

펄스 레이저 증착법으로 성장된 ZnO 막의 광학 특성

조신호

신라대학교 광전자공학과

Optical Properties of ZnO Films Grown by Pulsed Laser Deposition

Shinho Cho

Department of Photonics, Silla University

Abstract : We present the effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO films grown on sapphire substrate by pulsed laser deposition. Growing at higher substrate temperature results in an increase in the surface roughness. The optimum c-axis orientation of the ZnO films occurs at the substrate temperature of 700 °C. The decay time shows a rapid increase in the substrate temperature from 400 °C to 500 °C and falls down gradually as the substrate temperature is approached to 700 °C.

Key Words : ZnO, Substrate Temperature, Decay Time

1. 서 론

최근에 ZnO를 청색 LED, LD, 태양 전지로 개발하기 위한 연구 성과가 다수 발표되고 있다 [1]. ZnO 박막을 광전 소자 개발에 응용하면 여러 장점이 있다. 특히, ZnO가 갖는 큰 ~60 meV의 엑시톤 결합 에너지로 인하여 상온에서 효율적으로 엑시톤을 방출할 수 있으며, 낮은 임계 전압에서 광전 소자를 동작시킬 수 있다.

ZnO 박막의 구조와 광학 특성을 이해하는 것은 ZnO를 기반으로 하는 광전 소자의 개발에 매우 중요하다. ZnO에서 전하 운반자의 재결합 수명은 전하 운반자의 동역학과 소자의 특성에 관한 정보를 제공하는 중요한 변수이며, 수명은 시간 분해능 광여기 발광 (Time-Resolved Photoluminescence: TRPL) 분광학으로 측정할 수 있다. 재결합 수명은 스트레인, 열처리 온도, ZnO 나노 막대의 직경과 길이, 사용하는 기판의 종류에 따라 달라진다는 보고가 있다[2].

본 연구에서는 사파이어 기판의 온도를 변화시키면서 그 기판의 상부에 ZnO 박막을 성장시켰으며, 이때 기판의 온도가 ZnO 박막의 구조와 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

ZnO 박막은 여러 기판 온도, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C에서 c축의 사파이어 기판 위에 펄스 레이저 증착법을 사용하여 성장되었다. 기판은 아세톤, 메탄올, 이소프로필 알콜, 증류수의 순서로 세척한 다음에 챔버에 장입되었다. 직경 1인치의 ZnO 타겟은 순도 99.999%를 갖는 ZnO 가루를 사용하여 전통적인 고체 반응에 의해 합성되었으며, 350 mTorr의 산소압에서 KrF 엑시머 레이저를 타겟에 조사하여 증착시켰다. 타겟과 기판 사이의 거리는 60 mm로 고정하였다.

ZnO 박막의 결정 구조는 파장 0.154 nm를 갖는 Cu-K_α

복사선을 사용하여 X-선 회절 (X-ray diffraction: XRD) 방법으로 조사하였다. 박막의 표면 현상은 원자 주사 현미경 (AFM)을 사용하여 표면 거칠기와 입자의 크기로 조사하였다. 광여기 발광 (Photoluminescence: PL) 실험은 파장 325 nm를 갖는 He-Ne 레이저를 사용하여 온도 13~290K 영역에서 측정하였으며, TRPL 측정은 상온에서 파장 266 nm와 반복률 10 Hz를 갖는 피코초 모드-록킹 Nd:YAG 레이저로 시료를 여기시켰으며, 시료에서 방출되는 빛은 볼록 렌즈로 집속하고 분광기로 분산시킨 다음에, 스트리크 카메라로 검출하였다. 이때 시간 분해능은 레이저 펄스의 지속 시간으로 제한된다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 서로 다른 기판 온도로 성장된 ZnO 박막을 XRD로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 34.4°와 54.4°에서 관측된 피크는 각각 ZnO (002) 면과 Al₂O₃ (0006) 면에서 발생된 회절 패턴을 나타낸다. 이것은 ZnO 박막이 기판에

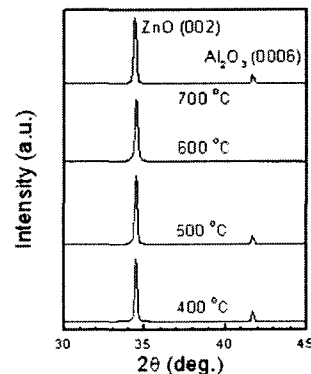


그림 1. 사파이어 기판 위에 서로 다른 기판 온도로 성장된 ZnO 박막의 XRD 패턴.

수직인 *c*-축을 따라 우선적으로 성장되었음을 보여준다. 기판 온도가 400°C에서 600°C로 증가함에 따라 (002)면 회절 피크의 상대적인 강도는 점차적으로 감소하였으며, 이것으로부터 *c*-축 방향 결정립 성장이 감소함을 알 수 있었다. 이 결과는 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착할 때, RF 파워가 증가함에 따라 (002)면 회절 피크의 강도가 감소하는 결과와 유사하였다 [3]. 기판 온도 600°C에서, 회절 피크의 강도는 다른 기판 온도의 경우에 비하여 상당히 작아서 사파이어 기판의 피크 신호는 주변 신호와 구별되지 않았다. 700°C에서, 반치폭은 0.22° 이었고, (002) 회절 피크의 강도는 최대값을 가졌는데, 이것은 박막의 결정성이 향상되었음을 나타낸다.

성장된 ZnO 박막을 AFM으로 촬영한 결과, 기판 온도 700°C에서 성장된 ZnO 박막은 나노 미터의 크기를 갖는 육각형의 결정립을 보였다. 기판 온도가 증가함에 따라 입자의 제곱 평균값 (root mean square: RMS)이 증가하였고, 알갱이들은 용해되어 덩어리로 뭉쳐졌다. RMS는 박막의 표면 거칠기 정도를 나타내는 척도인데, 400°C에서 13 nm 이었다. 기판 온도가 500°C로 증가함에 따라 RMS 값은 2 nm로 감소하였다. 계속하여 기판 온도를 증가함에 따라 RMS 값은 증가하였는데, 700°C에서 13 nm로 증가하였다.

그림 2는 기판 온도 400°C에서 성장된 ZnO 박막의 PL 신호를 온도의 함수로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 13K에서 발광 신호는 32 meV의 반치폭을 갖는 3.356 eV (369.5 nm)의 피크를 갖는 강한 신호, 3.305 eV와 3.227 eV에 피크를 갖는 약한 신호, 3.161 eV 근처에 피크를 갖는 매우 약한 발광선들로 구성되었다. 3.356 eV의 피크선은 자유 엑시톤 전이 (*F*, *X*), 3.305 eV의 피크선은 중성의 주계 결합 엑시톤 전이 (*D*⁰, *X*)를 나타낸다. 온도가 50, 100, 150, 200, 290 K로 증가함에 따라 자유 엑시톤의 PL 피크 에너지는 3.35, 3.30, 3.25, 3.20, 3.11 eV으로 이동하였다. 중성의 주계 결합 엑시톤 전이선은 130 K 주변에서 현저히 감소하기 시작하여 230 K에서 자유 엑시톤 방출선

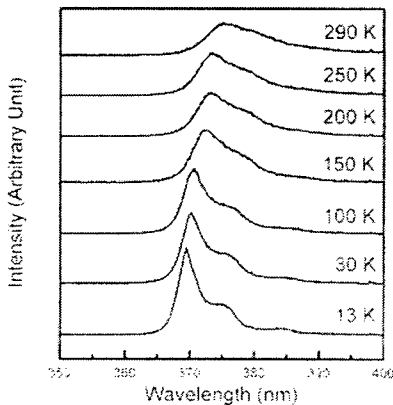


그림 2. 기판 온도 400°C에서 성장된 ZnO 박막의 PL 스펙트럼의 온도 의존성.

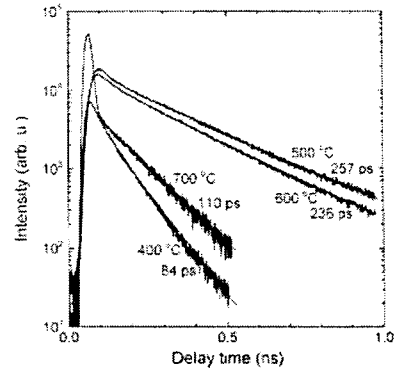


그림 3. 제조된 시편의 미세구조.

에 완전히 통합되어 온도가 계속 증가함에 따라 자유 엑시톤이 주된 방출선으로 관측되었다. 이것은 온도가 증가함에 따라 중성 주계 결합 엑시톤이 이온화되기 때문이다. 다른 기판 온도에서 성장된 ZnO 박막의 자유 엑시톤 전이도 400°C에서 성장된 ZnO 박막과 같은 3.356 eV에 피크를 나타내었다.

그림 3은 서로 다른 기판 온도로 성장된 ZnO 박막에서 자유 엑시톤 전이의 감쇄 (decay) 곡선을 상온에서 측정된 결과를 나타낸 것이다. 감쇄 시간은 측정된 실험 데이터에 단일의 지수 함수를 최소 제곱 맞춤으로 적용함으로써 구할 수 있다. 기판 온도 400°C, 500°C, 600°C, 700°C에서 성장된 ZnO 박막의 감쇄 시간은 각각 84, 257, 236, 110 ps로 측정되었다. 본 실험의 경우에, ZnO 박막의 PL 강도는 복사선 엑시톤-엑시톤 재결합에 의해 발생한 것으로 판단되기 때문에 엑시톤의 수명은 TPPL 감쇄 시간의 두 배가 된다. 측정된 결과는 다른 연구자의 실험 결과와 일치함을 보였다.

4. 결론

ZnO 박막 성장시 기판 온도를 증가시킴에 따라 표면 거칠기는 대체적으로 증가하였다. 상온에서 측정된 자유 엑시톤의 감쇄시간은 기판 온도 400°C~500°C 영역에서는 급속히 증가하였으나, 그 이후의 온도에서는 점차적으로 감소함을 나타내었다.

감사의 글

본 연구를 위해 시료를 제공해 준 KIST 김영환 박사께 감사사를 포함합니다.

참고 문헌

[1] Y. R. Ryu, W. J. Kim, and H. W. White, *J. Cryst. Growth* Vol. 219, p. 419, 2000.
 [2] D.C. Reynolds et al. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 88, p. 1460, 2000.
 [3] Bang et al., *Solid State Comm.* Vol. 126, p. 623, 2003.