

펄스 레이저 증착법을 이용한 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 박막의 제작과 특성연구

서광종*

도요하시기술과학대학교 전기전자공학과

Preparation and Properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition Method

Kwang Jong Suh*

Department of Electrical and Electronics Engineering,
Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580, Japan

Abstract: To widen the band gap of ZnO, we have investigated $Zn_{1-x}Mg_xO$ (ZMO) thin films prepared by pulsed laser deposition on c-plane sapphire substrates at 500°C. From X-ray diffraction patterns, ZMO films show only the (0002) and (0004) diffraction peaks. It means that the films have the wurtzite structure. Segregation of ZnO and MgO phases is found in the films with $x=0.59$. All the samples are highly transparent in the visible region and have a sharp absorption edge in the UV region. The shift of absorption edge to higher energy is observed in the films with higher Mg composition. The excitonic nature of the films is clearly appeared in the spectra for all alloy compositions. The optical band-gap (E_g) of ZMO films is obtained from the α^2 vs photon energy plot assuming $\alpha^2 \propto (h\nu - E_g)$, where α is the absorption coefficient and $h\nu$ is the photon energy. The value of E_g increases up to 3.72 eV for the films with $x=0.35$. It is important to adjust Mg composition control for controlling the band-gap of ZMO films.

Keywords: ZnMgO, ZnO, pulsed laser deposition

1. 서 론

산화아연은 ZnO로 표현되며 과잉의 아연 또는 산소 공공 (oxygen vacancy)이 도너 역할을 하는 비화학양론적 n 형 산화물이다. ZnO는 약 3.37 eV의 넓은 밴드갭 및 상온에서 약 60 meV의 아주 큰 여기자 (exciton) 결합에너지를 가지며 가시영역에서는 높은 투과성과 굴절율을 보이는 물질이다¹⁻⁵⁾. ZnO 화합물의 여기자 결합에너지는 GaN 화합물 반도체의 약 26 meV에 비해 매우 크다. 이러한 이유로 ZnO는 실온에서도 여기자에 의해 발광현상이 기대될 수 있고, 최근에는 이것에 관한 몇몇 연구 보고가 있었다⁶⁾. 또한 다른 청색 발광재료에 비

해 비교적 낮은 온도에서도 양질의 ZnO를 성장할 수 있는 장점이 있기 때문에 새로운 광전자소자의 개발에서 중요한 상업적인 장점을 가지고 있다^{7,8)}. 이와 같은 여러 장점을 지니고 있는 ZnO는 반도체 레이저, 태양전지, 발광소자 등의 여러 광전자소자에 응용이 기대되고 있다.

최근 특히 주목받고 있는 연구내용으로 ZnO의 밴드갭을 제어하여 새로운 광전자소자를 개발하였다는 보고가 있으며, 이와 관련하여 ZnO에 CdO 또는 MgO를 도핑 (doping)하여 밴드갭의 제어가 가능하다는 연구결과가 발표되기도 하였다. ZnO의 밴드갭을 더욱 크게 할 수 있다면 현재 태양전지에 활용되고 있는 ZnO 박막층을 대체하여 ZnO

*Corresponding author
E-mail: suhkiroro@hanmail.net

층에 의해 흡수되어 전하축적에 영향을 주지 못하는 영역의 에너지를 이용할 수 있게 되어 태양전지의 효율을 높일 수 있는 가능성이 있다. 아울러 ZnO계 이중접합 (hetero-junction) 구조를 가지는 소자를 제작할 수 있는 장점이 기대된다. 그러나 아직 MgO를 혼합하여 만든 $Zn_{1-x}Mg_xO$ (ZMO) 박막에 관한 연구는 초기단계이며 그 특성이 명확하게 밝혀져 있지 않다. 본 연구에서는 ZnO 박막의 에피택셜 성장 (epitaxial growth)에 이용되고 있는 c면 사파이어 (sapphire) 기판을 사용하여, 펄스 레이저 증착법 (pulsed laser deposition; PLD)으로 ZMO 박막을 제작하여 결정학적, 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

$Zn_{1-x}Mg_xO$ (ZMO) 박막을 증착하기 위하여 본 연구에서 이용한 펄스 레이저 증착 장치의 대략적인 모형을 Fig. 1에 나타내었다. 박막 증착을 위한 반응실 내의 진공은 터보 펌프와 로타리 (rotary) 펌프를 이용하여 초기진공 약 1×10^{-6} Torr를 유지하였다. ZMO 박막의 증착에는 ArF 레이저 (파장 193 nm)를 이용하였으며 레이저 빔은 집속렌즈를 통해 증착용 챔버 내로 도입되었다. 균일한 조성의 막을 얻기 위해 증착 중에는 ZMO 원료 타겟 (target)을 회전시켰다. 타겟은 ZnO (순도: 99.999%)와 MgO (순도: 99.99%) 분말을 섞어 소결한 원형 디스크를 이용하였으며 원하는 박막조성을 얻기 위하여 MgO의 중량 (wt%)을 변화시켰

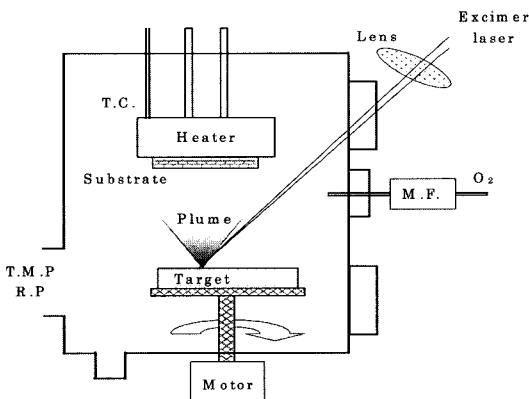


Fig. 1. PLD system for the growth of ZMO thin films.

Table 1. Deposition conditions of $Zn_{1-x}Mg_xO$ (ZMO) thin films grown by PLD.

광원	ArF 레이저(파장 = 193 [nm])
에너지	약 2 [J/cm ²]
반복 주기	10 [Hz]
타겟	ZnO+MgO 소결 디스크 MgO (1~10 [wt%])
기판	c면 사파이어 (Al ₂ O ₃)
타겟 기판간 거리	70 [mm]
기판 온도	500 [°C]
압력	산소 분위기 1×10^{-4} [Torr]
성장 시간	120 [min]

다. 박막 성장 중의 기판 온도는 약 500°C 로 유지하였고, 챔버 내에 약 1 sccm의 산소를 도입했다.

형성된 박막 내의 Mg 조성은 Energy depressive X-ray spectroscopy (EDX)를 통하여 조사하였다. 증착된 ZMO 박막의 결정구조와 표면 상태는 X선 회절 분석 (X-ray diffractor; XRD) 및 원자 현미경 (atomic force microscopy; AFM)를 이용하여 조사하였다. 박막의 광학적 특성은 이중빔 스펙트로메타 (double beam spectrometer)를 이용하여 측정하였다. Table 1에는 본 실험에서 적용한 ZMO 박막의 증착조건을 요약하였다.

3. 결과 및 고찰

결정학적인 이론에 따르면 ZnO가 육방정계의 구조를 가지고 있는 것에 반해 MgO는 입방정계의 구조를 가지고 있으며, 결정화 공정 중에 Mg의 조성이 커지면 결정구조에 변화가 일어날 가능성이 있다. 이중 (hetero) 접합 구조를 가지는 광전자 소자에 응용하기 위해서는 결정구조의 변화 없이 밴드갭만 변화시킬 수 있어야 한다. 본 연구에서는 공정변수로서 ZMO 박막 내의 Mg의 조성 ($x = 0 \sim 0.59$)을 변화시켜 가면서 박막을 제작하였으며, 결정구조를 관찰하기 위하여 X선 회절 분석을 실시하였다.

Fig. 2에서는 Mg의 조성 변화에 따른 XRD 회절 피크의 변화를 보여주고 있다. 측정 결과 Mg의 조성이 $X=0.35$ 까지는 ZMO(0002)피크만이 주로 관찰되었다. 이러한 사실은 Mg를 첨가하여도 ZMO의 결정구조가 육방정계를 유지한다는 것을 나타낸다. 반면에 Mg의 조성이 0.59로 증가한 경우에는 $Zn_{0.41}Mg_{0.59}O$ 박막의 결정 피크중 $2\theta=37.1^\circ$ 부

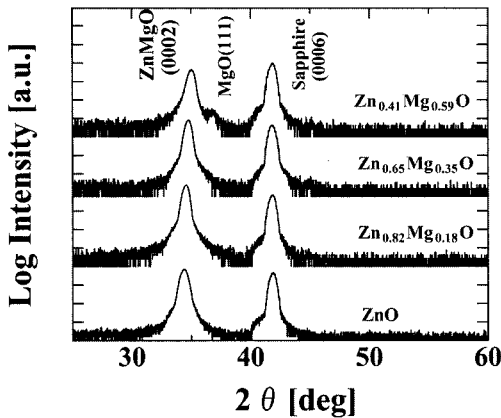


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZMO thin films as a function of Mg concentrations.

근에서 입방정계와 관계된 피크인 (111) 회절 피크가 나타난다. 동시에 Mg 조성의 증가에 따라 ZMO(0002) 회절 피크의 위치가 고 회절각 쪽으로 이동하는 경향이 나타난다. 회절 피크의 위치로부터 Zn_{0.65}Mg_{0.35}O (x=0.35) 박막의 c축 변화를 계산한 결과 ZnO 박막에 비해 약 1.09% 정도 차이가 난다. 각 Mg 조성의 박막에 대한 XRD 회절 피크로부터 얻어진 반치폭 (full width at half maximum; FWHM)과 Scherer식⁹⁾으로 구해진 입자 크기 (grain size)를 Table 2에 나타내었다. 반치폭은 Mg 조성의 증가에 관계없이 약 0.51~0.59로 큰 변화가 없다. 반치폭에 큰 변화가 없으므로 계산에서 얻어진 입자의 크기 역시 약 14~16 nm 정도로서 커다란 변화는 없는 것으로 확인되었다. 결국 ZMO 박막 내의 Mg 조성이 0.59까지 증가하여도 결정 입자의 크기에는 거의 영향을 미치지 않은 것으로

Table 2. Full Width at half maximum (FWHM) of (0002) peaks and grain sizes.

Samples	Peak position	(0002) FWHM	(0002) Grain size
Zn _{0.82} Mg _{0.18} O	34.55°	0.516°	16.11 [nm]
Zn _{0.65} Mg _{0.35} O	34.73°	0.510°	16.34 [nm]
Zn _{0.41} Mg _{0.59} O	34.99°	0.564°	15.93 [nm]
ZnO	34.38°	0.591°	14.06 [nm]

사료된다.

ZMO 박막의 표면 상태를 관찰하기 위해 AFM 측정을 실시하였다. AFM 분석 결과 Mg 조성에 관계없이 박막표면에는 균열 등의 결함이 없는 깨끗한 거울면 형상을 나타낸다. 또한 AFM 분석 결과 Mg 조성을 0.35까지 첨가한 경우 ZMO 박막의 RMS (root mean square) 값은 약 5.4~7.7 nm 정도로 ZnO의 값과 큰 차이를 나타내지 않았으며 비교적 평탄한 박막이 얻어졌다. 그러나 Fig. 2의 XRD 분석 결과와 같이 MgO(111) 결정구조와 관계된 피크가 관찰된 Zn_{0.41}Mg_{0.59}O (x = 0.59)의 경우는 RMS 값이 약 20.4 nm로 매우 급격히 증가하여 박막 표면이 거칠어지는 경향을 나타낸다. ZMO 박막 중의 Mg 조성에 따른 RMS 값의 변화를 Fig. 3에서 보여주고 있다.

ZMO 박막의 광학적 특성을 조사하기 위해 광투과도 특성을 실온에서 측정하였다. Fig. 4에는 ZMO 박막의 Mg 조성에 따른 광투과도의 변화를 보여주고 있다. Mg의 조성에 관계없이 ZMO 박막은 가시광 영역 (400~800 nm)에서 80% 정도의 광투과 특성을 보이고 있다. 또한 자외선 영역에서 급격한 흡수 특성을 보이고 있으며 박막의 두께가 약 150 nm 정도로 얇아서 간섭현상은 나타나지 않

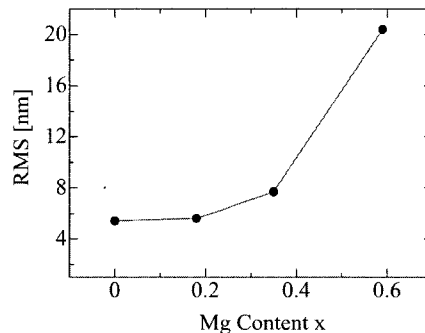
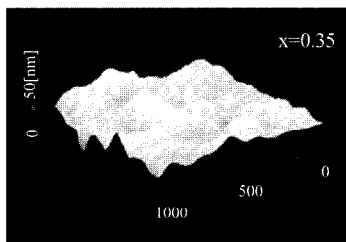


Fig. 3. AFM surface image (left) and RMS values (right) for ZMO thin films.

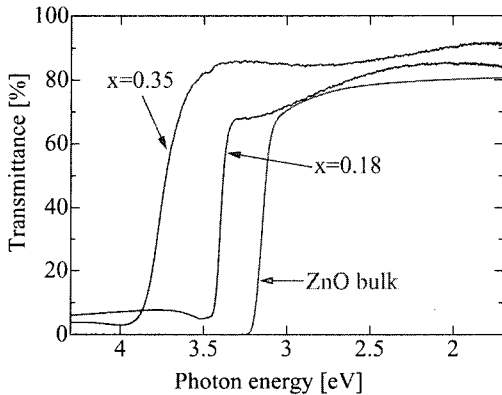


Fig. 4. Optical transmittances of ZMO thin films at $x=0$, 0.18 and 0.35.

았다. 광흡수단의 경우는 Mg 조성이 0.18에서 0.35로 커질수록 광자에너지는 약 3.4 eV에서 3.8 eV으로 높은 에너지 쪽으로 이동한다. 이러한 결과는 ZMO 박막의 경우 Mg 조성이 증가함에 따라서 에너지 밴드갭이 커진다는 사실을 잘 설명하고 있다. 동시에 Mg가 주입된 모든 ZMO 박막에서 여기자에 의한 것으로 보이는 광흡수가 일어나고 있으며 이는 실온에서도 여기자 결합에너지가 충분히 크다는 증거라고 판단된다. 즉, 상온에서 측정된 경우에 화합물 반도체에서는 광흡수가 일어나며 이 경우 여기자를 형성하여 밴드갭에 해당하는 발광을 하게 된다. 따라서 ZMO 박막에서도 ZnO 박막에서 나타나는 큰 여기자 결합 에너지를 가질 수 있는 가능성이 확인되었다. 이 특성은 발광소자로서 응용될 때 매우 큰 장점이 될 것이다. Mg 조성이 높아지면 점차 흡수의 경사가 완화된다고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 현상에 대해 현재로서는 정확한 설명은 어려우나, Mg 조성 증가에 따라 ZMO 모체 (host) 결정 물질내에 결정결함 등 밴드갭내에 트랩준위의 존재로 인하여 광흡수의 경사가 완만해 질 수 있다고 판단된다.

광학특성 측정을 통해 얻어진 ZMO 박막의 투과율과 반사율을 이용해서 광학적 밴드갭을 추정하였다. 밴드갭은 흡수율의 제곱 그래프에서 얻어진 근사값인 $\alpha^2 = (h\nu - E_g)$ 관계식으로 정하였으며 Mg 조성이 0.18에서 0.35로 증가함에 따라 ZnO의

밴드갭은 3.37eV 에서 3.72eV 까지 증가하였다.

4. 결 론

펄스 레이저 증착법을 이용하여 500°C의 온도에서 균일한 ZMO 박막을 성장할 수 있었다. Mg의 조성을 변화시킴으로써 결정구조의 변화 없이 ZMO의 밴드갭을 약 3.72 eV 까지 조절할 수 있었다. 다음은 본 연구에서 얻어진 결과를 요약하였다.

- 1) Mg 조성이 0.35까지의 ZMO 박막은 결정구조가 육방정계를 가지고 있음을 XDR 분석을 통해 확인하였다. Mg 조성이 0.59로서 클 때는 MgO (111)에 관련된 회절피크가 나타난다.
- 2) 반치폭(FWHM)은 Mg 조성의 증가에 관계없이 크게 변화하지 않는다.
- 3) Mg의 조성에 관계없이 ZMO 박막은 가시광 영역에서 80% 정도의 광투과도를 나타낸다.
- 4) 광학특성 측정을 통해 얻어진 $Zn_{0.65}Mg_{0.35}O$ 박막의 광학적 밴드갭은 약 3.72 eV 이다.

참고문헌

1. D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids, 15, 86 (1960).
2. Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, and D. C. Reynolds, Phys. Rev., 143, 512 (1966).
3. Z. K. Tang, P. Yu, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, Solid State Commun. 103, 459 (1997).
4. Y. Chen, D. M. Bangnail, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, J. Appl. Phys. 84, 3912 (1998).
5. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, Phys. Rev. B 60, 753 (1999).
6. D. M. Bagnail, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto, Appl. Phys. Lett. 70, 2230 (1997).
7. W. I. Park, S. An, G. Yi, and H. M. Jang, J. Mater. Res. 16, 1358 (2001).
8. V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, and I. W. Boyd, Appl. Phys. Lett. 65, 2963 (1994).
9. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Co., Inc, 99 (1967).