

다양한 방법으로 성장된 ZnO layer의 Deep level emission에 대한 비교 분석

안철현*, 김영이*, 김동찬*, 공보현*, 한원석*, 최미경*, 조형균*, 이종훈**, 김홍승**
 성균관대학교 신소재 공학부*, 한국해양대학교 나노데이터시스템 학부**

A comparative analysis of deep level emission in the ZnO layers deposited by various methods

C.H. Ahn*, Y.Y. Kim*, D.C. Kim*, B.H. Kong*, W.S. Han*, M.K. Choi*, H.K. Cho*, J.H. Lee**, H.S. Kim**
 School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University*
 Major of Semiconductor Physics, Korea Maritime University**

Abstract : Magnetron Sputtering, MOCVD, Thermal Evaporation에 의해 성장된 ZnO layer에 대한 Dependency Temperature Photoluminescence (PL)를 이용하여 비교 분석을 통해 Deep level emission에 대해 연구하였다. Sputter에 의해 성장된 ZnO 박막은 Violet, Green, Orange-red 영역의 Zn_i, V_O, O_i의 defect에 의한 Deep level emission을 보였고, MOCVD에 의해 성장된 박막은 비교적 산소량이 낮은 성장 조건에서는 blue-green 영역에서, 산소량이 높은 조건에서의 박막은 Orange-red 영역의 Deep level emission을 보였다. Blue-green 영역에서의 emission은 온도가 증가함에 따라 다른 Barrier를 보였는데, 이는 V_{Zn}와 V_O에 의한 것임을 알 수 있었다. 한편, ZnO nanorods는 V_O에 의한 Green 영역에서의 Deep level emission을 보였다.

Key Words : ZnO, Deep Level Emission

1. 서론

Wurtzite구조를 가지는 ZnO는 II-VI족 직접 천이형 n-type 반도체로서 3.37eV의 큰 Band-gap과 가시광 영역에서의 높은 투과성을 갖고 있기 때문에 광학 소자로서 응용 분야가 많은 물질이다. 더욱이 Wet etching이 가능하기 때문에 Device제작에 있어 용이하고 비용이 적게 든다는 장점을 갖고 있고, 열적, 화학적 안정성을 갖고 있다. 또한, 60meV의 큰 Exciton binding energy를 갖고 있기 때문에 광소자로서의 고효율이 기대된다. 하지만, ZnO이 갖는 구조로 인해 Zink interstitial(Zn_i), Oxygen vacancy(V_O)와 같은 Defect들이 존재하게 되어 비화학양론적 결함을 갖게 되는데, 이로 인해 Ultra-violet (UV) emission과 더불어 가시광 영역의 Deep level (DL) emission 에 기인하는 발광을 보인다.

ZnO를 기반으로 하는 Optoelectronic Device제작에 있어, 효율성을 높이기 위해 ZnO의 내부의 Defect에 대한 원인의 정확한 이해와 이에 대한 조절이 필요하다. 최근에 광학적 특성을 통해, Near band edge emission과 더불어 Oxygen vacancy(V_O)와 Oxygen interstitial(O_i)에 의한 Green, Orange-red emission에 대한 연구가 보고 되었고, 또한 Zink interstitial(Zn_i)과 Zink vacancy(V_{Zn})의 Violet emission과 Blue emission의 localization에 대한 연구가 발표되고 있지만, DL emission의 position은 ZnO의 성장 방법과 성장 조건에 따라 다른 경향을 보이고 있으며, DL emission의 원인에 대해 아직까지 논란이 되고 있다.

본 연구, 다양한 방법에 의해 성장 조건에서 성장된 ZnO의 박막과 나노막대에 대해 Dependency Temperature photoluminescence(PL) spectra의 비교 분석을 통해 ZnO layers들의 Visible 영역에서의 Deep Level Emission에 대해 연구 하였다.

2. 실험

ZnO layers의 visible 영역에서의 DL emission을 분석하기 위해 MOCVD, Magnetron sputtering, Thermal evaporation에 의해 성장하였다. Visible 영역에서의 DL emission의 원인을 분석하기 위해 Temperature dependency PL을 측정하였다.

표 1. Growth condition of ZnO layers

| Type | Method | Temperature (°C) | Ar/O ₂ (sccm) | Pressure (Torr) |
|---------|---------------------|------------------|--------------------------|---------------------|
| Film | MOCVD | 320 | 10/10 | 5 |
| | | 320 | 10/50 | 5 |
| | | 320 | 10/50 | 1 |
| Film | Sputter | 680 | 30/0 | 15×10 ⁻³ |
| | | 680 | 0/30 | 15×10 ⁻³ |
| Nanorod | Thermal evaporation | 700 | 400/10 | 8.8 |

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Sputter에 의해 pure Ar분위기(a), Pure O₂(b) 분위기에서 성장된 ZnO films의 Temperature dependency PL와 Photon energy position(b,d)의 변화 곡선을 보여준다. ZnO films는 Visible 영역에서 Zn_i, V_O, O_i과 관계되는 Violet, Green, Orange-red 영역에서의 DL emission을 보이는 것을 알았고, Green emission은 온도에 따른 일반적인 Varshni equation의 거동을 보이지 않는 것을 알았으며, 이것을 Zn_i level 혹은 Conduction level과 V_O level의 recombination이 온도에 따라 Density가 다른 것에 의해 기인하는 것을 알았다. 반면에, MOCVD에 의해 성장된 ZnO films는 비교적 산소 분위기에 성장된 Sample의 경우(a,b), O_i에 의한 Orange-red emission과 더불어 V_{Zn}에 의한 Blue

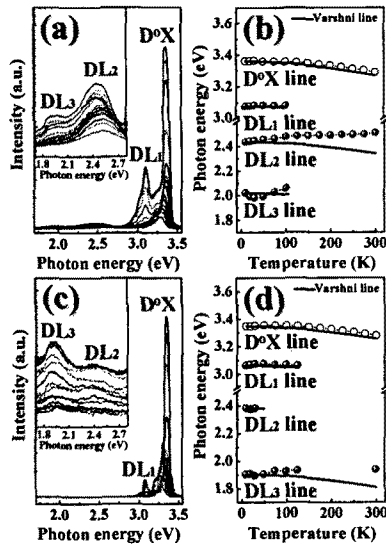


그림 1. Temperature-dependency PL spectra of the ZnO films grown by sputtering under pure Ar(a,b), pure O₂(c,d).

emission을 보인다. 하지만, 비교적 낮은 산소분위기에서 성장된 경우(c,d), Blue 영역에서 온도가 증가함에 따라 Green 영역으로 shift하는 broad한 emission을 볼 수 있었다. 하지만, 비교적 낮은 산소분위기에서 성장된 sample의 경우(c,d), Blue 영역에서 온도가 증가함에 따라 Green 영역으로 Shift하는 Broad emission을 볼 수 있다. 이것은 일반적인 Temperature-dependency peak position의 거동과 다른 경향을 보이고 있다. 이것을 저온에서 Zn_i에 의한 blue emission이 dominant하다가 고온으로 상승함에 따라 V_O에 의한 Green emission이 dominant해지는 결과로 고온에서 sputter sample에서의 V_O에 의한 Green emission과 같은 거동을 보이는 것으로 확인하였다.

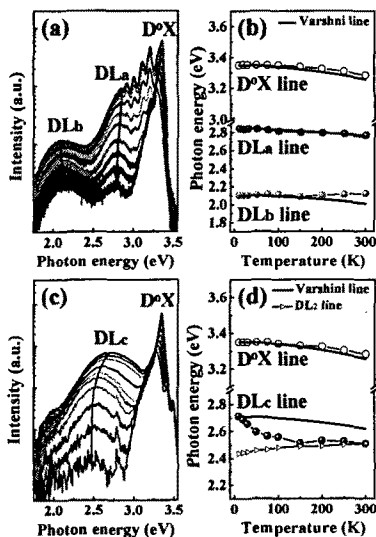


그림 2. Temperature-dependency PL spectra of the ZnO films grown by MOCVD at O₂ flow rate of 50 sccm(a,b) and 10 sccm(b,d).

한편, MOCVD에 의해 성장된 ZnO nanorod의 경우(그림 3.(a)), DL emission을 볼 수 없었지만, Thermal evaporation에 의해 성장된 ZnO Nanorod의 경우(그림.3(b,c)), Green emission의 DL emission을 볼 수 있었다. 하지만, Films의 경우와는 달리 Green emission은 온도가 증가함에 따라 Shift를 하지 않았다. 이것은, 비록 Broad한 UV emission에 의해 Zn_i에 의한 violet emission을 볼 수 없었지만, Zn_i와 V_O에 의한 donor to acceptor recombination에 의해 온도가 증가함에 따라 Shift하지 않는 것으로 사료된다.

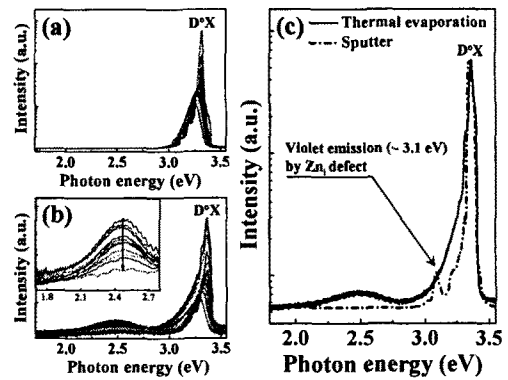


그림 3. Temperature-dependency PL spectra of ZnO nanorod grown by MOCVD(a) and thermal evaporation(b,c)

4. 결론

본 연구는 Temperature dependency PL 분석을 통해 다양한 성장방법에 의해 성장된 ZnO layer의 Deep level emission의 원인에 대해 연구하였다. ZnO의 Deep level emission은 성장 방법과 분위기에 강한 의존성을 보였고, Sputter에 의해 성장된 Sample의 경우 Zn_i, V_O, O_i에 의한 Violet, Green, Orange-red emission을 보였고, MOCVD에 의해 성장된 Sample의 경우는 산소양이 감소함에 따라 V_{Zn}, O_i에 의한 Deep level emission을 볼 수 있었다. 한편, Thermal Evaporation에 의해 성장된 ZnO Nanorod는 V_O에 관련된 Green emission이 Dominant한 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Y. Shen, D. M. Baghall, H. koh, K. Park, K.Hiraga, Z/ Zhu, T. Yao, J. Appl. Phys. 84 3912 (1998)
- [2] B. Cao, W. Cai, and H. Zeng, Appl. Phys. Lett, 8, 161101 (2006)
- [3] A. B. Djuriscic, Y. H. Leung, K. H. Tam, L. Ding, W. K. Ge, G. Y. Chen and S. Gwo, Appl. Phys. Lett. 88, 103107 (2006)