

Cr을 첨가한 ZnO의 결함과 입계 특성

Defects and Grain Boundary Properties of Cr-doped ZnO

홍연우^{1,a}, 신호순¹, 여동훈¹, 김종희¹, 김진호²

(Youn-Woo Hong^{1,a}, Hyo-Soon Shin¹, Dong-Hun Yeo¹, Jong-Hee Kim¹, and Jin-Ho Kim²)

Abstract

In this study, we investigated the effects of Cr dopant (1.0 at% Cr₂O₃ sintered at 1000°C for 1 h in air) on the bulk trap (i.e. defect) and interface state levels of ZnO using dielectric functions (Z^* , M^* , Y^* , ϵ^* , and $\tan\delta$), admittance spectroscopy (AS), and impedance-modulus spectroscopy (IS & MS). For the identification of the bulk trap levels, we examine the zero-biased admittance spectroscopy and dielectric functions as a function of frequency and temperature. Impedance and electric modulus spectroscopy is a powerful technique to characterize grain boundaries of electronic ceramic materials as well. As a result, three kinds of bulk defect trap levels were found below the conduction band edge of ZnO in 1.0 at% Cr-doped ZnO (Cr-ZnO) as 0.11 eV, 0.21 eV, and 0.31 eV. The overlapped defect levels (Zn_i^{\bullet} and V_o^{\bullet}) in admittance spectra were successfully separated by the combination of dielectric function such as M^* , ϵ^* , and $\tan\delta$. In Cr-ZnO, the interfacial state level was about 1.17 eV by IS and MS. Also we measured the resistance (R_{gb}) and capacitance (C_{gb}) of grain boundaries with temperature using impedance-modulus spectroscopy. It has discussed about the stability and homogeneity of grain boundaries using distribution parameter (α) simulated with the Z'' -logf plots with temperature.

Key Words : ZnO, Cr₂O₃, Defect, Grain boundary, Dielectric functions

1. 서론

일반적인 ZnO의 화학식은 Zn_{1-x}O(0 ≤ x ≤ 0.07, wurtzite 구조)로 표기되며 주 결함이 침입형 Zn_i로서 Zn 과잉의 비화학 양론성을 갖는 n-type 반도체이며, z축으로 열린 구조를 가짐에 따라 고유 결함의 생성과 이로 인한 확산 기구에도 영향을 미치며, 각종 첨가제에 따라 다양한 결함 준위를 형성하여 재료의 전기적 특성에 큰 변화를 야기한다[1,2]. 또한 ZnO의 결함은 50~60%가 이온성이며 나머지는 공유 결함성이다[1].

ZnO의 광학적 에너지 밴드 갭(band gap)은 3.3 eV이며, 열역학적으로 생성된 고유 결함들은 밴드

갭 내에서 도너(donor)와 억셉터(acceptor)준위를 형성한다. ZnO의 결함화학과 관련하여 문헌상 보고된 모델들은 (1) Kroger's model[3], (2) Hagemark's model[4], (3) Sukker and Tuller's model[5] 그리고 최근 이들을 일부 수정한 (4) Han, Mantas and Senos' model[6]이 있다. 이들 모델에서 결함 준위에서 다소 차이를 보이는 것은 V_o^{\bullet} 로서 0.50 eV (Sukker and Tuller's model)와 0.32 eV (Han *et al.*'s model)이다.

ZnO는 최근 흥미로운 물성들이 재발견됨에 따라 새로운 응용으로의 진로가 계속 모색되고 있다[2,7]. ZnO의 벌크 및 박막에 대한 질적 개선과 전기 전도도 조절에 많은 연구들이 진행되고 있는데 이는 대부분 단파장 광 출력 소자나 투명 전자 소자로 활용하는데 관심을 갖기 때문이다[2]. 또한 반도체 스핀 조작 및 그 연구를 담당하는 spintronics 분야에서는 캐리어-매개형 강자성(carrier-mediated ferromagnetism)이 상온에서도 가능하다는 사실 즉, p-type ZnO를 제조할 수 있음이 예견되었고,

1. 한국세라믹기술원 IT융합팀
(서울시 금천구 가산동 233-5)
2. 경북대학교 신소재공학부
a. Corresponding Author : hyw-kea@kicet.re.kr
접수일자 : 2009. 9. 21
1차 심사 : 2009. 10. 16
심사완료 : 2009. 10. 22

실제 Co, Cr 또는 Mn+Sn을 첨가하여 p-type ZnO를 제조하였으며, 약 250 K까지 큐리(Curie)온도를 높일 수 있음이 확인되었다[2]. 다양한 연구진에 의해 Cr을 첨가한 ZnO의 자성연구가 진행되고 있으며, ZnO:Cr의 강자성은 스핀 글라스 상태(spin glass state)보다 안정하여 Co-ZnO보다 더 에너지적으로 유용함을 보였다[8]. 최근 Cr을 첨가한 ZnO 박막은 산소 분위기에 노출되었을 때 그 안정성이 향상됨을 보고하고 있다[9]. 그러나 ZnO에 Cr을 첨가한 계에 대한 전기적 특성 즉, 결합과 입계 특성에 대한 보고는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 실험에서는 ZnO에 Cr을 1 at% 첨가에 따라 발현되는 결합과 그 입계 특성에 대하여 admittance spectroscopy와 각종 유전함수(dielectric functions) 및 impedance-modulus spectroscopy(IS & MS)를 이용하여 조사하였다. 결합의 종류에 대한 정확한 분석을 위하여 사용한 각 유전함수의 병행 사용이 갖는 유용성과 주파수/온도 변수를 이용하여 입계 전위장벽의 안정성과 균일성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 원료 분체는 특급 시약(99.9%, 고순도 화학, 일본)의 Cr₂O₃와 ZnO를 이용하여 1.0 at% Cr₂O₃를 ZnO에 첨가하여 일반적인 세라믹 공정을 이용하여 혼합·제조하였다. 이때 볼:슬러리 및 원료분체:에탄올의 부피비는 각각 6:4, 1:12로 하였다. 혼합된 슬러리는 건조기에서 100℃에서 24시간 건조하였으며, 건조된 케익은 알루미늄 유발을 사용하여 잘게 부순 후 100 mesh 체를 통과시켜 출발원료로 하였다. 성형체는 출발 원료를 11 mmφ의 원통형 금형에 충전하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수합 처리하여 제조하였다. 성형 시편은 1000℃에서 1시간 공기 중에서 소결하였으며, 이때 승온 및 냉각 속도는 5℃/min.로 고정하였다. 전기적 특성 측정용 시편은 소결된 시편을 약 1.0 mm 두께로 만든 후 양면에 ohmic contact용 Ag paste를 직경이 6 mmφ가 되게 실크 스크린으로 도포하여 소성로에 넣고 600℃에서 10분 열처리하여 준비하였다. 특성 측정에는 일반적인 2 단자법을 사용하였다.

Cr을 첨가한 ZnO의 벌크 트랩(또는 결합)준위를 조사하기 위하여 admittance spectroscopy (zero dc bias)를 사용하였다[10]. 각 결합 준위의 고유 완화시간(τ_n)은 다음과 같이 주어진다.

$$\tau_n = \frac{e}{2gA^*T^e\sigma_n} \exp\left(\frac{E_{bt}}{kT}\right) \quad (1)$$

여기서 E_{bt} = 도너트랩과 전도대 하단의 에너지 차 [eV], σ_n = 포획단면적 [cm²], g = 트랩준위의 축퇴도의 역수 (=0.5), A* = 유효 Richardson 정수 (~30 [A/(cm²K²)]), T = 절대온도 [K], e = 전자 전하량, k = Boltzmann상수이다. 식 (1)의 T²를 우변으로 이항하고 ωτ_n=1을 이용하여 양변에 자연로그를 취하면,

$$\ln(\omega/T^2) = \ln\left(\frac{2gA^*\sigma_n}{e}\right) - \frac{E_{bt}}{k} \frac{1}{T} \quad (2)$$

여기서 ln(ω/T²) vs. 1/T에서 그 기울기 (= -E_{bt}/k)로부터 E_{bt}를 구하고, 절편 ln(2gA*σ_n/e)로부터 σ_n을 구하였다. 이를 위한 측정에는 HP4194A를 이용하여 78~400 K까지 1.0 K/min의 속도로 승온하면서 2 K 간격으로 7개의 특정 주파수(1~5 MHz)를 정하여 각각의 conductance(G)를 측정하였다.

재료의 주파수 응답 특성은 각종 유전함수(dielectric functions)로 설명할 수 있으며, 이 유전함수들은 다음과 같은 관계를 가진다[11].

$$Y^* = Z^{*-1} = j\omega C_0 \epsilon^* = G + j\omega C = Y' + jY'' \quad (3)$$

$$Z^* = Y^{*-1} = [j\omega C_0 \epsilon^*]^{-1} = Z' + jZ'' \quad (4)$$

$$M^* = \epsilon^{*-1} = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad (5)$$

$$\epsilon^* = M^{*-1} = [j\omega C_0 Z^*]^{-1} = Y^* [j\omega C_0]^{-1} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (6)$$

$$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon' = M''/M' = Z'/Z'' = Y'/Y'' \quad (7)$$

여기서, ω = 각주파수(=2πf, f=주파수), C₀ = ε₀A/t (ε₀=진공유전율, A=단면적, t=시편두께), j = √-1이다.

먼저 상온 이하에서의 재료의 벌크 특성에 관한 정보를 식 (3)~(7)의 주파수 및 온도 의존성을 조사하여 얻었으며, 상온 이상의 온도 범위에서 동일한 방법으로 입계 특성에 대한 정보를 얻었다. 특히 상온 이상의 온도에서는 식 (4)와 (5)의 데이터를 병행 사용함으로써 입계 특성에 보다 정확성을 기하였다. 유전함수 특성 분석을 위하여 HP4194A

를 이용하여 주파수는 100 Hz~15 MHz 대역에서, 측정온도는 78~640 K 범위에서 각 유전 함수 별로 복소평면도(complex plane plot) 또는 주파수 응답도(frequency explicit plot)를 통하여 각 피크의 최대값에 대한 T_p 와 f_{max} 를 구하고, 특히 impedance 및 modulus 데이터에서 Z''_{max} , M''_{max} 를 그래프 상에서 구하여 식 (8)~(10)을 이용하여 입계 저항(R_{gb})과 정전용량(C_{gb})을 추출하였다[12].

$$Z'' = R \left(\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right), \quad M'' = \frac{C_0}{C} \left(\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right) \quad (8)$$

$$\omega_{max} = 2\pi f_{max} = (RC)^{-1} = \tau^{-1} \quad (9)$$

$$Z''_{max} = \frac{R}{2}, \quad M''_{max} = \frac{C_0}{2C} \quad (10)$$

이렇게 구한 T_p 와 $\tau^{-1} = \omega_{max} = 2\pi f_{max}$, Z''_{max} , M''_{max} 값은 식 (11)과 (12)를 이용하여 각각 $\ln\tau$ vs. $1/T$ 및 $\ln\rho$ vs. $1/T$ plot을 통하여 그 기울기로부터 상온 이하의 데이터에서는 결합 준위(혹은 이온화 에너지)와 상온 이상에서는 계면(입계) 활성화 에너지(E_a)를 구하는데 사용하였다[12].

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT) \rightarrow \ln\tau = \ln\tau_0 + \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (11)$$

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT) \rightarrow \ln\rho = \ln\rho_0 + \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (12)$$

여기서 τ = 완화시간, τ_0 : pre-exponential 시정수, E_a : 완화에 대한 활성화 에너지, k : Boltzmann 상수(8.62×10^{-5} [eV/K]), T : [K], ρ : 비저항 [Ωcm]이다.

또한 ZnO에 Cr을 첨가함에 따라 입계 전위 장벽의 균일성 및 온도에 대한 안정성 평가를 위하여 분포 함수[13]를 사용하였다. 상온 이상에서의 입계 특성에 대한 분포 파라미터(distribution parameter, α) 즉, heterogeneity factor (α -factor)는 측정된 Z'' -logf plot으로부터 Cole-Cole 모델을 적용하여 식 (13)으로 얻는다[13,14].

$$Z^* = R_{\infty} + \frac{\Delta R}{1 + (j\omega\tau_p)^{1-\alpha}} \quad (13)$$

$$Z'' = \frac{\Delta R}{2} \cdot \frac{\cos(\alpha\pi/2)}{\cosh[(1-\alpha)(\ln(\tau/\tau_p))] + \sin(\alpha\pi/2)}$$

(단, $R_{\infty} = R_{(\omega=\infty)}$, $R_0 = R_{(\omega=0)}$; $\Delta R = R_0 - R_{\infty}$ (real))

이 α -factor는 입계의 균질성 즉, 입계 편석이나 2차상 등의 영향 등을 해석하는 도구로 이용하거나 또는 전기적 특성에 있어서 입계 전위 장벽의 균일성 등을 파악하는데 사용된다[14].

일반적으로 식 (13)이 적용되면 입계 전위 장벽의 완화시간(relaxation time, τ)에 대한 분포 함수는 다음 식으로 표현된다[13,14].

$$F(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \cdot \frac{\sin(\alpha\pi)}{\cosh[(1-\alpha)(\ln(\tau/\tau_p))] - \cos(\alpha\pi)} \quad (14)$$

식 (14)를 이용하여 계산한 $F(\tau)$ 를 $\log\tau$ 에 대해 plot함으로써 구해지는 스펙트럼을 계면 특성을 분석하는 도구로 이용하게 되며, α 의 계산에는 주어진 Z'' 값에 대해 오차를 최소화하는 반복법으로 찾아내는 수치해석을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Admittance spectroscopy (AS)

그림 1은 (A) 78~400 K의 온도 구간에서 7개의 주파수에 대한 admittance spectra를, (B) 피크의 온도와 주파수를 이용하여 $\ln(\omega/T_p^2)$ vs. $1000/T$ 를 나타낸 것이다. 그림 1(A)와 같이 주어진 주파수/온도에서 conductance(G)는 P1과 P2의 피크값을 나타내었다. 식 (2)를 적용하여 그림 1(B)의 그래프로부터 계산된 P1과 P2 각각의 결합 준위 즉, 벌크 크랩 준위 혹은 이온화 에너지(E_{bb})는 0.11 eV와 0.27 eV로 나타났으며, 각각에 대한 포획 단면적은 2.1×10^{-13} cm^2 과 9.2×10^{-15} cm^2 로 계산되었다. P1 결합 준위는 ZnO 바리스터에서도 보고되는 바와 같은 준위로 장범위 쿨롱인력 전위(attractive long-range coulombic potential)를 가진 결합 중심으로 보이며[10], P2 준위는 일반적으로 알려진 산소공공(V_o)이 갖는 0.32 eV보다 낮고 Zn_i (0.20 eV)보다 높은 결합 중심이고, 200~400 K까지 넓은 피크폭을 가지는 것으로 보아 두 결합이 겹쳐 나타나는 현상으로 판단된다. 이에 대한 보다 자세한 분석을 위하여 각종 유전함수를 적용해 보았다.

3.2 유전함수를 이용한 결함(defect) 분석

그림 2는 주파수/온도별 각종 유전함수에 대한 특성을 (A) 110 K와 (B) 220 K의 값을 나타내었으며, (C)는 식 (10)을 이용하여 그래프로 도시한 것이다. 또한 표 1에는 그림 2에서 추출한 결합 준

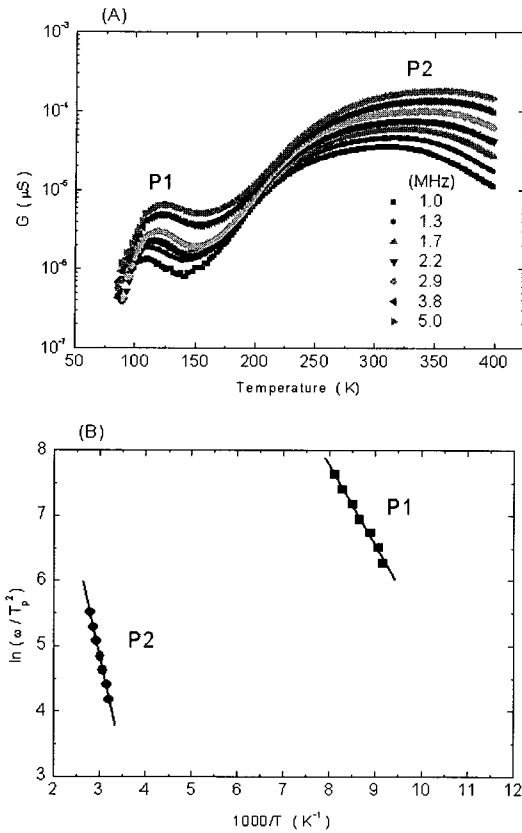


그림 1. (A) 각 주파수에 대한 온도별 admittance spectra, (B) $\ln(\omega/T_p^2)$ vs. $1000/T$.

Fig. 1. (A) admittance spectra according to frequency and temperature, (B) $\ln(\omega/T_p^2)$ vs. $1000/T$.

위를 요약한 것으로 AS에서 구한 결합 준위를 비료를 목적으로 함께 제시하였다. 그림 2(A), (B)와 같이 P1과 P2 피크의 위치는 각 유전함수에 따라 다르게 나타난다. 이는 특정 결합에 대하여 각 유전함수는 $\tau_{e''} \geq \tau_{M''} > \tau_{\tan\delta} > \tau_{Z''} \geq \tau_{P1}$ 순서를 따르기 때문이다[11]. 그림 2(A)와 같이 각 유전함수에 의한 P1 결합 준위는 0.11 eV (AS), 0.12 eV (M'' -logf), 0.11 eV ($\tan\delta$ -logf), 0.11 eV (e'' -logf)로 각 유전함수에 대하여 거의 동일한 0.11 eV의 값을 가졌다. 이는 앞서 AS의 결과에서 해석한 그 동일한 결합 중심으로서 ZnO 바리스터[10]와 Mn을 첨가한 ZnO[15]에서도 나타나기 때문에 ZnO의 고유결합 중 하나로 사료된다. 또한 그림 2(B)에서 P2 결합에 해당하는 피크는 사용한 유전함수에 따

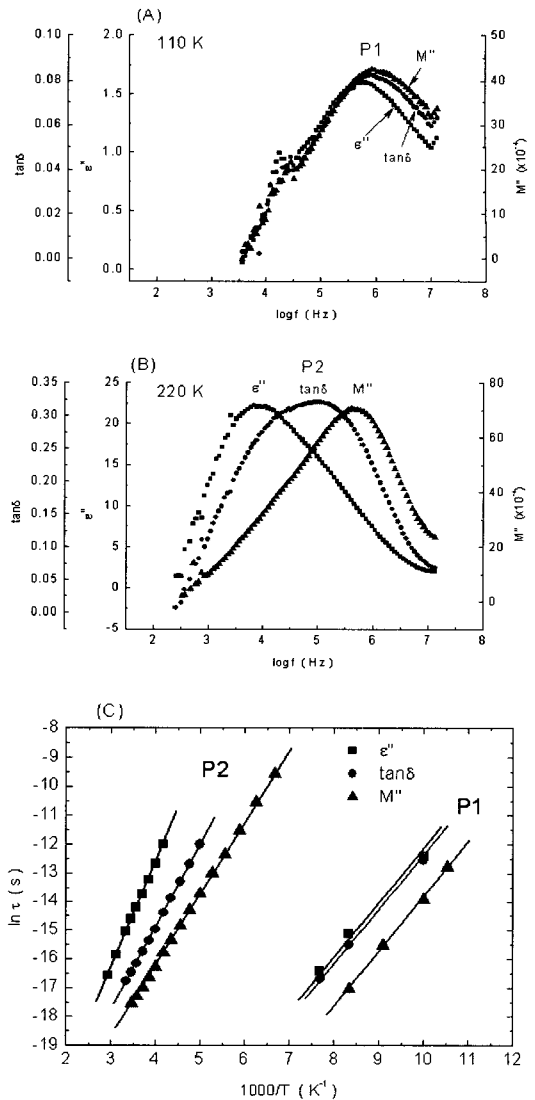


그림 2. 주파수 및 온도별 각종 유전함수 특성 (A) 110 K, (B) 220 K, (C) $\ln\tau$ vs. $1000/T$.

Fig. 2. Characteristics of each dielectric functions by frequency and temperature: (A) 110 K, (B) 220 K, (C) $\ln\tau$ vs. $1000/T$.

라 그 위치가 크게 다르게 나타나고, 또 그 결합의 이온화 에너지도 큰 차이를 보이고 있다.

P2 결합 준위는 각 유전함수에 따라 0.27 eV (AS), 0.21 eV (M'' -logf), 0.25 eV ($\tan\delta$ -logf), 0.31 eV (e'' -logf)로 큰 차이를 보이고 있다. 각 함

표 1. Cr-ZnO의 결함준위 요약.

Table 1. Summary of defect levels of Cr-ZnO.

Method	P1 (eV)	P2 (eV)
AS	0.11	0.27
M''-logf	0.12	0.21
tanδ-logf	0.11	0.25
ε''-logf	0.11	0.31

수들이 제시하는 결함의 이온화 에너지의 차이는 각 유전함수에서 피크 위치는 다르지만 하나의 피크만 나타나기 때문에 한 가지의 결함만이 관계된 것 같이 보이지만 분석할 때 주의가 필요하다.

상은 이하의 온도구간에서 Zn_i^{\bullet} 와 V_o^{\bullet} 의 이온화를 유전함수로 해석하면 먼저 이온화 에너지가 낮은 Zn_i^{\bullet} (~0.20 eV)에 의해 저온에서 유전함수의 주파수 스펙트럼에 공명 피크가 나타나고, 피크의 위치는 주파수가 높은 순서대로 $M'' > \tan\delta > \epsilon''$ 이다. 이후 보다 높은 온도에서 V_o^{\bullet} (~0.32 eV)에 의한 유전함수의 공명이 위와 같은 순서로 나타나게 되는데, 두 결함의 이온화 에너지가 충분한 크기 차이를 갖지 않을 경우 각 유전함수에서 피크는 중첩되어 폭이 넓은 피크를 형성한다. 이렇게 피크가 중첩되는 과정에서 각 결함의 농도에 따라 피크의 형상을 달라질 것이다. 두 결함 중 정전용량이 낮은 것에 의해 M'' 피크는 높게 나타나고, 정전용량이 높은 결함은 ϵ'' 피크에서 높게 나타난다[11]. 이러한 원리에 따라 M'' 에서는 Zn_i^{\bullet} 에 의한 피크가 고주파 영역에서 높게 나타났으며, 정전용량이 상대적으로 큰 V_o^{\bullet} 는 ϵ'' 상에서 보다 저주파 영역에서 최고 피크를 나타내었다. 한편 이 두 함수의 기하 평균에 의해 정의되는 $\tan\delta$ 에 의한 공명 피크는 그 중앙에 위치하였다. 따라서 M'' -logf에서의 0.21 eV는 Zn_i^{\bullet} 에 의해 나타나는 이온화 에너지로, ϵ'' -logf에서의 0.31 eV는 V_o^{\bullet} 에 의한 것으로, $\tan\delta$ -logf의 0.25 eV는 이들의 중간값으로 할당할 수 있겠다. 또한 AS에서의 0.27 eV도 이 두 결함이 중첩되어 나타난 결과로 판단된다.

3.3 Impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)

전자세라믹 재료에 대하여 다양한 유전 함수들을 함께 사용하게 되면 측정 주파수 대역과 측정 온도 범위에 따라서 재료의 임계 특성을 full-scale로 측정 할 수 있는 좋은 방법으로 알려져 있다[11].

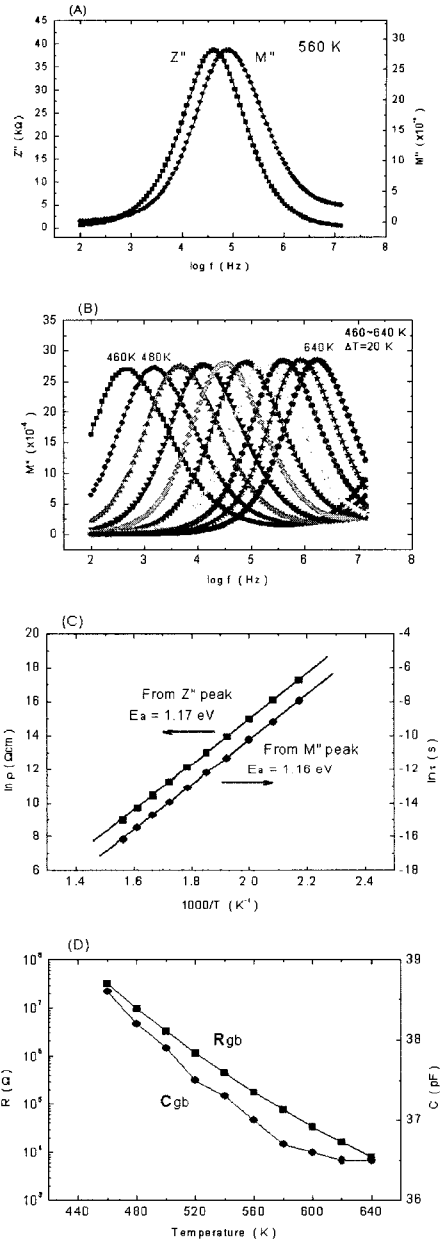


그림 3. (A) Z''-, M''-logf (560 K), (B) M''-logf (460~640 K), (C) ln p, lnτ vs. 1000/T plot, (D) 입계 저항 (R_{gb}) 및 정전용량 (C_{gb}).

Fig. 3. (A) Z''- and M''-logf (560 K), (B) M''-logf (460~640 K), (C) ln p and ln τ vs. 1000/T plot, (D) resistance (R_{gb}) and capacitance (C_{gb}) of grain boundaries.

그림 3에는 Cr-ZnO 시편에 대하여 460~640 K 구간에서 측정한 IS & MS 결과와 함께 이를 토대로 입계 활성화 에너지와 입계 저항(R_{gb}) 및 정전용량(C_{gb})를 계산하여 나타내었다. 그림 4(A)는 특별히 560 K에서의 Z'' 과 M'' 을 주파수에 따른 값을 나타낸 것으로 Cr-ZnO의 입계는 단일 입계로 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 그림 4(B)는 M'' -logf를 20 K 간격으로 나타낸 것으로 온도가 높아짐에 따라 피크는 고주파 영역으로 이동하며, 피크높이는 다소 높아지는 경향을 보인다. 이는 M''_{max} 가 입계 정전용량과 반비례 관계가 성립하므로 온도가 높아짐에 따라 C_{gb} 는 다소 낮아지는 것을 알 수 있다. 그림 3(C)는 IS와 MS에서 추출한 데이터를 이용하여 입계 활성화 에너지를 구한 것으로 각각 1.17 eV(Z'' -logf), 1.16 eV(M'' -logf)로 계산되었다. 일반적인 ZnO 바리스터에서 나타나는 입계 활성화 에너지와 유사하다[10]. 그림 3(D)는 식 (8)~(10)을 이용하여 R_{gb} 와 C_{gb} 를 계산한 것으로 R_{gb} 는 온도가 높아짐에 따라 log scale로 감소하고, C_{gb} 는 38.5 pF(460 K)에서 36.5 pF(640 K)로 소폭 감소하였다. 특별히 C_{gb} 의 감소폭이 작은 것으로 볼 때 Cr 첨가에 의해 계의 정전용량의 온도 안정성이 향상되는 것으로 판단된다.

그림 4 (A)와 (B)는 각각 Cr-ZnO의 입계 전위 장벽의 안정성과 균일성을 확인하기 위하여 그림 3에서 확보한 Z'' -logf (560 K)자료를 이용하여 Debye 모델과 Cole-Cole 모델을 적용하고, 입계의 분포 파라미터(distribution parameter) 즉, heterogeneity factor(α -factor $0 \leq \alpha < 1$)를 식 (13)을 이용하여 구하여 그래프로 도시한 것이다. Cr-ZnO의 α -factor는 온도에 대하여 0.14로 일정한 값을 유지하였다. 반면 비교를 목적으로 측정한 순수한 ZnO의 α -factor는 그림 4(B)와 같이 온도가 높아짐에 따라 0.2에서 0.09로 계속 감소하였으며, 특히 400~550 K 구간에서는 증가하다 감소하는 이상구간이 나타났다. 이는 순수한 ZnO의 입계가 주위 산소의 흡탈착에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 의미한다[1]. 완화 시간(relaxation time)에 대한 분포 함수(식 (14))는 α -factor만의 함수로 주어지기 때문에 굳이 분포함수를 도시하기보다 α -factor를 측정 온도에 따라 도시하는 것이 더 명료하다. α -factor 값이 작을수록 입계의 전위 장벽 높이의 분포가 보다 균일하게 되고, 이에 따라 계면 준위(interface state)에 포획된 전자들은 단순히 $\sim kT$ 의 열적 여기에 의한 방출 기구에 상당하는 활성화 에너지를

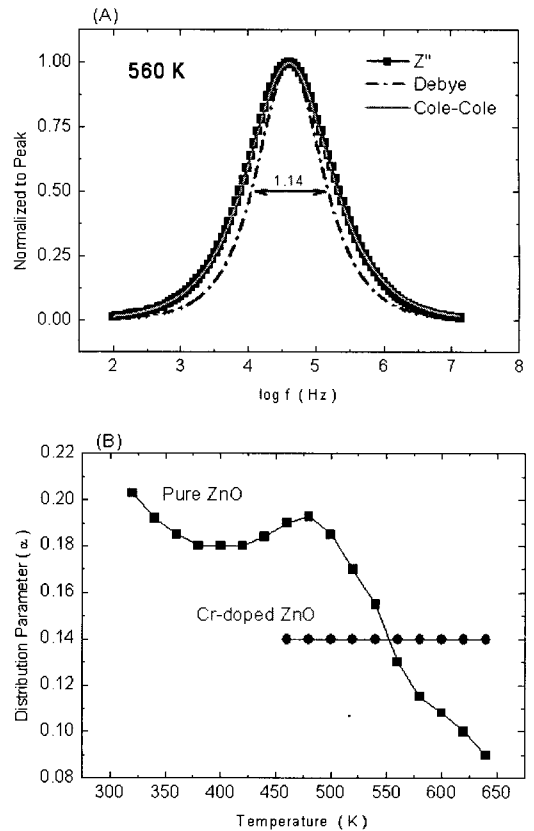


그림 4. (A) Z''/Z''_{max} -logf(560 K)와 Debye 모델 ($\alpha=0$) 및 Cole-Cole 모델 ($\alpha=0.14$), (B) Cr-ZnO와 순수한 ZnO의 분포파라미터.

Fig. 4. (A) Z''/Z''_{max} -logf(560 K), Debye model ($\alpha=0$), and Cole-Cole model ($\alpha=0.14$). (B) distribution parameter of Cr-ZnO and pure ZnO.

갖게 된다[14]. 또한 α -factor 값이 온도에 대하여 크게 변하지 않거나 일정할 때 입계의 전위 장벽은 온도에 대하여 안정하다고 할 수 있다[14].

따라서 ZnO에 Cr을 1 at% 첨가한 Cr-ZnO의 입계는 순수한 ZnO 보다 주위 분위기(산소 등)와 온도에 대한 안정성이 높아지고 보다 균일해짐을 알 수 있다.

뿐만 아니라 본 연구에서와 같이 다소 한정된 몇 가지 측정 방법이 사용되었지만 전자 세라믹 재료에서 결함 준위 등을 결정할 때 다양한 측정 방법들을 함께 사용하면 보다 정확한 분석이 가능함을 알 수 있다.

4. 결론

Cr₂O₃를 1.0 at% 첨가한 ZnO(Cr-ZnO)에서 발현하는 결합과 입계 특성에 대하여 admittance spectroscopy, 각종 유전함수, impedance-modulus spectroscopy 및 분포함수의 분포 파라미터(α)를 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Cr-ZnO에서 나타나는 결합으로는 장범위 쿨롱 인력에 의한 결합(0.11 eV)과 Zn_i^{\cdot} (0.21 eV) 및 V_o^{\cdot} (0.31 eV)에 해당하는 3종류의 결합이 관찰되었으며, admittance spectra에서 나타난 결합(0.27 eV)은 Zn_i^{\cdot} 와 V_o^{\cdot} 의 두 결합이 중첩된 결과로 나타난 현상임을 각종 유전함수를 이용하여 효과적으로 분리·확인할 수 있었다. Cr-ZnO의 입계 저항은 온도가 높아짐에 따라 log scale로 낮아졌으며, 입계 정전용량은 ~38 pF에서 소폭으로 낮아지는 경향을 보였다. ZnO에 Cr₂O₃를 첨가함에 따라 입계 전위장벽은 1.17 eV로 나타났으며, 순수한 ZnO보다 주위 산소와 온도에 대하여 그 안정성과 균일성이 향상됨을 알 수 있었다.

참고 문헌

[1] G. Neumann, "Current Topics in Materials Science Vol. 7", North-Holland, Amsterdam, p. 153, 1981.
 [2] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO", Superlattices and Microstructures, Vol. 34, No. 1-2, p. 3, 2003.
 [3] F. A. Kröger, "The Chemistry of Imperfect Crystals, Vol. 2", North-Holland, Amsterdam, p. 743, 1974.
 [4] K. I. Hagemark, "Defect structure of Zn-doped ZnO", J. Solid State Chem., Vol. 16, No. 3-4, p. 293, 1976.
 [5] M. H. Sukker and H. L. Tuller, "Advances in Ceramics, Vol. 7", Am. Ceram. Soc., Columbus, p. 71, 1983.
 [6] J. Han, P. Q. Mantas, and A. M. R. Senos, "Defect chemistry and electrical characteristics

of undoped and Mn-doped ZnO", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 22, No. 1, p. 49, 2002.
 [7] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO", Phys. Stat. Sol. B, Vol. 241, No. 2, p. 231, 2004.
 [8] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, "First principles materials design for semiconductor spintronics", Semicond. Sci. Technol., Vol. 17, No. 4, p. 367, 2002.
 [9] S. Singh, E. S. Kumar, and M. S. Ramachandra Rao, "Microstructural, optical and electrical properties of Cr-doped ZnO", Scripta Materialia, Vol. 58, No. 10, p. 866, 2008.
 [10] F. Greuter and G. Blatter, "Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors", Semicond. Sci. Technol., Vol. 5, No. 2, p. 111, 1990.
 [11] R. Gerhardt, "Impedance and dielectric spectroscopy revisited: Distinguishing localized relaxation from long-range conductivity", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 55, No. 12, p. 1491, 1994.
 [12] M. Andres-Verges and A. R. West, "Impedance and modulus spectroscopy of ZnO varistors", J. Electroceram., Vol. 1, No. 2, p. 125, 1997.
 [13] 홍연우, 신호순, 여동훈, 김종희, 김진호, "ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 세라믹스의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 21권, 8호, p. 738, 2008.
 [14] K. A. Abdullah, A. Bui, and A. Loubiere, "Low frequency and low temperature behavior of ZnO-based varistor by ac impedance measurements", J. Appl. Phys., Vol. 69, No. 7, p. 4046, 1991.
 [15] Y. W. Hong and J. H. Kim, "The electrical properties of Mn₃O₄-doped ZnO", Ceramics International, Vol. 30, No. 7, p. 1301, 2004.