



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

졸-겔법으로 성장된 산화아연마그네슘
박막의 전구체의 종류와 농도에 따른
구조적, 광학적 특성 연구

Study of structural and optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ films
grown by sol-gel method depending on the precursor type and
molarity

指導教授 金泓承

2020年 8月

韓國海洋大學校 大學院

電子材料工學科

廉아람

本 論文을 廉아람의
工學碩士 學位論文으로 認准함.

委 員 長 梁 璿 (印)

委 員 金 泓 承 (印)

委 員 張 樂 元 (印)

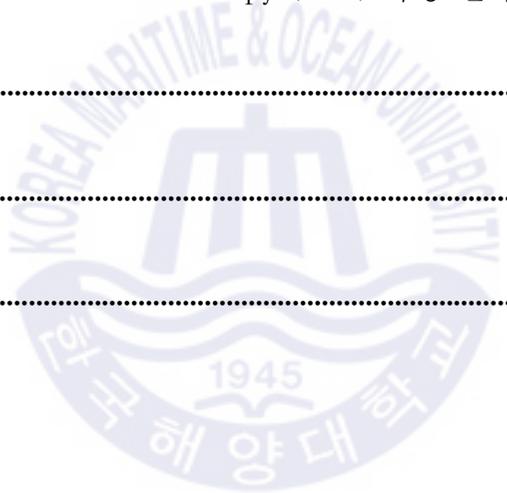
2020年 7月

韓國海洋大學校 大學院

목 차

Contents	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
1. 서 론	1
2. 이론적 배경	
2.1 ZnO 의 기본적인 특성	4
2.1.1 ZnO 의 물질 특성	4
2.1.2 ZnO 의 응용	9
2.2 MgO 의 기본적인 특성	11
2.2.1 MgO 의 물질 특성	11
2.2.2 MgO 의 응용	14
2.3 $Mg_xZn_{1-x}O$ 의 기본적인 특성	15
2.3.1 $Mg_xZn_{1-x}O$ 의 물질 특성	15
2.3.2 $Mg_xZn_{1-x}O$ 의 응용	17
2.4 졸-겔법	18
2.4.1 졸-겔법의 원리	18
2.4.2 졸-겔법의 장점	20
3. 실험방법	
3.1 졸-겔 용액의 제조	22
3.2 졸-겔 박막 제작	24

3.3 박막의 특성분석	26
3.1.1 X-ray diffraction (XRD)	26
3.1.2 X-ray spectrometer (EDS)	30
3.1.3 UV-vis spectrophotometer	32
3.1.4 Transmission electron microscopy (TEM)	34
4. 결과 및 고찰	
4.1 X-ray diffraction (XRD) 측정 결과	37
4.2 X-ray spectrometer (EDS) 측정 결과	47
4.3 UV-vis spectrophotometer 측정 결과	49
4.4 Transmission electron microscopy (TEM) 측정 결과	55
5. 결 론	60
참고문헌	62
감사의 글	68



List of Tables

Table 1 General physical properties of ZnO

Table 2 General physical properties of MgO

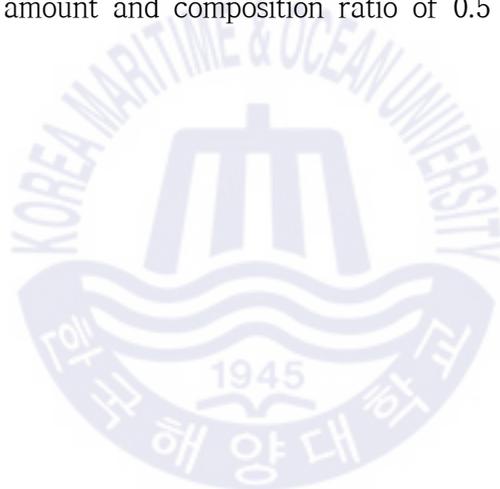
Table 3 The important condition parameters about preparing solution.

Table 4 The main condition parameters about spin coating and annealing process.

Table 5 Mg addition amount and composition ratio of 0.1 M samples

Table 6 Mg addition amount and composition ratio of 0.3 M samples

Table 7 Mg addition amount and composition ratio of 0.5 M samples



List of Figures

- Fig. 1** Graph of change in crystal structure of MgZnO according to Mg content
- Fig. 2** Crystal structure properties of ZnO (Zn and O for gray and black, respectively)
(a) Cubic rock salt , (b) Cubic zinc blende , (c) Wurtzite hexagonal
- Fig. 3** Wurtzite ZnO crystal structure
- Fig. 4** Energy level due to defects in ZnO
- Fig. 5** Applications according to the characteristics of ZnO
- Fig. 6** Rocksalt MgO crystal structure
- Fig. 7** The structural models of (a) hexagonal and (b) cubic MgZnO alloys
- Fig. 8** Schematic representation of the different stages and routes of the sol-gel technology
- Fig. 9** The summerized merits of sol-gel method
- Fig. 10** Schematic diagram of the sol-gel method.
- Fig. 11** Principle of X-ray diffraction equipment
- Fig. 12** High resolution X-ray diffraction equipment
- Fig. 13** Composition of EDS
- Fig. 14** UV/Vis spectrophotometer equipment
- Fig. 15** Structure diagram of a transmission electron microscope
- Fig. 16** X-ray diffraction pattern according to Mg concentration of 0.1 M samples (a) Mg acetate sample, (b) Mg nitrate sample
- Fig. 17** X-ray diffraction pattern according to Mg concentration of 0.3 M samples (a) Mg acetate sample, (b) Mg nitrate sample
- Fig. 18** X-ray diffraction pattern according to Mg concentration of 0.5 M samples (a) Mg acetate sample, (b) Mg nitrate sample
- Fig. 19** Comparison graph of c-axis length of (002) peak according to precursor type (a) 0.1 M sample, (b) 0.3 M sample, (c) 0.5 M sample

Fig. 20 Comparison graph of FWHM values according to precursor type (a) 0.1 M sample, (b) 0.3 M sample, (c) 0.5 M sample

Fig. 21 Grain size comparison graph by precursor type (a) 0.1 M sample, (b) 0.3 M sample, (c) 0.5 M sample

Fig. 22 Graph comparing the relative intensity of the (002) peak according to the precursor type (a) 0.1 M sample, (b) 0.3 M sample, (c) 0.5 M sample

Fig. 23 Example graph of composition analysis in thin films measured by EDS. (a) 0.3 M ZnO, (b) 0.3 M Mg acetate 30%, (c) 0.3 M Mg nitrate 30%

Fig. 24 Light transmittance of 0.1 M samples measured by UV-vis spectrophotometer (a) ZnO and Mg acetate samples, (b) ZnO and Mg nitrate samples

Fig. 25 Light transmittance of 0.3 M samples measured by UV-vis spectrophotometer (a) ZnO and Mg acetate samples, (b) ZnO and Mg nitrate samples

Fig. 26 Light transmittance of 0.5 M samples measured by UV-vis spectrophotometer (a) ZnO and Mg acetate samples, (b) ZnO and Mg nitrate samples

Fig. 27 A graph showing the band gap change of all samples according to the Mg composition (Mg acetate is A and Mg nitrate is N)

Fig. 28 Cross section of 0.1 M samples measured by TEM (a) ZnO, (b) Mg act 10%, (c) Mg act 30%, (d) Mg nitrate 10%, (e) Mg nitrate 30%

Fig. 29 Cross section of 0.3 M samples measured by TEM (a) ZnO, (b) Mg act 10%, (c) Mg act 30%, (d) Mg nitrate 10%, (e) Mg nitrate 30%

Fig. 30 Cross section of 0.5 M samples measured by TEM (a) ZnO, (b) Mg act 10%, (c) Mg act 30%, (d) Mg nitrate 10%, (e) Mg nitrate 30%

Fig. 31 Graph showing the change in thickness according to the molarity of Mg acetate thin film measured by TEM

Study of structural and optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ films grown by sol-gel method depending on the precursor type and molarity

Ahram Yom

Department of Electronic Material Engineering
Graduate School of
Korea Maritime and Ocean University

Abstract

ZnO is a typical II-VI group compound semiconductor and oxide semiconductor with a direct and wide band gap (3.37 eV). ZnO has been studied in various fields based on its excellent physical properties. Among them, band gap engineering of ZnO is one of the main research issues in ZnO based material. When the MgO are appropriately replaced by ZnO, it can tailor the band gap to the wider value. Based on this, the alloy of ZnO and MgO can be applied to the active layer of UV-LEDs and high mobility field effect transistors and window layer for solar cell. Furthermore MgZnO can be used in power semiconductor devices. For the formation of $Mg_xZn_{1-x}O$ films, we explored the sol-gel method that is one of most popular solution based method and easily handle to deposit. The films were grown by spin coating with a ZnO solution and a $Mg_xZn_{1-x}O$

solution on a Si (100) substrate. In order to study the characteristics of the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films, the films prepared by two types of Mg precursor. For the solution synthesis, Zn acetate dihydrate $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ was used as a Zn precursor, and Mg acetate tetrahydrate $[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ and Mg nitrate hexahydrate $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ each type of Mg precursor was used, respectively. Moreover, the molarity of the Zn precursor to the solvent was varied to be 0.1 M, 0.3 M, and 0.5 M. Also we investigated the effect of the contents of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ with the inclusion of $\text{Mg}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$ proportions up to 0%, 10%, 20%, and 30%. The optical characteristics are measured by a UV-vis spectrophotometer, and the structural characteristics are measured by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Compositional analysis was performed using an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). Both of Mg precursors were successfully used to deposit the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films and able to control the mole fractions of Mg up to 30%. Also, the increase of mole fraction of Mg in $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films caused a change in the growth mode from (002) texture growth of ZnO film to random growth of $\text{Mg}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ and the reducing of c-axis length. Furthermore, as the mole fraction of Mg increased, the band gap energy increased. The films using Mg acetate as a Mg precursor kept a grain its size of 20 nm regardless of mole fraction of Mg in the films and thickness of films increased linearly with mole fraction of Mg. The films using Mg nitrate as a Mg precursor showed a smallest c-axis length of 5.186 Å and a biggest band gap energy of 3.63 eV when 30% Mg is contained. The increase in Zn concentration of precursor solution also had an important effect on the properties of ZnMgO films. As the Zn molarity increased, the thickness of films was thicker. The 0.1 M samples showed a smallest in grain size however bandgap energy has the largest one. the film with maximum band gap energy obtained using Mg nitrate at 0.1 M. On the other hand, the films with 0.3

M showed consistent characteristics for Mg content. And the transmittance was most improved up to 15% compared with others. the 0.5 M samples showed poor structural and optical properties due to the high Zn concentration.

KEY WORDS: ZnO, MgO, MgZnO, Precursor, Thin film, Sol-gel, Spin-coating



제 1 장 서 론

산화아연 (zinc oxide, ZnO)은 II-VI 족 화합물 반도체 및 산화물 반도체로 대표적인 재료이며 [1,2], 육방정계 우르짜이트 (Hexagonal Wurtzite)의 결정구조를 가지고 있고, 3.37 eV의 비교적 넓은 직접 천이형 에너지 밴드갭 (energy band gap) 과 60 meV의 엑시톤 결합 에너지를 가지고 있다 [3,4]. 이와 같은 특성은 기존의 블루 및 자외선 발광 다이오드 (light emitting diode, LED), 레이저 다이오드 (laser diode, LD)와 같은 발광 소자에 사용되고 있는 질화갈륨 (gallium nitride, GaN)과 유사한 특성을 가지고 있다 [5-7]. ZnO는 자연에 풍부한 물질이고, 저온공정이 가능한 장점 또한 가져 생산비 절감의 측면에서 이점을 가질 수 있다. 그리고 벌크 제작이 용이하여 단결정 제작이 가능한 장점이 있어 동종 기관위에 소자 제작이 가능하여 박막성장 시 격자 불일치를 줄일 수 있다 [8]. 또한 습식 화학 식각이 가능하여 GaN를 대체할 수 있는 차세대 화합물 반도체재료로 주목받아 현재까지 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 그리고 가시광 영역에서 평균 80% 이상의 우수한 광 투과율, 고온·고압에서의 우수한 안정성, 그리고 높은 전기전도성으로 투명 박막 트랜지스터 (transparent thin film transistor, TTFT)의 채널층, 태양전지나 평판 디스플레이의 투명 전도막 (transparent conducting oxide, TCO) rmflrh 태양전지 버퍼층과 같은 분야들에서도 각광 받고 있으며, 그 외에도 가스 센서, 압전 소자 등 매우 폭넓은 응용 분야에서 연구가 진행되어 오고 있다 [9-11].

특히 고효율 블루 및 자외선 발광소자의 제작을 위해서는 단파장 영역대의 밴드갭이 가능하도록 하는 밴드갭 엔지니어링이 필수인데, ZnO계 박막 제작에서는 ZnO와 MgO의 합성을 통한 MgZnO 합성 기술이 필수적인 기술로 활발히 연구되고 있다. Zn^{2+} 와 Mg^{2+} 간의 이온반경이 각각 0.60 Å 과 0.57 Å 으로 서로 비슷하기 때문에 ZnO 내에 MgO (7.8 eV)를 적절히 고용하면 밴드갭 에너지를 증가시키는 엔지니어링이 가능하다 [12,13]. 보다 큰 밴드갭을 가진 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막은 블루 및 자외선 발광 다이오드 (ultra violet light emitting diode, UV-LED) 뿐만 아니라 ZnO 기반 고이동도 전계효과 트랜지스터

(high-mobility field effect transistor, HEMT)의 활성층에도 활용이 가능하며 이를 통한 전력 반도체로서의 활용 또한 기대되고 있다 [14,15]. 그러나 육방정계 구조를 지닌 ZnO (hexagonal structure: $a=3.25 \text{ \AA}$, $c=5.21 \text{ \AA}$)와 입방정계 구조인 MgO (cubic structure: $a=4.214 \text{ \AA}$)는 서로 다른 결정구조로 인하여, ZnO에 MgO가 고용이 될 때 ZnO와 같은 육방정계 구조를 유지하는 최대 한계치가 존재한다. Zn에 대한 Mg의 최대 고용한계치는 약 33 mol. % 로 알려져 있으며 이 한계치를 넘어서면 육방정계와 MgO 기반의 입방정계의 구조를 가지는 MgZnO가 혼재하게 되는 상 분리 영역이 존재하게 된다 [16,17]. 때문에 본 실험에서는 Mg의 첨가량이 최대 30 mol. % 가 되도록 합성하는 것을 목표로 하여 실험을 진행하였다.

$Mg_xZn_{1-x}O$ 를 제작하는 성장법은 대표적으로 유기금속 화학 기상증착 (metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD) [18], 분자선에피택시 (molecular beam epitaxy, MBE) [19], 스퍼터링 (sputtering) [20], 그리고 펄스레이저 증착 (pulsed laser deposition, PLD) [21] 등이 있다. 이러한 박막제작 장비로 증착하는 경우에는 비교적 고품질의 박막을 얻을 수 있으나 대부분 고온, 고진공 그리고 비싼 소스 가격으로 높은 비용이 발생하고 박막 제작에 장시간이 걸리는 여러 가지 단점들이 있다. 하지만 용액 기반의 성장법들은 고온과 진공을 필요로 하지 않으며 값싼 소스 가격 등으로 박막 제조비용이 저렴하고 제작이 빠르며 대면적에 활용 할 수 있을 뿐만 아니라 용액을 한 번 제작한다면 반복적으로 사용할 수 있다는 등 여러 가지 장점들이 있다 [22]. 그 중 졸-겔법은 가장 대표적인 용액 기반의 성장법으로 유기용매에 금속 전구체를 녹인 후 숙성을 통해 가수 분해된 합성용액을 스핀코팅하여 성장시키는 방법이다. $Mg_xZn_{1-x}O$ 를 졸-겔 법으로 성장 시 사용되는 Mg전구체로 Mg acetate tetrahydrate [$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$]와 Mg nitrate hexahydrate [$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]가 사용되고 있으나 현재까지 보고된 연구는 고용되는 Mg의 농도가 크지 않고 두 종류의 전구체를 비교 분석한 보고가 거의 없다 [23-24]. 이에 본 실험에서는 두 종류의 전구체를 각각 사용한 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막을 성장시켜 박막들의 특성들을 비교 분석하였다. 또한, Zn와 Mg 반응의 차이를 관찰하기 위해 Zn 전구

체의 몰농도를 0.1 M, 0.3 M 그리고 0.5 M으로 조절하여 특성을 살펴보았다, 그리고 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막내의 Mg 농도에 따른 특성 연구도 진행하였다. 이를 위하여 Mg 전구체의 양은 육방정계 구조가 유지되도록 Mg^{2+} / Zn^{2+} 의 비율이 최대 30 %가 되도록 하여 Mg 농도를 0%, 10%, 20% 그리고 30%로 조절하여 실험하였다.

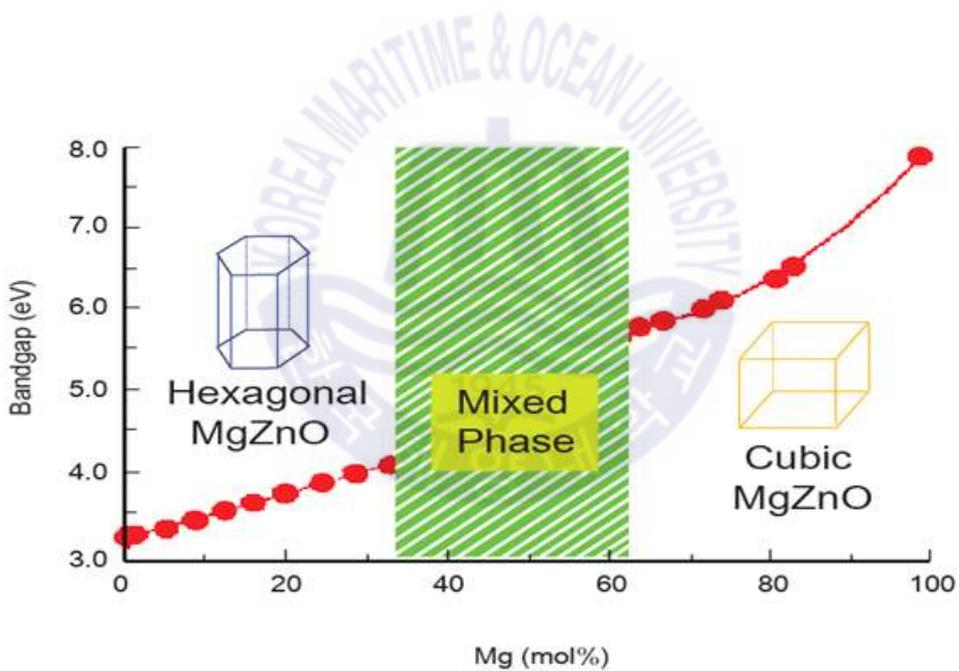


Fig. 1 Graph of change in crystal structure of MgZnO according to Mg content

제 2 장 이론적 배경

2.1 ZnO의 기본적인 특성

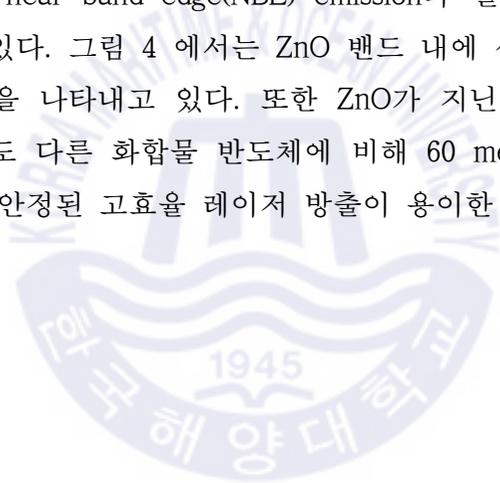
2.1.1 ZnO의 물질 특성

ZnO는 세 가지 결정구조를 가질 수 있다. 이는 각각 육방정 우르짜이트 (Hexagonal wurtzite), 입방정 징크블렌드 (Cubic zinc blende), 그리고 입방정 암염 (Cubic rocksalt) 구조이며, 각 결정구조의 형태를 그림 2에 나타내었다. 일반적으로 ZnO는 상온에서 가장 안정한 형태는 우르짜이트 구조이며 [2], 입방정 구조는 기판도 입방정인 경우, 또한 암염 구조는 상대적으로 고압에서만 얻을 수 있다 [25]. 상온에서 우르짜이트 구조의 ZnO는 Zn 이온이 tetrahedral interstitial site, O 이온이 hexagonal site에 위치하며, c-축 방향으로 각각의 Zn 층과 O 층이 교대로 겹치는 형태를 이루고 있다. 평균 격자상수는 $a = 3.2496 \text{ \AA}$, $c = 5.22069 \text{ \AA}$ 로 c 축과 a 축의 비가 약 1.6 배 정도로, c-축 방향의 이온 간의 거리가 다른 방향의 이온 간의 거리보다 비교적 짧아 유효 이온 전하 (effective ionic charge)의 비가 1 : 1.2 로 극성이 존재한다. 이것은 ZnO 가 육방정 우르짜이트 구조를 가지는 원인이다. 또한 c-축은 (1010) 면에 평행하기 때문에 극성 축이고, 이러한 c-축에 수직인 (0001) 면이 극성 면이 된다. 이러한 특성 때문에 ZnO 는 c-축 방향으로의 압전성이 매우 우수하며, Zn 층은 O 층에 비해 상대적으로 표면에너지 크고, 성장속도가 빠르며, 부식 및 마모에 큰 저항성을 가진다. 일반적으로 ZnO 박막은 결정성장 시 (0002)면이 에너지적으로 가장 안정한 면이기 때문에 c-축에 우선방위성을 유지하며 성장하게 된다. 이 밖의 우르짜이트 결정구조의 ZnO 의 다양한 특성을 표 1 에 나타내었다 [26].

이온결합으로 구성된 결정질 고체가 화학양론 (stoichiometry)에서 벗어나 성장하게 되면 기저 (matrix)원자들의 결핍과 잘못된 위치에 존재하는 기저 원자들에 의해 결정 내에는 어느 정도의 격자 결함이 존재하게 된다. 이처럼 ZnO 는 결정 성장 시 원자의 비율이 비화학양론 (non-stoichiometry) 구조를 가지고

성장하기 때문에 산소 공공, 침입형 Zn 원자 등의 점 결함이 결정 내에 발생하며, 이로 인해 형성된 전자가 전기 전도도에 영향을 끼치게 된다. ZnO 결정 내에 존재하는 Zn 이온과 O 이온은 각각 0.74 Å 과 1.40 Å으로 이온반경차이가 비교적 크기 때문에 Frenkel 결함 주로 나타나게 된다. 이러한 결함으로 인해 ZnO 성장 직후 $10^{17}\sim 10^{18}$ cm³의 background carrier concentration를 갖게 되어 n-형 전도성을 띄게 된다. 이러한 n-형 전도성은 p-형 ZnO 박막 제조 시 보상 효과 (compensation effect)를 야기시켜 도핑의 효율을 감소시키는 원인이 된다.

ZnO의 광학적 특성으로는 가시광 영역에서 높은 투과성을 가지며 발광은 크게 밴드갭과 관련된 near band edge(NBE) emission과 결함에 관련된 emission으로 나누어 볼 수 있다. 그림 4에서는 ZnO 밴드 내에 생성되는 여러 에너지 준위들에 의한 발광을 나타내고 있다. 또한 ZnO가 지닌 뛰어난 광학적 특성 중 하나는 상온에서도 다른 화합물 반도체에 비해 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지를 갖고 있어 안정된 고효율 레이저 방출이 용이한 것이다 [27]



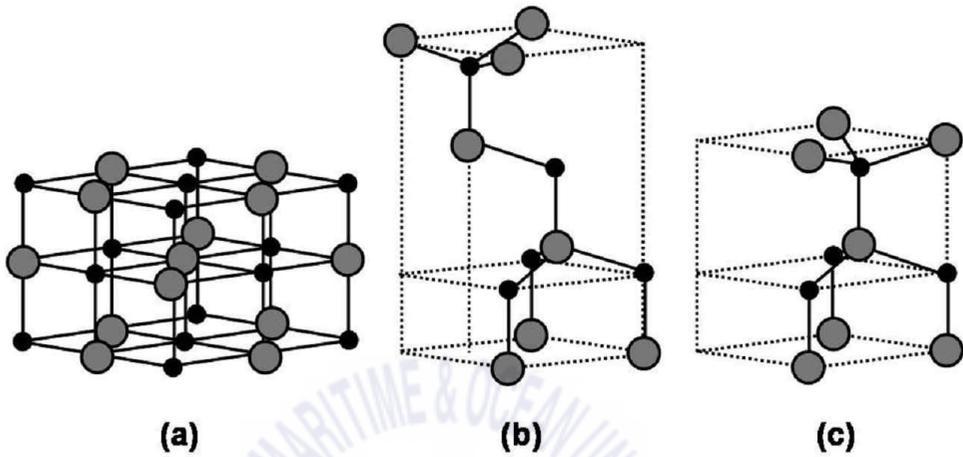


Fig. 2 Crystal structure properties of ZnO (Zn and O for gray and black, respectively)

(a) Cubic rock salt , (b) Cubic zinc blende , (c) Wurtzite hexagonal

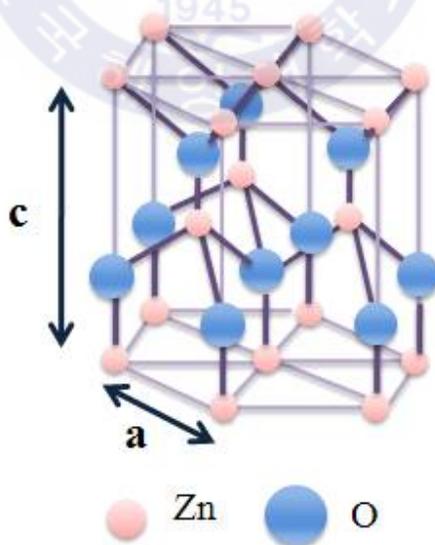


Fig. 3 Wurtzite ZnO crystal structure

Table 1 General physical properties of ZnO

Properties	Value
Lattice constants at 300 K	a = 3.251 Å b = 5.206 Å
Stable phase at 300 K	Wurtzite
a/c	1.601 (ideal hexagonal structure shows 1.633)
Melting point	1975 °C
Linear expansion coefficient (/°C)	a : 6.5×10^{-6} c : 3.0×10^{-6}
Static dielectric constant	8.656
Band gap Energy	3.37 eV, direct
Thermal conductivity	a= 0.6, c= 1- 1.2 W/m · K
Intrinsic carrier concentration	$< 10^6 /\text{cm}^3$ (max: n-type doping $> 10^{20} /\text{cm}^3$ electrons, max: p-type doping $< 10^{17} /\text{cm}^3$ holes)
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron mobility at 300 K for low n-type conductivity	200 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
Hole mobility at 300 K for low p-type conductivity	5- 50 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
Work function	4.5 eV
Hole effective mass	0.59

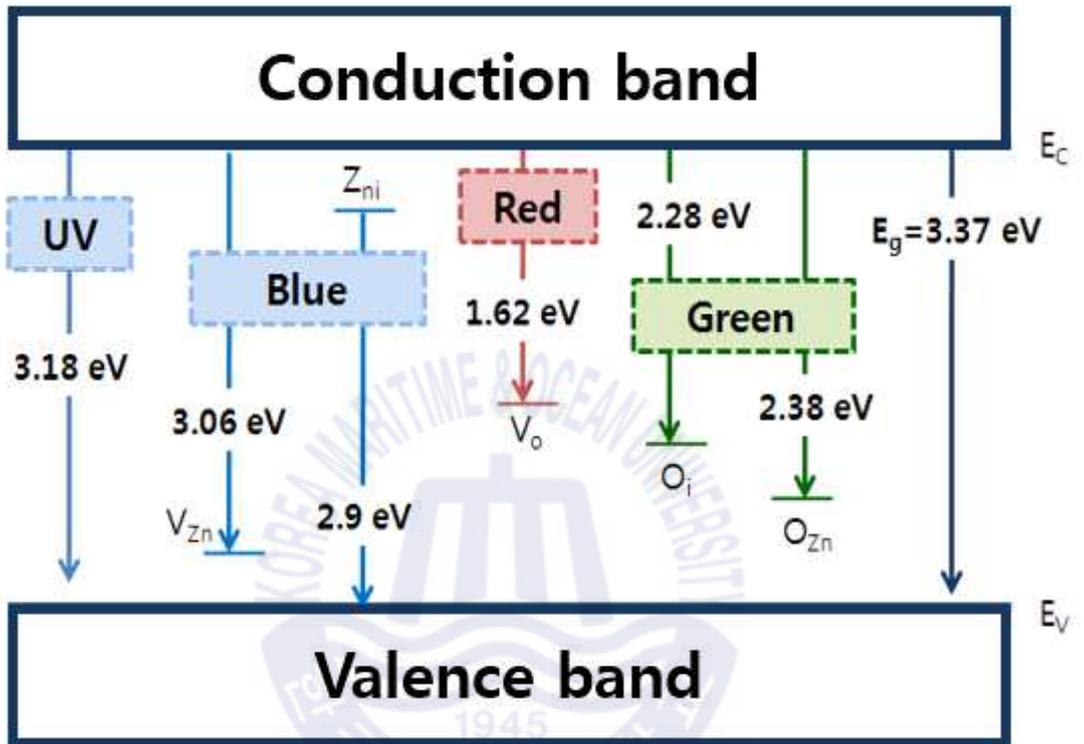


Fig. 4 Energy level due to defects in ZnO

2.1.2 ZnO의 응용

ZnO는 다양한 화학적 특성과 물리적 특성의 인해서 여러 분야에서 널리 활용되고 있다. 넓은 직접 천이형 밴드갭을 가지고 있어 청색 및 UV LED에 적용하기에 적합하며 약 60 meV (GaN ~ 22 meV)의 엑시톤 방출 에너지를 가지므로, ZnO 광학 장치가 GaN 광학 장치보다 방출 효율에 더 효과적일 것으로 예상된다 [28]. ZnO는 압전 상수가 크기 때문에 전압 생성, 센서, 변환기 및 액추에이터와 같은 일부 응용 분야에서 사용할 수 있으며, 또한 흡착된 종의 존재에 대한 높은 감도로 인해 센서 장치에도 사용될 수 있다. 이 외에도 타이어에서 세라믹, 제약에서 농업, 페인트에서 화학에 이르기까지 광범위한 분야에서 응용되고 있다. 그림 2.2에는 ZnO의 특징에 따른 응용 분야를 나타내었다 [9].



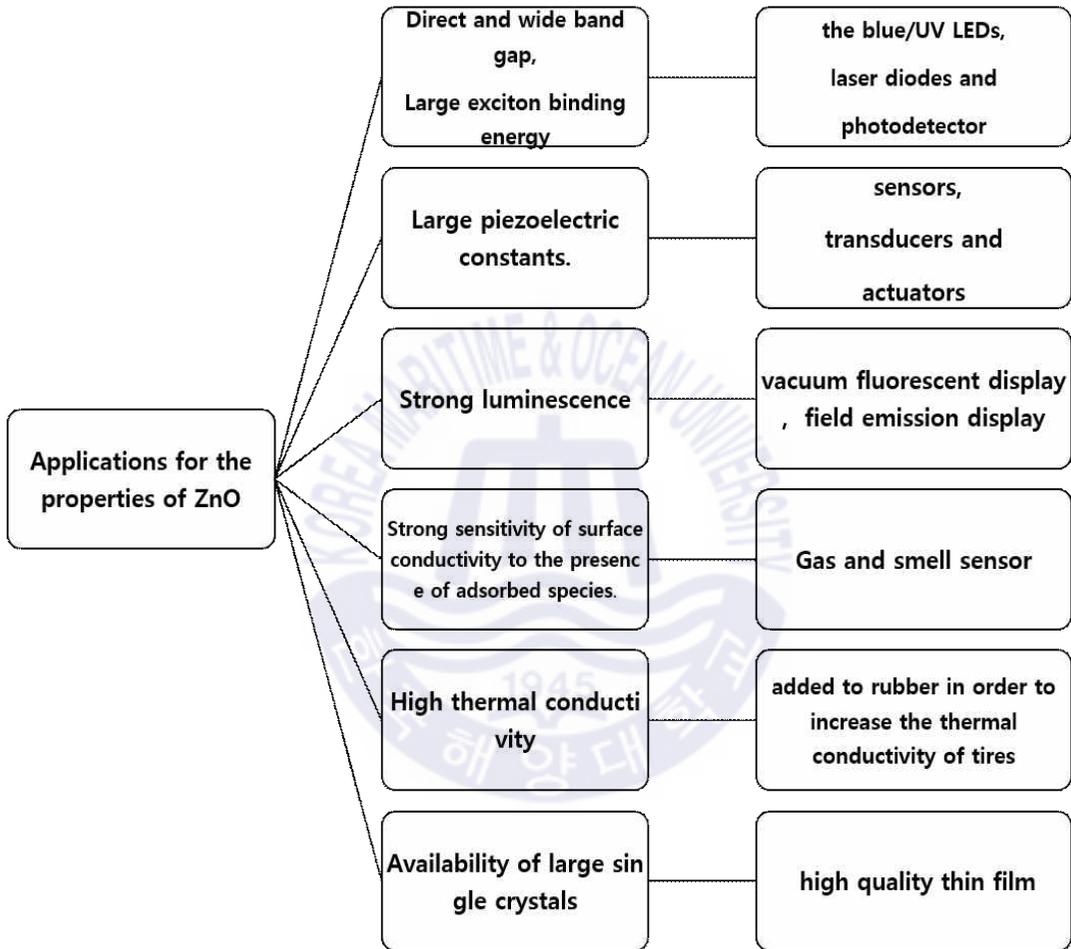


Fig. 5 Applications according to the characteristics of ZnO

2.2 MgO의 기본적 특성

2.2.1 MgO의 물질 특성

MgO는 7.8 eV의 넓은 밴드갭과 입방정 암염 (Cubic rocksalt) 구조의 결정 구조를 갖는 이종 복합 금속 반도체이다 [29,30]. MgO 격자상수는 a 는 약 4.21 Å 이고 분자량은 40.32, 녹는점은 2800 ° C, 끓는점은 3600 ° C 이다. MgO의 구조는 이온 결합에 의해 Mg²⁺와 O²⁻ 두 개의 상호 침투성 fcc 격자로 구성되며, 이들 산화물은 기존의 이온 NaCl보다 훨씬 더 이온화된다. MgO개략적인 결정구조는 그림 2에 나타내었다.

또한 MgO 재료는 높은 열적·화학적 안정성, 낮은 유전 상수 등과 같은 우수한 물리적 및 화학적 특성을 가지고 있다., 광학 필름, 플라즈마 디스플레이 등에 활용될 수 있으며 입사 이온에 대한 내부식성과 높은 이차 전자 방출계수를 갖는 특성으로 인하여 현재 Plasma display panel의 보호막 물질로 활용되고 있다 [31] MgO는 투명하고 열적으로 안정적이며 전기 저항이 높은 우수한 재료이다 [29,30]. 금속 산화물 반도체 (MOS) 트랜지스터의 게이트 절연체부터 다른 기능성 산화물의 통합을 가능하도록 하는 버퍼층까지 광범위한 범위의 전자 재료로 상당한 관심을 끌고 있다[32]. 또한, MnO는 ZnO와 합금화되어 ZnO 시스템의 밴드 갭을 제어 할 수 있다. MgO의 주요 특성은 표 2에 나타내었다.

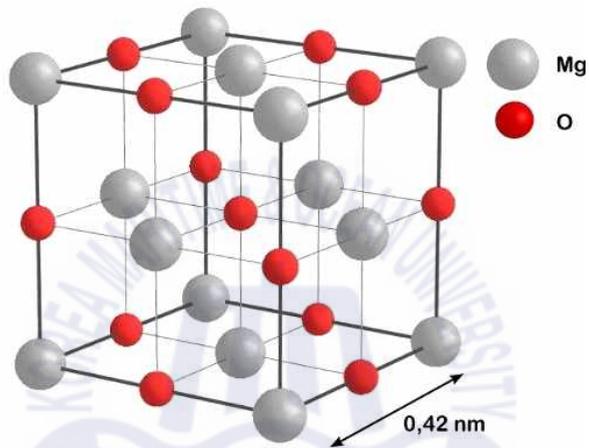


Fig. 6 Rocksalt MgO crystal structure

Table 2 General physical properties of MgO

Properties	Value
Lattice constants at 300 K	$a = 4.215 \text{ \AA}$
Stable phase at 300 K	Cubic rock salt
Band gap Energy	7.8 eV
Melting point	2852 °C
Density	3.576 g /cm ³
Boiling point	3600 °C
Thermal conductivity at 300 K	45–60 W · m ⁻¹ · K ⁻¹
Thermal Expansion	$14 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Refractive index	1.736
Dielectric constant	9.83
Linear expansion coefficient (°C)	10.5×10^{-6}
Transmission Range	0.2 – 8 μm
Loss Tangent	3.3×10^{-7}
Hardness	5.8 (Mohs)

2.2.2 MgO의 응용

MgO 필름은 고온 초전도 산화물, 강유전체, 고자기 저항 산화물 버퍼층 및 TTFT (transparency thin film transistor)에 널리 사용된다. 버퍼층으로 사용되는 MgO 필름은 다음과 같은 뛰어난 기능을 제공한다.

(1) MgO 단결정 기판 상에서 많은 페로브스카이트 산화물들이 에피택셜 성장될 수 있다. Si 기판 상에서 성장된 MgO 박막은 페로브스카이트 산화막의 에피택셜 성장을 위한 버퍼층으로 활용될 수 있다.

(2) 격자 상수가 3.8\AA 인 MgO (100) 필름과 (100) 우선 배향을 갖는 페로브스카이트 박막의 격자 부정합은 약 -9.5% 이다. 이것은 페로브스카이트 산화물 박막에 큰 스트레스를 가져다 줄 것인데, 이는 산화막들 사이의 스트레스를 연구하기에 편리함을 제공한다.

(3) Si (100) 기판 상에 (100), (110) 및 (111) 결정 배향을 갖는 3 종류의 MgO 막을 얻을 수 있다. 이들을 사용하여 Si 기판상의 페로브스카이트 산화물 박막의 성장 배향을 제어할 수 있어, 이들 산화물의 이방성을 연구하기에 편리하다.

(4) MgO 박막의 굴절률은 1.74이다. 다른 버퍼층인 CeO₂ 및 YSZ과 비교하여, 굴절률이 매우 작아서 MgO 필름이 광도전 필름의 버퍼층에 이상적으로 적합하다.

(5) 유전 상수가 낮고 유전 손실이 낮기 때문에 MgO 박막은 고온 초전도체 기반 마이크로파 장치의 버퍼층으로 사용하기에 매우 적합하다.

MgO 막은 일반적으로 플라즈마 디스플레이 패널 (PDP)을 위한 유전체 보호층으로 사용된다 [2,22]. 플라즈마 디스플레이는 모든 디지털 모드에 사용될 수 있고 대형 스크린 디스플레이에서 쉽게 만들 수 있기 때문에 디지털 TV, HDTV 및 멀티미디어 제품의 응용 디스플레이에 활용된다.

2.3 $Mg_xZn_{1-x}O$ 의 기본적 특성

2.3.1 $Mg_xZn_{1-x}O$ 의 물질 특성

3 원소 반도체 결정은 그 조성을 변화시킴으로써 많은 중요한 물리적 특성을 부드럽게 변화시킬 수 있다 [33,34]. $Mg_xZn_{1-x}O$ 합금은 ZnO에 MgO를 적절히 고용하여 제작된다. Mg^{2+} (0.57 Å)의 이온 반경은 Zn^{2+} (0.60 Å)의 이온 반경에 가깝기 때문에, Mg 원자에 의한 Zn 원자의 대체는 격자 상수의 큰 변화를 야기시키지 않고 이루어질 수 있다. 그러나, 육방정 우르자이트 구조의 ZnO와 입방정 암염구조의 MgO 사이의 다른 결정 구조는 불안정한 혼합 형태의 상을 야기할 수 있다 [16,17]. $Mg_xZn_{1-x}O$ 는 여러 성장 조건에 따라 육방정 또는 입방정 격자 구조를 가질 수 있다. Zn^{2+} 와 Mg^{2+} 이온 반경의 유사성에도 불구하고 ZnO에서 MgO의 열역학적 용해도 한계는 33 mol. % 미만이다 [35]. 1998 년에 Ohtomo 등은 PLD법으로 $Mg_xZn_{1-x}O$ 필름을 제조하였고 육방정 구조는 33 mol. % 까지 유지되었으며, 이는 높은 Mg 함량을 갖는 우르자이트 $Mg_xZn_{1-x}O$ 필름을 성장시킬 수 있는 가능성을 제시 하였다 [21]. 2003 년에 Takeuchi 등은 600 °C의 기판 온도에서 PLD법으로 $Mg_xZn_{1-x}O$ 필름을 제조했으며 $0.37 \leq x \leq 0.6$ 의 범위에서 상 다이어그램의 상 분리 영역을 발견했다 [28]. 그러나 L.K. Wangga 등은 MOCVD 기술을 사용하여 $x = 0.33$ 의 입방 $Mg_xZn_{1-x}O$ 층을 성장시켰다 [36]. 물질의 안정성은 입방정계와 육방정계 격자 구조의 총 에너지의 차이에 의존하며, 다른 격자구조의 총 에너지는 온도에 따라 다른 속도로 변하기 때문에 온도에 의존 한다 [37].

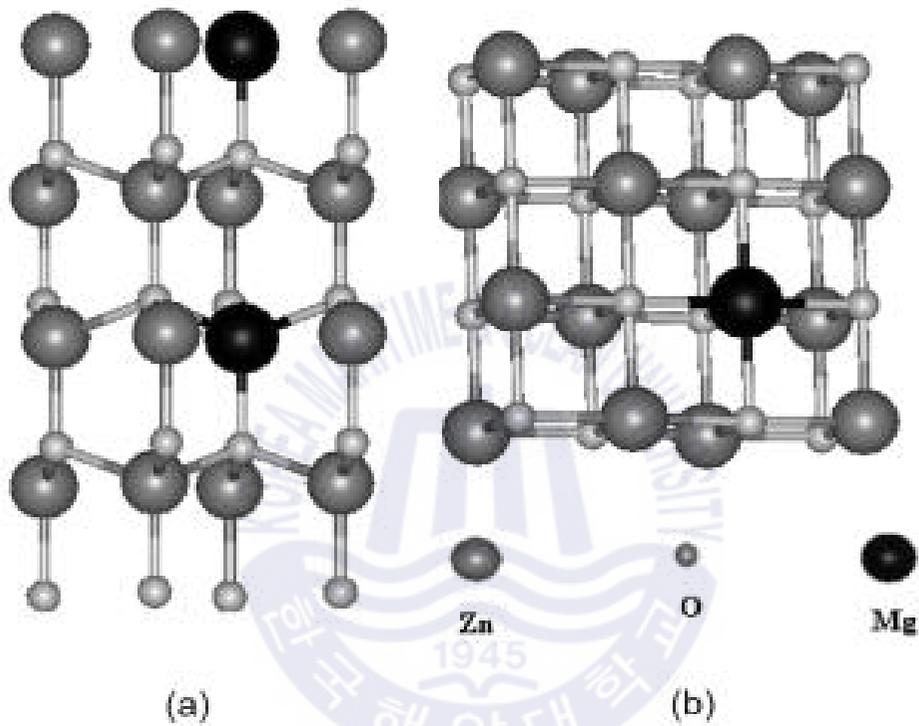


Fig. 7 The structural models of (a) hexagonal and (b) cubic MgZnO alloys

2.3.2 $Mg_xZn_{1-x}O$ 의 응용

$Mg_xZn_{1-x}O$ 는 3.37eV ~ 7.8eV의 넓은 자외선 영역 스펙트럼 내에서 밴드갭 조정이 가능하며, 이로 인해 Blue LED, UV LED, Photo detector, 광전지 (PV) 장치 및 Laser diode 와 같은 UV 광전자 장치의 응용이 가능하다. [2,38,39]. 기존의 ZnO도 실온에서 넓은 밴드 갭과 높은 엑시톤 결합 에너지로 인해 자외선 발광 장치 및 레이저 다이오드 분야에서 유망한 광전자 재료이다. 때문에 $Mg_xZn_{1-x}O$ / ZnO 이중 접합 구조를 활용하여 장치의 효율을 향상시키기 위해 널리 연구되고 있다.

$Mg_xZn_{1-x}O$ 박막은 가시 영역에서 높은 투과율을 보이고, 불순물 도핑을 통해 전기 전도성을 쉽게 제어할 수 있다. 이러한 특성으로 태양 전지의 전극 및 window 재료에 적용 할 수 있으며, 조사량이 높은 환경에서 조사 손상이 적기 때문에 우주 위성에 장착 할 수 있는 태양 전지의 응용에 이상적인 후보로 여겨진다 [40]. 또한, $Mg_xZn_{1-x}O$ 는 확장된 밴드갭 에너지를 통해 전력반도체의 활용도 기대되며, 큰 압전 상수로 인해 전압 생성, 센서, 변환기 및 액추에이터와 같은 압전장치에도 사용될 수 있다 [41].

2.4 졸-겔법

2.4.1 졸-겔법의 원리

졸-겔은 액체 (sol)에 분산 된 고체 나노 입자가 함께 응집되어 액체 (gel) 전체에 걸쳐 연장되는 연속적인 3 차원 네트워크를 형성하는 공정을 지칭한다. 졸-겔 공정의 제 1 단계에서 가수 분해 및 중축합 반응은 크기가 수십 nm를 초과하지 않는 콜로이드 용액, 즉 졸인 수산화물 입자의 형성을 초래한다. 분산 상의 벌크 농도 증가 또는 외부 조건의 다른 변화 (pH, 용매 치환)는 입자 간의 접촉이 강하게 형성되고 모놀리식 겔 (monolithic gel)이 형성되어 용매 분자가 유연하지만 상당히 안정적으로 진행된다. 졸의 농축 후 수산화물 입자에 의해 형성된 3 차원 그리드 형태의 겔화는 여러 방법들이 있는데 투석, 한외 여과 (ultra filtration), 전기 투석, 비교적 저온에서의 증발 또는 추출 등이 존재한다.

졸의 점도를 조정하여 스핀 코팅, 딥 코팅 그리고 분무의 방법으로 기판 상에 용액을 도포하여 습식 필름을 얻을 수 있다. 이를 건조시켜 용매 및 잔여물들을 제거하면 건조 필름을 얻을 수 있게 된다. 그 후, 열처리를 완료하면 필름 내의 유기 성분이 제거되고 비정질 무기 필름이 얻어진다. 결정 막을 얻으려면 결정을 핵화 하는 원자에 따라 그에 맞는 고온 어닐링이 필요하다.

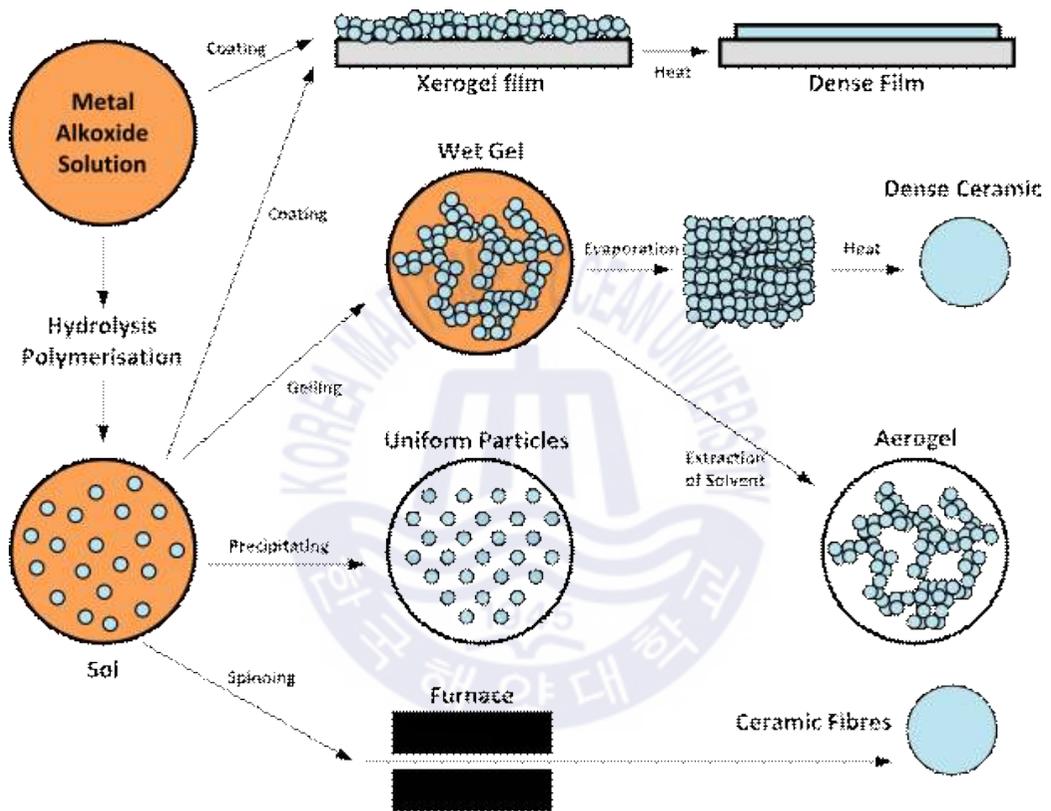


Fig. 8 Schematic representation of the different stages and routes of the sol-gel technology

2.4.1 졸-겔법의 장점

대체로 졸-겔법의 기본 공정은 소스 재료, 졸, 젤, 열처리 및 재료화의 5 단계로 진행된다. 고순도로 제작이 가능하고 대면적의 박막을 균일하게 만들기에 용이하여 화학량론적으로도 정밀하게 제어 할 수 있다. 저온공정이 가능하며 조작성이 쉽기 때문에, 졸-겔법은 무기 필름을 제조하는 데 있어 널리 사용되는 방법으로 여겨진다. 때문에 고온 및 고압을 요구하는 다른 장비에 비하여 생산비를 절감하고 시간을 절약할 수 있다. 하지만, 건조 및 어닐링단계는 필름 제조에 치명적인 영향을 끼칠 수 있는 단계이다. 건조 또는 어닐링 온도가 너무 낮으면 유기 성분을 완전히 제거 할 수 없고, 온도가 너무 높으면 겔이 너무 빨리 수축되어 필름 표면이 고르지 않거나 갈라지게 된다. 박막의 형성은 열처리 동안 결정화로 이루어지는 것이기 때문에, 이 단계에서 의도하지 않은 화학반응이 수반될 수 있음을 지적하는 연구 또한 발표되었다 [42]. 이러한 결과는 박막 내에 산화층 또는 다른 중간상의 필름의 형성을 초래했다. 졸-겔법의 장점을 그림 9에 나타내었다.

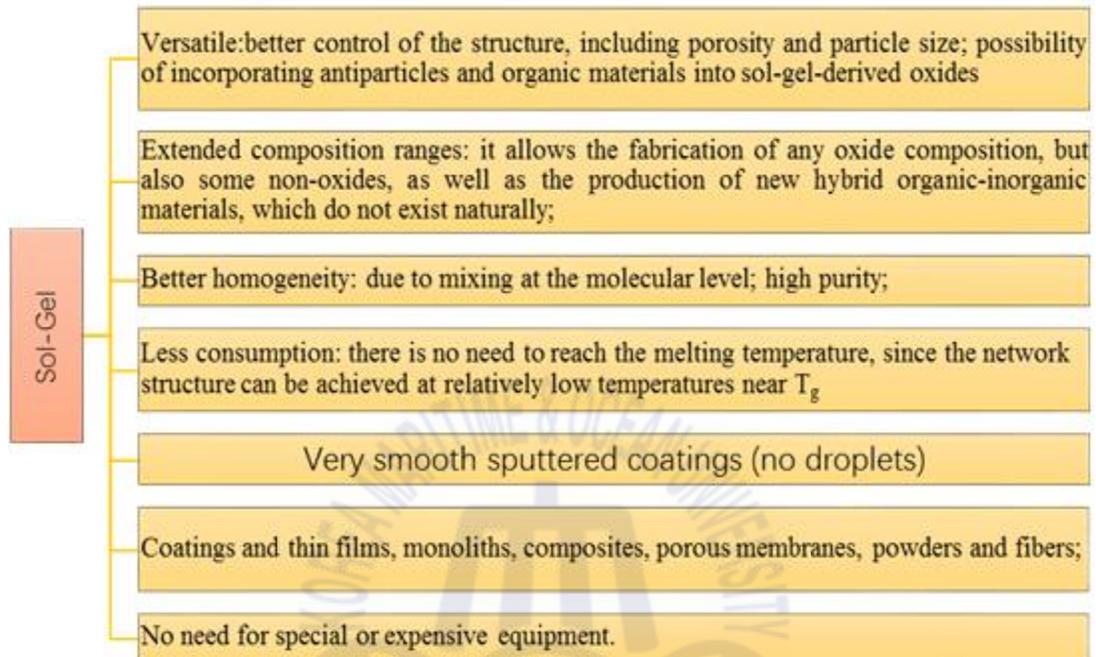


Fig. 9 The summerized merits of sol-gel method

제 3 장 실험 방법

3.1 졸-겔 용액의 제조

ZnO 및 ZnMgO 박막들은 졸-겔 (sol-gel) 법으로 제작하였다. 그리고 스핀 코팅 기법을 통해 Si (100) 기판 및 sapphire 기판 상에 박막을 증착하였다. 용매로서 사용한 2-methoxyethanol (2-ME)에 Zn 전구체 (Zinc acetate dihydrate) 및 Mg 전구체 (Mg acetate tetrahydrate, Mg nitrate hexahydrate)를 용해시켜 합성 용액을 합성했다. 그리고 졸 안정제로서 monoethanolamine (MEA)을 사용 하였다. 먼저 Zn 전구체를 20ml의 2ME 내에 정량하여 녹여주었다. Zn의 양은 용매에 대한 Zn의 몰농도가 0.1 M, 0.3 M 그리고 0.5 M이 되도록 계산하여 넣어 주었다. 다음은 Mg 전구체를 Mg / Zn의 몰 비가 각각 0, 10 %, 20 % 및 30 %가 되도록 양을 조절하여 첨가하였다. 이어서, 전구체가 녹아 있는 용매를 자력 교반기를 사용하여 75 °C 의 온도로 30 분 동안 1500 rpm으로 교반 하였다. 그 후, 전구체의 입자들이 용매에 잘 녹았는지 확인 후, MEA를 Zn의 몰 농도와 같은 양으로 첨가하고, 전과 동일한 조건에서 2 시간 동안 교반을 계속 진행하였다. 교반이 완료된 후, 합성 된 용액을 실온에서 24 시간 동안 숙성시켰다. 앞서 설명한 용액 제조 시의 조건들을 표 5에 정리하였다.

Table 3 The important condition parameters about preparing solution.

Properties	Value
Material	2-methoxyethanol Monoethanolamine
Zn precursor	Zn acetate dihydrate
Mg precursor	Mg acetate tetrahydrate Mg nitrate hexahydrate
Concentration	0.1 M / 0.3 M / 0.5 M
Mg / Zn (mol)	0% / 10% / 20% / 30%
Stir speed	1500 rpm
Stir time	2 h 30 m
Temperature	room temperature

3.2 졸-겔 박막의 제조

Si (100)과 사파이어 (Al_2O_3) 기판 위에 실험을 진행하기 전에 아세톤, 메탄올 및 DI water 순서로 초음파 세척기에서 각각 10 분 동안 세척하였다. 그리고 이전 과정에서 세정된 기판을 N_2 gun 으로 물기를 최대한 제거한 후, 핫플레이트 위에 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도로 30 분 동안 탈수시켰다. ZnO 및 ZnMgO 박막들을 Si (100) 기판 상에 2500 rpm의 속도로 실온에서 30 초 동안 스핀 코팅 기술을 통해 증착시켰다. 이 과정에서 스핀 속도와 시간, 반복 횟수로 박막의 두께를 조절할 수 있다. 스핀 코팅 공정은 모든 샘플에 대해 20 회 반복되었다. 각각의 코팅 후에, 증착 된 필름의 용매를 증발시키고 필름에서 유기 성분을 제거하기 위해 핫플레이트 상에서 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도로 10 분 동안 예열 하였다. 모든 과정이 끝난 뒤, 최종적으로 건조 된 졸-겔 박막을 공기 중에서 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도로 2 시간 동안 석영 튜브 퍼니스로 어닐링하여 잔류 유기 물질을 연소시켜 다결정 질 산화물 박막을 형성 하였다. 용액 제조부터 박막 형성까지의 개략도를 그림 10에 나타냈으며, 표4에 박막제조시의 조건들을 정리하였다.



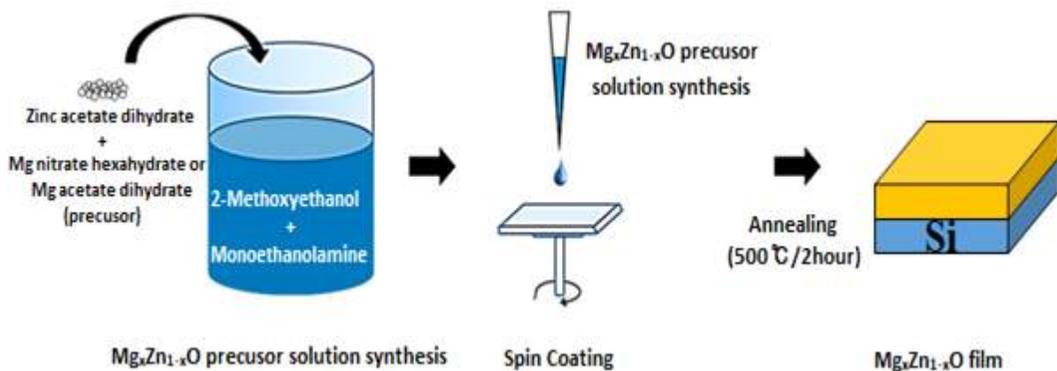


Fig. 10 Schematic diagram of the sol-gel method.

Table 4 The main condition parameters about spin coating and annealing process.

Properties		Value
Spin-coating	Speed	2500 rpm
	Time	30s
	Repeat times	20
	Temperature	room temperature
	Preheating	200 °C / 10 m
Heating	Gas composition	air
	Time	2 hrs
	Temperature	500 °C

3.3 박막의 특성분석

3.3.1 X-ray diffraction (XED)

X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 장치는 빛이 규칙적인 원자들의 배열을 지날 때 발생하는 빛의 회절 (diffraction) 현상을 이용하여 박막의 결정성 및 배향성을 밝히는데 매우 유용한 구조적 특성 측정 장비이다. 장비의 구조는 크게 X선을 발생 시키는 X선 발생 장치 (generator), 각도 2θ 를 측정하는 고니오미터 (goniometer), X선 강도 (X-rays Intensity)를 측정하는 계수기록장치 (electronic circuit panel, ECP), 그리고 다른 장치들을 제어하고 연산을 실행하는 제어연산장치 (control/data processing unit, Computer) 네 가지 장치들로 구성된다. X-선 발생장치 내의 X-ray tube에 강한 전계가 필라멘트로부터 나온 열전자를 가속시켜 타겟 금속에 충돌하게 되면 타겟 금속의 X-선이 발생한다. 타겟 금속으로는 대표적으로 구리 (copper, Cu)를 사용하며 지르코늄 (zirconium, Zr) 등의 필터를 통해 특성 X-선인 $K\alpha$ -선을 제외한 X-선 들을 흡수한다. 특성 X선을 시료에 입사한 후 회절 되어 나온 X-선의 각도를 검출하게 되면 물질의 정량 및 정성분석이 가능하며 결정구조, 화학적 결합구조, 입자크기, 박막의 성장방향, 내부응력 등을 확인 할 수 있다. 대표적으로 3가지의 측정법이 있으며 가장 일반적인 방법인 θ - 2θ 주사법은 시료 표면에 평행한 회절면만 회절에 기여하는 방법으로 결정의 면간거리 d 를 정밀하게 측정할 수 있으며, 구조를 미리 알고 있으면 격자 상수를 정밀하게 구할 수 있고 결정성의 좋고 나쁨도 쉽게 알아낼 수 있다. 그리고 ω -scan방법은 결정의 배향성 및 결정 내부의 변형 등을 측정 할 수 있는 방법으로, 실험하고자 하는 방향으로 $CuK\alpha$ -선이 반사되도록 배치하여 결정을 브래그각 (θ_B)으로 회전시켜 결정에서의 반사된 빔을 넓은 슬릿이 있는 고정된 카운터로 측정하는 것이다. rocking curve는 이결과로 얻어진 θ 에 따른 강도 곡선을 의미하며 이 측정 방법을 rocking curve라고도 한다. 결정면에 단파장의 X-선을 입사시켜 결정체를 조금씩 회전하여 회전각 θ 의 함수를 브래그 반사 X-선의 강도를 측정하면 브래그 방정식을 부합하는 각도 θ_B 에서 회절강도는 최댓값을 나타내고 이 외의

각도에서는 강도가 급격하게 감소하여 0이 될 것이다. 그러나 실제로 θ_B 근처의 회절각에서도 X선이 반사되어 일정한 폭을 갖는 회절 피크가 나타난다. 이 회절 피크의 반치폭 (FWHM)은 그 결정체의 품질과 연관이 있으며, 종류가 같은 결정체라 할지라도 결정체가 어느 정도로 잘 성장되었는지 또한 얼마만큼 완전한지에 따라서 회절 피크의 반치폭이 다르게 나타난다. 결정체의 결정질이 특정 방향으로 잘 배열되었을 경우, 입사된 X-선과 반사된 X-선은 브래그의 법칙을 정확히 만족하게 된다. 반사된 X-선은 특정 반사각인 θ_B 에서만 관측된다. 이를 통해, 결정체의 모든 결정면이 한 방향으로 잘 정렬되어 있다는 사실을 알 수 있고, 결정체의 결정질이 우수함을 판단할 수 있어 널리 사용된다. 또한 결정체의 결정질이 특정 방향과 이외의 방향성이 조금씩 일치하지 않는 결정질이 혼합되어 있을 경우 입사 X-선에 대하여 반사되는 X-선 피크의 반치폭이 변화하게 되며, 결정질의 상태가 무작위 상태 일수록 반치폭은 증가하게 된다. 회절 장치의 모식도는 그림 11에 나타내었으며 회절 장치의 원리를 설명할 수 있는 그림이다. A에서 B까지의 거리는 $d \cdot \sin \theta$ 가 되며, 이는 B에서 C까지의 거리와도 같다. 따라서 $AB = BC = d \cdot \sin \theta$ 이며, $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$ 를 만족할 때, X-선은 강하게 회절 되어 나타난다. 그림 12 는 본 연구에 사용된 고 분해능 XRD 장비 (RIGAKU, SmartLab)의 사진이며 본 장비를 사용하여 $\theta - 2\theta$ 주사법으로 시료를 측정하였다. X-선의 세기는 40 kV / 30 meA로 고정하였고, 측정 범위는 $20^\circ \sim 80^\circ$ 였으며 0.02° 의 간격으로 30초의 스캔 간격 시간으로 측정하였다.

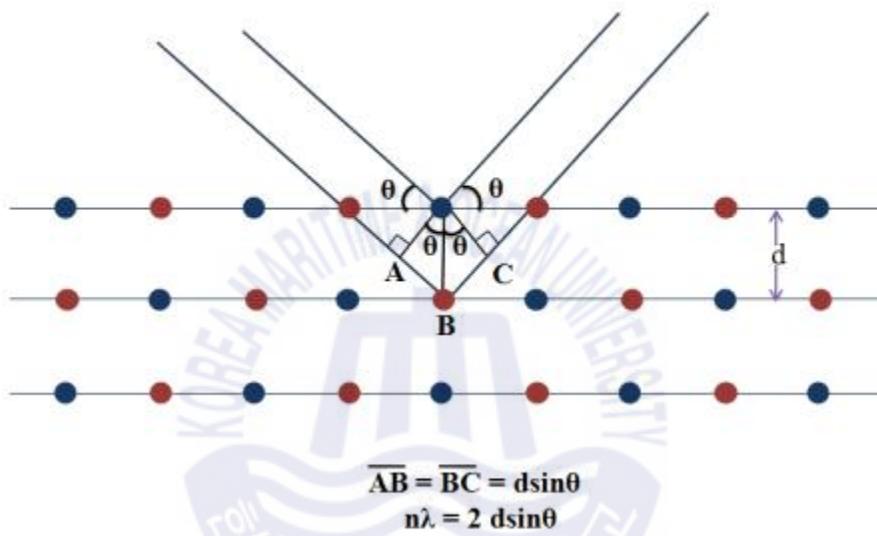


Fig. 11 Principle of X-ray diffraction equipment



Fig. 12 High resolution X-ray diffraction equipment

3.3.2 X-ray spectrometer (EDS)

X-ray spectrometer (EDS)는 전자현미경에 부착되어 시료의 성분을 분석하는데 사용되는 장비이다. 고 에너지 전자빔이 시편에 작용하면 시편의 구조 및 화학적 조성 정보를 담은 신호 중 특정 X-선을 통해 시편의 조성성분을 분석할 수 있게된다. 최근까지 Si(Li) detector가 EDS에 널리 사용되고 있으며, 이는 20 keV 범위까지 검출이 가능하게 된다. Window를 통하여 받아들인 X-선은 검출기를 지나 X-ray에 의해 발생하는 전류만큼 그 X-ray가 존재하는 동안 아주 작은 펄스 전류로 흐르게 되고 이를 증폭시켜 계량장치로 X-선 광자의 양을 측정한다. EDS 스펙트럼을 정성 분석할 경우, X-축은 에너지 함수로 그리고 Y-축은 Intensity로 나타난다. 에너지의 채널 번호로 피크의 최댓값인 채널이 그 X-선의 에너지가 되고, EDS 시스템에는 모든 특성 X-선의 위치가 저장되어 있고 K-, L-, M- 그룹의 X-선들이 구분되어 스크린에 나타난다. 스펙트럼 내의 피크의 위치는 약 10 eV의 오차를 가지므로 피크에 해당하는 원소를 알아내는 것은 간단하다. 하지만 서로 다른 원소의 X-선의 위상 차이가 분해능 (128 eV) 보다 작으면 피크들이 겹쳐져 나타난다. 이 같은 경우에는 현미경의 가속전압을 조절하여 전혀 겹칠 가능성이 없도록 다른 X-선을 검토함으로써 정확한 정성분석이 가능하다. 또한 정성분석을 통하여 구성 원소의 조성을 파악한 후 시스템의 알고리즘 (ZAF)에 의하여 정량분석도 가능하다. 본 실험에 사용된 EDS는 투과전자현미경에 내장되어 있으며 Oxford instrument 사의 X-Max 80T 모델이다. 그림 13 에는 EDS의 구성도를 나타내고 있다.

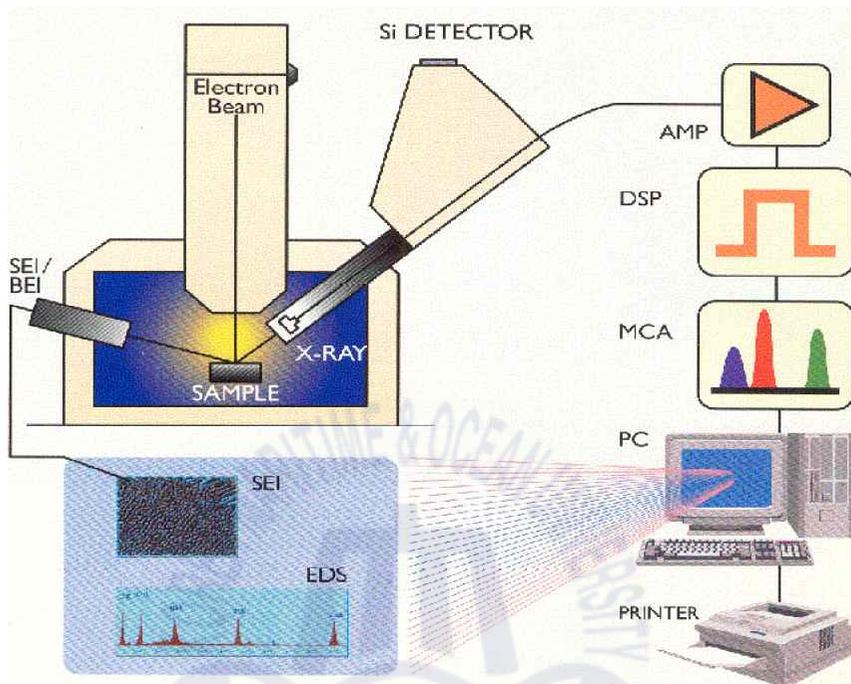


Fig. 13 Composition of EDS

3.3.3 UV-vis spectrophotometer

물질의 에너지 밴드갭 보다 큰 에너지의 빛이 입사될 경우 가전자대에 존재 하던 전자가 입사광을 흡수하여 전도대로 천이하게 된다. 따라서 에너지 밴드 갭 이상의 영역에서는 큰 흡수도를 보이게 되고 밴드갭 에너지 보다 작은 에너지의 빛은 투과하게 된다. 마찬가지로 가시광 영역의 빛이 ZnO 박막 내에 입사하게 되면 자유전자를 공진시키기에는 파장이 크기 때문에 박막은 마치 전자 들이 없는 것과 같은 상태가 된다. 그러므로 입사광은 투과되어 보통의 유전체 물질과 같이 작용하게 되고 이상적으로 흡수 계수는 0이 된다. 디스플레이나 태양전지에의 응용에 있어서 400 nm ~ 800 nm 영역의 투과율은 투명소자의 전반적인 특성에 영향을 끼치므로 매우 중요하게 여겨진다.

본 연구에서 제작한 ZnO 및 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 투과율을 평가하기 위해 UV-vis spectrophotometer (CARY5000, VARIAN)를 사용하였고, 그림 14에 나타 내었다. $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 밴드갭 에너지 측정을 위해 200 nm - 800 nm의 파 장 범위에서 분석을 실행하였고, background로는 기관인 사파이어를 사용하였 으며 base line은 air로 측정하였다. 박막의 투과율 스펙트럼을 이용하여 340 nm ~ 360 nm 흡수 단 (absorb edge) 부근에서 흡수 계수를 파장에 따라 계산 할 수 있었고, 이를 활용하여 Tuac 플롯을 통해 광학적 밴드갭 또한 계산 할 수 있었다.



Fig. 14 UV/Vis spectrophotometer equipment

3.3.4 Transmission electron microscopy (TEM)

투과전자현미경 (Transmission electron microscopy, TEM)은 전자석 렌즈를 통해 가속된 전자가 시료표면에 입사된 후 시료를 통과하는 투과빔과 회절빔을 이용 하여 시료의 미세구조 분석을 하는데 사용되는 장비이다. 각각의 빔들을 이용하여 명시야상 (bright field image), 암시야상 (dark field image)의 영상분석이 가능하며 회절무늬 (diffraction pattern) 등의 이미지를 얻어 결정구조를 분석할 수 있다. TEM을 통해 약 150만 배율까지의 고배율 영상을 얻어 시편의 미세구조를 관찰할 수 있으며 일반적인 결정의 결합구조를 관찰하는데 매우 유용하다. 암시야상은 결정 분자배열 구조의 정보를 알 수 있으며, 관찰하기 어려운 대비를 선명히 하여 전위 (dislocation)나 적층결함 (stacking fault) 등을 선택적으로 관찰할 수 있다. 또한 중앙부의 투과빔과 회절빔을 함께 사용하여 얻어지는 고 분해능상 (high resolution image)을 이용하면 격자결함 주위의 원자배열을 알아낼 수 있다. 회절무늬는 결정구조에 따라서 일정하게 배열된 점이 따로 나타난다. 이를 분석하여 시료의 결정학적 정보를 얻을 수 있다. TEM을 통해 얻은 명시야상, 암시야상, 회절무늬를 얻게 되면, 시료의 구조학적 정보를 거의 모두 알 수 있다. TEM은 본래 시료 영상 (sample image)을 극도로 확대하기 위해서 사용되었는데, 이 후 electron energy loss detector와 photo detector 같은 분석 기능 또한 추가되었다. 광학현미경의 원리와 거의 유사하다. TEM의 주요 장점은 $1.8 \text{ \AA} \sim 2.0 \text{ \AA}$ 정도에 근접하는 극도의 고 해상도이다. 이러한 고 해상도에 대한 이유는 아래의 해상도 공식 식 (1) 에서 확인할 수 있다.

$$S = \frac{0.61\lambda}{n \sin\theta} = \frac{0.61\lambda}{NA} \quad (1)$$

광학 현미경에서 개구수 (numerical aperture) $NA=1$, 그리고 파장 $\lambda=5000 \text{ \AA}$ 일 때, S (resolution) $=3000 \text{ \AA}$ 이다. 반면 전자현미경에서는 전자석 렌즈의 불완전성 더 크기 때문에 $NA \approx 0.01$ 이지만, 파장은 더 짧다. 아래의 식 (2)에 의해서 $V=100,000 \text{ V}$ 의 경우에 파장 값은 0.04 \AA 이며 해상도는 2.5 \AA 을 갖게되는데, 이것은 광학현미경에 비해 상당히 우수한 값을 갖는 것이다. 여기서 λ_e 는

전자의 파장, λ 는 전자의 속도, 그리고 V 는 가속전압이다..

$$\lambda_e \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2qmV}} = \frac{12.2}{\sqrt{V}} (\text{\AA}) \quad (2)$$

전자총으로부터 나온 전자들은 100~400 kV 정도의 고전압으로 가속되고, 가속된 전자는 집광렌즈에 의해 시료에 입사된다. 이 때, 전자빔의 직경은 수 μ m이다. 전자들이 시료를 통과할 수 있으려면 대략 수백에서 수천 \AA 정도로 충분히 얇아야 한다. 시료에 투과된 후 전방으로 산란된 전자들은 뒤쪽 초점면에 회절무늬를 그려 확대된 영상을 형성시킨다. 본 연구에 사용된 장비는 JEOL 사의 JEM-2100F이며, 그림 15 에는 전자 투과 현미경의 구조도를 나타내었다.

결정질 시편에 대해서는 전자의 파동성이 고려되어야 하는데, 시료 결정면에 의해 전자들은 브래그 회절을 하게 된다. 전자들이 브래그 회절에 의해 빗겨가지 않는다면 스크린에 도달할 수 있다. 명암의 대비는 전자의 산란 대신에 전자의 회절에 의해서 일어난다. Selected area diffraction은 결정상, 결정배향, 비정질 영역, 그리고 적층결함이나 전위와 같은 결함들을 증명하기 위해 사용될 수 있다. 또한 고 분해능 투과전자현미경 (high resolution transmission electron microscopy, HR-TEM)은 격자 이미지화로 알려진 원자크기 레벨의 구조적인 정보를 주며, 계면 분석에 있어 매우 중요한 역할을 하고 있다.

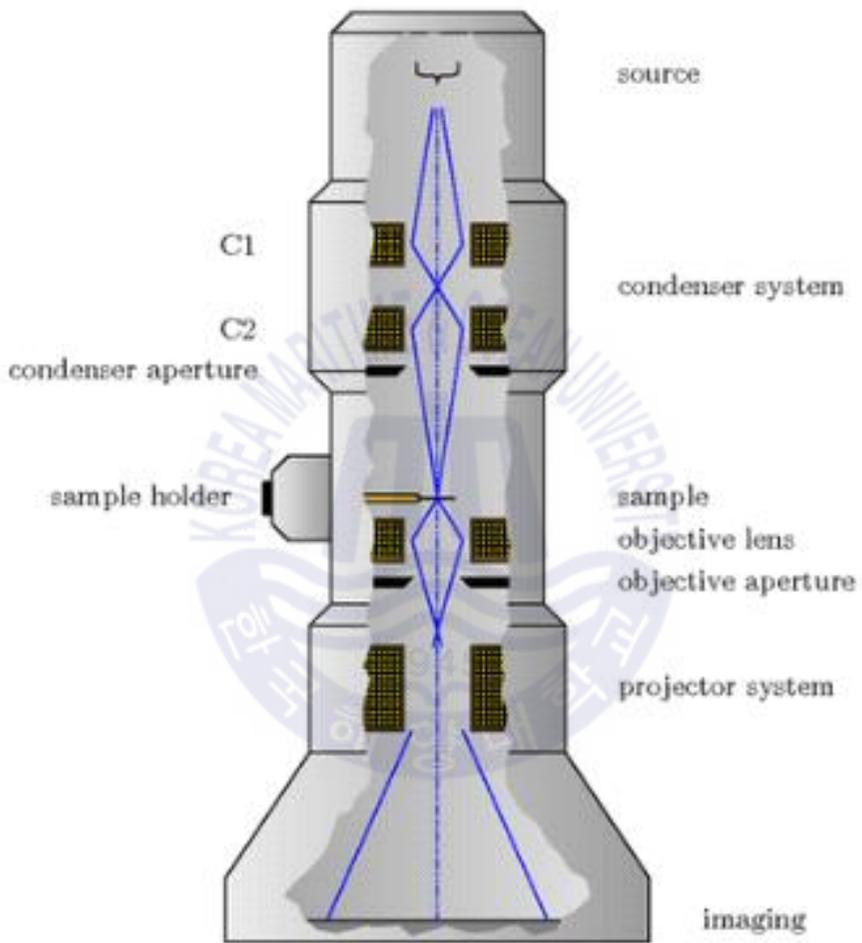


Fig. 15 Structure diagram of a transmission electron microscope

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 X-ray diffraction (XRD) 측정 결과

그림 16-18은 XRD의 θ - 2θ 법을 이용하여 ZnO 및 MgZnO 박막을 측정하여 얻은 회절 패턴들이다. 모든 샘플은 Si (100) 기판에 증착하였고, Mg acetate와 Mg nitrate를 각각 전구체로 사용한 샘플들을 Mg 농도에 따라 특성을 비교하였다. 기판 피크를 제외한 모든 회절 피크는 wurtzite ZnO에서 나타나는 회절 피크였으며 cubic 상인 MgO에 관련된 것들은 발견되지 않았다. 다양한 회절 피크로부터 증착된 모든 박막은 다결정임을 알 수 있었으며 그중에서도 (002) 면의 피크가 가장 두드러졌다. 이를 통해 샘플이 육방정인 wurtzite 구조를 가지며 c-축 우선 배향성을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 (002) 면이 다른 면보다 낮은 표면 자유 에너지를 가지기 때문에, 박막이 안정된 상태에서 성장 될 때 (002) 면으로 우선 성장하는 것이다 [43].

Zn의 precursor를 용매량에 대해 0.3 M으로 한 시료들에 대해 살펴보면, Mg 함량이 증가함에 따라 구조적으로 두 가지 변화가 관찰되었다. 먼저, MgZnO의 wurtzite 구조에서 (002) 면의 2θ 값은 Mg 함량에 비례하여 더 높은 각도로 이동하고, 이는 Zn으로의 Mg 치환에 의해 박막이 변형됨을 나타낸다. (002) 면의 2θ 값은 ZnO의 경우 34.28° 였고, Mg acetate 박막의 경우 34.48° , Mg nitrate 박막의 경우 34.40° 로 증가했다. (002) 피크의 2θ 값을 Bragg의 법칙으로 대체하여 c-축 길이를 얻을 수 있었다. Bragg 법칙은 물체에서 방출되는 빛의 최대 회절로 인한 건설적인 간섭 조건이며 다음 식 (3)과 같다.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (3)$$

여기서 d는 면간 거리이고 θ 는 회절이 발생하는 특정 각이다. $\text{Cu } k\alpha_1$ 의 파장을 1.540598 nm로 대입하여 계산 하였다. c-축의 길이를 구하기 위해 (002) 피크의 2θ 의 절반 값을 대입하였고, 얻어낸 2d 값이 바로 c 축의 길이이다. 이를 통해 회절 피크가 이동함에 따라 c-축의 길이가 줄었다는 것을 확인할 수

있었다. c-축 길이는 Mg acetate 박막의 경우 최소 5.187 Å으로, Mg nitrate 박막의 경우 최소 5.186 Å까지 감소되었다. c-축 길이의 감소는 0.1 M에서 가장 크게 나타났고, 0.5 M에서 가장 작게 나타났다. 이러한 현상은 Mg이 ZnO 격자에 부분적으로 치환될 때 Mg^{2+} 이온 반경 (0.71 Å)이 Zn^{2+} 이온 반경 (0.75 Å)에 비해 작기 때문에 c-축이 감소하여 2θ 값이 증가한 것으로 보고되고 있다 [44]. 또한, ZnO의 (002) 피크 또한 몰농도에 따라 0.1 M에서 0.5 M 샘플까지 34.28 ° 에서 34.42 ° 로 증가했다. 상술한 바와 같이, 용액 기반 성장 법에서 몰 농도에 따른 ZnO 박막의 물성 변화에 대한 연구가 보고되었다 [45]. c-축의 길이는 길이 변화는 그림 19에 나타내었다. 그 박막의 품질을 확인하기 위해 반치폭 (FWHM) 값과 박막의 결정립 크기 (grain size)를 확인 하였다. 가장 주요 회절 피크인 (002) 면의 피크의 FWHM 값을 계산하였고 이를 바탕으로 결정립의 크기 또한 계산하고 비교하였다. 그림 20은 (002) 피크의 FWHM 값의 변화를 그래프로 나타낸 것이다. FWHM 값은 전구체 유형에 관계없이 Mg 함량이 10%에서 감소하고 이후 증가한다. Mg의 함량이 0 % - 20 % 인 구간에서는 FWHM의 값 변화가 작았으나 30 %에서는 변화가 크게 나타났다. 이는 Mg 함량의 증가가 결정성의 퇴화를 일으킨다고 할 수 있다. 또한 FWHM의 변화는 0.1 M에서 가장 크고 0.3 M에서 가장 작으며 전구체 종류에 따라서는 Mg acetate의 변화가 비교적 작았다. 식 (4)는 Scherrer Equation으로 이것은 입자 크기를 결정하는 데 사용되며 다음 관계에 의해 분석되었다.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

여기서 K는 지수에 가까운 값이며, 무차원 형상 계수라 한다. 전형적인 값은 보통 0.9로 계산하지만 결정의 실제 형상에 따라 변하기도 한다. 이 연구에서는 0.9로 계산되었다. β 는 FWHM의 라디안 값이고 θ 는 브래그 각도이다. 얻어진 τ 값은 grain size 이며, 이 값은 그림 21에 그래프로 나타내었다. grain size의 값은 FWHM에 반비례했으며 편차는 FWHM의 경향과 일치했다. Mg의 함량에 따라 grain size가 작아지는 결과는 Ding et al. (2010)의 이전 연구 결과와 일치하였다 [46].

다음 변화는, ZnO의 c-축 우선 배향성이 점차 사라지고, wurtzite 구조의 (102) 및 (110) 회절 피크가 추가로 관찰되는 것이다. 이러한 이유는 표면 에너지 밀도의 증가 때문이다. 따라서, 박막은 분말과 같이 여러 결정학적 방향으로 성장된 더 많은 피크를 띄게 된다 [47]. 박막의 배향 변화를 통한 성장 모드를 조사하기 위해 피크의 강도를 비교 하였다. JCPDS 데이터베이스를 기반으로 ZnO (002) 피크의 상대적인 강도의 비율을 그림 22에 그래프로 표시하였다. 0.1 M에서, ZnO의 (002) 피크부터 비교적 강도가 작았기 때문에 (002) 피크 상대 강도의 변화는 크지 않았다. 0.3 M 및 0.5 M에서는 (002) 피크 배향에서 무작위 성장으로의 변화가 명백히 관찰되고, Mg acetate 계열은 Mg nitrate 계열에 보다 비교적 빠르게 무작위 성장으로 변화한다.

상대적인 강도를 통해 알 수 있는 성장 모드의 변화가 입자 크기에 영향을 미치는지 확인하기 위해 경향을 비교 하였다. 그러나 무작위 형태로의 성장 모드 변화는 입자 크기에 영향을 미치지 않았다. 또한, 0.1 M의 ZnO 박막은 전구체의 낮은 농도로 인해, (002) 피크의 배향은 다른 ZnO 박막과 비교하여 굉장히 약하게 측정되었다. 따라서 상대적 강도 변화의 범위는 비교적 작았다. 그러나 Mg 조성으로 인한 c-축 길이, FWHM 및 입자 크기의 가장 큰 변화가 나타났다. 이는 낮은 Zn 농도에서 Mg으로 인한 물리적 특성의 변화가 더 크게 나타나기 때문이라고 생각된다. 0.3 M과 0.5 M 두 샘플 그룹에서는 Mg의 농도가 높을수록 강도를 제외한 세 가지 결과의 변화가 더 크게 나타난다. 이 결과들을 바탕으로 Mg의 반응이 Zn에 비해 큰 변화를 일으킨다고 여겨질 수 있다. 실제로, Mg의 활성화 에너지가 Zn의 활성화 에너지보다 큰 연구가 보고되었다 [48].

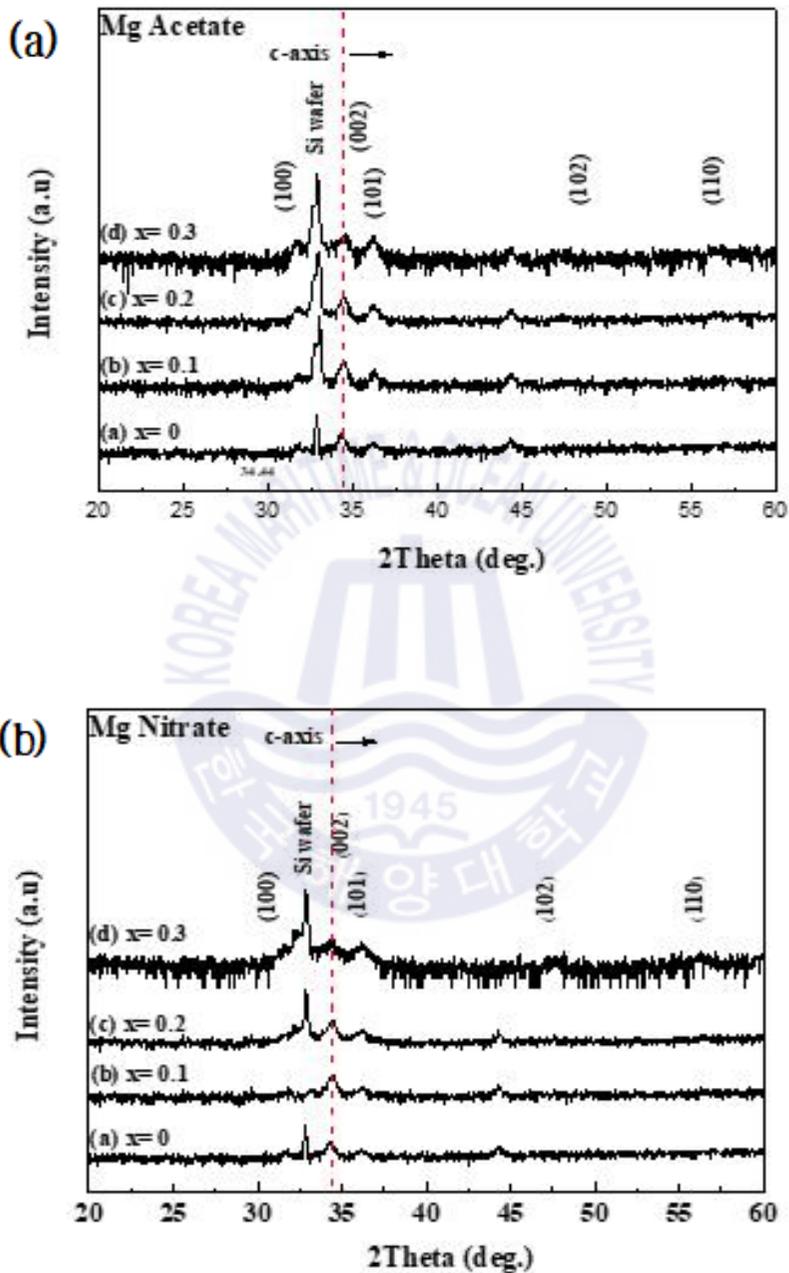


Fig. 16 X-ray diffraction pattern according to Mg concentration of 0.1 M samples (a) Mg acetate sample, (b) Mg nitrate sample

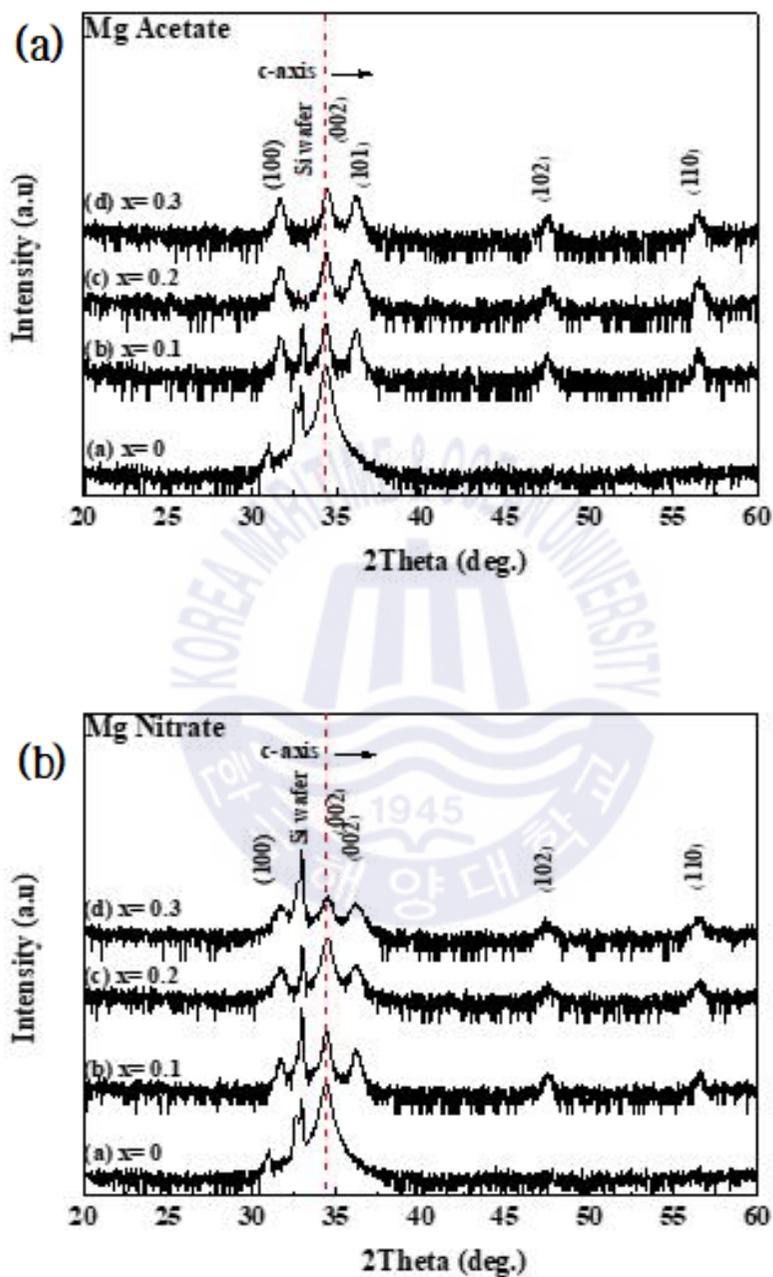


Fig. 17 X-ray diffraction pattern according to Mg concentration of 0.3 M samples (a) Mg acetate sample, (b) Mg nitrate sample

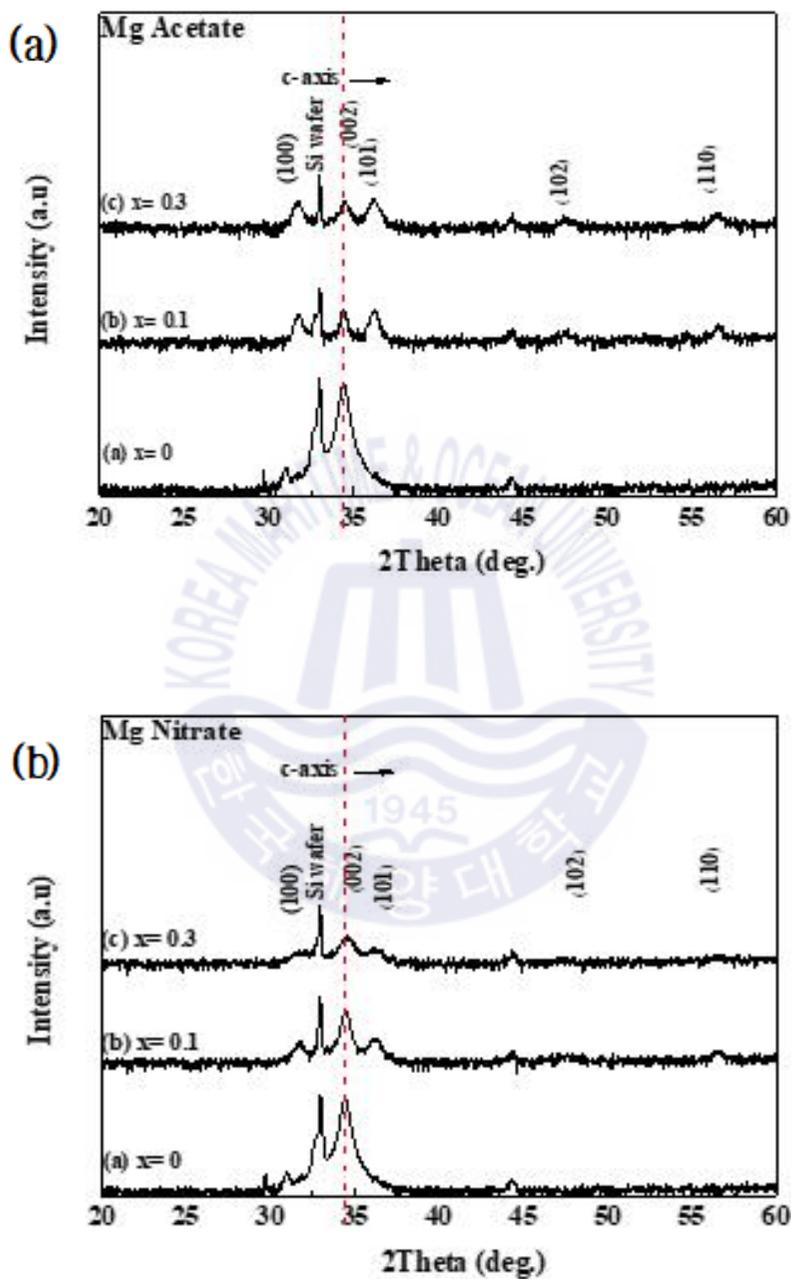


Fig. 18 X-ray diffraction pattern according to Mg concentration of 0.5 M samples (a) Mg acetate sample, (b) Mg nitrate sample

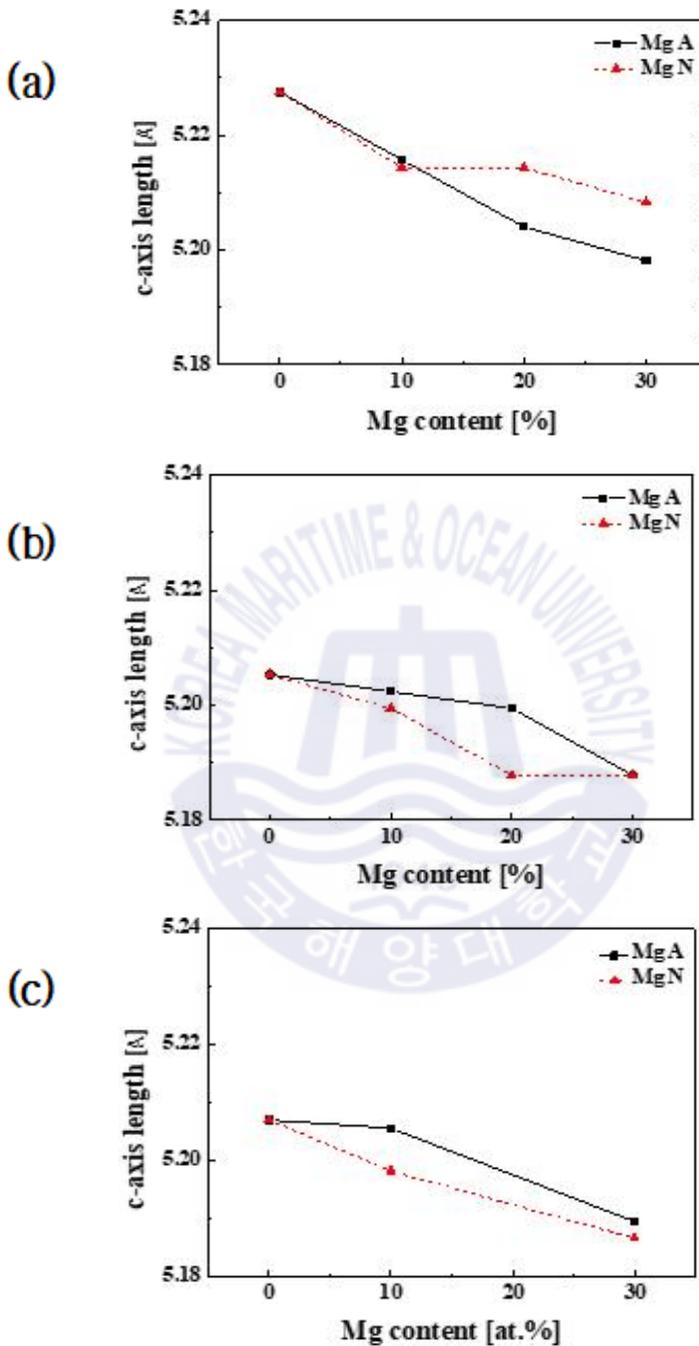


Fig. 19 Comparison graph of c-axis length of (002) peak according to precursor type (a) 0.1 M sample, (b) 0.3 M sample, (c) 0.5 M sample

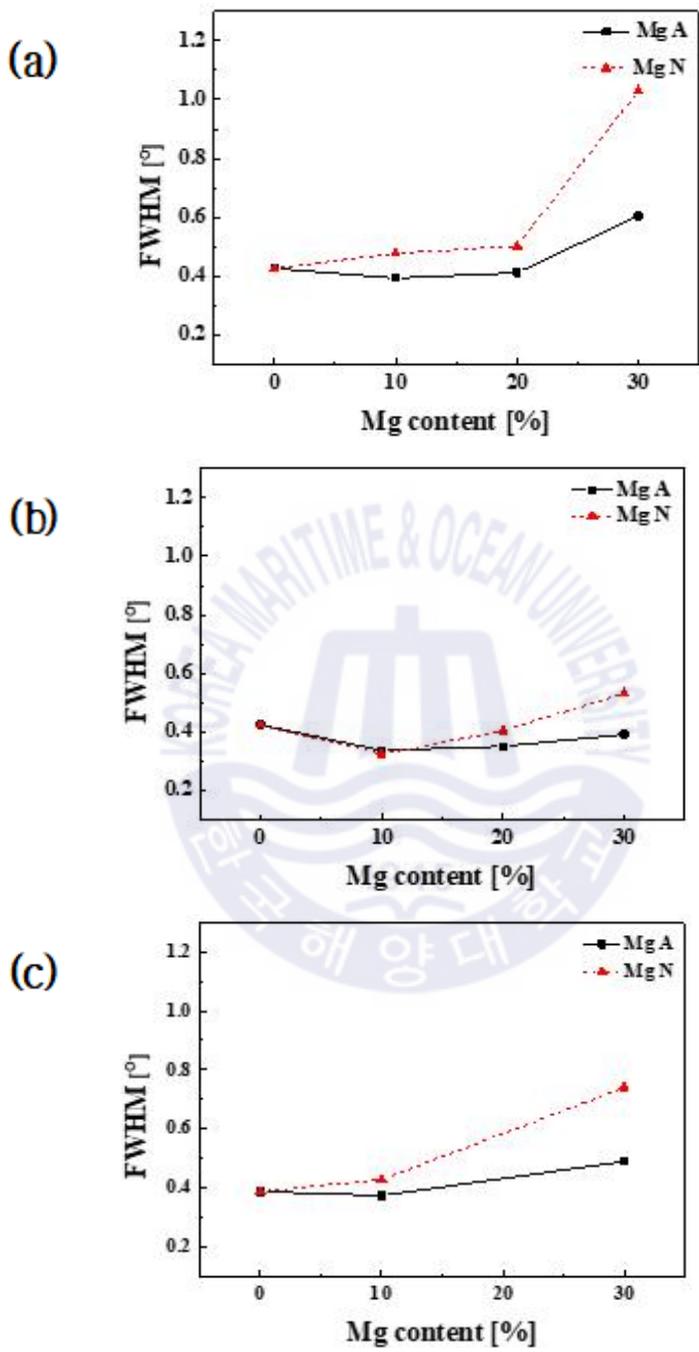


Fig. 20 Comparison graph of FWHM values according to precursor type (a) 0.1 M sample, (b) 0.3 M sample, (c) 0.5 M sample

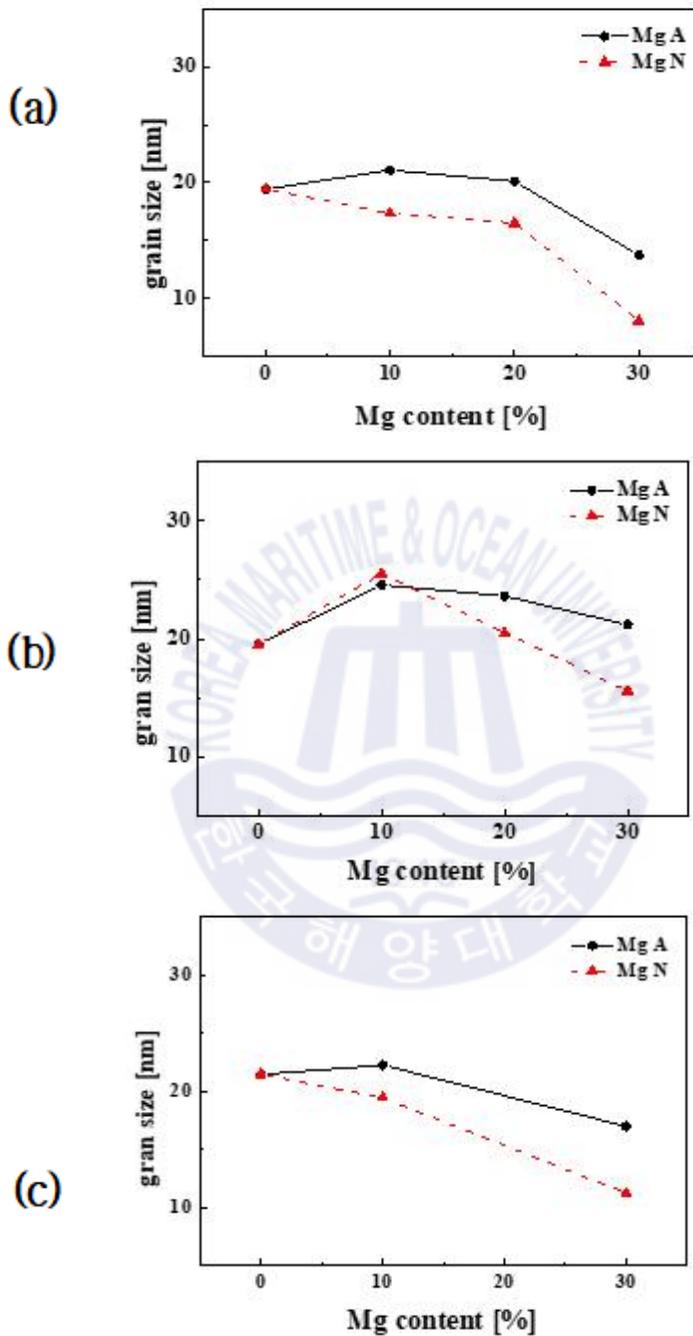


Fig. 21 Grain size comparison graph by precursor type (a) 0.1 M sample, (b) 0.3 M sample, (c) 0.5 M sample

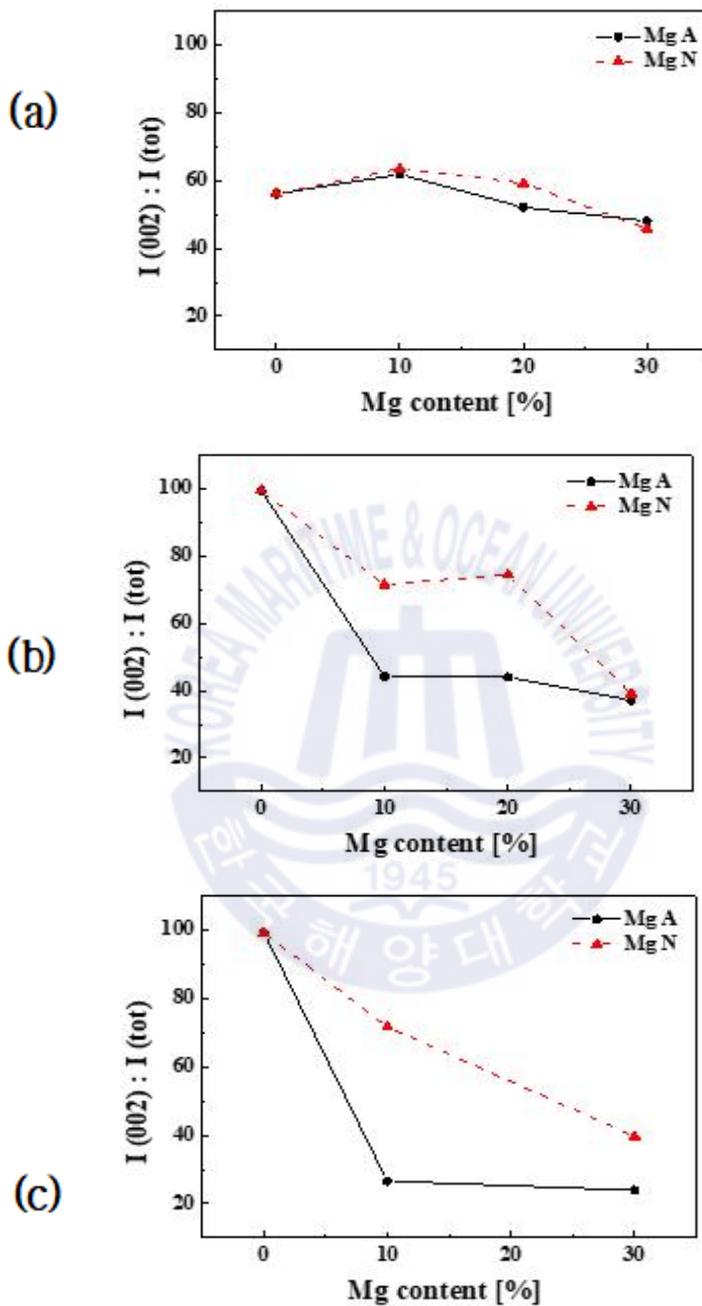


Fig. 22 Graph comparing the relative intensity of the (002) peak according to the precursor type (a) 0.1 M sample, (b) 0.3 M sample, (c) 0.5 M sample

4.2 X-ray spectrometer (EDS) 측정 결과

그림 23은 샘플들의 EDS 스펙트럼을 보여주고 있다. 표 5-7은 첨가 된 Mg / Zn의 비율 및 실제 Mg의 조성을 요약하여 나타냈다. Zn, Mg, O 및 Si의 피크를 제외하고는 스펙트럼에서 다른 원소는 검출되지 않았다. 이것은 불순물을 포함하지 않는 박막이 잘 형성되었음을 나타낸다. 표 5에서 알 수 있듯이 0.3 M 샘플은 매우 정확한 Mg 함량 비율을 보여준다. 그러나, 0.1 M 및 0.5 M 샘플은 비교적 큰 오차를 가지며, 특히 0.1 M은 대체적으로 불충분 한 양을 나타낸다. 전구체 유형에 따라 비교하면 Mg acetate에서 Mg 함량이 30 % 샘플 (0.1 M 및 0.5 M)이 최대 오차를 나타낸다. 솔루션 기반 성장 방법을 정확하게 정량화하기 어려웠기 때문에 용액 제작 시에 오차가 발생했을 것으로 예상되었다. 그럼에도 불구하고 0.3 M 샘플은 가장 좋은 결과를 보여주었다.

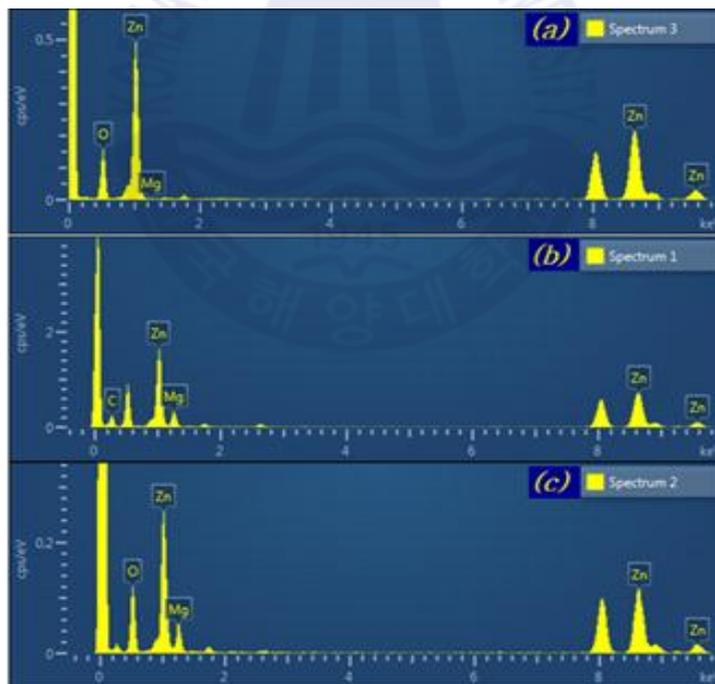


Fig. 23 Example graph of composition analysis in thin films measured by EDS. (a) 0.3 M ZnO, (b) 0.3 M Mg acetate 30%, (c) 0.3 M Mg nitrate 30%

Table 5 Mg addition amount and composition ratio of 0.1 M samples

0.1 M samples	Mg precursor	Mg content
Mg acetate	10%	8%
	30%	21%
Mg nitrate	10%	7%
	30%	29%

Table 6 Mg addition amount and composition ratio of 0.3 M samples

0.3 M samples	Mg precursor	Mg content
Mg acetate	10%	10%
	30%	30%
Mg nitrate	10%	12%
	30%	30%

Table 7 Mg addition amount and composition ratio of 0.5 M samples

0.5 M samples	Mg precursor	Mg content
Mg acetate	10%	10%
	30%	21%
Mg nitrate	10%	13%
	30%	28%

4.3 UV-vis spectrophotometer

그림 24-26은 UV-vis spectrophotometer에 의해 측정된 박막의 광 투과율을 그래프이며 그림 27은 투과율을 통해 얻어낸 모든 박막들의 밴드갭의 변화를 정리한 그래프이다. 밴드 갭 그래프는 Tauc 플롯으로 측정되었으며 아래 식 (5)와 같다.

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (5)$$

여기서 α 는 흡수 계수이고 $h\nu$ 는 광자 에너지이다. 이 plot을 사용하면, 스펙트럼이 $\alpha^2 = h\nu - E_g$ 인 것으로 가정하여 밴드 갭 에너지를 얻을 수 있다. 모든 샘플은 가시광선에서 적외선 영역까지 85 % 이상의 높은 투과율을 보이고 있다. ZnO 박막보다 Mg이 첨가된 박막이 투과율을 향상 되었다는 것을 알 수 있다. 또한 330 nm에서 370 nm까지의 공은 흡수단 (absorption edge)이 잘 형성되었고, Mg 첨가에 따라 투과대역이 청색이동 (Blue-shift)이 진행된 것을 알 수 있다. 투과율 그래프의 청색이동은 박막의 밴드 갭이 증가했음을 알려준다. 밴드 갭의 증가를 통해 합성된 MgZnO 용액 및 박막이 용해 한계 내에서 합성 및 성장되었음을 확인할 수 있었다. 밴드갭이 증가하는 이유는 전기 음성도 및 이온 반경 차이로 인해 Mg 원자가 Zn 원자를 대체 한 후에 생기는 변화로 설명할 수 있다 [49]. 일반적으로 ZnO는 n-형 반도체이며, 페르미 레벨 (Fermi level)은 전도대 내에 존재 한다. ZnO에 비해 MgO의 전자 친화도가 낮기 때문에 Mg 도펀트에 의해 박막에는 더 많은 전자가 존재하게 된다. 따라서, Mg이 도핑된 ZnO 박막은 기존 ZnO 박막보다 더 높은 페르미 레벨을 가질 수 있다. 이러한 과정을 통해 이들 엑시톤의 방사 재결합은 투과율의 청색이동으로 이어질 수 있다 [50]. 밴드갭 그래프의 비교결과 Mg nitrate 샘플들이 Mg acetate 샘플들에 비하여 더 큰 변화를 보인다. 특히, 0.1 M Mg nitrate의 Mg 함량이 30 % 샘플은 3.63 eV의 가장 높은 밴드 갭 에너지를 나타냈다. 또한 그래프의 기울기를 확인할 때 20 % -30 % 섹션의 기울기가 감소한 것을 알 수 있다. 특히 Mg acetate로 제작한 Mg 함량이 30 % (0.1 M 및 0.5 M)의 결과는 EDS의 결과와

유사한 경향을 보인다. Mg의 농도가 계속 증가하면 격자 왜곡으로 인해 ZnMgO 박막의 결정질이 저하 될 것이다 [51]. Mg 농도에 따른 박막 특성의 변화는 이전에 측정 된 결과와 유사한 경향을 나타내고 있다.



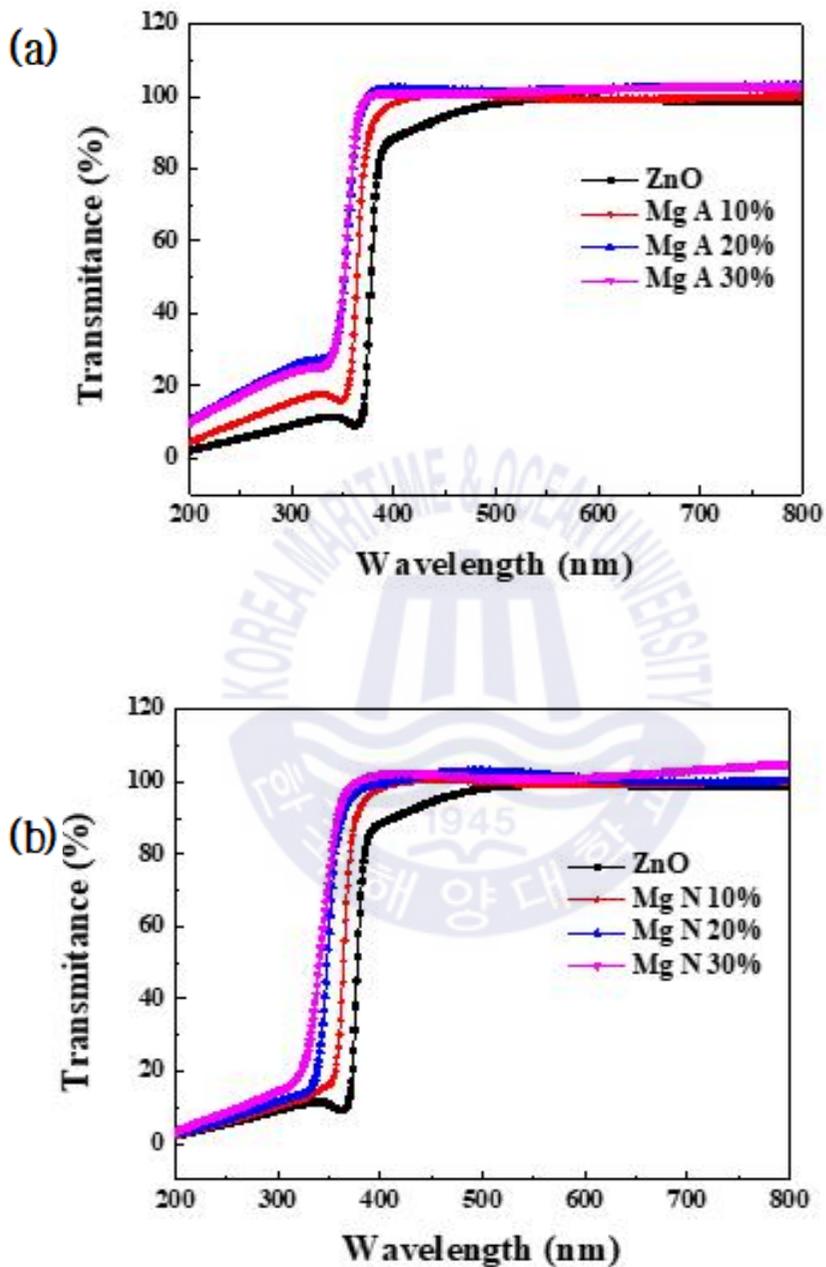


Fig. 24 Light transmittance of 0.1 M samples measured by UV-vis spectrophotometer (a) ZnO and Mg acetate samples, (b) ZnO and Mg nitrate samples

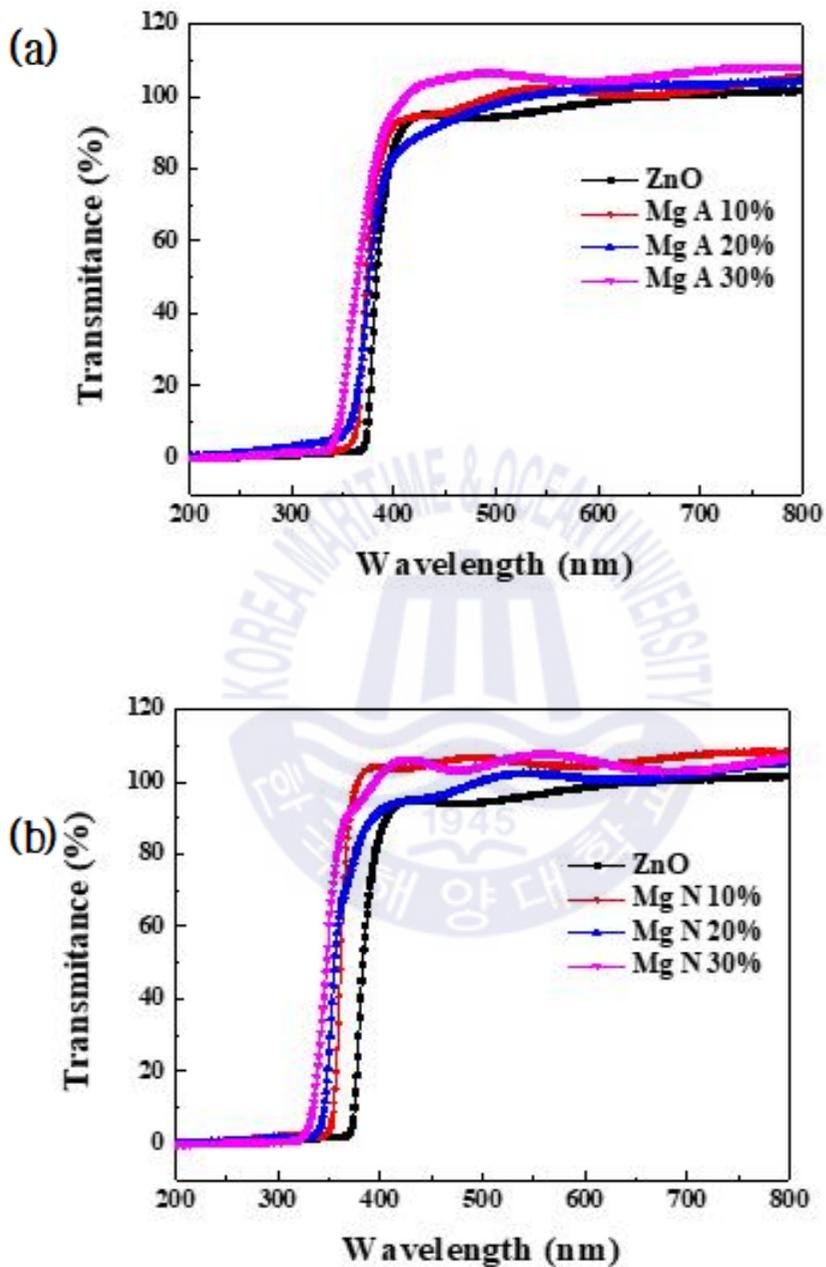


Fig. 25 Light transmittance of 0.3 M samples measured by UV-vis spectrophotometer (a) ZnO and Mg acetate samples, (b) ZnO and Mg nitrate samples

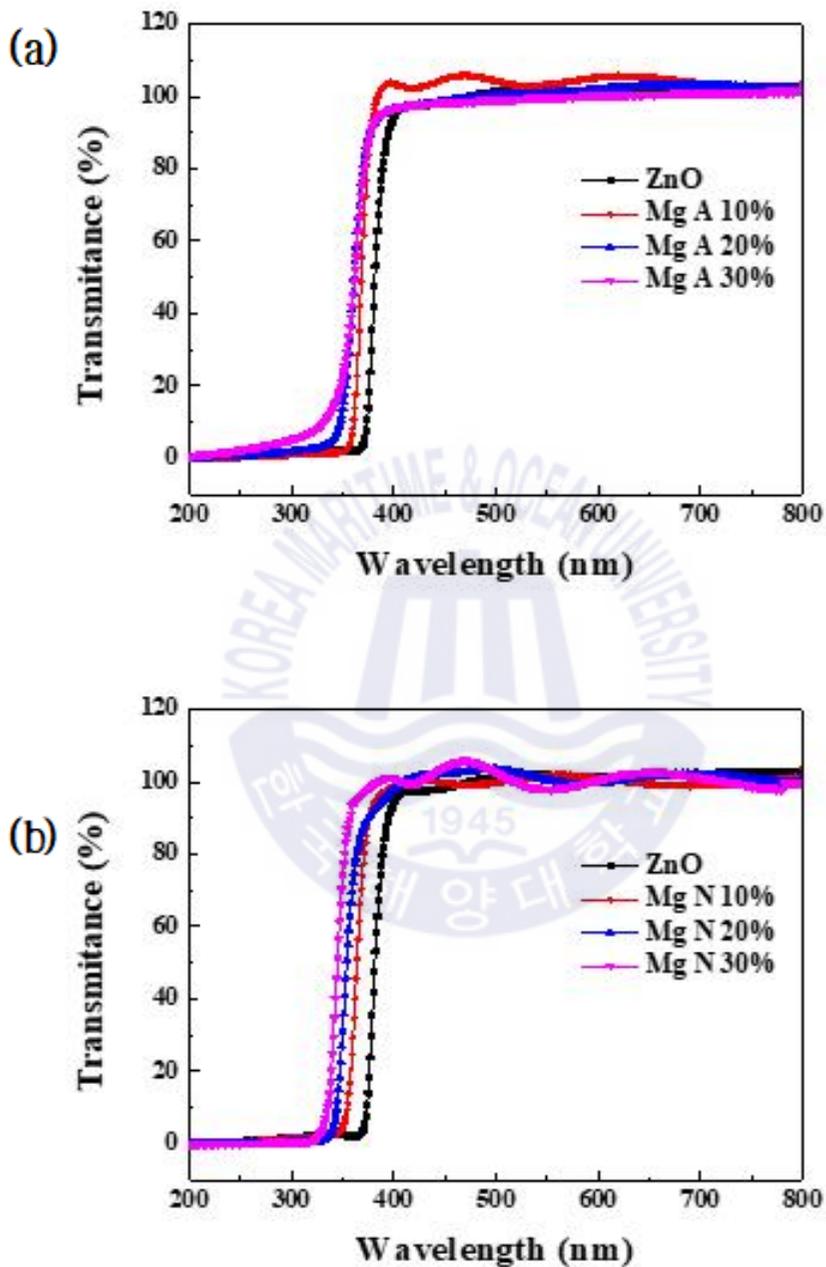


Fig. 26 Light transmittance of 0.5 M samples measured by UV-vis spectrophotometer (a) ZnO and Mg acetate samples, (b) ZnO and Mg nitrate samples

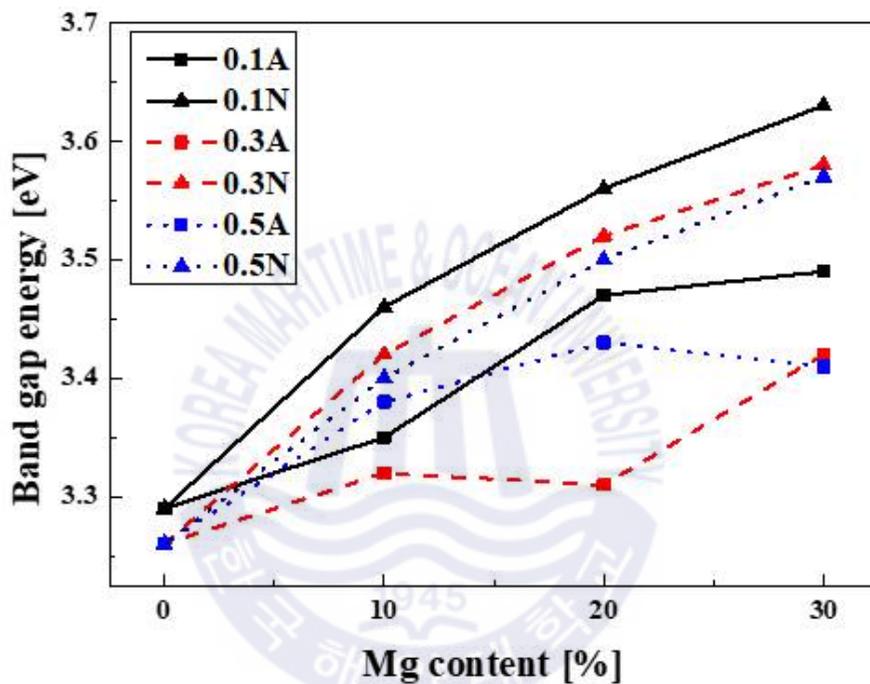


Fig. 27 A graph showing the band gap change of all samples according to the Mg composition (Mg acetate is A and Mg nitrate is N)

4.4 Transmission electron microscopy (TEM) 측정 결과

그림 28-30은 Mg의 첨가에 따른 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 미세 구조 변화 및 결정성을 관찰하기 위해 TEM으로 관찰된 샘플의 단면 명시야상이다. 가장 먼저, 전구체의 몰농도와 종류에 상관없이, Mg 함량에 따른 박막 두께의 증가가 확연히 보여 진다. 이것은 Mg이 첨가되면서 늘어난 전구체의 양 때문으로 사료된다. 전구체의 유형에 따라, Mg acetate로 제작한 박막은 Mg nitrate로 제작한 박막보다 상대적으로 두껍게 형성되었다. 용액법에서 용액의 pH에 따라 두께가 달라질 수 있다는 이전의 연구가 발표되었다 [52]. 위 연구의 결과는 박막의 두께는 pH 값에 비례하는 것을 보여준다. 실온에서 Mg acetate의 pH는 6.1, Mg nitrate의 pH는 5.0으로 Mg acetate가 더 높다. 그러나 Mg nitrate 샘플들의 경우 박막의 두께는 변화하고 있으나 경향성이 일정하지 않다. 이러한 결과는 질산염 전구체가 수분에 민감한 물질이기 때문에 발생했다고 사려 된다. 상대적으로 규칙적인 경향을 보이고 있는 Mg acetate 샘플들의 두께 변화는 몰 농도에 따라 그래프로 정리하여 따로 비교하였고 그림 31에 그래프로 정리하였다.

0.1 M과 0.3 M 샘플들의 두께는 500 nm 이하인 반면, 0.5 M 샘플은 최대 1 μm 이상으로 성장한다. 첫 째로, 위의 Mg 증가와 마찬가지로 용액 제작 시에 전구체들의 절대량이 증가되면서 영향을 미쳤을 것으로 사려 된다. 두 번 째로는 몰 농도에 따른 두께 변화의 그래프에서, 몰 농도가 증가함에 따라 그래프의 기울기가 증가한다. 이는 앞선 XRD의 결과와 마찬가지로 0.1 M 보다 높은 몰농도에서 Zn와 Mg의 반응이 더 잘 일어난다는 것을 알 수 있다.

다음은 박막의 성장 형태이다. 모든 샘플에서 표면이 불균일한 나노 사이즈의 입자들이 관찰된다. 장비를 이용한 성장법에서 대부분의 ZnO는 c-축 성장에 의한 주상형태의 성장을 하지만 용액기반의 스피노딩에서는 한 층 한 층 코팅 후 사전 열처리를 반복해 성장시키기 때문에 위와 같은 다결정의 성장 형태를 띄고 있는 것으로 간주된다. 하지만 졸-겔 법으로도 어닐링 조건에 따라 주상형태의 입자도 성장이 가능하다는 연구가 보고된 바 있다 [53].

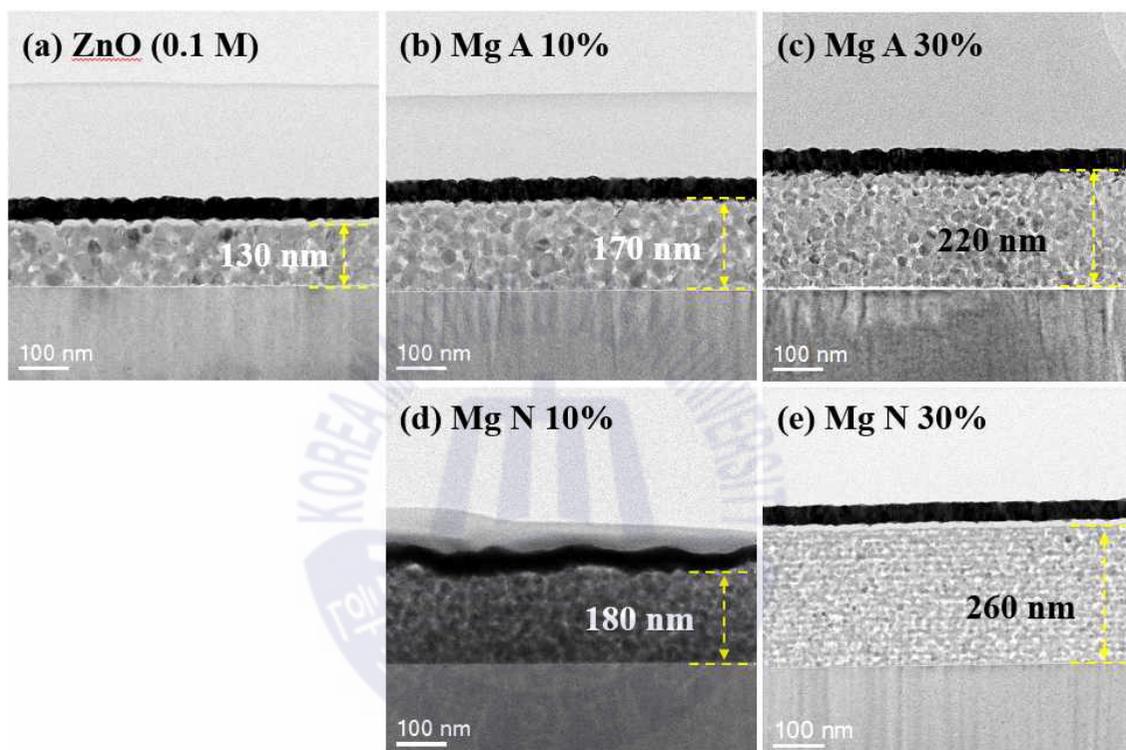


Fig. 28 Cross section of 0.1 M samples measured by TEM (a) ZnO, (b) Mg act 10%, (c) Mg act 30%, (d) Mg nitrate 10%, (e) Mg nitrate 30%

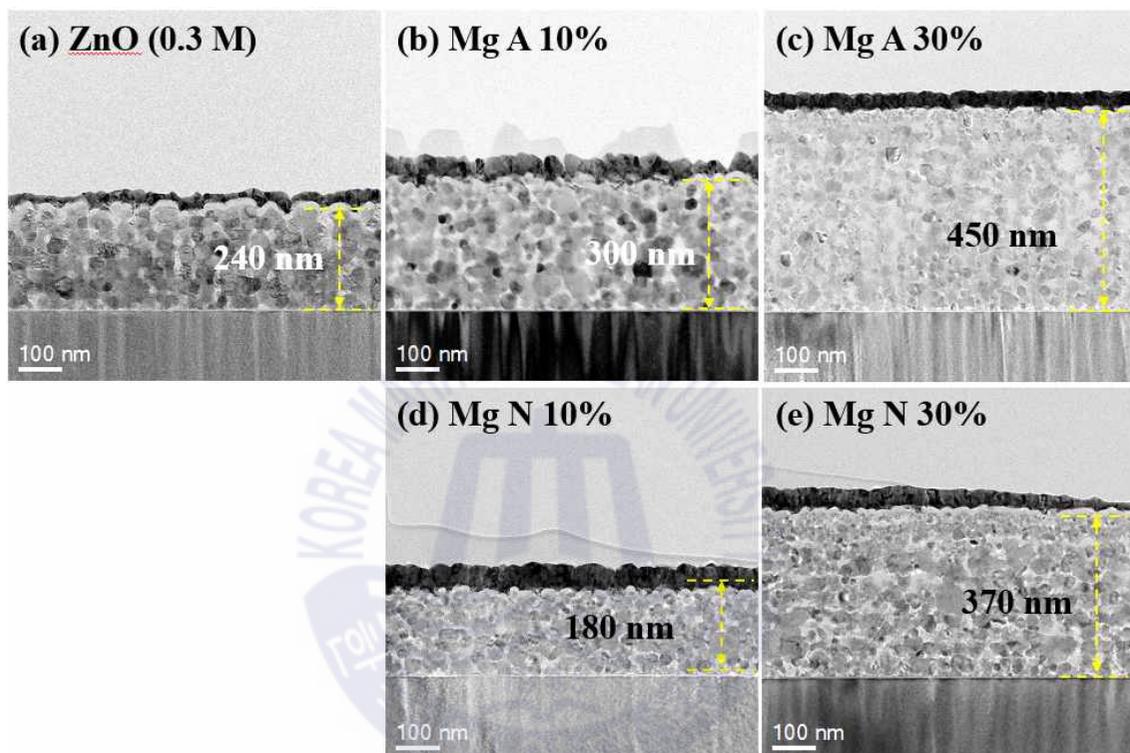


Fig. 29 Cross section of 0.3 M samples measured by TEM (a) ZnO, (b) Mg act 10%, (c) Mg act 30%, (d) Mg nitrate 10%, (e) Mg nitrate 30%

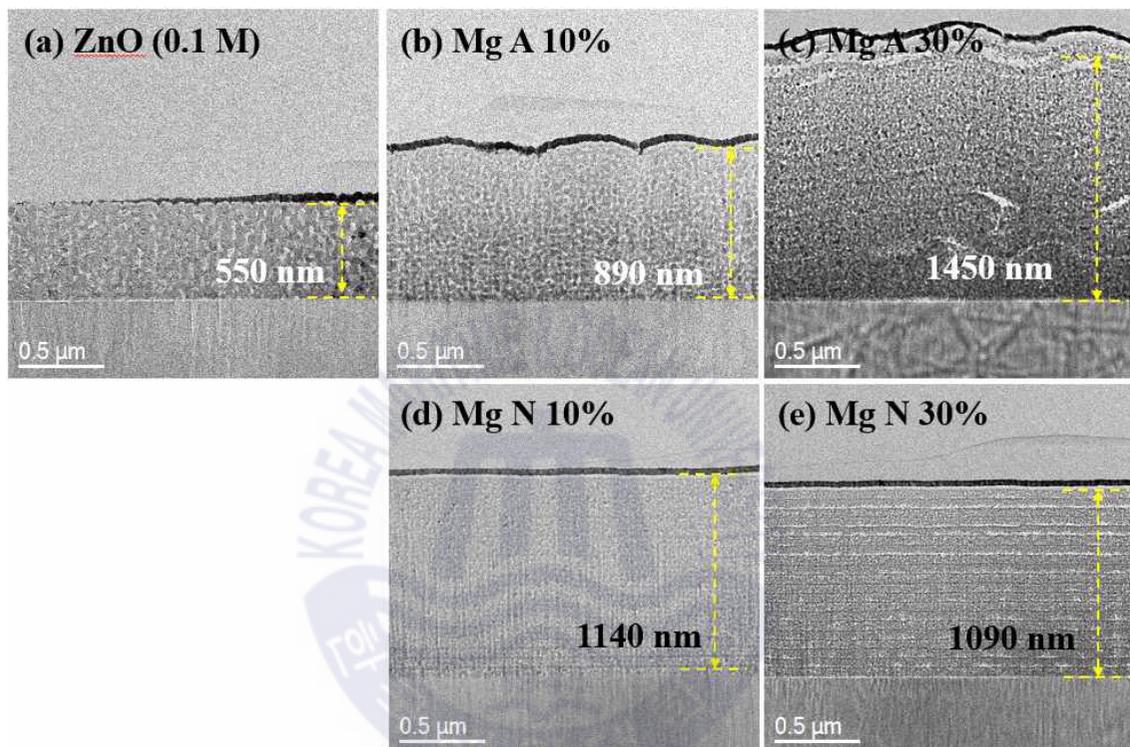


Fig. 30 Cross section of 0.5 M samples measured by TEM (a) ZnO, (b) Mg act 10%, (c) Mg act 30%, (d) Mg nitrate 10%, (e) Mg nitrate 30%

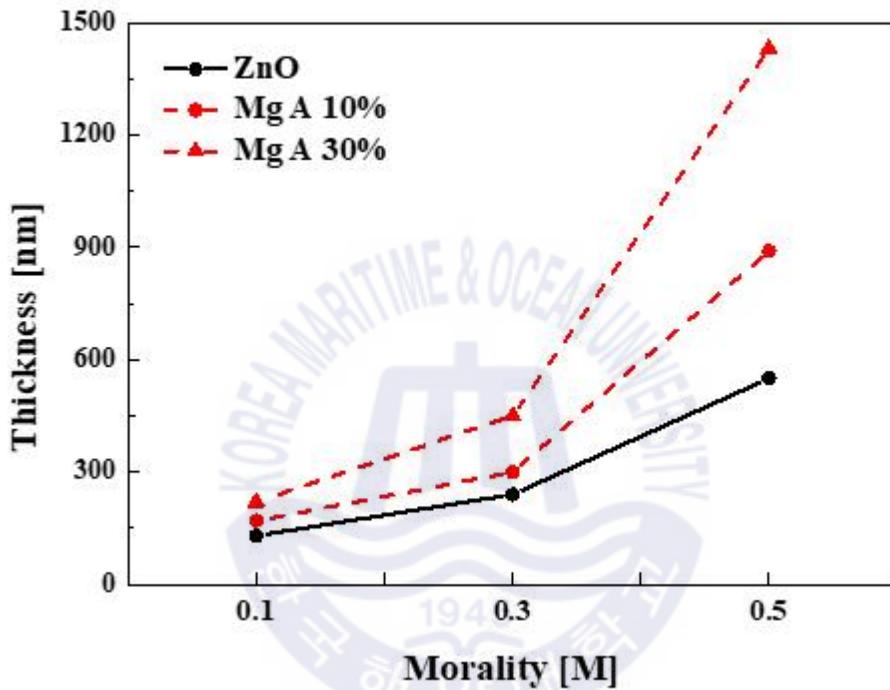


Fig. 31 Graph showing the change in thickness according to the molarity of Mg acetate thin films measured by TEM

제 5 장 결 론

본 연구에서는 다 성분계 박막 제작 시 고온과 고진공을 요구하는 증착장비 없이 공정비용과, 제작 시간의 효율 그리고 제작 난이도의 장점을 갖는 졸-겔법을 이용하여 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막을 성장 시켰다. 제작비용과 대량생산에 유리한 졸-겔법으로 보다 더 높은 Mg 함량을 갖는 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막을 제작하기 위해 실험을 진행하였다. 전구체의 종류와 용액의 몰농도에 따른 박막 내의 Mg 조성비 조절 및 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 구조적 광학적 특성을 고찰하고자 하였으며, MgO의 첨가효과로 밴드갭이 향상되면서 얼마만큼의 결정질을 유지할 수 있는지를 확인하고자 하였다. 본 연구를 위해 졸-겔법으로 성장된 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막은 XRD, EDS, UV-vis 그리고 TEM 을 이용하여 구조적·광학적 특성과 조성을 측정 및 분석 하였다. 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 고비용 증착장비를 사용하지 않는 용액제작법으로 ZnO 내 MgO 용해한계인 33 mol. %의 값에 준하는 Mg 함량의 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막을 제작하기 위하여 실험을 진행했다. 샘플들의 특성에는 크고 작은 차이들이 존재했지만 앞서 설정한 조건들에 상관없이 Mg / Zn이 30%의 박막들이 잘 형성되었다.
2. 졸-겔법의 실험효과를 더 높이고자 용액 재료에 따른 결과를 비교하고자 하였다. Mg acetate tetrahydrate와 Mg nitrate hexahydrate의 다른 두 전구체를 각각 사용했을 때, 두 샘플군의 특성을 비교하였다. Mg acetate의 경우 배향성의 변화가 더 빨리 일어났으며, grain size의 유지가 비교적 우수하였다. 또한, Mg nitrate 재료에 비해 높은 pH를 띄고 있어 더 두꺼운 박막이 제작 되었다. 하지만 더 중요하게 진행한 밴드갭 엔지니어링 부분에 있어서는 Mg nitrate 재료가 Mg acetate에 비해 더 높은 결과를 보였다. Mg nitrate 재료는 최대 3.63 eV 까지의 밴드갭 에너지 증가를 보여주었다.
3. 용액의 농도에 따라 Zn와 Mg의 반응의 차이로 인한 박막의 특성 변화가 어떻게 다른지를 알아보기 위해 0.1 M, 0.3 M 그리고 0.5 M 의 세 가지 농도로

비교 실험을 진행하였다. 0.1 M의 샘플들은 농도가 가장 낮은 샘플로 ZnO 박막의 (002) 피크 배향이 매우 약하였고, grain size의 유지가 비교적 잘 되지 않았다. 하지만 Mg에 의한 밴드갭 에너지의 증가는 가장 큰 결과를 보여주었다. 이는 0.1 M의 조성분석결과가 첨가량에 미치지 못하는 값을 고려한다면 더 큰 밴드갭 에너지의 변화도 기대할 수 있는 결과이다. 0.3 M 샘플들은 결정질 유지에서 가장 좋은 결과를 보여 주었으며 밴드갭 에너지 증가는 0.1 M 샘플들 보다는 조금 작았으나, 투과도가 가장 크게 향상되었다. 또한 조성이 첨가한 Mg의 양과 거의 일치하는 결과를 보여주었다. 0.5 M 샘플들은 grain size 유지를 제외한 다른 모든 결과에서 가장 뒤처지는 결과를 보여 주었다. 이는 용액의 농도가 일정 이상으로 늘어나면 Zn와 Mg 반응을 저하시키는 영향을 끼칠 수 있다는 것을 보여주었다.

4. 위의 비교결과들을 종합하였을 때, 고 농도의 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막을 졸-겔법으로 제작 시에 Mg nitrate 재료가 밴드갭 증가에 더 유리한 재료임을 알 수 있었다. 결정 품질은 본 논문의 실험결과 grain size와 두께변화의 일관성에서 Mg acetate 재료가 비교적 우수함을 보였으나 이것은 용액의 제조, 박막 형성 그리고 열처리 과정의 조건 변화를 통해 극복할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 용액의 농도는 0.1 M에서의 밴드갭 변화가 가장 우수하였지만 박막의 특성 또한 고려한다면 0.1 M과 0.3 M 사이의 농도에서 추가적인 실험의 진행이 필요할 것으로 보인다.

참고문헌

- [1] D. C. Look, 2001, Recent advances in ZnO materials and devices. *Mater. Sci. Eng. B*, 80, pp.383-387.
- [2] Ü. Özgür et al., 2005, A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, 98, 041301.
- [3] D. C. Reynolds et al., 1999, Valence-band ordering in ZnO. *Phys. Rev. B*, 60, 2340.
- [4] Y. Chen et al., 1998, Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization. *J. Appl. Phys.*, 84, 3912.
- [5] D. C. Reynolds, D. C. Look and B. Jogai, 1996, Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO. *Solid State Commun.*, 99, pp.873-875.
- [6] W. W. Wensa, A. Yamada, K. Takahashi. M. Yoshino and M. Konagai, 1991, Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 70, 7119.
- [7] H. S. Kang, J. S. Kang, J. W. Kim and S. Y. Lee, 2004, Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films. *J. Appl. Phys.* 95, 1246.
- [8] A. Mang, K. Reimann and St. Rübenacke, 1995, Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure, *Solid State Commun.*, 94, pp.251-254.
- [9] A. Janotti, and C. G, van de Walle, 2009, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.*, 72, 126501.
- [10] D. K. Hwang et al., 2005, p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 86 ,2222101.

- [11] R. W. Chuang, R. X. Wu, L. W. Lai and C. T. Lee, 2007, ZnO-on-GaN heterojunction light-emitting diode grown by vapor cooling condensation technique. *Appl. Phys. Lett.*, 91, 231113.
- [12] T. Makino et al., 2000, Room-temperature luminescence of excitons in ZnO/(Mg, Zn)O multiple quantum wells on lattice-matched substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 77, 975.
- [13] H. Tanaka and S. Fujita, 2005, Fabrication of wide-band-gap $Mg_xZn_{1-x}O$ quasi-ternary alloys by molecular-beam epitaxy. *Apply. Phys. Lett.*, 86, 192911.
- [14] P. N. Ni, C. X. Shan, B. H. Li, and D. Z. Shen, 2014, High Mg-content wurtzite MgZnO alloys and their application in deep-ultraviolet light-emitters pumped by accelerated electrons. *Appl. Phys. Lett.*, 104, 032107.
- [15] F. J. Klüpfel, H. von Wenckstern, and M. Grundmann, 2015, Low frequency noise of ZnO based metal-semiconductor field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 106, 033502.
- [16] A. Kaushal and Davinder Kaur, 2009, Effect of Mg content on structural, electrical and optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ nanocomposite thin films. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 93, pp.193-198.
- [17] Y. Chen, H. J. Ko, S. K' and T. Yao, 2000, Layer-by-layer growth of ZnO epilayer on $Al_2O_3(0001)$ by using a MgO buffer layer. *Appl. Phys Lett.*, 76, 559.
- [18] Y. Zhang et al., 2004, Structural and optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films grown by metal-organic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth*, 268, pp.140-143.
- [19] Z. Vashaei, T. Minegishi, and T. Yao, 2007, Structural and optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films grown by metal-organic chemical vapor

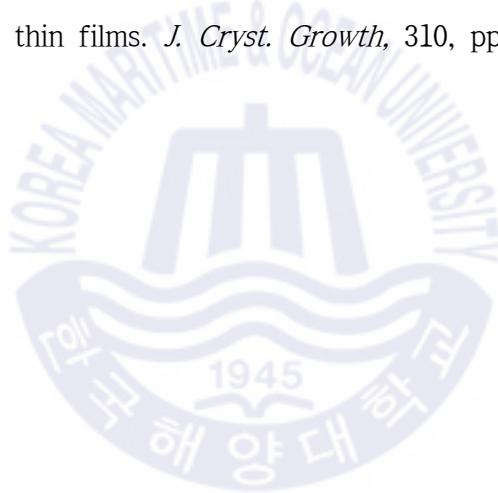
- deposition. *J. Cryst. Growth*, 306, 269.
- [20] S. W. Kang et al., 2008, Growth and characteristics of ternary $Zn_{1-x}Mg_xO$ films using magnetron co-sputtering. *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, 19, pp.755-759.
- [21] A. Ohtomo et al., 1998, $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II-VI widegap semiconductor alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 72, 2466.
- [22] M. Wang et al., 2008, Optical and structural properties of sol-gel prepared MgZnO alloy thin films. *Thin Solid Films*, 516, pp.1124-1129.
- [23] A. Singh et al., 2013, Investigation of phase segregation in sol-gel derived ZnMgO thin films. *Semicond. Sci. Technol.*, 28, 025004.
- [24] C. Y. Tsay, S. T. Chen, and M. T. Fan, 2019, Solution-Processed Mg-Substituted ZnO Thin Films for Metal-Semiconductor-Metal Visible-Blind Photodetectors. *Coatings*, 9(4), 277.
- [25] S. Limpijumnong and S. Jungthawan, 2004, First-principles study of the wurtzite-to-rocksalt homogeneous transformation in ZnO: A case of a low-transformation barrier. *Phys. Rev. B*, 70, 054104.
- [26] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo and T. Steiner, 2005, RETRACTED: Recent progress in processing and properties of ZnO. *Prog. Mater. Sci.*, 50, pp.293-340.
- [27] D. M. Bagnall et al., 1998, Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE. *J. Cryst. Growth*, 184, pp.605-609.
- [28] P. Fons et al., 2001, Nucleation and growth of ZnO on sapphire substrates using molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 227, pp.911-916.
- [29] D. Bao, H. Gu and A. Kuang, 1996, Preparation and microstructure of ZnO thin films by SOL-GEL process. *Ferroelectric*. 186, pp.211-214.

- [30] G. V. Samsonov, 1982. *The Oxide handbook*. 2nd Ed. IFI/Plenum: New York and London.
- [31] S. Pittal, P. G. Snyder and N. J. Ianno, 1993, Ellipsometry study of non-uniform lateral growth of ZnO thin films. *Thin Solid Films*. 233, pp.286-288.
- [32] V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, K. Cherkaoui and P. K. Hurley, 2010, Electron energy band alignment at the (100)Si/MgO interface. *Appl. Phys. Lett.*, 96, 052103.
- [33] Y. N. Hou et al., 2013, Dual-band MgZnO ultraviolet photodetector integrated with Si. *Appl. Phys. Lett.*, 102(15), 153510.
- [34] L. K. Wang et al., 2009, Single-crystalline cubic MgZnO films and their application in deep-ultraviolet optoelectronic devices. *Appl. Phys. Lett.*, 95(13), 131113.
- [35] E. M. Levin, C. R. Robbins & H. F. McMurdie, 1964. *Phase Diagrams for Ceramists*. M. K. Reser American Ceramic Society: Columbus, Ohio.
- [36] L. K. Wang et al., 2010. Epitaxial growth of high quality cubic MgZnO films on MgO substrate. *J. Cryst. Growth*, 312(7), pp.875-877.
- [37] V. Sukauskas, 2011. *Characterization of MgZnO epitaxial layers with high Mg concentration*. Master of Science Thesis. School of Information and Communication Technology (ICT).
- [38] L. J. Brillson and Y. Lu, 2011. ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts. *J. Appl. Phys.*, 109(12), 121301.
- [39] K. Liu, M. Sakurai and M. Aono, 2010. ZnO-Based Ultraviolet Photodetectors. *Sensors*, 10(9), pp.8604-8634.
- [40] D. C. Look, D. C. Reynolds and J. W. Hemsky, 1999. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 75(6),

pp.811-813.

- [41] C. Jagadish and Stephen J. Pearton, 2006. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier Science: Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney and Tokyo.
- [42] J. G. Yoon and H. K. Kim, 1997. Structural Characterization of Sol-Gel Derived MgO Thin Film on Si Substrate. *J. Korean Phys. Soc.*, 31, pp.613-616.
- [43] 장보라, 2011. *In 첨가 양에 따른 IZO 박막의 미세구조 특성 연구*. 석사학위논문. 부산: 한국해양대학교
- [44] S. O. Briean, L. H. K. Koh and G. M. Crean, 2008. ZnO thin films prepared by a single step sol-gel process. *Thin Solid Films*, 516, pp.1391-1395.
- [45] U. Chaitra, D. Kekuda and K. M. Rao, 2016. Dependence of solution molarity on structural, optical and electrical properties of spin coated ZnO thin films. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 27, pp.7614-7621.
- [46] R. Ding et al., 2010. Effects of Mg incorporation on microstructure and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method. *J. Mater. Sci. Technol.*, 26, pp.601-604.
- [47] W. Chebil et al., 2017. Structural, optical and NO₂ gas sensing properties of ZnMgO thin films prepared by the sol gel method. *Physica B*, 505, pp.9-16.
- [48] J. Liu et al., 2005. Sol-gel derived (Li, Mg): ZnO films with high c-axis orientation and electrical resistivity. *Surf. coat. tech.*, 198, pp.274- 277.
- [49] Y. Y. Kim, B. H. Kong, M. K. Choi and H .K. Cho, 2009. Influence of Mg composition on the characteristics of MgZnO/ZnO heterostructures grown by co-sputtering. *Mater. Sci. Eng. B*, 165, pp.80-84.

- [50] K. Huang et al., 2012. Preparation and characterization of Mg-doped ZnO thin films by sol-gel method. *Appl. Surf. Sci.*, 258, pp.3710-3713.
- [51] L. Xu et al., 2013. Optical and structural properties of ZnO/ZnMgO composite thin films prepared by sol-gel technique. *J. Alloys Compd.*, 548 (25), pp.7-12.
- [52] N. Winkler, S. Edinger, W. Kautek and T. Dimopoulos, 2018. Mg-doped ZnO films prepared by chemical bath deposition. *J. Mater. Sci.*, 53, pp.5159-5171.
- [53] M.W. Zhu et al., 2008. Heat-activated structural evolution of sol-gel-derived ZnO thin films. *J. Cryst. Growth*, 310, pp.816-823.



감사의 글

2012 년도에 한국해양대학교에 입학하여 학부 생활을 마치고 석사 학위 과정을 마치기까지 20대의 대부분의 시간을 이곳에서 지내왔습니다. 긴 시간을 지내며 교수님들과 선후배, 친구들까지 만났던 모든 분들과 좋은 인연이 되었고 많은 추억을 나눴습니다. 항상 옆에서 지지해주며 응원해주고 도움을 주었던 모든 분들에게 감사의 말씀을 전하고자 합니다.

가장 먼저, 부족했던 저를 학부생 시절부터 챙겨주시고 지금까지 많은 가르침으로 이끌어 주신 김홍승 교수님께 감사드립니다. 교수님과 만나고 교수님의 제자가 되어 연구해온 시간은 제 인생에 너무나도 소중한 시간이었습니다. 교수님은 학문과 연구의 지도뿐만 아니라 제가 앞으로 지켜나갈 자세와 태도 등 여러 방면의 아낌없는 충고와 진심어린 조언으로 저를 지도해주셨습니다. 항상 챙겨주시고 아껴주신 교수님의 말씀 하나하나 잊지 않고 명심하여 교수님께 부끄럽지 않은 제자가 되어 사회에 나가서도 늘 발전하기 위해 노력하는 사람이 되겠습니다. 또한 바쁘신 와중에도 본 논문을 심사해주신 양민 교수님, 장낙원 교수님께도 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 또한 1년 동안 석사 수업 과목을 통해 많은 가르침을 주신 안형수 교수님과 장지호 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 교내 자리에는 계시지 않지만 지난 시간 동안 학업 내외로 거침없는 조언과 도움을 주신 안지훈 교수님과 긴 시간 뵙지는 못 했지만 많은 조언 주신 전영태 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 이 시간에도 저희 과 학생들을 위해 늘 어머니처럼 챙겨주시는 이봉춘 조교님 정말 감사드립니다.

늦게나마 저희 연구실에 들어와 함께 인연이 되어준 DMD 동생들 정말 고맙습니다. 늘 묵묵하게 열심히 하고 신입생때 부터 잘 따라준 민상이와 함께 밤새며 많은 수다와 토론을 나누며 함께 고생한 현민이, 묵묵히 열심히 생활하는 (최)효진이, 매일 같이 놀려서 미안한 (방)효진이 모두 감사드립니다.

밥 같이 먹으면 식구라던 5층 동지들 준석이, 동완이, 재하, 상수 모두 함께 해주어 고맙고 실험과 연구에 많은 도움을 보태어준 친구들 정말 감사드립니다

다.

20살 새내기 시절부터 지금까지 항상 챙겨주시고 제 대학 및 대학원 생활에 귀감이 되어주신 전자소재가 아닌 나노 반도체의 이승현 선배님 정말 감사드립니다. 타 대학에서 박사생활 하면서도 제가 모르는 부분에 항상 조언 주시던 전인준 박사(진) 님께도 감사드립니다. 저의 여가가 심심하지 않게 잘 챙겨주시던 이서영 선배님께도 감사드립니다.

지금까지 연락하고 항상 안부를 주고받으며 서로에게 힘이 되어준 항상 미안하고 고마운 12학년 동기들 모두 이제 자주 볼 수 있길 바라며 늘 감사하고 있습니다.

연구생활 동안 외로워 죽지 않게 달래주고 챙겨주던 동생들 민한이, 정현이, 한솔이, 효배, 현구 진현이, 종현이, 은주 순서와 상관없이 모두에게 감사드립니다.

마지막으로 늘 저의 든든한 지원군이었던 어머니와 형 그리고 다른 가족들까지 모두에게 감사드리고 사랑합니다. 하느님 안에서 지금처럼 항상 건강하고 행복한 우리 가족이 될 수 있도록 늘 기도합니다. 그 동안 정말 고생 많았고 앞으로는 꽃길만 걸을 수 있도록 힘냅시다.

감사의 글에 한 분 한 분 모두 담아 전하지 못하였지만 저에게 소중한 모든 분들에게 다시 한 번 감사드립니다. 제가 이렇게나 많은 분들에게 항상 감사하단 것을 명심하며 열심히 살아가도록 하겠습니다.