

ZnO(CeO₂, Sb₂O₅)박막의 알콜수감특성

리춘국, 이정남, 권철호

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새 재료부문의 과학자, 기술자들은 전자공업에 절실히 필요한 화합물반도체와 정밀사기재료를 개발하고 그 생산을 공업화하기 위한 연구사업을 다그치며 초전도재료와 금속수지복합재료를 비롯한 새 재료들과 우리 나라에 없는것을 대신할수 있는 재료를 개발하기 위한 연구사업도 전망성있게 밀고나가야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

금속산화물반도체기체수감소자들에 대한 많은 연구들에서는 ZnO가 효과적인 재료 [3-6]라고 보고있다. 그러나 몇가지 화학적으로 안정한 기체에 대한 ZnO재료들의 감도는 아직까지 비교적 낮다.

최근에는 ZnO에 희유금속, 과도금속산화물, 주족금속산화물들을 첨가하여 소자의 감도와 선택성을 높이고있다.[1, 2]

우리는 ZnO박막기체수감소자에서 산화세리움의 첨가효과를 연구하였다.

1. 수감재료제조

출발물질과 첨가제로는 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하였다.

먼저 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 60°C에서 무수에타놀과 모노에타놀아민의 혼합액속에 용해시켰다. 이때 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에 대한 모노에타놀아민의 물질량비를 1.0으로 유지하고 초산아연의 농도는 0.025mol/L로 하였다. 혼합용액을 60°C에서 1h동안 교반시킨 다음 SbCl_3 용액과 Ce/Zn비가 다른 질산세리움의 에타놀용액을 첨가하고 다시 1h동안 교반시켰다. 다음 그것을 방온도까지 냉각하고 24h동안 놓아두었다가 맑고 균일한 용액을 얻었다. 박막은 적심피복공정으로 얻었다.

량끝에 2개의 금전극이 설치된 도자기관을 아세톤, 알콜에서 세척하고 방온도에서 건조시킨 다음 용액에 넣었다.

용액에서 도자기관의 적심시간은 1min이었다. 피복한 후 겔막을 1h동안 200°C에서 건조시켰다. 최종피복은 5회 반복적심피복하여 얻었다. 요구하는 두께에 도달할 때까지 피복한 후에 박막을 공기중에서 24h동안 건조하고 1h동안 600°C에서 소결하였다. 이때 도자기관안에 작은 니크롬선을 넣었다.

기체에 대한 감도는 R_a/R_g 로 결정하였는데 여기서 R_a, R_g 는 공기와 시험기체에서 소자의 저항이다.

박막의 구조와 결정상태는 X선분석으로 결정하였으며 박막의 모양과 립자의 크기는 주사전자현미경(SEM)으로 해석하였다.

2. 실험결과 및 분석

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 그리고 SbCl_3 으로부터 얻은 ZnO 박막의 X선 회절도형은 그림 1과 같다.

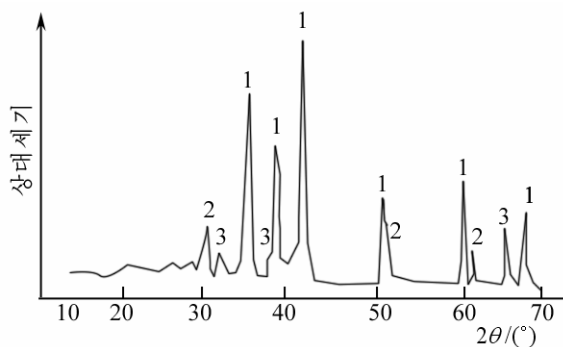


그림 1. ZnO 박막의 XRD도형
1- ZnO , 2- Sb_2O_5 , 3- CeO_2

그림 1에서 보는바와 같이 박막에는 ZnO , CeO_2 , Sb_2O_5 외에 다른 복합산화물이 존재하지 않는다. 순수한 ZnO 박막과 Ce 를 첨가한 ZnO 박막의 평균립자크기는 25~50nm이다.

각이한 Ce 첨가량에 따르는 ZnO 박막의 SEM사진은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 박막이 거의 균일한 구형립자를 이루는데 평균립자크기는 30~55nm로서 X선회절도형으로부터 얻은 결과와 일치하였다.

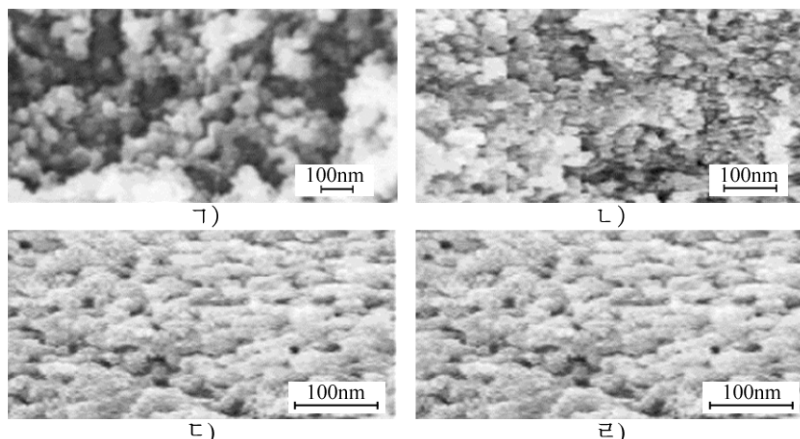


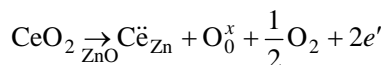
그림 2. 각이한 Ce 첨가량에 따르는 ZnO 박막의 SEM사진
가) 순수한 ZnO , 나) 1원자% CeO_2 - ZnO , 다) 4원자% CeO_2 - ZnO , 라) 7원자% CeO_2 - ZnO

한편 립자의 크기는 첨가제의 농도가 증가할 때 감소하는 경향이 있었다.

공기중에서 Ce 첨가량에 따르는 ZnO 박막의 온도와 저항사이의 변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 첨가제를 넣은 후에 ZnO 박막의 저항은 명백히 감소하였는데 이것은 ZnO 결정에서 Ce^{4+} 이 Zn^{2+} 을 부분적으로 치환하였다고 볼수 있다.

Ce^{4+} 은 다음과 같은 결합방식에 따라 Zn^{2+} 을 치환할수 있다.



여기서 Ce_{Zn} 는 ZnO 살창에서 Zn^{2+} 에 Ce^{4+} 을 치환한 치환결합이고 O_0^x 는 산소이온들의 빈 자리결합이다.

치환후 나르개농도의 증가는 ZnO 박막의 저항을 감소시키며 Sb_2O_5 을 첨가하면 저항이 한자리정도 더 작아진다.

농도가 $10^{-2}\%$ 인 알콜, 프로판, 아세톤분위기속에서 동작온도에 따르는 박막의 감도변화곡선은 그림 4와 같다. 이때 2원자% Sb를 첨가한 ZnO-4원자% Ce박막을 리용하였다.

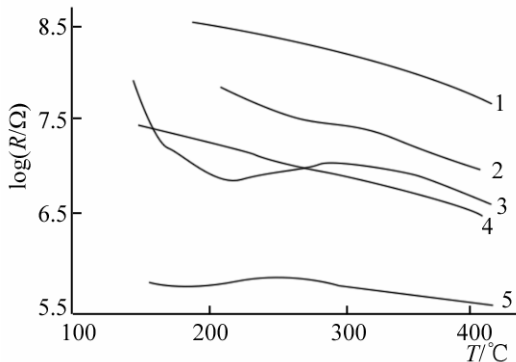


그림 3. Ce첨가량에 따르는 ZnO박막의 온도와 저항사이의 변화곡선

1—순수한 ZnO, 2—7원자% CeO₂-ZnO,
3—1원자% CeO₂-ZnO, 4—4원자% CeO₂-ZnO,
5—2원자% Sb-ZnO-4원자% Ce

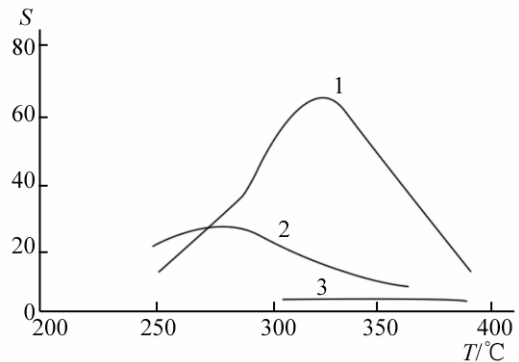


그림 4. 여러 기체분위기속에서 동작온도에 따르는 박막의 감도변화

1—알콜, 2—프로판, 3—아세톤

그림 4에서 보는바와 같이 알콜에 대한 감도가 개선되었다. 알콜감도는 320°C 에서 최대로 되며 그 이상에서는 감소하기 시작하였다.

동작온도에 따르는 감도의 변화는 산소분자의 흡착형태가 높은 온도에서 화학흡착이고 낮은 온도에서는 물리흡착과정이라는 사실과 관련된다.

화학흡착과 같이 흡착력이 강한 경우에는 흡착산소의 농도가 보다 커지게 되며 이로 하여 큰 저항변화를 가져올수 있다. 이로부터 온도가 증가함에 따라 감도가 증대된다. 그러나 320°C 이상에서 감도가 감소하는것은 흡착반응이 발열과정이기때문이다.

320°C 에서 첨가제의 농도와 알콜농도에 따르는 감도변화곡선은 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 박막의 감도는 첨가제의 농도에 따라 변한다. 1원자% CeO₂-ZnO와 4원자% CeO₂-ZnO박막의 감도는 순수한 ZnO와 7원자% CeO₂-ZnO박막에 비해 더 크다. 그것은 첨가제에 의해 생긴 보다 활성적인 흡착중심과 관련된다.

ZnO립자들의 결면에 모이는 CeO₂상들은 가스수감특성에 정효과와 부효과를 나타낼수 있다. 한편 알콜의 농도가 증가함에 따라 감도는 점차적으로 증가한다. 그러나 알콜농도가 $15 \cdot 10^{-2}\%$ 를 초과하면 감도는 느리게 증가한다. 이것은 흡착된 산소의 농도가 제한된 흡착자리에 포화된다는것을 보여준다.

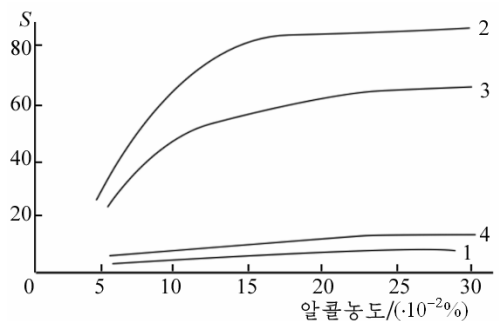


그림 5. 알콜농도에 따르는 감도변화곡선

1—순수한 ZnO, 2—1원자% CeO₂-ZnO,
3—4원자% CeO₂-ZnO, 4—7원자% CeO₂-ZnO

맺 는 말

ZnO(Sb₂O₅)박막의 기체수감특성은 첨가제의 농도에 의존한다. 1원자% CeO₂-ZnO와 4원자% CeO₂-ZnO박막의 감도는 ZnO와 7원자% CeO₂-ZnO인 경우보다 더 크다.

참 고 문 헌

- [1] C. Ge et al.; Material Science and Engineering, B 137, 53, 2007.
- [2] Z. Wang; Journal of the American Ceramic Society, 93, 3, 634, 2010.
- [3] P. Ivanov et al.; Sensors and Actuators, B 99, 201, 2004.
- [4] I. T. Weber et al.; Nanoscale Res. Letters, 3, 194, 2008.
- [5] W. Schmid et al.; Sensors and Actuators, B 89, 232, 2003.
- [6] M. I. Newton et al.; Sensors and Actuators, A 109, 180, 2004.

주체106(2017)년 1월 5일 원고접수

The Alcohol Sensing Properties of ZnO(CeO₂, Sb₂O₅) Thin-Film

Ri Chun Guk, Ri Jong Nam and Kwon Chol Ho

ZnO(CeO₂, Sb₂O₅)-based thin-film gas sensors with different Ce/Zn ratios has been fabricated and their gas sensing properties to alcohol, propane and acetone have been tested. ZnO-based thin films with thickness of about 8 μ m consist of almost spherical particles with size ranging from 25~50nm. The gas sensing properties of ZnO(Sb₂O₅) based thin films depend on the concentration of dopant. The sensitivities of 1at.% CeO₂-ZnO and 4at.% CeO₂-ZnO films are higher than that of pure ZnO and 7at.% CeO₂-ZnO.

Key words: alcohol, ZnO, CeO₂