

Li Dopant가 ZnO 세라믹스의 전기적 특성과 미세 구조에 미치는 영향

전민철¹, 고중혁^{1,a}

¹ 광운대학교 전자재료공학과

Effects of Li Dopant on Electrical Properties and Microstructure of ZnO Ceramics

Min-Chul Jun¹ and Jung-Hyuk Koh^{1,a}

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received March 20, 2012; Revised March 24, 2012; Accepted March 24, 2012)

Abstract: It is well known that Zinc Oxide (ZnO) is an attractive material for its various applications. ZnO has been mostly used as a transparent conducting oxide in liquid crystal displays, solar cells due to its advantages of low cost, high productivity, and excellent electrical conductivity. Notably, flexible-dye-sensitized solar cells (DSSCs) based on polyethylene terephthalate (PET) substrates require low temperature sintering processing conditions. Therefore, low temperature processing conditions have been strongly required for transparent conducting film applications. In this paper, we prepared low temperature-sintered ZnO ceramics employing Li as a sintering aid.

Keywords: ZnO, Li, Ceramics

1. 서 론

ZnO (zinc oxide)는 3.37 eV의 wide bandgap II-VI족 화합물 반도체로써 hexagonal wurtzite의 구조이며 exciton binding 에너지가 60 meV인 물질이다. 이러한 특성 때문에 ZnO는 SAW (surface acoustic wave), LED (light emitting diodes), laser diodes 등 다양한 분야에 사용되며 특히 최근에는 태양전지, LCD (liquid crystal display) 등의 TCO (transparent conducting oxide) 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다 [1,2].

현재 투명전극은 우수한 전기적, 광학적 특성을 가진 ITO (indium tin oxide) 박막이 널리 사용되고 있으나, 저압의 수소 플라즈마를 이용하여 비정질 박막

형태의 태양전지를 제조할 경우에는 플라즈마에 대한 내화학적 안정성이 떨어지는 단점을 갖고 있다. 또한 ITO를 투명전극으로 사용할 경우 고가의 indium 때문에 생산 단가가 높고, 다량의 indium 산화물이 금속 indium으로 환원됨으로써 투과도가 떨어지며 환원 상태에서 발생하는 산소에 의해 투명전극 (ITO)과 태양전지 기판사이에 박리가 일어나 전기적 특성 저하의 원인이 되고 있다 [3]. 따라서 플라즈마 상태에서 화학적 안정성이 우수하고 가격이 저렴한 ZnO 박막을 중심으로 한 투명전극의 연구가 활발히 진행되고 있다 [4].

ZnO를 투명전극으로 이용하기 위해 전기전도도나 광학적 투과도에 대해서는 많은 연구가 진행되었지만 ZnO막이 기존보다 낮은 온도에서 성막되도록 하는 연구 역시 중요하다 [5-7]. 특히 PET (polyethylene terephthalate)

기판이 기반이 되는 flexible DSSCs (dye-sensitized solar cells)의 경우 낮은 내열성을 가진 PET 기판 때문에 낮은 온도의 제조되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 ZnO 세라믹스의 소결온도를 낮추기 위해서 Li를 0.01 wt.%, 0.02 wt.% 첨가하여 제작하였으며 Li이 첨가되지 않은 순수한 ZnO 세라믹스도 함께 제작하여 Li 함량 변화에 따른 시편의 구조 변화와 물질의 특성 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 일반적인 산화물 혼합법으로 (0, 0.01, 0.02 wt.%) doped ZnO 세라믹스를 제조하였다. ZnO 파우더는 700°C의 온도에서 2시간 동안 하소하였고 하소된 ZnO 파우더에 소결 온도를 낮추기 위해서 Li 파우더를 각각 (0.01, 0.02 wt.%) 도핑하였다. 그 후 에틸알코올을 분산매로 하고 zirconia ball을 사용해 24시간 볼밀하였다. 볼밀한 시료를 항온조에서 120°C에서 24시간 건조하였으며, 건조된 파우더에 유기 바인더 (polyvinyl alcohol, PVA) 3 wt%를 첨가하고 100 mesh로 체치기하였다. 파우더를 원통형 금형 (Φ : 12 mm)에 넣고 1,000 kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 600°C에서 1시간 동안 유지하여 결합제 및 불순물을 태워버린 후에 승 하강 온도 구배를 5°C/min로 유지하며 900°C의 온도에서 2시간 동안 소결하였다.

Li이 도핑되지 않은 ZnO 세라믹스는 900°C의 온도에서 2시간 동안 하소하였으며, 1,100°C의 온도에서 2시간 동안 소결된 점을 제외하고는 (0.01, 0.02 wt.%) doped ZnO 세라믹스와 공정조건이 같다.

성형된 시편에 Ag상, 하부전극을 도포한 뒤에 120°C에서 30분 간 열처리하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1,100°C에서 소결된 ZnO 세라믹스와 Li이 각각 0.01 wt.%, 0.02 wt.% 첨가되어 900°C에서 소결된 Li doped ZnO 세라믹스의 X-ray diffraction (XRD) 패턴 데이터이다. Li이 첨가된 ZnO 세라믹스는 undoped ZnO 세라믹스와 마찬가지로 wurtzite crystal structure를 가짐을 확인하였다. 이것은 900°C에서 소결된 Li doped ZnO 세라믹스가 1,100°C에서 소결된 undoped ZnO ceramic처럼 소결이 잘 되었다는

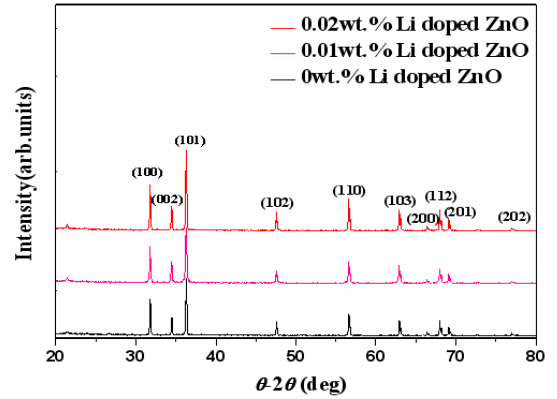


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) θ - 2θ scans with CuK radiation for (0, 0.01, 0.02 wt.%) Li-doped ZnO ceramics.

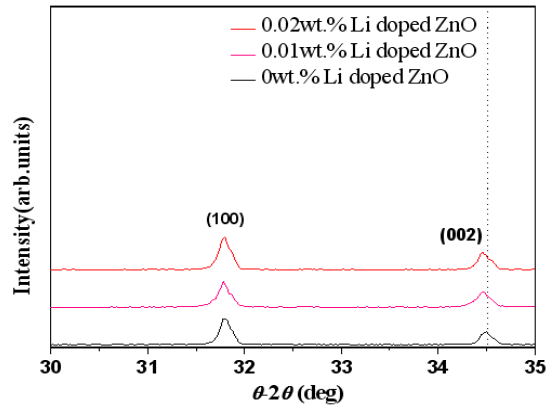


Fig. 2. The (100) and (002) expanded diffraction peaks in the 2θ region from 30° to 35° of the (0, 0.01, 0.02 wt.%) Li-doped ZnO ceramics.

것을 의미한다. 즉, Li dopant는 저온 소결제의 역할을 하였다.

그림 2는 2θ 구간을 30°에서 35°까지 확대하여 나타낸 XRD 패턴 데이터이다. Li 첨가물의 함량이 증가할수록 (100) peak와 (002) peak이 왼쪽으로 이동하고 있다는 것을 알 수 있다. 이로부터 Li를 첨가할수록 격자상수가 점점 증가한다는 것을 알 수 있고 이것은 Li 첨가가 ZnO 결정구조인 wurtzite 구조를 약화시킨다고 볼 수 있다 [8]. 그 원인으로는 Li⁺이온 반지름 (0.060 nm)이 Zn²⁺이온 반지름 (0.074 nm)보다 작기 때문에 Li이 침입형 dopant로 작용했기 때문이라고 생각된다 [9].

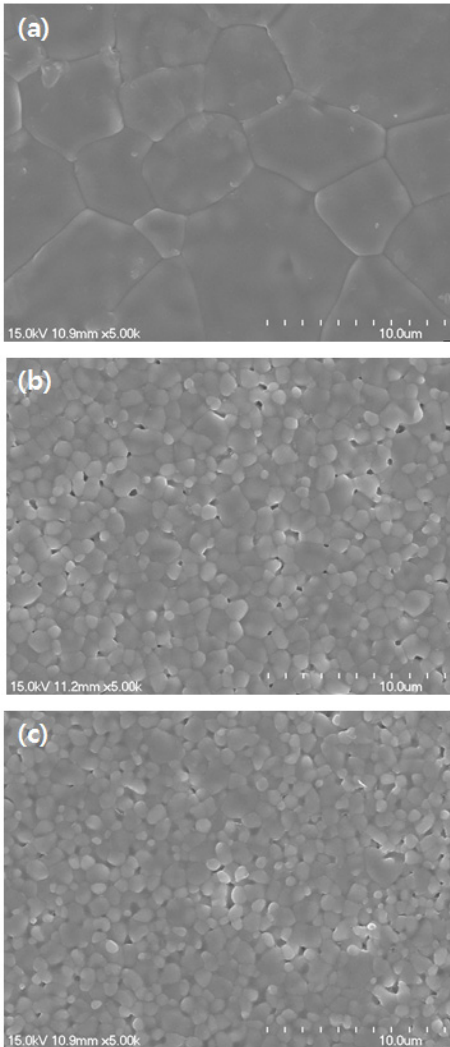


Fig. 3. (a) SEM micrographs of the undoped ZnO, (b) 0.01 wt.% Li-doped ZnO, (c) 0.02 wt.% Li-doped ZnO.

그림 3 (a)~(c)는 (0, 0.01, 0.02 wt.%) Li doped ZnO 세라믹스의 SEM 사진으로 각각의 평균 그레인 사이즈는 약 6.3, 1.3, 1.2 μm 이다. Li 첨가량이 증가할수록 그레인 사이즈가 감소하는 경향을 보이는 것을 알 수 있다.

ZnO의 이론적인 밀도는 5.606 g/cm^3 이지만 아르키메데스법을 이용하여 측정된 ZnO 세라믹스의 밀도는 5.225 g/cm^3 으로 이론값의 약 93.2%이었다. 또한 (0.01, 0.02 wt.%) Li doped ZnO 세라믹스의 밀도는 각각 $5.235, 5.237 \text{ g/cm}^3$ 로 Li 첨가량에 따라 증가함을 보인다.

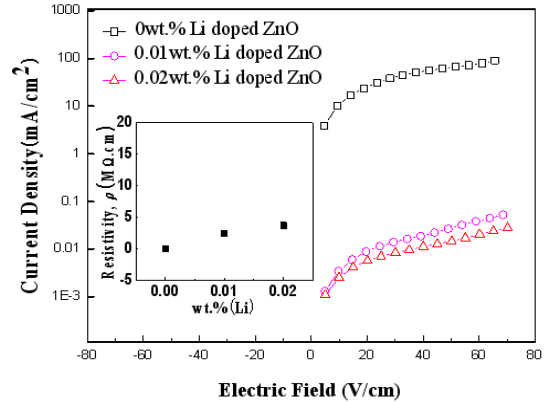


Fig. 4. The voltage dependent characteristics of (0, 0.01, 0.02 wt.%) Li-doped ZnO ceramics.

그림 4는 (0, 0.01, 0.02 wt.%) Li doped ZnO 세라믹스의 current-voltage 특성을 나타낸다. 그림에서 보듯이 Li이 첨가될수록 비저항이 급격히 증가한다. 이는 그림 2에서 설명 했던 것처럼 Li dopant가 침입형 dopant로 작용을 하며 ZnO 세라믹스의 전자 이동을 방해하는 역할을 한다고 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 ZnO의 flexible dye sensitized solar cell 응용을 위해 Li을 첨가하여 ZnO 세라믹스의 소결 온도를 떨어뜨리고자 하였다. Li이 첨가된 ZnO 세라믹스의 XRD 패턴확인 결과 ZnO 결정 구조를 확인했지만 Li 첨가에 따라서 비저항 값은 증가하였다. 또한 Li 첨가에 따라 그레인 사이즈가 감소하는 경향을 보이는데 Li 첨가량이 0.01 wt.%, 0.02 wt.%일 때, 각각 1.3 mm, 1.2 mm 정도의 값을 가진다. 이러한 결과는 Zn^{2+} 이온 반지름 (0.074 nm)과 Li^{+} 이온 반지름 (0.060 nm)의 크기 차이가 세라믹스 내에서 결함을 유도하기 때문이라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20103030010040)

REFERENCES

- [1] X. Zi-qiang, D. Hong, L. Yan, and C. Hang, *Mater Sci. Semi. Proc.*, **9**, 132 (2006).
- [2] M. S. Jang, M. K. Ryu, M. H. Yoon, S. H. Lee, H. K. Kim, A. Onodera, and S. Kojima, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 651 (2009).
- [3] G. Frank, E. Kauer, H. Kostlin, and F. J. Schmitte, *Sol. Energ. Mat.*, **8**, 387 (1983).
- [4] Y. Zhang and J. Han. *Mater. Lett.*, **60**, 2522 (2006).
- [5] J. I. Nomoto, M. Konagai, K. Okada, T. Ito, T. Miyata, and T. Minami, *Thin Solid Films*, **518**, 2937 (2010).
- [6] Y. S. Kim and W. P. Tai, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4911 (2007).
- [7] S. M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, and P. K. Shin, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 1522 (2006).
- [8] S. H. Jeong, B. N. Park, S. B. Lee, and J. H. Boo, *Thin Solid Films*, **516**, 5586 (2008).
- [9] M. Caglar, Y. Caglar, S. Aksoy, and S. Ilican. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 4966 (2010).