펄스 레이저 증착(PLD)법에 의한 ZnO 박막 성장과 특성

홍 광 준+
조선대학교 물리학과 광주, 501-759 (062) 230-6637
(+kjhong@mail:chosun.ac.kr)

Growth and photocurrent properties for ZnO Thin Film by Pulsed Laser Deposition

Kwang-joon Hong*, Jin-Ju Bang
Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

Abstract

ZnO epilayer were synthesized by the pulesd laser deposition(PLD) process on Al_2O_3 substrate after irradiating the surface of the ZnO sintered pellet by the ArF(193 nm) excimer laser. The epilayers of ZnO were achieved on sapphire (Al_2O_3) substrate at a temperature of 400 °C. The crystalline structure of epilayer was investigated by the photoluminescence. The carrier density and mobility of ZnO epilayer measured with Hall effect by van der Pauw method are 8.27×10^{16} cm^{-3} and 299 $cm^2/V\cdot s$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the ZnO obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 3.3973\ eV - (2.69\times10^{-4}\ eV/K)T^2/(T + 463\ K)$.

The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the ZnO have been estimated to be 0.0041 eV and 0.0399 eV at 10 K, respectively, by means of the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model. These results indicate that the splitting of the Δso definitely exists in the Γ_6 states of the valence band of the ZnO. The three photocurrent peaks observed at 10K are ascribed to the A_1-, B_1-, and C_1-exciton peaks for n = 1.

Key words : ZnO, pulesd laser deposition, optical absorption, photocurrent spectra, crystal field splitting, spin-orbit splitting

1. 서 론

ZnO는 II-VI_2족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 3.37 eV인 직접 천이형 반도체로서 LED(light emitting diodes)[1-2], LD(laser diode)[3], 음향변조기[4], 광도파관[5],표면 탄성파 필터[6] 등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 따라서 양질의 ZnO 결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성 연구가 활발하게 진행되어 오고 있다. ZnO 결정의 성장 방법은 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition: PLD)[7], 고주파 스파타링(rf-sputtering)[8], 스프레이(spray)[9], 열 화학 증기 증착(thermal chemical vapor deposition)[10], 분자선 에피텍시(molecular-beam epitaxy) (MBE)[11]등이 있다. 이 방법들 가운데 펄스 레이저 증착(PLD)법은 증착 시료의 녹는 온도(melting point)가 높은 반도체, 산화물 증착 시료 타겟(target)에 펄스 레이저빔(pulsed laser beam)을 조사하여 증착 시료 타겟 물질의 온도를 급격히 높여 시료 물질을 기화 시켜 박막(thin film)이 형성 되도록한 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다. 펄스 레이저 증착법, 고주파 스파타링(rf-sputtering), 스프레이, 화학 증기 운송(chemical vapor transport method)법으로 성장시킨 ZnO 박막의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 펄스 레이저 증착법으로 성장시킨 ZnO 박막의 기본 물성 및 가전자대의 갈라짐에 대한 광전류 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 Al_2O_3 기판 위에 ZnO 박막을 성장시켰으며, 결정성은 광발광(Photoluminescience)의 엑시톤 방출(exciton emission) 스펙트럼으로 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의존하는 광전류(photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) ΔCr 과 ΔSo 를 구하고, 광전류 봉우리들의 exciton 양자수 n 값을 알아보았다.

2. 실험 결과 및 고찰

2.1. ZnO 박막의 광전류 스펙트럼

그림 1은 ZnO 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K 에서 10 K 까지 온도를 변화시키면서 측정한 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 표 2에 정리하였다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는 ZnO 박막은 정방정계(tetragonal)구

조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like궤도는 P_x, P_y, P_z와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 정방정계(tetragonal)구조는 3개의 봉우리 A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$), B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$), C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)전이에 의한 것으로 분석된다.

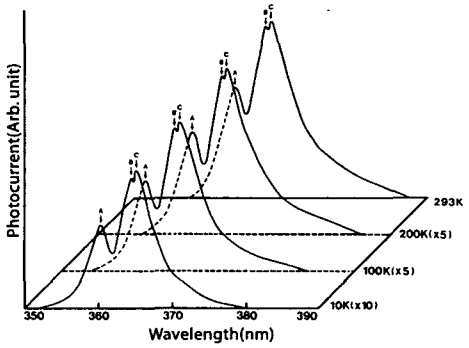

Fig. 1. ZnO 박막의 광전류 스펙트럼
Fig. 1. Photocurrent spectra of ZnO thin film

표 1. ZnO 박막의 온도에 의존하는 광전류 봉우리
Table 1. Temperature dependence of PC peaks for ZnO thin film

Temp.(k)	Wavelength (nm)	Wavelength (eV)	Wavelength symbol	Energy difference (E_1 or E_2)	Value obtained by Eq. (2)	Δcr or Δso	Fine Structure
293	367.9 367.6 363.4	3.3701 3.3727 3.4117	E_p(293.L) E_p(293.M) E_p(293.S)	(E_1) 0.0026 (E_2)-0.0390	0.0039 -0.0411	Δcr Δso	A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A. excitoon) B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B. excitoon) C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C. excitoon)
200	367.1 366.9 362.7	3.3768 3.3792 3.4183	E_p(200.L) E_p(200.M) E_p(200.S)	(E_1) 0.0024 (E_2)-0.0391	0.0036 -0.0414	Δcr Δso	A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A_1 excitoon) B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B_1 excitoon) C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C_1 excitoon)
100	365.6 365.3 361.2	3.3912 3.3940 3.4325	E_p(100.L) E_p(100.M) E_p(100.S)	(E_1) 0.0028 (E_2)-0.0385	0.0039 -0.0398	Δcr Δso	A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A_1 excitoon) B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B_1 excitoon) C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C_1 excitoon)
50	365.2 364.9 360.8	3.3949 3.3977 3.4363	E_p(50.L) E_p(50.M) E_p(50.S)	(E_1) 0.0028 (E_2)-0.0386	0.0041 -0.0389	Δcr Δso	A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A_1 excitoon) B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B_1 excitoon) C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C_1 excitoon)
10	365.0 364.7 360.6	3.3968 3.3996 3.4382	E_p(10.L) E_p(10.M) E_p(10.S)	(E_1)0.0028 (E_2)-0.0386	0.0041 -0.0389	Δcr Δso	A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or A_1 excitoon) B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) (or B_1 excitoon) C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) (or C_1 excitoon)

REFERENCE

[1]. K. Vanheusden, C.H. Seuger, W.L. Wareen, and M.J. Hampden-smith," Doped ZnO thin films as anode materials for organic light emitting diodes", J. Lumin,. Vol.75, p 11, 1979.