

레이저 증착법에 의해 제작된 ZnO 박막의 UV 발광특성연구

The study of UV emission in ZnO thin films fabricated by Pulsed Laser Deposition

배상혁*, 이상렬*, 진범준**, 우현수**, 임성일***

*연세대학교 전기공학과,

**연세대학교 금속공학과

***연세대학교 물리학과

Sang Hyuck Bae*, Sang Yeol Lee*, Beom Jun Jin**, Hyun Soo Woo**, Seongil Im***

*Department of Electrical Engineering, Yonsei University,

**Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University,

***Dept. of Physics, Yonsei University,

Abstract

ZnO thin films on (001) sapphire substrates have been deposited by pulsed laser deposition technique using a Nd:YAG laser with the wavelength of 355 nm. In order to investigate the effect of the deposition conditions on the properties of ZnO thin films at an oxygen pressure of 350 mTorr, the experiment has been performed at various substrate temperatures in the range of 200°C to 700°C. According to XRD, (002) textured ZnO films of high crystalline quality have been obtained and the intensity of UV emission was the highest at 400°C substrate temperature.

Key words (중요용어) : Zinc Oxide(산화아연) , n-type semiconductor (n 형 반도체), PhotoLuminescence (발광) , Emission (발광), stoichiometry (조성비), X-Ray Diffractometry, Van der Pauw Hall measurement, native defect

1. 서 론

ZnO는 육방정계 울자이트(Wurzite) 결정구조를 갖는 물질로서 가시광선 영역에서의 높은 투광성과 굴절률, 큰 압전상수, 큰 광학계수를 갖고 있다. ZnO 박막은 압전트랜스듀서, 광도파로, 가스검출센서, 발광 다이오드, 레이저 다이오드 등 그 이용범위가 매우 다양하다 [1-3]. ZnO는 발광소자로 전세계적으로 큰 관심을 끌고 있는 GaN와 매우 비슷한 특징을 갖고 있다. GaN는 III-V족 반도체로 직접형반도체이기 때문에 적절한 도핑을 통해 가시광선영역의 발광소자로 이용되고 있으며, ZnO는 II-VI족 반도체로 역시 직접형 반도체로 UV 발광과 green, yellow등의 발광을 한다 [4,5,6]. ZnO 박막을 형성하는 방법으로는 진공열증착, 화학증기증착, MBE, RF 마그네트론 스퍼터링, 펄스 레이저 증착법등의 방법이 있다 [7,8,9]. 펄스 레이저 증착법은 낮은 증착온도범위와 비교적 높은 분위기 산소압에서

물질의 증착이 가능하다 [10]. 펄스 레이저 증착법은 강한 에너지를 사용하기 때문에 높은 증착속도를 갖고 있다. ZnO는 quartz와 corning glass, Si등의 기판위에 증착시키는 경우가 일반적이다 [12]. Quartz와 corning glass위에 증착시킨 ZnO 박막의 경우에는 열팽창계수가 잘 맞지 않으므로, 에피택셜한 박막의 성장이 어렵다. 에피택셜한 성장을 위해서는 육방정계구조를 갖는 기판이 필요하며, 따라서 에피택셜한 박막의 성장을 위해 육방정계구조를 갖는 (001) 사파이어 기판을 사용하였다 [12]. 실험을 통해 성장된 모든 박막이 c-축 성장을 하는 것을 확인하였으며, 에피택셜하게 성장되었다. 본 연구에서는 PLD법을 이용하여 350 mTorr의 산소압하에서 ZnO 박막을 레이저 다이오드 등의 UV 발광소자로서의 이용을 목적으로 최적의 UV 발광을 일으키는 온도를 찾아내었다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

ZnO 박막을 증착하기 위해서 최근 신물질 연구에 각광받고 있는 펄스 레이저 증착법을 사용하였다. 본 실험에 사용된 시스템에서 챔버는 터보펌프를 사용하여 초기진공을 10^{-6} Torr까지 만들었으며, $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 크기를 갖는 (001) 배향의 사파이어(Al_2O_3)기판을 단면 폴리싱하여 사용하였다. 히터는 900°C 가열이 가능한 저항 가열 히터를 사용하였다. 타겟으로는 세라믹 ZnO (직경 1 인치, 순도 99.999%)을 사용하였다. Nd:YAG 펄스 레이저는 355 nm의 파장을 갖으며 펄스 지속시간은 6 ns로 반복율 5 Hz로 회전하는 타겟에 조사되었다. 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 분당 2회전하게 세팅하였다 [11]. 위와 같은 증착 시스템에서 산소압을 350 mTorr로 고정시킨 상태에서 기판 온도를 200°C 에서 700°C 까지 변화시켜 주면서 실험을 하여, 일정한 분위기산소압에서의 최적의 증착 조건을 찾아내었다. 증착된 박막의 두께 측정을 위해 2 MeV He^+ 를 사용하는 RBS(Rutherford backscattering spectroscopy)를 사용하였다. 박막의 광학특성 분석을 위해서 실온에서 351 nm의 파장을 갖으며 100 mW의 출력을 갖는 Ar ion laser를 사용한 PL(PhotoLuminescence)을 측정하였으며, 반데르포 홀 측정법 등을 사용하여 분위기 산소압의 변화에 따른 특성을 분석하였다.

2.2 실험 결과 및 고찰

2.2.1 성장속도

산소압을 350 mTorr로 고정시킨 상태에서 기판의 온도를 변화시키며 ZnO 박막을 성장시켰다. 박막의 두께는 RBS로 측정하였다. 온도의 변화에 따라 박막의 성장속도가 증가하는 경향성을 나타내었다. 기판의 온도는 200°C 에서 600°C 로 변화시켜 온도에 대한 영향을 고려하였다. 그림 1에 나타난 바와 같이 ZnO 박막의 성장속도는 기판의 온도의 증가에 따라 뚜렷한 증가를 나타내었다. 기판온도의 박막성장에 대한 영향은 2가지로 요약할 수 있다. 첫째로 산소분압을 350 mTorr로 고정시킨 상태에서 기판온도의 증가는 표면에서 아연분자와 산소분자가 각각 1:1의 비율로 결합하기에 필요한 에너지를

열에너지의 형태로 충분히 제공하며, 따라서 형성되는 ZnO 박막의 조성은 고온에서 조성비가 잘 맞게 된다. 둘째로, 기판온도를 증가시킬 경우 열에너지의 공급으로 인해 주위의 산소입자

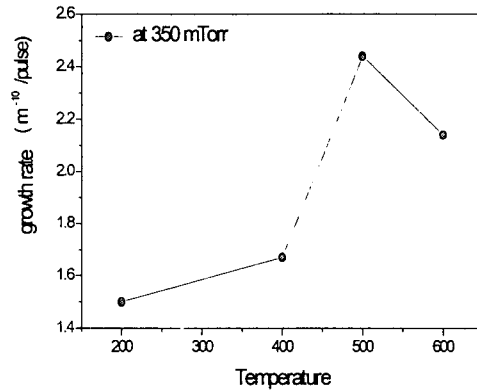


그림 1. 산소압 350 mTorr, 기판온도 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 에서의 증착율

와 반응을 촉진시키게 되어 증착속도가 증가하게 된다. 높은 기판온도에서는 결정성이 우수한 ZnO 박막을 증착시킬 수 있다 [13]. 아연의 녹는점은 693 K이다 [14]. 온도를 500°C 이상 증가시킬 경우 산소분자와 결합하는 아연분자의 양이 증가하더라도 휘발되는 아연분자가 많아지게 되므로 증착속도는 감소하게 된다.

2.2.2 구조적 특성

PLD법을 사용하여 증착시킨 ZnO 박막의 결정성 분석을 위해 XRD를 사용하였다. ZnO 박막의 온도변화에 따른 XRD 결과가 그림 2에 나타나 있다. XRD결과에 따르면 본 실험에서 증착시킨 박막은 (002) ZnO peak와 기판의 (006) Al_2O_3 peak만이 나타남을 알 수 있다. ZnO 박막은 C축으로 배향되었다 반가폭(full width at half maximum)의 2θ 값은 박막의 결정성을 나타낸다. 기판의 온도를 증가시키면 그림 2의 FWHM값이 감소하는 것에서 알 수 있듯이 박막의 결정성이 좋아지는 것으로 나타났다.

2.2.3 전기적 특성

반데르포 홀 측정법을 사용하여 저항, 캐리어의 농도를 측정하였다. 성장된 모든 박막은 n형

반도체 특성을 나타내었다. p형 반도체로 성장

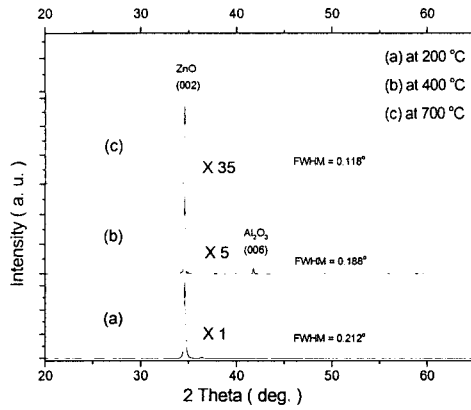


그림 2. 산소압 350 mTorr, 기판온도 (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 700 °C의 XRD결과

시키기 위해서는 5족 원소인 질소등을 도핑시켜야 한다[15]. 하지만 전세계적으로 p형 반도체 성장을 성공한 연구는 극히 드물다. 도너의 농도는 $10^{18}/\text{cm}^3$ 에서 $10^{19}/\text{cm}^3$ 의 범위로 변화하였다. 같은 조건에서 증착된 박막의 비저항은 매우 크게 변화하였는데, 1.32 에서 $2.18 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 까지 변화하였다.

2.2.4 발광 특성

많은 연구를 통해 ZnO 박막은 UV 영역과 가시광선영역에서 발광을 하는 것으로 알려져 있다 [4,5,6]. 본 실험에서 성장시킨 ZnO 박막의 경우에도 UV영역에서의 강한 발광과 blue-green영역에서의 발광이 관찰되었다. UV 발광은 ZnO의 대역간의 전이과정에서 나타나는 발광이다. Blue-green등의 가시광선 영역에서의 발광은 도너준위에서 deep-level로의 전이과정에서 나타나는 것으로 산소결함과 관련된 것으로 알려져 있다 [16]. 산소압을 350 mTorr로 고정시킨 상태에서 온도를 변화시켜 가며 증착시킨 ZnO 박막의 PL특성이 그림 2에 나타나 있다. 증착시의 기판온도는 각각 (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C와 (e) 700 °C였다. ZnO 박막의 UV PL 특성은 증착시 기판의 온도와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 기판온도가 200 °C보다 낮은 경우 아연입자와 산소입자들은

1:1에 가까운 조성을 갖는데 필요한 충분한 에

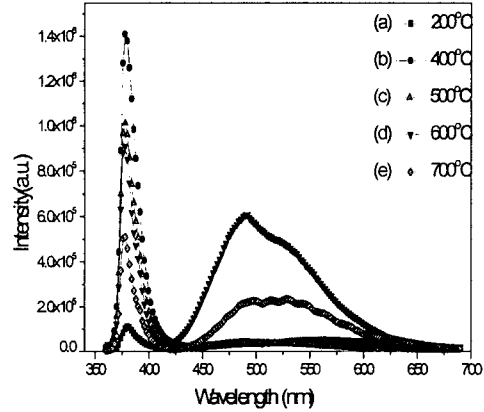


그림 3. 산소압 350 mTorr, 기판온도 (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C에서 증착시킨 박막의 Photoluminescence.

너지를 얻지 못하기 때문에 UV PL의 강도가 높지 못하다. 기판의 온도를 증가시킬 경우 그림 2에 나타나는 것과 같이 UV PL 강도가 증가하는데, 이는 ZnO 박막의 조성이 잘 맞아떨어진다는 것을 말한다. 기판온도가 400 °C로 증가하면서 조성비가 잘 맞아떨어지게 되고 결국 UV PL 강도가 증가한다. 400 °C 이상에서는 박막의 조성이 떨어지게 되는 것을 알 수 있다. 증착시 기판의 온도를 계속 증가시키면 아연의 녹는점을 넘어서게 되면서 점차 아연입자의 휘발이 증가되어 아연과 산소가 1:1로 결합하기 어렵게 된다. 이에 따라 증착시 아연과 산소의 점결합이 증가하게 된다. 고온에서 증착시킨 박막의 경우 가시광선영역의 발광강도가 증가한 것을 확인할 수 있다. 산소압을 350 mTorr로 고정시킨 상태에서 박막을 성장시킬 경우 400 °C에서 가장 조성비가 잘 맞는 박막을 얻을 수 있었으며, 가장 강한 UV 발광을 나타내었다.

3. 결 론

펄스 레이저 증착법으로 제작된 ZnO 박막은 c축으로 에피택셜하게 증착되었다. 산소압을 350 mTorr에서 고정시킨 상태에서 기판의 온도를 변화시켰을 때, 증착율은 증가하였고 400 °C에서 가장 높은 UV 발광 특성을 갖는 ZnO 박막을 얻어내었다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음

참고 문헌

- [1] K. L. Chopra, S. Major and K. K. Pandya, "Transparent conductors - a status reviews" , Thin Solid Films, Vol. 102, pp. 1-46 1983
- [2] K. Tabuchi, W. W. Wenas, A. Yamada, "Optimization of ZnO films for amorphous silicon solar cells", Jpn J. Appl. Phys., Vol. 32, Part 1, No. 9A , pp. 3764-3769, 1993
- [3] K. Tominaga, Y. Sueyoshi, C. Munfei and Y. Shinatani, "Energetic O-ions and O-atoms in planar magnetron sputtering of ZnO target", Jpn J. Appl. Phys., Vol 32, part 1, No. 9B, pp. 4131-4135, 1993
- [4] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, and P. Yu , Appl. Phys. lett., Vol. 72, No. 25 , pp. 3270-3272, 1998
- [5] S.A. Studeninkin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera , J. Appl. Phys., Vol. 84, No. 4, pp. 2287-2294, 1998
- [6] 배상혁, 이상렬, "분위기 산소압변화에 따른 ZnO박막의 UV 발광 특성분석", 대한전기학회 하계학술대회, E권, 1523-1525, 1999.
- [7] Y. Chen, D.M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto, "Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane(0001) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy". Journal of Crystal Growth, 181, 165, 1997.
- [8] K.B. Sundaram, A. Khan, "Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering" Thin Solid Films, 295, 87, 1997.
- [9] B.M. Atev , A.M. Bagamadova, V.V. Mamedov "On exciton luminescence of ZnO/Al₂O₃ epitaxial thin films", Thin Solid films, 283, 5, 1996.
- [10] 심경석, 이상렬, "레이저 증착변수에 의한 다이아몬드상 카본박막 특성 변화", 대한전기학회논문지, Vol. 48, No.5, 344-348, 1999.
- [11] Y.S. Jeong, S.Y. Lee, H.K. Jang, I.S. Yang, S.H. Moon, and B.D. Oh,"Surface modification of laser ablated YBCO target" Applied Surface Science, vol.109, 424-427, 1997.
- [12] Simon L. King, J.G.E. Gardeniers, Ian W. Boyd, "Pulsed-laser deposited ZnO for device applications", Applied Surface Science 96-98, 811, 1996.
- [13] 김영진, 권오준, 유상대, 김기완, "고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 ZnO박막의 기판에 따른 효과", 센서학회지, 제 5권, 제 6호, pp. 68-73, 1996
- [14] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, Inc., New York, 7th ed. p. 58, 1996
- [15] T. Yamamoto, H. K. Yoshida, "Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-type ZnO", Journal of Applied Physics, Vol. 38, pp. 166-169, 1999
- [16] K. Vandeusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, and J.A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphores", Applied physics letter, 68, 403, 1996.