

ZnO내 Al - 도우너의 용해도의 산소분압 의존성

김은동[†] · 김남균

한국전기연구원 전력반도체연구그룹
(2001년 7월 27일 접수; 2001년 11월 26일 승인)

Oxygen Partial Pressure Dependency of Al-donor Solubility in ZnO

Eun Dong Kim[†] and Nam Kyun Kim

Power Semiconductor Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute, Gyeongnam 641-120, Korca
(Received July 27, 2001; Accepted November 26, 2001)

초 록

ZnO내 Al₂O₃의 고용은 Al³⁺의 ZnO 결정의 Zn²⁺자리, 즉 wurtzite 구조에서 4개의 산소가 만드는 4면체 공간자리로의 치환 반응으로 정의될 수 있다. 이 반응은 아연-빈자리 혹은 산소-빈자리와 연관되어 일어나므로 ZnO의 비화학량론성 및 결정결함 반응들과 상관관계를 가진다. 이러한 상호연관성은 아연-빈자리 및 산소-빈자리의 산소분압(P_{O₂}) 의존성을 놓으며, 결과적으로 ZnO내 Al 용해도([Al_{Zn}]_{max})의 산소분압 의존성을 야기한다. 본 논문은 ZnO내에 Al의 용해도는 산소분압이 증가하면 감소한다는 것을 처음으로 계산하여 보고한다, [Al_{Zn}]_{max} ∝ P_{O₂}^{-1/4}.

ABSTRACT

The solid solution of Al₂O₃ into ZnO can be defined by the substitution reaction of Al³⁺ ions into the Zn²⁺ sites of ZnO crystal lattice, the tetrahedral interstices composed of four neighbor oxygen ions in the wurtzite structure. Since the reaction either creates new zinc vacancies or consumes the oxygen vacancies, it should be in equilibrium with ZnO nonstoichiometry and disorder reactions. The relationships make oxygen partial pressure P_{O₂} control the concentrations of the vacancies and consequently limit the Al solubility in ZnO, [Al_{Zn}]_{max}. This paper firstly reports with a refined model for defect equilibria in ZnO that the solubility decreases with the increase of P_{O₂}, [Al_{Zn}]_{max} ∝ P_{O₂}^{-1/4}.

Key words : Zinc oxide, Aluminum donor, Solid solubility, Oxygen partial pressure

1. 서 론

ZnO는 평판표시소자 등의 투명전극이나 형광체 등으로 많이 연구되는 금지대 폭이 넓은(wide band gap) 산화물 반도체이다.¹⁻⁴⁾ ZnO에서의 전기적, 양자광학적 특성은 결정 내 결함들의 거동에 영향 받는다. 결함형성 및 이에 따른 캐리어(carrier) 농도 계산에 대한 분헌들이 다수 있으나,⁵⁻¹¹⁾ 순수 혹은 불순물첨가 ZnO에서 결함거동과 이에 따른 캐리어 농도에 대한 정보가 아직 부정확하다고 여겨진다. 따라서 저자들은 순수 및 첨가물 함유 ZnO의 불순물 및 캐리어 거동에 대한 이론적 고찰 결과들을 시리즈로 보고할 예정이다.

한편 순수 ZnO에서 전자농도(n)는 P_{O₂}^{-1/2}에 비례한다는 것은 이미 보고된 바 있다.⁷⁾ 그 계산은 결함들의 생성은 질량작용(mass-action)법칙에 지배되거나 그들의 이온화는 Fermi-Dirac 법칙에 지배된다는 가정 하에 이루어졌다. 이전의 문

헌들은 이온화 과정까지도 질량작용법칙으로 설명하고 있으며, 따라서 $n \propto P_{O_2}^{-1/6}$ 임을 보고하고 있다.^{6,9-11)}

Al₂O₃-도핑은 ZnO의 전기전도도를 향상시킨다고 알려져 있다.^{5,12)} 이는 Zn²⁺ 자리에 치환된 Al³⁺의 도우너(donor) 작용에 기인한다고 믿어진다. 즉 치환된 Al_{Zn}은 3개의 전자를 내어 놓는데, 이들 중 2개는 주위의 4개의 산소와의 결합에 이용되어 ZnO의 층만대(valence band)에 고정되고 나머지 하나는 전도대(conduction band)로 보내어진다.

$$Al_{Zn} = Al_{Zn}^{\cdot} + e \text{ (electron)}$$

비본질(extrinsic) 반도체에서 전도도 제어를 위해서는 적정량의 불순물 첨가가 이루어져야 하므로 불순물의 고용한계를 알아내는 것이 필수적이다. 그러나 아직 ZnO 결정에서 Al의 용해도의 산소분압 의존성을 계산하여 보고한 사례는 없다.

Gibbs' free energy 관계식은 재료계에서 약간의 결함은 체계의 열역학적 안정성을 증가시킨다는 것을 알려준다.⁶⁾ 따라서 ZnO도 타고난(native) 결정결함을 가지고 있어 일반적

[†]Corresponding author : edkim@keri.re.kr

으로 n-형 반도체성을 나타낸다. 이는 비화학량론성(nonstoichiometry, $[Zn] > [O]$, $[]$ 는 농도표시)에 기인한다. 순수 ZnO 결정에서의 도우너 결함은 침입-아연(interstitial zinc, Zn_i) 혹은 산소-빈자리(oxygen vacancy, V_O)이며 이들의 농도는 산소분압에 의해 결정된다.

쇼트키 및 프렌켈 결함(Schottky and Frenkel disorder) 반응은 억셉터(acceptor)형 결함인 아연-빈자리 V_{Zn} 를 만든다.⁵⁾ 3.2 eV 정도의 금지대 폭을 가지는 ZnO 결정의 형광특성에 대한 연구결과, $\lambda \approx 505$ nm에서의 발광은 중만대 바로 위 억셉터 준위에 발광재결합중심(radiative recombination center) V_{Zn} 이 존재함을 지적하고 있다.^{4,8,13)} 그리고 이들의 농도는 열역학적으로 도우너 결함들의 농도와 평형상태를 유지하여야 한다.

한편 Al_2O_3 고용반응은 이러한 타고난 결함들과 상관관계를 가질 것이므로 결국 Al의 고용도는 산소분압에 의존할 것임을 예측할 수 있다. 본고에서는 결함반응들에 대한 정밀한 모델을 도입하여 ZnO결정에서의 Al의 고용한계의 산소 의존성을 계산하고 그 결과, $[Al_{Zn}]_{max} \propto P_{O_2}^{-1/4}$, 처음으로 보고한다.

2. ZnO에서의 타고난 결함들의 거동에 대한 고찰

순수 ZnO에서 타고난 결함(native defects)이란 비화학량론성이나 프렌켈 혹은 쇼트키 결함 반응 등에 의해 열적으로 생성되는 결함들로 정의될 수 있다. 이들의 거동에 대한 이해를 위해서는 ZnO 생성반응부터 고찰할 필요가 있다.



여기서 Zn(g)는 기체상(gas phase) 아연으로서 질량작용법칙에 의하면 위 반응의 질량관계식(mass relation)은

$$K_{ZnO} = P_{Zn} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (2)$$

으로 표시되며 반응상수는 $K_{ZnO} = K_{ZnO}^0 \cdot \exp(-\Delta H_{ZnO}^0 / kT)$ 으로 주어진다.⁶⁾

한편 높은 아연증기압력 하에서 열처리하면 격자간 침입 아연이 형성된다. 즉, $Zn(g) = Zn_i$. 따라서

$$K_{Zn_i} = [Zn_i] \cdot P_{Zn} \quad (3)$$

가 얻어지는데, 여기서 $[Zn_i]$ 는 침입아연의 농도이다. 결국

$$[Zn_i] = (K_{Zn_i} / K_{ZnO}) \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (4)$$

따라서 이 평형농도는 산소분압에 의하여 제한됨을 알 수 있다.

만약 산소빈자리의 생성 엔탈피 변화가 침입아연의 그것에 비해 작다면 ZnO결정의 주 도우너 결함(majority donor defect)은 산소빈자리 V_O 가 될 것이며, 이때 생성반응은 $O_O = V_O + 1/2O_2$ 으로 주어지고, 여기서 O_O 는 ZnO 결정의

격자점의 정 위치에 존재하는 산소이다. 결국 산소빈자리 농도 $[V_O]$ 는

$$[V_O] = K_{V_O} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (5)$$

으로 표시되어 산소분압의존성은 앞의 침입아연 모델의 경우와 같다.

순수 ZnO 결정의 형광특성 연구들은, ZnS 결정에서와 같이,¹³⁾ 아연-빈자리 V_{Zn} 의 존재를 시사하고 있다. 이 결함은 프렌켈 및 쇼트키 결함반응에 기인하는 것으로 판단된다.⁵⁾

프렌켈 결함은 $Zn_{Zn} = V_{Zn} + Zn_i$ 반응으로 정의되므로 질량관계식은

$$K_F = K_F^0 \cdot \exp(-\Delta H_F^0 / kT) = [V_{Zn}] \cdot [Zn_i] \quad (6)$$

으로 주어진다. 한편 쇼트키 결함반응은 $Null = V_O + V_{Zn}$ 인데, 이는

$$K_S = K_S^0 \cdot \exp(-\Delta H_S^0 / kT) = [V_O] \cdot [V_{Zn}] \quad (7)$$

의 질량관계식을 낳는다. 결국 프렌켈 결함반응에서는

$$[V_{Zn}] = (K_F \cdot K_{ZnO} / K_{Zn_i}) \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (8)$$

쇼트키 모델에서는

$$[V_{Zn}] = (K_S / K_{V_O}) \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (9)$$

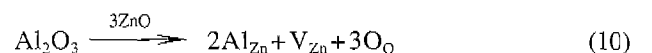
의 관계식을 얻을 수 있다. 이 계산결과, 도우너 결함들의 경우와는 달리, 억셉터 결함 V_{Zn} 의 농도는 $P_{O_2}^{1/2}$ 에 비례함을 보여 주고 있다. 즉 산소 분압이 증가하면 도우너 결함농도는 감소하는 반면 억셉터 결함의 농도는 증가함을 보여준다. 그러나 생성반응 엔탈피의 차이가 워낙 크기 때문에 일반적으로 얻을 수 있는 압력 하에서는 억셉터의 농도가 도우너 농도를 넘지 못하는 것으로 사료된다.⁵⁾

3. ZnO내 Al 고용한계의 계산

일반적으로 원자가가 다른 두 금속산화물 사이의 고용반응에는 두 가지 모델 즉 양이온 빈자리 모델(cation vacancy model) 및 침입 음이온 모델(anion interstitial model)⁹⁾이 적용될 수 있을 것이다. Al을 금속상태로 ZnO와 반응시키는 것은 불가능하기 때문에 본 계산에서는 세라믹 공학에서 일반적으로 가능한 Al_2O_3 의 고용반응만을 검토할 것이다.

3.1. 양이온 빈자리 모델

이 모델은 같은 수의 음이온이 반응하는 것을 전제로 한다. 1 몰(mole)의 Al_2O_3 가 ZnO 결정 내에 치환되기 위해서는 3 몰의 ZnO가 결정 밖으로 빠져 나가야 한다. 결국



의 반응이 이루어 지는데, 여기서 Al_{Zn} 는 아연자리에 치환된 Al 이온이다. 이 반응은

$$K_c = K_c^0 \cdot \exp(-\Delta H_c^0/kT) = [Al_{Zn}]^2 \cdot [V_{Zn}] \quad (11)$$

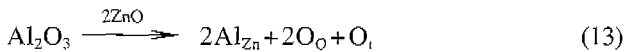
의 질량관계식을 넣는다. 여기서 V_{Zn} 은 프렌켈 결함 혹은 쇼트키 결함 반응으로부터 만들어지는 V_{Zn} 와 평형상태를 유지하여야만 한다. 결국

$$[Al_{Zn}] = K_c^{1/2} \cdot [V_{Zn}]^{-1/2} = K_c^0 \cdot P_{O_2}^{1/4} \quad (12)$$

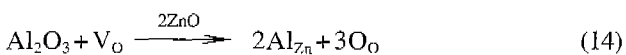
여기서 프렌켈 결함모델로 부터는 $K_c^0 = K_F \cdot K_{ZnO} \cdot K_{Zn}^2 / K_{Zn}$ 이고 쇼트키 결함모델로부터는 $K_c^0 = K_S \cdot K_c^{1/2} / K_{V_O}$ 이다.

3.2. 침입 음이온 모델

이 모델은 용질 및 용매 결정 사이 반응이 같은 수의 음이온을 필요로 한다는 것을 전제로하고 있다.⁹⁾ 결국 이 치환반응에서 2몰의 ZnO가 결정 밖으로 빠져나가므로 치환되는 Al_2O_3 의 1몰의 산소는 격자간 자리로 침입할 수 밖에 없다;



여기서 O_i 는 침입-산소이다. 그러나 이 반응은 ZnO 결정구조(wurtzite)를 이루어 가능성이 매우 희박한 것으로 판단된다. ZnO는 이온 반경이 큰 산소가 hexagonal close packing을 하고 있는 산소 층과 아래 위 층 산소 4개가 만드는 4면체 공간(tetrahedral interstice) 중 반만이 채워진 아연 층을 가지고 있다.⁹⁾ 따라서 결정학적으로 침입아연이 생성되기는 쉬우나 침입-산소가 만들어지기는 매우 어렵다. 그러나 우리는 이 반응에서 생성된 침입-산소가 이미 만들어진 산소-빈자리와 반응하는 것을 고려할 수 있다; $O_i + V_O = O_O$. 결국 양이온 침입모델은 변형되어



로 표시될 수 있는데, 여기서

$$K_{O_i} = [Al_{Zn}]^2 \cdot [V_O]^{-1} \quad (15)$$

앞의 두 식 (5) 및 (15)로부터

$$[Al_{Zn}] = \sqrt{K_{O_i}} \cdot [V_O]^{1/2} = \sqrt{K_{O_i} \cdot K_{V_O}} \cdot P_{O_2}^{1/4} \quad (16)$$

이 변형된 양이온 침입 모델도 역시 $[Al_{Zn}] \propto P_{O_2}^{1/4}$ 의 관계식을 넣는다. 따라서 치환될 수 있는 Al 양, $[Al_{Zn}]_{max}$ 는 $P_{O_2}^{1/4}$ 에 반비례함을 알 수 있다.

4. 결 론

Al_2O_3 첨가 ZnO에서 정확한 캐리어농도의 계산을 위해서

는 Al의 고용한계를 알 필요가 있다. 본 논문에서는 Al 고용한계의 계산과정을 검토하였다. 이를 위하여 먼저 ZnO에서의 타고난 점 결함(point defect, 침입아연, 산소 및 아연 빈자리) 등의 농도가 결함반응 등에 대한 정화된 모델을 도입하여 정량적으로 계산되었다.

ZnO 내 Al_2O_3 의 고용은 Al^{3+} 이온의 ZnO의 wurtzite 구조에서 산소 4면체 공간인 Zn^{2+} 자리에의 치환반응으로 정의될 수 있다. 이 치환반응은 필연적으로 아연빈자리를 생성하거나 산소빈자리를 소모하면서 일어난다. 한편 이들 빈자리 농도는 비화학량론성이나 결함(disorder) 반응에 의해 영향 받으므로, 산소분압에 의존한다. 결국 ZnO 내 Al_2O_3 의 고용반응은 산소분압에 의하여 제어됨을 알 수 있었다.

결론적으로 저자들은 ZnO 내 Al의 고용한계 $[Al_{Zn}]_{max}$ 는 $P_{O_2}^{1/4}$ 에 반비례한다는 것을 보고하고자 한다. 또한 정확한 열역학적 자료, 반응온도, 반응 시의 산소분압, 관련된 각 반응들의 상수 및 엔탈피 변화량을 알면 정확한 고용한계를 계산할 수 있음을 밝히고 있다.

REFERENCES

1. B-C. Kim, J-B. Paik, Y-S. Han, N-Y. Lee and B. K. Lee, "Synthesis of ZnO:Zn Phosphors with Reducing Atmosphere and Their Luminescence Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(1), 1-5 (2000).
2. K. R. Lee, W. W. Kim and S. Park, "Preparation and Characteristics of Nanometer-sized ZnO Powder by Solution Combustion Process for Photocatalyst Applications," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(8), 765-770 (2001).
3. K. Tominaga, H. Manabe, N. Umez, I. Mori, Y. Ushiro and I. Nakabayashi, "Film Properties of ZnO:Al Prepared by Co-sputtering of ZnO:Al and either Zn or Al Targets," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**(3), 1074-1079 (1997).
4. L. Ozawa, Cathodoluminescence (Theory and Application), pp. 255. Kodansha, Tokyo (1990).
5. M. H. Sukkar and H. L. Tuller, "Defect Equilibria in ZnO Varistor Materials," p. 71-90, in Additives and Interfaces in Electronic Ceramics, Advances in Ceramics Vol. 7, Edited by M. F. Yan, Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio (1983).
6. A. Swalin, Thermodynamics of Solids, 2nd Ed., Chaps. 2 and 4. John Wiley, New York (1972).
7. E. D. Kim, J. M. Park, S. C. Kim and N. K. Kim, "Calculation of Carrier Electron Concentration in ZnO Depending on Oxygen Partial Pressure," *J. Electrochem. Soc.*, submitted.
8. E. D. Kim, "Comments on 'Synthesis of ZnO:Zn Phosphors with Reducing Atmosphere and Their Luminescence Properties'," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(7), 726-729 (2000).
9. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd Ed., Chap. 4, John Wiley and Sons, New York (1976).
10. Z. M. Jarzelski, Oxide Semiconductors, B. R. Pamplin, Translation Ed., pp. 228. Pergamon Press, Oxford (1973).

11. T. Bak, J. Nowotny and C. C. Sorrell, "Electrical Properties of Metal Oxides at Elevated Temperatures," *Key Eng. Mater.*, **125-126**, 1-8 (1997).
12. R. Wang, L. L. H. King and A. W. Sleight, "Highly Conducting Transparent Thin Films Based on Zinc Oxide," *J. Mater. Res.*, **11**(7), 1659-1664 (1996).
13. A. van der Ziel, *Solid State Physical Electronics*, 3rd Ed., p. 247, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1976).