

펄스 레이저 증착(PLD)법에 의한 ZnO 박막 성장과 광학적 특성

Growth and Optical Properties for ZnO Thin Film by Pulsed Laser

Deposition

홍 광 준*, 김 재 열†(조선대학교)

Kwang-joon Hong, Jae-Yeol Kim

Abstract

ZnO epilayer were synthesized by the pulsed laser deposition(PLD) process on Al₂O₃ substrate after irradiating the surface of the ZnO sintered pellet by the ArF(193nm) excimer laser. The epilayers of ZnO were achieved on sapphire (Al₂O₃)substrate at a temperature of 400 °C. The crystalline structure of epilayer was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of ZnO epilayer measured with Hall effect by van der Pauw method are $8.27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $299 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the ZnO obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 3.3973 \text{ eV} - (2.69 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 463\text{K})$. After the as-grown ZnO epilayer was annealed in Zn atmospheres, oxygen and vacuum the origin of point defects of ZnO atmospheres has been investigated by the photoluminescence(PL) at 10 K. The native defects of V_{Zn}, V_O, Zn_{int}, and O_{int} obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type.

In addition, we concluded that the heat-treatment in the oxygen atmosphere converted ZnO thin films to an optical p-type. Also, we confirmed that vacuum in ZnO/Al₂O₃ did not form the native defects because vacuum in ZnO thin films existed in the form of stable bonds.

Keywords:ZnO, pulsed laser deposition, annealing treatment, point defect, photoluminescence

1. 서 론

ZnO는 II-VI족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 3.37 eV인 직접 천이형 반도체로서 LED(light emitting diodes)[1-2], LD(laser diode)[3], 음향변조기[4], 광도파관[5], 표면 탄성과 필터[6] 등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 따라서 양질의 ZnO 결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성 연구가 활발하게 진행되어 오고 있다. ZnO 결정의 성장 방법은 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition: PLD)[7], 고주파 스파터링(rf-sputtering)[8], 스프레이(spray)[9], 열 화학 증기 증착(thermal chemical vapor deposition)[10], 분자 살 켄쌓기(molecular-beam epitaxy) (MBE)[11] 등이 있다. 이 방법들 가운데 펄스 레이저 증착(PLD)법은 증착 시료의 녹는 온도(melting point)가 높은 반도체, 산화물 증착 시료 타겟(target)에 펄스 레이저빔(pulsed laser beam)을 조사하여 증착 시료 타겟 물질의 온도를 급격히 높여 시료 물질을 기화 시켜 박막(thin film)이 형성 되도록 한 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있는 장점이 있다. 펄스 레이저 증착법, 고주파 스파터링(rf-sputtering), 스프레이, 화학 증기 운송(chemical vapor transport method)법으로 성장시킨 ZnO 박막의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 펄스 레

이러한 증착법으로 성장시킨 ZnO 박막의 광발광을 이용한 ZnO 결정내의 점결함(point defect) 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 Al₂O₃ 기판 위에 ZnO 박막을 성장시켰으며, 결정성은 광발광(Photoluminescence)의 엑시톤 방출(exciton emission) 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 성장된 ZnO 박막을 Zn 증기 분위기, 산소 및 진공 분위기에서 각각 열처리한 후 광발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 증성 주기에 구속된 엑시톤(D₀,X)과 증성 반기에 구속된 엑시톤(A₀,X)에 의한 복사 발광 봉우리 I₂(D₀,X)와 I₁(A₀,X) 및 SA 방출(emission)에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된 ZnO 박막과 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 점 결함(point defect)들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 ZnO 박막내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다

2. 실험 및 측정 방법

2.1. ZnO 박막 성장

그림 1과 같은 펄스 레이저 증착 시스템(Pulsed Laser Deposition:PLD)을 이용하여 ZnO 박막을 성장하였다. PLD 공정을 위한 타겟(φ =12 mm, thick = 3 mm) 증발원으로 ZnO 소결체를 사용하였다. 타겟 증발원은 ZnO 미세 결정을 2 t/cm²의 압력하에서 성형한 후 1150 °C, 20 h로 소결하여 제작하였다. PLD 공정에는 Lambda Physik ArF excimer laser(LPX110i, λ=193 nm)를 사용하였고, 레이저의 반복 주기는 10Hz로 고정하였다. PLD 공정중에 ZnO 타겟은 40rpm으로 회전시켰고, 레이저에 의해 sputtered 된 ZnO 결정은 Al₂O₃(0001) 기판의 온도를 400°C로 고정하여 성장하였다. 바탕 기체(Background gas)로서 Ar 기체를 사용하였고, 이때 레이저 에너지를 100mJ/pulse와 200mJ/pulse로 하여 100Pa, 50Pa, 10Pa 및 1Pa의 Ar 기체 압력하에서 20,000 pulse로 고정하여 성장하였다.

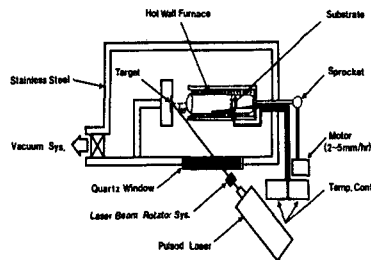


그림 1. ZnO 박막 성장을 위한 펄스 레이저 증착 시스템
Fig.1 . Pulsed Laser Deposition system for Growth of ZnO thin film

2.2. 결정구조

성장된 ZnO 박막을 X-선 diffractometer를 이용하여 분말법(powder method)으로 결정구조, 격자상수를 측정하였으며, 결정성은 이중결정 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD) 장치로 측정하였다. 이 때 X-선은 파장 1.542 Å인 Cu-Kα를 사용하였다.

2.3. 홀 효과(Hall effect)

홀 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2kG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293K에서 30K까지 변화시키면서 van der Pauw 방법으로 홀 효과를 측정하였다.

2.4. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 ZnO 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Cd Laser (Nippon, 325 nm, 40 mW)를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping 하고 단색화 장치(monochromator)로 분광하였고 분광된 빛을 PM tube(RCA, C3 - 1034)로 받아 Lock-in-amplifier로 증폭하여 X-Y recorder로 기록하였다. 이때 cryogenic helium refrigerator(AP, CSA-202B)로 cryostat (AP, DE-2025)의 온도를 상온에서 저온으로 내리면서 측정하였다.

2.5. ZnO 박막의 열처리 조건

성장된 ZnO 박막을 Zn 증기 분위기, 산소 및 진공 분위기에서 각각 열처리하였다. 시료(sample)들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 광발광 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Zn 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Zn 0.0015 g을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 $\sim 10^{-6}$ torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 앰플(ampoule)의 Zn 증기압이 10^{-6} torr가 되도록 450 °C에서 1시간동안 열처리하였다. 산소 분위기에서 열처리하기 위해 RPA(rapid thermal annealing)의 산소 분위기에서 시편을 900 °C에서 5분 동안 열처리 하였다. 진공 분위기에서 열처리하기 위해서 시편을 석영관에 넣어 $\sim 10^{-6}$ torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 앰플을 500 °C로 1시간동안 열처리하였다. 이때 ZnO 셀의 열처리 조건은 표 1과 같다.

표 1. 열처리 조건
Table 1. Annealing condition.

Sample	Annealing Condition
ZnO : Cu	Zn 0.0015g (450 °C, 1hr) Zn vapour Pressure : 10^{-6} Torr
ZnO : oxygen	oxygen, (900°C, 5 min)
ZnO : vacuum	vacuum (500°C, 1hr) vacuum : 10^{-6} Torr

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. ZnO의 결정구조 및 조성비

3.1.1. ZnO 박막의 결정구조

최적 성장 조건인 기판 온도 400°C, 100mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 성장된 ZnO 박막의 x-ray 회절무늬는 그림 2에 보였다. 그림 2의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이

JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 육방정계(hexagonal)로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[12]으로 구한 결과 격자상수는 $a_0=3.245\text{\AA}$ 과 $c_0=5.205\text{\AA}$ 이었다. 이 값들은 Chen 등이[13] 보고한 격자 상수 $a_0= 3.249\text{\AA}$ 과 $c_0=5.207\text{\AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

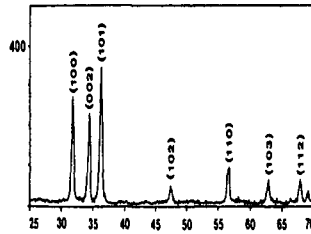


그림 2. 막 성장된(as-grown) ZnO 박막의 X-선 회절 무늬
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of as-grown ZnO thin film.

3.1.2. 펄스 레이저 증착(PLD)법에 의한 ZnO박막의 성장 조건

PLD법에 의한 ZnO 박막 성장은 Al_2O_3 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 화학 부식 하고, 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도를 380~420 °C로 변화 시키면서 성장하였다. 그림 3은 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도를 400 °C로 하여 성장한 ZnO 박막의 광발광 스펙트럼으로 10 K일 때 357.9 nm(3.2983 eV)에서 엑시톤 방출 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 엑시톤에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 ZnO 박막의 이중 결정 X-선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, 그림 4와 같이 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도가 400 °C 일때 반폭치값이 289 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 ZnO 박막의 최적 성장조건은 100mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도가 400 °C임을 알 수 있었다. 이때 성장된 ZnO 박막 표면은 그림 5에서 보는 바와 같이 고르게 잘 성장되었음을 알 수 있었다. 또한, 기판의 온도를 400 °C로 하여 성장한 ZnO 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정된 결과, 2.9 μm 로 성장되었음을 알 수 있었다.

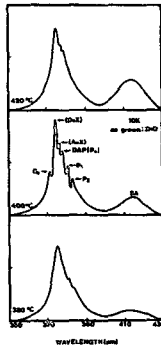


그림 3. ZnO 박막의 기판 온도 변화에 대한 10K에서 PL 스펙트럼
 Fig.3. PL spectrum at 10 K for various substrate temperature of ZnO thin films.

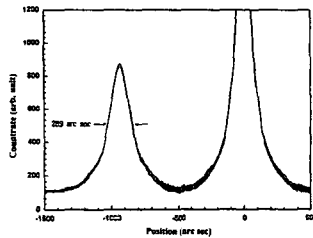


그림 4. 기판의 온도를 400°C로 성장된 ZnO 박막의 이중 결정 X-선 요동 곡선
 Fig.4 . Double crystal X-ray rocking curve of ZnO thin films measured growth temperature of substrate of 400°C.

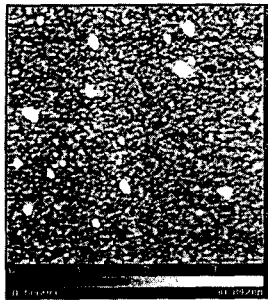


그림 5. 막 성장된(as-grown) ZnO 박막의 표면 사진
 Fig.5. Surface morphology of as-grown ZnO thin film

3.2. ZnO 박막의 홀 효과(Hall effect)

성장된 ZnO 박막을 van der Pauw 방법으로 홀 효과를 293 K에서 30 K 까지 온도 변화를 주면서 측정 한 값들의 이동도 μ 값은 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 보는바와 같이 이동도(mobility)가 상온에서는 $299 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였으며 Fujita[14]의 결과와 같이 77 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering), 30K

에서 77 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. 운반자 농도(carrier density)는 온도 $1/T$ 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수에 대한 n 값은 그림 7과 같다. 활성화 에너지 E_d 는 $n \propto \exp(-E_d/KT)$ 로부터 그림 7의 $\ln n$ 과 온도 $1/T$ 에 따른 기울기에서 구한 결과 58 meV였다. 또한 홀 효과 측정값으로부터 홀 계수들이 음의 값이어서 ZnO 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

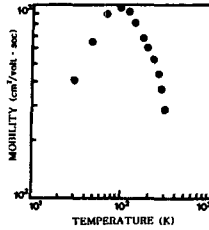


그림 6. ZnO 박막의 온도에 따른 이동도의 변화

Fig. 6. Temperature dependence of mobility for ZnO thin films.

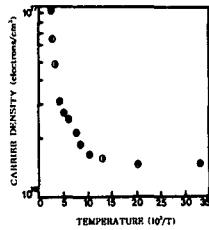


그림 7. ZnO 박막의 온도에 따른 운반자 농도의 변화

Fig. 7. Temperature dependence of carrier density for ZnO thin film.

3.3. ZnO 박막의 광흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

3.3.1. ZnO 박막의 광흡수 스펙트럼

ZnO 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 그림 8에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 ($h\nu$)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 $(\alpha h\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 표 2에 모았다.

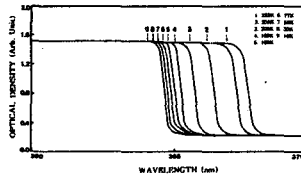


그림 8. ZnO 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼

Fig. 8. Optical absorption spectra according to temperature variation of ZnO thin film.

표 2. ZnO 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼

Table 2. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of ZnO thin film

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy(eV)
293	367.9	3.3701
250	367.5	3.3737
200	366.7	3.3810
150	366.0	3.3874
100	365.5	3.3921
77	365.3	3.3940
50	365.1	3.3958
30	365.0	3.3968
10	364.9	3.3975

그림 9는 ZnO 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [15]인

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \dots (1)$$
을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 3.3973 eV이고 α 는 2.69×10^{-4} eV/K, β 는 4635 K였다.

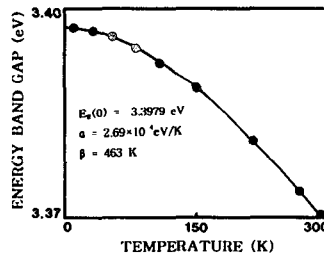


그림 9. ZnO 박막의 온도에 따른 에너지 갭 (실선은 Varshni 방정식을 표현)

Fig. 9. Temperature dependence of energy gap in ZnO thin film. (the solid line represents the Varshni equation.)

3.3.2. 막 성장된(As-grown) ZnO 박막의 광발광 스펙트럼

그림 10은 막 성장된 ZnO 박막의 10K에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 10에서 단파장대 지역의 371.4 nm(3.3385 eV)의 봉우리는 자유 엑시톤 방출 스펙트럼(free exciton emission spectrum)이다. 자유 엑시톤(free exciton)은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠 간격 이상의 에너지를 갖는 광자로 여기되면 전도대로 여기되고 가전자대에는 양으로 대전된 정공(hole)이 남게 된다. 이때 정공의 영향으로부터 충분히 벗어나지 못하게 여기된 전자(electron)는 정공(hole)과 엑시톤(exciton)을 형성하고 이들이 재결합할 때 스펙트럼의 빛을 방출한다. 이와 같이 자유전자와 자유정공의 쌍(pair)으로 구성된 엑시톤은 쿨롱(coulomb) 인력이 작용하게되며 각각의 쌍은 수소원자처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지 상태는 양자화 되어있다. 이것을 자유 엑시톤(free exciton)이라 한다. 자유 엑시톤(free exciton)은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 엑시톤은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \text{-----}(2)$$

(2)식으로부터 10K일 때, 에너지 띠 간격 E_g 를 3.3975 eV로 하여 구한 결합 에너지(binding energy)는 각각 E_{ex}^{Free} 는 0.059 eV로서 Hummer[16]가 반사율(reflectivity)로부터 계산한 엑시톤 결합 에너지(exciton binding energy)인 0.06 eV와 거의 일치한다. 371.4 nm(3.3385 eV)의 광발광 봉우리는 자유 엑시톤(free exciton)(E_x)으로 관측되었다. ZnO 시료는 자유 엑시톤(free exciton)이 관측되는 것으로 보아 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. 357.9 nm(3.2983 eV)와 382.4 nm(3.2422 eV)의 봉우리는 엮매인 엑시톤 방출(bound exciton emission) 스펙트럼으로 여겨진다. 엮매인 엑시톤(bound exciton)은 중성 혹은 대전된 주개(donor)와 받개(acceptor)에 자유 엑시톤(free exciton)이 속박되어 그 주위궤도를 운동하는 것을 말한다. 엮매인 엑시톤 복합체(bound exciton complex)가 소멸할 때 생기는 발광스펙트럼은 자유 엑시톤(free exciton)보다 장파장대에 나타난다. 엮매인 엑시톤(bound exciton)이 방사 재결합할 때 방출되는 광자(photon)의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \text{-----}(3)$$

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 엮매인 엑시톤 결합에너지(bound exciton binding energy)이다. 가장 우세한 세기의 357.9 nm(3.2983 eV)의 봉우리는 중성 주개 엮매인 엑시톤(neutral donor-bound exciton)인 V_0 에 기인하는 엑시톤 $I_2(D_0, X)$ 인 것으로 생각된다. (3)식으로부터 구한 주개 엮매인 엑시톤 결합 에너지(donor-bound

exciton binding energy)는 0.0402 eV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2$ 로부터 주개의 이온화 에너지 E_D 값이 0.201 eV임을 알 수 있었다. PL 봉우리 382.4 nm(3.2422 eV)는 중성 아연 빈 자리(neutral zinc vacancy) V_{Zn}^0 인 받개에 구속된 엑시톤 $I_1(A_0, X)$ 으로 보인다. I_1 의 에너지 $h\nu$ 는 3.2422 eV이므로 (3)식에 의해서, V_{Zn}^0 인 받개(acceptor)에 구속된 엑시톤(exciton) $I_1(A_0, X)$ 의 결합에너지(binding

energy)는 0.0963 eV임을 알 수 있다. Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1$ 로부터 구한 받개의 이온화 에너지는 0.963 eV임을 알 수 있었다. 또한 $I_2(D_0, X)$ 에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 홀 효과 측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width half maximum: FWHM)값은 6.5 meV였다. 390.4 nm(3.17580 eV) 봉우리는 주개-받개 쌍(donor-acceptor pair; DAP: P_0)의 재결합으로 인한 광발광(PL) 봉우리이고, 400.9 nm(3.9260 eV)는 DAP-replica P_1 , 405.9 nm(3.0545 eV)는 DAP-replica P_2 이다. 415.5 nm(2.9839 eV) 봉우리는 self activated (S.A) 광발광 봉우리로 생각된다.

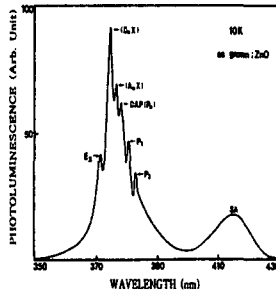


Fig. 10. 막 성장된(as-grown) ZnO 박막의 10 K에서 광발광 스펙트럼
Fig.10. Photoluminescence spectrum of as-grown ZnO thin film at 10 K.

3.3.3. 열처리한 ZnO 박막의 광발광 스펙트럼

ZnO 박막을 450 °C의 Zn 분위기에서 1시간 동안 열처리하여, 10 K에서 측정된 광발광스펙트럼을 그림 11에 보였다. 열처리 이전의 10 K때의 광발광 스펙트럼인 그림 10과 비교하면 그림 11에서는 I₁봉우리가 SA emission에 의한 것으로 보이는 폭넓은 광발광(broad PL) 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. 아연 빈자리(Zinc vacancy) V_{Zn}는 V_{Zn}⁰, V_{Zn}⁻¹ 및 V_{Zn}⁻²가 있고 V_{Zn}⁰를 중성 아연 빈자리(neutral Zinc vacancy)라 부른다 [17-22]. 중성 받개 V_{Zn}⁰에 구속된 엑시톤(exciton)(A₀, X)에 의해 발광된 봉우리를 I₁으로 표시하는데 I₁이 나타나지 않는 것은 Zn 분위기에서 열처리로 Zn의 빈자리(vacancy) V_{Zn}⁰가 Zn로 채워지고 V_{Zn}⁰가 없어져, V_{Zn}⁰에 구속된 엑시톤(A₀, X)가 없기에 I₁이 나타나지 않는다고 고찰된다. 산소와 치환된 어떤 불순물을 I₀로 표기하고 I₀가 이온화되어, I₀⁻라고 표기하자, V_{Zn}⁻²와 I₀⁻의 결합인 (V_{Zn}-I₀)⁻¹의 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하고, complex acceptor라고도 호칭한다. Zn 분위기에서 열처리하면 V_{Zn}⁻²site가 Zn로 채워지고, (V_{Zn}-I₀)⁻¹형태의 SA center가 없어져 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA 방출(emission)에 의한 폭넓은 광발광 봉우리(broad PL peak)도 나타나지 않는다고 본다. Zn 분위기의 열처리로 그 이전보다 주개-받개 쌍(donor-acceptor pair: DAP)제결합에 의한 발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다. Zn 분위기에서 열처리하므로써 받개(acceptor)의 수가 증가했고, 주개(donor)의 수는 처음부터 더 많이 생겨 DAP 봉우리의 세기가 더 증가하였다고 본다. I₂ 봉우리는 거의 변화 하지 않았는데 SA 등은 없어졌다.

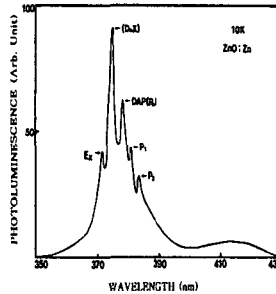


그림 11. Zn 분위기에서 열처리된 ZnO 박막의 10 K에서 광발광 스펙트럼

Fig.11. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped ZnO thin film annealed in Zn vapour.

ZnO 박막을 산소 분위기에서 900 °C에서 5분 동안 열처리하여 10 K에서 측정된 광발광 스펙트럼을 그림 12에 보였다. 그림 12에서 보는 바와 같이 I₂ 봉우리가 나타나지 아니하였다. 중성 산소 빈자리(neutral oxygen vacancy) V_O⁰인 주개(donor)에 구속된 엑시톤(D₀, X)에 의한 PL 발광봉우리 I₂가 없어진 것은 산소 분위기에서 열처리하여 V_O⁰에 산소 원자가 채워지고 V_O⁰가 없어져 V_O⁰에 구속될 엑시톤(D₀, X)가 없기에 I₂가 나타나지 않는다고 고찰된다. SA emission에 의한 폭이 넓은 봉우리(broad peak)가 산소 분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고, 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center는 산소의 빈자리(vacancy) V_O와는 무관하다는 증거이다. Zn과 치환된 불순물을 I_{Zn} 이라할 때, V_O와의 결합인 (I_{Zn}-V_O)⁺¹인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. 산소 분위기에서 열처리하면 V_O에 산소 원자가 채워지고 SA center가 없어져 SA emission에 의한 폭이 넓은 봉우리(broad peak)가 나타나지 않아야 한다. 그러나, 산소에서 열처리하면 SA 방출(emission)봉우리가 나타나고 있다. 따라서, (I_{Zn}-V_O)⁺¹인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

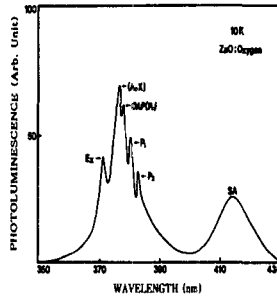


그림 12. 산소 분위기에서 열처리된 ZnO 박막의 10 K에서 광발광 스펙트럼
 Fig. 12. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped ZnO thin film annealed in oxygen.

그리고 ZnO 박막을 진공에서 1시간 동안 500 °C 열처리한 ZnO 박막을 10 K에서 측정한 광발광 스펙트럼을 그림 13에 보였다. 진공에서 열처리하면 그 이전의 광발광 스펙트럼과 거의 같은 모양을 하고 있다. 진공의 영향을 거의 받지 않고 ZnO 박막이 제작되었다고 본다.

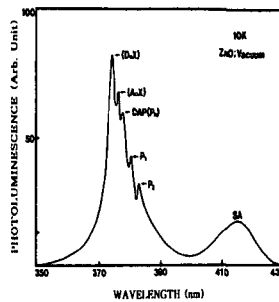


그림 13. 진공 분위기에서 열처리된 ZnO 박막의 10 K에서 광발광 스펙트럼
 Fig.13. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped ZnO thin film annealed in vacuum

4. 결 론

ZnO 박막을 펄스 레이저 증착(PLD)법으로 성장하였다. ZnO 박막의 최적 성장 조건은 100mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도가 400 °C 일 때 였고, 이때 광발광 스펙트럼의 엑시톤 방출(exciton emission) 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고, 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값은 289 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 홀 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $8.27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 과 $299 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^3$ 인 n형 박막이었다. 막 성장된(As-grown) ZnO 박막의 10 K일때 광발광 스펙트럼으로부터 구한 결합에너지 $E_{\text{ex}}^{\text{Free}}$ 는 0.059 eV임을 알았다. 그리고, 중성 산소 빈자리(neutral oxygen vacancy) V_{O}^0 인 주개에 구속된 엑시톤(D₀, X)의 결합에너지는 0.0402 eV이다. 주개의 이온화 에너지 E₀는 0.201 eV임을 알 수 있었다. Zn 분위기에서 ZnO 박막을 열처리하여 10 K에서 광발광 스펙트럼을

측정한 결과 I_1 봉우리와 SA 방출(emission)에 의한 것으로 보이는 폭 넓은 광발광 봉우리(broad PL peak)가 나타나지 않았다. 중성 받개 V_{Zn}^0 에 구속된 엑시톤(A_0, X)에 의해 발광된 봉우리를 I_1 으로 표시하는데 I_1 이 나타나지 않는 것은 Zn 분위기에서의 열처리로 Zn의 빈자리(vacancy) V_{Zn}^0 가 Zn로 채워지고 V_{Zn}^0 가 없어져, V_{Zn}^0 에 구속된 엑시톤(A_0, X)가 없기에 I_1 이 나타나지 않는다고 고찰된다. 또한 SA emission에 의한 폭 넓은 광 발광 봉우리(broad PL peak)가 관측되지 아니한 것은 산소와 치환된 불순물을 I_0 라 할 때, I_0 와 V_{Zn} 의 결합 형태인 $(V_{Zn}-I_0)^{-1}$ 가 SA center인 complex acceptor인데 Zn 분위기에서의 열처리로 V_{Zn} 를 Zn가 채워 V_{Zn} 가 없어지고 $(V_{Zn}-I_0)^{-1}$ 인 complex acceptor가 생기지 아니하여 SA emission에 의한 광발광 봉우리가 관측되지 않는다고 본다. 산소에서 ZnO 박막을 열처리하고, 10 K에서 측정한 광발광 스펙트럼에는 SA emission에 의한 광발광 봉우리는 폭넓게(broad) 그대로 있는데 I_2 봉우리가 관측되지 아니하였다. 중성 donor V_O^0 가 산소에서 열처리로 산소 원자에 의해 채워지고 중성 주개(neutral donor) V_O^0 가 없어져 구속된 엑시톤(D^0, X)가 생기지 아니하여 I_2 봉우리가 관측되지 않는다고 본다. 그러나, SA emission의 광발광 봉우리가 나타난 것은, SA emission의 PL 봉우리의 발광중심인 complex donor가 Zn 치환된 불순물을 I_{Zn} 이라 할 때 V_O 와의 결합형태인 $(V_O-I_{Zn})^{-1}$ 형태가 아니라는 증거이다. 만약, $(V_O-I_{Zn})^{-1}$ 형태가 SA center라면 산소 분위기에서 열처리할 때, V_O 가 Se에 의해 채워지고 $(V_O-I_{Zn})^{-1}$ 형태인 SA center인 complex donor가 없어져 SA emission이 생기지 아니했기 때문이다. 진공에서 ZnO 박막을 열처리하여 10 K에서 광발광 스펙트럼을 측정한 결과 진공에서 열처리하면 그 이전의 광발광 스펙트럼과 거의 같은 모양을 하고 있다. 이것은 진공의 영향을 거의 받지 않고 ZnO 박막이 제작되었다고 본다.

감사의 글

본 논문은 2004년도 레이저 RRC 사업에 의해 연구되었음.

REFERENCE

- [1]. K. Vanheusden, C.H. Seuger, W.L. Wareen, and M.J. Hampden-smith, "Doped ZnO thin films as anode materials for organic light emitting diodes", J. Lumin., Vol.75, p 11, 1979.
- [2]. M.H. Koch, P.Y. Timbrell, R.N. Lamb, "Violet luminescence emitted from ZnO films deposited on Si substrate by rf magnetron sputtering", semicond. sci. Technol., Vol.10 p.1523, 1995
- [3]. Masanri Sugiura, Yuu Nakashima and Takuya Nakasaka, "Fabrication of semiconducting ZnO nanobelts using a halide source and their photoluminescence properties", Applied Surface Science Vol 197/198, p.472, 2002
- [4]. Kodata. M, Kondo. C, Ikeda. T and Kasunami. "Temperature dependence of excitonic luminescence from nanocrystalline ZnO films", T, Japan J. Appl. Phys. Vol. Suppl. 29(1), p.159, 1990
- [5]. Wu. M.S, Azuma. A and Kawabata. "Characterization of sputtered ZnO thin film as sensor and actuator for diamond AFM probe", A, J. Appl. Phys., Vol. 62, No.6, p.2482, 1987
- [6]. Mitsuyu. T, Ono. S and Wasa. K, "Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization", J. Appl. Phys Vol. 44, p.1061, 1973
- [7]. Yoshiki Nakata, Tatsuo Okada and Mitsuo Maeda, " Deposition of ZnO film by pulsed laser deposition at room temperature", Applied Surface Science, Vol.,197/198 p.368, 2002
- [8]. Syuichi Takada, " Crystal growth of undoped ZnO films on Si substrates under different sputtering conditions", J. Appl. Phys., Vol. 73, p. 4739, 1973
- [9]. Ambia. M.G, Islam. M.N and Obaidul Hakim. M, " Influence of the annealing conditions on the properties of ZnO thin films", Solar Energy Materials and Solar Cells Vol. 28, p 103, 1992
- [10]. Labeau. M, Rey. P, Joubert. J.C and Delabouglise. G, " The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low pressure TCVD", Thin Solid Films, Vol.,213, p.94, 1992
- [11]. Tammenmaa. M and Niinisto. L, " A simple and novel route for the preparation of ZnO nanodots",

Thin Solid Films, Vol. 124 , p. 125, 1985

[12]. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions" Caddson-Wesley, chap 11, 1985

[13]. Y.Chen, D.M. Bagnall, H.J.Koh and T.Yao,"Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide", J. Appl .Phys., Vol. 84, p. 3912, 1998

[14]. H. Fujita, "Electron radition damage in Cadium-Selenide crystal at liquid-helium temprature" J. Phys. Soc., Vol. 20, p.109, 1965

[15]. Y. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe^{2+} in ZnSe", Physica. Vol.34, p. 149, 1967

[16]. K. Hummer, " Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon", Phys. Stat. Sol. Vol. 56, p.249, 1973

[17]. J. L. Shay and J. H. Wernick, "The band structure of ZnO calculated by the pseudopotential method", J. Phys. Soc., Jpn., Vol. 33 ,No. 6, p 1561, 1972

[18]. D. D. Sell, S. E. Stokowski, R. Dingle and J. V. Dilorenzo, "The optical properties of ZnO thin films", Phys. Rev. B7, Vol.195, p. 4568, 1973

[19]. R. E. Halsted and M. Aven,"Infrared absorption and Luminescence spectra of Fe^{2+} in cubic ZnS: role of the Jahn-Teller coupling" Phys. Rev. Lett., Vol. 14, No. 64, p. 2034, 1965.

[20]. 조신호, " GaAs(311)A 기판위에 성장된 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 광여기 발광", 전기전자 재료학회 논문지, Vol. 15, No. 3, p. 208, 2002.

[21]. 배상혁, 윤일구, 서대식, 명재민,이상열, "InAs/GaAs self-organized quantum dots의 전기 광학적 특성 연구", 전기전자 재료학회 논문지, Vol. 14, No.3, p 246, 2001.

[22]. 박용규, 성현호, 조황신, 양해석,이종찬, 박대희, ZnS 형광체 분말의 결정 결함에 따른 발광특성", 전기전자 재료학회 논문지, Vol. 13, No. 10, p. 876, 2000.