

ZnO 기판의 불순물 속박 엑시톤 발광을 이용한 물성 분석

최준석¹, 고동완¹, 정민지¹, 이상태², 장지호^{1,3} 

¹ 한국해양대학교 전자소재공학전공

² 한국해양대학교 해양플랜트운영학과

³ 한국해양대학교 해양과학기술융합전공

Investigation on the Excitonic Luminescence Properties of ZnO Bulk Crystal

Jun Seck Choi¹, Dong Wan Ko¹, Min Ji Jeong¹, Sang Tae Lee², and Ji Ho Chang^{1,3}

¹ Major of Electronic Materials Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

² Department of Offshore Plant Management, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

³ Department of Convergence Study on the Ocean Science and Technology, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received February 21, 2019; Revised March 14, 2019; Accepted March 31, 2019)

Abstract: In this study, photoluminescence (PL) analysis was performed to evaluate the optical properties of commercial ZnO substrates. Particular attention was paid to the bound exciton (BX) luminescence, which is usually the strongest emission intensity of commercial substrates. At 15 K, PL analysis revealed that the BX peak due to donor-type impurities (donor-bound-exciton; DX) dominated, while two-electron satellite (TES) emission, donor-acceptor pair (DAP) emission, and LO-phonon replica emission were also observed. The impurity concentration of the ZnO substrate was determined to be 10^{15} to $10^{16}/\text{cm}^3$ by examination of the temperature variation of DAP, while the half width and intensity change of the luminescence revealed that the temperature change of BX can be interpreted almost the same as the analysis of free-exciton emission.

Keywords: ZnO substrates, Photo luminescence, Temperature dependence PL, Excitonic luminescence

1. 서론

광 여기발광 분석법(photoluminescence, PL)은 직접 천이형 반도체 시료의 밴드 갭, 불순물 준위, 양자 우물에 구속된 에너지 준위를 알아보거나 박막 내 잔류 스트레인을 분석하는 등 다양한 응용이 가능하며, 측정이 비교적 간편한 비파괴 검사 방법으로 널리 사용되고 있다 [1]. 측정을 위해서 시료에 밴드 갭보다 큰 에너지의 빛을 조사하면 결정 내에 전자와 정공 쌍

이 생기게 되고, 이러한 전자와 정공의 재결합을 통하여 발생하는 빛을 분광하여 시료의 물리적 특성에 깊은 이해를 가능하게 한다 [2].

ZnO는 상온에서 3.3 eV 정도의 밴드 갭을 갖고 있으므로 UV 영역에서의 발광특성을 나타낸다. 보통 n-형 캐리어 밀도가 $10^{21}/\text{cm}^3$ 을 초과할 정도의 높은 n-type 도핑이 가능하며 [3-5]. 높은 엑시톤 결합 에너지 (~60 meV)를 가지고 있어 상온에서도 엑시톤 관련 발광이 관찰 가능하다는 특징을 가지고 있다 [6,7]. 이러한 특징은 엑시톤 관련 발광의 연구를 통하여 ZnO의 물리적 성질을 보다 깊이 이해하는 것을 가능하게 한다.

또한 최근 ZnO 기판은 높은 반응속도를 갖는 트랜지스터 소자나 GaN 성장을 위한 기판으로 이용할 목적으로 이용된다 [8,9]. 이 경우 주로 n-형 전도성을

✉ Ji Ho Chang; Jiho_chang@kmou.ac.kr

갖는 기판이 사용되며, 따라서 기판의 광학적 물성 조사를 위해서는 불순물 발광에 대한 이해가 필수적이다.

하지만 종래의 연구는 주로 자유 엑시톤(free exciton, FX)의 거동에 관해 집중되어 있다 [10]. 따라서 시판되는 ZnO의 불순물 속박 엑시톤(bound exciton, BX)의 발광을 이용하여 기판의 물성을 설명하기 위한 연구가 필요하며 이러한 목적으로 본 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

시료는 시판 중인 ZnO 벌크 기판(일본 S사)을 사용하였다. 측정을 위하여 별도의 표면 에칭을 실시하지는 않았고 유기 세척만 실시하였다. PL 측정 장비는 32 cm 초점거리를 가진 단색 분광기(single-monochromator), 로크인 증폭기(lock-in amplifier), 그리고 광전자 증배관(photo Multiplier Tube, PMT) 검출기로 구성하였다. 저온 PL 측정을 위해 저온 유지 장치(cryostat cold-finger)를 사용하였고 헬륨 카드뮴(He-Cd) laser 325 nm 피크를 여기광으로 사용하였다. 여기광의 출력은 3 mW이었다. 레이저 광은 442 nm의 레이저 광을 차단하기 위한 레이저 라인 필터를 사용하였다. 분광계로 입사한 빛은 PMT 검출기를 통해 검출되고, 이렇게 검출된 신호를 로크인 증폭기로 증폭하여 컴퓨터에 기록하였다. 시료의 온도는 15 K에서 310 K까지 변화시키며 온도 변화 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 15 K에서의 ZnO의 PL 스펙트럼을 보여준다. 가장 강한 발광은 3.361 eV (FWHM = 4.878 meV)에서 관찰되었고, 3.337 eV와 3.295 eV, 3.22 eV에서도 발광이 관찰되었다.

의도적으로 도핑 하지 않은 ZnO도 O-공공(vacancy)이나 침입형(interstitial) Zn 원자 등 도너형 불순물이나 결정 결함 등에 의하여 n-형 전도성을 보이는 것으로 알려져 있다. 여기서 도너형 불순물이나 내재적 결함으로는 주로 O-공공(vacancy)이나 침입형(interstitial) Zn 원자가 주로 거론된다 [11]. 또한 Li나 Na 같은 억셉터형 불순물도 관찰되는 것으로 알려져 있지만 아직도 대부분의 도너나 억셉터들의 화학적 기원이나 속박 에너지 등은 명확히 알려져 있지 않다 [11]. 본 실험의 ZnO 기판은 n-형 도핑을 하지 않은 기판이지만, 도핑한 기판

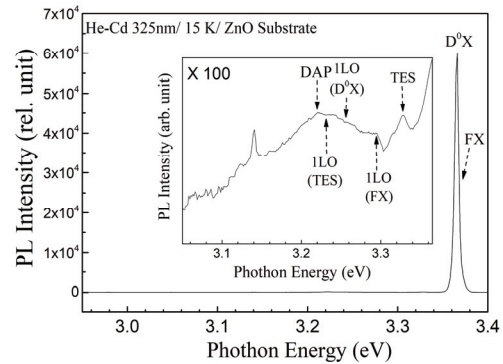


Fig. 1. 15K PL of ZnO substrate. Free exciton (FX), bound exciton (DX), Two-electron satellite, donor-acceptor-pair (DAP), and LO-phonon replicas were observed.

의 경우에 도너 엑시톤(donor bound exciton, DX)에 대한 추정이 가능하다.

위의 설명한 것과 같은 내재적 불순물 때문에 낮은 온도에서의 ZnO PL 스펙트럼은 흔히 속박된 DX에 의한 발광이 주도하게 된다. 이에 상응하는 peak는 주로 3.348~3.374 eV 영역에서 주로 나타나며 [8], 상대적으로 높은 에너지 영역은 도너 속박 엑시톤(DX)으로 반대로 낮은 에너지 영역은 억셉터에 속박된 엑시톤(AX)에 기인한다고 알려져 있다 [12].

본 실험의 경우 근접한 두 개의 발광 피크는 관찰되지 않았으며, 그림 1에서 보인 3.36 eV 위치에서 나타나는 발광피크는 종래의 연구 결과를 참고하여 DX의 발광으로 판단하였다 [12].

또한 ZnO의 DX의 경우 흔히 중성도너 원자의 에너지가 기저 상태(1s)에서 여기 상태(2s/2p)로 천이되며 발생하는 TES (two electron satellite) 발광도 동반된다 [13]. TES 발광의 에너지는 DX 천이에 의한 광자의 에너지보다 1s와 2s/2p 에너지의 차만큼 달라지게 되며, 종래의 연구 결과에서 보고된 DX와 TES의 에너지 차이는 약 30 meV 정도이다 [10,14].

그림 1에서 3.337 eV 위치에 나타나는 피크가 DX와의 에너지 차가 ~30 meV로, 물론 알려지지 않은 불순물에 속박된 엑시톤에 기인한 발광으로도 볼 수 있지만, 일단 종래의 연구에 근거하여 TES에 의한 발광으로 할당하였다.

다음으로 3.2951 eV 위치에서 나타나는 피크에 대해 살펴보면 이 피크와 D⁰X 피크 3.366 eV와의 에너지 차이는 71 meV이다. 이는 잘 알려진 ZnO의 LO 포논의 에너지인 71~73 meV와 거의 일치한다 [10,12]. 그러므로 3.2951 eV 위치의 피크는 DX와 LO-포논의 산란에

의해서 발생하는 DX-LO 포논 replica 발광으로 할당하였다.

마지막으로 3.22 eV에서 관찰되는 비교적 넓은 발광은 도너-억셉터 불순물 준위 간의 발광으로 알려진 donor-acceptor pair (DAP) 발광으로 분류하였다 [12, 15]. DAP 발광은 도너의 전자와 억셉터의 정공 사이에서 일어나는 양자역학적인 터널링의 결과로, 이에 기인하는 발광 에너지는 아래의 식 (1)으로 나타낼 수 있다 [16].

$$h\nu_{(DAP)} = E_g - E_D - E_A + \frac{q^2}{\epsilon r} \quad (1)$$

여기서 $h\nu_{(DAP)}$ 는 DAP 발광의 위치, E_g 는 ZnO의 밴드갭, E_D 는 도너의 속박에너지, E_A 는 억셉터의 속박에너지, q 는 전하량, ϵ 는 ZnO의 유전율, r 은 도너와 억셉터 불순물 간의 평균거리이다. 이 식에서 $h\nu_{(DAP)} = 3.22$ eV, $E_g = 3.44$ eV, $E_D = (3.44 - 3.337 = \sim 0.1$ eV), $E_A = \sim 0.1$ eV라고 가정하면 [17], 식 (1)로부터 도너와 억셉터 불순물 간의 평균거리 r 은 0.1 μm 인 것으로 계산되고, 이는 불순물 농도 $10^{15} \sim 10^{16}/\text{cm}^3$ 에 해당하여 종래의 연구에서 보고된 진성 ZnO의 불순물 농도와 유사한 값을 가짐을 확인할 수 있었다 [18].

또한, 본 실험의 경우 FX로 판단되는 발광은 D^0X 보다 약 14 meV 높은 위치(3.375 eV)에서 나타났다. 속박된 엑시톤들은 온도상승과 함께 점차적으로 FX로 변화할 것이다.

그림 2는 온도 변화에 따른 ZnO의 PL 스펙트럼이

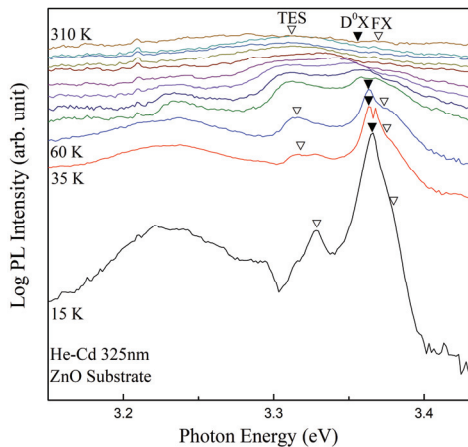


Fig. 2. Temperature dependent PL spectrum of ZnO substrate from 15 K to 310 K.

다. 편의상 PL 발광 강도는 로그 스케일로 표시되었다. 앞서 저온 PL에서 발광 에너지를 기준으로 일단 분류된 발광 피크들이 온도 변화에 따라 변화하는 모습을 관찰하였다. 중성 도너 원자에 속박되는 엑시톤과 관련한 천이(DX, TEX, DAP 등)가 시료의 온도 상승에 따라 발광강도가 작아지며 발광 위치도 변화하였다. 이는 불순물에 속박된 엑시톤이 열여기에 의해서 자유 엑시톤으로 변화하는 것을 나타낸다. 이러한 변화를 면밀하게 검토하여 온도 변화에 의한 발광특성의 변화를 고찰하였다.

그림 3은 온도 변화에 따른 ZnO의 DX와 FX, TES 발광의 발광에너지의 변화를 정리한 결과이다. 실선은 아래 식 (2)에 표기한 온도 변화에 의한 밴드갭의 변화를 설명하는 관계식을 적용하여 피팅한 것이다.

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

여기서 $E_g(T)$ 는 온도 T에서의 에너지갭, α 와 β 는 상수이다. 단, 이 식에서 $E_g(0)$ 는 0 K에서의 밴드갭 값이지만, 본 연구에서는 0 K에서의 D^0X 와 TES 발광의 위치를 사용하였다. 이렇게 얻어진 α 와 β 는 각각 8.3×10^{-4} eV/K와 $\beta = 700$ K로 각각 종래의 연구에서 FX에 대하여 보고된 $\alpha = (8.2 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = (700 \pm 30)$ K와 거의 유사한 값을 얻을 수 있었다 [12]. 본 연구에서의 FX의 발광 에너지는 DX보다 약 14 meV 높은 발광에너지가 나타났다. 이러한 결과는 결국 DX의 기원이 FX이기 때문에 얻어지는 결과로 해석된다.

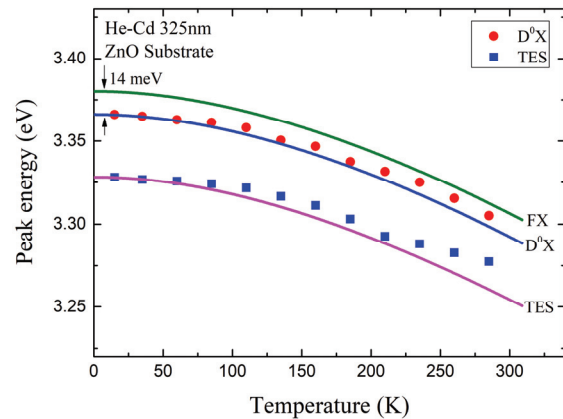


Fig. 3. Dependency of the temperature change of the FX, D^0X , and TES peak position of the ZnO substrate.

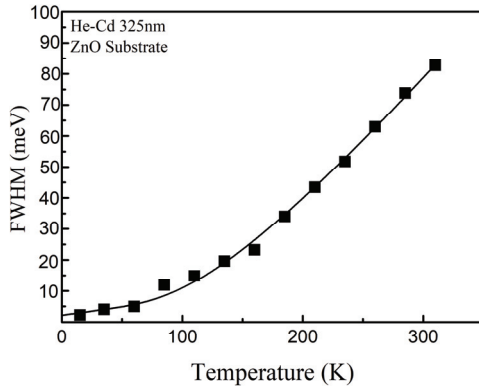


Fig. 4. FWHM according to the temperature variation of the DX peak of ZnO substrate.

그림 4는 온도 변화에 따른 ZnO의 DX의 반치폭의 변화를 정리한 결과이다. 온도 변화에 의한 반치폭의 변화는 엑시톤과 포논의 산란으로 설명할 수 있다. 포논에 의한 산란은 그림 4에서도 보였듯, 100 K 이상의 온도에서 뚜렷해졌다. 또한 이러한 포논 산란과정에서 반치폭의 변화는 다음의 식 (3)으로 설명될 수 있는데 $h\omega_{LO} = 72$ meV는 ZnO의 LO 포논의 에너지, Γ_0 는 0K에서 반치폭, γ_{ph} 는 엑시톤과 음향포논 (acoustic phonon)의 커플링 강도, Γ_{LO} 는 엑시톤 LO포논의 결합계수이고, k_B 는 볼츠만 상수이다.

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{ph}T + \Gamma_{LO} \left[\exp\left(\frac{h\omega_{LO}}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (3)$$

종래의 연구에서 ZnO 박막 결정에서 관찰된 자유 엑시톤에 대한 γ_{ph} 는 11~26 $\mu\text{eV}/\text{K}$, Γ_{LO} 는 876~783 meV로 알려져 있다. 그림 4에서 보였듯, 이 결과를 활용하여 계산한 결과는 실제 온도 변화 PL의 반치폭 변화와 일치하였다. 이러한 결과로부터 본 연구의 ZnO 벌크 기판의 경우에도 PL의 반치폭의 증가에 대한 음향포논의 기여보다 LO 포논의 기여가 확연히 크다는 점을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 상용 ZnO 벌크 결정의 도너 바운드 엑시톤(DX)의 온도 변화에 대한 PL 발광특성의 변화에 대해서 조사하였다. 15 K에서 측정된 PL 스펙트럼

에서 FX, DX, TES, DAP 등의 발광이 관찰되었고, 특히 DX 발광이 지배적으로 관찰되었다. 이를 바탕으로 진행한 DAP에 대한 분석에서 ZnO 결정의 불순물 농도가 $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 정도로 진성 ZnO 결정임을 판단할 수 있었다. 온도 변화에 따른 발광 에너지와 발광강도의 변화를 고찰하여 DX의 발광 에너지의 변화를 고찰하였고, 발광 피크의 반치폭의 변화로부터 DX의 경우에도 LO 포논의 산란이 제일 주요한 반치폭 변화 원인임을 알 수 있었다.

ORCID

Ji Ho Chang

<https://orcid.org/0000-0001-8736-8745>

감사의 글

본 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초 연구사업입니다 (NRF2015R1D1A1A01060555).

REFERENCES

- [1] K. Awazu, K. Watanabe, and H. Kawazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 2746 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.2746>]
- [2] K. Thonke, Th. Gruber, N. Teofilov, R. Schönfelder, A. Waag, and R. Sauer, *Phys. B*, **308**, 945 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00877-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00877-8)]
- [3] K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, R17 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/4/201>]
- [4] D. C. Look, B. Claflin, Y. I. Alivov, and S. J. Park, *Phys. Status Solidi*, **A201**, 2203 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.200404803>]
- [5] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White, *J. Cryst. Growth*, **216**, 330 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00437-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00437-1)]
- [6] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.*, **84**, 3912 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.368595>]
- [7] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, *Phys. Rev.*, **B60**, 2340 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.2340>]
- [8] A. Bashir, P. H. Wöbkenberg, J. Smith, J. M. Ball, G. Adamopoulos, D.D.C. Bradley, and T. D. Anthopoulos, *Adv. Mater.*, **21**, 2226 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200803584>]

- [9] W. I. Park and G. C. Yi, *Adv. Mater.*, **16**, 87 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200305729>]
- [10] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, and H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, and H. O. Everitt, *Phys. Rev.*, **B70**, 195207 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.195207>]
- [11] A. Kobayashi, O. F. Sankey, and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, **B28**, 946 (1983). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.946>]
- [12] L. Wang and N. C. Giles, *J. Appl. Phys.*, **94**, 973 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1586977>]
- [13] D. H. Chi, L.T.T. Binh, N. T. Binh, L. D. Khanh, and N. N. Long, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 2770 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.04.011>]
- [14] H. Alves, D. Pfisterer, A. Zeuner, T. Riemann, J. Christen, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer, *Opt. Mater.*, **23**, 33 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00055-7)]
- [15] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Staßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina, *Phys. Status Solidi*, **B241**, 231 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.200301962>]
- [16] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Publications, New York, 1971) p. 143.
- [17] E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern, A. Rahm, H. C. Semmelhack, K. H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, and M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3901 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1578694>]
- [18] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1992666>]