ZnO:Er막의 UV 발광에 미치는 열처리 효과

최무희 · 마대영*

Annealing effects of ZnO:Er films on UV emission

Mu-Hee Choi and Tae-Young Ma*

Abstract

Er-doped ZnO(ZnO:Er) films were deposited onto MgO wafers by ultrasonic spray pyrolysis at 550 °C varying the concentration of Er in the deposition source from 0.5 wt% to 3.0 wt%. Annealing of the films in a vacuum was carried out to increase the intensity of ultraviolet(UV) emission from the films. The annealing temperature was between 600 °C and 800 °C. The crystallographic properties and surface morphology of the films were investigated by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope(SEM), respectively. The properties of photoluminescence(PL) for the films were investigated by the dependence of PL spectra on the annealing temperature. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) was conducted to find the composition change in the films by the annealing.

Key Words : ZnO:Er films, ultrasonic spray pyrolysis, ultraviolet emission, photoluminescence

1. 서 론

가스센서, 배리스터 등의 재료로 널리 연구되어 온 ZnO가 최근에는 상온 자외선(ultraviolet, UV) 발광소자의 후보 물질로도 관심을 받고 있다^[1-4]. ZnO는 자외선영역의 에너지밴드 갭(3.3 eV)과 큰 엑시톤 결합 에너지(60 meV)를 갖고 있다. 엑시톤 결합 에너지가 크다는 것은 고온에서 단파장 발광이 가능하다는 것을 의미한다. ZnO는 원료의 가격이 저렴하고 화학적으로 안정하며 불순물 첨가에 의해 다양한 전기적 및 광학적 특성을 나타낸다는 장점을 갖고 있다. 반면 ZnO는 제조과정에서 생성되는 산소빈자리^[5]에 의해 n-type 특성을 나타내며 이로 인해 p-type 제조가 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서 최근에는 n-type ZnO, undoped ZnO 등을 사용한 heterojunction UV LED에 대한 연구가 진행되고 있다.

ZnO막의 photoluminescence(PL)를 측정하면, ZnO의 에너지갭에 해당하는 UV(380 nm)외에 초록(510 nm),

빨강(650 nm) 등 가시광의 방출도 함께 감지된다. ZnO막에서 방출되는 가시광은 zinc interstitial이나 산소빈자리에 의한 것으로 보고되고 있다^[6,7]. ZnO막을 단파장 발광소자의 재료로 사용하기 위해서는 산소빈자리와 같은 자연발생적인 결함을 줄이는 방법에 대한 연구가 필요하다. 본 연구팀에서는 ZnO에 불순물을 첨가하여 ZnO의 광학적 특성을 변화시키는 연구를 진행하여 왔으며 연구의 일환으로 ZnO에 엘비(erbium, Er)를 첨가하여 UV발광효율을 높인 적이 있다^[8]. 희토류 원소인 Er은 ZnO의 밴드 갭 내에 위치한 Er^{3+} 이온들이 4f 궤도 내부에서 직접천이를 일으켜 발광하는 것으로 알려져 있다^[9-11]. 본 논문에서는 ZnO:Er막의 PL특성을 향상시키기 위하여 열처리를 행하였다. 열처리온도에 따른 ZnO:Er(2.0%)막의 PL특성을 측정 및 분석하였다.

2. 실험 및 측정

초음파분무열분해법을 사용하여 ZnO:Er막을 성장시켰다. Zn과 Er의 전구체로 zinc acetate(Aldrich, 99.999%)와 erbium acetate hydrate($(CH_3COO)_3Er \cdot xH_2O$, Aldrich, 99.9%)를 사용하였다. 이때 용액의 농도는 0.03 mol/liter였다. 용액에 포함된 Er의 양은 0.5~3.0 wt%로 변

경상대학교 전기공학과 및 경상대학교 공학연구원(Department of Electrical Engineering and ERI, Gyeongsang National University)

*Corresponding author : tyna@gnu.ac.kr

(Received : March 10, 2009, Revised : June 8, 2009)

Accepted : July 16, 2009)

화시켰으며, 열처리 특성의 연구에는 2.0 wt%의 Er로 증착한 ZnO:Er막을 사용하였다. MgO(100) 단결정 웨이퍼를 기판으로 사용하였으며, 증착시 기판온도는 550°C였다. 제조된 막을 600°C, 700°C, 800°C에서 30분씩 열처리하였다. ZnO:Er막의 결정구조를 살펴보기 위하여 XRD 측정을 하였다. X-선 원은 Cu-K α ($\lambda=0.1542$ nm)를 사용하였고 주사각은 20°에서 60°까지로 하였다. 막의 두께는 α -step(Tencor Instruments 500)으로 측정하였으며, 본 실험에서 증착한 막의 두께는 500 ± 20 nm였다. SEM을 사용하여 막의 표면형상을 조사하였다. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 및 electron probe microanalysis(EPMA)를 사용하여 Er의 양을 측정하였다. He-Cd laser($\lambda=325$ nm)를 입사파로 사용하여 PL 특성을 조사하였다. He-Cd 레이저의 출력은 50 mW였다. GaAs 감지기를 사용하였으며, 감지기의 노출시간은 200 ms이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 ZnO:Er막 표면에 대한 XPS 측정결과이다. Er의 핵심레벨인 Er $_{4d}$ 의 스펙트라를 나타내었다. 결합에너지의 이동은 C $_{1s}$ (285.0 eV)로 보정하였다. 정량적인 분석은 하지 않았으나, 분무용액에 포함된 Er 함량의 증가에 비례하여 ZnO막에 첨가되는 Er의 원자량도 증가함을 알 수 있었다. EPMA 측정결과, Er이 2.0 wt% 포함된 분무용액으로 증착한 ZnO:Er막은 약 1.5 at%의 Er을 함유하고 있는 것으로 나타났다.

Fig. 2에 Er의 첨가량에 따른 ZnO:Er막의 상온 PL 특성을 나타내었다. Er의 첨가량이 증가함에 따라 UV 발광세기가 증가하였다. Er을 2.0 wt%로 첨가한 ZnO:Er (2.0 wt%)막은 undoped ZnO막에 비해 상온에서 30배나 증가된 385 nm 부근의 UV 빛을 방출하였다. ZnO 격자 안에서 호스트와 Er $^{3+}$ 이온 사이의 상호작용으로 말미암아 격자의 구조가 더욱 안정적으로 변했기 때문인 것으로 생각된다. Er이 도핑된 ZnO 안에서 일어나는 발광원리가 명확히 규명되진 않았으나 Er 원자의 4f 내부 에너지준위에서 새로 분열되거나 혼성된 에너지준위들이 형성되어 있을 것으로 추측하고 있다^[12,13]. 따라서 이들 에너지준위에서 발생한 Er $^{3+}$ 이온들의 전이가 ZnO격자 안에 가세하여 UV 발광의 증강을 가져온 것으로 생각된다. Fig. 3에 ZnO 밴드갭내에 분포하는 Er 원자의 에너지상태를 나타내었다. 전도대 가장 자리에 Er의 에너지상태가 존재함을 볼 수 있다. Fig. 2에서 ZnO:Er막의 UV 피크 중심파장은 약 385 nm로 ZnO에 비해 약 9 nm 증가하였으며 반폭치는 ZnO막보

Fig. 1. XPS spectra of Er $_{4d}$ core level of ZnO:Er thin film.

Fig. 2. PL spectra of ZnO:Er films doped with: (a) 0.5 wt%, (b) 1.0 wt%, (c) 2.0 wt%, (d) 3.0 wt%, and (e) 0.0 wt%.

Fig. 3. Energy state distribution of Er atom near the band gap of ZnO.

Fig. 4. XRD pattern variation of ZnO:Er films with the concentration of Er.

다 1.5배 정도 증가하였다. 아마도 ZnO와 Er로 인한 UV 피크 성분이 합쳐져서 하나의 UV 피크를 보이기 때문에 중심파장이 증가하며 반폭치가 더 넓어진 것으로 추측된다.

Fig. 4는 Er의 첨가량 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Er의 첨가량에 상관없이 $2\theta = 34.42^\circ$ ZnO (002) 피크가 주로 관측되었다. Er이 2.0 및 3.0 wt%일 때보다 0.5 및 1.0 wt%에서 ZnO(002) 피크가 더 크게 나타났다. 박막의 결정성만이 XRD 피크크기에 영향을 미친다고 가정한다면, Er이 2.0 wt% 이상 첨가되면 결정성이 나빠진다고 볼 수 있다. 하지만 PL 측정결과, XRD 결과에 의해 결정성이 좋다고 판단되는 막들의 UV 발광세기가 오히려 감소하는 현상을 보였다. 열처리한 ZnO막의 경우에도 결정성은 향상되나 UV 발광

Fig. 5. The room-temperature PL spectra of ZnO:Er films annealed at 500 °C, 600 °C, and 700 °C.

Fig. 6. The low-temperature PL spectra of ZnO:Er(2.0 wt%) films annealed at 800 °C.

특성은 저하된다고 보고^[1]된 바 있다.

Fig. 5는 ZnO:Er(2.0 wt%) 막을 500 °C, 600 °C 및 700 °C에서 열처리한 후 상온에서 측정된 PL특성이다. 열처리는 진공에서 이루어졌다. 600 °C에서 열처림에 따라 UV피크가 증가하였다. 그러나 700 °C에서 열처리한 경우에는 오히려 UV피크가 급격히 감소하였으며 500 nm~600 nm사이의 가시광영역의 피크가 증가하였다. 가시광의 방출은 ZnO막에 존재하는 산소빈자리, zinc interstitial 등이 원인인 것으로 알려져 있다^[14,15]. ZnO:Er막을 600 °C 이상에서 열처리할 경우, 열처리를 하는 동안 ZnO 박막내의 산소가 빠져나감으로써 산소 빈자리가 증가하며 이것이 가시광방출의 원인인 것으로 판단된다. 이것을 확인하기 위하여 800 °C에서 열처리한 샘플들을 18 K의 저온에서 측정하였다(Fig. 6).

Table 1. Summary of PL results of ZnO:Er(2.0 wt%) films

Annealing Temperature (°C)	Peak wavelength (nm)	Peak Intensity (a.u.)	F W H M (meV)
As-deposited	385.6	226,490	178
600	386.1	320,780	188
700	386.5	199,250	171
800	384.8	4,681	214

Fig. 7. XPS result of ZnO film.

PL측정 결과, 열처리한 샘플에서 가시광의 증가가 뚜렷이 확인되었다. Table 1에 ZnO:Er(2.0 wt%)막의 상온 PL결과를 요약하여 나타내었다. ZnO에 Er을 첨가함에 따라 UV피크의 중심파장이 약 10 nm 정도 증가하였으며, 피크의 세기와 반폭치도 증가하였다. 이것은 ZnO의 전도대 가장자리 부근에 Er에 의한 에너지상태 그룹이 형성되었음을 의미한다. 600 °C의 열처리는 ZnO:Er막의 UV피크 방출세기만 증가시킨다. Fig. 7은 ZnO막의 XPS측정에서 얻은 $Zn_{2p_{3/2}}$, $Zn_{2p_{1/2}}$ 및 O_{1s} 피크를 나타낸 것이다. $Zn_{2p_{3/2}}$ 및 $Zn_{2p_{1/2}}$ 의 결합에너지는 각각 1022.5 eV 및 1045.8 eV 부근에서 나타났다. Fig. 8은 측정된 O_{1s} 피크를 가우시안함수로 분해한 것이다. (a)는 ZnO막을 열처리하기 전 그리고 (b)는 800 °C에서 열처리한 후에 측정된 O_{1s} 의 피크이다. 그림에 나타난 바와 같이 두 경우 모두 530.5 eV 및 532.8 eV 부근을 중심으로 하는 두 개의 가우시안 그래프로 분리된다. 538.3 eV를 중심으로 하는 피크는 wurtzite 구조 안에 완전한 상태로 결합하고 있는 산소에 의한 피크이고, 539.8 eV를 중심으로 하는 피크는 산소빈자리의 주변에 존재하는 산소에 의한 피크로 알려져 있다¹⁶⁾. 800 °C에서의 열처리에 의해 ZnO막에 산소빈자리가 증가한다는 것을 Fig. 8을 통해 확인할 수 있다. 본 논

Fig. 8. Gaussian-resolved O_{1s} peaks of ZnO films: (a) as-deposited and (b) annealed at 800 °C.

문에서는 나타내지 않았지만, 열처리에 의해 $Zn_{2p_{3/2}}$ 및 $Zn_{2p_{1/2}}$ 의 피크가 크게 감소하는 것으로 관측되었다. XPS결과로 볼 때, 800 °C에서 열처리한 ZnO:Er막에 나타나는 가시광 방출의 증가는 산소빈자리 및 zinc 빈자리의 증가에 기인하는 것으로 해석되어진다. 600 °C에서 열처리한 XPS 스펙트라는 열처리 전의 결과와 차이를 보이지 않았다.

Fig. 9는 열처리한 ZnO:Er(2.0 wt%)의 XRD측정결과이다. 열처리온도와 관계없이 $2\theta=34.42^\circ$ 에서 ZnO (002) 방향의 피크가 측정되었다. 600 °C 열처리에 의해 (002)피크가 증가하였으나, 700 °C 이상에서 열처리할 경우에는 오히려 (002)피크가 감소하는 것으로 나타났다. Fig. 10은 열처리한 ZnO:Er(2.0 wt%)막의 SEM표면 사진을 나타낸 것이다. 열처리온도 700 °C까지는 열처리에 의해 표면의 그레이니가 증가하는 것처럼 보이나

Fig. 9. XRD patterns of ZnO:Er(2.0 wt%) films annealed at: (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C, and (e) is the XRD pattern of ZnO film annealed at 800 °C.

Fig. 10. XRD patterns of ZnO:Er(2.0 wt%) films annealed at: (a) room temperature, (b) 600 °C, (c) 700 °C, and (d) 800 °C.

800 °C에서는 표면의 그레인 이 낙엽조각처럼 작아지는 것으로 나타났다.

이상의 결과로 볼 때, ZnO:Er막의 UV 방출세기를 향상시키기 위해서는 열처리온도 600 °C가 적절하고 그 이상의 열처리온도는 오히려 막내의 산소빈자리를

zinc 빈자리를 증가시켜 UV 방출 특성을 악화시키는 것으로 판단된다.

4. 결 론

ZnO:Er(2.0 wt%)막을 진공에서 열처리하고 PL특성의 변화를 관찰하였다. ZnO:Er(2.0 wt%)막을 600 °C에서 열처리할 경우, UV 방출세기가 약 1.5배 증가하였다. 그러나 700 °C에서 열처리한 경우에는 UV피크가 급격히 감소하였으며 가시광영역의 피크가 증가하였다. ZnO:Er막을 700 °C 이상에서 열처리할 경우, 열처리를 하는 동안 ZnO 박막내의 산소가 빠져나감으로써 산소 빈자리가 증가하며 이것이 가시광방출의 원인인 것으로 판단된다. ZnO:Er(2.0 wt%)막에 대한 XRD측정결과, 600 °C의 열처리에 의해서 ZnO(002)피크가 증가하였으나 700 °C 이상의 열처리에서는 오히려 (002)피크가 감소하였다. 열처리에 의한 산소빈자리가 그레인의 결정성도 악화시키는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 2007년도 경상대학교연구년제연구교수연구지원비에 의하여 수행되었음.

참고 문헌

- [1] 최무희, 마대영, “초음파분무법으로 제조한 ZnO/MgO막의 특성”, 센서학회지, 제14권, 제5호, pp. 362-367, 2006.
- [2] 홍광준, “펄스 레이저 증착(PLD)법에 의한 ZnO 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구”, 센서학회지, 제14권, 제3호, pp. 160-168, 2005.
- [3] I.S. Jeong, J.H. Kim, and S. Im, “Ultraviolet-enhanced photodiode employing n-ZnO/p-Si structure”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 14, pp. 2946-2948, 2003.
- [4] X. Zhang, X.M. Li, T.L. Chen, J.M. Bian, and C.Y. Zhang, “Structural and optical properties of Zn_{1-x}Mg_xO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis”, *Thin Solid Films*, vol. 492, pp. 248-252, 2005.
- [5] Sunglae Cho, Jing Ma, Yunki Kim, Yi Sun, George K. L. Wong, and John B. Ketterson, “Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 18, pp. 2761-2763, 1999.

- [6] H.S. Kang, J.S. Kang, S.S. Pang, E.S. Shim, and S.Y. Lee, "Variation of light emitting properties of ZnO thin films depending on post-annealing temperature", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 102, pp. 313-316, 2003.
- [7] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, and J.a. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, pp. 403-405, 1996.
- [8] 최무희, 마대영, "초음파분무법으로 제조한 ZnO:Er 막의 UV 발광 특성", *센서학회지*, 제16권, 제4호, pp. 307-312, 2007.
- [9] M. Ishii, S. Komuro, T. Morikawa, and Y. Aoyagi, "Local structure analysis of an optically active center in Er-doped ZnO thin film", *J. Appl. Phys.*, vol. 89, pp. 3679-3684, 2001.
- [10] Z. Zhou, T. Komori, M. Yoshino, and M. Morinaga, "Enhanced 1.54 μm photoluminescence from Er-containing ZnO through nitrogen doping", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, pp. 041107-041109, 2005.
- [11] M. Ishii, Y. Tanaka, and T. Ishikawa, "Site-selective x-ray absorption fine structure analysis of an optically active center in Er-doped semiconductor thin film using x-ray-excited optical luminescence", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, pp. 183-185, 2001.
- [12] K. Takahei and A. Taguchi, "Selective formation of an efficient Er-O luminescence center in GaAs by metalorganic chemical vapor deposition under an atmosphere containing oxygen", *J. Appl. Phys.*, vol. 74, pp. 1979-1982, 1993.
- [13] Shuji Komuro, Tooru Katsumata, Takitaro Morikawa, X. Zhao, H. Isshiki, and Y. Aoyagi, "Room-temperature luminescence from erbium-doped silicon thin films prepared by laser ablation", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, pp. 3896-3899, 1996.
- [14] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, and J.A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, pp. 403, 1996.
- [15] H.S. Kang, J.S. Kang, S.S. Pang, E.S. Shim, and S.Y. Lee, "Variation of light emitting properties of ZnO thin films depending on post-annealing temperature", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 102, pp. 313, 2003.
- [16] X.Q. Wei, "Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂", *Physics B* 388, pp. 145-152, 2007.

최 무 희

- 1979년 3월~1983년 2월 경북대학교 전자공학과(공학사)
- 2003년 3월~2007년 2월 경상대학교 전기공학과(공학박사)
- 2007년 3월~현재 경상대학교 공학연구원 연구원
- 2008년 9월~현재 Carnegie-Mellon University 방문연구원

마 대 영

- 1975년 3월~1980년 2월 경북대학교 전자공학과(공학사)
- 1982년 2월~1985년 8월 경북대학교 전자공학과(공학박사)
- 1985년 9월~1987년 3월 한국전자통신연구소 선임연구원
- 1987년 4월~현재 경상대학교 전기공학과 교수
- 2005년 3월~2007년 2월 경상대학교 공과대학 학장
- 1989년 9월~1990년 9월 Carnegie-Mellon University 방문연구원
- 1997년 9월~1999년 2월 University of Minnesota Research Associate
- 2007년 9월~2008년 8월 University of Pittsburgh 방문연구원