

펄스 레이저 증착법에 의한 ZnO:Li 박막 성장과 열처리 효과

홍 광 준[†]
조선대학교 물리학과

Effect of Thermal Annealing and Growth of ZnO: Li Thin Film by Pulsed Laser Deposition

Kwangjoon Hong[†]

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(2005년 3월 10일 받음, 2005년 5월 2일 최종수정본 받음)

Abstract ZnO:Li epilayers were synthesized on sapphire substrates by the pulsed laser deposition (PLD) after the surface of the ZnO:Li sintered pellet was irradiated by the ArF (193 nm) excimer laser. The growth temperature was fixed at 400°C. The crystalline structure of epilayers was investigated by the photoluminescence (PL) and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of epilayers measured by van der Pauw-Hall method are $2.69 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $52.137 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of epilayers obtained from the absorption spectra is well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 3.5128 \text{ eV} - (9.51 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 280 \text{ K})$. After the as-grown ZnO:Li epilayer was annealed in Zn atmospheres, oxygen and vacuum the origin of point defects of ZnO:Li has been investigated by PL at 10 K. The peaks of native defects of V_{Zn} , V_{O} , Zn_{int} , and O_{int} showed on PL spectrum are classified as a donors or acceptors type. We confirm that ZnO:Li/Al₂O₃ in vacuum do not form the native defects because ZnO:Li epilayers in vacuum exist in the form of stable bonds.

Keywords ZnO:Li epilayers, pulsed laser deposition, annealing, Hall effect point defect, photoluminescence.

1. 서 론

ZnO:Li는 II-VI족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 3.37 eV인 직접 천이형 반도체로서 LED (light emitting diodes),^{1,2)} LD (laser diode),³⁾ 음향변조기,⁴⁾ 광도파관,⁵⁾ 표면 탄성파 필터⁶⁾ 등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 ZnO에 As, N, Li 등을 도핑하면 p형 ZnO를 성장하여 할 수 있어 ZnO계 청색 LED를 개발 할 수 있다. 그러나 ZnO계 발광소자 구현에 가장 핵심적인 문제로 제시되고 있는 것은 p형 전도 거동을 보이는 박막제조가 용이하지 않다는 것이다. 따라서 양질의 ZnO:Li 결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성 연구가 활발하게 진행되고 있다. ZnO:Li 결정의 성장 방법은 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition: PLD),⁷⁾ 고주파 스파터링(rf-sputtering),⁸⁾ 스프레이(spray),⁹⁾ 열 화학 증기 증착(thermal chemical vapor deposition),¹⁰⁾ 분자 살 켄쌓기(molecular-beam epitaxy: MBE)¹¹⁾ 등이 있다. 이 방법들 가운데 펄스 레이저 증착법은 녹는 온도(melting point)가 높은 반도체 및 산화물 증착 타겟

(target)에 펄스 레이저빔(pulsed laser beam)을 조사하여 타겟 물질의 온도를 급격히 높이고 기화 시켜서 박막(thin film)을 형성 시키는 방법이다. 열역학적으로 평형상태에 가까운 조건에서 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 타겟의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다. 펄스 레이저 증착법, 고주파 스파터링, 스프레이, 화학 증기 운송(chemical vapor transport method)법으로 성장시킨 ZnO:Li박막의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 펄스 레이저 증착법으로 성장시킨 ZnO:Li 박막의 광발광을 이용한 ZnO:Li 결정 내의 점결함(point defect) 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 Al₂O₃ 기판 위에 ZnO:Li 박막을 성장시켰으며, 결정성은 광발광(Photoluminescence; PL)의 엑시톤 방출(exciton emission) 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve: DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 성장된 ZnO:Li 박막을 Zn 증기 분위기, 산소 및 진공 분위기에서 각각 열처리한 후 광발광 스펙트럼을 측정하고, 이러한 열처리 효과가 중성 주개에 구속된 엑시톤(D₀, X)과 중성 반개에 구속된 엑시톤(A₀, X)에 의한 복사 발광 봉우리 I₂(D₀, X)와 I₁(A₀, X) 및 SA (self-

[†]E-Mail : kjhong@mail.chosun.ac.kr

activated)방출(emission)에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된 ZnO:Li 박막과 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 점 결함(point defect)들에 관한 연구 결과들로부터 ZnO:Li 박막 내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다.

2. 실험 방법

2.1. ZnO:Li 박막 성장

Fig. 1과 같은 PLD를 이용하여 ZnO:Li 박막을 성장하였다. PLD 공정을 위한 타겟(직경 12 mm, 두께 3 mm)으로 ZnO:Li 소결체를 사용하였다. 타겟은 ZnO에 Li를 0, 1, 2, 3 wt% 첨가한 ZnO:Li 미세 결정을 2 t/cm^2 의 압력하에서 성형한 후 1150°C , 20 시간동안 소결하여 제작하였다. PLD 공정에는 ArF 엑시머 레이저(Lambda Physik LPX110i, $\lambda=193\text{ nm}$)를 사용하였고, 레이저의 반복 주기는 10 Hz로 고정하였다. PLD 공정중에 ZnO:Li 타겟은 40 rpm으로 회전시켰고, 레이저에 의해 sputtered 된 ZnO:Li 결정을 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 기판의 온도를 410°C 로 고정하여 성장하였다. 바탕 기체(background gas)로서 Ar 기체를 사용하였고, 이때 레이저 에너지를 각각 100 mJ/pulse 및 200 mJ/pulse로 하여 100, 50, 10 및 1 Pa의 Ar 기체 압력하에서 20,000 pulse로 고정하여 성장하였다.

2.2. 결정구조

최적 성장 조건으로 성장된 ZnO:Li(1 wt%) 박막을 X-선 diffractometer를 이용하여 분말법(powder method)으로 결정구조를 측정하였다. 이 때 X-선은 파장 1.542 \AA 인 Cu-K α 를 사용하였다.

2.3. 홀 효과(Hall effect)

시편의 전기적 특성을 조사하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2 kG의 전

자석을 놓고 셀의 온도를 293 K에서 30 K까지 변화시키면서 van der Pauw 방법으로 홀 효과를 측정하였다.

2.4. 광발광(Photoluminescence) 측정

최적 성장 조건으로 막 성장된(as-grown) ZnO:Li(1 wt%) 박막과 불순물 분위기에서 열처리된 ZnO:Li(1 wt%) 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Cd 레이저 (Nippon, 325 nm, 40 mW)를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping 하고 단색화 장치(monochromator)로 분광하였고 분광된 빛을 PM tube(RCA, C3-1034)로 받아 Lock-in-amplifier로 증폭하여 X-Y recorder로 기록하였다. 이때 cryogenic helium refrigerator(AP, CSA-202B)로 cryostat (AP, DE-2025)의 온도를 상온에서 저온으로 내리면서 측정하였다.

2.5. ZnO:Li 박막의 열처리 조건

최적 성장 조건으로 성장된 ZnO:Li(1 wt%) 박막을 Zn 증기 분위기, 산소 및 진공 분위기에서 각각 열처리하였다. 시료(sample)들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 광발광 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Zn 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Zn 0.0015 g을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 $\sim 10^{-6}$ torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 앰플(ampoule)의 Zn 증기압이 10^{-6} torr가 되도록 450°C 에서 1시간동안 열처리하였다. 산소 분위기에서 열처리하기 위해 rapid thermal annealing(RTA)의 산소 분위기에서 시편을 900°C 에서 5분 동안 열처리 하였다. 진공 분위기에서 열처리하기 위해서 시편을 석영관에 넣어 약 10^{-6} torr 정도로 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 앰플을 500°C 에서 1시간동안 열처리하였다. 이때 ZnO:Li 셀의 열처리 조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnO:Li의 결정구조 및 조성비

3.1.1. ZnO:Li 박막의 결정구조

최적 성장 조건인 기판 온도 410°C , 100 mJ/pulse 레

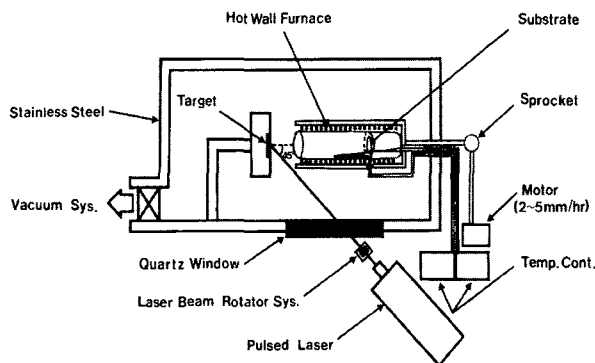


Fig. 1. Pulsed laser deposition system for Growth of ZnO:Li thin film.

Table 1. Annealing condition.

Sample	Annealing Condition
ZnO:Li(1 wt%):Zn	Zn 0.0015 g (450°C , 1 hr) Zn vapour Pressure : 10^{-6} Torr
ZnO:Li(1 wt%):oxygen	oxygen, (900°C , 5 min)
ZnO:Li(1 wt%):vacuum	vacuum (500°C , 1 hr) vacuum : 10^{-6} Torr

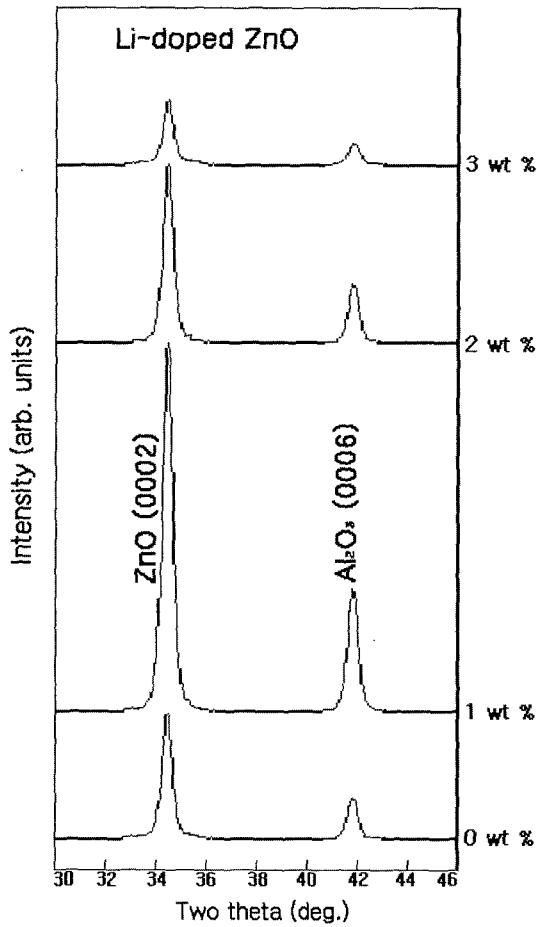


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of as-grown ZnO:Li thin films.

이제 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 ZnO에 Li를 0, 1, 2, 3 wt% 첨가하여 성장된 ZnO:Li 박막의 X-선 회절무늬는 Fig. 2에 보였다. Fig. 2의 회절무늬로부터 1 wt%일때 XRD 피크가 가장 강하게 나타났고, 또한 XRD 피크의 반폭치가 가장 작은 결과의 특성도 좋아 ZnO:Li(1 wt%)일때 불순물 혼입의 최적 조건임을 알 수 있었습니다. Fig. 2의 ZnO:Li(1 wt%)의 XRD 무늬는 ZnO (0002)와 Al₂O₃ (0006)의 회절 피크들이다. 2θ가 34.477°에서 ZnO (0002)피크의 세기가 강하게 나타났는데, 이것은 ZnO 박막이 박막과 기판의 격자 상수차이에 의해 생긴, 압축 스트레스(compressive stress)에 의해서 육방정계 c-축으로 결정화된 것을 의미한다. 그리고 ZnO (0002)피크의 반폭치는 0.201°이다. 이 값은 Ryu¹²⁾의 PLD로부터 성장된 ZnO (0002)피크의 반폭치 0.35°보다는 작았으나, Wang¹³⁾의 MBE법으로 성장된 ZnO (0002) 피크의 반폭치 0.197°와는 거의 일치하는 값이다.

Fig. 3은 성장된 ZnO:Li(0, 1, 2, 3 wt%) 박막 표면사진이며 ZnO:Li(1 wt%)일때 결정의 크기가 가장 고르게 잘 성장되었음을 알 수 있었다.

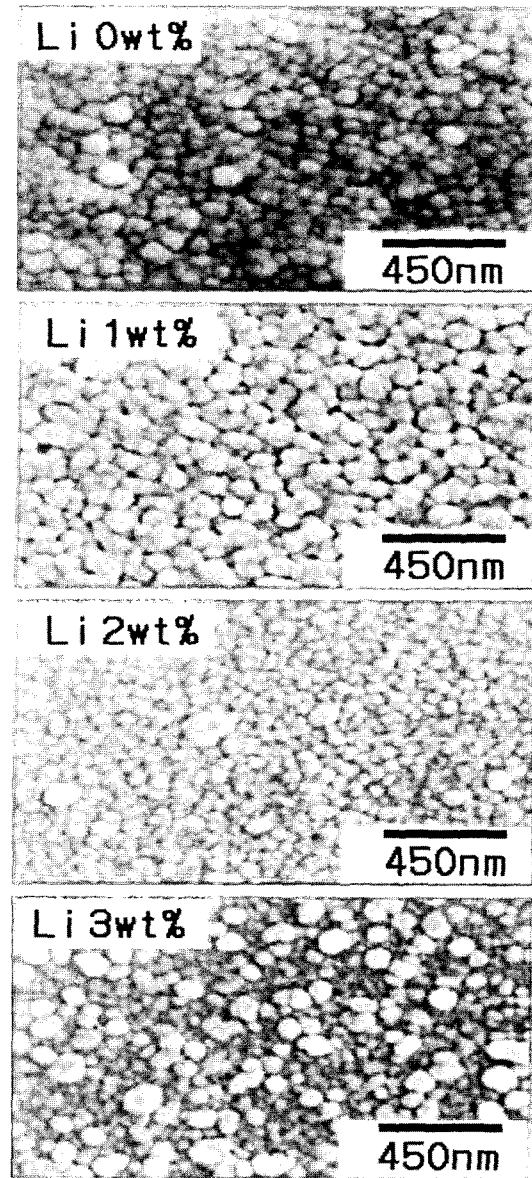


Fig. 3. Surface morphology of as-grown ZnO:Li thin films.

3.1.2. 펄스 레이저 증착(PLD)법에 의한 ZnO:Li 박막의 성장 조건

PLD법에 의한 ZnO:Li(1 wt%) 박막 성장은 Al₂O₃ 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 화학 부식하고, 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도를 390~430°C로 변화 시키면서 성장하였다. Fig. 4는 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도를 410°C로 하여 성장한 ZnO:Li(1 wt%) 박막의 광발광 스펙트럼으로 10 K 일 때 372.9 nm(3.3248 eV)에서 엑시톤 방출 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 엑시톤에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 또한 Fig. 5는 100

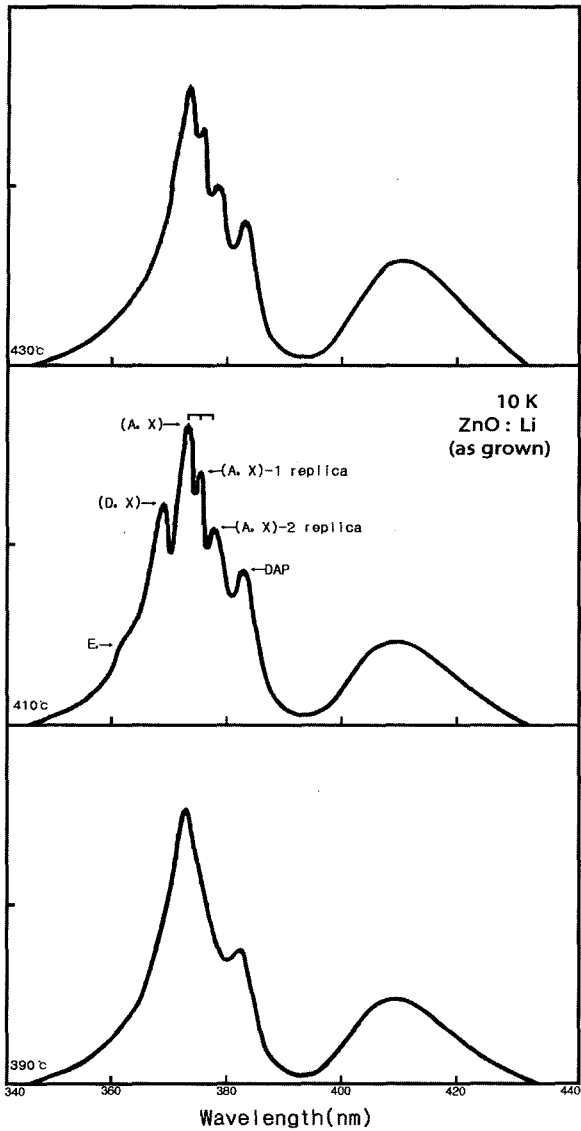


Fig. 4. PL spectrum of ZnO:Li thin films at 10 K.

mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도에 따라 성장한 ZnO:Li(1 wt%) 박막의 표면 사진이며 기판의 온도가 410°C일때 결정의 크기가 가장 고르게 잘 성장되었음을 알 수 있었다. 이러한 측정 결과로부터 ZnO:Li(1 wt%) 박막의 최적 성장조건은 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도 410°C임을 알 수 있었다. 또한, 기판의 온도를 410°C로 하여 성장한 ZnO:Li(1 wt%) 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정한 결과, 3.2 μ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.2. ZnO:Li 박막의 홀 효과(Hall effect)

최적 성장 조건으로 성장된 ZnO:Li(1 wt%) 박막을 van der Pauw 방법으로 홀 효과를 293 K에서 30 K까지 온

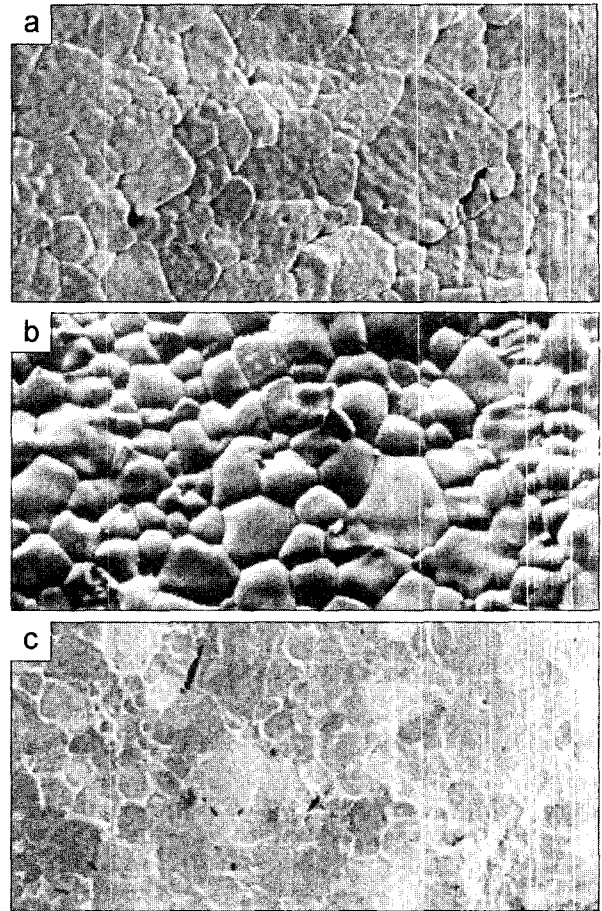


Fig. 5. Surface morphology according to substrate temperature for as-grown ZnO:Li thin film (a: 390°C, b: 410°C, c: 430°C).

도 변화를 주면서 측정한 값들의 이동도 μ 값은 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보느바와 같이 이동도(mobility)가 상온에서는 52.137 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 였으며 Fujita¹⁴⁾의 결과와 같이 60 K에서 293 K까지는 극성 광학 포논 산란(polar optical phonon scattering), 30 K에서 60 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Fig. 7은 온도에 따른 운반자 농도(carrier density)를 나타내고 있으며 이 때에 활성화 에너지 E_a 는 $n \propto \exp(-E_a/KT)$ 로부터 $\ln n$ 과 온도 $1/T$ 에 따른 기울기에서 구한 결과 19.1 meV였다. 또한 홀 효과 측정값으로부터 홀 계수들이 양의 값이어서 ZnO:Li(1 wt%) 박막은 p형 반도체임을 알 수 있었다.

3.3. ZnO:Li 박막의 광흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

3.3.1. ZnO:Li 박막의 광흡수 스펙트럼

최적 성장 조건으로 성장된 ZnO:Li(1 wt%) 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 8에 보였다. 광흡수 스

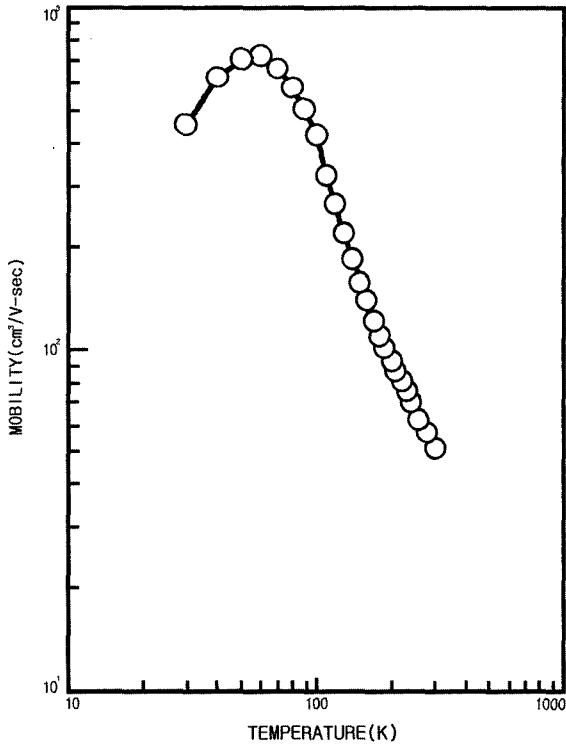


Fig. 6. Temperature dependence of mobility for ZnO:Li thin films.

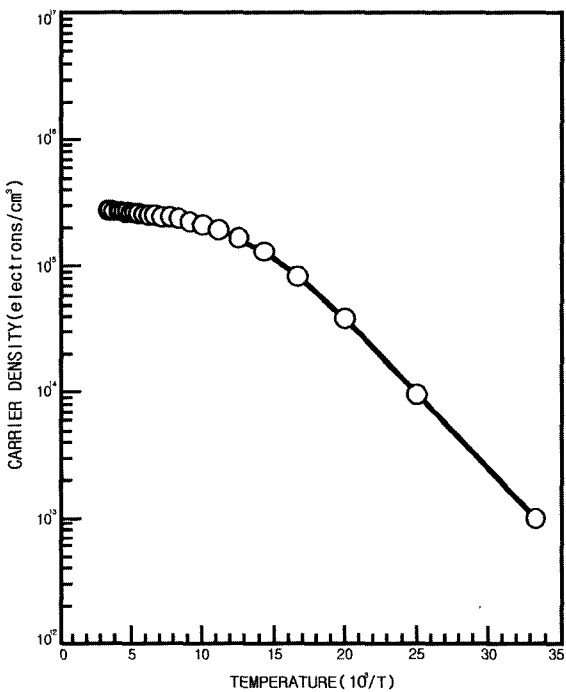


Fig. 7. Temperature dependence of carrier density for ZnO:Li thin films.

펙트럼으로부터 조사광의 에너지(hν)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고의 관계로부터 에너지 갭을 구하

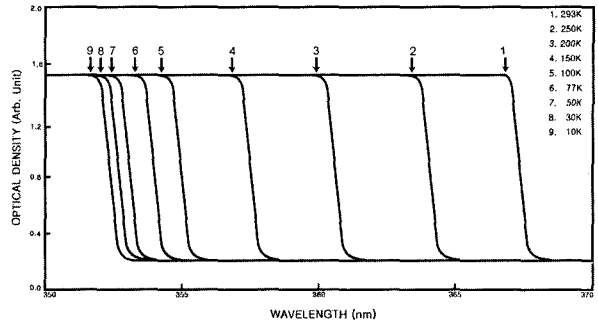


Fig. 8. Optical absorption spectra according to temperature variation of ZnO:Li thin films.

Table 2. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of ZnO:Li thin films.

Temperature (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)
293	367.8	3.3703
250	364.5	3.4007
200	361.1	3.4336
150	358.0	3.4630
100	355.5	3.4878
77	354.5	3.4970
50	353.6	3.5056
30	353.2	3.5100
10	352.9	3.5125

여 Table 2에 모았다.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

위 식은 측정된 결과를 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 3.5128 eV이고 α 는 9.51×10^{-4} eV/K, β 는 280 K였다.

3.3.2. 막 성장된(as-grown) ZnO:Li 박막의 광발광 스펙트럼

Fig. 10은 최적 성장 조건으로 막 성장된(as-grown) ZnO:Li(1 wt%) 박막의 10 K에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. Fig. 11에서 단파장대 지역의 361.8 nm (3.4268 eV)의 봉우리는 자유 엑시톤 방출 스펙트럼(free exciton emission spectrum)이다. 자유 엑시톤(free exciton)은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠 간격 이상의 에너지를 갖는 광자로 여기되면 전도대로 여기되고 가전자대에는 양으로 대전된 정공(hole)이 남게 된다. 이때 정공의 영향으로부터 충분히 벗어나지 못하게 여기된 전자(electron)는 정공(hole)과 엑시톤을 형성하고 이들이 재결합할 때 스펙트럼의 빛을 방출한다. 이와 같이 자유전자와 자유정공의 쌍(pair)으로 구성된 엑시톤은 쿨롱(coulomb) 인력이 작

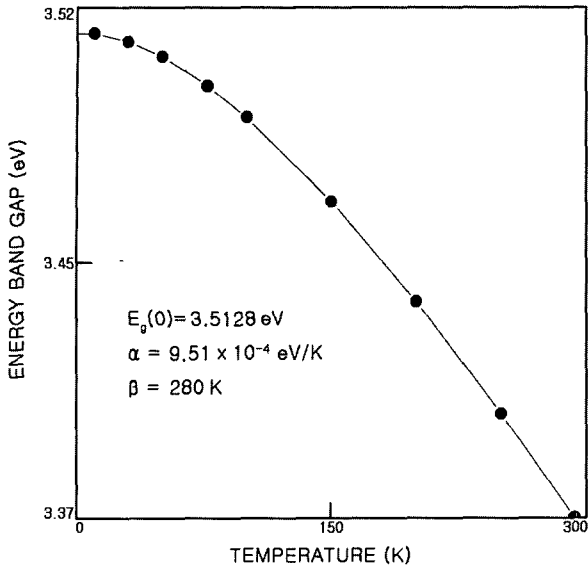


Fig. 9. Temperature dependence of energy gap in ZnO:Li thin film. (The solid line represents the Varshni equation.)

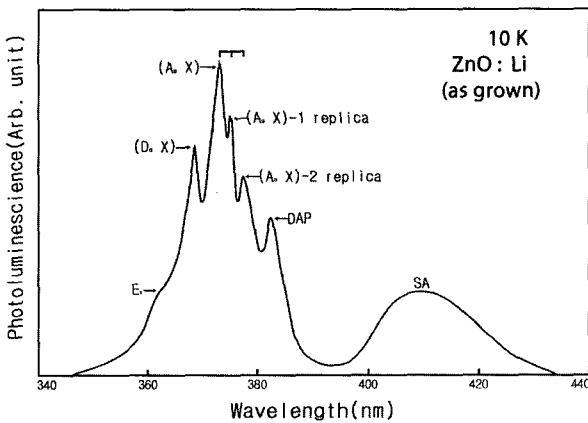


Fig. 10. Photoluminescence spectrum of as-grown ZnO:Li thin film at 10 K.

용하게되며 각각의 쌍은 수소원자처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지 상태는 양자화 되어있다. 이것을 자유 엑시톤이라 한다. 자유 엑시톤은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 엑시톤은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \quad (2)$$

(2)식으로부터 10K일 때, 에너지 띠 간격 E_g 를 3.5125 eV로 하여 구한 결합 에너지(binding energy)는 각각 E_{ex}^{Free} 는 0.0857 eV로서 Hummer¹⁶⁾가 반사율(reflectivity)로부터 계산한 엑시톤 결합 에너지(exciton binding energy)인 0.08 eV와 거의 일치한다. ZnO:Li 시료는 자유 엑시

톤이 관측되는 것으로 보아 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. 368.6 nm(3.3636 eV)와 372.9 nm(3.3248 eV)의 봉우리는 얽매인 엑시톤(bound exciton) 방출 스펙트럼으로 여겨진다. 얽매인 엑시톤은 중성 혹은 대전된 주개(donor) 및 받개(acceptor)에 자유 엑시톤이 속박되어 그 주위궤도를 운동하는 계를 말한다. 얽매인 엑시톤 복합체(complex)가 소멸할 때 생기는 발광스펙트럼은 자유 엑시톤(free exciton)보다 장파장대에 나타난다. 얽매인 엑시톤이 방사 재결합할 때 방출되는 광자(photon)의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \quad (3)$$

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 얽매인 엑시톤 결합에너지이다. 368.6 nm(3.3636 eV)의 봉우리는 중성 주개 얽매인 엑시톤(neutral donor-bound exciton)인 V_O 에 기인하는 엑시톤 $I_2(D_0, X)$ 인 것으로 생각된다. (3)식으로부터 구한 주개 얽매인 엑시톤 결합 에너지는 0.0632 eV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $E_{BX}/E_D \cong 0.2$ 로부터 주개의 이온화 에너지 E_D 값이 0.316 eV임을 알 수 있었다. 가장 우세한 세기의 382.4 nm(3.2422 eV) 봉우리는 중성 아연 빈자리(neutral zinc vacancy) V_{Zn}^0 인 받개에 구속된 엑시톤 $I_1(A_0, X)$ 으로 보인다. I_1 의 에너지 $h\nu$ 는 3.2422 eV이므로 (3)식에 의해서, V_{Zn}^0 인 받개에 구속된 엑시톤 $I_1(A_0, X)$ 의 결합에너지는 0.1846 eV임을 알 수 있다. Haynes rule에 의하여 $E_{BX}/E_A \cong 0.1$ 로부터 구한 받개의 이온화 에너지는 1.846 eV임을 알 수 있었다. 375.1 nm(3.3053 eV)는 $I_1(A_0, X)$ -1 replica, 377.3 nm(3.3258 eV)는 $I_1(A_0, X)$ -2 replica이다. 또한 $I_1(A_0, X)$ 에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 홀 효과 측정에서 p형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치값은 7.3 meV였다. 382.3 nm(3.2430 eV) 봉우리는 주개-받개 쌍(donor-acceptor pair; DAP)의 재결합으로 인한 광발광 봉우리이다. 410.2 nm(3.0225 eV) 봉우리는 self activated (SA) 광발광 봉우리로 생각된다.

3.3.3. 열처리한 ZnO:Li 박막의 광발광 스펙트럼 ZnO:Li 최적 성장 조건으로 막 성장된 ZnO:Li(1 wt%) 박막을 450°C의 Zn 분위기에서 1시간 동안 열처리하여, 10 K에서 측정한 광발광스펙트럼을 Fig. 11에 보였다. 열처리 이전의 10 K때의 광발광 스펙트럼인 Fig. 10과 비교하면 Fig. 11에서는 I_1 봉우리와 SA 방출에 의한 것으로 보이는 폭넓은 광발광 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. Zn 빈자리 V_{Zn} 는 V_{Zn}^0, V_{Zn}^{-1} 및 V_{Zn}^{-2} 가 있고 V_{Zn}^0 를 중성 Zn 빈자리라 부른다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 중성 받개 V_{Zn}^0 에 구속된 엑시톤(A_0, X)에 의해 발광된 봉우리를 I_1 으로 표시하는데 I_1 이 나타나지 않는 것은 Zn 분위기에서 열처리로 Zn의 빈자리 V_{Zn}^0 가 Zn로 채워지고 V_{Zn}^0 가 없어서, V_{Zn}^0 에 구

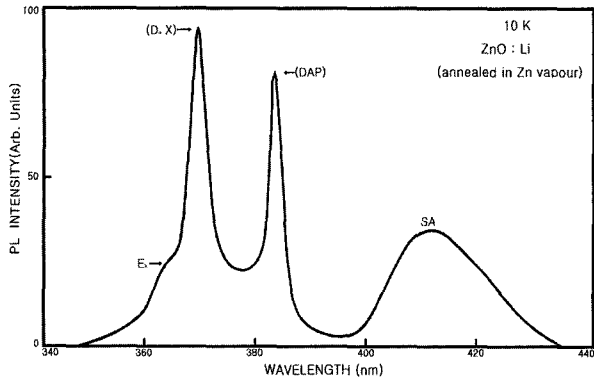


Fig. 11. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped ZnO:Li thin film annealed in Zn vapour.

속된 엑시톤(A₀, X)가 없기에 I₁이 나타나지 않는다고 고찰된다. 산소와 치환된 어떤 불순물을 I₀로 표기하고 I₀가 이온화되어, I₀⁺라고 표기하자, V_{Zn-2}와 I₀⁺의 결합인 (VZn-I₀)⁻¹의 형태의 발광 중심을 SA 중심(center)라 표시하고, 복합체 받개라고도 호칭한다. Zn 분위기에서 열처리하면 V_{Zn-2}site가 Zn로 채워지고, (VZn-I₀)⁻¹형태의 SA 중심이 없어져 복합체 받개가 생기지 아니하고 SA 방출에 의한 폭넓은 광발광 봉우리도 나타나지 않는다고 본다. Zn 분위기의 열처리로 그 이전보다 주개-받개 쌍 재결합에 의한 발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다. Zn 분위기에서 열처리하므로써 받개의 수가 증가했고, 주개의 수는 처음부터 더 많이 생겨 DAP 봉우리의 세기가 더 증가하였다고 본다. I₂ 봉우리는 거의 변화 하지 않았는데 SA 등은 없어졌다.

최적 성장 조건으로 막 성장된 ZnO:Li(1 wt%) 박막을 산소 분위기에서 900°C로 5분 동안 열처리하여 10 K에서 측정된 광발광 스펙트럼을 Fig. 12에 보였다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 I₂ 봉우리가 나타나지 않는다. 중성 산소 빈자리 V_O⁰인 주개에 구속된 엑시톤(D₀, X)에 의한 PL 발광봉우리 I₂가 없어진 것은 산소 분위기에서 열처리하여 V_O⁰에 산소 원자가 채워지고 V_O⁰가 없어져 V_O⁰에 구속될 엑시톤(D₀, X)가 없기에 I₂가 나타나지 않는다고 고찰된다. SA 방출에 의한 폭이 넓은 봉우리가 산소 분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고, 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA 중심은 산소의 빈자리 V_O와는 무관하다는 증거이다. Zn과 치환된 불순물을 I_{Zn}이라할 때, VO와의 결합인 (I_{Zn}-V_O)⁺¹인 형태의 SA 중심이 있다고 보고 복합체 주개라 하자. 산소 분위기에서 열처리하면 VO에 산소 원자가 채워지고 SA 중심이 없어져 SA 방출에 의한 폭이 넓은 봉우리가 나타나지 않아야 한다. 그러나, 산소에서 열처리하면 SA 방출 봉우리가 나타나고 있다. 따라서, (I_{Zn}-V_O)⁺¹인 형태의 SA 중심이 처음부터 없었다는 증거이다.

그리고 최적 성장 조건으로 막 성장된 ZnO:Li(1 wt%)

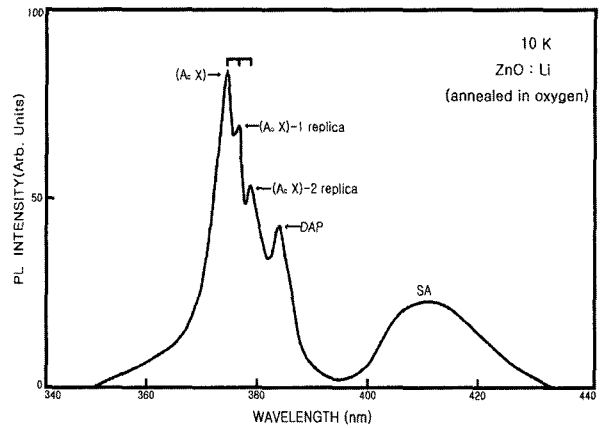


Fig. 12. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped ZnO:Li thin film annealed in oxygen.

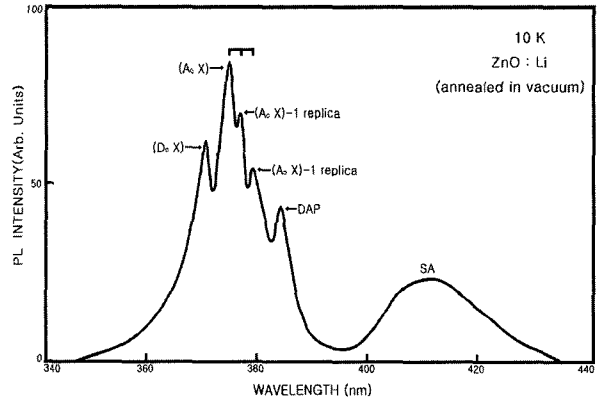


Fig. 13. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped ZnO:Li thin film annealed in vacuum.

박막을 진공에서 1시간 동안 500°C 열처리한 ZnO:Li 박막을 10 K에서 측정된 광발광 스펙트럼을 Fig. 13에 보였다. 진공에서 열처리하면 그 이전의 광발광 스펙트럼과 거의 같은 모양을 하고 있다. 진공의 영향을 거의 받지 않고 ZnO:Li 박막이 제작되었다.

4. 결 론

ZnO:Li 박막을 펄스 레이저 증착법으로 성장하였다. ZnO:Li 박막의 최적 성장 조건은 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도가 410°C일때였고, 이때 광발광 스펙트럼의 엑시톤 방출 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 상온에서 홀 효과를 측정된 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 2.69×10¹⁷ cm⁻³, 52.137 cm²/V·s인 p형 박막이었다. 막 성장된 ZnO:Li(1 wt%) 박막의 10 K일때 광발광 스펙트럼으로부터 구한 결합에너지는 0.0857 eV임을 알았다. 그리고, 중성 아연 빈자리 V_{Zn}⁰인 받개에 구속된 엑시톤(A₀, X)의 결합에너지

지는 0.1846 eV이다. 발개의 이온화 에너지 E_a 는 1.846 eV임을 알 수 있었다. Zn 분위기에서 ZnO:Li(1 wt%) 박막을 열처리하여 10 K에서 광발광 스펙트럼을 측정할 결과 I_1 봉우리와 SA 방출에 의한 것으로 보이는 폭 넓은 광발광 봉우리가 나타나지 않았다. I_1 이 나타나지 않는 것은 Zn 분위기에서의 열처리로 Zn의 빈자리 V_{Zn}^0 가 Zn로 채워지고 V_{Zn}^0 가 없어져, V_{Zn}^0 에 구속된 엑시톤(A_0 , X)가 없기에 I_1 이 나타나지 않는다고 고찰된다. 산소에서 ZnO:Li (1 wt%)박막을 열처리하고, 10 K에서 측정할 광발광 스펙트럼에는 SA 방출에 의한 광발광 봉우리는 폭넓게 그대로 있는데 I_2 봉우리가 관측되지 아니하였다. 중성 주개 V_O^0 가 산소에서 열처리로 산소 원자에 의해 채워지고 중성 주개 V_O^0 가 없어져 구속될 엑시톤(D_0 , X)가 생기지 아니하여 I_2 봉우리가 관측되지 않는다고 본다. 진공에서 ZnO:Li(1 wt%) 박막을 열처리하여 10 K에서 광발광 스펙트럼을 측정할 결과 진공에서 열처리하면 그 이전의 광발광 스펙트럼과 거의 같은 모양을 하고 있다. 이것은 진공의 영향을 거의 받지 않고 ZnO:Li 박막이 제작되었다고 본다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성 사업의 연구결과로 수행되었음.

참고 문헌

1. K. Vanheusden, C. H. Seuger, W. L. Wareen, and M. J.

- Hampden-smith, J. Lumin., **75**, 11 (1979).
2. M. H. Koch, P. Y. Timbrell, R. N. Lamb, Semicond. sci. Technol., **10**, 1523 (1995).
 3. M. Sugiura, Y. Nakashima and T. Nakasaka, Appl. Surf. Sci., **197/198**, 472 (2002).
 4. K. M. Kondo, C. T. Ikeda and T. Kasunami. Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. **29**(1), 159 (1990).
 5. M. S. Wu, A. Azuma and N. Kawabata. J. Appl. Phys., **62**(6), 2482 (1987).
 6. T. Mitsuyu, S. Ono and K. Wasa, J. Appl. Phys., **44**, 1061 (1973).
 7. Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda, Appl. Surf. Sci., **197/198**, 368 (2002)
 8. S. Takada, J. Appl. Phys., **73**, 4739 (1973).
 9. M. G. Ambia, M.N. Islam and M. O. Hakim, Solar Energy Materials and Solar Cells, **28**, 103 (1992).
 10. M. Labeau, P. Rey, J. C. Joubert and A. Delabouglise. G. **213**, 94 (1992).
 11. M. Tammenmaa and L. Niinisto, J. Crystal Growth, **216**, 326 (2000).
 13. X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, J. Crystal Growth, **226**, 123 (2001.)
 14. H. Fujita, J. Phys. Soc., **20**, 109 (1965).
 15. Y. P. Varshni, Physica., **34**, 149 (1967).
 16. K. Hummer, Phys. Stat. Sol., **56**, 249 (1973).
 17. J. L. Shay and J. H. Wernick, J. Phys. Soc., Jpn., **33**(6), 1561 (1972).
 18. D. D. Sell, S. E. Stokowski, R. Dingle and J. V. Dilorenzo, Phys. Rev. B7, **195**, 4568 (1973.)
 19. R. E. Halsted and M. Aven, Phys. Rev. Lett., **14**(64), 2034 (1965).