PLD를 이용한 ZnO 박막의 발광에 관한 연구

Photoluminescence characteristics of ZnO thin films by Pulsed laser deposition

김재홍, 이경철, 이 천
(Jae Hong Kim, Kyoung-Cheol Lee, Cheon Lee)

Abstract

ZnO thin films on (100)p-type silicon substrates have been deposited by pulsed laser deposition(PLD) technique using an Nd:YGA laser with a wavelength of 266㎚. The influence of the deposition parameters, such as oxygen pressure, substrate temperature and laser energy density variation on the properties of the grown film, was studied. The experiments were performed for substrate temperatures in the range of 200~500℃ and oxygen pressure in the range of 10^{-2}~10^{2}mTorr. We investigated the structural, morphological and optical properties of ZnO thin films using X-ray diffraction(XRD), atomic force microscopy(AFM), photoluminescence(PL)

Key Words : Pulsed Laser Deposition(PLD), (100) p-type silicon , Photoluminescence(PL)

1. 서 론[1]

ZnO는 Ⅱ-Ⅵ족 n형 반도체로 GaN와 같은 육방정계 울자이트(Wurzite) 결정구조이며 실온에서 에너지 갭이 대략 3.37 eV이고, 광대역의 여기자 결합에너지 60 meV 가지며, 높은 녹는점 2248 K의 특성을 지닌다[1-2]. 현재 ZnO는 GaN을 이용한 blue 발광다이오드와 같은 단파장 발광소자로의 연구가 활발히 이루어지고 있다[3]. ZnO 박막은 사파이어(Al_2O_3)와 GaAs등에서 성장시켜 PL 특성을 연구하고 있지만, 광전자 특성을 연결하기 위해서 실리콘 기판위에 성장시킬 필요가 있다[4]. ZnO 박막을 형성하는 방법으로는 화학증기증착, MBE, sol-gel 증착법, RF 마그네트론 스퍼터링등의 방법이 있다[5]. 종래의 방법으로 형성된 ZnO 박막은 화학양론적으로 증착되지 못하며, 흔히 아연의 과잉이나 산소의 부족이 나타난다[6]. 이에 본 연구에서는 화학양론적으로 우수한 펄스 레이저 증착법을 사용하여 ZnO 박막을 증착 하였으며, 펄스 레이저 증착법은 낮은 증착온도 범위에서 고품질의 배향성 박막을 형성하고 강한 에너지를 사용하기 때문에 높은 증착속도를 갖는다[7]. 본 연구에서는 펄스 레이저 증착법에 의해 증착 조건에 따라 나타나는 ZnO 박막의 발광 특성에 관해서 연구하였다.

인하대학교 전기공학과
(인천시 남구 용현동 257 인하대학교 전기공학과 마이크로프로세스 연구실 (2호관 2S 327)
Fax : 032-863-5822
E-mail : kjhong2002@inha.ac.kr

2. 실 험

본 실험에 사용된 PLD 시스템은 확산펌프를 사

용하여 10^{-7}Torr 까지 초기진공을 만들 수 있으며, 기판온도를 조절하기 위하여 저항가열히터를 사용하여 기판 온도를 제어하였다. 레이저원으로는 1024㎚의 기본파를 갖는 Nd:YGA 레이저의 4고조파(λ=266㎚) 성분을 사용하였다. 박막 증착을 위한 타겟으로는 지름 1 inch 순도 99.99 %의 ZnO 타겟을 사용하였고, 기판으로는 1 ㎝ × 1 ㎝ 크기의 (100) p형 실리콘(Si) 기판을 사용하였다. 타겟과 기판과의 거리는 4㎝이고, 증착 동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 회전하였다. 실험변수인 기판온도를 200℃에서 500℃까지 변화시켰고, 산소분압은 10^{-2}mTorr에서 10^{2}mTorr까지 변화시켰다. 실험을 통해 실리콘 기판 위에 형성된 ZnO 박막의 구조적 특성, 표면의 형태, 광학적 특성을 조사하기 위해서 XRD와 AFM 그리고 PL을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 PLD법에 의해 온도를 변화시켜 실리콘 기판 위에 형성한 ZnO 박막의 구조적 특성을 보여주는 XRD 측정결과이다. 모든 ZnO 박막은 (002) 방향으로 수직 배향 하였으며, 온도의 증가에 따라 반가폭의 값이 감소하였다. 이것은 성장된 ZnO의 결정성이 증가함을 나타내는 것이다. 기판온도의 박막성장에 대한 영향은 2가지로 요약할 수 있다. 첫째로, 기판온도의 증가는 표면에서 아연과 산소가 각각 1:1의 비율로 결합하기에 필요한 에너지를 열에너지의 형태로 충분히 제공하며, 따라서 형성하는 ZnO 박막의 조성은 고온에서 조성비가 잘 맞게 된다. 둘째로, 기판온도를 증가시킬 경우 열에너지의 공급으로 인해 주위의 산소와 반응을 촉진시키게 되어 증착 속도가 증가하게 된다[8]. 400℃ 이상에서는 반가폭의 값이 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 아연의 녹는점은 693 K이다[9]. 온도를 400℃이상 증가시킬 경우 산소분자와 결합하는 아연분자의 양이 증가하더라도 휘발되는 아연분자가 많아지게 되므로 결정성이 감소하는 것으로 사료된다.

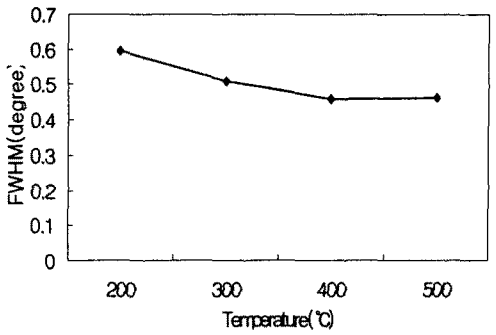
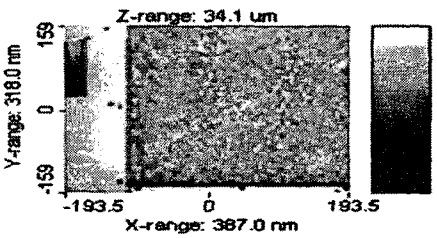


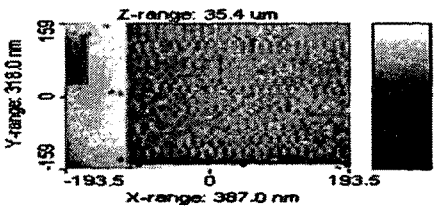
그림 1. (002) 방향의 ZnO 박막의 온도에 따른 XRD 반가폭값의 변화.

Fig. 1. Variation of FWHM of diffraction peak of ZnO thin films corresponding to (002) plane as function of temperature.

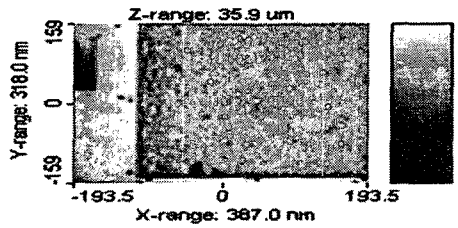
그림 2는 PLD에 의해 형성된 ZnO 박막의 온도 변화에 따른 표면의 형태를 나타내는 AFM사진이다. 400℃ 이상의 온도에서 실리콘 위에 증착되는 ZnO 양이 상당히 증가되는 것을 알 수 있다.



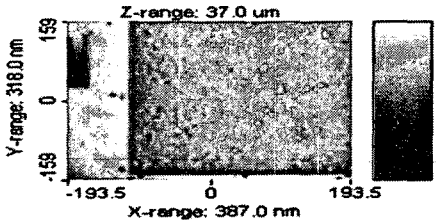
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 2. ZnO 박막의 온도에 따른 AFM 사진 : (a)200℃, (b)300℃, (c)400℃, (d)500℃

Fig. 2. AFM pictures of ZnO thin films as function of temperature : (a)200℃, (b)300℃, (c)400℃, (d)500℃

그림 3은 고정된 기판온도 400℃에서 진공 챔버 내의 산소분압 변화에 따른 ZnO 박막의 구조적 특징을 보여주는 XRD 측정결과이다. 10^{-1}mTorr 이하에서 증착된 박막은 산소분압이 증가함에 따라 결정성이 증가하였다. 이는 산소분압의 증가에 따라 화학양론적으로 결합한 ZnO의 증가에 기인한다. 10^{-1}mTorr이상에서 증착된 박막은 산소분압이 증가함에 따라 결정성이 감소하였다. 산소분압의 증가는 타겟으로부터 방출되는 입자의 에너지 감소뿐만 아니라 플룸(plume)과 산소반응가스의 상호작용에 의해 기판에 도달하는 이온의 밀도를 감소시키기 때문이다[10].

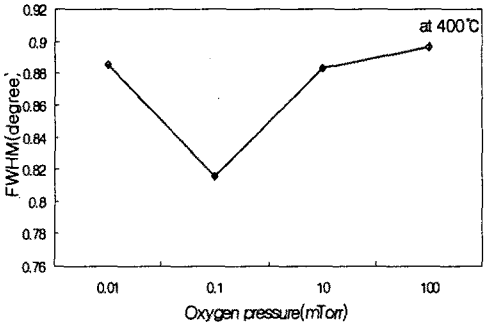


그림 3. 400℃에서 ZnO 박막의 산소압력에 따른 XRD 반가폭값의 변화.

Fig. 3. Variation of FWHM of diffraction peak as function of oxygen partial pressure of ZnO thin films deposited at the substrate temperature of 400℃.

그림 4는 고정된 기판온도 400℃에서 산소분압 변화에 따른 PL 스펙트럼을 나타내었다. 산소분압 증가에 따라 자외선 발광세기는 감소하였고, 10^{-1}mTorr의 산소분압에서 가장 넓은 가시광 영역을 나타내었다. 또한 남색에서 녹색 사이의 발광세기는 10^{-2}mTorr와 10^{2}mTorr의 산소분압에서 증착한 박막에서는 감소하였다. 그림에서 보는 바와 같이 일반적인 ZnO의 발광특성을 나타내는 자외선 영역에서의 발광세기를 관찰할 수 있었다.

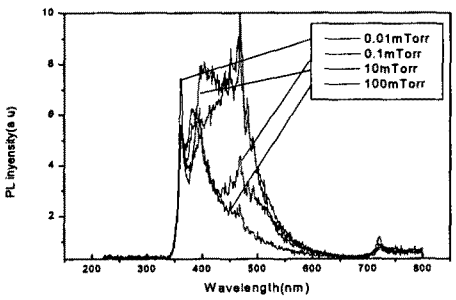


그림 4. 산소분압에 따른 ZnO 박막의 PL 변화.

Fig. 4. Variation of PL spectra of ZnO thin films as function of oxygen partial pressure.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO 박막을 Nd:YGA laser의 266 ㎚를 사용하여 실리콘 기판위에 증착하였다. 산소를 투입하지 않은 상태에서 기판의 온도를 변화시켰을 때, 400℃에서 가장 높은 결정성을 나타냈으며, 온도를 400℃에서 고정시킨 상태에서 산소분압을 변화시켰을 때, 10^{-1}mTorr에서 가장 높은 결정성을 나타내었다. 또한, 산소분압의 변화가 자외선 발광세기와 가시광 영역의 범위에 영향을 미침을 확인하였다. 향후 연구방향은 자외선 영역에서의 높은 발광 세기를 나타내는 조건을 찾을 예정이다.

참고 문헌

[1] H. Kim, A. Pique, J. S, "Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices", Thin Solid Films ,798-802, 2000.

[2] A. Mitra, R. K. Tharja, "Synthesis and characterization of ZnO thin films for UV laser", Applied Surface Science, 232-239, 2001.

[3] Y. R. Ryu, S. Zhu, "Synthesis of p-type ZnO films", Journal of crystal growth, 330-334, 2000.

[4] B. S. Li, Y. C. Liu, "The photoluminescence of ZnO thin films grown on Si (100) substrate by plasma-enhanced chemical vapor deposition" , Journal of crystal growth, 479-483, 2002.

[5] V. Craciun, S. Amirhaghi, "Effect of laser wavelength and fluence on the growth of ZnO thin films by pulsed laser deposition", Applied Surface Science, 99-106, 1995.

[6] V. Craciun, J. Perriere, "Low-temperature growth of epitaxial ZnO films on (001) sapphire by ultraviolet-assisted pulsed laser deposition" ,Appl. Phys, A 69, 531-533, 1999.

[7] B. Hopp, N. Kresz, "Spatial separation of fast and slow components of pulsed laser plumes", Applied Surface Science, 1-5, 2001.

[8] 김영진,권오준, "고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 ZnO박막의 기판에 따른 효과", 센서학회지, 제 5권, 제 6호, pp. 66-73, 1996.

[9] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons, New York, 7th ed. p. 58, 1996.

[10] 강정석, "분위기 산소압 변화에 따른 ZnO 박막의 발광특성 변화" 한국전기전자재료학회 (2001).