

플라즈마 보조 분자선 적층 성장법으로 성장한 ZnO 박막의 청색 발광 중심

김종빈* · 노영수 · 변동진* · 박동희 · 최원국†

한국과학기술연구원, 재료기술연구본부, *고려대학교, 신소재공학과

Blue Luminescent Center in Undoped ZnO Thin Films Grown by Plasma-assisted Molecular Beam Epitaxy

Jong-Bin Kim*, Young-Soo No, Dongjin Byun*, Dong-Hee Park and Won-Kook Choi†

Materials Science and Technology Research Division, Korea Institute of Science and Technology, Cheongryang PO Box 131, Seoul 130-650 Korea

*Korea University, Department of Advanced Materials Engineering, Korea University, Sungbuk-Ku Anamdong 5-1, Seoul 136-701, Korea

(2009년 1월 22일 접수 : 2009년 4월 30일 최종수정 : 2009년 5월 4일 채택)

Abstract ZnO thin film was grown on a sapphire single crystal substrate by plasma assisted molecular beam epitaxy. In addition to near band edge (NBE) emissions, both blue and green luminescences are also observed together. The PL intensity of the blue luminescence (BL) range from 2.7 to 2.9 eV increased as the amount of activated oxygen increased, but green luminescence (GL) was weakly observed at about 2.4 eV without much change in intensity. This result is quite unlike previous studies in which BL and GL were regarded as the transition between shallow donor levels such as oxygen vacancy and interstitial zinc. Based on the transition level and formation energy of the ZnO intrinsic defects predicted through the first principle calculation, which employs density functional approximation (DFA) revised by local density approximation (LDA) and the LDA+U approach, the green and blue luminescence are nearly coincident with the transition from the conduction band to zinc vacancies of V_{Zn}^{2-} and V_{Zn} , respectively.

Key words plasma-assisted molecular beam epitaxy, ZnO thin film, oxygen vacancy, Zn vacancy, blue luminescence.

1. 서 론

직접 천이형 산화물로 알려진 II-VI 화합물 반도체인 산화아연 (ZnO)은 상온에서 3.37 eV의 광학적으로 넓은 밴드갭 (band gap)을 가지며, 기존의 ZnSe (19 meV), ZnS (39 meV), GaN (28 meV)보다 큰 엑시톤 (exciton) 결합에너지 (60 meV)¹⁾를 가지기 때문에 광효율이 우수한 광전소자 재료로 각광 받고 있다. 현재 발광 다이오드 (LED) 및 레이저 다이오드 (LD), 자외선 수광소자 (UV detector), 디스플레이나 태양 전지 (solar cell)의 투명 전극 (transparent electrode), 표면 탄성과 필터(surface acoustic wave device)²⁾ 등의 응용을 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.

ZnO의 고유 결합과 관련한 발광 중 510~550 nm의 녹색 발광 (green luminescence, GL)에 대한 연구는 많이 보고되고 있으나, 2.7~2.9 eV 근처의 청색 발광 (blue

luminescence, BL) 기구 (mechanism)에 대한 연구는 상대적으로 매우 적으며, 잘 알려져 있지 않다. ZnO의 밴드갭 내의 결합 준위로 가장 많이 인용되고 있는 $Sun^3)$ 등의 full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) 방법⁴⁾으로 계산된 침입형 Zn (zinc interstitial: Zn_i), Zn 공공 (zinc vacancy: V_{Zn}), 산소 공공 (oxygen vacancy: V_O), 침입형 산소 (oxygen interstitial: O_i), antisite 산소 (O_{Zn}) 등 ZnO의 고유 결합 준위 (intrinsic defect level) 결과에 의해 낮은 주개 (shallow donor)인 침입형 Zn 준위에서 가전자대 (valence band, VB)로 전이되거나⁵⁻⁸⁾ 또는 낮은 받개 (shallow acceptor)인 Zn 공공 준위로 전이 되어⁹⁻¹⁰⁾ 각각 2.9 eV와 2.6 eV의 청색 발광을 보고하고 있다.

또한 Zhang et al.¹¹⁻¹²⁾과 Wang et al.¹³⁾은 음극발광 스펙트럼 (cathodoluminescence, CL)에 근거하여 전도대 (conduction band, CB) 아래 0.3~0.5 eV에 위치한 산소 공공¹⁴⁻¹⁵⁾ 준위가 낮은 주개 준위로 작용하거나 또는 Sun에 의한 침입형 Zn가 낮은 주개 준위로 작용하여 청색 발광을 나타낸다고 두 가지의 원인을 제안하였고, Lin et

†Corresponding author

E-Mail: wkchoi@kist.re.kr (W. K. Choi)

al.¹⁶⁾은 *ab initio* pseudopotential 방식으로 계산된 전도대 아래 0.6 eV에 위치한 산소 공공¹⁷⁾과 관련된 깊은 주개 (deep donor) 준위가 청색 발광의 원인이 된다고 제안하였다. 이와 같이 ZnO의 경우 청색 발광을 보이는 소수 문헌에서는 주로 그 원인을 산소 공공 및 침입형 Zn 등의 주개 준위와 관련한 것으로 설명하고 있으나, 정확한 청색 발광의 원인 규명이 필요하다.¹⁸⁾ 증착 방법에 따른 결정 구조의 차이와 불순물의 생성 기구의 변화에 따라서도 여러가지 원인이 발생할 수 있으나, 본 연구에서는 α -Al₂O₃(0001) 단결정 (single crystal) 기판 위에 플라즈마 보조 분자선 적층 성장법 (plasma-assisted molecular beam epitaxy, PA-MBE)을 이용하여 활성화된 산소 원자의 양과 Zn cell의 온도를 조절하여 산소와 Zn의 상대적인 양을 변화시키면서 성장된 ZnO 박막의 photoluminescence 측정을 하였다. 이를 통하여 잘 알려져 있지 않은 청색 발광과 관련된 결함과 상대적으로 잘 알려진 결함인 녹색 발광의 발광 중심과 세기를 함께 비교하면서 어떠한 고유 결함과 관련이 있는가를 자세히 연구하였고, 이론적으로 제안된 밴드갭 내의 결함 준위들과 비교하여 보았다.

2. 실험 방법

ZnO 박막은 radical source가 부착된 PA-MBE에 의해서 성장되었다. 박막을 성장하는 동안 Zn 로드 (순도: 6N)를 장입한 Knudsen cell은 345 °C로 온도를 가열하였고, 활성화된 산소 (activated oxygen)는 radio-frequency (rf) 플라즈마 소스를 통해 공급하였다. 성장하기 전 사파이어 (sapphire) 기판은 trichloroethylene (TCE), acetone, methanol, ethanol 등의 순서로 세척을 한 뒤, 황산 (H₂SO₄)과 인산 (P₃PO₄)을 3:1 비율로 섞은 혼산 (mixed acid)에 넣어 120 °C로 20분간 처리하였다.¹⁹⁾ 세척된 사파이어 기판은 load-lock 챔버에서 main 챔버로 이동을 시켜 로딩 (loading)함으로써 base pressure가 1~3×10⁻⁹ torr인 초고진공 (ultra-high vacuum, UHV)의 상태를 유지토록 하였다. ZnO 박막을 성장하기 전 모든 사파이어 기판은 800 °C로 40분간 가열하여 열 세척 (thermal cleaning)을 하였고, 사파이어와 ZnO의 격자 불일치 (lattice mismatch)를 줄이기 위하여 기판 온도 500 °C에서 1.1 sccm, 200 W의 O plasma를 이용해 ZnO buffer 층을 15 nm 두께로 성장하였다. 또한 성장된 buffer 층은 표면 거칠기 (surface roughness)를 감소시키기 위해 800 °C로 30분간 열처리 하였다. 열처리된 ZnO buffer 층 위에 ZnO 박막을 성장시킬 때 산소 유량과 Zn cell 온도 등의 조건을 변화시키며 실험을 수행하였고, 박막이 성장되는 동안 working pressure는 1~2×10⁻⁴ torr로 유지되었다. 밴드 가장자리 근처 (near band-edge, NBE)에서의 엑시톤 거

동을 관찰하기 위해 325 nm 파장과 25 mW power의 He-Cd laser를 사용하여 10~300 K의 온도 변화를 주며 photoluminescence (PL, SPEX1403, SPEX Instrument)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

ZnO 박막은 720 °C의 기판 온도와 450 W의 rf power에서 1.00~1.20 sccm의 각기 다른 산소 유량 조건으로 활성화된 산소 원자를 조사하면서 박막을 성장시켰다. 이 박막에 대한 상온에서 측정한 광발광 스펙트라를 Fig. 1(a)에 나타내었고, 삽입된 그래프는 XRD 패턴 (pattern)을 나타낸 것으로 ZnO 결정이 (0002) 면의 한 방향으로만 성장된 것을 알 수 있다. PL 그래프에서 1.10 sccm, 1.15 sccm, 1.20 sccm의 산소 유량이 증가함에 따라 각각 455.1 nm, 446 nm, 426.8 nm의 파장 위치에서 청색 발광이 관측되었고, 산소양의 증가에 따른 발광 중심이 단파장으로 전이하는 것이 보였으며, 동시에 1.00~1.20 sccm의 모든 산소 유량에 걸쳐서 517 nm에 중심을 둔 녹색 발광이 관측되었다.

Fig. 1(a)에서 보여지는 청색 또는 녹색 영역의 광발광 세기 (I_D)를 NBE의 광발광 세기 (I_{NBE})로 나누어 산소 유량의 변화에 따라 I_D/I_{NBE}의 비 (ratio)가 어떻게 변하는지를 Fig. 1(b)에 나타내었다. 이제까지 일반적으로 수용되고 있는 Sun 등의 고유 결함과 관련된 에너지 준위 모델을 적용하여, 침입형 Zn가 청색 발광에 관계된 낮은 주개로 작용한다면, ZnO 박막 형성 시 산소 원자가 과다한 조건 (O-rich)에서는 격자 내부로의 침입형 Zn의 형성은 줄어들 것이고, 따라서 청색 영역의 광발광 세기는 줄어들 것이라고 쉽게 예상할 수 있다. 하지만 Fig. 1(b)에 나타난 결과를 보면 산소 유량이 1.00 sccm에서 1.20 sccm으로 증가함에 따라 I_{BL}/I_{NBE}의 비 역시 증가하고 있는데 이는 청색 발광이 주 원인으로 알려진 낮은 주개 준위를 형성하는 침입형 Zn와 관련이 없음을 보여주고 있다. 최근 Selim et al.²⁰⁾에 의하여 침입형 Zn는 주개 준위를 형성하지 않는다는 것과 산소의 양이 많은 분위기에서 높은 온도로 열처리를 실시하면 Zn 공공이 생성된다고 보고된 바가 있는데, 본 실험 결과와 잘 부합이 된다. 이는 산소의 양이 증가함에 따른 산소의 양이 우세한 분위기에서는 Zn 원자가 활성화된 산소와 화학적으로 더 많은 결합을 하게 되고, 또한 침입형 산소나 Zn 자리를 치환하는 antisite 산소 등의 산소와 관련된 결합이 증가한다고 볼 수 있다. 따라서 침입형 Zn의 결합은 줄어들고, 또한 Zn 공공이 증가하게 되므로 Fig. 1에서 보여지는 청색 발광은 Zn 공공, 침입형 산소, antisite 산소 등의 고유 결함과 관련이 있을 것이라 예상할 수 있다.

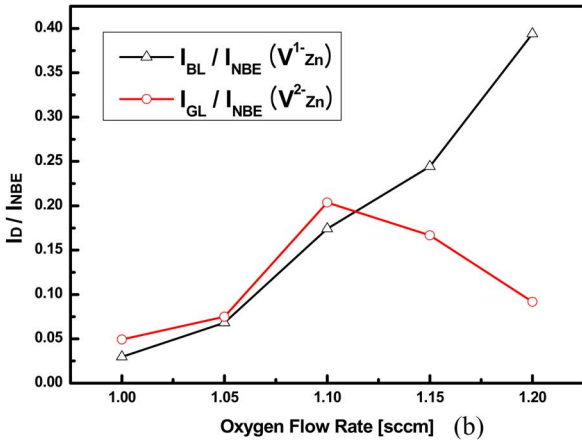
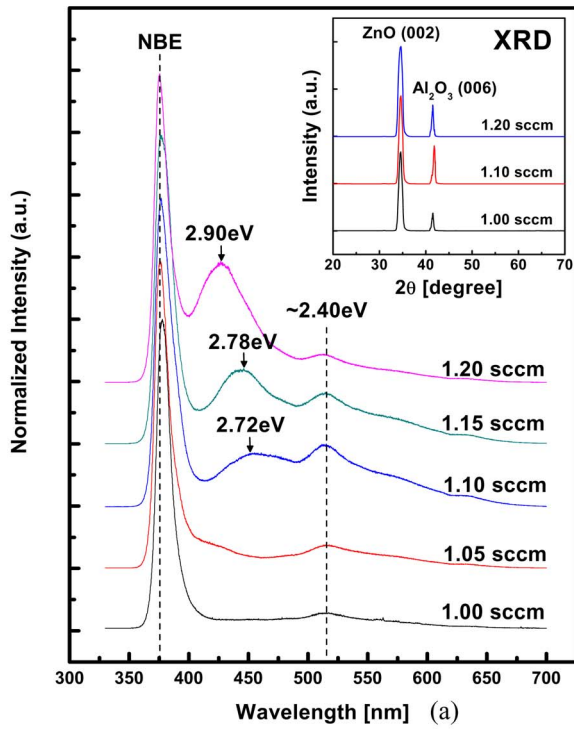


Fig. 1. (a) Room temperature PL spectra for ZnO films grown with oxygen flow rates between 1.00~1.20 sccm on sapphire substrates. (The inset shows the XRD patterns of ZnO films) (b) PL intensity ratios of blue (black line) and green region (red line) divided by NBE.

일부 문헌²¹⁾에서는 V_{Zn}^{2-} (doubly ionized zinc vacancy or divalent zinc vacancy)와 Zn_i^+ (ionized zinc interstitial or monovalent zinc interstitial) 결함이 청색-녹색 발광과 관계가 있다고 보고하고 있는데, Lima et al.²²⁾와 Xu et al.²³⁾는 3.2~3.5 eV의 밴드갭에서 V_{Zn}^{2-} 결함은 전도대 아래 0.4~0.7 eV 위치에 깊은 주개 준위를 형성하고 있고, V_{Zn} (singly ionized zinc vacancy or monovalent zinc vacancy)는 가전자대 위의 0.7 eV 위치에 깊은 반개 준위를 형성하고 있다고 보고한 바 있다. 하지만 깊은 주개 준위인 V_{Zn}^{2-} 에서 가전자대로의 전이는 비방출 (non-

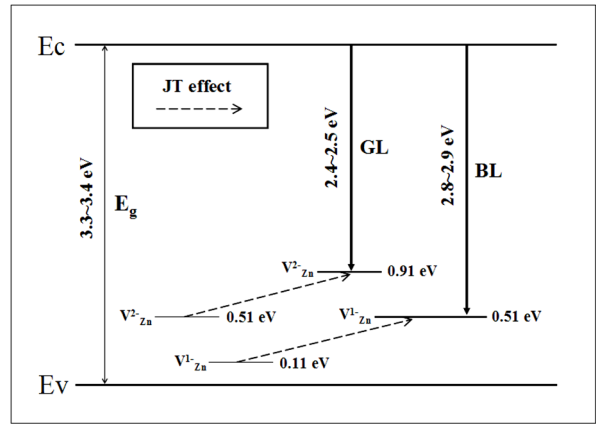


Fig. 2. Energy levels of intrinsic defects in ZnO thin films. The acceptor defects are V_{Zn} , V_{Zn}^{2-} above the valence band edge (E_v).

radiative) 전이로 2.9 eV의 청색 발광이 나타날 수는 없고, 단지 V_{Zn}^{2-} 에서 V_{Zn} 로 전이가 일어날 때 2.1 eV (590 nm)의 황색 발광 (yellow luminescence, YL)가 발생한다고 소개하고 있다.

Janotti and Van de Walle²⁴⁾는 국소 밀도 근사 LDA (local density approximation)과 LDA+U (U: Coulomb correlation energy) 근사 방법에 의해 보정된 밀도 함수 근사 (density functional approximation, DFA)를 이용한 일차 원리 계산법 (first principle calculation)으로 얻어진 ZnO 내의 고유 결함들의 전이 준위와 형성 에너지 (formation energy)를 구하였다. 이에 의하면 Zn 공공은 깊은 반개 준위로서 가전자대 위에 V_{Zn} , V_{Zn}^{2-} 의 두 가지 가능한 에너지 준위가 각각 0.11, 0.51 eV로 형성되어 있다고 제안하며 n-형 ZnO에서 낮은 형성 에너지를 지닌다고 하고 있다. 또한 ZnO 밴드갭 내의 Zn 공공의 에너지 레벨은 비어있는 Zn의 중심에 인접한 4개의 끊어진 산소 결합에 의해 영향을 받는다. 안-텔러 (Jahn-Teller, JT) 뒤틀림 효과 (distortion effect)의 결과로 4개의 최접근 원자들 (nearest atoms) 중 하나에 정공 (hole)이 국한된다. 그리고 계 (system)의 에너지를 낮추기 위해 정공을 갖는 원자는 공공 (vacancy) 방향으로 이완 (relaxation)될 것이다. 만약 JT 이완 에너지가 $ZnSe$ ²⁵⁾에서 나타나는 0.4 eV의 에너지만큼 고려되어야 한다면, V_{Zn} 의 형성 에너지도 0.4 eV의 에너지만큼 낮아질 것이라고 예상할 수 있다. 따라서 JT 효과에 의한 V_{Zn} 와 V_{Zn}^{2-} 의 수정된 전이 레벨 (modified transition level)은 가전자대 위에 각각 0.51 eV, 0.91 eV로 위치한다고 생각된다.²⁴⁾

Fig. 2에 Janotti에 의해서 제안된 고유 결함과 JT 효과²⁴⁻²⁵⁾에 의해 보정된 에너지 준위를 도표로 나타내었다. 전도대 (또는 낮은 주개 준위)에서 V_{Zn} 로 전이가 되면 2.8~2.9 eV의 청색 발광이 발생할 수 있고, V_{Zn}^{2-} 로 전이

가 되면 2.4~2.5 eV의 녹색 발광이 발생할 수 있다. 이는 Fig. 1에서 보여지는 결과와 잘 부합되며 산소 유량이 증가함에 따른 Zn 공공에 관련된 결함의 증가를 잘 설명할 수 있다.

ZnO 박막을 성장할 때 활성화된 산소의 양이 증가함에 따른 녹색과 청색 발광의 거동은 Fig. 1(b)에서 보이듯이 주입되는 산소량의 전체 범위에서 산소량이 증가할수록 V_{Zn} 와 관련된 PL의 세기가 점점 증가하는 반면에, V^{2-}_{Zn} 과 관련된 PL의 세기는 1.00 sccm부터 1.10 sccm의 산소량까지 증가하다 그 이후에는 감소한다. 국소 밀도 근사 LDA와 LDA+U 근사 방법에 의해 보정된 밀도 함수 근사 (DFA)에 따르면, n-형 ZnO에서 Zn 공공은 산소가 우세한 분위기에서 쉽게 형성된다고 제안하고 있다. 또한 3가지 형태의 Zn 공공 (V_{Zn} , V^{2-}_{Zn} , V^0_{Zn}) 중에서 V^{2-}_{Zn} 의 형성 에너지가 가장 낮다고 보고되었다. 이것은 V^{2-}_{Zn} 의 Zn 공공이 상대적으로 낮은 산소 주입량인 1.00 sccm에서 보다 더 잘 생성되고, 이는 청색 발광보다 녹색 발광이 먼저 관측되는 것과 연관되어 있다고 생각된다. 활성화된 산소의 주입량이 증가함에 있어서 1.10 sccm을 기점으로 산소량이 포화되었기 때문에 녹색 발광의 PL 세기가 1.10 sccm에서 가장 크게 나타나고 그 이후는 감소되었다고 생각한다. 반면 청색 발광과 관련된 V_{Zn} 의 PL 세기는 산소 주입량이 증가할수록 그 세기도 증가하는데, ZnO 성장 시에 산소 주입량이 증가됨에 따라 Zn 공공 역시 동시에 증가되었기 때문이다. 또한 이것을 에너지 관점에서 보면 산소 주입량이 증가함에 따라 V^{2-}_{Zn} 보다 V_{Zn} 의 양이 증가한 것으로 예상되며, 따

라서 청색 발광의 세기가 증가된 것으로 생각된다. 여기서 주목할 만한 것은 산소 주입량이 1.10 sccm에서 1.20 sccm으로 변할 때 청색 발광의 PL 피크 (peak)의 위치가 2.72 eV에서 2.9 eV로 변하고, 그 반폭치 (full width at half maximum, FWHM)가 작아진다는 것이다. 이와 관련하여 이론적인 계산²⁴⁾에 의하면, Zn 공공 주변의 산소 원자들은 평형을 이루는 원자간 결합의 길이가 외측 (outward) 방향으로 이완이 약 10% 정도까지 커진다는 것을 나타내고 있다. 따라서 외측으로 향하는 산소 원자의 이완 때문에 나타나는 에너지의 총합은 Zn 공공의 양에 의존하게 된다. JT 효과와는 반대로, 산소 원자의 외측으로의 이완은 V_{Zn} 의 형성을 증가하게 할 것이고, 이 결과로써 청색 발광에 대응되는 파장 (wavelength)의 중심은 UV 방향으로 이동 (blueshift)하게 되며, 본 실험 결과로 볼 때 약 0.18 eV의 에너지가 이에 해당된다고 생각된다.

청색 발광의 Zn 공공 결함과 관련성을 재확인하기 위하여, 일정한 산소 유량에서 Zn cell 온도를 낮추어 Zn 양을 조절하는 실험을 하였고 이에 대한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. V^+_{Zn} 와 관련된 청색 발광의 세기가 거의 보이지 않는 산소 유량 1.00 sccm과 청색 발광의 세기가 가장 큰 산소 유량 1.20 sccm의 박막 성장 조건에서 각각 Zn cell의 온도를 345 °C에서 340 °C로 낮추어 박막 내 Zn의 농도를 인위적으로 감소 시켰다. I_{NBE} 피크의 세기를 정상화 (normalized)하여 비교한 결과, 두 경우 모두 V^+_{Zn} , V^{2-}_{Zn} 등의 Zn 공공과 관련된 광발광의 세기가 증가한 것을 볼 수 있고, 이는 청색, 녹색 발광 모두 Zn 공공과 관련이 있음을 다시 한번 보여준다.

Fig. 4는 여러 가지의 ZnO 고유 결함 에너지 준위를 나타내는 모델들이다. Fig. 1에서 약하게 보이는 녹색 발광에 관련하여 Kang et al.²⁶⁾은 전도대 아래의 0.8~1.0 eV 사이에 산소 공공과 관련된 결함 준위가 존재한다고 하였고, Ozgur et al.²⁷⁾은 0.8~1.0 eV 사이의 산소 공공이 깊은 주개 준위를 형성하여 2.4~2.6 eV의 녹색 발광의 원인이 된다고 제안하였다. Gopel²⁸⁾은 전도대 아래 주개로서 V^+_{O} (monovalent oxygen vacancy)와 받개로서 V_{Zn} 가 각각 0.19 eV, 2.5 eV로 형성되어 있다고 제안하였고, Studenikin and Cocivera²⁹⁾은 주개인 V^+_{O} 와 받개인 정공을 하나 가진 Zn 공공 (V^+_{Zn})이 전자-정공 결합 (electron-hole combination)을 하여 녹색 발광을 나타낸다고 하였다. 또한 Lin et al.과 Fu et al.은³⁰⁻³¹⁾ 직류 반응성 스퍼터링 (dc reactive sputtering) 방법으로 p-Si 기판 위에 ZnO를 성장시키고 온도와 분위기 가스를 다르게 하여 열처리를 실시한 결과 온도와 산소 분압 (oxygen partial pressure)이 높을수록 녹색 발광의 세기가 강하다고 하였는데 이 원인을 깊은 받개 준위인 antisite 산소 때문이라고 설명하고 있다.

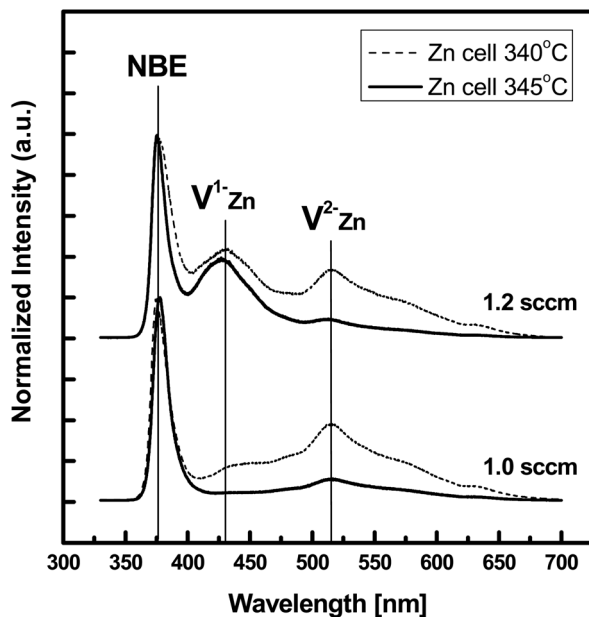


Fig. 3. Room temperature PL spectra of ZnO thin films lowered the temperature of Zn cell from 345 °C to 340 °C.

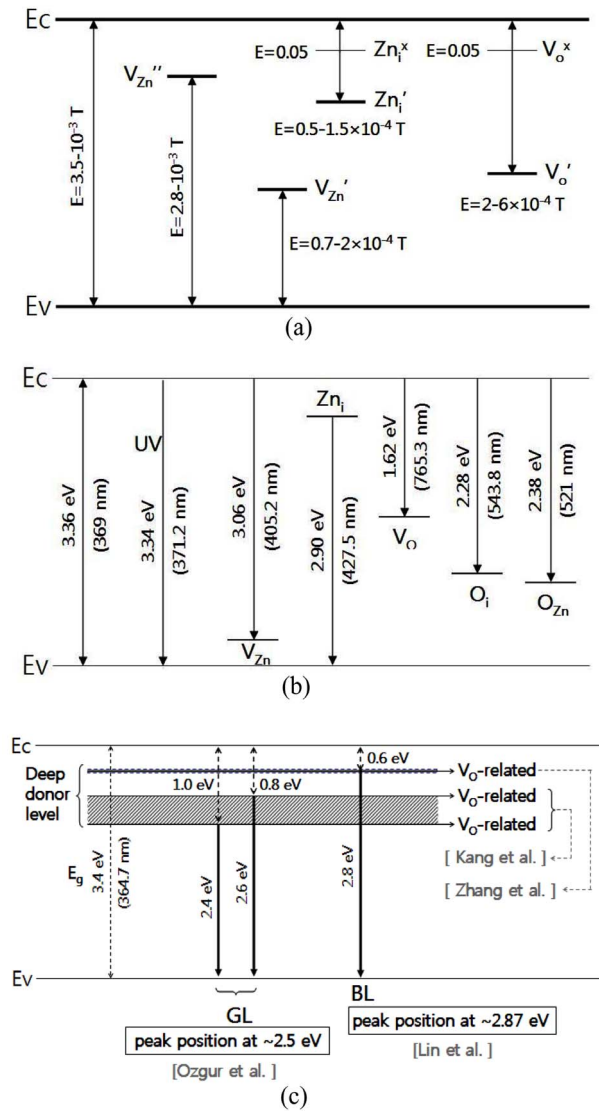


Fig. 4. Several different kinds of energy levels of intrinsic defects of ZnO semiconductor. (a) B. Lin et al.[Ref.30], (b) Y.M Sun et al.[Ref. 3], and (c) Y.J. Lin et al.[Ref. 16].

이렇듯 많은 문헌에서 녹색 발광에 대한 원인은 보통 산소 결함과 관련된 것이라고 보고되고 있다. 하지만 Janotti는 산소 공공이 깊은 주개 준위로서 n-형에서는 형성 에너지가 매우 높지만, p-형 doping을 보상 (compensate) 할 수 있다고 하고, 깊은 받개로서 antisite 산소는 산소가 많은 조건하에서도 그 형성 에너지가 ZnO의 고유 결함들 중에 가장 높고 또한 전자의 조사 (irradiation)나 이온의 주입 (implantation) 등과 같은 비평형 (non-equilibrium) 상태에서 생성될 수 있다고 한다. 따라서 녹색 발광은 산소 공공이나 antisite 산소보다는, 가전자대 위의 0.91 eV 위치에 있는 V_{Zn}^{2-} 가 깊은 받개로 작용하여 2.5 eV의 녹색 발광의 직접적인 원인이 된다고 생각한다.

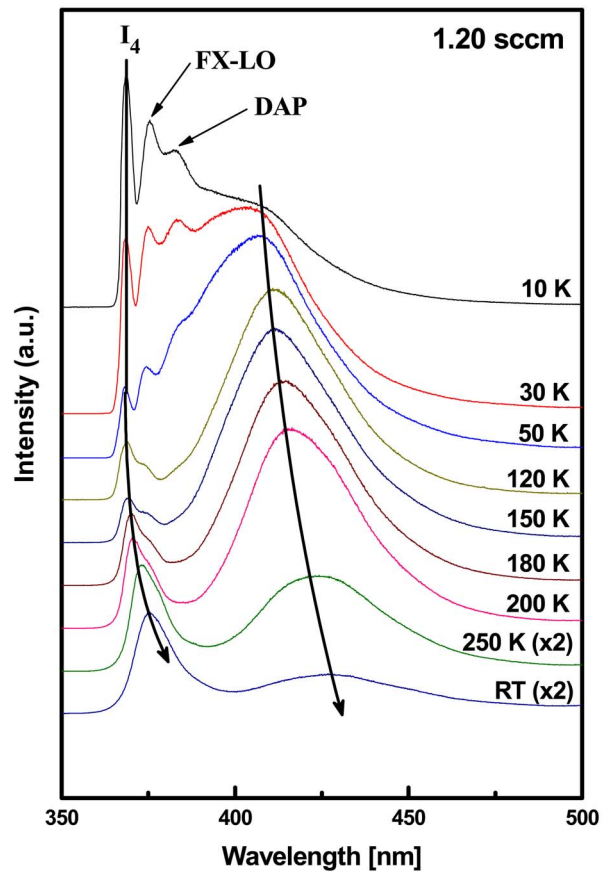


Fig. 5. Temperature dependence of PL spectra of ZnO thin film. A redshift of the NBE region and of the PL peak from violet to blue band are observed with increasing temperature from 10K to RT.

Fig. 1에서 보여지는 모든 ZnO 박막을 저온 PL로 측정 시, 보라색 (violet)부터 청색 영역 사이의 피크는 측정 온도가 증가할수록 적색 파장의 방향으로 이동 (redshift) 하는 경향을 보이는데, 특히 이러한 경향을 강하게 보이는 1.20 sccm 조건의 ZnO 박막에 대한 저온 PL 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 10 K에서 보여지는 스펙트럼 (spectrum)에서 338.8 nm ($=3.3618$ eV)의 NBE 피크는 수소 (Hydrogen)와 관련된 주개³²⁾로 잘 알려진 I_4 의 속 박된 엑시톤 (donor-bound exciton)인 (D^0, X)에 대응된다. 375.4 nm ($=3.3027$ eV)에 위치한 두 번째 피크는 I_4 의 two-electron 전이보다는 free exciton의 optical phonon replica인 E_X-mLO ($A_L=3.3795$ eV)³³⁾와 관련된 것으로 생각된다. 이는 들뜬 상태 (excited state)를 수소 원자 모형에 따른다고 가정한다면, 주개인 I_4 의 결합 에너지 (binding energy)는 55~56 meV³⁴⁾로 잘 알려져 있는데 비하여 계산으로 얻어진 결합에너지는 79 meV로 그 값이 너무 크기 때문이다. 382.5 nm ($=3.2414$ eV)에 위치한 세 번째 피크는 donor-acceptor 쌍의 전이에 해당된다. 청색 발광과 관련된 10 K에서의 404 nm ($=3.06$ eV)에 위치

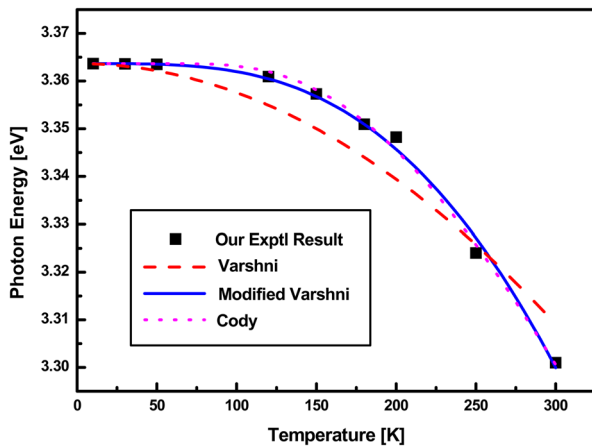


Fig. 6. Optical energy band gap of ZnO thin film plotted as a function of temperature. (The red, blue, magenta lines represent the fit to the Varshni, the modified Varshni, Cody equation, respectively.)

한 네 번째 피크는 상온에서 427 nm (=2.9 eV)로 그 피크의 위치가 이동 (redshift)하면서 반폭치가 증가하는데 이는 열화 효과 (thermalization effect) 에 기인한다.

Fig. 5의 저온 PL에 대하여 NBE의 ZnO 박막의 광흡수 곡선에 의한 직접적 밴드갭 (direct band gap)의 온도 의존성을 Fig. 6에 나타내었다. 직접적 밴드갭의 온도 의존성에 대한 표현 식으로 Varshni 식³⁵⁾ $E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + \beta)$, 수정된 (modified) Varshni 식³³⁾ $E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^4 / (T + \beta)^3$ 이 제안되었다. 이러한 식으로 온도 의존성에 대하여 fitting해 본 결과 수정된 Varshni 식은 Fig. 6의 데이터와 잘 만족하지만 Varshni 식은 잘 맞지 않았다. 수정된 Varshni 식에서 $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 밴드갭, α 와 β 는 상수이며 $E_g(0)$ 는 3.363 eV이고, α 는 5.6×10^{-3} , β 는 596.03 K 이다. Debye 온도에 대응되는 β 는 현재까지 367 K³⁶⁾, 405 K³⁷⁾, 700 K³⁸⁾, 900 K³⁹⁾ 등의 여러 값이 보고되고 있다.

온도 의존성에 대한 다른 접근으로 Cody³⁷⁾에 의해 제안된 식 $E_g(T) = E_g(0) - k / [\exp(\theta_E/T) - 1]$ 을 이용할 수 있다. 여기서 $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 밴드갭, k 는 상수, θ_E 는 Einstein 온도이다. 이 식으로 fitting한 결과로써 k 는 0.59828, θ_E 는 704.73 K을 얻었고, 특히 Tröger et al.⁴⁰⁾에 의해 보고된 Einstein 온도 730 K와 잘 맞았다. 그 밖에도 ZnO에 대한 Einstein 온도는 203 K⁴¹⁾, 240 K⁴²⁾, 380 K⁴³⁾ 등의 값으로 보고되고 있다.

4. 결 론

PA-MBE를 이용하여 사파이어 기판 위에 여러 조건으로 undoped ZnO 박막을 성장하였다. 산소 플라즈마 유량이 증가함에 따라 청색 영역 (2.7~2.9 eV)의 PL 세기

가 증가하였고, 515 nm (2.4 eV) 근처의 녹색 발광도 관찰되었다. 실험적으로 관측된 청색과 녹색 발광 중심이 LDA와 LDA+U 근사 방법에 의해 보정된 밀도 함수 이론을 이용한 일차 원리 계산법으로 얻어진 ZnO의 고유 결합 중 V_{Zn} , V_{Zn}^2 와 잘 일치함을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 KIST 미래원천 사업(2E21093)의 지원하에 이루어졌음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto and T. Yao, Appl. Phys. Lett., **70**, 2230 (1997).
2. D. A. Powell, K. K. Zadeh and W. Wlodarski, Sen. Actuators A, **115**, 456 (2004).
3. Y. M. Sun, Ph. D. Thesis (in English), University of Science and Technology of China (2000).
4. Y. Sun, P. Xu, C. Shi, F. Xu, H. Pan and E. Lu, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., **114**, 1123 (2001).
5. M. Pan, W. E. Fenwick, M. Strassburg, N. Li, H. Kang, M. H. Kane, A. Asghar, S. Gupta, R. Varatharajan, J. Nause, N. El-Zein, P. Fabiano, T. Steiner and I. Ferguson, J. Cryst. Growth, **287**, 688 (2006).
6. Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. S. Tan and X. Liu, Opt. Mater., **26**, 239 (2004).
7. Z. Fang, Y. Wang, X. Peng, X. Liu and C. Zhen, Mater. Lett., **57**, 4187 (2003).
8. T. E. Park, D. C. Kim, B. H. Kong and H. K. Cho, J. Korean Phys. Soc., **45**, 697 (2004).
9. X. Q. Wei, B. Y. Man, C. S. Xue, C. S. Chen and M. Liu, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 8586 (2006).
10. X. Q. Wei, B. Y. Man, M. Liu, C. S. Xue, H. Z. Zhuang and C. Yang, Physica. B: Condensed matter, **388**, 145 (2007).
11. D. H. Zhang, Z. Y. Xue and Q. P. Wang, J. Phys. D: Appl. Phys., **35**, 2837 (2002).
12. D. H. Zhang, Q. P. Wang and Z. Y. Xue, Appl. Surf. Sci., **207**, 20 (2003).
13. Q. P. Wang, X. J. Zhang, G. Q. Wang, S. H. Chen, X. H. Wu and H. L. Ma, Appl. Surf. Sci., **254**, 5100 (2008).
14. Z. X. Fu, C. X. Guo, B. X. Lin and G. H. Liao, Chin. Phys. Lett., **15**, 457 (1998).
15. Y. R. Ryu, S. Zhu, J. D. Budai, H. R. Chandrasekhar, P. F. Miceli and H. W. White, Appl. Phys. Lett., **88**, 201 (2000).
16. Y. J. Lin, C. L. Tsai, Y. M. Lu and C. J. Liu, J. Appl. Phys., **99**, 093501 (2006).
17. S. B. Zhang, S. H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B, **63**, 075205 (2001).
18. C. L. Wu, X. L. Qiao, L. L. Luo and H. J. Li, Mater. Res. Bull., **27**, 327 (1992).
19. Y. Chen, D. M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K. T. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen and T. Goto,

- J. Cryst. Growth, **181**, 165 (1997).
20. F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov and K. G. Lynn, Phys. Rev. Lett., **99**, 085502 (2007).
 21. Y. W. Heo, K. Ip, S.J. Pearton, D. P. Norton and J. D. Budai, Appl. Surf. Sci., **252**, 7442 (2006).
 22. S. A. M. Lima, F. A. Sigoli, M. Jafelicci Jr and M. R. Davolos. Int. J. Inorg. Mater., **3**, 749 (2001).
 23. C. X. Xu, X. W. Sun, X. H. Zhang, L. Ke and S. J. Chua, Nanotechnology, **15**, 856 (2004).
 24. A. Janotti and C. G. Van de Walle, J. Cryst. Growth, **287**, 58 (2006).
 25. D. B. Laks, C. G. Van de Walle, G. F. Neumark, P. E. Blöchl and S. T. Pantelides, Phys. Rev. B, **45**, 10965 (1992).
 26. H. S. Kang, J. S. Kang, J. W. Kim and S. Y. Lee, J. Appl. Phys., **95**, 1246 (2004).
 27. Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogn, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoç, J. Appl. Phys., **98**, 041301 (2005).
 28. W. Gopel, J. Vac. Sci. Technol., **16**, 1229 (1979).
 29. S. A. Studenikin and M. Cocivera, J. Appl. Phys., **89**, 6189 (2001).
 30. B. Lin, Z. Fu and Y. Jia, Appl. Phys. Lett., **79**, 943 (2001).
 31. B. X. Lin, Z. X. Fu, Y. B. Jia and G. H. Liao, J. Electrochem. Soc., **148**, G110 (2001).
 32. B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hoffman, W. Kriegseis, D. Foster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffman, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina, Phys. Stat. Sol. (B), **241**, 231 (2004).
 33. Y. S. Jung, W. K. Choi, O. V. Kononenko and G. N. Panin, J. Appl. Phys. **99**, 013502 (2006).
 34. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, T. C. Collins, W. Harsch and G. Cantell, Phys. Rev. B, **57**, 12151 (1998).
 35. Y. P. Varshni, Physica, **34**, 149 (1967).
 36. K. J. Hong and T. S. Jeong, J. Cryst. Growth, **280**, 545 (2005).
 37. G. D. Cody, in Hydrogenated Amorphous Silicon, p. 42, ed. J. I. Pankove, Academic, New York, (1984).
 38. L. Wang and N. C. Giles, J. Appl. Phys., **94**, 973 (2003).
 39. B. Kumar, H. Gong, S. Vicknesh, S. J. Chua and S. Tripathy, Appl. Phys. Lett., **89**, 141901 (2006).
 40. L. Tröger, T. Yokoyama, D. Arvanitis, T. Lederer, M. Tischer and K. Baberschke, Phys. Rev. B, **49**, 888 (1994).
 41. C. Boemare, T. Monteiro, M. J. Soares, J. G. Guilherme and E. Alves, Physica B: Condensed matter, **308**, 985 (2001).
 42. L. Wang and N. C. Giles, J. Appl. Phys., **94**, 973 (2003).
 43. N. Kumar, R. Kaur and R. M. Mehra, J. Lumin., **126**, 784 (2007).