 7, 10wt%를 첨가한 세라믹의 도전도는 각각 3.19×10^{-3} , 2.54×10^{-3} , $2.51 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 로 Be을 첨가한 세라믹의 도전특성이 향상됨을 알 수 있었고, Be 5wt% 첨가했을 때 도전도가 $\sigma = 3.19 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 로 가장 좋음을 알 수 있었다. 이 실험에서는 Be 5wt% 첨가한 경우와 Be를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 실험을 하였다. Be 첨가에 따른 밀도와 도전도는 표 2에 나타나 있다.

표 2. Be 첨가에 따른 밀도와 도전도

BeSO ₄ H ₂ O	밀 도(g/cm ³)	도전도(S cm ⁻¹)
0 wt%	4.91	2.17×10^{-3}
5 wt%	4.98	3.19×10^{-3}
7 wt%	4.89	2.54×10^{-3}
10 wt%	4.88	2.51×10^{-3}

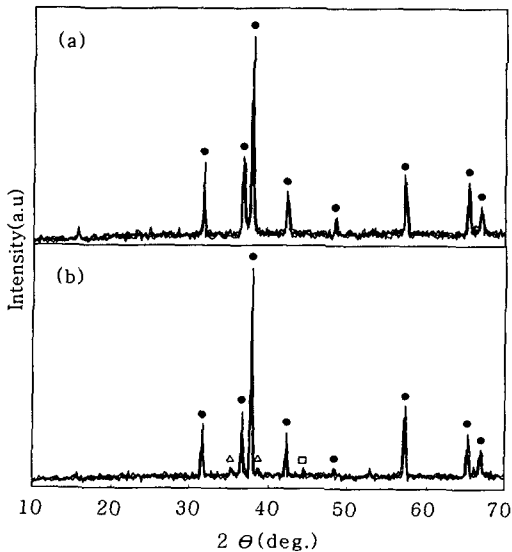


그림 5. 세라믹의 X선 회절 패턴 : (a) Be-0wt%, (b) Be-7wt% (● : CuAlO₂, △ : Al₂BeO₄, □ : Al_{19.7}Be_{5.9}Cu_{74.4})

그림 5는 CuAlO₂ 세라믹(a)와 Be 5wt%를 첨가한 CuAlO₂ 세라믹(b)의 XRD 회절을 나타낸 것이다. (a)의 경우 CuAlO₂ ●의 XRD 피크만 나타났으며, (b)의 경우 Al₂BeO₄ (JCPDS 02-1226) △, Al_{19.7}Be_{5.9}Cu_{74.4} (JCPDS 12-0073) □의 XRD 피크가 형성되었음을 관찰할 수 있었다

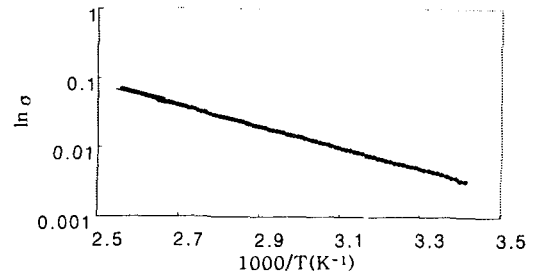


그림 6. 세라믹의 온도에 대한 전기도전도

그림 6은 Be 5wt% 첨가한 CuAlO₂의 세라믹을 20℃에서 120℃까지 도전도(ln σ) 대 온도(1000/T)의 그래프로 나타내었다. 그리고 이 그래프의 기울기로부터 활성화 에너지(E_a)를 구할 수 있었다. 활성화 에너지(E_a)는 acceptor level에서 valence band로 캐리어가 이동하는데 필요한 최소 에너지로 Be 5wt% 첨가한 CuAlO₂의 활성화에너지 E_a의 값은 0.304eV였다.

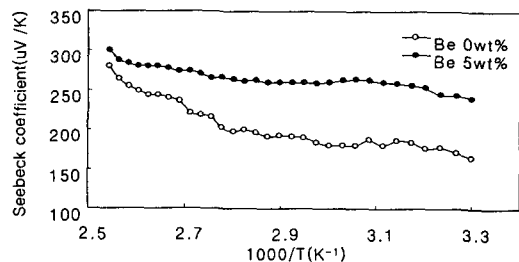


그림 7. 세라믹의 온도에 대한 Seebeck coefficient의 변화

그림 7은 30℃에서 120℃까지 CuAlO₂ 세라믹과 Be 5wt% 첨가한 CuAlO₂ 세라믹의 Seebeck coefficient 값의 변화를 나타낸 그래프이다. 온도에 따라 CuAlO₂의 경우 +164μVK⁻¹에서 +274μVK⁻¹까지 증가하였으며, Be 5wt% 첨가한 CuAlO₂의 경우 +240μVK⁻¹에서 +300μVK⁻¹까지 증가하였다.

그림 8은 Be을 첨가하지 않은 CuAlO₂ 세라믹과 Be 5wt% 첨가한 CuAlO₂ 세라믹의 표면 미세 구조를 보여주고 있다. Be 5wt% 첨가한 CuAlO₂ 세라믹의 경우, Be을 첨가하지 않은 세라믹보다 grain size가 작아 졌음을 알 수 있었다.

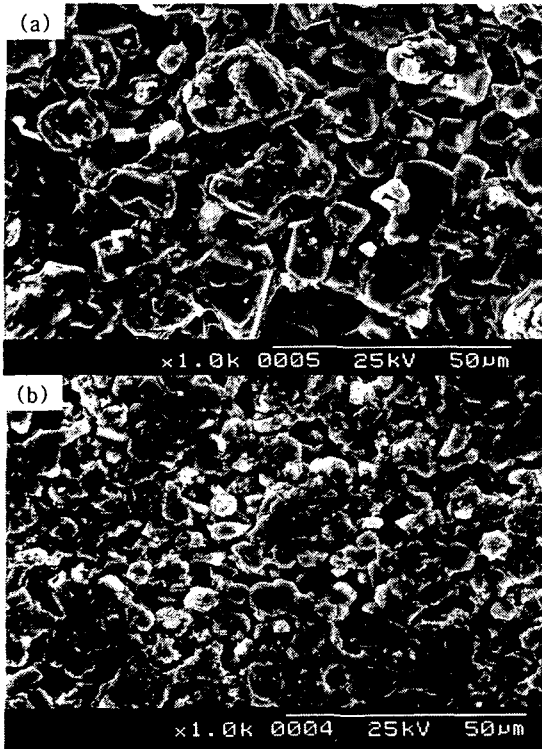


그림 8. CuAlO₂ 세라믹의 SEM photograph :
(a) Be-0wt%, (b) Be-5wt%

4. 결 론

CuAlO₂의 세라믹에 Be을 첨가하여 도전특성을 측정 한 결과 CuAlO₂ 세라믹의 도전도는 $2.17 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이며, Be을 5, 7, 10wt%를 첨가한 세라믹의 도전도는 각각 3.19×10^{-3} , 2.54×10^{-3} , $2.51 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 로 Be을 첨가한 세라믹의 도전특성이 증가함을 확인하였고, Be 5wt% 첨가 했을 때 도전도가 $3.19 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 로 가장 좋음을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] H. Cachet, A. Gamard, G. Campet, B. Jousseume, T. Toupance, Thin Solid Films 388 (2001) 41-49.
- [2] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature 389 (1997) 939.

- [3] H. Katayama-Yoshida, T. Koyanagi, H. Funashima, H. Harima, A. Yanase, Solid State Communication 162 (2003) 135-139.
- [4] A. N. Banerjee, S. Kundoo, K. K. Chattopadhyay, Thin Solid Films 440 (2003) 5-10.
- [5] P. K. Jena, E. A. Brocchi, M. S. Motta, Materials Science and Engineering A313 (2001) 180-186.
- [6] A. N. Banerjee, R. Maity, K. K. Chattopadhyay, Materials Letters 58 (2004) 10-13.
- [7] N. Tsuboi, Y. Takahashi, S. Kobayashi, H. Shimizu, K. Kato, F. Kaneko, J. Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1671-1674.
- [8] K. Tonooka, K. Shimokawa, O. Nishimura, Thin Solid Films 411 (2002) 129-133.
- [9] Hao Gong, Yue Wang, Yi Luo, Applied Physics Letters 76 (2000) 3959-3961.