

ZnO 결정에서의 In ion 확산과정 Diffusion Process of In Ion in the ZnO Crystal

서원선, 윤여주, 이영호, 이수정, 이명현, 홍정오
요업(세라믹)기술원, 신뢰성 평가 분석센터

I 서론

ZnO-In₂O₃계 산화물은 n형 반도체로써 우수한 열전물성을 갖고 있으며 ITO 다음의 투명전도체로써도 기대가 되고 있는 재료이다. 본 연구에서는 판상의 산화아연 전구체 분말과 In₂O₃분말을 사용하여 Reactive Templated Grain Growth법에 따라 C축 배향한 (ZnO)₅In₂O₃ 세라믹스를 합성하였으며, 합성의 중간단계에서 HRTEM을 사용하여 Homologous 화합물의 반응과정을 관찰하고 ZnO결정내에서의 In ion의 확산과정을 해석하였다.

II 실험

판상의 모양을 갖는 ZnSO₄·3Zn(OH)₂ 분말과 1 μ m크기의 구형 In₂O₃ 분말을 Zn:In이 5:1의 mole비가 되게끔 혼합하여 tape을 만들고 적층하여 1cm×1cm×1cm의 성형체를 제작하였다. 성형체는 1050 $^{\circ}$ C에서 12시간 열처리하여 (ZnO)₅In₂O₃ 상이 존재하는 것을 확인하였고 HRTEM 관찰용 시편으로 제작하였다. HRTEM 관찰에는 400kV에서 작동하는 점분해능 1.5 \AA 의 JEM4010을 사용하였고 성분분석에는 EDS(INCA Ser., 136eV)를 사용하여 반응의 중간단계에서의 Zn/In의 비를 구하였다. ZnO결정내의 Site별 In ion의 점유에 관한 image simulation에는 MacTempas(Total Resolution Co. Ltd)를 사용하였다.

III 결과 및 고찰

판상의 ZnSO₄·3Zn(OH)₂ 분말은 600 $^{\circ}$ C 이상의 온도에서는 ZnO와 ZnO·2ZnSO₄의 혼상으로 열분해되었으며 800 $^{\circ}$ C 이상의 열처리에서는 ZnO 단상으로 관찰되었다. 배향도는 성형체(ZnSO₄·3Zn(OH)₂)의 배향도를 거의 그대로 유지하였으며 1150 $^{\circ}$ C에서 단상의 (ZnO)₅In₂O₃ 합성 시 Lotgering법에 의해 측정된 (001)면의 배향도는 0.78이었다. 즉 이 방향성의 ZnSO₄·3Zn(OH)₂분말을 이용하여 (001)면의 배향성이 높은 Homologous 화합물의 제작이 가능하였다. 또한 이것은 ZnO결정의 형태를 그대로 유지한 채 In ion의 active한 확산에 의하여 textured ceramics를 제조할 수 있다는 결과라고 말할 수 있다.

ZnO결정 중에 존재하는 In ion은 농도가 낮을 경우에는 산소이온과 4배위 결합을 갖

지만 In ion농도가 증가함에 따라 ZnO결정 중에 주기적인 판상형으로 모여 산소와 6배 위 결합을 형성하였고 HRTEM관찰에서는 면상의 검은 contrast를 나타내었다.

또한 거대한 grain의 전면관찰의 결과로부터 ZnO결정내의 In ion의 확산속도는 ab면 내보다 c축방향이 느린 것으로 예측이 되었다. EDS결과는 고분해능 image로부터 예측되는 화학조성식의 결과와 잘 일치되었으며 ZnO결정 내의 In ion의 존재에 대한 보조적인 방법으로 사용하였다.

Fig. 1에서는 In ion을 확산시킨 ZnO결정의 HRTEM사진을 나타내었다. 5nm×5nm의 좁은 영역에서도 In ion의 존재양상에 따라 서로 다른 image의 관찰이 가능하였으며 이것을 MacTempas의 image simulation에 의해 In ion의 점유 site의 종류 및 양에 대하여 해석하였다.

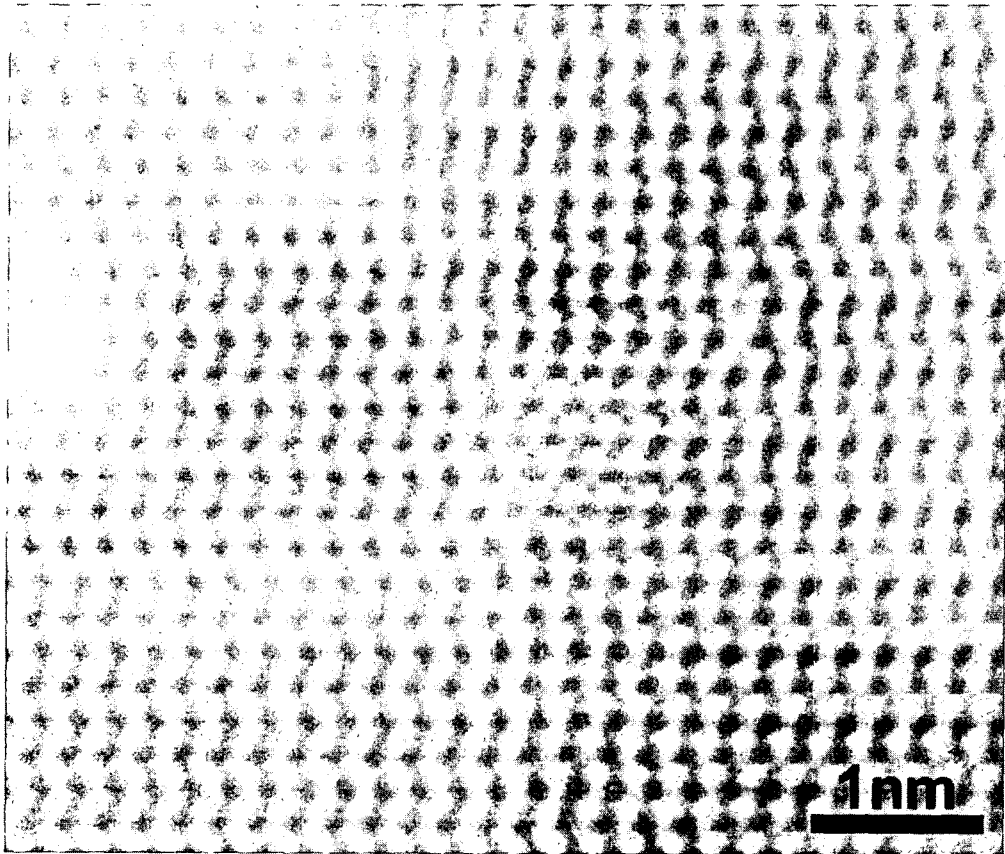


Fig. 1 HRTEM image of $(\text{ZnO})_n\text{In}_2\text{O}_3$ ($n=5\sim\infty$) Ceramics.