

온도 변화에 따른 ZnO 박막에 대한 PL 연구

조재원^{1,a}

¹ 광운대학교 전자물리학과

PL Study on the ZnO Thin Film with Temperatures

Jaewon Cho^{1,a}

¹ Department of Electrophysics, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received November 19, 2012; Revised December 24, 2012; Accepted December 24, 2012)

Abstract: The optical properties of ZnO thin film have been studied using photoluminescence(PL) spectroscopy with the change of sample temperatures from 10 K to 290 K. The spectrum at 10 K showed the characteristic emission lines of ZnO which were as follows: free exciton(FX) at 3.369 eV, neutral donor-bound exciton(D⁰X) at 3.360 eV, two electron satellite(TES) at 3.332 eV, D⁰X-1LO at 3.289 eV, and donor-acceptor pair(DAP) transition at 3.217 eV. From the spectral evolution with temperatures, two features could be identified as temperature went higher: (1) the bound excitons changed gradually into free excitons, (2) DAP turned into free electron-acceptor transition(e,A⁰). The PL intensity of free exciton increased with the increase of temperatures, which was accompanied by the decrease of the intensity of bound excitons and bound excitation-related transitions such as TES and D⁰X-1LO. At 80 K DAP transition disappeared, while (e,A⁰) transition started to appear at 30 K.

Keywords: ZnO, Thin film, PL

1. 서 론

ZnO는 상온에서 3.37eV의 direct bandgap 에너지를 가진 투명한 반도체로서 현재 널리 이용되어지고 있는 GaN와 유사한 물리적 특성을 가지고 있다. 자유전자 밀도가 $10^{21}/cm^3$ 을 초과할 정도의 높은 n-type 도핑이 가능할 뿐만 아니라 [1], p-type 도핑도 가능하다는 것이 점차적으로 보고되어지고 있다

[2,3]. 양 방향으로의 도핑이 가능하다는 점과 더불어 넓은 bandgap 에너지는 투명한 전자 소자를 위한 물질뿐만 아니라 파란색에서 자외선 영역에 이르는 발광 소자의 가능성을 극대화하고 있다 [4-7]. ZnO는 또한 높은 엑시톤 결합 에너지 (~60 meV로서 GaN의 경우 ~26 meV)를 가지고 있기에 상온에서도 엑시톤 관련 발광이 가능하다는 장점도 가지고 있다 [5,6,8,9]. 이러한 ZnO의 광학적 특성을 이용하여 발광 다이오드 (light emitting diode, LED)나 레이저 다이오드 (laser diode, LD) 소자의 개발은 현재 한창 발전하고 있는 IT 산업이나 광산업과의 연계성으로 인해 날로 그 중요성을 더하고 있다. 최근의 많은 연구 결과로 인해 ZnO를 소자로 이용하려는 기술은 빠

a. Corresponding author; jcho@kw.ac.kr

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

르게 발전하고 있으나 ZnO의 광학적 특성과 관련한 근본적인 쟁점은 아직 논쟁 중에 있다. 그러나 ZnO를 기반으로 하는 광소자나 전자 소자를 개발하기 위해서는 ZnO의 물리적 성질을 보다 깊이 이해하는 것이 필요할 뿐만 아니라 다양한 물리 화학적 처리와 관련한 기술 또한 필요하리라 생각한다.

PL (photoluminescence) 연구는 결정의 질이나 물질 내 존재하는 불순물 등의 확인에 좋은 방법이다. 특히 낮은 온도에서의 PL 스펙트럼 분석은 열효과를 극소화시킴으로써 시료의 물리적 특성에 대한 보다 깊은 이해를 가능하게 한다. 본 연구에서는 사파이어 기판 위에 성장된 ZnO 박막을 사용하였다. 시료의 온도 (10 K-290 K)를 변화시키면서 PL 분석을 하였으며 이를 통해 ZnO 박막의 광학적 성질을 조사하였다.

2. 실험 방법

이 실험에 사용한 시료는 c-평면 사파이어 위에 성장된 ~350 nm 두께의 ZnO 박막이다. 이 시료는 650°C에서 rf-magnetron sputtering 방법을 이용하여 Ar + O₂ 환경 속에서 성장되어졌다. 보다 좋은 결정 구조를 위해 박막 성장 후 800°C에서 열적 처리를 하였는데 이 같은 열적 처리는 원자 이동도를 증가시키므로 결과적으로 보다 좋은 결정의 박막을 얻을 수 있었다. ZnO 박막에 대한 PL 측정은 시료를 closed cycled cryostat에 놓아둔 채 10 K에서 300 K까지 온도를 변화시키면서 이루어졌으며 excitation source로는 CW He-Cd 레이저 ($\lambda = 325$ nm)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 ZnO 박막에 대한 PL 스펙트럼이 온도에 따라 변화하는 모습을 몇몇 대표적인 온도를 이용하여 보여 주고 있다. 그림에서 표시되어 있는 것처럼 특징적인 5개의 피크와 그들 피크의 온도에 따른 변화를 확인할 수 있다. 도핑이 되지 않은 ZnO 내에는 원치 않음에도 불구하고 donor처럼 행동하는 불순물이나 결정 결함 등이 존재하는 것으로 알려져 있다. 이들은 주로 O-vacancy나 interstitial Zn 원자와 같은 것들이다. 그러나 반대로 Na나 Li 등과 같은 acceptor들도 존재하는 것으로 알려져 있다 [10]. 그러나 대부분의 donor나 acceptor들의 화학적 기원이나 속박 에너지 등은 아직 명확히 알려지지는 않고

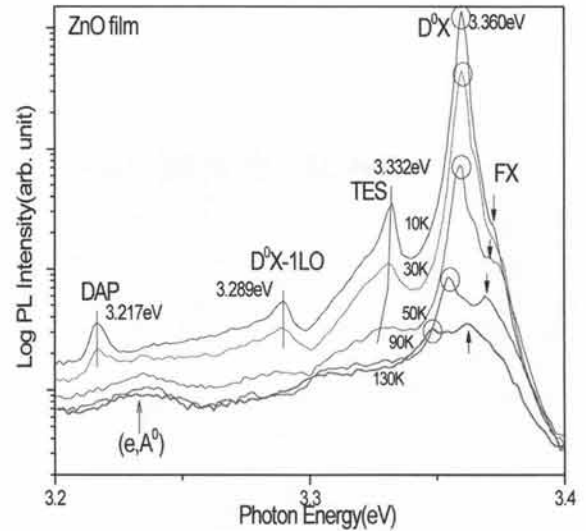


Fig. 1. Spectral evolution with sample temperatures of ZnO. FX is short for free exciton, D⁰X for neutral donor-bound exciton, TES for two electron satellite, D⁰X-1LO for one LO phonon replica of D⁰X, DAP for neutral donor-neutral acceptor pair, and (e, A⁰) for free electron-neutral acceptor transition.

있다. 낮은 온도에서의 PL 스펙트럼은 속박된 엑시톤에 의해 압도되는데, 그들은 대체로 3.348- 3.374 eV 에너지 영역에서 나타나는 것으로 알려져 있다 [11,12]. 이 범주에서 높은 에너지 영역은 주로 중성 donor에 속박된 엑시톤 (D⁰X)의 재결합에 의한 붕괴에 기인하고 반대로 낮은 에너지 영역은 중성 acceptor에 속박된 엑시톤 (A⁰X)으로부터 비롯되는 것으로 알려져 있다 [13].

먼저 10 K 온도에서 광자 에너지 3.360 eV의 위치에서 나타나는 피크에 대해 살펴보자. 그 위치 (3.360 eV)나 크기로 볼 때 D⁰X 천이로부터 야기되는 것으로 보인다. 이것은 타 그룹의 연구 결과와 좋은 일치를 보여 주고 있다 [14].

D⁰X가 붕괴하면서 방출되는 모든 에너지는 하나의 광자로 변한다. 그러나 이와 같은 1차적 과정 외에 또 다른 2차 과정도 나타날 수 있다. D⁰X의 붕괴 시 나오는 에너지의 일부는 중성 donor 원자의 에너지 상태를 기저 상태 (1s)에서 흥분 상태 (2s/2p)로 천이 시키는데 사용되어질 수 있는데 이것이 TES (two electron satellite) 천이이다. TES 천이로 방출되는 광자의 에너지는 D⁰X 천이 광자 에너지보다 1s와 2s/2p 에너지 차이만큼 작아지게 된다. ZnO의 경우

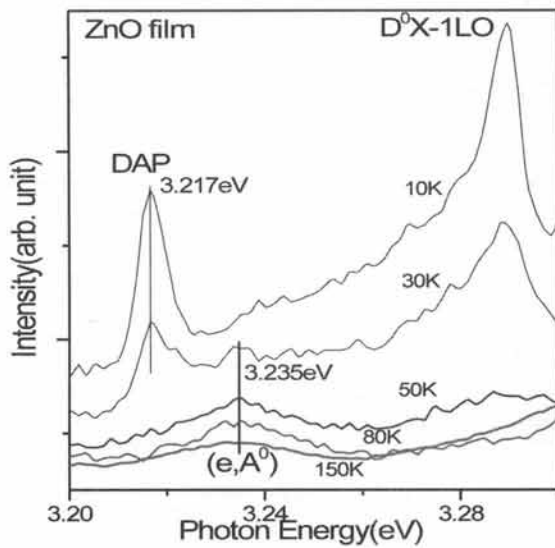


Fig. 2. PL spectra are shown with the change of the sample temperature, emphasizing the appearance of the peak (e, A^0) which is due to free electron - acceptor transition.

30 meV 정도의 에너지가 TES 천이와 D^0X 천이 사이의 에너지 차이로 알려져 있는데 그 값은 엑시톤을 속박시키는 donor 원자에 따라 달라질 것이다 [11,12]. 그림 1에서 3.33 2eV 위치에 나타나는 피크가 바로 TES 천이와 관련된 것인데 우리 시료의 경우 D^0X 와 에너지 차가 28 meV로서 다른 연구 결과와 좋은 일치를 보여주고 있다.

다음으로 온도 10 K에서의 스펙트럼 상의 3.289 eV 위치에 나타나는 피크에 대해 살펴보자. 이 피크와 D^0X 피크 (3.360 eV)와의 에너지 차는 71 meV로서 이것은 익히 알려진 LO phonon의 에너지와 일치한다. LO phonon의 에너지는 71~73 meV인 것으로 알려져 있기 때문이다 [13,15]. 그러므로 3.289 eV 위치의 피크는 D^0X 붕괴가 하나의 LO phonon 생성과 함께 일어남으로써 나타나는 결과 즉 D^0X-1LO replica 임을 알 수 있다.

그리고 낮은 온도에서는 중성의 donor와 중성의 acceptor 사이에 DAP (donor-acceptor pair) 천이가 가능한 것으로 알려져 있다. 이러한 DAP 천이는 donor의 전자와 acceptor의 정공 사이에서 일어나는 양자역학적 tunneling의 결과인데 이로 인한 광자 에너지는 $h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{q^2}{\epsilon r}$ 이다 [16]. DAP와

관련한 실험적 결과는 여러 논문에서 확인되어지는데 ZnO의 경우 3.22 eV 근처에서 나타나는 것으로 알려져 있다 [14,17]. 그림 1의 3.217 eV 위치의 나타나는 피크가 이러한 DAP 천이에 대한 증거로 보인다.

속박된 엑시톤은 온도의 상승과 함께 점차 자유 엑시톤 (FX)으로 변화할 것이며 이것은 그림 1에서 보 다시피 FX 피크의 온도에 따른 변화로 잘 확인되어진다. 그리고 이러한 자유 엑시톤의 전자-정공 재결합으로 인한 광자 에너지는 속박된 엑시톤의 속박에너지 만큼 높을 것이라는 것은 분명한 사실이다 [18]. 본 실험의 경우 자유 엑시톤 천이로 인한 광자 에너지는 D^0X 보다 약 14 meV 높은 에너지에서 나타나고 있다.

마지막으로 시료 온도 변화에 따른 스펙트럼의 변화를 통해 ZnO의 PL 특성을 살펴보자. 이미 언급한 바와 같이 FX 천이로 인한 피크는 온도상승과 함께 그 존재가 뚜렷해짐이 그림 1에서 확인되어지고 있다. 그러나 FX 피크와는 달리 중성 donor 원자에 속박된 엑시톤과 관련된 천이 즉, D^0X , TES 그리고 D^0X-1LO 피크는 시료의 온도가 상승함에 따라 피크의 강도가 작아짐을 확인할 수 있다. 이것은 속박된 엑시톤이 점차 자유 엑시톤으로 변화해 가는 것의 결과로서 FX 피크의 증가와 밀접한 관계가 있다. 그러나 DAP 천이의 경우 다른 면모를 보이는데 그림 2에서 10 K, 30 K, 50 K 스펙트럼을 비교해보면 3.217 eV 위치의 DAP 피크는 감소하다가 50 K에 이르러 사라지는 반면 30 K에서는 3.235 eV 위치에 새로운 피크가 나타남을 잘 볼 수 있다. 이 새로운 피크는 자유전자와 중성 acceptor와의 재결합을 통한 천이 즉 자유전자-acceptor(e, A^0) 천이이다 [14]. DAP의 중성 donor 원자는 시료의 온도가 올라가면서 열적으로 이온화되어진다. 이 때 중성 원자로부터 떨어져 나온 전자는 전도띠로 천이하여 자유전자가 되며 이 자유전자가 acceptor와 재결합함으로써 야기되어지는 천이가 바로 (e, A^0) 천이이다.

4. 결론

ZnO 박막에 대한 PL 스펙트럼을 시료의 온도 변화와 함께 조사하였다. 광학적 특성을 반영하는 스펙트럼 상의 피크를 다수 확인하였으며 그 각각의 물리적 기원과 온도 변화에 따른 특징 또한 살펴보았다. 낮은 온도에서는 중성 donor에 속박된 엑시톤이 지배적으로 ZnO 내에 형성

되어지는 것으로 보이며 이 D^0X 와 관련된 TES 천이 그리고 D^0X -ILO phonon replica 등이 함께 확인되었다. 중성 donor-중성 acceptor pair(DAP) 천이 또한 볼 수 있었는데 이 DAP 천이는 시료의 온도 상승과 함께 (e, A^0) 천이로 변환되어짐을 관찰할 수 있었다. 그리고 자유 엑시톤이 시료의 온도가 상승하자 그 강도가 증가함을 확인할 수 있었는데 이것은 D^0X 및 관련 피크의 감소와 함께 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 광운대학교 교내 연구비 지원에 의해 연구되었습니다.

REFERENCES

- [1] K. Ellmer, *J. Phys.*, D33, R17 (2000).
- [2] D. C. Look, B. Clafin, Y. I. Alivor, and S. J. Park, *Phys. Status Solidi.*, A201, 2203 (2004).
- [3] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White, *J. Cryst. Growth*, 216, 330 (2000).
- [4] Y. F. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.*, 84, 3912 (1998).
- [5] W. Y. Liang and A. D. Yoffe, *Phys. Rev. Lett.*, 20, 59 (1968).
- [6] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, *Phys. Rev.*, B60, 2340 (1999).
- [7] D. P. Yu, Z. G. Bai, Y. Ding, Q. L. Hang, H. Z. Zhang, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, H. T. Zhou, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 3458 (1998).
- [8] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Solid State Commun.*, 103, 459 (1997).
- [9] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, 184/185, 605 (1998).
- [10] A. Kobayashi, O. F. Sankey, and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, B28, 946 (1983).
- [11] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. Gu, and H. Morkoc, *Phys. Rev.*, B70, 195207 (2004).
- [12] H. Alves, D. Pfisterer, A. Zeuner, T. Riemann, J. Christen, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer, *Opt. Mat.*, 23, 33 (2007).
- [13] L. Wang and N. C. Giles, *J. Appl. Phys.*, 94, 973 (2003).
- [14] K. Thonke, T. Gruber, N. Teofilov, R. Schonfelder, A. Waag, and R. Sauer, *Physica*, B308-310, 945 (2001).
- [15] Y. P. Varshni, *Physica*, 34, 149 (1967).
- [16] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, (Dover Publications, New York, 1971) p. 143.
- [17] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Foster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Staßburg, M. Dwurzak, U. Haboek, and A. V. Rodina, *Phys. Stat. Sol.*, B241, 231 (2004).
- [18] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and Morkoc, *J. Appl. Phys.*, 98, 041301 (2005).