

펄스 레이저 증착(PLD)법에 의한 ZnO 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

홍 광 준[†]

Growth of ZnO thin film by pulsed laser deposition and photocurrent study on the splitting of valance band

Kwang-joon Hong[†]

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(193 nm) 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. 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, $E_g(T) = 3.3973 \text{ eV} - (2.69 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 463 \text{ K})$. The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the ZnO have been estimated to be 0.0041 eV and 0.0399 eV at 10 K, respectively, by means of the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model. These results indicate that the splitting of the A_{5o} definitely exists in the Γ_6 states of the valence band of the ZnO. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A₁-, B₁-, and C₁-exciton peaks for n = 1.

Key Words : ZnO, pulsed laser deposition, optical absorption, photocurrent spectra, crystal field splitting, spin-orbit splitting

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], 분자선에 피택시(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 하는 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 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 레이저 증착법으로 성장시킨 ZnO 박막의 기본 물성 및 가전자대의 갈라짐에 대한 광전류 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 Al₂O₃ 기판 위에 ZnO 박막을 성장시켰으며, 결정성은 광발광(Photoluminescence)의 엑시톤 방출(exciton emission) 스펙

조선대학교 물리학과(Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea)

[†]Corresponding author: kjhong@mail.chosun.ac.kr

(Received : November 23, 2004, Accepted : March 28, 2005)

트럼으로 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의존하는 광전류(photo-current) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) ΔCr 과 ΔSo 를 구하고, 광전류 봉우리들의 exciton 양자수 n 값을 알아보았다.

2. 실험 및 측정방법

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($\phi = 12$ 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, $\lambda = 193$ nm)를 사용하였고, 레이저의 반복 주기는 10 Hz로 고정하였다. PLD 공정중에 ZnO 타겟은 40 rpm으로 회전시켰고, 레이저에 의해 스퍼터된 ZnO 결정은 Al₂O₃ (0001) 기판의 온도를 400 °C로 고정하여 성장하였다. 바탕 기체(background gas)로서 Ar 기체를 사용하였고, 이때 레이저 에너지를 100 mJ/pulse와 200 mJ/pulse로 하여 100 Pa, 50 Pa, 10 Pa 및 1 Pa의 Ar 기체 압력하에서 20,000 pulse로 고정하여 성장하였다.

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-K α 를 사용하였다.

2.3. 홀 효과(Hall effect)

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

2.4. 광전류(Photocurrent) 측정

ZnO 단결정 박막표면에 단색광을 쬐여 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류를 측정하기 위해 광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(1thaco, 391A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrel Ash, 82-00, f: 0.5 m series용)는 1180 grooves/nm ($\lambda : 190$ nm-910 m)를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. ZnO의 결정구조 및 조성비

3.1.1. ZnO 박막의 결정구조

최적 성장 조건인 기판 온도 400 °C, 100 mJ/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 격자상수

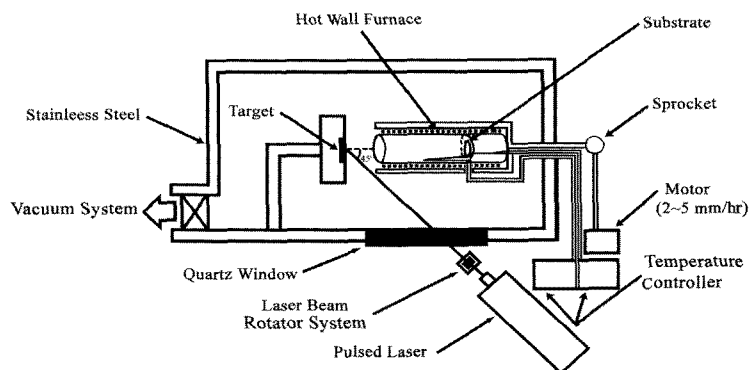


그림 1. ZnO 박막 성장을 위한 펄스 레이저 증착 시스템
Fig. 1. Pulsed Laser Deposition system for Growth of ZnO thin film.

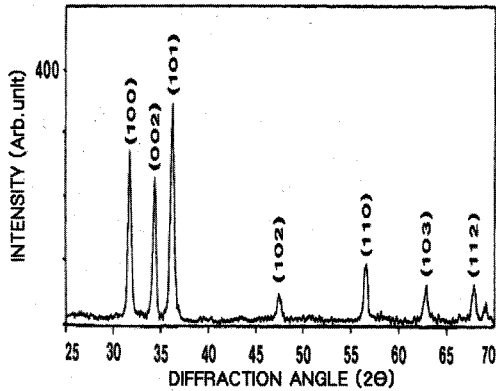


그림 2. 막 성장된(as-grown) ZnO 박막의 X-선 회절 무늬
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of as-grown ZnO thin film.

는 $a_0 = 3.245 \text{ \AA}$ 와 $c_0 = 5.205 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값들은 Chen 등이^[13] 보고한 격자 상수 $a_0 = 3.249 \text{ \AA}$ 와 $c_0 = 5.207 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

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

PLD법에 의한 ZnO 박막 성장은 Al_2O_3 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 화학 부식하고, 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 375.9 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. 이러한 측정 결과로부터 ZnO 박막의 최적 성장조건은 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도가 400 °C임을 알 수 있었다. 이때 성장된 ZnO 박막 표면은 그림 4에서 보는 바와 같이 고르게 잘 성장되었음을 알 수 있었다. 또한, 기판의 온도를 400 °C로 하여 성장한 ZnO 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정한 결과, 2.9 μm 로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.2. ZnO 박막의 홀 효과(Hall effect)

성장된 ZnO 박막을 van der Pauw 방법으로 홀 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들의 이동도 μ 값은 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 보는바와 같이 이동도(mobility)가 상온에서는 299 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였으며 Fujita^[14]의 결과와 같이 77 K에서 293 K

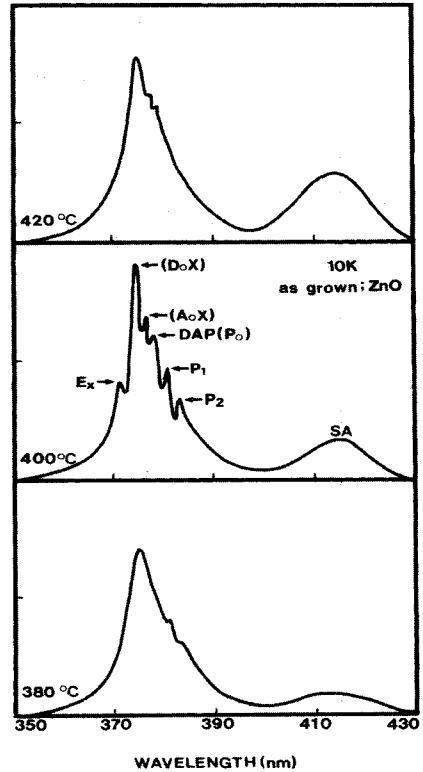


그림 3. ZnO 박막의 기판 온도 변화에 대한 10 K에서 PL 스펙트럼
Fig. 3. PL spectrum at 10 K for various substrate temperature of ZnO thin films.

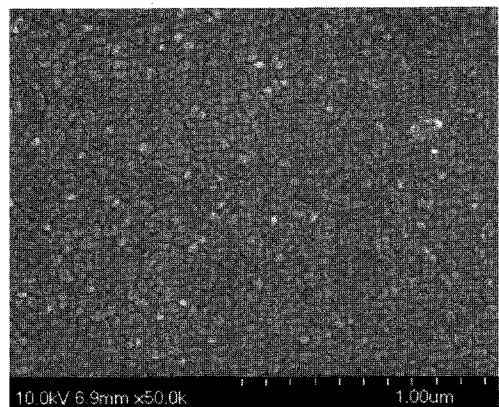


그림 4. 막 성장된(as-grown) ZnO 박막의 표면 사진
Fig. 4. Surface morphology of as-grown ZnO thin film.

까지는 격자 산란(lattice scattering), 30 K에서 77 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. 운반자 농도(carrier density)는 온도 1/T에

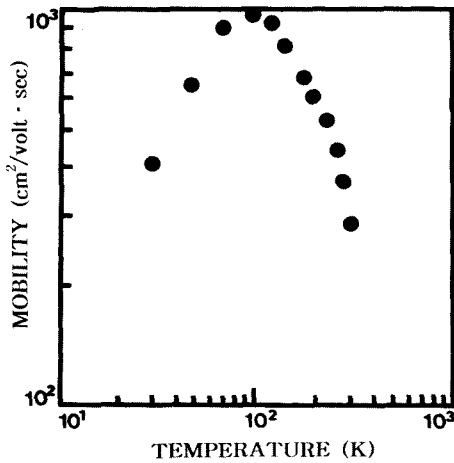


그림 5. ZnO 박막의 온도에 따른 이동도의 변화
Fig. 5. Temperature dependence of mobility for ZnO thin films.

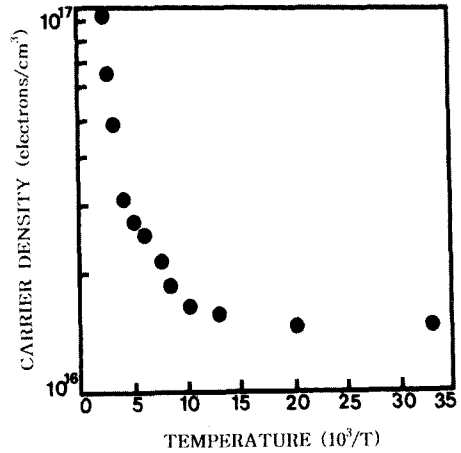


그림 6. ZnO 박막의 온도에 따른 운반자 농도의 변화
Fig. 6. Temperature dependence of carrier density for ZnO thin film.

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 6의 $\ln n$ 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.

K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 그림 7에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지(hv)에 대응하는 광흡수 계수(α)를 구하고 $(\alpha hv)^2 \sim (hv - E_g)$ 의 관계로 부터 에너지 갭을 구하여 표 1에 보였다.

그림 8은 ZnO 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [15]인

3.3. ZnO 박막의 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

3.3.1. ZnO 박막의 광흡수 스펙트럼

ZnO 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

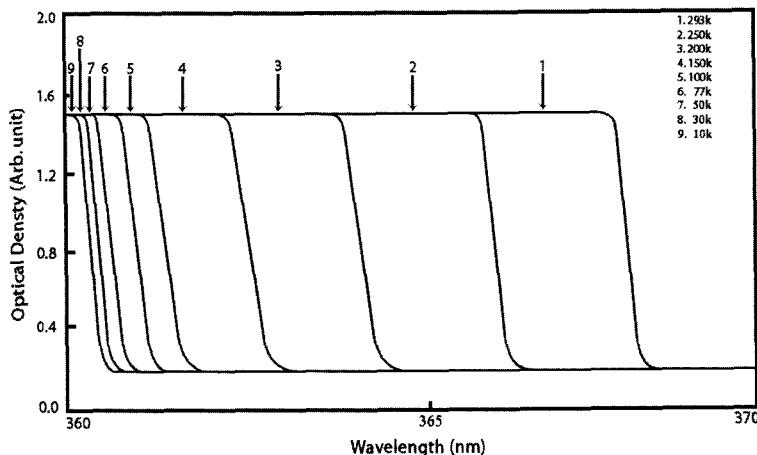


그림 7. ZnO 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼
Fig. 7. Optical absorption spectra according to temperature variation of ZnO thin film.

표 1. ZnO 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼의 에너지

Table 1. Peaks energy 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

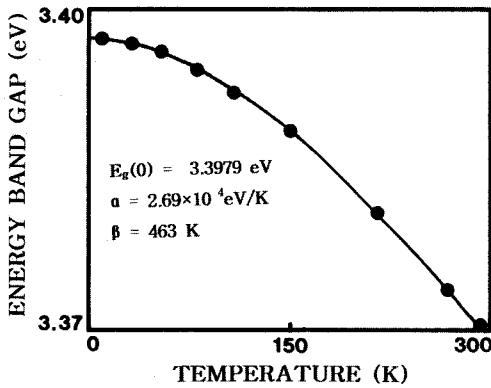


그림 8. ZnO 박막의 온도에 따른 에너지 갭(실선은 Varshni 방정식을 표현)

Fig. 8. Temperature dependence of energy gap in ZnO thin film (the solid line represents the Varshni equation).

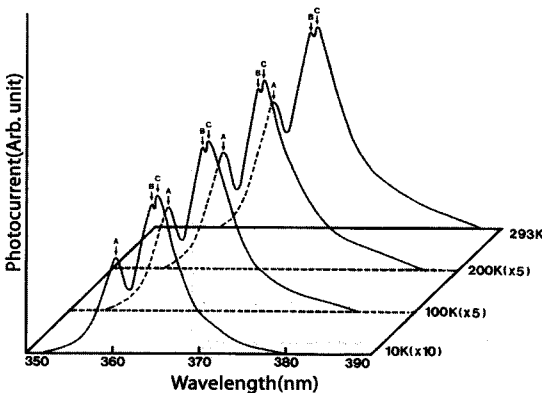


그림 9. ZnO 박막의 광전류 스펙트럼
Fig. 9. Photocurrent spectra of ZnO thin film.

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$ 는 0K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 3.3973 eV이고 α 는 2.69×10^{-4} eV/K, β 는 463 K였다.

3.3.2. ZnO 박막의 광전류 스펙트럼

그림 9는 ZnO 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정 한 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 표 2에 정리하였다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지 갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는 ZnO 박막은 정방정계(tetragonal)구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like계도는 P_x, P_y, P_z 와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 정방정계(tetragonal)구조는 3개의 봉우리 $A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6), B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6), C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$ 전이에 의한 것으로 분석되고^[16] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 그림 10에 보였다.

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix^[17],

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cr}) - (+) \left[\frac{1}{4}(\Delta_{so} + \Delta_{cr})^2 - \frac{2}{3}\Delta_{so}\Delta_{cr} \right]^{1/2} \quad (2)$$

로 표현하였다. 단 여기서 E_1 과 $E_{2(2)}$ 는 다음과 같다. 실험에 의해 찾은 A-, B- 그리고 C-exciton의 에너지를 $E_{FX}(A), E_{FX}(B)$ 그리고 $E_{FX}(C)$ 라 표기하면 $E_1 = E_{FX}(B) - E_{FX}(A)$ 이고 $E_2 = E_{FX}(B) - E_{FX}(C)$ 이다. E_1 과 E_2 는 각각 Δ_{cr} 과 Δ_{so} 값을 찾는 산과역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 E_1 과 E_2 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δ_{cr} 과 spin-orbit splitting Δ_{so} 값을 찾았다. 또한 ZnO 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 $E_g(T)$ 인 Varshni 관계식으로 부터 10 K때의 표 1의 에너지 띠 간격 $E_g(10)$ 값과 10 K때 표 2의 광전류의 에너지의 차이로 부터 free exciton binding energy, E_{FX} 를 찾았다. 이어서 293 K에서 10 K까지 사이의 광전류 봉우리(PP)에는 장파장대(L), 중간파장대(M)와 단파장대(S)들의 에너지를 각각 $E_{PP}(L), E_{PP}(M)$ 그리고 $E_{PP}(S)$ 로 표기해 exciton 양자수 n 값을 확인하였다.

표 2. ZnO 박막의 온도에 의존하는 광전류 봉우리
Table 2. Temperature dependence of PC peaks for ZnO thin film

Temp. (K)	Wavelength		Energy difference (E ₁ or E ₂)	Value obtained by Eq. (2)	Δ_{cr} or Δ_{so}	Fine structure
	(nm)	(eV)				
293	367.9	3.3701	E _p (293.L)	(E ₁) 0.0026		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A _∞ exciton)
	367.6	3.3727	E _p (293,M)		0.0039 -0.0411	Δ_{cr} Δ_{so} B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B _∞ exciton)
	363.4	3.4117	E _p (293.S)	(E ₂)-0.0390		C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C _∞ exciton)
250	367.6	3.3727	E _p (250.L)	(E ₁) 0.0028		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A ₁ exciton)
	367.3	3.3755	E _p (250,M)		0.0038 -0.0412	Δ_{cr} Δ_{so} B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B ₁ exciton)
	363.1	3.4145	E _p (250.S)	(E ₂)-0.0390		C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C ₁ exciton)
200	367.1	3.3768	E _p (200.L)	(E ₁) 0.0024		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A ₁ exciton)
	366.9	3.3792	E _p (200.M)		0.0036 -0.0414	Δ_{cr} Δ_{so} B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B ₁ exciton)
	362.7	3.4183	E _p (200.S)	(E ₂)-0.0391		C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C ₁ exciton)
150	366.1	3.3866	E _p (150.L)	(E ₁) 0.0027		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A ₁ exciton)
	365.8	3.3893	E _p (150.)		0.0038 -0.0401	Δ_{cr} Δ_{so} B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B ₁ exciton)
	361.7	3.4277	E _p (150.S)	(E ₂)-0.0384		C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C ₁ exciton)
100	365.6	3.3912	E _p (100.L)	(E ₁) 0.0028		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A ₁ exciton)
	365.3	3.3940	E _p (100,M)		0.0039 -0.0398	Δ_{cr} Δ_{so} B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B ₁ exciton)
	361.2	3.4325	E _p (100.S)	(E ₂)-0.0385		C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C ₁ exciton)
77	365.3	3.3941	E _p (77.L)	(E ₁) 0.0028		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A ₂ exciton)
	365.0	3.3968	E _p (77,M)		0.0041 -0.0398	Δ_{cr} Δ_{so} B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B ₂ exciton)
	360.9	3.4353	E _p (77.S)	(E ₂)-0.0385		C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C ₂ exciton)
50	365.2	3.3949	E _p (50.L)	(E ₁) 0.0028		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A ₁ exciton)
	364.9	3.3977	E _p (50,M)		0.0041 -0.0399	Δ_{cr} Δ_{so} B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B ₁ exciton)
	360.8	3.4363	E _p (50.S)	(E ₂)-0.0386		C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C ₁ exciton)
30	365.1		E _p (30.L)	(E ₁) 0.0028		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A ₁ exciton)
	364.8	3.3958 3.3986 3.4373	E _p (30,M)		0.0041 -0.0400	Δ_{cr} Δ_{so} B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B ₁ exciton)
	360.7		E _p (30,S)	(E ₂)-0.0387		C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C ₁ exciton)
10	365.0	3.3968	E _p (10.L)	(E ₁)0.0028		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A ₁ exciton)
	364.7	3.3996	E _p (10,M)		0.0041 -0.0399	Δ_{cr} Δ_{so} B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B ₁ exciton)
	360.6	3.4382	E _p (10.S)	(E ₂)-0.0386		C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C ₁ exciton)

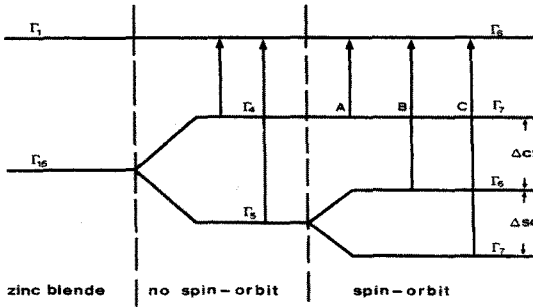


그림 10. ZnO 박막의 에너지 준위에 대한 미세구조
Fig. 10. Fine structure for energy level of ZnO.

ZnO 박막의 10 K 때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한 E_1 과 E_2 는 각각 다음과 같다.

$$E_1 = E_{pp}(10,M) - E_{pp}(10,L) = 3.3996 - 3.3968 = 0.0028 \text{ eV}$$

$$E_2 = E_{pp}(10,M) - E_{pp}(10,S) = 3.3996 - 3.4382 = -0.0386 \text{ eV} \quad (3)$$

E_1 과 E_2 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta_{cr} = 0.0041 \text{ eV}, \Delta_{so} = 0.0399 \text{ eV} \quad (4)$$

이다. 이 값들은 Shay^[18] 등이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting Δ_{cr} 0.0038 eV와 0.0003 eV의 오차값을 갖으며 일치하고, spin-orbit splitting Δ_{so} 0.0399 eV 값과 잘 일치함을 알 수 있었다. Varshni의 $E_g(T)$ 공식 (1)로부터 10 K일 때의 에너지 띠 간격 $E_g(10)$ 값은 표 1에서 3.3975 eV이고, 표 2에서 10 K일 때 $E_{pp}(10,L) = 3.3968 \text{ eV}$ 이므로 $E_g(10) = E_{FX} + E_{pp}(10,L) = E_{FX} + 3.3968 \text{ eV}$ 에서 $E_{FX} = 3.3975 - 3.3968 = 0.0007 \text{ eV}$ 이다. 그러므로 free excitation binding energy $E_{FX} = 0.0007 \text{ eV}$ 이다^[19,20]. 표 2에서, 10 K일 때, $E_g(10) = 3.3975 \text{ eV}$ 이고 표 2에서 10 K일 때 $E_{pp}(10,L) = 3.3968 \text{ eV}$ 이다. $E_g(10) = E_{FX}(10) + E_{pp}(10,L)$ 이므로 $E_{FX}(10) = E_g(10) - E_{pp}(10,L) = 3.3975 - 3.3968 = 0.0007 = 0.0007 \text{ eV}$ 이다. 이 값은 $E_{FX}(10) = E_{FX}/n^2 = E_{FX}/1^2 = 0.0007 \text{ eV}$ 와 일치한다. 따라서 10 K일 때 광전류 봉우리 장과장대의 에너지 $E_{pp}(10,L)$ 은 $n=1$ 일 때 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로 들며 생긴 A_1 -exciton 봉우리이다.

$E_p(10,M)$ 을 다음과 같이 고찰한다. $E_p(10,M) = [E_g(10) + \{E_p(10,M) - E_p(10,L)\}] - E_{FX}$ 이어서 각각의 값을 대입하면, $3.3996 \text{ eV} = 3.3975 \text{ eV} + (3.3996 - 3.3968)$

$\text{eV} - E_{FX}$ 가 된다. 그래서 $E_{FX} = 0.0007 \text{ eV} = 0.0007 \text{ eV}/1^2$ 이어서 $E_p(10,M)$ 봉우리는 가전자대 Γ_6 에서 전도대 Γ_6 에서 아래로 에너지가 0.0006 eV 간격인 $n=1$ 인 궤도로 들며 생긴 B_1 -exciton 봉우리이다. $E_p(10,M)$ 과 $E_p(10,L)$ 의 에너지 간격이 걸보기의 0.0028 eV가 아니고 식 (3)에 따라 crystal field splitting Δ_{cr} 인 0.0041 eV이다.

$E_p(10,S)$ 봉우리를 다음과 같이 고찰한다. $E_p(10,S) = [E_g(10) + \{E_p(10,S) - E_p(10,M)\}] - E_{FX}$ 에서 $E_{FX} = 0.0007 \text{ eV} = 0.0007 \text{ eV}/1^2$ 이어서 $E_p(10,S)$ 봉우리는 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 밑으로 0.0007 eV 아래에 있는 $n=1$ 인 궤도로 들며 생긴 C_1 -exciton 봉우리이다. $E_p(10,M)$ 과 $E_p(10,S)$ 사이의 에너지 간격은 걸보기의 0.0386 eV가 아니고 spin orbit splitting Δ_{so} 인 0.0399 eV이다. 30 K일 때 표 1에서 $E_g(30) = 3.3968 \text{ eV}$ 이다. 이 온도일 때 표 2에서 광전류 장과장대의 에너지 $E_{pp}(30,L) = 3.3958 \text{ eV}$ 이다. $E_{FX}(30) = E_g(30) - E_{pp}(30,L) = 3.3968 - 3.3958 = 0.0010 \text{ eV}$ 이다. $E_{pp}(30,L)$ 은 $E_{FX}/1^2 = 0.0006 \text{ eV}$ 이어서 0.0003 eV 오차의 값을 갖는 $n=1$ 일 때 A_1 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 $E_{pp}(30,M)$ 은 식 (3)의 Δ_{cr} 과 0.0013 eV의 오차를 갖고 $n=1$ 일 때의 B_1 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 식 (3)의 Δ_{cr} 와 Δ_{so} 와의 합계 0.0026 eV의 오차를 갖고 $E_{pp}(30,S)$ 도 $n=1$ 일 때 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로 들며 생긴 C_1 -exciton 봉우리이다.

50 K일 때 표 1에서 $E_g(50) = 3.3958 \text{ eV}$ 이다. 이 온도일 때 표 2에서 $E_{pp}(50,L) = 3.3949 \text{ eV}$ 이다. $E_{FX}(50) = E_g(50) - E_{pp}(50,L) = 0.0009 \text{ eV}$ 이어서 $E_{FX}/1^2 = 0.0007 \text{ eV}$ 과 이어서 0.0002 eV 오차의 값을 갖는다. 따라서 $E_{pp}(50,L)$ 은 $n=1$ 일 때 A_1 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 $E_{pp}(50,M)$ 은 식 (3)의 Δ_{cr} 와 0.0013 eV의 오차를 갖고 $n=1$ 일 때의 B_1 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 식 (3)의 Δ_{cr} 와 Δ_{so} 와의 합계 0.0025 eV의 오차를 갖고 $E_{pp}(50,S)$ 도 $n=1$ 일 때 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로 들며 생긴 C_1 -exciton 봉우리이다.

77 K일 때 표 1에서 $E_g(77) = 3.3941 \text{ eV}$ 이다. 표 2에서 $E_{pp}(77,L) = 3.3940 \text{ eV}$ 이다. $E_{FX}(77) = E_g(77) - E_{pp}(77,L) = 0.0001 \text{ eV}$ 이어서 E_{FX}/n^2 의 $n=2$ 일 때 A_2 -exciton 봉우리이다. 따라서 $E_{pp}(77,M)$ 은 $n=2$ 인 B_2 -exciton 봉우리이며 $E_{pp}(77,S)$ 은 $n=2$ 인 C_2 -exciton 봉우리이다. 이런 방법으로 실행하여 표 2의 Fine structure에 표시하였다. 특히 293 K일 때 표 1의 $E_g(293)$ 은 표 2의 $E_{pp}(293,L)$ 과 같고, 3.3701 eV이어서 ZnO는 II-VI족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 3.3701 eV인 직접 천이형 반도체임을 확인하였다. $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293,L)$

은 $E_{FX}(293) = E_g(293) - E_{pp}(293, L) = 0 = E_{FX}/n^2$ 이어서, $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293, L)$ 은 $n = \infty$ 인 A_{∞} -exciton 봉우리며 Varshni의 $E_g(T)$ 인 공식 (1)은 온도 변화에 대응하여 가전자대 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로 뜰 때 생긴 A_{∞} -exciton봉우리 즉 A-exciton 봉우리들이 확인되었다.

4. 결 론

ZnO 박막을 펄스 레이저 증착(PLD)법으로 성장하였다. ZnO 박막의 최적 성장 조건은 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도가 400°C일 때였고, 이때 광발광 스펙트럼의 엑시톤 방출(exciton emission) 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 상온에서 홀 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $8.27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 과 $299 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 3인 n형 박막이었다.

운반자 농도의 온도의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변화하였으며, $\ln n$ 과 온도 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 58 meV였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 Varshni equation의 $E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$ 에서 $E_g(0)$ 는 3.3973 eV이고 α 는 $2.69 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, β 는 463 K였다. $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 Γ_7 준위와 전도대 Γ_6 사이의 에너지 간격을 알았다.

10 K의 광전류 spectrum값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δ_{cr} 값은 0.0041 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 Γ_6 준위와 전도대 Γ_6 사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δ_{so} 값은 0.0399 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 가전자대의 Γ_7 준위와 전도대 Γ_6 사이에 존재하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리는 $n = 1$ 일 때 A_1 -, B_1 -와 C_1 -exciton 봉우리였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력 양성 사업의 연구 결과로 수행되었음.

참고 문헌

[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, and 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 Kasqunami, "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 Delaboug-lise, G., "The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low press 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 nanodors", *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 radiation damage in Cadmium-Selenide crystal at liquid-helium temperature", *Jpn. 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] D. D. Hopfield, S. E. Stokowski, R. Dingle, and J. V. Diloranzo, "The optical properties of ZnO thin films", *Phys. Rev. B7*, vol. 195, p. 4568, 1973.
- [18] J. L. Shay and J. H. Wernick, "The band structure of ZnO calculated by the pseudopotential method", *J. Phys. Soc.*, vol. 33, no. 6, p. 1561, 1972.
- [19] S. Y. Lee, K. J. Hong, and J. S. Park, "Growth and photocurrent properties of CdIn₂S₄/GaAs single crystal thin film by hot wall epitaxy", *Journal of Korean Sensors Society*, vol. 11, no. 5, p. 309, 2002.
- [20] S. P. Choi and K. J. Hong, "Growth and characterization of CdGa₂Se₄ single crystal thin film by hot wall epitaxy", *Journal of Korean Sensors Society*, vol. 10, no. 6, p. 328, 2001.

홍 광 준 (洪 光 俊)

- 1952년 5월 18일생
- 1977년 2월 조선대 물리학과 졸업(이학사)
- 1982년 2월 조선대 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
- 1991년 2월 전북대 대학원 물리학과 졸업(이학박사)
- 1980년 3월-현재 조선대학교 자연과학대학 물리학과 교수
- 주관심 분야 : 광센서, 광소자, 화합물 반도체박막, 단결정 성장