

ZnO 박막의 두께변화에 따른 광학적 특성변화 연구

Luminescence properties of ZnO thin films depending on the variation of the film thickness

심은섭, 강홍성, 김정석, 김종훈, 이상렬

(Eun Sub Shim, Hong Seong Kang, Jeong Seok Kang, Jong Hun Kim, Sang Yeol Lee)

Abstract

We report the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films depending on the variation of the film thickness. The properties of the films deposited on sapphire (001) substrates using a pulsed laser deposition technique (PLD) were characterized with XRD, hall measurement and photoluminescence (PL). In our study, the increase of the thickness of ZnO thin films shows the improvement of the structural and optical properties. The electric properties of the films were also well matched with the structural and optical properties.

Key Words : ZnO thin film, PLD, PL, XRD

1. 서론

ZnO의 발광특성 및 구조적 특성은 현재 주요한 발광 소자용 소재로 사용되는 GaN와 유사하다[1]. 또한, ZnO는 그 밴드갭이 CdO, MgO의 합금, 혹은 도핑에 의해 2.8에서 4 eV까지 조절 가능할 뿐 아니라, GaN보다 대략 3배 정도 큰 60 meV의 엑시톤 바인딩 에너지를 갖고 있어, 상온에서의 엑시톤에 의한 레이징이 가능하며 그 광학적 Threshold가 매우 낮은 것으로 알려져 있다[2,3]. 이는 ZnO는 LED, LD와 같은 광소자의 소재로서 매우 큰 가능성을 지니고 있음을 입증한다. 화학양론적으로 증착된 이상적인 ZnO박막은 밴드갭 3.37의 직접형 반도체로서 UV대역에서의 발광특성을 보이지만, 실제 박막의 경우 박막이 화학양론적으로 증착되지 못하고, Zn의 과잉이나 O의 부족으로 n형의 반도체 특성을 갖게

되는데, 이 경우 green, yellow등의 가시광선영역의 발광을 한다[4,5]. ZnO는 육방정계의 구조를 갖고 있어 격자 상수차이에도 불구하고 같은 육방정계의 구조를 가지는 사파이어 기판위에 증착한 연구가 있다 [6]. 그러나, 이러한 격자상수의 차이는 박막과 기판의 계면에 상당한 스트레스를 야기할 것이고 결국 박막의 광학적, 구조적 특성에 영향을 미치리라 사려된다. 이러한 계면의 스트레스는 박막이 두꺼워질수록 그 표면에 미치는 영향이 줄어들 것이다. 따라서, 본 논문에서는 박막의 두께 증가에 의해 박막표면이 받는 스트레스의 감소에 의한 광학적, 구조적 특성의 변화를 연구하였다.

2. 실험

본 실험에서는 Q-switched Nd:YAG 355 nm 레이저를 이용한 펄스레이저 증착법을 사용하였다. ZnO 박막의 substrate로서 크기 1 cm × 1 cm의 사파이어(Al₂O₃)를 사용하였다. 박막의 증착을 위한 타겟으로서 지름 1 inch의 순도 99.999%의 ZnO 타겟을

연세대학교 전기전자공학과

(서울특별시 서대문구 신촌동 134 연세대학교 전기전자공학과 정보소자 및 소재응용연구실 (공학관 A240))

Fax : 02-364-9770

E-mail : syllee@yonsei.ac.kr

사용하였고, 타겟홀더는 분당 2회전하게 세팅하였다. 레이저의 에너지밀도는 2.5 J/cm²이었고, 기판과 타겟과의 거리는 5 cm, 그리고 350 mTorr의 압력과 400 °C의 온도가 증착과정에서 유지되었다. 이러한 증착 조건은 이전에 발표한 논문에 언급한 바 있다[7]. 이상의 조건들은 모두 동일하게 유지한 채, 증착시간만을 바꾸어 박막의 두께가 500 Å에서 32000 Å이 되도록 조절하였다. 증착된 박막의 후열처리는 없었으며, 박막의 광학특성을 조사하기 위하여 Ar ion laser를 사용한 PL과 X-ray diffraction, 그리고 Hall 측정을 이용하여, 두께변화에 따른 광학적, 구조적, 전기적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 박막의 두께증가에 따른 구조적 특성의 변화

ZnO박막은 사파이어 기판에 증착할 경우, 두 물질이 모두 육방정계의 구조를 갖고 있으므로 격자상수의 차이에도 불구하고, 에피택셜한 성장을 나타낸다[8]. 모든 박막의 구조적 특성을 XRD로 분석하였으며, 그 결과로 2θ의 범위, 20°에서 60° 사이에서 두 종류의 피크가 관찰되었다. 하나는 기판인 사파이어의 (006)방향을 나타내는 42.6° 근처의 피크이고, 다른 하나는 성장된 ZnO박막의 (002)방향을 나타내는 34.5° 근처의 피크이다. 증착된 모든 박막에서 ZnO 박막으로부터의 결과로서 (002)의 회절 피크만이 관찰되었으므로 박막은 사파이어기판 위에서 c 축으로 우선배향되어 증착되었다는 것을 알 수 있다.

두께에 따른 각각의 FWHM (Full Width at Half Maximum)을 그림 1에 나타내었다. 박막이 두꺼울수록 작은 값을 나타내는 경향성을 보인다. 따라서, 증착되는 박막의 두께가 두꺼워질수록 보다 우수한 결정성을 갖는 박막이 만들어진다는 것을 알 수 있다. 박막의 두께가 증가함에 따라 그 결정성이 보다 우수해지는 특성을 갖는다는 결과는 다음과 같이 논의될 수 있다.

사파이어와 ZnO는 모두 육방정계의 구조를 갖고 있어 에피택셜한 박막이 형성되지만, 두 종류의 물질은 각각 다른 격자상수를 갖고 있다[9]. 그러므로, 사파이어 위에 ZnO가 증착되면 격자상수의 차이만큼 계면에서의 ZnO의 원자 간격이 달라져야 할 것이다. 격자구조에서의 원자간격의 차이는 결국 박막의 스트레스를 야기한다. 따라서, 사파이어 위에 증착되는 ZnO 박막에서 계면부분에 해당하는 부분은

그만큼 격자상수의 차이로 인한 힘을 받게 될 것이고, 격자가 쪼개지거나 grain boundary를 형성할 가능성이 있다. 이러한 과정에 의해 박막의 결정성은 악화될 것이다. 그러나 박막의 두께가 증가한다면 계면에서의 스트레스가 박막 전체에 미치는 영향은 감소될 것이다. 이러한 논의는 본 연구로부터 얻은 두께 증가에 따라 결정성이 우수해지는 박막특성을 보이는 실험결과에 매우 잘 부합된다.

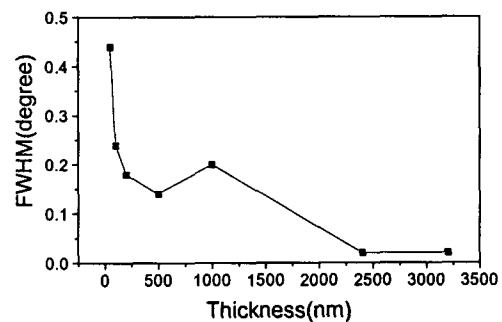


그림 1. 두께에 따른 XRD spectra에서의 FWHM의 변화.

3.2 박막의 두께증가에 따른 광학적 특성의 변화

ZnO에서의 발광현상은 크게 UV광과 가시광으로 나눌 수 있다. UV광의 경우 밴드갭 근처의 재결합에 의해, 그리고 가시광의 경우, 특히 녹색과 노란색의 발광은 산소의 vacancy와 Zn의 파임으로 인한 점결함으로부터 발생된다는 것이 알려져 있다[4,5]. PL특성을 나타낸 결과를 그림 2에 나타내었다. 360 nm에서부터 690 nm까지의 PL(Photoluminescence) 측정으로부터, UV(380 nm)광과 가시광(490 nm, 540 nm)의 발생을 볼 수 있었다.

그림 3은 PL에서의 380nm에서의 UV의 세기를 540nm에서의 녹색광의 세기로 나누어 그 강도를 비교한 것이다. 그래프로부터 두께 증가에 따라 UV광의 발광이 강해지고 가시광의 발광이 상대적으로 약해지는 것을 알 수 있다. 앞서 논의한 바와 같이 두께가 두꺼워짐에 따라 기판과의 격자상수의 차이에서 오는 스트레스는 감소한다. 그 결과로 박막의 결정성이 향상된 것을 알 수 있다. 박막의 결정성의 향상은 보다 우수한 밴드갭 특성을 갖게 하리라 사려된다. 이러한 경우에 밴드갭근처의 발광특성이 향상될 것이다. 보다 결정성이 우수한 24000 Å이상의 박막에서의 강한 UV발광은 이상의 논의를 입증한

다. 한편, 두께가 작아질수록 기판과의 격자상수차이에서 비롯된 스트레스는 결함의 발생확률을 증가시켰고, 그에 따라 녹색의 파장을 내도록 하는 산소의 공극이나 아연의 과잉과 같은 점결함에서 비롯된 불순물 레벨이 형성되리라 사려된다. 그림 3에 보인 바와 같이 두께가 작은 박막에서는 가시광 영역의 발광이 비교적 강한 PL특성을 갖는다.

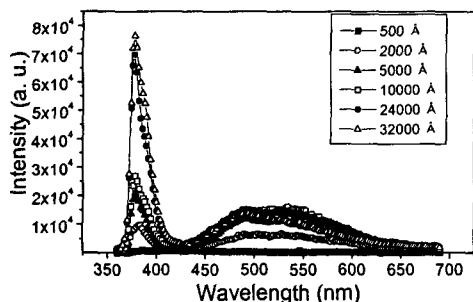


그림 2. ZnO 박막의 PL spectra.

일반적으로, 두께가 두꺼우면 증착과정에서 히터로부터의 온도 전달문제 등의 박막성장에 장애가 되는 요소가 생길 수 있으나 이번 연구에서는 두께의 증가로 인한 박막의 결정학적인 혹은 광학적인 결함의 발생보다는 결함의 제거가 보다 우세하였다고 판단된다.

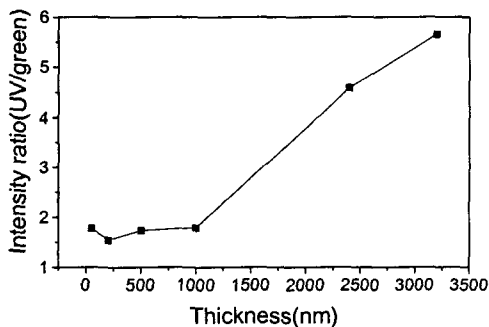


그림 3. PL 측정값에서의 UV와 green의 intensity 비율(UV/Green).

3.3 박막의 두께 증가에 따른 전기적 특성의 변화
ZnO 박막에서의 산소의 공핍, 혹은 Zn의 침입형 불순물은 n-타입 특성을 나타내는 도너 타입의 결함이다. 따라서 앞서의 논의에 따라 두께가 증가하여

결함의 농도가 감소한다면 그 박막은 보다 전자의 농도가 감소하게 될 것이고 보다 약한 n-타입의 특성을 갖는다고 생각할 수 있으며, 이러한 논의는 그림 4에서 확인할 수 있다.

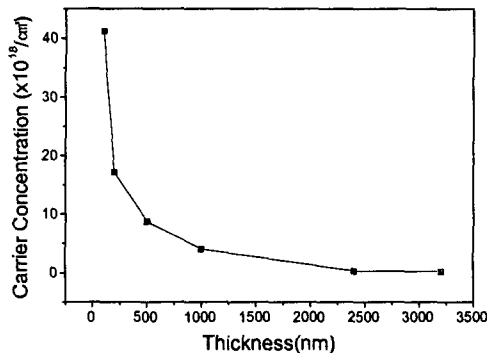


그림 4. 두께 증가에 따른 전자농도의 변화.

그림으로 나타내지는 않았지만 전자의 이동도는 박막의 두께증가에 따라 증가하였다. 전자의 이동도 증가는 박막의 결정성의 향상에 따른 것이라 사려된다. 또한 저항률 역시 두께 증가에 따라 증가하는 경향을 보였는데, 이는 전자의 이동도가 증가하는 비율에 비해 전체 전자의 수가 감소하는 비율이 더 크기 때문이다.

4. 결론

본 논문에서는 두께 변화에 따른 ZnO박막의 특성 변화를 관찰하기 위해 펄스 레이저 증착법으로 사파이어 기판 위에 ZnO박막을 증착시켰다. XRD로 박막의 결정성을 조사한 결과 박막이 두꺼워질수록 박막이 우수한 결정성을 갖고 증착된다는 것을 알 수 있었다. 이는 기판과의 격자상수차이에서 오는 스트레스의 영향이 감소하여 보다 결정성이 우수해졌다고 사려된다. 한편, 두께의 증가는 광학적 특성에서의 변화를 가져왔는데 이 역시 두께증가에 따른 스트레스의 감소에 의해 산소의 부족이나 아연의 과잉과 같은 결함의 발생비율이 상대적으로 적게 발생하였기 때문이라 생각된다. 이러한 결함들은 도너타입의 불순물로 작용하므로 이러한 결함이 줄어든다면 결국 박막에서의 전자농도는 줄어들게 된다. 실제의 LED의 구현을 위해서는 그 효율의 극대화를 위하여 전자의 이동도는 크면서 전자의 농도는 낮은 박막을 제작하여야 한다. 이러한 논의로부터 보다 ZnO를 기

반으로한 광소자의 제작에 있어서 박막내부 스트레
스의 감소가 필요함을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 우진산전(주)의 반도체 LED 신소재
개발 사업에 의해 지원되었습니다.

참고 문헌

- [1] R. D. Vispute, V. Talyansky, et al, "Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices", American Institute of Physics, Vol. 73, No. 3, p. 348. 1998.
- [2] D. M. Bagnall, et al. "Optically pumped lasing of ZnO at room temperature", Appl. Phys. Lett. Vol 70, No 70, pp2230-2232, 1997.
- [3] T. Makino, et al. "Room-temperature luminescence of excitons in ZnO/(Mg,Zn)O multiple quantum wells on lattice-matched substrate", Appl. Phys. Lett. Vol 77, No 7, pp975-977, 2000.
- [4] D.C. Reynolds, D.C. Look. B.Jogai, J.E. Van Nostrand, R. Jones and J. Jenny, "Source of the Yellow luminescence band in GaN by gas-source molecular beam epitaxy and the green luminescence band in single crystal ZnO", Solid State Communications, Vol. 106, No. 10, pp. 701-704, 1998.
- [5] H. J. Egelhaaf, D. Oelkrug, "Luminescence and nonradiative deactivation of excited states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO", Journal of Crystal Growth, Vol. 161, p. 192, 1996.
- [6] V. Srikant, J. S. Speck, and D. R. Clarke, "Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch", Journal of Applied Physics, Vol. 82, No. 9, pp4286-4295, 1997.
- [7] Sang Hyuck Bae et, al. "Comparison of the optical properties of ZnO thin films grown on various substrates by pulsed laser deposition", Applied Surface Science. Vol. 168, pp.332-334, 2000.
- [8] J. Lee, J. Song, "A study on c-axis preferred orientation at a various substrate temperature of ZnO thin film deposited by rf magnetron sputtering", J. Korean Institute of Electrical and Electronic Matreial Engineers, Vol. 9, No. 2, pp.196-203, 1996.
- [9] J. Narayan, et, al., "Defects and interfaces in epitaxial ZnO/ α -Al₂O₃ and AlN/ZnO/ α -Al₂O₃ heterostructures", Journal of applied physics. Vol. 84, No. 5, pp.2597-2601, 1998.