

RF 스퍼터링법으로 사파이어 기판 위에 성장한 ZnO와 ZnO:Al 박막의 질소 및 수소 후열처리에 따른 Photoluminescence 특성

조 정 · 윤기현 · 정형진* · 최원국*†

연세대학교 세라믹 공학과

*한국과학기술연구원 박막기술연구센터

A study of the photoluminescence of undoped ZnO and Al doped ZnO single crystal films on sapphire substrate grown by RF magnetron sputtering

Jung Cho, Ki Hyun Yoon, Hyung Jin Jung* and Won Kook Choi*†

Department of Ceramic engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

*Thin Film Technology Research Center, KIST, 130-650

(2000년 5월 24일 받음, 2001년 10월 8일 최종수정본 받음)

Abstract 2wt% Al₂O₃-doped ZnO (AZO) thin films were deposited on sapphire (0001) single crystal substrate by parallel type rf magnetron sputtering at 550°C. The as-grown AZO thin films was polycrystalline and showed only broad deep defect-level photoluminescence (PL). In order to examine the change of PL property, AZO thin films were annealed in N₂ (N-AZO) and H₂ (H-AZO) at the temperature of 600°C ~ 1000°C through rapid thermal annealing. After annealed at 800°C, N-AZO shows near band edge emission (NBE) with very small deep-level emission, and then N-AZO annealed at 900°C shows only sharp NBE with 219 meV FWHM. In Comparison with N-AZO, H-AZO exhibits very interesting PL features. After 600°C annealing, deep defect-level emission was quite quenched and NBE around 382 nm (3.2 eV) was observed, which can be explained by the H₂ passivation effect. At elevated temperature, two interesting peaks corresponding to violet (406 nm, 3.05 eV) and blue (436 nm, 2.84 eV) emission was firstly observed in AZO thin films. Moreover, peculiar PL peak around 694 nm (1.78 eV) is also firstly observed in all the H-AZO thin films and this is believed good evidence of hydrogenation of AZO. Based on defect-level scheme calculated by using the full potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO), the emission 3.2 eV, 3.05 eV, 3.84 eV and 1.78 eV of H-AZO are substantially designated as exciton emission, transition from conduction band maximum to V_{zn}, from Zn_i to valence band maximum (V_{BM}), and from V_o to V_{BM}, respectively.

Key words: ZnO, photoluminescence, 도핑, RTA, 에너지갭

1. 서 론

II-VI족 ZnO는 광학적 에너지갭이 3.37 eV 이고 상온에서 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지를 갖기 때문에 UV 방출 분야로의 응용에 있어서 각광받는 물질이다. 고효율 엑시트론 UV 레이저로의 응용을 위한 ZnO의 실질적인 물리적 성질이 입증 되었기 때문에 p-type 도핑을 위한 많은 시도가 이루어지고 있다.¹⁻³⁾ p-type 도핑에 관련해서는 펄스 레이저 후열처리를 이용한 ZnO 다이오드 제조를 포함한 소수의 연구보고 만이 있다.⁴⁻⁶⁾ 산소 공공 (V_o)과 Zn 침입 (Zn_i)에 따른 순수한 ZnO는 자연적으로 n-type 특성을 갖음에도 불구하고 금속-반도체-금속 (MSM) 구조와 Schottky 장벽의 구조로 이루어지는 UV LED와 비가시 UV 광전압 검출소자의 제조에 요구되어지는 특성을 만족시키기 위하여 높은 전하농도와 이동도를 갖는 고품질의

n-type ZnO 박막의 제조가 필요하다. 이를 위하여 n-type ZnO 박막에 Al 또는 Ga, In을 도핑⁷⁻⁹⁾한 단결정 박막의 전기적 성질에 대해서는 많은 연구가 이루어져 있으며 특히 사파이어 (1 $\bar{2}$ 10) 기판위에 ZnO:Al 박막성장에 대해서도 많은 연구가 있었다.¹⁰⁾ 반면에 단결정 기판위에 n-type Al/ZnO의 PL (Photoluminescence) 특성의 관찰은 매우 미미한 편이다.

본 연구에서는 고효율 LED에서 요구되어지는 박막중에서 전기적인 특성을 위주로 연구되어진 결과들에 광학적인 특성과의 연계성을 알아보고자 ZnO에 2wt% Al₂O₃를 첨가시킨 타겟을 사용하여 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 사파이어 기판위에 고 전자농도를 갖는 ZnO:Al (AZO) 박막을 성장 시켰다. 그리고 광특성 향상을 위하여 질소분위기에서 800°C ~ 900°C 열처리를 수행 하였으며 수소 RTA 처리에 따른 passivation 효과를 조사해 보기 위하여 RTP

† E-mail: wkchoi@kist.re.kr

를 이용하여 600°C ~ 1000°C 온도 범위에서 열처리하여 광 특성 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

Al을 도핑한 ZnO 박막 (두께 1μm)을 rf 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 성장 시켰다. 2wt% Al₂O₃가 첨가된 순도 99.99% 상용 타겟을 사용하였고 증착온도는 550°C로 고정 하고, rf 전력은 13.56MHz에서 120W로 하였다. Al을 도핑한 ZnO층은 순수한 수소 분위기에서 600°C ~ 1000°C 그리고 800°C ~ 1000°C 질소 분위기에서 각각 RTA를 수행 하였다. As-grown 시편과 열처리 시편의 결정 구조를 알아보기 위하여 XRD θ-2θ 기법에 의해 분석 하였다. PL (Photoluminescence) 특성은 파장 351nm, 100 mV의 전압을 갖는 Ar 레이저를 이용하여 상온에서 측정 하였다. 모든 스펙트럼은 격자 스펙트로미터와 광 증폭 튜브 검출기에 의해 상온에서 조절할 수 있게 하였다. 360nm 이상의 장파장만 통과 시키는데 필요한 band pass 여과장치는 스스로부터 산란된 빛이 차단하게끔 설치되어 있다. 미세 형상은 주사전자 현미경 (SEM, Hitachi S-4300)을 통해 관찰하였다. 전하농도와 열처리층의 이동도 변화는 상온에서 Van der Pauw방법으로 측정 하였고 Hall 이동도는 Oriel-M5277을 사용하여 측정 하였다. UV/VIS 투과도는 200~700 nm 파장범위에서 spectrophotometer를 이용하여 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

결정성과 상변화의 관찰을 위하여 550°C에서 as-grown 시편과 이를 조건별로 열처리한 AZO 박막에 대한 θ-2θ 기법으로 주사한 XRD 분석결과를 Fig. 1(a)에 보여주고 있다. As-grown 샘플과 후 열처리한 AZO 박막에 대한 XRD peak 형태는 그들이 (002) 방향을 따라 매우 높게 배향된 육방정 구조 (a=3.25 Å, c=5.207 Å)를 갖는다는 사실을 나타내고 있다. 더욱이 as-grown AZO박막에서는 육방정 구조의 전형적인 피크인 (100), (101) 그리고 (002) 방향의 피크를 관찰 할 수 있다. 동일 조건하에서 증착된 순수한 ZnO의 경우 XRD 형태에 있어서 오직 (002) 방향의 회절 피크만을 갖는 α-Al₂O₃ (0001) 위에 단결정 성장시킨바 있다.¹¹⁾ ZnO와 사파이어 사이에 in-plane 에 피성장 관계는 4축 원형 XRD와 RBS ϕ scan에 의해 확인 된 결과 ZnO [1010] || Al₂O₃ [1120] 이었다. 회절각 2θ는 33.93° ~ 34.06° 사이의 범위에 위치해 있으며 실험오차 범위 내에 있는 벌크 재료값 34.47°에도 잘 일치한다. 이는 AZO 박막내에 어떠한 균일적인 전계가 발견되지는 않았음을 뜻한다. (002) 피크의 FWHM (Δθ) 값은 상온에서 as-grown 시편에 대해 0.339°였으며 열처리 온도를 800°C, 900°C 그리고 1000°C 에서 처리한 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 각각 0.251°, 0.331° 0.383°으로 약간 증가함을 알 수 있다. 이 값으로부터 AZO 박막의 평균 입계 크기 (t)는 Scherrer formula를 적용하면 알 수 있다.¹²⁾

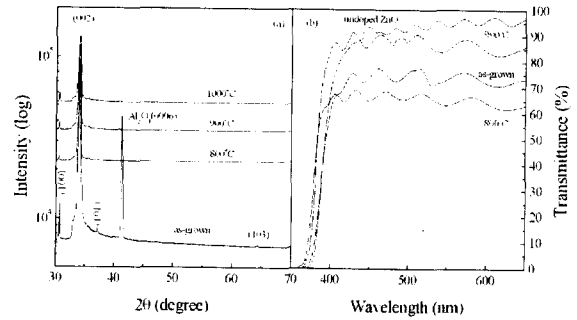


Fig. 1. (a). XRD patterns of AZO films for as-grown at 550°C and RTA at 800°C ~ 1000°C in N₂ atmosphere. (b). Optical Transmission spectra of AZO films for comparison undoped ZnO and Al doped ZnO of various film conditions.

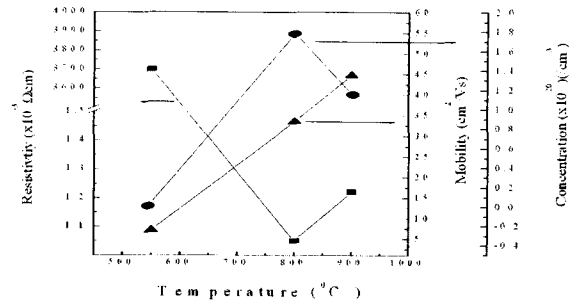


Fig. 2. The resistivity, Hall mobility and carrier concentration of AZO films for as-grown at 550°C and RTA at 800°C ~ 1000°C in N₂ atmosphere.

$$t = 0.94 \lambda / \Delta\theta \cos(\theta_B) \tag{1}$$

이고, 여기서 λ는 x-ray 파장, Δ는 (002) 피크의 반폭치 (FWHM)를 나타내며 θ_B는 Bragg 회절 각도를 의미한다. 모든 종류의 박막들에 대한 평균 입계 크기는 각각 311 Å, 398 Å (800°C 열처리), 302 Å (900°C 열처리) 그리고 261 Å (1,000°C 열처리) 임을 위의 수식으로 부터 구할 수 있다. Fig. 1(b)는 300~700 nm 파장영역에서 as-grown 박막, 질소분위기에서 열처리한 AZO박막과 순수한 ZnO박막간에 투과도 비교를 보여주는 그림이다. 순수한 ZnO의 투과도는 가시영역에서 90~95%를 나타내고 있으며 이에 비해 AZO 박막의 경우 열처리 전후의 투과도는 60~90% 정도의 값을 보이고 있다. 흡수 가장자리는 전자농도의 증가에 따른 Burstein-Moss (MS) 이동에 따른 것으로 전반적으로 짧은 파장영역대로 약간씩 이동함을 알 수 있었다. Fig. 2는 질소분위기에서 열처리한 AZO박막과 as-grown박막의 전자농도 (n), 비저항 (ρ) 그리고 이동도 (μ)를 나타낸 그림이다. 본 실험의 증착조건에서 AZO 박막을 증착하여 구조적 안정화 및 미세구조 변화를 관찰하기 위해 열처리한 후 측정 하였는데 비저항값은 as-grown 시편의 경우 3.7Ωcm 이고 질소분위기 에서 800°C 열처리 후 1.05×10⁻³Ωcm로 감소하였다. 여기서 온도를 900°C 까지 올렸을 때는 다시 비저항은 1.22×10⁻³Ωcm 으로 약간 증가 하였다. 전자농도의 경우에는 비저항과 같은 경향

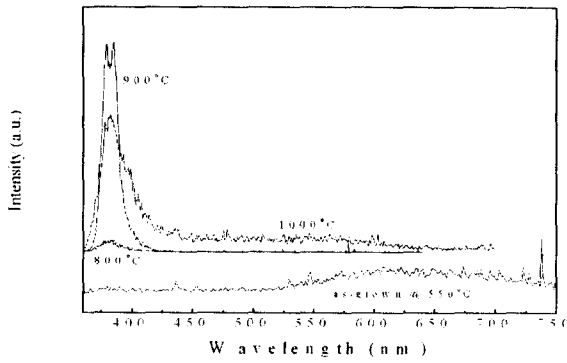


Fig. 3. Photoluminescence spectra of AZO films for as-grown and RTA at 800°C ~ 1000°C in N₂ atmosphere.

을 보였으나 특이한 사항은 이동도의 경우 as-grown 시편은 7.5 cm²/Vs 에서 800°C 에서 33 cm²/Vs 로 증가하며 온도를 900°C 까지 승온 시켜서 열처리 하였을 때의 이동도 값은 44 cm²/Vs 를 나타내고 있다. 이는 열처리 효과에 따른 기판에 수직인 c축 방향을 갖는 ZnO 박막의 결정화가 촉진되어 입경계에서의 불순물 산란이 감소 하였음을 알 수 있다. 그리고 앞의 XRD의 FWHM 데이터와 비저항 데이터를 비교해 보면 격자간 산소가 방출되어 다수 캐리어인 전자를 방출하여 전기전도도를 일으킨 것과 아울러 ZnO 박막을 열처리 함으로써 결정립 성장에 의한 입자간 저항 감소에 기인한 것으로 사료된다.¹³⁾

Fig. 3은 as-grown 시편과 질소분위기에서 800°C, 900°C에서 열처리한 시편들의 상온 PL 스펙트럼을 보여주고 있다. 성장시킨 AZO박막의 PL 스펙트럼은 에너지 갭에 가까운 (NBE) 방출 없이 전형적인 500~600 nm 범위인 넓은 파장 부근의 초록-빨강 deep-level 방출을 보여주고 있다. 이 deep-level 방출은 ZnO 격자내에 V_O와 Zn_i의 결합에 의해 생성되는 peak 로 알려져 있다.^{14,15)} 그러나 800°C 에서 열처리한 시편의 경우 deep-level 방출은 현격하게 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러면서 새로이 발생되는 NBE 수치는 반대로 향상됨을 알 수 있다. 더욱이 NBE 방출은 900°C 고온에서 열처리한 후 그 값이 더 향상되었다. 900°C에서 열처리한 AZO 박막은 3.24eV (382 nm) 근처인 첨예한 NBE를 나타내고 있으며 deep-level 결합과 관련된 방출 peak는 관찰되지 않았으며 NBE 위치는 3.26 eV에서 일반적으로 보고된 자유 엑시톤 피크의 위치와 매우 근접한 위치를 차지하고 있다. 그러나 1000°C에서 열처리한 시편의 경우 NBE 방출은 감소하였으며 결합-준위 피크도 감소함을 보이고 있다. 이는 PL 특성이 1000°C에서 열처리한 후 현저하게 저하되었음을 알 수 있다. 800°C에서 열처리한 시편의 FWHM은 296 meV이며 900°C에서 열처리한 AZO 박막의 FWHM은 219meV로 다소 낮아졌다. 이 값들은 기존의 rf 마그네트론 스퍼터링법¹⁶⁾이나 MBE법¹⁷⁾으로 성장시킨 ZnO 박막에서 관찰된 76meV 와 114meV 값과 비교해 보았을 때 단결정의 박막에 비하여 높은 값을 보이고 있지만 다결정 박막은 질소 분위기에서 RTA 방법으로 열처리한 방법들이 주로 결합에 의

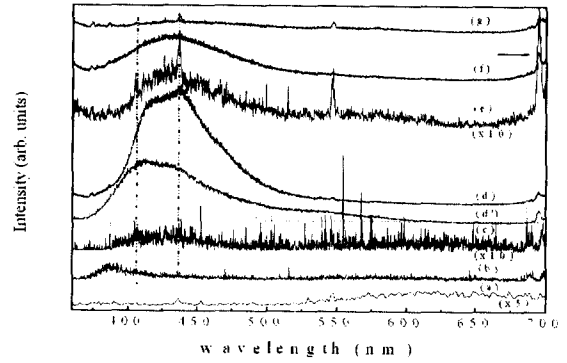


Fig. 4. Photoluminescence spectra of AZO films annealed in hydrogen RTA for various conditions: (a) as-grown, (b) 600°C for 3 min, (c) 750°C for 3 min, (d) 750°C for 7 min, (e) samples (c) after cleaned by formaldehyde, (f) 850°C formaldehyde for 3 min, (g) 900°C for 3 min, (h) 1000°C for 3 min

한 deep-level 방출을 감소시킴으로써 AZO 박막의 PL 특성은 향상 되어진다는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 수소분위기에서 600°C ~ 1000°C 까지 RTA 방법으로 열처리한 시편의 상온 PL 스펙트럼을 나타낸 그림이다. as-grown AZO박막의 PL스펙트럼 (Fig. 4(a))은 에너지 갭에 가까운 (NBE ; Near Band Edge) 피크는 발생하지 않고 Fig. 4(b)에서 보듯이 600°C에서 3분간 수소 열처리를 수행한 결과 386 nm (3.20eV)와 406 nm (3.05 eV)의 새로운 두개의 피크가 관찰됨을 알 수 있었다. 386 nm 근처에서 나타난 피크는 결합-준위의 수소 passivation 효과에 의한 것이다. 여기서 AZO 박막의 NBE 피크에 해당하는 3.2eV는 순수한 ZnO 결정을 수소열처리 했을 때 관찰된 3.29eV 뿐 아니라, 질소 분위기에서 열처리한 AZO 박막의 PL peak인 3.24eV와도 다른 형태를 보여주고 있다. Sekiguchi¹⁸⁾ 등은 CL (cathodeluminescence)을 이용하여 ZnO 단결정의 수소 passivation 효과를 보고 하였는데, 이는 NBE 방출의 향상에 따른 것이라고 하였다. 다른 연구자들은 수소 플라즈마 처리가 Zn 침입이나 산소 공공과 같은 n-type 결합들이나 ZnO 격자에 대한 자유전자에 기여하는 복합적인 결합을 발생 시킨다는 사실을 제안 하였다. 그들의 결과에 따르면 수소원자가 0.1~1% 정도의 범위에서 상호작용을 통하여 전하농도와 ~0.1eV에 이르는 광학적 에너지 갭이 확인 되었다. 더욱이 유도쌍 플라즈마(ICP)로 발생시킨 수소가 ZnO박막 표면으로부터 250 Å 정도 깊이까지 침투될 수 있다는 결과를 본 연구팀의 선행 연구에서 관찰된 바 있다.¹⁹⁾ 즉 수소와 상호작용을 함에 의해 결합의 passivation 이 순수한 ZnO의 PL특성을 개선 시키는데 반하여 580 nm에서 deep-level 방출 강도는 현격하게 감소함을 알 수 있었다. 열처리 온도가 750°C까지 증가함에 따라 NBE 피크는 이 온도에서 3분 열처리한 후 감소 하였지만 460 nm 에서 PL 특성은 증가한 것처럼 보이며 동시에 436nm (2.84eV)에서 나타난 작은 peak는 Fig. 4(c)에 보여지는 것처럼 나타났다. 열처리 온도가 3분의 시간으로 고정 시킴에 따라 증가 시켰을 때 PL 피크는 800°C (Fig. 4(e))에서 꾸준히 향상됨을 보여 주다가 900°C

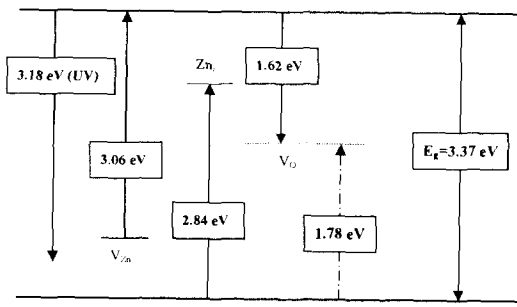


Fig. 5. Energy band diagrams and defect levels in AZO thin films

(Fig. 4(f))에서 향상된 결과를 보여주고 있다. 반면에 1000°C (Fig. 4(g))에서 3분 열처리한 시편의 AZO 박막의 경우 이들 두개의 피크는 완전히 제거되었다. 한편 750°C에서 3분간 열처리한 시편에 열처리 온도는 동일하게 한 후 열처리 시간을 10분으로 증가시켰을 경우 AZO 박막의 PL강도가 열처리시간을 3분에서 10분까지 변화시켰을 때 Fig. 4(d)처럼 크게 향상된 것을 알 수 있다. 그러나 이 시편의 두개의 주피크가 중첩되어 있는 관계로 이를 분리해 보고자 재 측정을 위하여 시편의 표면을 포름알데히드 (formaldehyde : HCHO)에 세척한 후 PL특성을 측정된 결과 436nm 근처에서 보였던 PL peak의 강도는 작아졌으며 500 nm 근처에서 deep-level 중심은 406nm 근처에서 peak 강도의 별다른 변화 없이 증가하는 추세이다. 그래서 436nm 근처에서 PL peak는 화학적으로 쉽게 영향을 받는 것으로 생각된다. 또한 모든 열처리 AZO박막에서 694nm (1.78eV) 근처에서 PL peak가 발생한다는 것이다. Sekiguchi²⁰⁾의 보고에 의하면 이 peak는 수소 열처리에 따른 ZnO의 휘발로 인하여 사파이어기판에서 나타나는 peak임을 보여주고 있다. 이는 AZO박막이 수소 분위기에서 처리하였든 아니든 간에 PL특성을 알아보는데 매우 중요한 자료이다. 600°C ~ 1000°C 정도의 고온에서 수소 처리한 순수한 ZnO나 Al을 첨가한 박막 사이에 PL 특성에 관한 보고는 아직까지 없는 실정이다. 또한 수소 플라즈마에 의해 400°C에서 처리된 순수한 ZnO 결정의 수소열처리에 따른 CL특성을 보고 하였는데 3.29eV NBE 외에 다른 peak는 관찰되지 않았다. 본 연구에서 제시한 데이터가 수소분위기에 열처리한 순수한 ZnO 박막의 결과와 비교하기 힘들어도 불구하고 수소 분위기에 열처리한 AZO박막에서 관찰된 방출 피크의 근원은 순수한 ZnO와 이를 응용한 ZnO 바리스터의 물성으로부터 간접적으로 논의되는 결합-준위 결과에 근거하여 간단하게 추정 해볼 수 있다. ZnO 단결정과 ZnO 바리스터에 대한 deep-level 전이 분광기(DLTS), EPR 및 다른 광학적 에너지띠 간격 측정법으로부터 많은 연구들이 보고 되어져 왔는데 Kroger²¹⁾는 V_0 와 V_{zn} 을 주도적인 도너와 억셉터라 명명 하였고 V_0 는 EPR로 그 존재를 확인할 수 있었다. 또한 Vanheusden²²⁾ 등은 Zn 침입이 자연적인 도너의 또다른 소스일 것이라고 제안 하였다. DLTS로부터 아래조건에

서 0.15eV와 0.24eV의 두 개의 deep-level이 위치하는데 이는 본질적인 깊은 도너 준위로 잘 알려져 있다. 그러나 아직까지 얇은 도너 / 억셉터 deep-level의 생성원인에 대해서는 여러가지 이론들이 발표 되었지만 아직까지 정립되지는 않고 있다. 최근에는 B. LiN²²⁾ 등이 실리콘 기판 위에 다양한 조건으로 직류 반응성법으로 ZnO 박막을 제조하여 순수한 ZnO의 PL 결함을 보고 하였다. Full potential linear muffin-tin orbital(FP-LTMO)을 사용하여 계산된 결합준위에 근거해 보면 3.18eV (UV)와 2.38eV (녹색)에서 PL스펙트럼은 각각 엑시톤 전이와 전도대로부터 O_{zn} (Zn 반대자리) 준위로의 전이에 의한 것으로 설명되어질 수 있다. 이러한 각각의 에너지들을 Fig. 5에 간략하게 도식화 해 보았다. 이 FP-LTMO 결합준위 형태에 근거하여 전이는 수소 분위기에서 열처리한 박막에서도 쉽게 관찰할 수 있다. Fig. 5에서 제시한 계산치는 FP-LTMO를 적용함에 의해 얻을 수 있는데 UV 방출은 엑시톤 전이에 해당하며 자색 방출 (3.05eV)은 전도대로부터 Zn 빈자리 (V_{zn})로의 전이에 해당하는 것이며 청색발광 (2.84eV)은 Zn침입과 가전자대 사이에 전이에 해당하는 1.78eV에서 694nm의 PL peak를 고려해볼 때 산소 빈자리와 가전자대 사이의 전이에 관계 되어질 수 있다. 마지막으로 Tanaka²³⁾에 의하면 Bi를 첨가한 ZnO에 코발트 (Co)를 상호 증착하면 Bi를 도핑한 ZnO박막의 CL 스펙트럼이 변한다는 사실을 알아냈다. 여기에는 3개의 주된 PL 피크가 존재 하는데 우선 에너지 띠 전이에 해당하는 378nm (3.28eV)가 있으며 가전자대와 전도대에 얇은 도너준위 사이에 전자의 전이인 389nm (3.19eV)이며 세번째 피크는 ZnO의 에너지 밴드내의 deep-level에 관계한다. 그러나 Co의 상호 증착은 위의 3가지 피크의 강도를 낮추고 오직 700nm의 약한 PL peak 만이 보인다. 이러한 발광 약화는 Co가 쉽게 ZnO 입체로 용해되어 ZnO 격자가 왜곡됨으로 발색단이 변화하여 생긴다. 더욱이 700nm에서의 발광은 어느 일정한 에너지 준위상태에서 Co 원자의 불순물 농도에서 기인한 것이 분명하다.

Fig. 6은 as-grown 박막과 수소분위기에 RTA 처리한 AZO박막의 표면 미세구조를 보여주고 있다. SEM 사진으로부터 입체크기는 열처리 시간과 온도의 증가에 따라 변화함(Fig. 6(b))을 관찰할 수 있다. 이는 입경계에서 생성한 작은 입체들이 제거되어 마치 골짜기가 깊이 패인 것처럼 Zn 휘발과 산소의 증발에 기인하는 것으로 입체가 큰 것 보다는 작은 입체들이 우선적으로 휘발하여 국부적으로 에칭 되었다고 생각된다. 이러한 휘발이 더 진행된다면 표면의 일부가 Fig. 6(c)와 (d)처럼 수소 열처리에 의해 표면을 잠식 시키는 듯한 분해 현상이 발생한다. 이러한 현상은 박막의 밀도나 물성에는 영향을 미치지 않으며 광학적 특성만을 향상 시키는 결과임을 알 수 있다. 이와 같은 결과가 입경계에서 산소의 탈착에 의한 UV광 보조 수소 열처리를 통한 고 전도도 ZnO박막을 제조하는 논문에서 이미 보고 된 결과와 잘 일치함을 보여주고 있다.

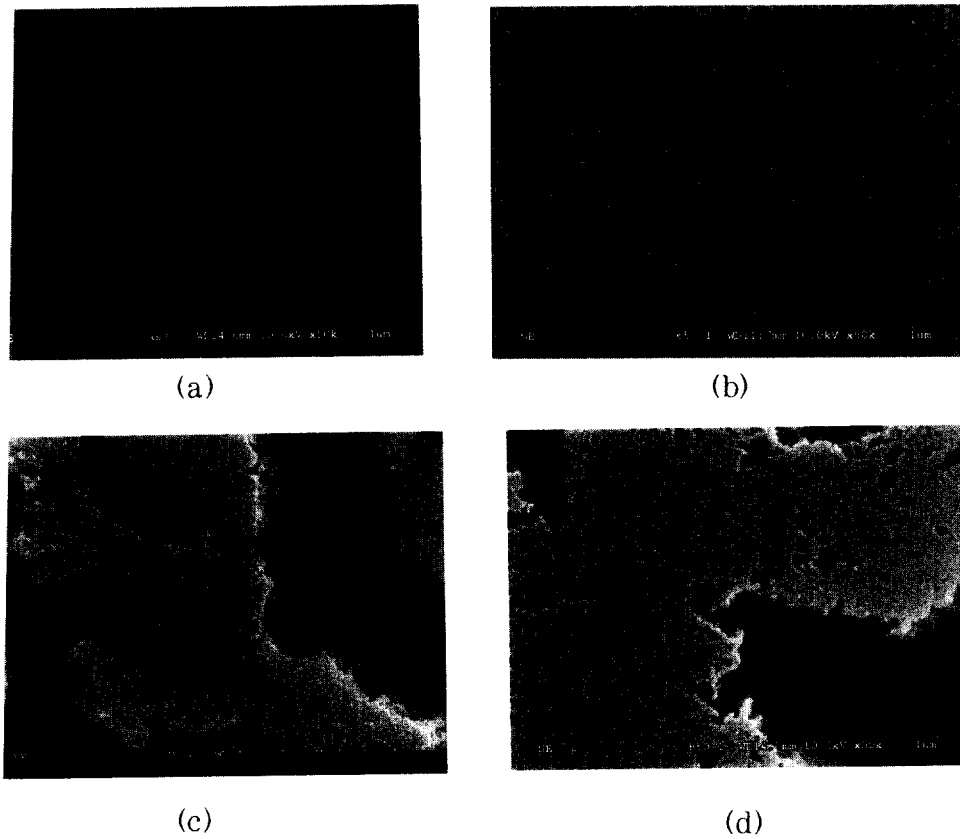


Fig. 6. SEM images of AZO films for various hydrogen RTA conditions : (a) as-grown, (b) 600°C for 3 min, (c) 750°C for 3 min (d) 800°C for 3 min

4. 결 론

사파이어 기판 (0001) 위에 Al₂O₃가 2% 첨가된 ZnO박막을 수평 형태 rf 마그네트론 스퍼터링 법으로 550°C 에서 성장시켰다. 800°C 에서 질소분위기 열처리한 AZO박막은 매우 작은 deep-level 방출을 갖는 에너지 갭에 가까운 (NBE) 피크를 보이는데 특히 900°C에서 열처리한 시편은 219 meV의 FWHM을 갖는 매우 첨예한 NBE특성을 보였다. PL 특성은 질소 분위기에서 열처리한 후 저하 되었으며 질소 분위기에서 열처리한 AZO박막에 비하여 수소 분위기에서 열처리한 AZO 박막은 매우 흥미로운 PL 형태를 보여주었다. 온도가 상승함에 따라 자색 (406 nm, 3.05 eV) 과 청색 (436 nm, 2.84 eV) 에 해당하는 피크가 관찰되었는데 이는 AZO박막에서 스퍼터링법에 의한 박막의 형성과 RTA 열처리를 통한 deep level peak가 존재하지 않는 최초의 결과이다. 더욱이 694 nm (1.78eV) 의 특이한 피크가 발견되었는데 수소 열처리에 따른 AZO박막내에 Zn의 휘발로 인한 porous한 부분에 기판이 노출되어 나타나는 사파이어의 peak임을 알 수 있었다.

Full potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO)을 사용하여 계산된 결합 준위 형태에 근거하였을 때 3.2eV, 3.05eV, 3.84eV 그리고 1.78eV (수소에서 열처리한 AZO 박막의 경우) 에서 방출된 것들은 각각 엑시톤 방출 (3.2eV), 전도대에서 Zn 공극 (V_{Zn}) 으로의 전이 (3.05 eV), Zn 침입에서 가전자대로의 전이(3.84eV) 그

리고 산소 공극에서 가전자대로의 전이를 의미한다. 그리고 694 nm에서 발광의 발생원인은 Al 불순물과 수소 열처리 효과에 의한 어떤 얇은 준위에 관계되는 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Y. R. Ryu, S. Zhu, D.C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong and H. W. White, *J. Cryst. Growth*, **216**, 330 (2000).
2. T. Aoki, Y. Hatanaka, D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (22), 3257 (2000).
3. K. Minegishi, Y. Koiwai and Y. Kikuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1453 (1997).
4. K. Postava, H. Sueki, M. Aoyama, T. Yamaguchi, K. Murakami and Y. Igasaki, *Appl Surf. Sci.*, **175**, 543 (2001).
5. M. Miyazaki, K. Sato, A. Mitsui and H. Nishimura, *J. Non-Cryst Solids*, **218**, 323 (1997).
6. Y. R. Ryu, W. J. Kim and H.W. White, *J. Crystal Growth*, **216**, 330 (2000).
7. K. Tomoinaga, N. Umezu, I Mori, T. Ushiro, T. Moriga and I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, **316**, 85 (1998).
8. T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L781 (1985).
9. R. Cebulla, R. Wendt and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.*, **83** (2), 1087 (1998).
10. K. H. Kim, K.C. Park and D. Y. Ma, *J. Appl. Phys.*, **81**

- (12), 7764 (1997).
11. K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, and I. Nakabayashi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A16**(3), 1213 (1998).
 12. J. Hu and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.*, **72**, 5381 (1992).
 13. Y. Lgasaki and H. Saito, *J. Appl. Phys.*, **69**(4), 2190 (1991).
 14. Y. Chen, D. M. Bagnell, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.*, **84**, 3912 (1998).
 15. T. Makino, N. T. Tuan, Y. Segawa, C. H. Chia, A. Ohtomo, M. Kawasaki and H. Koinuma, *J. Lumin.*, **87**, 210 (2000).
 16. K.K. Kim, J. H. Song, H. J. Jung, S. J. Park, J. H. Song, J. Y. Lee and W. K. Choi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A18**(6), 2864 (2000).
 17. D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, and T. Yao, *J. Crystal Growth*, **184/185**, 605 (1998).
 18. T. Sekiguchi, N. Ohashi and Y. Terada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L289 (1997).
 19. J. M. Lee, K. M. Chang, K. K. Kim, W. K. Choi and S. J. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, G1 (2001).
 20. T. Sekiguchi, K. Haga and K. Inaba, *J. Crystal Growth*, **214**, 68 (2000).
 21. F. A. Kroger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland, Amsterdam (1974).
 22. K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant and J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 403 (1996).
 23. S. Tanaka, K. Takahashi, T. Sekiguchi, K. Sumino and J. Tanaka, *J. Appl. Phys.*, **77**(8), 4021 (1995).