Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 19, No. 5, p. 457, May 2006.

논 문 19-5-10

스핀코팅법에 의해 제조되어진 Yttrium이 도핑된 ZnO 막의 특성

Characterization of Yttrium Doped Zinc Oxide Thin Films Fabricated by Spin-coating Method

김현주[1], 이동윤[1,a], 송재성[1]
(Hyun-Ju Kim[1], Dong-Yun Lee[1,a], and Jae-Sung Song[1])

Abstract

Y doped zinc oxide (YZO) thin films were deposited on F doped SnO_2 (FTO) glass substrate by sol-gel method using the spin-coating system. A homogeneous and stable solution was prepared by dissolving acetate in the solution added diethanolamine as sol-gel stabilizer. YZO films were obtained after preheated on the hot-plate for 5minute before each coating; the number of coating was 3 times. After the coating of last step, annealing of YZO films performed at 450 ℃ for 30 minute. In order to confirming of a ultraviolet ray interruption and down-conversion effects, optical properties of YZO films, transmission spectrum and fluorescent spectrum were used. Also, for understanding the obtained results by experiment, the electronic state of YZO was calculated using the density functional theory. The results obtained by experiment were compared with calculated structure. The detail of electronic structure was obtained by the discrete variational Xα (DV-Xα) method, which is a sort of molecular orbital full potential method. The density of state and energy levels of dopant element were shown and discussed in association with optical properties.

Key Words : Y doped ZnO, Spin-coating, Transmission spectrum, Fluorescent, DV-Xα

1. 서 론

ZnO는 3.0~3.5 eV 정도의 밴드갭을 지닌 산화물 반도체로써 높은 투명도와 우수한 전기전도도를 지니고 있어, 태양전지용 투명전극 또는 발광소자 등에 널리 사용되고 있다[1]. 또한 광학적으로 325 nm 부근의 자외선을 흡수하는 특성을 지니고 있어 자외선 차단막으로서 역할도 우수한 재료이다. 본 연구에서는, 이와 같은 특성을 지니는 ZnO를 이용하여 자외선 차단효과 및 자외선을 흡수하여 가시광을 방출하는 down-conversion 효과를 얻기 위해 ZnO에 Yttrium (Y)을 첨가하여 solution을 제조하였다. 제조된 solution으로 박막을 형성한 후 광학적 특성을 평가해보고 이론적인 전자상태 계산법을 통해 추론해 보고자 하였다. 특성 평가를 위한 박막은 spin-coating법에 의해 형성되었다.

앞서 언급된 down-conversion 효과는 흡수된 빛의 파장보다 장파장의 빛으로 변환되어 방출하는 현상을 말하는 것으로, ZnO의 down-conversion 파장의 영역은 전도대와 가전도대 사이의 밴드갭 내의 불순물의 준위에 따라 결정된다. 예를 들어 불순물 준위가 밴드갭의 가운데 있을 경우, 흡수된 자외선은 2배의 파장을 지닌 가시광선으로 변환되어 방출된다.

한편, 이론적인 추론을 위해 저자들이 사용한 전자상태 계산법은 범함수궤도법 (density functional theory법 또는 DFT법)으로, 이것은 불순물이나 결함, 표면 등의 이상적인 결정구조에서 벗어난 구조를 지닌 물질에 대한 계산에 매우 적합한 방법이

1. 한국전기연구원 전자기소자연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)
a. Corresponding Author : dylee@keri.re.kr
접수일자 : 2005. 12. 8
1차 심사 : 2006. 3. 14
심사완료 : 2006. 4. 10

다. 계산에 사용된 시뮬레이션 프로그램은 full potential법을 이용하는 Discrete Variational Xα (DV-Xα)법을 이용하였다. 일반적으로 DV-Xα법은 full potential를 사용하므로, 페르미에너지 부근에서의 에너지 준위 계산이 정확하고, 화학적 결합에 대한 신뢰성 있는 계산이 가능하고, 결정뿐 아니라 공공, 표면 등에 다양한 결함, 비정질, 액상에 대한 계산이 가능하여 페르미 에너지 부근에서 일어나는 전자적 현상이나 광학적 현상의 설명에 매우 유리한 장점을 지니고 있다.

2. 실 험

2.1 공정과정

Y doped ZnO (YZO) 박막을 제조하기 위해 Zinc acetate (Zn(CH3CO2)2 · 2H2O), purity 99.5 %)와 Yttrium nitrate hexahydrate를 출발물질로 사용하였다. 우선, Zinc acetate를 anhydrous ethanol에 용해시켜 0.2M 농도의 ZnO 용액을 준비하였다. doping 재료로서 Yttrium nitrate hexahydrate 을 0, 3, 5 그리고 10 w% 첨가한 후 상온에서 magnetic bar를 이용하여 4 hr 이상 섞어주었다. 얻어진 용액을 살펴보면 zinc acetate가 에탄올에 잘 녹지 않아 혼탁하고 앙금이 생겨있는 현상을 확인할 수 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 준비된 ZnO 용액 25 ml에 sol-gel stabilizer로서 diethanolamine (DEA) 첨가 하였으며, 깨끗하고 투명하며 균질한 용액의 형성을 위해 상온에서 72 hr 이상 방치하였다.

앞에서 설명한 방법으로 제조된 용액을 이용하여 spin-coating법에 의해 YZO 박막을 형성하였다. spin-coating법 적용 전에 기판 glass 표면에 흡착되어 있는 수분 등의 오염원 제거하고 solution의 코팅을 돕기 위해 hot-plate에서 유리기판을 전처리한 후 1500 rpm 조건에서 20 s 동안 코팅작업을 진행하였으며, 이와 같은 과정을 3회 반복하였다. 코팅된 YZO 박막은 solution 제조과정에 첨가된 유기물을 제거하기 위해 450 ℃에서 30분 동안 열처리되었다.

이렇게 제조된 YZO 박막의 광학적 특성을 조사하기 위해 모노크로매터를 사용하였으며, DV-Xα를 이용하여 수행한 이론적 계산을 통해 실험적인 결과를 뒷받침하였다.

2.2 계산방법

DV-Xα법은 Ellis와 Adachi에 의해 개발된 분자궤도법의 일종으로, 경험적 실험 data의 도움 없이

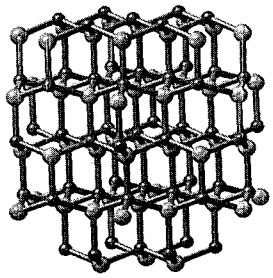

그림 1. 전자상태 계산에 사용된 ZnO cluster $[Zn_{51}O_{53}]^{-4}$모델. 작은 구는 Zn, 큰 구는 O 원자를 나타낸다.

Fig. 1. Electron state calculation model based on $[Zn_{51}O_{53}]^{-4}$.

순수 이론적으로 슈레딩거 방정식의 해를 구하는 비경험적 제1원리 계산법이다[2,3]. 이 계산방법에 대한 상세한 설명은 참고문헌 [2]에 자세히 나타나 있다. 또한, ZnO의 전자상태 계산 과정은 참고문헌 [4]에 기술되어있다.

그림 1은 DV-Xα법 계산에서 사용되어진, ZnO 클러스터 모델인 $[Zn_{51}O_{53}]^{-4}$을 보여주고 있다. Y의 첨가효과에 대한 계산은 모델의 중앙에 있는 Zn을 Y 원자로 대체한 $[YZn_{50}O_{53}]^{-4}$을 이용하여 행하여졌다.

3. 결과 및 고찰

열처리 후 얻어진 YZO 막의 기본적인 특성 평가방법 중의 하나인 광투과 특성을 모노크로매터를 이용하여 확인하였다. 광투과 특성은 우선 sol-gel stabilizer의 첨가량에 따른 결과를 비교한 후 Y의 첨가량에 따른 결과를 비교하였다(그림 2, 3). 그림 2는 sol-gel stabilizer로서 DEA를 YZO용액에 약 0.12 ㎖ 및 0.2 ㎖를 떨어뜨린 용액을 이용하여 코팅된 막의 특성을 나타낸 것이다. 약 0.12 ㎖ 첨가한 경우 300~360 nm의 파장 범위의 자외선을 약 30 %이하로 줄여주고 360 nm 이상의 가시광선은 거의 100 %에 가깝게 투과시켜주고 있다. 이에 비해 0.20 ㎖의 경우 300~360 nm의 파장 범위의 자외선을 약 20 %이하로 줄여주는 반면 360 nm 이상의 가시광선의 투과율은 약 90 %를 나타내고 있다. 본 실험의 경우 자외선 차단막에 초점을 맞추고 있으므로 기판 glass를 투과한 태양광 스펙트럼파장 중 자외선은 차단하고 가시

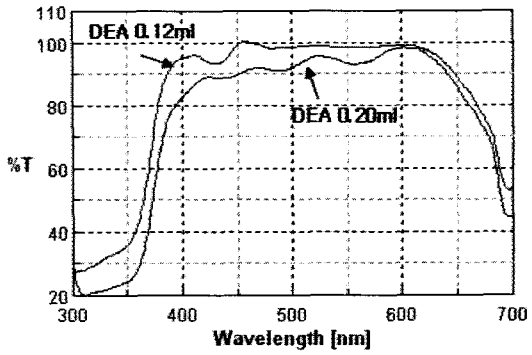

그림 2. DEA 첨가량에 따른 ZnO의 투과스펙트럼.
Fig. 2. Transmission spectrum of YZO films with DEA doping rate.

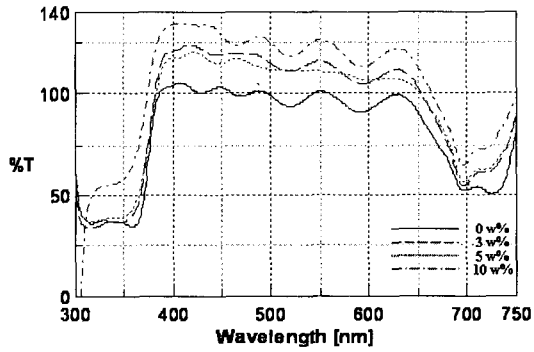

그림 3. Y 도핑량에 따른 ZnO의 투과 스펙트럼.
Fig. 3. Transmission spectrum of YZO films with doping rate.

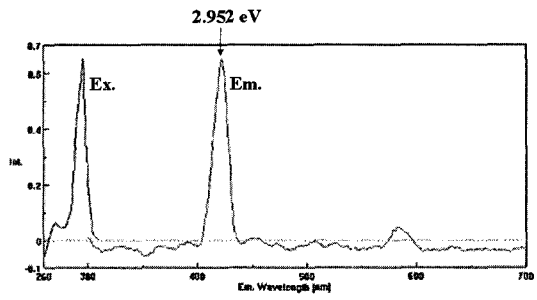

그림 4. 모노크로매터에 의해 측정된 YZO 막의 흡수 및 형광 스펙트럼.
Fig. 4. Absorption and fluorescent spectra of YZO film measured by monochromator.

광선은 100 %에 가깝게 투과하는 약 0.12 ㎖의 DEA가 첨가된 용액을 바탕으로 Y 첨가실험을 진행하였다.

ZnO 용액에 Yttrium nitrate hexahydrate가 0, 3, 5 그리고 10 w% 첨가된 용액을 이용하여 코팅된 막의 광투과 특성 결과를 그림 3에 나타내었다. Sol-gel법에 의해 제조된 ZnO 막의 경우 전체적으로 초기 입사량과 비교해 봤을 때 360 nm이하의 파장은 40 % 이하로 줄여주고 가시광 영역의 파장은 거의 100 %에 가깝게 투과시킨다. 여기에 소량의 Y를 도핑 시킨 결과, 자외선 영역의 투과율은 순수 ZnO막과 유사하게 나타났으나, 가시광선 영역의 투과율이 100 % 이상으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 YZO 박막으로 입사한 파장 intensity에 비해 통과하여 측정된 intensity가 더 높게 측정되어진 결과로, 막 내부에서의 down-conversion 효과를 예측할 수 있을 것으로 사료되어진다. 이러한 결과를 바탕으로, 모노크로매터를 이용하여 YZO 막의 흡수 및 발광 스펙트럼 결과를 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서와 같이, 제조된 YZO 막의 주 흡수 파장은 스펙트럼의 좌측 피크값인 약 295 nm 이며, 이를 흡수하여 여기 된 후 오른 쪽 스펙트럼의 피크값인 약 422 nm의 파장을 방출하는 것을 확인하였다.

이와같이, 실험을 통해 나타난 결과와 이를 통해 추측되는 현상을 뒷받침하기 위해 DV-Xα를 도입하였다. 그림 5는 DV-Xα법에 의해 [YZn50O53]4-클러스터를 사용하여 계산을 행한 결과로부터 얻은 에너지준위 모식도를 나타낸 것이다[4,5]. 그림 5(a)의 순수 ZnO의 에너지준위도에서 전도대의 최하단에 위치하여 밴드갭을 결정하는 에너지준위는, 좌측부분의 각 궤도성분에 대한 부분상태밀도도에서는 명확히 구별되지 않으나, 구성성분을 조사해 보면 Zn 4s궤도를 주성분으로 하고 있음을 확인할 수 있었다. 이 Zn 4s 준위는 전자가 채워지지 않은 준위로써, 순수 ZnO에서는 donar 준위로 작용하지 않는다. 그러나 그림 5(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 Y을 첨가한 ZnO에서는 Y의 4s궤도가 ZnO의 4s 궤도와 혼성을 함으로써, 전도대 최하단의 4s 준위를 하향시켜 밴드갭을 2.99 eV로 하향함과 동시에 이 준위에 전자가 채워지게 된다. 이에 따라 이 준위는 donor level로 작용하게 되고, 또 전자의 trap 준위로 작용하는 것이 가능하게 된다. 이 경우, 광흡수에 의해 가전도대에서 전도대로 여기된 전자가 다시 가전자대로 이동하여 재

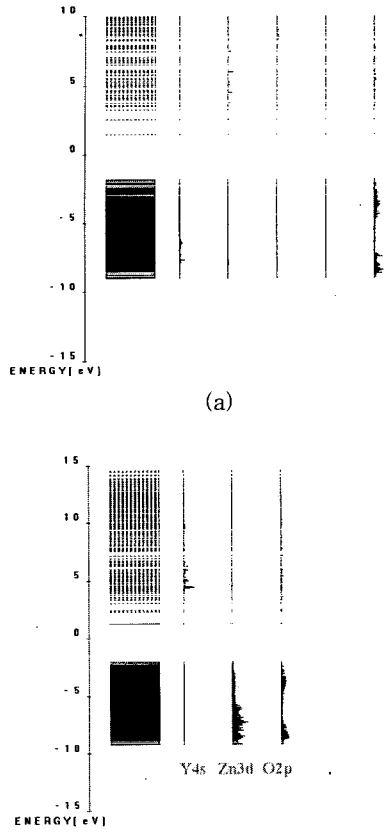

그림 5. (a) ZnO 및 (b) [YZn50O53]4- 모델을 사용하여 계산된 ZnO의 에너지준위 모식도.

Fig. 5. DV-Xα results of (a) ZnO, and (b) Y doped ZnO.

발광을 일으킬 때, 이 준위를 중심으로 전자의 천이가 일어나게 되어, 광변환파장을 결정하게 된다. 이 준위 조정에 따른 감소된 밴드갭에 대해 재발광 시의 파장을 계산하면 약 415 nm으로 계산되어 실험의 422 nm과 거의 일치함을 알 수 있다.

이와 같은 계산 결과는 ZnO가 자외선 영역의 파장을 흡수하여 장파장 영역의 가시광으로 발광되는 현상을 설명할 수 있는 좋은 근거로 제시 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기적으로 뿐만아니라 광학적으로도 안정하여 많은 이점을 가지는 ZnO를 모체로 하여 Y을 도핑하여 박막을 제조한 후 자외선 차단 효과 및 down-conversion 효과를 확인하기 위해 투과 및 형광 특성을 평가하였다. 특성 평과 결과 약 360 nm 이하의 파장을 40 %이하로 차단시켜주며, 360 nm 이상의 파장은 100 %에 가깝게 투과시켜줌을 확인하였다. 뿐만아니라, 약 295 nm의 파장을 흡수하여 약 422 nm의 파장으로 변환하여 방출하는 현상도 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로, DV-Xα법을 이용하여 Y이 도핑된 ZnO의 전자상태를 이론적으로 계산해본 결과, Y의 불순물 준위가 ZnO의 밴드갭 내에 나타나는 것을 확인하였다. 이로부터, ZnO에 Y를 도핑시킴으로서 효과적으로 3.3 eV 이상의 높은 에너지를 지닌 자외광이 2.95 eV 부근의 파장을 지닌 가시광으로의 down-conversing 현상을 이론적으로 설명할 수 있었다.

결론적으로, 실험적인 결과 및 이론적인 결과를 바탕으로 YZO 박막이 태양전지의 window 등에서 자외선 차단막 또는 down-conversing 재료로서 적용 가능성을 충분히 가짐을 확인하였다.

참고 문헌

[1] 박영식, 한명수, 고항주, 송봉석, "ZnO의 발광소재 응용", 전기전자재료, 17권, 5호, p. 3, 2004.

[2] H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, "Discrete variational Xα cluster calculations. I. application to metal clusters", J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 45, p. 875, 1978.

[3] 이동윤, 김양수, 김성관, 김수진, 노광수, "재료설계를 위한 전자상태계산", 한림원, p. 2, 2005.

[4] 김현주, 이동윤, 송재성, "염료감응형 태양전지에서 효율 향상을 위한 Quantum dot 재료로서 Ag가 도핑된 ZnO의 발광 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 17권, 9호, p. 988, 2004.

[5] 이동윤, 이원재, 송재성, 구보근, 김현주, "Y이 도핑된 ZnO의 전자상태계산", 한국전기전자재료학회 2005하계학술대회논문집, p. 172, 2005.