

多晶質 ZnO 필름의 電氣的 性質에 대한 一 考察

成 英 權
高麗大學校李 東 熙
高麗大學校崔 福 吉
高麗大學校

A Study on the Electrical Properties of Polycrystalline ZnO Film

Yuong-Kwon Sung
Korea UniversityDong-Hee Rhie
Korea UniversityBok-Gil Choi
Korea University

Abstract

Polycrystalline transparent semiconducting zinc oxide film has been characterized for their electrical properties. The conductivity of the film could be increased by approximately five times of magnitude by annealing it in hydrogen at 400 C. The electrical properties measured on the temperature range of RT to 120 K give support well to the model which depicts the importance of the grain boundary effects on the electrical conduction of zinc oxide film.

1. 序 論

n 形 半 導 體 인 ZnO는 그 자체의 物理的, 化學的 特性에 의하여 音響-光學的(acousto-optic)素子, 音響-電氣的(acousto-electric)素子, 電氣-光學的(electro-optic)素子에의 적용이 활발히 추구되고 있는 물질이다[1]. 아울러 ZnO 粉末을 主材料로 이용하는 ZnO系 바리스터(varistor)는 商用化되어 각종 응용분야가 폭넓게 연구되고 있으며[2], 또한 ZnO 燒結體에 있어서의 酸素 氣의 表面 吸着效果(oxygen chemisorption)를 이용한 가스 센서(gas sensor)에의 응용도 널리 연구되고 있다[3].

이와같이 광범한 응용분야를 가지고 있는 ZnO의 경우 종래 ZnO 單結晶 자체[4] 또는 燒結體 자체[5]의 電氣的 性質에 대해서는 研究 結果가 많이 발표되어 있으나 多晶質(polycrystalline) ZnO 薄膜에 대해서는 ZnO의 表面效果에 대한 중요성으로 인하여 근래에 이르러 주목받고 있는 실정이다[6]. 일반적으로 多晶質 材料의 物理的 性質은 그 자체가 長距離 規則性(long-range order)에 대한 제약등 제한 조건에 의해 單結晶에 대한 경우와는 차이가 있다. 이러한 제한 조건은 微結晶質(crystallite)내에서의 에너지 밴드 構造가 동일하게 유지되는 경우에는 光學的 性質에 비해 그 電氣的 性質에 현저한 영향을 미친다.

本 論文에서는 氣相輸送(vapour transport)法으로 成長시킨 多晶質 ZnO 필름에 대해 그 電氣傳導度의 溫度依存性 및 熱處理 依存性 그리고 캐리어의 移動度와 그 溫度依存性을 조사하여 이로부터 多晶質 ZnO의 전기적 성질을 검토해 본다.

2. 實驗 및 結果

本 實驗에서는 International Monocrystal Cor.製 ZnO를 試料로 하여 그 電氣的 特性을 測定하였다. 이 ZnO는 氣相輸送法에 의해 유리 基板上에 成長시킨 多結晶體(polycrystalline material)로서 그 電氣傳導度는 DMM(digital multimeter)을 이용하여 직접적으로 측정하였다. 측정을 위해 銀 페이스트(Ag paste)를 이용하여 Cu 細線을 試料 表面에 부착시켜 옴믹(Ohmic)電極을 형성하였으며 電極 부착후 에폭시 수지(araldite)를 이용하여 試料를 찍킹(packing)시켰다. 이와같이 준비한 試料의 接觸部를 통해 측정된 電位差는 印加電流에 비례하고 極性에 무관하였으며 이로부터 옴믹 接觸을 확인할 수 있었다. 電源으로서 Keithley 모델 277 定電流 電源을 이용하였으며 0.1 - 1.0 [mA]의 電流 범위에서 Keithley 모델 177 Microvolt DMM을 사용하여 試料의 電極間 電位差를 측정하였다. 板抵抗(sheet resistivity)은 다음 식으로 주어지며,

$$\rho_s = 4.2357[V/I]$$

여기서 I는 印加電流, V는 I電流 印加時 端子間 電位差, ρ_s 는 板抵抗(Ω/\square)이다. 또한 試料의 벌크(bulk)傳導도는

$$\sigma = 1/\rho_s d$$

로 주어지며 여기서 σ 는 벌크 傳導度($\Omega \text{ cm}$), d는 試料두께이다.

한편 이 試料에 대한 熱處理(annealing)效果를 살펴보기 위해 大氣分圖氣 및 水素分圖氣에서 熱處理를 하였다. 熱處理는 磁器 보트상에 試料를 놓고 水素를 흘리면서 가열시키고 所定溫度에서 1시간 경과후 전

현을 그리고 常溫 冷却時까지 水素分圍氣 중에서 방지시켰다. 이 熱處理에 의한 試料의 傳導度 변화양상을 <그림 1>에 나타내었다. 한편 이 試料의 傳導도는 水素分圍氣 熱處理후 에이징(aging) 시간에 따라 감소하는 특성을 나타내었으며 <그림 2>에 그 양상을 圖示하였다. 이 試料의 電氣傳導도와 홀(Hall)移動도의 溫度 依存性은 水素分圍氣에서 熱處理한 試料에 대해 측정하였으며 홀移動도는 MMR Technology社의 LTHS-D, M-50, K7701 低溫特性 測定裝置를 이용하여 4250 Gauss의 磁界下에서 常溫에서 120 K의 온도범위에 걸쳐 측정하였다. 電氣傳導도의 溫度 依存性 역시 MMR Tech.의 K7701을 이용하여 1500 psi의 壓縮窒素를 주입하여 常溫에서 120 K의 온도범위에 대해 前述한 방법으로 측정하였으며 그 결과를 <그림 3>에 나타내었다.

3. 實驗結果에 대한 考察

일반적으로 ZnO는 格子間 Zn(interstitial Zn) 또는 酸素空格子(oxygen vacancy)에 의해 n형의 傳導性을 나타내는 반도체이다[4]. 이 두 缺陷種(defect species)은 유사한 전기적 효과를 나타내므로 實驗적으로 ZnO의 源泉 도너(native donor)를 판별하기는 곤란하다. 그러나 두 경우 모두 電氣的 性質에 대해 동등한 효과를 나타내는바 본 실험에서 大氣分圍氣에서 熱處理한 試料에서는 傳導도의 변화가 나타나지 않음에 비해 水素分圍氣에서 熱處理한 경우에는 현저한 傳導도의 증가현상이 나타남은 ZnO 表面에 化學的으로 吸着된 酸素가 水素分圍氣 중에서 熱處理 課程을 통하여 還元反應을 일으킴에 기인한다고 생각된다(그림 1). 또한 <그림 2>에 나타난 바와같이 水素分圍氣에서 熱處理한 이 試料의 傳導도는 常溫 大氣分圍氣에서 시간경과에 따라 에이징효과가 나타나, 에이징 시간에 따라 그 電氣傳導도가 감소하는 특성을 보이며 이 현상도 酸素吸着에 의한 것으로 설명될 수 있다

한편 최근의 研究結果에 의하면 [7], 多晶質 ZnO에 있어서 그 微結晶質(crystallite)의 평균치수가 $2L_D$ (L_D 는 ZnO의 Debye 길이)보다 큰 경우 結晶粒界(grain boundary)의 상태를 특성지우는 界面狀態는 이 微結晶質의 벌크로부터 擴散되는 전자에 의해 제어되고 이로인해 界面에서 空乏層과 電位障壁이 형성되며 이 조건하에서 캐리어의 移動度 μ_0 는 E_p 의 活性化 에너지로 熱적으로 活性化된다.

일반적으로 半導體가 高濃도로 도핑(doping)된 경우, 또는 低溫 條件에서의 電流效果는 障壁(barrier)을 통과하는 캐리어의 熱電界放出效果(thermal-field emission)에 기인하며, 한편 低濃도 도핑시 또는 高溫 條件에서는 障壁을 통한 熱電子放出效果(thermionic emission)가 지배적이다[8]. 低濃도로 도핑된 물질에서는, 結晶粒界의 障壁을 통한 熱電子放出效

果는 熱적으로 活性化된 移動도에 의해 설명될 수 있다[7]. 즉,

$$\mu_0 = \mu_0^* T^{-1/2} \exp(-E/kT) \tag{1}$$

여기서 $\mu_0 T^{-1/2}$ 은 移動도의 次元(dimension)을 가지며

$$\mu_0^* = ql / (8\pi m^* k)^{1/2} \tag{2}$$

이고 l 은 微結晶質의 평균치수, m^* 은 캐리어의 有效質量, k 는 Boltzmann 常數이다. 高濃도로 도핑된 반도체에서 원리적으로는 熱電界放出效果를 나타내는 I-V 特性으로부터 (1)식의 관계를 도출할 수 있다. 그러나 터널링(tunneling)過程을 충분히 설명할 수 있는 만족할만한 I-V 관계에 걸과는 아직 미흡한 실정이다. 터널링이 지배적인 電流效果에 대한 境界條件은 대부분의 터널링 효과가 일어나는 에너지를 결정하는 파라미터인 E_{00} 가 kT 보다 충분히 큰 경우이다. 여기서

$$E_{00} = 18.5 \times 10^{-12} (N/m^3 \epsilon_0)^{1/2}$$

로 주어지며 ZnO의 경우 $m^*=0.38$, $\epsilon_0=8.5$ 의 값을 고려하면 $E_{00} = 1.03 \times 10^{-11} N^{1/2}$ [eV]의 관계를 얻을 수 있다. 따라서 상온에서 $N \approx 6 \times 10^{17}$ [cm⁻³] ($E_{00} \approx kT$) 정도의 試料에 대해 생각하면 移動도는 結晶粒界에서의 熱電子放出과 熱電界放出 두 과정 모두에 의해 제한된다. 일반적으로 이러한 多結晶體의 電氣的 特性은 (1)식을 이용하여 직접 해석할 수는 없으나 다음과 같은 近似式을 이용하여 考察해 볼 수 있다.

$$\mu_0^* = \mu_0 (1+f) f_T^{-1/2} \exp(-E_p^*/kT) \tag{3}$$

여기서 f 와 f_T 는 각각 結晶粒界 障壁에서의 각종 反射(reflection), 通過(transmission) 및 散亂(scattering) 효과에 대한 係數 및 이들의 완만한 溫度 依存性을 나타내는 係數이다. ZnO에 대해 300 K 및 77 K의 溫度 範圍에서 계산된 이들 係數는 금 $(1+f)f_T$ 가 1에서 1.5 사이의 값을 가지는 것으로 알려져 있으며 본 論文에서는 이 값을 1로 가정하였다. 擬似활성화 에너지(pseudoactivation energy) E_p^* 는 상수가 아니고 온도감소 또는 캐리어 농도의 증가에 따라 감소하며 순수한 열전계 방출효과만 일어나는 극단적인 경우($kT \ll E_{00}$) 지수항은 E_p/E_{00} 에 가까워진다. <그림 3>에 나타난 ZnO 시료의 전기전도도 및 이동도의 온도 의존성에 대한 실험결과로부터 $\mu_0^* T^{1/2} - 1/T$ 관계를 <그림 4>에 나타내었으며 이로부터 상온에서의 擬似活性化 에너지 E_p^* 는 약 30[meV]로 주어졌다. 또한 <그림 4>에 나타난 바와같이 多晶質 ZnO에 있어서 상온 부근의 온도범위에서는 熱電子放出現狀이 지배적임 효과를 나타내며, 상온에서 120 K 부근까지의 溫度範圍에서는 熱電子放出과 熱電界放出이 복합적으로 電流效果를 제한하고 점선으로 표시한 보다 낮은 온도 영역에서는 熱電界方출을 일으키는 터널링 효과가 지배적인 電流制限 作用을 할 것으로 예상된다.

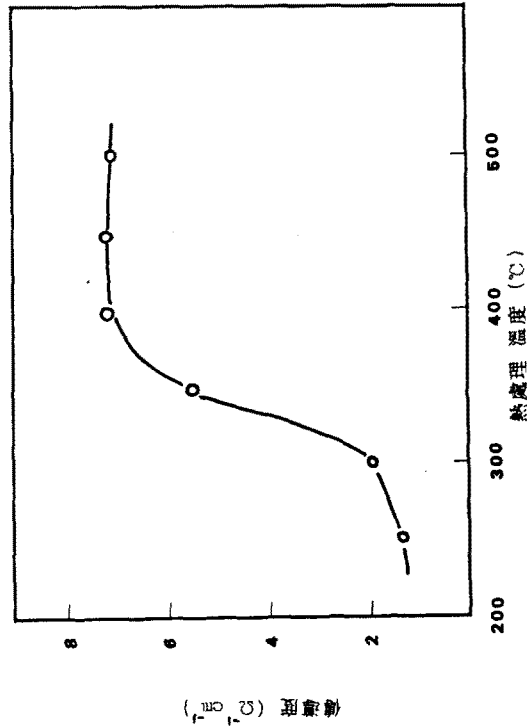
4. 결 론

多晶質 構造의 ZnO에 대한 電氣의 性質을 살펴본 결과 ZnO는 格子間의 過剩 Zn 原子 또는 酸素 空格子에 기인하는 源泉 도너가 그 表面에서 주위의 酸素를 吸着하고 이 酸素 吸着過程을 통하여 도너 濃度의 감소에 의한 高抵抗性을 나타냄을 알수 있었다.

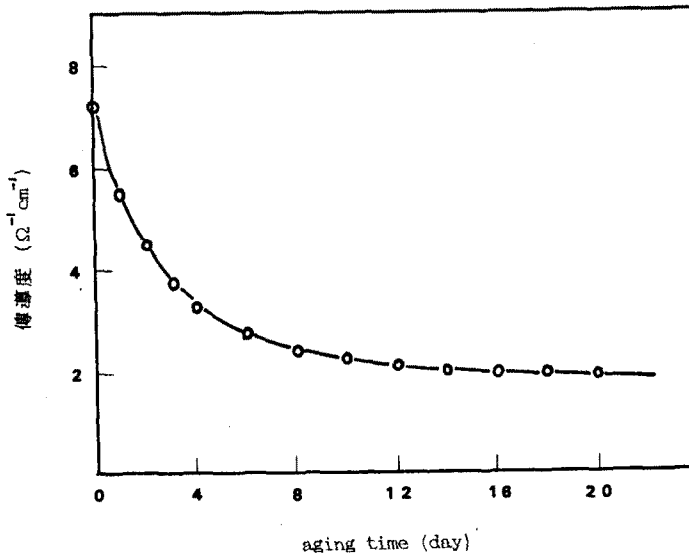
또한 電流 파라미터의 실측결과로부터 캐리어의 移動度는 多晶質 構造의 結晶粒界에서 나타나는 熱電子 放出效果와 熱電界 放出效果에 의해 제한점을 알수 있었으며 이로부터 多晶質 ZnO의 電氣傳導 特性은 結晶粒界가 지배적인 작용을 하는 모델을 고려함이 타당하다고 생각된다.

參考文獻

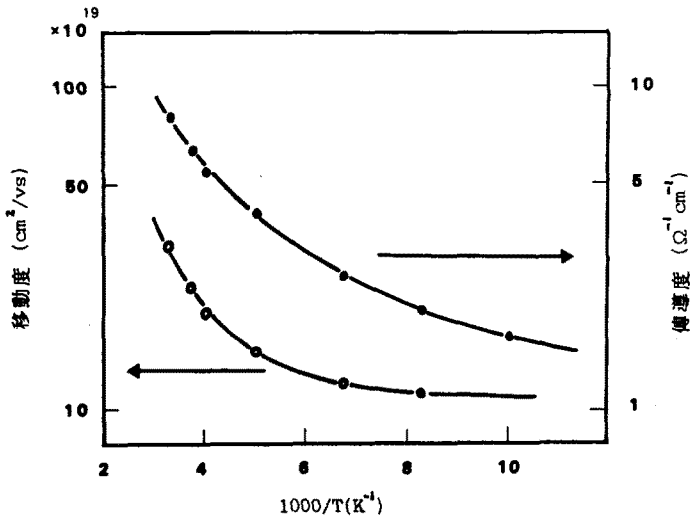
1. F.S.Hickermell, Proc. IEEE, 64, 631 (1976)
2. M.Sumiyoshi et al, Nat.Tech.Rep., 31, 354 (1985)
3. 李成元 外, 窯業協會誌, 94, 419 (1986)
4. W.Gopel, et al, Phy.rev.B, 22, 6447 (1980)
5. M.Matsuoka, in 'Advances in Ceramics'(American Ceramic Society, 1981), 290
6. J.R.Shealy, et al, J.Electrochem.Soc., 128, 558 (1981)
7. J.W.Orton, et al, Rep.Prog.Phy., 43, 1263 (1980)
8. C.R.Crowell, et al, Solid-State Electron., 12, 89 (1969)



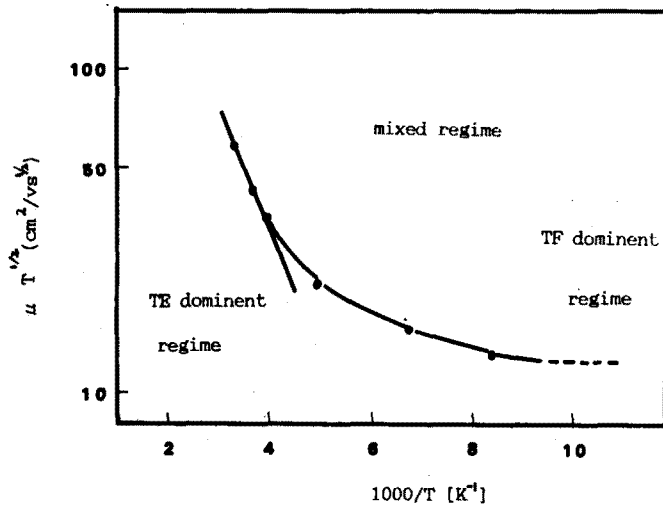
〈그림 1〉 ZnO 試料 傳導度의 수소분위기 熱處理 依存性



〈그림 2〉 ZnO 試料 傳導度의 에이징 효과



<그림 3> ZnO 試料에 대한 傳導度와 移動度の 溫度 依存性



<그림 4> ZnO 試料에 대한 $\mu T^{1/2} - 1/T$ 관계