

PLD 법으로 증착된 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 박막의 산소 분압 변화에 따른 구조적 특성

김창희¹, 김홍승^{1,a}, 이종훈¹, 박미선², 빈민욱², 이원재², 장낙원³

¹ 한국해양대학교 나노반도체 공학과

² 동의대학교 융합부품공학과

³ 한국해양대학교 전기전자과

Effect of Oxygen Pressure on the Structure Properties of $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition

Chang-Hoi Kim¹, Hong-Seung Kim^{1,a}, Jong-Hoon Lee¹, Mi-Seon Park²,
Min-Wook Pin², Won-Jae Lee², and Nak-Won Jang³

¹ Department of Nano Semiconductor Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

² Department of Nano Technology, Dong Eui University, Busan 614-714, Korea

³ Department of Nano Semiconductor Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

(Received July 30, 2012; Revised August 12, 2012; Accepted August 17, 2012)

Abstract: In this work, we study on the effects of the oxygen pressure on the structural and crystalline of $MgZnO$ thin films. $MgZnO$ thin films were deposited on p-Si (111) substrates by using pulsed laser deposition. The X-ray diffraction analysis and energy-dispersive X-ray results revealed that as the oxygen pressure increased and Mg content in the $MgZnO$ films decreased. Also Crystal structure was changed from cubic rock salt to hexagonal wurtzite. Alpha step and atomic force microscopy results showed that the thickness of the films are about 100 nm, and it has been found that the $MgZnO$ (002) preferred orientation were deposited with increasing the oxygen pressure. Therefore, the effect of the preferred orientation, the crystallization grew in the form of the columnar; Grain size and RMS of the films were increased with increasing oxygen pressure.

Keywords: $MgZnO$, Pulsed laser deposition, Oxygen pressure

1. 서 론

최근 산화아연 (zinc oxide, ZnO) 기반의 $MgZnO$ 산화물 반도체 재료는 우수한 특성을 기반으로 다양한 소자에 응용 가능한 물질로 주목 받고 있다. 그 중, 80 % 이상의 광 투과도와 높은 전기 전도성으로 인해 TCO (transparent conducting oxide), TTFT

(transparent thin film transistor), 태양전지 등의 분야에서 각광받고 있다. 또한 넓은 밴드갭 에너지 (3.37 eV) 및 60 meV의 높은 여기자 결합 에너지를 가지고 있어, LED (light emitting diode)와 LD (laser diode) 등의 발광소자 응용분야에 있어서 큰 주목을 받고 있다 [1-4]. 그러나 ZnO 물질은 산소 공공 및 침입형 Zn 이온 결합으로 인해 전형적인 n-형 특성을 가지는 반도체 재료로써 그 기술적 한계점이

a. Corresponding author: Hongseung@hhu.ac.kr

존재한다. 따라서 고효율 발광 소자 구현 및 단파장 영역대로 접근하기 위해서는 밴드갭 엔지니어링은 필수적인 기술로 여겨지고 있다. 밴드갭 엔지니어링에 대한 연구는 UV (ultraviolet) 영역의 광소자에 응용하기 위하여 밴드갭 에너지를 증가시키는 방향으로 활발히 연구가 이루어지고 있다 [5,6]. 그 중에서도 ZnO 내에 MgO (7.8 eV)를 적절하게 고용함으로써 높은 밴드갭 에너지를 확보하는 연구가 특히 주목받고 있다. 이는 Zn^{2+} 와 Mg^{2+} 간의 이온반경이 각각 0.60 Å과 0.57 Å으로 서로 비슷하기 때문에 밴드갭 확장이 가능하다. 그러나 ZnO와 MgO는 각각 육방정계 구조 (hexagonal structure: $a=3.25$ Å, $c=5.21$ Å)와 입방정계 구조 (cubic structure: $a=4.214$ Å)로써 서로 다른 결정구조를 가지고 있기 때문에 최대 고용한계치가 33 mol.%로 알려져 있으며 이 한계치를 넘어서면 MgO 기반의 2차 상변화가 일어나는 상분리 현상이 발생하게 된다 [7,8]. 이는 ZnO와 MgO 간의 서로 다른 결정구조 상태에서 Mg의 침입에 의한 부정합이 형성되기 때문에 Mg 함유량이 증가할수록 불안정한 구조를 가진다고 보고된 바 있다 [9,10]. 따라서 Mg 함유량에 영향을 미칠 수 있는 $Mg_xZn_{1-x}O$ 의 성장 조건 및 성장 방법 등이 중요하다.

본 연구에서는 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막을 이용한 UV LED 상용화 및 고품위 에피 박막의 성장을 위해서 펄스레이저 증착법 (pulsed laser deposition, PLD)을 사용하여, 상용화된 p-Si 기판 위에 성장시켜 산소 분압에 따른 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 구조적 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 장치

$Mg_xZn_{1-x}O$ 박막을 증착하기 위해 50 at.%의 Mg이 함유된 $Mg_xZn_{1-x}O$ (99.99%) 1인치 타겟을 사용하였다. 박막을 증착하기 전, p-Si 기판은 아세톤과 메탄올 용액을 사용하여 초음파 세척을 하였으며 유기 세척이 끝난 후 BOE (buffer oxide etching) 용액을 사용하여 p-Si 기판 위의 자연 산화막을 제거하였다.

PLD의 레이저 원으로는 KrF 엑시머 펄스 레이저 (Lambda Physik COMPExpro 110, $\lambda=248$ nm, $\tau=20$ ns)를 사용하여 레이저 ablation 방법으로 제작하였다.

에너지 밀도와 레이저의 반복 주기는 2.0 mJ/cm²,

Table 1. Deposition conditions of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films prepared by PLD.

Parameter	Deposition conditions
Target	MgZnO (50 at.%)
Substrate	p-Si
Laser Energy	200 mJ/cm ²
Laser Frequency	3 Hz
Deposition time	1 hr
Temperature	500 °C
T-S distance	45 mm
Thickness	100 nm
Oxygen pressure	0 - 200 mTorr

3 Hz로 고정하였다. 챔버 내부의 초기 진공은 TMP (turbo molecular pump)를 이용하여 10^{-6} Torr의 초기 진공상태로 형성하였다. 기판과 타겟의 거리는 45 mm로 조절 하였으며 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 타겟은 화학양론적인 박막의 증착을 위해서 3 rpm의 속도로 회전시켰다. 산소분압에 따른 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 구조적 특성 변화를 조사하기 위해서 기판의 온도를 500°C, 증착 시간을 1시간으로 고정하고 진공 상태에서 부터 200 mTorr까지 산소분압을 변화시켜 주었다. 표 1에는 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 제작 조건을 나타내었다.

2.2 분석 장치

각각의 산소분압 조건에 따라 제작된 박막의 두께는 100 nm 로 동일하며 접촉식 박막 두께 측정기 (Dektak-3st)를 이용하여 측정하였다. 그리고 X-선 분광분석 (FEI company Quanta 200 FEG, EDX), X-선 회절 분석기 (PANalytical X'pert Pro MPD, XRD) 및 원자 현미경 (SII nanotechnology Nano navy L trace II, AFM)을 사용하여 박막의 구조적, 결정학적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

PLD를 사용하여 증착된 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 산소분압에 따른 조건을 나타낸 샘플명은 표 2에 표시하였다. 제작된 박막은 각각 0, 25, 75, 130, 그리고 200 mTorr의 산소분압에서 실험을 진행하였다.

그림 1은 각각의 산소 분압에 따른 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 XRD 회절 패턴 결과를 나타내고 있다. 그림 1(a)와 (b)에서는 입방정계 MgZnO (cubic-MgZnO:

C-MgZnO) (200) 피크만이 관찰되었으며 육방정계 관련된 MgZnO (hexagonal-MgZnO: h-MgZnO) 피크는 관측되지 않았다. 그림 1(c)와 (d)에서는 (a)와 (b)에서는 관측되지 않았던, h-MgZnO (002) 피크와 (004) 피크가 관측되었다. 이러한 현상은 Mg 함유량이 높은 Mg_{0.5}Zn_{0.5}O 타겟을 사용하여 박막 증착 시, 산소분압의 영향을 받아 박막의 구조가 결정되어지는 것을 알 수 있다. 75 mTorr 이상의 산소분압에서는 박막이 c-MgZnO에서 h-MgZnO로 상분리가 나타나는 것을 알 수 있으며, 이러한 두 구조의 상들이 혼재된 박막이 성장되어 h-MgZnO (002) 피크와 c-MgZnO (200) 피크가 함께 관측되었다. 200 mTorr에서는 육방정계 MgZnO (hexagonal-MgZnO: h-MgZnO) (002) 피크 및 (004) 피크가 관측되었으며 압력구조 관련된 MgZnO (cubic-MgZnO: c-MgZnO) 피크는 관측되지 않았다. MgZnO (002) 2θ 피크 값은 34.98°로 표준상태의 ZnO 2θ 피크 값 (34.45°) 보다 증가한 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 Mg이 ZnO 격자에 부분적으로 치환될 때 Mg²⁺ 이온에 비해 Zn²⁺ 이온 반경이 크기 때문에 θ값이 증가한 것으로 보고되고 있다 [11].

그림 2는 XRD 회절패턴을 통해 얻어진 2θ값을 이용하여 결정구조에 따른 MgZnO 박막의 c축 및 a축 격자상수 값을 아래의 식 (1)과 (2)를 사용하여 계산하였다.

$$h\text{-MgZnO (002)} : \lambda = 2d \sin \theta, a = c / 1.633, 2d = c; \quad (1)$$

$$c\text{-MgZnO (200)} : a = \lambda / 2 \sin \theta \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (2)$$

c-축과 a-축 격자상수 값은 각각 h-MgZnO (002) 피크 값과 c-MgZnO (200) 피크 값을 브래그 공식에 적용하여 나타내었다. (h, 그리고 k는 밀리지수를 나타내며, λ와 θ는 각각 X-선 파장 (λ= 1.5418 Å)과 브래그 각을 의미한다 [12]. 산소분압이 진공 상태에서 130 mTorr까지 증가할 때 a-축 격자상수는 4.212에서 4.255 Å으로 증가하였다. 또한 75에서 200 mTorr까지 산소분압이 증가할 때, c-축 격자상수 또한 5.124 Å에서 5.131 Å으로 증가한 것을 알 수 있다. 이 값들은 표준상태의 ZnO (5.205 Å) 및 MgO (4.235 Å)의 격자상수보다 감소한 것을 나타낸다. 또한 X. chen 및 A. Kaushal et al. 등의 연구 결과와 비교하여 보면 박막 내부의 Mg 함유량이 50 at.% 이상인 것으로 추정된다 [13,14].

Table 2. Different oxygen pressure of Mg_xZn_{1-x}O thin films sample name: (a) vacuum, (b) 25, (c), 75, (d) 130, and (e) 200 mTorr.

sample name	a	b	c	d	e
Oxygen pressure status (mTorr)	Vacuum	25	75	130	200

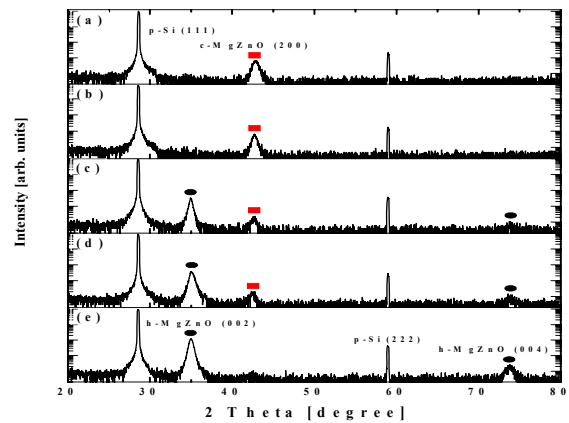


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Mg_xZn_{1-x}O films grown at different oxygen pressures. (a) vacuum, (b) 25, (c) 75, (d) 130, and (e) 200 mTorr.

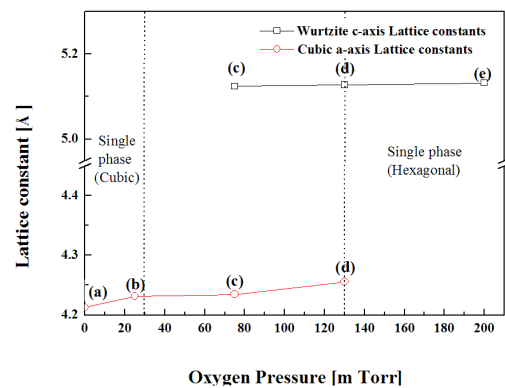


Fig. 2. Lattice constants of the Mg_xZn_{1-x}O (002) and (111) peaks grown at different oxygen pressures. (a) vacuum, (b) 25, (c) 75, (d) 130, and (e) 200 mTorr.

그림 3(A)는 200 mTorr의 산소분압에서 성장된 Mg_xZn_{1-x}O 박막의 EDX 스펙트럼 결과를 나타내고 있다. 주된 피크인 Ok, ZnL, 그리고 MgK는 각각 0.52, 1.03, 그리고 1.28 KeV에서 관측되었다. 이 같은

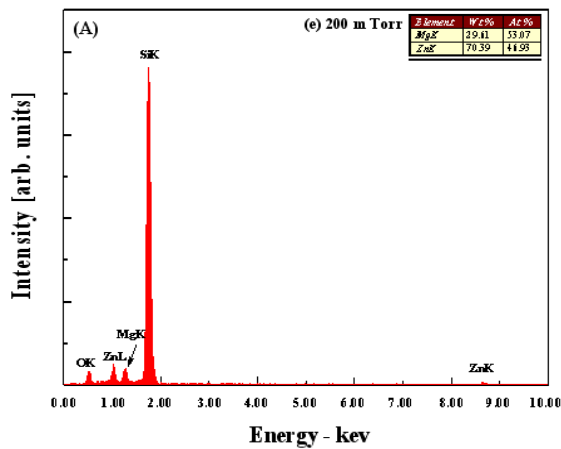


Fig. 3(A). EDX spectra of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films. (e) 200 mTorr.

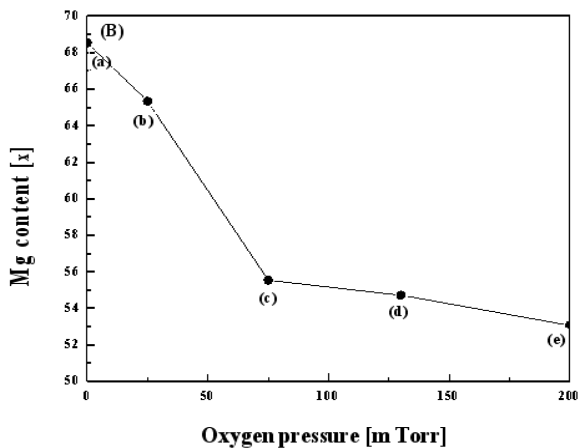


Fig. 3(B). EDX analysis of oxygen pressures dependences of Mg content in the $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films. (a) vacuum, (b) 25, (c) 75, (d) 130, and (e) 200 mTorr.

결과는 ZnO 박막 내부에 Mg이 함유된 것을 정확히 나타내고 있다. 또한 작은 피크인 ZnK는 8.64 KeV에서, 그리고 Si 기관과 관련된 SiK는 1.75 KeV에서 각각 관찰되었다.

그림 3(B)는 EDX 측정 결과에 따른 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막 내부의 Mg 함유량을 나타내고 있다. 산소 분압이 진공상태에서 200 mTorr까지 증가할수록 Mg 함유량은 68.52에서 53.07 at.%까지 감소한 것을 알 수 있다. 이는 박막 증착 시 산소분압이 충분하지 않을 경우 Mg-O 결합이 Zn-O 결합에 비해 많이 발생한다

Table 3. Different oxygen pressures of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films sample name: (a) 0, (b) 25, (c), 75, (d) 130, and (e) 200 mTorr.

sample name	a	b	c	d	e
Mg content [at.%]	68.52	65.33	55.54	54.72	53.07

Table 4. Dependences of oxygen pressures of RMS and Grain mean diameter of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films (a) 0, (b) 25, (c), 75, (d) 130, and (e) 200 mTorr.

Oxygen pressure (mTorr)	0	25	75	130	200
RMS (nm)	2.135	3.713	4.124	5.351	5.928
Mean Diameter (nm)	51.51	47.73	67.98	148.6	115.4

는 것을 의미한다. 이 같은 현상의 원인은 파울리의 배타 원리에 따라 Mg 원자가 Zn 원자에 비해 전자를 잃기 더 쉬우며 (Mg: 1.31, Zn: 1.65) 활동도가 더 크기 때문이다 [14]. 이처럼 산소분압이 낮을 경우 Mg-O 결합 발생 빈도수가 Zn-O 결합보다 높아 박막내의 Mg 함유량은 증가하게 된다. 반대로 산소분압이 충분할 경우는 Mg-O 결합 외에도 Zn와 O원자간의 결합 빈도수도 많아지게 되므로 박막 내의 Mg 함유량은 줄어들게 된다 [15].

이 같은 결과는 그림 1의 XRD 회절 패턴과 비교해보았을 때 산소분압이 증가할수록 Mg 함유량은 감소하며, 이로 인해 격자 상수 값은 증가한 것과 일치한다. 또한 육방정계 구조의 ZnO는 배위수가 12일 때, 입방정계 구조의 MgO는 배위수가 6일 때 가장 안정하다고 알려져 있다. 이 부분을 고려하면 박막 증착 시 산소가 충분히 공급되어 이를 만족시킬 수 있는 경우에는 입방정 구조 보다는 육방정계 구조가 되는 것이 더 안정적이고 유리한 것을 유추할 수 있다.

또한 본 실험에서 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막을 낮은 산소 분압에서 성장시켰을 경우에는 c-MgZnO 구조 또는 상 분리 현상이 나타나고, 200 mTorr의 충분한 산소 분압에서 성장시켰을 경우에는 h-MgZnO 단일 구조상만이 관찰된 것을 확인할 수 있다.

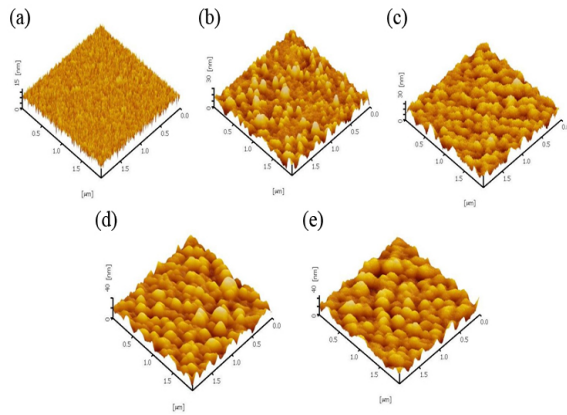


Fig. 4. AFM images of $Mg_xZn_{1-x}O$ films deposited at different oxygen pressures. (a) 0, (b) 25, (c) 75, (d) 130, and (e) 200 mTorr.

그림 4는 산소분압 증가에 따른 $MgZnO$ 박막의 표면 형상 및 거칠기의 변화를 AFM (atomic force microscopy) 이미지를 통해 나타내었으며, 정확한 표면 거칠기 및 평균 결정립 크기를 표 3에 나타내었다. 산소분압이 진공 상태에서 200 mTorr로 증가함에 따라 결정립 크기는 51.51 nm에서 115.4 nm까지 증가하고 RMS (root mean square) roughness (박막의 표면 거칠기) 값은 2.135 nm에서 5.928 nm까지 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 박막의 입자크기가 커지므로 RMS값도 함께 증가한 것으로 여겨진다 [16].

또한 박막의 형상을 살펴보면, 산소분압이 증가할수록 점차 주상 구조로 성장하는 것을 알 수 있다. 이 같은 원인은 앞서 설명한 XRD 회절 패턴 및 EDX 분석 결과와 일치한다. 산소분압이 증가할수록 c- $MgZnO$ 에서 h- $MgZnO$ 로 성장함에 따라 박막이 c-축 우선 배향 성장되어 결정립들이 주상 구조로 성장된 것으로 보여진다.

4. 결론

본 연구에서는 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 의 단일상 h- $MgZnO$ 박막 성장 연구를 위하여 산소분압의 변화에 따른 구조적, 결정학적 특성의 변화를 알아보기 위해 펄스레이저 증착법을 사용하였다. 산소분압은 각각 진공 (상대), 25, 75, 130, 그리고 200 mTorr에서 박막을 성장

시킨 다음 박막의 구조적, 결정학적 특성 및 표면 형상을 분석하였다. XRD 회절패턴 및 EDS 분석을 통해 산소분압이 증가할수록 c- $MgZnO$ 구조에서 h- $MgZnO$ 구조로 상변이 현상이 나타나며 Mg 함유량이 68.52에서 53.07 at.%로 감소하는 것이 관찰되었다. 이 같은 결과는 박막 증착 시 충분한 양의 산소가 공급된 상태에서는 높은 Mg 함유량의 $MgZnO$ 의 박막 일지라도 육방정계 구조를 유지하는 것이 더 안정적이고 유리한 것을 나타낸다. 또한 산소분압이 증가할수록 결정립 크기 및 표면 거칠기가 함께 증가하며 주상 구조의 박막이 성장하는 것이 관찰 되었다. 주상 구조의 발생은 c- $MgZnO$ 구조에서 h- $MgZnO$ 구조로 상변이 현상이 나타나는 결과와 일치한다. 따라서 본 연구에서는 산소분압의 조절을 통해 기존에 보고된 결과보다 높은 고용량을 가진 상분리가 존재하지 않는 단일상의 h- $MgZnO$ 를 제작하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 및 정보통신산업진흥원의 대학 IT 연구센터 육성지원 사업의 연구 결과 (NIPA-2012-H0301-12-2009) 및 산업기술진흥원의 전략 기술 인력 양성 사업으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] D. C. Reynolds, D. C. Look, and B. Jogai, *Solid State Commun.*, **99**, 873 (1996).
- [2] W. W. Wensa, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino, and M. Konagai, *J. Appl. Phys.*, **70**, 7119 (1991).
- [3] H. S. Kang, J. W. Kim, and S. Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, **95**, 1246 (2004).
- [4] D. C. Look, *Mater. Sci. Eng.*, **B80**, 383 (2001).
- [5] H. Tanaka, S. Fujita, and S. Fujita, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 192911 (2005).
- [6] T. Takagi, H. Tanaka, S. Fujita, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L401 (2003).
- [7] Y. Chen, H. J. Ko, S. K. Hong, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 559 (2000).
- [8] A. Ohotomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2466 (1998).
- [9] A. Kaushal and D. Kaur, *Sol. Energ. Mat.*

- Sol.*, **C93**, 193 (2009).
- [10] S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schafer, Y. G. Sadofyev, and F. Henneberger, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 091903 (2005).
- [11] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect.*, **A32**, 751 (1976)
- [12] C. X. Wu, Y. M. Lu, D. Z. Shen, and X. W. Fan, *Chinese Sci Bull.*, **55**, 90 (2010).
- [13] X. Chen and J. Kang, *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 025008 (2008).
- [14] A. Kaushal and D. Kaur, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **93**, 193 (2009).
- [15] S. C. Su, Y. M. Lu, Z. Z. Zhang, B. H. Li, D. Z. Shen, B. Yao, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, and X. W. Fan, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 4886 (2008).
- [16] B. Z. Dong, G. J. Fang, J. F. Wang, W. J. Guan, and X. Z. Zhao, *J. Appl. Phys.*, **101**, 033713 (2007).