

## 증착 온도와 후열처리에 따른 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 특성 연구

김재원, 강홍성, 김종훈, 이상렬

연세대학교

### Variation of the properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ films depending on deposition temperature and post annealing treatment.

Jae Won Kim, Hong Seong Kang, Jong Hoon Kim and Sang Yeol Lee\*

Yonsei University

#### Abstract

$Mg_xZn_{1-x}O$  thin films on (001) sapphire substrates have been deposited by pulsed laser deposition (PLD). The substrate temperature has been varied from 200°C to 600°C in order to control Mg content in  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin film.  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin films deposited at 200, 400 and 600°C were annealed at temperatures of 800°C. The ratio of Mg was measured by Rutherford backscattering spectrometry. The optical properties of  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin films were characterized by photoluminescence. The ratio of Mg was varied depending on the deposition temperatures which resulted in the change of energy bandgap.

**Key Words** : ZnO,  $Mg_xZn_{1-x}O$ , PLD

#### 1. 서 론

ZnO는 상온에서 3.37 eV의 에너지 밴드갭을 갖는 직접형 반도체로서 육방정계 울자이트(Wurtzite) 결정구조를 갖는다. ZnO는 큰 밴드갭 에너지와 60meV의 큰 엑시톤 바인딩 에너지 등의 장점 때문에 최근 레이저 다이오드(LED)나 발광다이오드(LED)로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행중이다 [1].

ZnO의 발광소자 응용에 있어서 발광효율을 높이기 위한 양자 우물 구조의 제조는 필수적이다.  $Mg_xZn_{1-x}O$ 는 ZnO의 밴드갭을 확장시켜 양자 우물 구조에서 barrier layer로서 연구되고 있다. MgO의 에너지 밴드갭은 7.9 eV 이며  $a=4.24\text{\AA}$ 인 입방정 구조를 가진다.  $Mg^{2+}$ 는 그 이온 반경이 0.57Å로서  $Zn^{2+}$ 의 이온 반경인 0.6Å과 유사하여 ZnO에 합금시 ZnO의 격자상수 및 구조적 특성을 크게 변화시키지 않을 수 있다. ZnO-MgO의 phase diagram에 의하면 ZnO 내의 MgO의 열역학적 용해도는 4

mol%로 알려져 있다. 하지만 실제의 박막 증착시 metastable phase에서는 33-49 mol% 까지 ZnO의 육방정계 구조를 유지하면서 MgO의 phase가 관찰되지 않는 것으로 보고되고 있으며 그 이상의 함량에서는 MgO의 phase가 분리되어 혼합된 phase가 관찰된다[2,3].

본 연구에서는 PLD법으로 기판 온도를 변화시켜  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 Mg의 함량을 조절하였으며 이를 통한 박막의 밴드갭 변화를 관찰하였고 후열처리를 통한 박막의 특성변화를 연구하였다.

#### 2. 실험

Pulsed laser deposition 법으로 (001) 사파이어 기판 위에  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막을 증착하였다. Q-switched Nd:YAG 레이저의 355nm 파장의 빔을 타겟에 45°로 입사하여 증착하였다. 타겟은 Mg이 함유된 MgZnO를 사용하였으며 증착시 레이저의 에너지 밀도와 반복률은 각각  $2.5\text{ J/cm}^2$ , 5Hz

었다. 챔버내의 초기 진공은 터보 분자 펌프를 이용하여  $10^{-6}$  Torr까지 내렸으며 순도 99.99%의 산소 가스를 이용하여 350 mTorr의 산소분압 하에서 증착하였다.

$Mg_xZn_{1-x}O$  박막은 같은 MgZnO 타겟을 사용하여 기판 온도를 200°C에서 600°C까지 100°C 간격으로 변화시켜가며 증착되었다. 200, 400, 600°C의 기판 온도에서 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막에 대해서 800°C의 온도에서 1시간동안 진공에서 후열처리를 실시하였다.

기판 온도에 따른  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 Mg 함량을 알아보기 위해 Rutherford Backscattering Spectrometry(RBS)를 측정하였다. 구조적 특성을 알아보기 위해  $\lambda = 1.5418 \times 10^{-10}$  m인 Ni-filtered Cu K $\alpha$ 를 사용한 X-ray diffraction (XRD) 측정을 실시하였다. 광학적 특성은 325nm의 파장과 20mW의 파워를 가지는 HeCd laser를 이용하여 Photoluminescence(PL) 측정을 통해 연구하였다.  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 캐리어 농도 및 저항률 등의 전기적 특성을 측정하기 위해서 Hall 측정을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 RBS 측정에 의해서 알아낸 Mg/Zn의 비율을 나타낸 것이다. 기판온도가 증가함에 따라 Mg/Zn의 비율이 증가하였으며 이를 통해 Mg의 함량이 증가한 것을 알 수 있다. 같은 온도에서 Mg의 증기압은 Zn의 증기압보다 작다. 따라서 Zn의 휘발이 Mg보다 우세하게 되며 이는 높은 온도에서 더 잘 일어나게 된다.

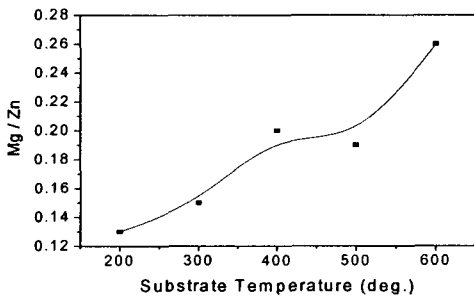


그림 1. 기판온도에 따른  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 Mg/Zn 비율.

그림 2는 200-600°C의 기판온도에서 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 PL 측정 결과이다. 본 연구실의 선행 연구에서 (001) 사파이어 기판 위에 증착된 pure ZnO 박막의 경우, PL의 UV 피크의 위치는 3.26 eV(380 nm)였다[1]. 기판 온도가 증가함에 따라  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 UV 피크의 위치는 밴드갭의 확장을 의미하는 blue-shift를 보였다.  $Mg_xZn_{1-x}O$ 의 광학적 밴드갭은 기판 온도가 증가함에 따라서 3.351 eV (370 nm)에서 3.483 eV (356 nm)로 확장되었다. 이러한  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 광학적 밴드갭의 확장은 그림 1에서 본 것과 같이 기판 온도가 증가함에 따라 Mg보다 Zn 휘발이 더 우세해져  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막 내의 Mg의 함량이 증가한 결과이다. ZnO 박막의 UV 발광 강도는 박막의 미정질(microcrystalline)의 구조와 화학양론에 의존한다[4,5]. 가장 강한 UV 발광이 400°C의 기판 온도에서 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막에서 관찰되었다. 이 결과는 선행 연구에서 얻은 pure ZnO의 PL 측정 결과와 일치한다[6]. Zn의 녹는점은 693K이다 [7]. 400°C 이상의 기판 온도에서는  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막 내에서 Zn의 증발이 일어날 수 있고 따라서  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막에서 화학양론적 결함을 저해시켜 UV 발광의 강도를 약화시켰다고 사료된다.

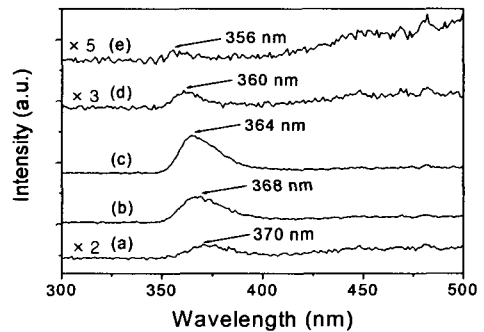


그림 2. 기판 온도에 따른  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 PL (a) 200°C (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C.

XRD 측정 결과, 모든  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막은 c축으로 우선성장했으며 입방정의 MgO 구조 없이 육방정계 ZnO의 단일 상을 보였다.  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막과 pure ZnO 박막의 기판 온도에 따른 XRD (002) 피

크의 Full width at half maximums(FWHMs)을 그림 3에 나타내었다. 같은 조건에서 증착된 pure ZnO에 비해  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 FWHMs은 더 컸으며 이는 Mg 함금에 의해 박막내에 스트레인이 유도되었기 때문이다[3]. FWHMs는 기판 온도가 500°C까지 증가함에 따라 감소한다. 이것은 기판 온도가 증가함에 따라서 기판에 도달하는 입자들의 adatom mobility가 증가하여 결정 특성이 향상되었기 때문이다. Pure ZnO의 경우 기판 온도가 증가함에 따라서 adatom mobility가 증가하여 FWHMs 값이 작아지는 경향성을 보이는 반면,  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 경우 500°C 위의 온도에서는 adatom mobility가 증가됨에도 불구하고 FWHMs 값이 증가한다. 이는 기판 온도가 증가함에 따라  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막내의 Mg의 함량이 증가되고 이로 인해 박막 내에 더 많은 스트레인이 유도되었기 때문이라고 사료된다.

본 연구실의 선행 연구 결과, pure ZnO 박막을 800°C 온도에서 후열처리를 실시한 경우 충분한 열에너지의 공급에 의해 ZnO 박막 내의 스트레인이 완화되어 PL 피크의 위치가 2 nm (380 nm에서 382 nm)의 red-shift를 보인다[1]. 그러나 그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이,  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막을 800°C의 온도에서 후열처리 했을 경우, 600°C의 기판 온도에서 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 PL 피크 위치는 아무 변화가 없었으며, 200°C와 400°C의 기판 온도에서 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 PL 피크 위치는 각각 6 nm (370 nm에서 364 nm)와 4 nm (364 nm에서 360 nm) 만큼 단파장으로 이동하였다. 낮은 온도에서 증착된 박막은 입자들이 결합할 때 충분한 에너지를 공급받지 못해 고온에서 증착된 박막에 비해 불안한 결합을 하고 있는 입자들이 많을 것이다. 따라서 고온에서 후열처리를 실시할 경우 불완전한 결합을 하고 있는 입자들이 탈착될 수 있으며 Zn와 Mg의 증기압의 차이에 의해 Zn의 휘발에 의한 탈착이 더 우세할 것이다. 따라서  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막 내에 Mg 비율이 더 증가할 수 있으며 이는 밴드갭의 확장을 가져오게 된다. 또한 Zn가 탈착된 자리에 침입형 Mg이 들어갈 수 있어 Mg의 비율을 더욱 높일 수 있다.

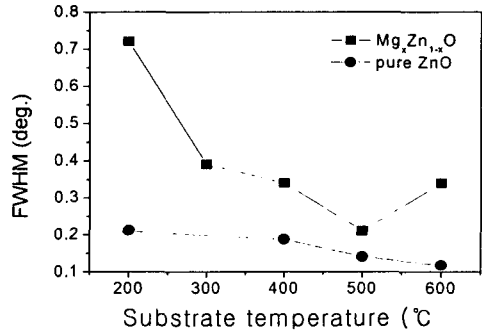


그림 3. 기판온도에 따른  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막과 pure ZnO 박막의 (002) 피크의 FWHMs.

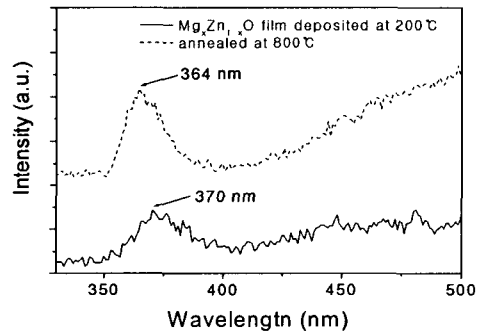


그림 4. 200°C에서 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 800°C 후열처리 전, 후의 PL

결함이 없는 ZnO 박막은 유전체 특성을 지닌다. 그러나, 산소공공이나 침입형 아연 등의 결함에 의해 보통 n형 반도체 특성을 띄게 된다. 본 실험에서 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막들 역시 모두 n형 반도체 특성을 보였다. 그림 5에 200, 400, 600°C의 기판 온도에서 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막들의 캐리어 농도와 저항률 변화를 나타내었다. 200°C의 기판 온도에서 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막은 매우 높은 저항률을 보였다. 그림 3에서 보았듯이, 이 박막은 낮은 온도에서 증착되었기 때문에 좋지 않은 결정성을 보인다. 박막의 높은 저항률은 그레인 경계내의 많은 dislocations, dangling bonds, trap centers와 같은 구조적 결함에 의해서 기인한 것으로 보인다. 400°C의 기판 온도에서 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 저항률은 급격히 감소하였다. 이는 충분한

열 에너지의 공급에 의해서 구조적 결함의 감소에 의한 것이다. 그러나, 600°C에서 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 경우는 저항률이 다시 증가하였다. 앞에서 언급한 바와 같이, Zn의 녹는점은 693K이다. 따라서 600°C의 온도에서 증착한  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막에는 많은 Zn 공공이 존재할 수 있다. n형 ZnO에서 Zn 공공은 억셉터로서 중요하게 작용한다는 것이 보고되었다[70,71]. 600°C에서 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막내의 존재하는 Zn 공공이 억셉터로서 작용하여 캐리어 농도를 감소시키고 저항률을 증가시킨 것으로 사료된다.

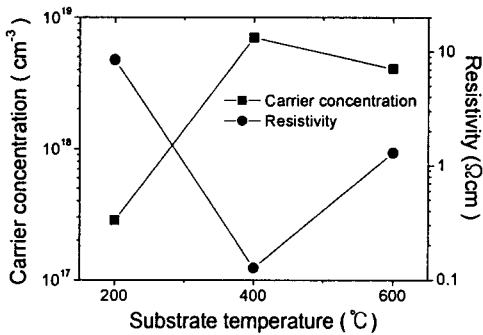


그림 5. 기판 온도에 따른  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막들의 캐리어 농도와 저항률

#### 4. 결론

PLD 법으로 기판 온도를 변화시켜가며  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막을 증착하였다. 기판 온도가 증가함에 따라  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 Mg 함량은 증가하였으며 이에 따른 광학적 밴드갭의 확장이 이루어졌다.  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막은 pure ZnO에 비해서 Mg 첨가에 의한 스트레인으로 인해 좋지 않은 구조적 특성을 보였다. 800°C의 후열처리 후, 낮은 온도에서 증착된 박막일수록 더 많은 PL의 blue-shift를 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 학술진흥사업에 의해 지원 되었음.

#### 참고 문헌

- [1] Hong Seong Kang, Jcong Seok Kang, Jae Won Kim, Sang Yeol Lee, J. Appl. Phys vol. 95, No. 2, p. 1246, 2004.
- [2] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa, Applied Physics Letters, Vol. 72, No. 19, p. 2466, 1998.
- [3] W. I. Park, Hyu Chul Yi, and H. M. Jang, Applied Physics Letters, Vol. 79, No. 13, p. 2022, 2001.
- [4] Z.K. Tang, Q.K.L. Wong, P. Yu, Applied Physics Letter, Vol. 72 p. 3270, 1998.
- [5] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im, Materials Science and Engineering, B 71, p. 301, 2000.
- [6] Sang Hyuck Bae, Sang Yeol lee, Beom Jun Jin, Seongil Im, Applied Surface Science, Vol. 169-170, p. 52, 2001.
- [7] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics 7<sup>th</sup> Edition, Wiley, New York, 1996, p. 58.
- [8] F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, Physical Review Letters, Vol. 91, No. 20, p. 205502, 2003.
- [9] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, Physical Review B, Vol. 61, No. 22, p. 15019, 2000