

Characteristics of c-axis oriented sol-gel derived ZnO films

Sang-Su Kim[†], Ki-Wan Jang, In-Sung Kim*, Ho-Jun Song**, Il-Woo Park***, Gun-Hwan Lee**** and Sik-Chol Kwon****

Department of Physics, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

**Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-600, Korea*

***Korea Basic Science Institute Kwangju Branch, Kwangju 500-757, Korea*

****Korea Basic Science Institute Seoul Branch, Seoul 136-701, Korea*

*****Surface Engineering Department, Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon 641-010, Korea*

(Received February 17, 2001)

Abstract ZnO films were fabricated on p-type Si(100) wafer, ITO glass and quartz glass by the sol-gel process using zinc acetate dihydrate as starting material. A homogeneous and stable solution was prepared by dissolving the zinc acetate dihydrate in a solution of 2-methoxyethanol and monoethanolamine (MEA). ZnO films were deposited by spin-coating at 2800 rpm for 25 s and were dried on a hot plate at 250°C for 10 min. Crystallization of the films was carried out at 400°~800°C for 1 h in air. X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), UV-vis transmittance spectroscopy, FTIR transmittance spectroscopy and photoluminescence (PL) spectroscopy measurements have been used to study the structural and optical properties of the films. ZnO films highly oriented along the (002) plane were obtained. In all cases the films were found to be transparent (above 70 %) in visible range with a sharp absorption edge at wavelengths of about 380 nm, which is very close to the intrinsic band-gap of ZnO (3.2 eV). The low temperature band-edge photoluminescence revealed a complicated multi-line structure in terms of bound exciton complexes and the phonon replicas.

C-축으로 정렬된 sol-gel ZnO 박막의 특성

김상수[†], 장기완, 김인성*, 송호준**, 박일우***, 이건환****, 권식철****

창원대학교 자연과학대학 물리학과, 창원, 641-773

*한국전기연구소, 창원, 641-600

**한국기초과학지원연구원 광주분원, 광주, 500-757

***한국기초과학지원연구원 서울분원, 서울, 136-701

****한국기계연구원 표면기술부, 창원, 641-010

(2001년 2월 17일 접수)

요 약 Sol-gel 방법에 의해서 p-형 Si(100) 웨이퍼와 ITO glass, quartz glass 기판 위에 ZnO 박막을 형성시켰으며 출발 물질은 zinc acetate dihydrate를 사용하였다. Zinc acetate dihydrate를 2-methoxyethanol-monoethanolamine(MEA) 용액에 녹여 균질하고 안정된 용액을 만들었다. ZnO 박막은 2800 rpm에서 25초 동안 spin-coating하고 250°C의 hot plate에서 10분 동안 중간 열처리한 후 이를 반복하여 형성시켰고 결정화를 위한 열처리는 400°~800°C 공기 분위기에서 1시간 동안 시행하였다. X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), UV-vis 투과 스펙트럼, IR 투과 스펙트럼, photoluminescence(PL) 스펙트럼 등의 측정 결과로부터 박막의 구조적 특성과 광학적 성질에 대해서 논의하였다. 제조된 ZnO 박막은 (002)면으로 정렬되어 있으며 380 nm 파장에서 예리한 흡수단이 있고 가시광선 영역에서 투명(투과율 70 % 이상)하였는데 이 흡수단은 ZnO의 밴드 갭(3.2 eV)과 잘 일치한다. 저온에서의 띠틈 PL 스펙트럼은 속박된 엑시톤 복합체와 포논 복합체에 의한 다중선 구조를 보인다.

[†]Corresponding author

Tel: 055-279-7412

Fax: 055-267-0264

E-mail: sskim@sarim.changwon.ac.kr

1. 서 론

ZnO는 II-VI족 반도체로 초음파 변환기와 산소 감지 센

서, 투명 전극, varistor, 자외선 laser, display 소자, 태양 전지, SAW filter 등의 전자 재료 및 광소자로써의 연구가 활발히 진행되고 있는 물질이다[1].

ZnO 박막은 thermal deposition, sputtering, chemical vapor deposition, spray pyrolysis, sol-gel 등 여러 방법에 의해서 제조된다. 이 중에서 sol-gel 방법은 TiO_2 , BaTiO_3 , LiNbO_3 , ITO, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 등 여러 기능성 산화물 박막의 제조에 폭넓게 활용되고 있다. Okamura 등은 시작물질로 zinc diethoxide를 이용한 sol-gel 방법으로 n-ZnO/p-Si 박막을 제조하여 ZnO 박막의 에너지 갭을 연구하였다[2]. 또 Tsuchiya 등[3]과 Tang 등[4]은 zinc nitrate 또는 zinc acetate를 이용하여 Al이 첨가된 ZnO 박막을 제조하고 이들의 전기적 성질에 대해서 연구하였다. 또 Ohya 등[5]과 Takahashi 등[6]은 diethanolamine과 zinc acetate, zinc di-n-propoxide로부터 순수한 ZnO 박막과 불순물이 첨가된 박막을 제조하여 이들 박막의 광 전도도에 대해서 연구하였는데 그들은 제조된 ZnO 박막의 c-축 방향 정렬을 지적하였다.

최근 c-축 방향으로 정렬된 sol-gel ZnO 박막의 제조와 방향 정렬에 대한 제조 조건 등의 의존성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 7-8]. C-축 방향으로 정렬된 ZnO 박막은 큰 압전(piezoelectric)상수를 가지므로 SAW 소자 등으로 사용되고 있으며 최근에는 ZnO 박막을 투명 전극으로 활용하려는 연구가 활발히 진행되고 있는데 c-축으로 정렬된 정도에 따라 전기 비저항과 가시영역에서의 투명도 등이 변화한다.

본 연구에서는 zinc acetate dihydrate-2-methoxyethanol-monoethanolamine(MEA) 용액으로부터 p-type Si(100) wafer와 ITO glass, quartz glass 등의 기판 위에 sol-gel spin-coating 방법으로 ZnO 박막을 조성하였다. 성장된 ZnO 박막에 대한 XRD, SEM 등 측정 결과로부터 박막의 c-축 방향 정렬 등 구조적 특성을 조사하고 UV-vis, FTIR, PL 스펙트럼 등 광학적 성질을 조사하여 이들 성질에 대한 c-축 방향 정렬 의존성 등을 논의하였다.

2. 실험

Fig. 1은 sol-gel spin-coating 방법에 의해서 ZnO 박막을 제조하는 순서도이다. 본 연구에서는 2-methoxyethanol을 용매로 사용하였는데 2-methoxyethanol 용매에 대한 zinc acetate dihydrate($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)의 용해도가 매우 낮으므로 여기에 monoethanolamine(MEA)를 첨가하였다[1]. 먼저 상온에서 2-methoxyethanol+MEA 용액에 zinc acetate dihydrate를 녹이는데 이 때 zinc acetate에 대한 MEA의 몰 비는 1.0, zinc acetate의 농

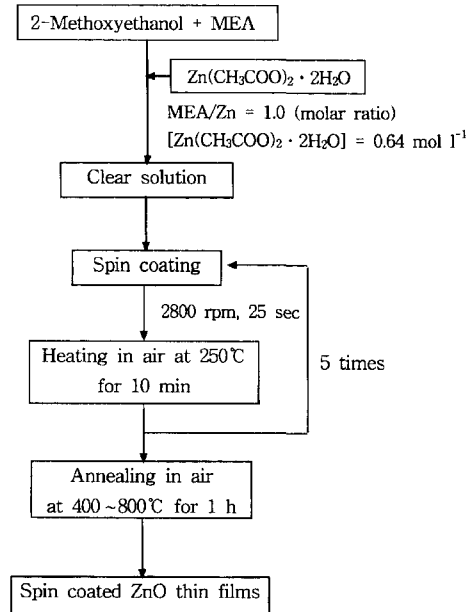


Fig. 1. Flow chart for the preparation of ZnO thin films by sol-gel method.

도는 0.64 mol l^{-1} 이였으며 투명하고 균질한 용액을 얻기 위해서 60°C 에서 약 30분 동안 젖는다.

박막 제조용 기판으로는 XRD, SEM, FTIR, PL 등의 측정을 위해서 p-type Si(100) 웨이퍼를 사용했으며 UV-vis 영역에서의 투명도 측정을 위해서는 Indium Tin Oxide (ITO) glass와 quartz(SiO_2) glass 등을 사용하였는데 quartz(SiO_2) glass는 600°C 이상 온도에서 열처리 하기 위한 기판이다. 박막은 2800 rpm의 회전속도에서 25초 동안 스핀-코팅한 후 250°C 의 hot plate에서 10분 동안 중간 열처리하고 이를 반복하여 제조하였다. 또 결정화를 위한 열처리는 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 의 공기 분위기에서 시행하였으며 열처리 시간은 1시간 이었고 승온 속도는 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다.

X-ray diffractometer(PW3710, Philips)를 이용하여 $10^\circ\sim 60^\circ$ 의 회절각(2θ) 범위에서 열처리 온도와 기판의 종류에 따른 XRD pattern을 측정하여 박막의 방향 정렬 등 구조적 특성을 조사하였고 ZnO 박막의 표면 morphology는 scanning electron microscopy(SEM) (S-4200, Hitachi, Japan)를 이용하여 관찰하였다. 또 200~800 nm 파장 영역에서의 투과 스펙트럼은 UV-visible spectrometer(UV-2401PC, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정하였고 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 파수 영역에서의 투과 스펙트럼은 Infinity Series FTIR spectrometer(Mattson)를 이용하여 측정하였다. 또한 상온과 저온(8 K)에서의 photoluminescence(PL) 스펙트럼은 325 nm He-Cd 레이저 광원을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. XRD

Fig. 2는 p-type Si(100) 웨이퍼 기판 위에 5회 반복 코팅하여 제조한 ZnO 박막을 400°, 500°, 600°, 700°, 800°C의 공기 분위기에서 각각 1 시간 동안 열처리한 시료들에 대한 XRD pattern이다. 그림을 보면 500°, 600°, 700°C에서 열처리한 ZnO 박막은 (002)면을 따라 즉 c-축 방향으로 정렬하며 400°C에서 열처리하면 거의 결정화되지 않고 800°C에서 열처리하면 (002)면에 대한 XRD 피크의 세기가 급격히 줄어든다. 즉 (002) 피크의 세기는 700°C에서 최대가 되었다가 800°C에서 열처리하면 급격히 감소한다. 이와 같이 고온에서 열처리할 때 (002)면에 대한 피크의 세기가 급격히 감소하는 현상은 M. Ohyama 등의 연구[1]에 의해서도 발견되었다. M. Ohyama 등은 sol-gel dip-coating한 후 온도가 일정하게 유지되고 있는 열처리로 속에 박막 시료를 직접 집어넣는 방식으로 열처리하였는데 이들의 연구에 의하면 고온에서 열처리한 박막의 표면에는 입자들의 응집체(물치)가 있으며 입자의 크기도 균일하지 않아 표면은 거칠다. 따라서 고온에서 열처리한 박막은 투명도가 떨어지고 XRD pattern에서 (002)피크의 세기는 급격하게 감소하게 되는데 이는 고온에서 열처리하면 박막 시료가 큰 온도변화를 경험하기 때문이다. 본 연구에서는 박막 시료를 낮은 온도의 열처리로 속에 넣고 4°C/min의 승온 속도로 온도를 올린 후 400°~800°C 온도에서 1시

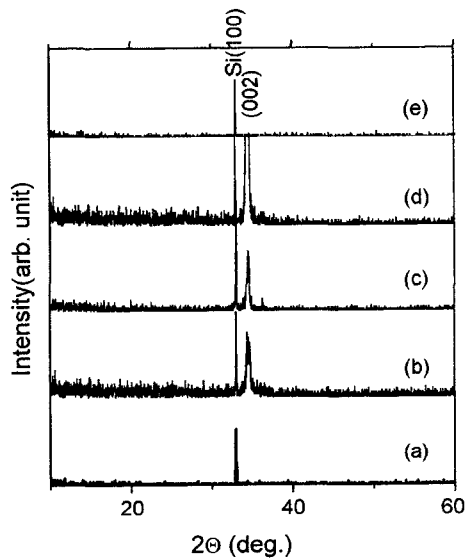


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZnO/Si(100) thin films, prepared by spin-coating and annealed at (a) 400°, (b) 500°, (c) 600°, (d) 700° and (e) 800°C for 1 h.

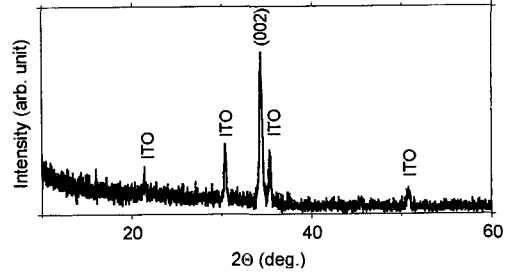


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of ZnO/ITO glass thin film, prepared by spin-coating and annealed at 600°C for 1 h.

간 동안 유지한 후 다시 4°C/min의 하강 속도로 온도를 내리는 방식으로 열처리하였다. 결국 열처리 방식을 다르게 했음에도 불구하고 고온에서 열처리할 때 (002)면에 대한 XRD 피크의 세기가 급격히 줄어드는 원인의 규명이 요구되어지고 있으며 이를 위해서는 고온에서 열처리된 박막 시료에 대한 표면 및 단면에 대한 SEM 관찰과 가시영역에서의 투명도 등에 대한 더 많은 분석이 필요하다.

Fig. 3은 ITO glass 기판 위에 5회 반복 코팅한 ZnO 박막을 600°C의 공기 분위기에서 1시간 동안 열처리하여 측정된 XRD pattern이다. 그림을 보면 이 경우에도 ZnO 박막은 c-축 방향으로 정렬되어 있음을 알 수 있다.

ZnO는 육방(hexagonal)구조를 가지므로 Fig. 2와 3의 (002) 피크에 대한 d값으로부터 격자상수 c를 계산할 수 있는데 그 결과는 5.225 Å이며 이는 다른 연구 결과[9]와 잘 일치한다.

Zinc acetate 용액으로부터 성장시킨 ZnO 박막은 (002)면을 따라 정렬한다고 알려져 있는데[1, 8] ZnO 박막의 결정화는 용매의 종류와 중간 열처리 온도, 최종 열처리 온도 등에 따라 크게 변화한다[1, 8]. 끓는점이 상대적으로 낮은 물이나 2-propanol을 용매로 사용한 경우에는 박막 내 결정립의 정렬이 완전하지 못하여 (101), (100)면에 의한 피크가 (002)면에 의한 피크와 함께 보이는데[10-11] 2-propanol의 끓는점은 82.4°C이다. 중간 열처리할 때 상대적으로 높은 끓는점의 용매는 증발이 천천히 일어나 박막이 결정화되기 전에 gel의 구조가 느슨하게 된다(relax)고 알려져 있으며 다공성(porous) 박막에서 보다 조밀한 전구체(precursor) 박막에서 결정립의 방향 정렬이 더 잘 일어날 수 있다[1, 7-8]. 따라서 본 실험에서와 같이 끓는점이 125°C인 2-methoxyethanol을 용매로 쓰는 경우가 2-propanol이나 물을 용매로 쓰는 경우보다 조밀한 전구체 ZnO 박막을 얻을 수 있다.

또 본 실험에서는 2-methoxyethanol을 용매로 사용하였는데 앞서서도 지적했듯이 이 용매에 대한 zinc acetate dihydrate의 용해도가 매우 낮으므로 monoethanolamine

(MEA)를 첨가하였다. 결정립의 방향 정렬은 이처럼 용해도를 높이기 위해서 첨가시킨 ethanolamine의 종류에도 큰 영향을 받는데 끓는점이 170°C인 MEA 대신 끓는점이 훨씬 높은 diethanolamine(DEA)를 사용한 경우에는 완전한 방향 정렬을 볼 수 없다. 예를 들어 Takahashi 등[3]은 zinc acetate, diethanolamine(DEA) 용액으로부터 제조한 sol-gel ZnO 박막에서 기판에 수직인 c-축 방향의 정렬을 발견하였다고 보고하였으나 이 때의 방향 정렬은 완전하지 못하였다. 이는 DEA의 끓는점이 217°C이므로 중간 열처리할 때 DEA의 불완전한 연소가 일어나며 이 때 생기는 탄소화합물이 박막에 잔류하여 c-축 방향으로의 결정화를 방해하게 된다.

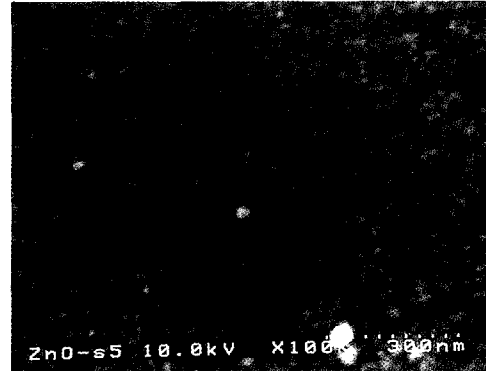
한편, 용매인 2-methoxyethanol과 MEA의 끓는점이 125°와 170°C이므로 이들이 gel 박막 밖으로 빠져나가도록 하기 위해서는 코팅 후에 200°C 이상의 온도에서 열처리해야 된다. 또한 zinc acetate의 열분해 온도가 240°C 이어서 zinc acetate-2-methoxyethanol-MEA용액으로부터 제조된 박막의 결정화는 250°C 부근에서 시작된다[1, 2]. 따라서 본 실험에서는 250°C에서 중간 열처리했는데 중간 열처리 온도가 너무 높으면(300°C 이상) 용매의 증발, zinc acetate의 열분해가 갑자기 일어나며 이와 동시에 결정화가 일어나므로 한쪽 방향으로의 성장이 어려워진다. 반면에 중간 열처리 온도가 너무 낮으면(200°C 이하) 용매의 증발이나 zinc acetate의 열분해가 중간 열처리 과정에서 마무리되지 않고 최종 열처리 과정에서도 일어나게 되므로 한쪽 방향으로의 정렬이 어렵다. 즉 방향 정렬된 ZnO 박막을 성장시키려면 acetate의 분해에 의해서 생성된 유기물이나 용매를 적절히 제거하는 것이 중요하다. 결국 용매의 증발과 zinc acetate의 열분해, ZnO 결정의 성장에 영향을 주는 중간 열처리 온도는 방향 정렬된 ZnO 박막을 제조하는데 가장 중요한 인자중의 하나이다.

또 박막의 결정화는 최종 열처리 조건에 따라서도 크게 변화한다. 본 논문의 경우에는 전구체 gel 박막이 500°, 600°, 700°C의 공기 분위기에서 열처리하면 고도로 방향 정렬된 조밀하고 투명한 박막이 된다.

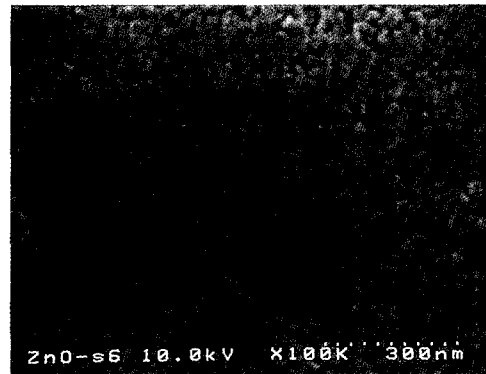
결국 적절한 용매의 선택, 적당한 온도에서의 중간 열처리 및 최종 열처리는 고도로 정렬된 조밀하고 균질한 박막을 얻는데 있어 필수적인 조건들이다.

3.2. SEM

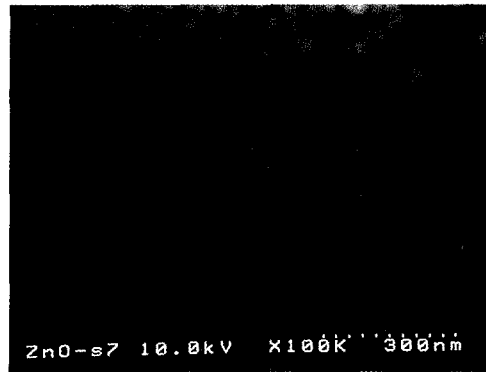
Fig. 4는 p-type Si(100) 기판 위에 5회 반복 코팅하여 500°, 600°, 700°C 공기 분위기에서 각각 1시간 동안 열처리한 ZnO 박막 시료들에 대한 SEM 표면 사진이다. 그림을 보면 500°, 600°, 700°C의 공기 분위기에서 열처리한 ZnO 박막의 표면은 crack이 없고 균일하며 grain의



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. SEM surface morphologies of ZnO/Si(100) thin films, prepared by spin-coating and annealed at (a) 500°, (b) 600° and (c) 700°C for 1 h.

크기는 열처리 온도에 따라 증가한다.

3.3. UV-vis, FTIR 투과 스펙트럼

Fig. 5는 quartz glass 기판 위에 5회 반복 코팅하고 600°, 800°C의 공기 분위기에서 각각 1시간 동안 열처리한 ZnO 박막에 대해서 상온에서 측정된 200~800 nm

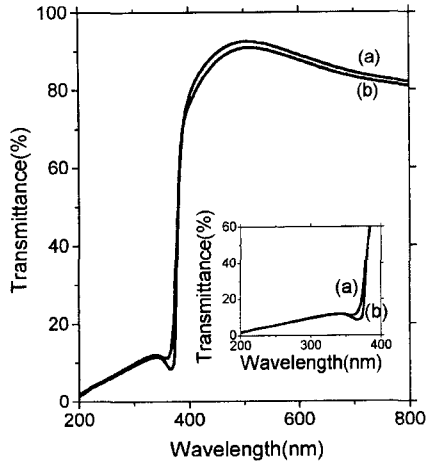


Fig. 5. UV transmittance spectra of ZnO/quartz glass thin films, prepared by spin-coating and annealed at (a) 600° and (b) 800°C for 1 h.

파장 영역에서의 투과 스펙트럼이다. 그림을 보면 스펙트럼에는 380 nm 파장에 예리한 흡수단(absorption edge)이 보이며 가시광선 영역에서의 투과율은 80~90%로 투명하였다. 이 흡수단에 해당하는 에너지는 ZnO 결정의 밴드갭 에너지 3.2 eV와도 잘 일치한다. 또 Fig. 5의 작은 그림을 보면 흡수단 보다 짧은 파장영역에서 엑시톤(exciton)에 의한 흡수 피크를 볼 수 있다[8, 12]. 600°C에서 열처리한 박막의 투과율이 전체 가시광선영역에서 높다.

Fig. 6은 ITO glass 기판 위에 5회 반복 코팅하고 400°, 500°, 600°C의 공기 분위기에서 각각 1시간 동안 열처리한 ZnO 박막에 대해서 상온에서 측정 한 200~800 nm

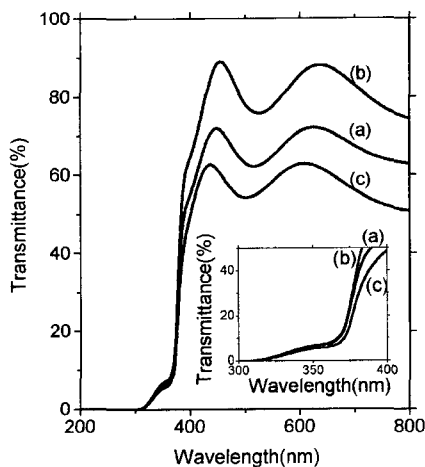


Fig. 6. UV transmittance spectra of ZnO/ITO glass thin films, prepared by spin-coating and annealed at (a) 400°, (b) 500° and (c) 600°C for 1 h.

파장 영역에서의 투과 스펙트럼이다. 그림을 보면 스펙트럼에는 380 nm 파장에 예리한 흡수단이 있고 가시광선 영역에서의 스펙트럼은 진동하는 형태로 투과율은 50~90%이다. 스펙트럼이 이처럼 진동하는 것은 박막과 기판 사이의 계면과 박막 표면에서의 입사광의 상호 위상 지연으로 인한 간섭효과 때문이다. ITO glass를 기판으로 사용하는 경우, 가시광선 영역에서의 투과율은 열처리 온도에 따라 크게 변화하는데 온도가 600°C < 400°C < 500°C로 변화함에 따라 증가한다. 또 Fig. 6의 작은 그림에서는 엑시톤에 의한 흡수 피크를 볼 수 있다[8, 12]. 결국 ITO glass 기판 위에 제조된 ZnO 박막은 500°C의 공기 분위기에 1시간 동안 열처리하면 c축 방향으로 정렬된 투명한 박막이 되며 600°C 이상에서 열처리하면 반투명 박막으로 된다.

Fig. 7은 p-형 Si(100) 기판 위에 5회 반복 코팅하고 400°, 600°, 700°C의 공기 분위기에서 각각 1시간 동안 열처리한 ZnO 박막에 대한 상온에서 측정 한 FTIR 투과 스펙트럼이며 열처리하지 않은 박막에 대한 결과도 함께 나타내었다. 이 스펙트럼은 400~4000 cm⁻¹ 파수 영역에서 측정하였고 각 스펙트럼들을 비교하기 위해서 700°C에서 열처리한 박막에 대한 결과에서 -10하여 나타내었다. 즉 700°C에서 열처리한 ZnO 박막의 투과율은 600°C에서 열처리한 박막의 투과율과 거의 같다. 열처리하지 않은 박막에 대한 스펙트럼에서 볼 수 있는 3428 cm⁻¹에 중심이 있는 넓은 흡수 밴드와 2940 cm⁻¹의 흡수 밴드는 각각 박막 내에 있는 O-H 및 C-H 결합의 늘어남 떨기(stretching vibration) 방식(mode)에 의한 것으로 열처리함에 따라 급격히 감소한다. 또 1578 cm⁻¹ 밴드는 MOCOO-M과 같은 금속-아세테이트 결합에서의 C=O, 1440 cm⁻¹ 밴드는 C-O결합 늘어남 떨기, 1340 cm⁻¹ 밴드는 약하게 속박된

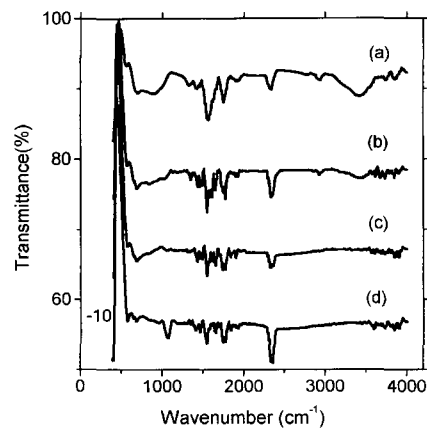


Fig. 7. FTIR transmittance spectra of ZnO/Si(100) thin films, prepared by spin-coating and (a) as-deposited, annealed at (b) 400°, (c) 600° and (d) 700°C for 1 h.

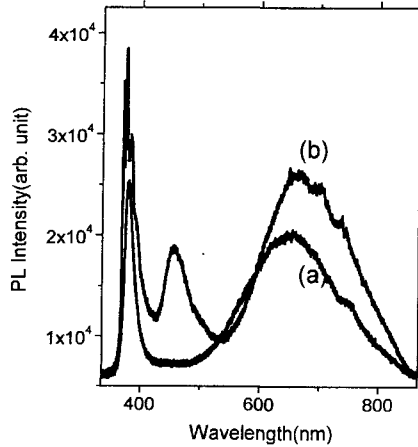


Fig. 8. PL spectra at (a) room temperature and (b) 8 K of ZnO/Si(100) thin films, prepared by spin-coating and annealed at 600°C for 1 h.

acetate산 분자 등에 의하여 1086 cm^{-1} 밴드는 C-C-O 비대칭 늘어남 떨기 방식에 의한 것이다. 또 956 cm^{-1} 밴드는 zinc acetate에서의 C-C 결합, 690 cm^{-1} 밴드는 zinc acetate에서의 C-O-O 결합에 의한 것이다. 또한 700°C에서 열처리한 경우의 1085 cm^{-1} 밴드는 Si-O 비대칭 늘어남 떨기 방식에 의한 것이다[13, 14, 15].

3.4. PL 스펙트럼

Fig. 8은 p-type Si(100) 기판 위에 5회 반복 코팅하고 700°C 공기 분위기에서 1시간 동안 열처리한 ZnO 박막에 대해서 330~900 nm 파장 영역에서의 상온과 저온(8 K)에서 측정된 PL 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에는 띠끝(band-edge) 영역의 PL 밴드와 450, 660 nm 부근에 중심이 있는 PL 밴드가 있다. 저온에서의 띠끝 영역 PL 밴드는 피크의 세기가 증가하고 피크 점은 짧은 파장 쪽으로 약간 이동하며 미세 구조를 갖는다. 또 660 nm에 중심이 있는 넓은 PL 밴드는 저온에서 피크의 세기가 증가하고 피크 점이 긴 파장 쪽으로 약간 이동한다. 상온에서 측정된 스펙트럼에는 450 nm 부근에 중심이 있는 PL 밴드는 나타나지 않았다.

ZnO의 PL 스펙트럼은 성장 조건 등에 따라 크게 변화한다. S.H. Bae 등과 B.J. Jin 등에 의하면 ZnO의 PL 스펙트럼은 near-UV, green, red 밴드라 불리는 390, 510, 640 nm 부근에 중심이 있는 3개의 PL 밴드로 구성된다[16-17]. 또 이들 밴드의 세기는 성장 조건 등에 따라 크게 달라지며 green 및 red 밴드는 각각 ZnO 내의 산소 부족이나 산소 과다 상태에 의한 것이다[18]. 최근 S.A. Studenikin 등은 1.0 M zinc nitrate 수용액을

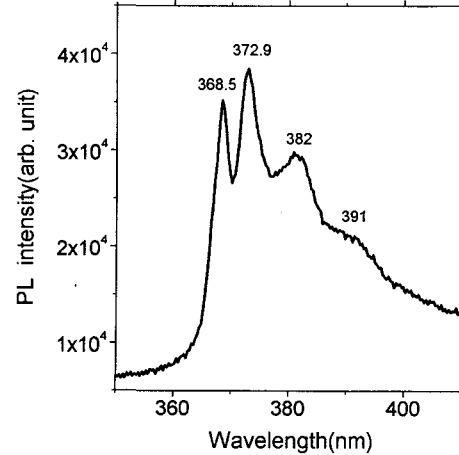


Fig. 9. PL spectrum at 8 K of ZnO/Si(100) thin film, prepared by spin-coating and annealed at 600°C for 1 h, in the band-edge region.

corning glass 기판 위에 spray pyrolysis 코팅한 후 혼합 가스($\text{N}_2:\text{H}_2 = 95:5$) 분위기에서 열처리하여 제조한 ZnO 박막에 대한 PL 스펙트럼을 1.7 K에서 측정하였다[19]. 이들의 측정 결과에 의하면 370~390 nm의 띠끝 영역의 PL 밴드와 510 nm 부근에 중심이 있는 PL 밴드들이 측정되었는데 370~390 nm 영역의 밴드는 본 연구 결과와 같이 온도가 저온으로 되면 피크 점이 짧은 파장 쪽으로 이동하고 미세 구조를 갖는다. 또한 730 nm 부근의 near-IR 밴드에 대한 실험 결과도 있다[20]. 따라서 본 실험의 450, 660 nm 부근에 중심이 있는 PL 밴드는 ZnO 내의 산소 부족이나 산소 과다에 의한 것이라 생각된다.

Fig. 9는 저온(8 K)에서 측정된 띠끝 영역에서의 PL 스펙트럼으로 미세 구조를 보인다. 덩치(bulk) ZnO에 대한 띠끝 영역에서의 PL 스펙트럼 연구 결과에 의하면 이 스펙트럼은 7개의 영역으로 나누어진다[21-22]. 즉 자유 엑시톤에 의한 $355 \text{ nm} < \lambda < 367.2 \text{ nm}$ 영역, 이온화된 주개(donor)에 속박된 엑시톤에 의한 $367.2 \text{ nm} < \lambda < 368.5 \text{ nm}$ 영역, 중성의 주개에 속박된 엑시톤에 의한 $368.5 \text{ nm} < \lambda < 368.95 \text{ nm}$ 영역, 중성의 받개(acceptor)에 속박된 엑시톤에 의한 $368.95 \text{ nm} < \lambda < 369.7 \text{ nm}$ 영역, dip center를 갖는 엑시톤 복합체에 의한 $369.7 \text{ nm} < \lambda < 372.0 \text{ nm}$ 영역, 두-전자 천이에 의한 $372.0 \text{ nm} < \lambda < 374.0 \text{ nm}$ 영역 그리고 $\lambda > 374.0 \text{ nm}$ 영역이다. 이 분류에 의하면 Fig. 9의 368.5, 372.9 nm 피크들은 속박된 엑시톤들에 의한 것이며 372.9 nm 보다 긴 파장 영역에서는 71.6 meV 정도의 간격을 갖는 포논 복제(replica)가 발견되었다.

다결정 ZnO에서의 광학적 천이에 대한 더 세밀한 분석을 위해서는 더 낮은 온도와 성장 조건을 다르게 한 더 많은 시료에 대한 측정, 분석이 요구된다.

4. 결 론

Sol-gel 방법으로 zinc acetate dihydrate-2-methoxy-ethanol-monoethanolamine(MEA) 용액으로부터 p-type Si(100) 웨이퍼와 ITO glass, quartz glass 기판 위에 ZnO 박막을 조성하였으며 박막은 2800 rpm에서 25초 동안 spin-coating하고 250°C의 hot plate에서 10분 동안 중간 열처리한 후 이를 반복하여 형성시켰고 결정화를 위한 열처리는 400°~800°C 공기 분위기에서 1시간 동안 시행하였다. 성장된 ZnO 박막의 방향 정렬 등 구조적 특성과 c-축으로 정렬된 박막에 대한 광학적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 제조된 ZnO 박막들은 600°C 공기 분위기에서 최종 열처리하면 (002)면을 따라 c-축 방향으로 정렬된 다결정이 된다.

2) quartz glass를 기판으로 하는 c-축으로 정렬된 ZnO 박막의 UV-vis 투과 스펙트럼은 380 nm 파장에서 예리한 흡수단을 가지며 가시광선 영역에서의 투과율은 80~90%로 투명하였다. ITO glass 기판 위의 ZnO 박막에 대한 UV-vis 투과 스펙트럼에도 380 nm 파장의 예리한 흡수단이 있으며 가시광선 영역에서는 열처리온도에 따라 50~90%의 진동하는 투과율을 보였다. 또 이들 스펙트럼에는 흡수단보다 짧은 파장 영역에서 엑시톤들에 의한 흡수 피크가 있다.

3) 저온(8 K) PL 스펙트럼의 368.5, 372.9 nm PL 밴드는 속박된 엑시톤에 의한 것이며 372.9 nm 보다 긴 파장 영역에서 71.6 meV 정도의 간격을 갖는 포논 복제를 관찰할 수 있었고 450, 660 nm 부근의 PL 밴드는 박막 내의 산소 부족이나 산소 과다에 의한 것이다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko and S. Sakka, J.

- Ceram. Soc. of Jpn. 104(4) (1996) 296.
 [2] T. Okamura, Y. Seki, S. Nagakari and H. Okusi, Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1. 31 (1992) 3218.
 [3] T. Tsuchiya, T. Emoto and T. Sei, J. Non-Cryst. Solids 178 (1994) 327.
 [4] W. Tang and D.C. Cameron, Thin Solid Films 238 (1994) 83.
 [5] Y. Ohya, H. Saiki and Y. Takahashi, J. Mater. Sci 29 (1994) 4099.
 [6] Y. Takahashi, M. Kanamori, A. Kondoh, H. Minoura and Y. Ohya, Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1, 33 (1994) 6611.
 [7] M. Ohyama, H. Kozuka and T. Yoko, J. Amer. Ceram. Socie. 81(6) (1998) 1622.
 [8] M. Ohyama, H. Kozuka and T. Yoko, Thin Solid Films 306 (1997) 78.
 [9] JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v. 1.30, 05-0664.
 [10] P. Caillaud, A. Smith and J.P. Baumard, J. Eur. Ceram. Soc. 6 (1990) 313.
 [11] S. Major, A. Banerjee and K.L. Chopra, Thin Solid Films 108 (1983) 333.
 [12] J.F. Muth, R.M. Kolbas, A.K. Sharma, S. Oktyabrsky and J. Narayan, J. Appl. Phys. 85(11) (1999) 7884.
 [13] M.N. Kamalasanan and S. Chandra, Thin Solid Films 288 (1996) 112.
 [14] R. Castanedo-Perez, O. Jimenez-Sandoval, S. Jimenez-Sandoval, J. Marquez-Marin, A. Mendoza-Galvan and G. Torres-Delgado, J. Vac. Sci. Technol. A. 17(4) (1999) 1811.
 [15] C. Yeh, T. Chen and C. Fan, J. Appl. Phys. 83 (1998) 1107.
 [16] S.H. Bae, S.Y. Lee, B.J. Jin and S. Im, Appl. Sur. Scie. 154-5 (2000) 458.
 [17] B.J. Jin, S. Im and S.Y. Lee, Thin Solid Films 366 (2000) 107.
 [18] S.A. Studenikin, N. Gelogo and M. Cocivera, J. Appl. Phys. 84(4) (1998) 2287.
 [19] S.A. Studenikin, M. Cocivera, W. Kellner and H. Pascher, J. Luminescence 91 (2000) 223.
 [20] R.B. Lauer, J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 249.
 [21] E. Tomzig and R. Helbig, J. Lumin. 14 (1976) 403.
 [22] C.F. Klingshirn, Semiconductor Optics, Springer, Berlin (1995).