중성자 조사한 ZnO 박막에 생성된 핵전환 불순물들에 대한 연구

論 文
51C-7-4

A Study on Transmuted Impurity Atoms Formed in Neutron-Irradiated ZnO Thin Films

金 相 植* · 宣 圭 泰* · 朴 光 秀* · 任 基 珠* · 李 富 炯** · 成 萬 永* · 趙 雲 甲*** · 韓 賢 洙***
(Sangsig Kim · Kyu Tae Sun · Kwangsue Park · Ki-Ju Im · Boo Hyoung Lee · Man Young Sung · Woon Kap Cho · Hyon Soo Han)

Abstract - Transmuted impurity atoms formed in neutron-irradiated ZnO thin films were theoretically identified first and then experimentally confirmed by photoluminescence (PL). ZnO thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy were irradiated by neutron beam at room temperature. The ZnO films consist of eight constituent (Zn and O) isotropes, of which four are transmutable by neutron-irradiation; ^{64}Zn, ^{68}Zn, ^{70}Zn and ^{18}O were expected to transmute into ^{65}Cu, ^{69}Ga, ^{71}Ga, and ^{19}F, respectively. The concentrations of these transmuted atoms were estimated in this study by considering natural abundance, neutron fluence and neutron cross section. The neutron-irradiated ZnO thin films were characterized by PL. In the PL spectra of the ZnO thin films, the Cu-related PL peaks were seen, but the Ga- or F-associated PL peaks were absent. This observation confirmed the existence of ^{65}Cu in the ZnO, but it could not do the formation of the other two. In this paper, the emission mechanism of Cu impurities is described and the reason for the absence of the Ga- or F-associated PL peaks is discussed as well.

Key Words : transmutation, neutron-irradiation, ZnO, cross section, photoluminescence

1. 서 론

한 반도체 물질에 중성자(neutron)를 조사(irradiation)해서 핵전환(*transmutation*)을 이용한 불순물 도핑(*impurity doping*) 방법이 활용되고 있다[1,2]. 열중성자(thermal neutron)와 빠른중성자(fast neutron)로 구성되는 중성자를 반도체에 조사할 경우, 다음과 같은 반응이 일어난다. 반도체 구성원자가 열중성자와 핵 반응하게 되면 질량수 하나를 얻으면서 동위원소가 된다. 반면에, 큰 에너지를 지닌 빠른중성자는 반도체에 결함(damage)를 주고, 핵 반응과는 거의 무관하다. 핵 반응으로 형성된 동위원소들 중에 안정하지 않은 몇몇 원자들은 β나 γ 되튀김(recoil)을 발생시키면서 다른 원자로 핵전환된다. 이를 이용하여 반도체 내에서 불순물 도핑효과를 얻을 수 있다. 이를 이용한 것이 중성자-핵전환 도핑(neutron-transmutation doping, NTD)이다. 일반적으로 중성자를 조사한 후에 반도체 물질을 열처리(annealing)해준다. 이러한 열처리는 우선 빠른 중성자에 의해서 생긴 damage를 제거해주며, 열중성자에 의해 발생된 원치 않은 효과도 제거한다. 즉, 핵 붕괴(nuclear decay)하는 과정에서 발생되는 β나 γ 되튀김이 핵전환 하는 원자에 운동량을 주어서, 핵전환 된 원자가 반도체 물질의 구성 원자 위치가 아닌 구성 원자들 사이에 자리를 잡게되는 현상이다. 열처리는 이러한 원자를 구성원자 위치에 자리 잡도록 열에너지를 공급하는 역할을 하게 된다.

위에 기술한 바와 같이 중성자-핵전환 도핑(NTD)을 통해 반도체 물질 내에서 불순물(impurity)로 작용하는 원자들을 생성할 수 있다. 이러한 NTD 방법의 장점은 아주 균일한 분포의 불순물들을 원하는 농도로 조절할 수 있다는 점이다. NTD 방법에 의해 도핑(doping)된 불순물의 공간적인 분산은, 일반적으로 쓰이는 인시츄 도핑(in-situ doping)보다 10배 정도 작다. 또한, 중성자 조사 시간(neutron irradiation time)을 조절함으로써, 원하는 불순물들의 양을 정확하게 도핑할 수 있다. 이러한 NTD 기술은 물질의 특성에 대한 연구에 아주 유용하게 적용된다. 지금까지 a-Si:H, Si, Ge, GaAs, InSe, GaP, GaS 등 많은 반도체 물질에 대해서 NTD기술이 적용되어 왔다[3]. 예를 들어 InSe의 경우, In이 핵전환됨으로써 Sn 원자들이 NTD에 의해서 만들어진다. 최근에는 epilayer와 heterostructure에 관련하여 GaP에 대한 관심이 높아지고 있는데 NTD-GaP에서는 Ga과 P가 각각 핵전환되어서 Ge과 S불순물이된다[4]. GaP에서 Ge은 도우너(donor)와 억셉터(acceptor)로 작용하는 불순물이다. 그리고, NTD-Si의 경우는 high power device에 응용할 물질로 사용되며

* 正 會 員 : 高麗大學 電氣工學科 府敎授 · 理博
* 正 會 員 : 高麗大學 電氣工學科 正敎授 · 工博
* 正 會 員 : 高麗大學 電氣工學科 博士課程
* 正 會 員 : 高麗大學 電氣工學科 碩士課程
** 準 會 員 : 高麗大學 放射性同位元素室 安全管理員
*** 準 會 員 : 韓國原子力研究所 先任研究員
*** 準 會 員 : 韓國原子力研究所 責任研究員
接受日字 : 2002年 3月 28日
最終完了 : 2002年 4月 30日

이미 상용화되고 있다[5].

본 논문에서는 ZnO 박막에 중성자를 조사하여 핵전환된 불순물들에 대하여 연구를 하였다. 우선, 핵전환된 원자의 종류를 예측하고 그 농도를 계산하였다[6]. 이론적으로 예측된 불순물들 중 Cu 불순물의 존재를 PL(photoluminescence)을 통하여 확인 하였다. Cu 불순물이 발광되는 과정을 간단히 서술하고, 다른 핵전환된 불순물인 Ga과 F에 대해 논의한다.

2. 실 험 방 법

본 연구에 사용된 ZnO 박막(thin film)은 plasma-assisted molecular-beam epitaxy (PAMBE) 방법으로 합성하였다. Sapphire 기판에 GaN를 buffer layer로 성장시킨 후에, 산소 plasma와 solid zinc source를 사용해서 ZnO 박막을 성장시켰다. 이 때 사용된 산소 plasma의 조건은 400W, 3.5 sccm 이고, ZnO layer의 두께는 0.3 ㎛이었다.

한국원자력연구소에서 중성자 빔(neutron beam)을 ZnO 박막에 조사(irradiation)하였다. 본 연구에서는 핵전환(trans-mutation)에 주로 관심이 있어서, 열중성자 비율과 빠른중성자 비율이 673대 1인 중성자빔(neutron beam)을 사용하여 열중성자를 ZnO 반도체에 $6.73\times10^{13}cm^{-2}s^{-1}$의 flux로 조사(irradiation)하였다.(빠른중성자의 flux는 $1.0\times10^{11}cm^{-2}s^{-1}$이다). 조사시간은 30분, 1일, 7일로 하여, ZnO에 가해지는 열중성자의 fluence를 다르게 하였다.

중성자가 조사된 ZnO 박막은 300~600℃로 산소 분위기에서 30분 동안 열처리(thermal annealing) 하였다. 이렇게 준비된 ZnO 박막 시료들을 8K 온도에서 PL(photoluminescence) 측정하였고, 이때 광원(light source)으로는 He-Cd laser (325nm)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 핵전환 과정과 핵전환된 원자들

본 연구를 위하여 4개의 시료를 준비하였다. 중성자빔을 조사하지 않은 ZnO 박막을 시료1로 명명하고, 중성자 fluence를 다르게 해서 중성자빔을 조사한 3개의 ZnO 박막을 시료2, 시료3, 시료4라고 명명하였다. 본 연구에 사용된 이들 시료에 대한 열중성자의 fluence와 빠른중성자의 fluence를 표 1에서 정리하였다.

표 1 각 시료에 대한 중성자 조사 조건

Table 1 The classified neutron irradiation condition for each sample.

	조사시간	열중성자 fluence (중성자 수/cm^2)	빠른중성자 fluence (중성자 수/cm^2)
시료1	0	0	0
시료2	30분	1.21×10^{17}	1.80×10^{14}
시료3	1일	5.81×10^{18}	8.64×10^{15}
시료4	7일	4.07×10^{19}	6.05×10^{16}

ZnO 반도체를 구성하는 Zn원자와 O원자는 각각 여러 동위 원소로 존재한다. 표2와 표3에서 보여주듯이 이들 동위 원소는 자연 존재비(natural abundance)로 존재하고 있다. Zn 원자의 경우는 48.6%가 ^{64}Zn이고, O원자의 경우는 99.78%가 ^{16}O이다. 중성자빔을 ZnO 박막에 조사를 하면, 열중성자들이 ZnO의 구성 원자들과 충돌하여 핵반응이 일어나서 핵전환(nuclear transmutation)이 일어난다. 특정한 원자에 대해서 핵전환이 일어날 확률은 표2에서 보여주는 열중성자의 단면적(cross section)에 비례한다. 열중성자의 단면적은 barn 단위로 표시하는데, 1 barn은 $10^{-24}cm^2$에 해당한다. 실제로 단면적 값은 중성자의 에너지에 따라 다르다. 표2와 표3에서 주어진 단면적 값은 열중성자가 상온(20.43 ℃)에 해당하는 열에너지(0.0253 eV)를 가질 때의 값이며 일반적으로 중성자는 높은 에너지를 가질수록 작은 단면적을 갖는다. 따라서, 0.1 MeV 이상을 가지는 빠른중성자는 Zn와 O원자의 경우에 거의 0에 가깝다.

표 2 Zn 원자의 동위원소 및 단면적 분포표.

Table 2 The isotope and cross section of Zn atom.

	자연 존재비 (Natural Abundance) (%)	열중성자 단면적 (Cross section) (barns)
^{64}Zn	48.6	0.74
^{65}Zn	-	66
^{66}Zn	27.9	0.9
^{67}Zn	4.1	6.9
^{68}Zn	18.8	0.87
^{70}Zn	0.6	9.11×10^{-2}

표 3 O 원자의 동위원소 및 단면적 분포표.

Table 3 The isotope and cross section of O atom.

	자연 존재비 (Natural Abundance) (%)	열중성자 단면적 (Cross section) (barns))
^{16}O	99.78	1.9×10^{-4}
^{17}O	0.038	5.4×10^{-4}
^{18}O	0.205	1.6×10^{-4}

표 4와 표 5는 열중성자와 충돌해서 일어나는 동위원소들의 핵반응을 보여주고 있다. 이들 표를 보면, ZnO 반도체에 존재하는 8개의 동위 원소들 중에서 ^{64}Zn, ^{68}Zn, ^{70}Zn, ^{18}O만이 각각 ^{65}Cu, ^{69}Ga, ^{71}Ga, ^{19}F으로 핵전환이 된다. 표4에서 n은 열중성자, γ은 감마선(gamma ray), e^{-1}은 전자, ν은 중성미자(neutrino), β 은 베타선(beta ray)을 의미한다.

표 4 Zn 동위원소와 열중성자와의 핵반응표.

Table 4 The classified transmuted reaction between Zn isotope and thermal neutron.

	1차 원자핵반응, 2차 원자핵반응	반감기(half life), 감쇠에너지(decay energy)
^{64}Z n	^{64}Zn+n→^{65}Zn+γ, ^{64}Zn+e^{-1}→^{65}Cu+ν	244.26일, 1.352 MeV
^{66}Z n	^{66}Zn+n→^{67}Zn+γ, ^{67}Zn stable	
^{67}Z n	^{67}Zn+n→^{68}Zn+γ, ^{68}Zn stable	
^{68}Z n	^{68}Zn+n→^{69}Zn+γ, ^{69}Zn→^{69}Ga+β^{-}	56.4분, 0.906 MeV
^{70}Z n	^{70}Zn+n→^{71}Zn+γ, ^{71}Zn→^{71}Ga+β^{-}	2.45분, 2.813 MeV

표 5 O 동위원소와 열중성자와의 핵반응표.

Table 5 The classified transmuted reaction between O isotope and thermal neutron.

	1차 원자핵반응, 2차 원자핵반응	반감기(half life), 감쇠에너지(decay energy)
^{16}O	^{16}O+n^{1}→^{17}O+γ, ^{17}O stable	
^{17}O	^{17}O+n^{1}→^{18}O+γ, ^{18}O stable	
^{18}O	^{18}O+n^{1}→^{19}O+γ, ^{19}O→^{19}F+β^{-}	26.91 초, 4.821 MeV

3.2 핵전환된 원자들의 농도 계산

ZnO 반도체 내에서 핵전환된 원자들의 농도(concentration)를 이론적으로 계산할 수 있다. 핵전환된 원자들의 농도 계산을 위해선, 우선 ZnO 반도체 물질내의 Zn 원자 농도와 O 원자 농도를 알아야한다. 이들 원자의 농도는

Zn 원자의 농도 (또는, O 원자의 농도)

$$= \frac{ZnO \text{ 밀도}}{ZnO \text{ 분자의 몰 질량}} \times \text{아보가드로수}$$

$$= \frac{5.66g/cm^3 \times 6.022\times10^{23}}{81.37g} = 4.19\times10^{22}/cm^3$$

으로 쉽게 구해진다. 가장 먼저 ^{65}Cu의 농도를 계산하자. 표4에서 알 수 있듯이 ^{65}Cu는 ^{64}Zn에서 핵전환될 수 있다. ZnO 반도체 내에 존재하는 ^{64}Zn의 농도는

^{64}Zn의 농도 = (Zn 원자의 농도)×(자연 존재비)

= $4.19\times10^{22}/cm^3 \times 0.486 = 2.04\times10^{22}/cm^3$

이다. 일단, 본 연구 대상 시료들 중에서 시료4의 경우만 고려할 때, ^{64}Zn 원자들 중에서 실제로 핵반응 되어서 생성된 ^{65}Zn의 농도는

^{65}Zn의 농도 = (^{64}Zn의 농도) × (열중성자 단면적)
× (열중성자 fluence)
= $2.04\times10^{22}/cm^3 \times 0.74\times10^{-24}cm^2$
× 4.07×10^{19} 중성자/cm^2
= $6.14\times10^{17}/cm^3$

이다. ^{65}Zn가 반감기 244.26일로 ^{65}Cu으로 핵전환 되므로, ^{65}Cu의 농도 계산에서 중성자빔 조사 후에 경과된 시간이 중요하다. 본 연구의 경우에 중성자빔 조사후 20일이 경과된 시점에서 PL 실험을 하였다. 따라서, 이 시점에서 핵전환된 ^{65}Cu의 농도는

^{65}Cu의 농도= ^{65}Zn의 농도×[1-(1/2)$^{(\text{경과시간}/\text{반감기})}$]
= $6.14\times10^{17}/cm^3\times[1-(1/2)^{(20/244.26)}] = 3.4\times10^{16}/cm^3$

로 계산할 수 있다. 이와 같은 방법으로 계산하면, 시료2와 시료3안에서 생성된 ^{65}Cu의 농도는 중성자 빔 조사후 20일이 경과한 후 각각 $1.0\times10^{14}/cm^3$과 $4.8\times10^{15}/cm^3$로 구해진다.

다음으로 시료4에 대해서 ^{69}Ga, ^{71}Ga, ^{19}F의 농도를 구하였다. ^{68}Zn과 ^{70}Zn으로부터 각각 핵전환된 ^{69}Ga과 ^{71}Ga의 농도도 위에서 서술한 과정으로 구할 수 있었다. ^{69}Zn와 ^{71}Zn의 반감기는 각각 56.4분과 2.45분이어서, PL 측정 시점에서 ^{69}Zn와 ^{71}Zn의 모든 원자는 ^{69}Ga과 ^{71}Ga으로 각각 핵전환된다. 따라서, ^{69}Ga과 ^{71}Ga의 농도 값은 각각

^{69}Ga 농도 = Zn농도($4.19\times10^{22}/cm^3$)
×자연존재비(0.188)×열중성 자단면적($0.87\times10^{-24}cm^2$)
×열중성자 fluence($4.07\times10^{19}/cm^2$)
= $2.8\times10^{17}/cm^3$ 과

^{71}Ga 농도= Zn농도($4.19\times10^{22}/cm^3$)×자연존재비(0.006)
×열중 성자단면적($91.1\times10^{-24}cm^2$)
×열중성자 fluence ($4.07\times10^{19}/cm^2$)
= $9.3\times10^{14}/cm^3$

로 계산된다. ^{18}O으로부터 핵전환된 ^{19}F의 농도도 쉽게 계산할 수 있다. ^{19}F의 농도는

^{19}F의 농도 = O농도($4.19\times10^{22}/cm^3$)×자연존재비(0.002)
× 열중성자 단면적 ($0.16\text{x}10^{-3} \times 10^{-24}cm^2$)
× 열중성자 fluence(4.07×10^{19} neutrons/cm^2)
= $5.5\times10^{11}/cm^3$

이다.

3.3 핵전환된 원자 존재 확인을 위한 PL

중성자를 조사하지 않은 시료1의 PL 스펙트럼과 중성자 조사를 한 시료2~4의 PL 스펙트럼을 비교하였다. 그림 1은 350~700nm 파장 영역의 PL 스펙트럼을 보여준다. 그림 1의 PL 스펙트럼들은 중성자를 조사한 시료와 중성자를 조사하지 않은 시료 모두 같은 형태의 구속엑시톤(bound exciton) PL 피크와 깊은 불순물 준위 발광(deep level emssion)을 보

여준다. 이들 스펙트럼들은 ZnO 박막이 보여주는 전형적인 PL 스펙트럼들이다. 그림 1의 PL 스펙트럼을 비교해보면, 중성자를 조사한 시료와 중성자를 조사하지 않은 시료로부터 얻은 PL 스펙트럼 사이의 차이점을 발견하기 어렵다. 하지만, 그림 2에서 보여주듯이, 450 nm부터 550 nm 영역의 PL 스펙트럼을 살펴보면, 중성자 조사 전과 후의 PL 스펙트럼의 형태가 약간 다르다는 사실을 알 수 있다. 중성자를 조사한 시료4의 PL 스펙트럼을 자세히 살펴보면, 넓은 선폭의 배경 PL 위에 규칙적으로 반복되는 PL 피크들이 발견되고 있다. 이에 반해서, 중성자를 조사하지 않은 시료1의 PL 스펙트럼에서는 넓은 선폭의 배경 PL만 보일 뿐, 이들 PL 피이크들이 전혀 발견되지 않고 있다.

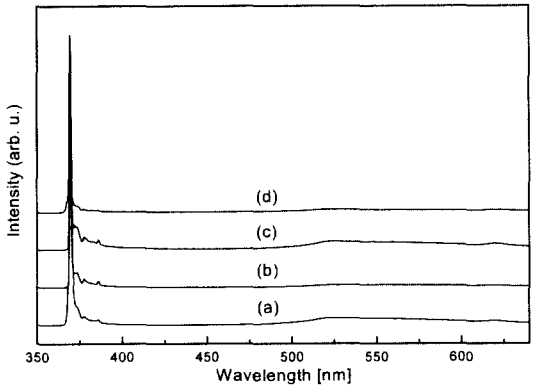

그림 1 열처리전 ZnO PL 자료
(a) 중성자가 조사되지 않은 시료 (시료 1), 열중성자 fluence, (b) 1.12×10^{17} (시료 2), (c) 5.81×10^{18} (시료 3), (d) 4.07×10^{19} (시료 4)

Fig. 1 not annealed ZnO PL data
(a) not irradiated (sample 1), thermal fluence, (b) 1.12×10^{17} (sample 2), (c) 5.81×10^{18} (sample 3), (d) 4.07×10^{19} (sample 4)

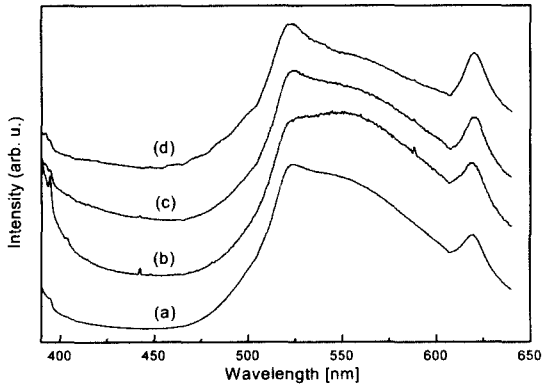

그림 2 열처리전 ZnO PL 자료
(a) 중성자가 조사되지 않은 시료 (시료 1), 중성자조사, (b) 30분 (시료 2), (c) 1일 (시료 3), (d) 7일 (시료 4)

Fig. 2 not annealed ZnO PL data
(a) not irradiated (sample 1), irradiated, (b) for 30 min (sample 2), (c) for 1 day (sample 3), (d) for 7 days (sample 4)

그림 3과 4는 시료1에 대한 열처리(annealing) 온도별 PL 스펙트럼 변화를 보여주는 것이고 그림 5와 6은 시료4에 대한 열처리 온도별 PL 스펙트럼 변화를 보여주고 있다. 그림 6에서 보여지듯 450~550 nm 영역의 PL 스펙트럼에서, 열처리 온도를 높임에 따라, 규칙적으로 반복되는 PL 피크들의 크기가 점점 더 커짐을 알 수 있다. 같은 열처리 조건으로 처리된 시료1의 PL 스펙트럼(그림 3과 4)에서는 역시 이들 PL 피크들이 발견되지 않는다. 규칙적으로 반복되는 순수 피크들만의 PL 스펙트럼들은 그림 5의 PL 스펙트럼에서 그림 3의 PL 스펙트럼을 빼서 얻을 수 있는데 이를 그림 5의 삽입도에 나타내었다. 이들 PL 피크들은 핵전환된 원자들에 의해서 생긴 것들이다. 이들 PL 피크들의 열처리 온도의존성을 살펴보면, 열처리함에 따라서 핵전환된 원자의 발광 효율성(emission efficiency)이 더 좋아짐을 보여주고 있다.

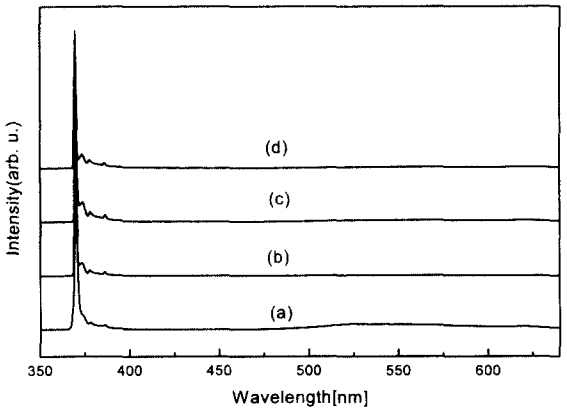

그림 3 중성자가 조사되지 않은 ZnO PL 자료 (시료 1)
(a) 열처리전, (b) 열처리 300℃, (c) 열처리 500℃, (d) 열처리 600℃

Fig. 3 not irradiated ZnO PL data (sample 1)
(a) not annealed, (b) annealed at 300℃, (c) annealed at 500℃, (d) annealed at 600℃

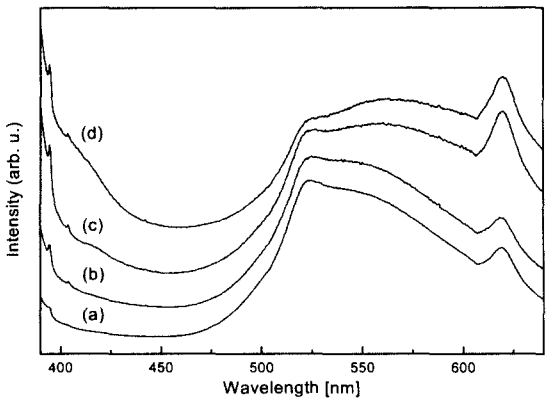

그림 4 중성자가 조사되지 않은 ZnO PL 자료(시료 1)
(a) 열처리전, (b) 열처리 300℃, (c) 열처리 500℃, (d) 열처리 600℃

Fig. 4 not irradiated ZnO PL data (sample 1)
(a) not annealed, (b) annealed at 300℃, (c) annealed at 500℃, (d) annealed at 600℃

450 nm~550 nm 스펙트럼 영역에서 관측되는 PL 피크들은 핵전환된 ^{69}Ga, ^{71}Ga, ^{19}F, ^{65}Cu 원자들 중 하나에 기인한 것이다. 참고문헌[7, 8]에 의하면 ^{69}Ga, ^{71}Ga, ^{19}F에 관련된 PL 피크는 450 nm~550 nm PL 스펙트럼 영역에 존재하지 않는다고 알려져 있다. 반면에, Cu 불순물 첨가에 관한 ZnO 반도체 연구 참고문헌들을 살펴보면, 임의로 첨가된 Cu의 원자에 관련된 PL 피크들이 시료4에서 관측된 PL 피크들과 정확하게 일치함을 알 수 있다.[9, 10] 따라서, 그림 5의 삽입도와 그림 6에서 보여지고 있는 PL 피크들의 발견은 ZnO 내에 원자핵이 전환되어 형성된 ^{65}Cu 불순물의 존재를 확인해 준다.

ZnO 반도체에 존재하는 ^{65}Cu는 PL 측정으로 알 수 있듯이 발광 센터(emitting center)의 역할을 한다. ^{65}Cu가 ZnO에 존재하는 형태와 발광하는 과정은 다음과 같이 해석할 수 있다. ^{65}Cu가 ^{64}Zn로부터 핵 전환될 때, ^{65}Cu에서 발생되는 되튀김(nuclear recoil) 에너지는 충분히 작다. 따라서, ^{65}Cu는 Zn site에서 이탈하지 않고, Zn site에 그대로 머문다. Zn site에 있는 ^{65}Cu는 $Cu^{2+}(3d^9)$의 형태로 존재하는데, $Cu^{2+}(3d^9)$가 레이저빔(laser beam)에 의해서 여기(excite)되면, ^{65}Cu는 전하 전달(charge transfer)에 의해서 $Cu^{1+}(3d^{10})h$의 형태가 되어 $Cu^{1+}(3d^{10})h$는 마치 억셉터(acceptor)와 같은 성질을 갖게 된다. 즉, $Cu^{2+}(3d^9)$에 한 개의 전자가 결합해서 $Cu^{1+}(3d^{10})$가 되고, 결합된 전자는 쿨롱 힘에 의해서 한 개의 정공(hole)을 구속한다. 결과적으로, $Cu^{1+}(3d^{10})h$는 $Cu^{2+}(3d^9)$ 이온에 엑시톤(exciton, 전자-정공 쌍)이 구속된 형태가 된다. 이 구속엑시톤(bound exciton)이 재결합(recombination)될 때, ZnO 반도체로부터 발광이 관측될 수 있다.

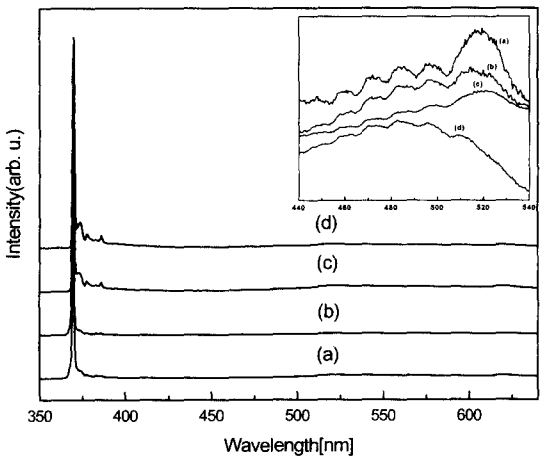

그림 5 중성자가 조사된 ZnO PL 자료, 열중성자 fluence $4\times10^{19}/cm^2$ (시료 4)
(a) 열처리전, (b) 열처리 300℃, (c) 열처리 500℃, (d) 열처리 600℃
삽입도- 중성자조사에 의한 순수변화량

Fig. 5 neutron-irradiated ZnO PL data, thermal fluence $4\times10^{19}/cm^2$ (sample 4)
(a) not annealed, (b) annealed at 300℃, (c) annealed at 500℃, (d) annealed at 600℃,
Inset- net intensity caused by neutron irradiation

그림 6의 PL 스펙트럼에서, 450 nm위치에 있는 PL 피크는 구속엑시톤이 재결합할 때 방출되는 광자(photon)에 의해서 생긴 것이다. 이 PL 피크 보다 낮은 에너지 영역(450 nm~520 nm)에서 같은 에너지 간격으로 떨어진 몇 개의 PL 피크들이 관측된다. 이들 PL 피크 사이에 파장 간격은 약 12 nm이다. 이 에너지는 ZnO의 LO 포논에너지(phonon energy)에 해당되는데, 이들 PL 피크들은 450 nm PL 피크의 포논 레플리카(phonon replica)에 해당된다고 판단된다.

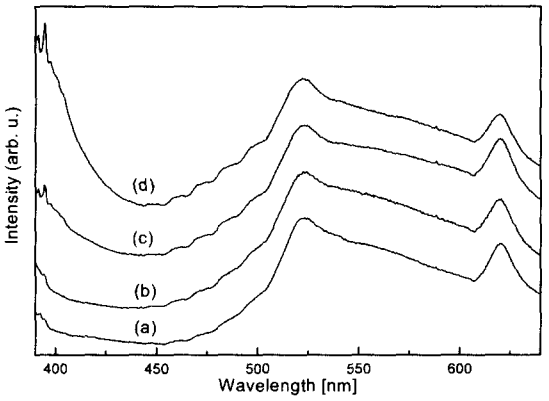

그림 6 중성자가 조사된 ZnO PL 자료, 열중성자 fluence $4\times10^{19}/cm^2$ (시료 4)
(a) 열처리전, (b) 열처리 300℃,
(c) 열처리 500℃, (d) 열처리 600℃

Fig. 6 neutron-irradiated ZnO PL data, thermal fluence $4\times10^{19}/cm^2$ (sample 4)
(a) not annealed, (b)annealed at 300℃, (c) annealed at 500℃, (d) annealed at 600℃

다음으로 핵전환된 ^{69}Ga 원자와 ^{71}Ga 원자에 대해서 살펴보면, 이들 Ga 원자는 ZnO 반도체에서 도우너 불순물(donor impurity) 역할을 한다. 따라서, Ga 원자의 도핑(doping)은 ZnO 반도체를 n형(n-type) 반도체로 만든다. 이 Ga 불순물이 충분히 도핑되면 Ga 원자에 엑시톤(exciton)이 구속되어, 이 엑시톤이 재결합(recombination)됨으로써 PL 피크를 낼 수 있다. 참고문헌[7]은 이 PL 피크가 369 nm 파장에서 관측될 수 있다는 실험적 사실을 보여주고 있다. 이 PL 피크는 중성자을 조사하지 않은 시료1에서는 관측될 수 없고 중성자를 조사한 시료4에서만 관측될 수 있는 PL 피크이다. Ga과 관련된 PL 피크를 찾기 위하여, 시료1과 시료4에 대한 열처리전과 열처리후의 PL 스펙트럼을 각각 그림 7과 8에 나타내었다. 각각의 PL 스펙트럼은 band edge 파장 영역의 PL 피크들을 비교하였는데, 두 시료의 PL 스펙트럼은 열처리와 관계없이 거의 동일함을 볼 수 있다. 369 nm 파장 부근에서 시료1의 PL 세기가 시료4의 PL 세기 보다 약간 큼을 볼 수 있으나, Ga에 관련된 PL 피크로 인해서 생긴 현상으로 보기에는 그 크기가 너무 작다. 따라서 핵전환된 Ga 불순물에 의한 뚜렷한 PL 피크를 관측할 수 없었다. 관련 PL 피크의 부재는 Ga 불순물의 농도가 충분하지 않아서 생긴 현상이라고 사료된다. 참고문헌[7]에서 Ga 불순물 관련 PL 피크는 전자농도가 $10^{18}/cm^3$인 시료에서 관측되었다. 시료4에서의 전자농

도는 모든 Ga 불순물이 전자를 낸다하더라도 참고문헌의 경우보다 작다. 따라서, 핵전환된 Ga 불순물 농도가 10^{18}~$10^{19}/cm^3$ 정도가 된다면, Ga 불순물 관련 PL 피크는 충분히 관측될 수 있다고 사료된다.

^{18}O 원자로부터 핵전환된 ^{19}F에 관련된 PL 피크는 510 nm 파장 영역에 있는 것으로 알려져 있다[8]. 하지만, 본 실험에서 얻은 PL 스펙트럼에서는 해당 PL 피크가 관측되지 않았다. 그 이유로는 우선 PL 발광이 관측되기에는 충분하지 않은 ^{19}F 원자의 농도가 ZnO에 존재하기 때문이며, 반도체 내의 F 불순물 농도가 앞에서 예측한 $5.5x10^{11}/cm^3$ 정도면 일반적으로 PL 관측이 어렵기 때문이다.

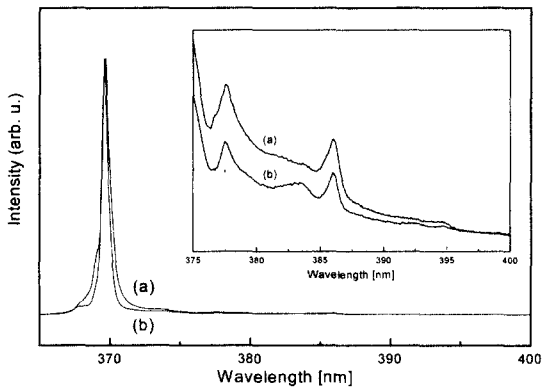

그림 7 열처리전 ZnO PL 자료 (슬릿t: 200㎛)
(a) 중성자조사를 하지 않은 시료 (시료 1),
(b) 중성자가 조사된 시료(시료 4: 열중성자 fluence $4\times10^{19}/cm^2$)

Fig. 7 not annealed ZnO PL data (slit: 200㎛)
(a) not irradiated (sample 1),
(b) neutron-irradiated(sample 4: thermal fluence $4\times10^{19}/cm^2$)

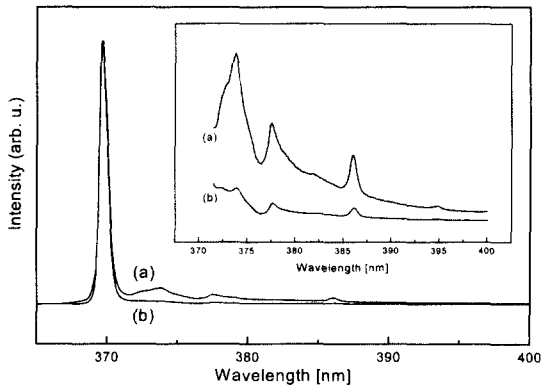

그림 8 600℃에서 열처리된 ZnO의 PL 자료(슬릿: 200㎛)
(a) 중성자조사를 하지 않은 시료 (시료 1),
(b) 중성자를 조사한 시료(시료 4: 열중성자 fluence $4\times10^{19}/cm^2$)

Fig. 8 ZnO PL data (slit: 200㎛)
annealed at 600℃ (a) not-irradiated (sample 1),
(b) neutron-irradiated (sample 4: thermal fluence $4\times10^{19}/cm^2$)

4. 결 론

본 연구에서는 먼저 ZnO 박막을 PAMBE 방법으로 합성을 하고, 중성자빔을 조사해서 ZnO 박막의 구성원자 일부를 핵전환 시켰다. 핵전환된 원자들이 ^{65}Cu, ^{69}Ga, ^{71}Ga, ^{19}F임을 보이고, 이들 원자들의 농도를 계산하였다. PL 측정을 통하여 ^{65}Cu의 존재를 확인하고 ^{65}Cu 발광과정을 살펴보았고, Ga 및 ^{19}F에 관련된 PL 피크의 부재 원인에 대해서 설명하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 시행한 원자력기초연구사업 및 원자력기반확충사업 (하나로 공동이용 활성화사업) 그리고 특정기초(Korea Science and Engineering Foundation, 1999-2-302-017-5)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] E. D. Wheeler, Jack L. Boone, J. W. Farmer, H. R. Chandrasekhar, "Neutron transmutation doping as an experimental probe for A_{Se} in ZnSe", Phys. Rev. B, Vol. 53, pp. 15617-15621, 1996

[2] Jian Liu, Pei-xuan Wang, "Photoluminescence study of the defects induced by neutron irradiation and rapid annealing in semi-insulating GaAs", J .Appl. Phys., Vol. 86, pp. 764-767, 1999

[3] A. A. Homs, B. Mari, "Photolunescence of undoped and neutron-transmutation- doped InSe", J .Appl. Phys., Vol. 88, pp. 4654-4659, 2000

[4] K. Kuriyama, K. Ohbora, M. Okada, "Photoluminescence from transmuted impurities in neutron- transmutation-doped semi-insulating GaP", Solid State Commun., Vol. 113, pp. 415-418, 2000

[5] M. Coeck, N. Balcaen, T. Van Hoecke, B. Van Waeyenberge, D. Segers. C. Dauwe, C. Laermans, "Defects in neutron transmutation doped silicon studied by positron annihilation lifetime measurements", J. Appl. Phys., Vol. 87, pp. 3674-3677, 2000

[6] Firestone, B. Richard, "Table of isotopes", 8th edition, Wiley-Interscience, New York, 1996

[7] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wenisch, and T. Yao, "Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. Vol. 77, pp. 3761-3763, 2000

[8] W. F. Wei, "F' center in ZnO", Phys. Rev. B Vol. 15, pp. 2250-2253, 1977

[9] P. J. Dean, D. J. Robbins, S. G. Bishop, J. A. Savage and P. Porteous, "The optical properties of copper in zinc oxide", J. Phys. C : Solid state Phys., Vol. 14,

pp. 2847-2858, 1981
[10] D. J. Robbins, D. C. Herbert, P. J. Dean, "The origin of the α, β, γ blue no-phonon transitions in ZnO: Cu-A deep-level problem", J. Phys. C : Solid state Phys., Vol. 14, pp. 2859-2870, 1981

저 자 소 개

김 상 식 (金 相 植)
전기학회지 제8권 제 6호 참조
Tel: 02)3290-3245
E-Mail: sangsig@korea.ac.kr

선 규 태 (宣 圭 泰)
1998.3-2000.2 고려대학교 물리학과 이학석사
2000.8-현재 고려대학교 전기공학과 박사과정
Tel: 02)3290-3909
E-Mail: 59smilesun@hanmail.net

박 광 수 (朴 光 秀)
1992.3-2000.8 고려대학교 물리학과 이학사
2000.8-현재 고려대학교 전기공학과 석사과정
Tel: 02)3290-3909
E-Mail: piriboys@dreamx.net

임 기 주 (任 基 珠)
1998.3-2000.2 광운대학교 전자재료공학과 공학석사
2000.8-현재 고려대학교 전기공학과 박사과정
Tel: 02)3290-3909
E-Mail: ikj93@naver.com

이 부 형 (李 富 炯)
1991.3-1998.2 목원대학교 이학사
1999.3-현재 고려대학교 방사성동위원소실 안전요원
Tel: 02)3290-3917
E-Mail: ri4u@netsgo.com

성 만 영 (成 萬 永)
전기학회지 제50D권 제 10호 참조
Tel: 051)3290-3221
E-Mail: semicad@korea.ac.kr

조 운 갑(趙 雲 甲)
1992.3-1994.2 한양대학교 원자력공학과 공학석사
1994.3-현재 한국원자력연구소 동위원소.방사선 응용연구팀 선임연구원
Tel: 042)868-8422
E-Mail: ugcho@kaeri.re.kr

한 현 수(韓 賢 洙)
1977.3-1979.2 연세대학교 화학과 물리화학 석사
1994.3-현재 한국원자력연구소 동위원소.방사선 응용연구팀 책임연구원
Tel: 042)868-8410
E-Mail: hshan2@kaeri.re.kr