

분위기 산소압변화에 따른 ZnO박막의 UV발광 특성분석

論 文
49C - 2 - 7

UV Emission Characterization of ZnO Thin Films Depending on the Variation of Oxygen Pressure

裴相赫* · 李相烈** · 陳範俊*** · 任星一§
(Sang-Hyuck Bae · Sang-Yeol Lee · Beom-Jun Jin · Seong-il Im)

Abstract - ZnO is a wide-bandgap II-VI semiconductor and has a variety of potential applications. ZnO exhibits good piezoelectric, photoelectric and optical properties, and is a good candidate for an electroluminescence device. ZnO films have been deposited on (001) sapphire by PLD technique. Nd:YAG pulsed laser was operated at a wavelength of $\lambda=355$ nm. The ZnO films were deposited at oxygen pressures from base to 500 mTorr. The substrate temperatures was increased from 200°C to 700°C. ZnO films showed strong UV emission by increasing the partial oxygen pressure. We have investigated the relationship between partial oxygen pressure and the intensity of UV emission.

Key Words : ZnO, UV, emission, photoluminescence, pulsed laser deposition

1. 서 론

ZnO는 II-VI족 반도체로 육방정계 울자이트(Wurzite) 결정구조를 갖는 물질로 ZnO 박막을 형성하는 방법으로는 진공열증착, 화학증기증착, MBE, RF 마그네트론 스퍼터링, 펄스 레이저 증착법등의 방법이 있다 [3,4,5]. 펄스 레이저 증착법은 낮은 증착온도범위와 비교적 높은 분위기 산소압에서 물질의 증착이 가능하다. 펄스 레이저 증착법은 강한 에너지를 사용하기 때문에 높은 증착속도를 갖고 있다 [1,2]. ZnO는 결합이 없는 단결정일 경우 절연체이나 실제 박막의 경우에는 n형 반도체특성을 갖는다. 이는 박막이 성장되면서 화학양론적으로 1:1로 조성이 되지 못하기 때문이며, 흔히 Zn의 과잉이나 O의 부족으로 n형 반도체특성을 갖게 되는 것이다. 이 경우 ZnO 박막은 green, yellow등의 가시광선영역의 발광을 한다 [6,7]. 본 연구에서는 ZnO 박막을 UV 발광소재로서의 이용을 목적으로 분위기 산소압이 UV 발광 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 실험에서 사용된 증착법은 최근 신물질 연구에 각광받고 펄스 레이저 증착법을 사용하였다 [2]. 본 실험에 사용된

PLD 시스템은 터보펌프를 사용하여 10^{-6} Torr 까지 초기 진공을 만들 수 있으며, 기관홀더를 이용하여 기관과 타겟간의 거리를 조절할 수 있다. 기관온도를 조절하기 위하여 900°C까지 가열가능한 저항가열히터를 사용하여 기관 온도를 제어하였다. 레이저원으로는 Q-switched Nd:YAG 355 nm 레이저를 사용하였다. 기관으로는 1 cm × 1 cm 크기의 Al₂O₃ (001) 기관을 사용하였다. 박막 증착을 위한 타겟으로는 지름 1 inch 순도 99.999 %의 ZnO 타겟을 사용하였다. 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 분당 2회전하게 세팅하였다. 기관과 타겟과의 거리는 5 cm로 고정시킨 상태에서 증착하였다. 위와 같은 실험 조건하에서 기관 온도를 200°C에서 700 °C까지 변화시켜 주면서 실험을 하였다. 분위기 산소압은 초기진공 10^{-5} Torr에서부터 500 mTorr까지 변화시켰다. 증착된 박막의 두께 측정을 위해 2 MeV He⁺를 사용하는RBS(Rutherford backscattering spectroscopy)를 사용하였다. 박막의 광학특성 분석을 위해서 Ar ion laser를 사용한 PL과 van der Pauw Hall 측정법등을 사용하여 분위기 산소압의 변화에 따른 광학적 특성과 전기적 특성을 분석하였다.

2.2 실험결과 및 고찰

2.2.1 성장속도

증착된 박막은 증착시 분위기 산소압에 따라 증착속도가 변하였다. 박막의 두께는 RBS로 측정하였다. 분위기산소압은 200 mTorr에서 500 mTorr까지 변화시켰다. 기관의 온도는 200°C에서 500°C로 변화시켜 온도에 대한 영향을 고려하였다. 그림 1에 나타난 바와 같이 기관의 온도와 분위기 산소압의 증가에 따라 증착속도가 증가하였다.

* 準 會 員 : 延世大 工大 電氣工學科 碩士課程

** 正 會 員 : 延世大 工大 電氣工學科 助教授 · 工博

*** 非 會 員 : 延世大 工大 金屬工學科 碩士課程

§ 非 會 員 : 延世大 物理學科 助教授 · 工博

接受日字 : 1999年 10月 18日

最終完了 : 1999年 12月 28日

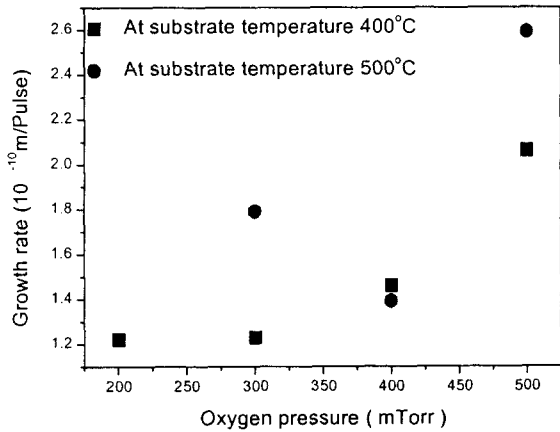


그림 1 기판온도와 분위기 산소압의 변화에 따른 증착속도의 변화

Fig. 1 Variation of the growth rate depending on the substrate temperature and the oxygen pressure

표면 결합에너지는 덩어리상태에서 아연과 산소를 각각 분리해낼 때 필요한 에너지로 아연의 경우 약 10.8 eV이며, 산소의 경우 약 4.8 eV로 2배이상 큰 것으로 알려져 있으며, 일반적인 방법에 따라 ZnO 박막을 증착시켰을 때 형성되는 ZnO 박막은 조성이 화학양론적이지 못하게 된다 [9]. 박막 증착과정에서 박막에 높은 에너지를 가진 입자들의 충돌이 있을 때 박막에 산소입자를 우선적으로 재스퍼터링시켜서 아연입자의 파인을 촉진시킨다. 펄스 레이저 증착법에서 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. 또한 기판온도를 증가시킬 경우 열에너지의 공급으로 인해 주위의 산소입자와 반응을 촉진시키게 되어 증착속도가 증가하게 된다. 높은 기판온도에서는 결정성이 우수한 ZnO 박막을 증착시킬 수 있다 [10]. 하지만 500°C보다 높은 기판온도에서는 낮은 결합에너지를 가진 원자들의 재스퍼터링을 증가시켜 증착율이 떨어지게 된다 [11]. 아연의 녹는점은 693 K이다 [12]. 온도를 500°C이상 증가시킬 경우 산소분자와 결합하는 아연분자의 양이 증가하더라도 휘발되는 아연분자가 많아지게 되므로 증착속도는 감소하게 된다. 분위기 산소압이 초기진공에서 200 mTorr로 증가하면서 레이저에 의해 발생하는 plume은 모든 방향으로 흩어지다가 점차 cone모양으로 변하게 된다. 펄스 레이저 증착법에서 plume의 모양이 cone모양으로 변하게 되면서 타겟에서 떨어져 나오는 물질이 기판에 집속되어 증착되게 된다 [13]. 이에 따라 증착되는 ZnO박막은 점차 화학양론에 가까운 박막으로 성장하게 된다. 산소압이 증가함에 따라 기판 표면에서 아연입자와 반응할수 있는 산소입자의 양이 증가하며 이에 따라 기판에서 아연과 반응이 증가하여 증착속도가 증가하게 될 것이다.

2.2.2 구조적 특성

ZnO박막은 사파이어기판에 증착시킬 경우 에피택셜한 성장을 나타내는 것으로 알려져 있다. ZnO 박막의 구조적 특성을 XRD를 통해 분석하였다. XRD측정 결과는 그림 2에 나타나있다. 박막은 기판온도 400°C에서 분위기 산소압을 각각 (a) 1x10⁻⁶ Torr , (b) 20 mTorr , (c) 100 mTorr 와 (d) 300 mTorr에서 증착하였다. 증착된 박막에서는 42.6 ° 근처의 (006)의 기판의 회절피크와 34.5 ° 근처의 ZnO (002)의 회절피크만이 관찰되는 것을 알 수 있다.

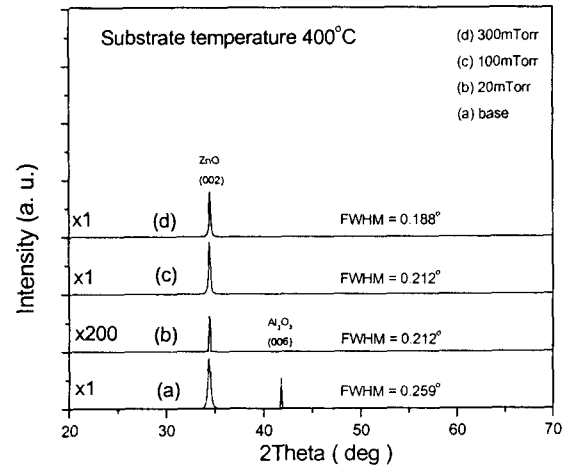


그림 2 분위기 산소압의 변화에 따른 XRD 패턴

Fig. 2 Dependence of XRD spectra on the oxygen pressure

박막에서 (002)의 ZnO회절 피크만이 관찰되는 것을 통해 ZnO박막이 c축으로 우선배향된 것을 알 수 있다. 스퍼터링에 의한 ZnO 박막 제작시 분위기 산소압의 증가는 박막의 결정성의 저하를 가져온다 [14]. 펄스 레이저 증착법을 이용한 본 연구에서 XRD 패턴의 결과를 통해 박막의 결정성에 분위기 산소압이 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 분위기 산소를 넣어주지 않은 초기진공에서는 레이저에 의해 생성된 plume의 모양이 산란되어 거의 형태가 없으며, 산소압이 증가하면서 plume의 모양이 cone형태로 바뀌게 된다 [13]. 이는 레이저에 의해 타겟에서 떨어져 나오는 입자들이 모든 방향으로 흩어지지 못하고 분위기가스에 의해 타겟에 수직인 방향으로 플라즈마 입자들이 cone형태로 모이게 되는 이유에서이다. 산소압이 없는 진공상태에서 ZnO 박막을 성장시켰을 경우의 반가폭이 0.259 °에서 분위기 산소압을 300 mTorr넣어준 경우 반가폭이 0.188 °로 감소하였다. 분위기 산소압이 증가함에 따라 반가폭의 감소를 통해 나타는 바와 같이 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 이는 펄스 레이저 증착법에서의 분위기 가스의 증가에 의해 박막이 점차 화학양론적으로 증착되는 것임을 알 수 있다. 분위기 산소압을 증가시킬 경우 plume의 모양이 cone형태로 변화되면서 plume내의 아연입자와 결합할 수 있는 산소입자의 양이 증가한다. 분위기 산소압이 증가하면 아연입자와 산소입자의 반응이 촉진되면서 박막의 결정성이 증가됨을 알 수 있다.

2.2.3 발광특성

Studeninkin등의 연구를 통해 이미 ZnO박막이 ultra-violet(UV)(390 nm), 녹색(510 nm), 노랑색(640 nm)을 발광하는 것이 관찰되었다 [15]. 본 연구에서는 UV발광과 보라색, 녹색, 노랑색등의 발광을 관찰 하였다. 그림 3에 Ar ion laser를 이용하여 photoluminescence를 측정한 결과가 나타나 있다.

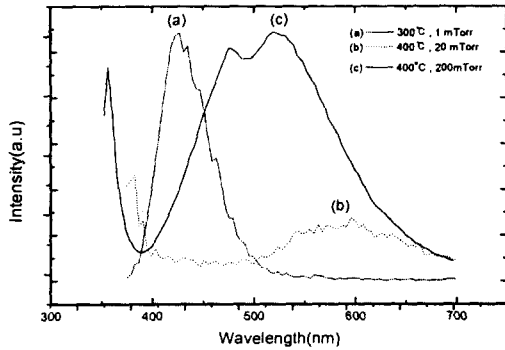


그림 3 Photoluminescence의 측정

Fig. 3 Photoluminescence of ZnO films

Vanheusden의 연구를 통해 녹색발광은 박막의 결합인 산소공핍에 의해 나타난다는 것으로 알려져 있다 [16]. 결합들이 생기는 원인으로는 많은 이유가 있지만, 펄스 레이저 증착법에서 낮은 산소압의 경우 산란되는 모양을 갖는 plume을 갖으며, ablated된 아연과 산소입자들은 화학양론적인 성장대신 결합을 갖는 박막으로 증착된다. 또한, 화학양론적인 박막을 성장시키기에는 부족한 산소압하에서 아연분자가 산소와 결합하지 못해 생성되는 산소공핍이 증가하면서 가시광선영역의 발광이 관찰된다. 본 연구에서는 분위기 산소압이 증가함에 따라 강력한 UV발광이 관찰되었으며 그림 4에 나타나 있다.

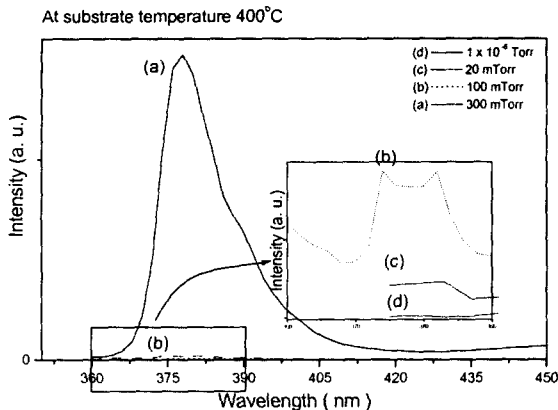


그림 4 분위기 산소압의 변화에 따른 PL특성

Fig. 4 The relationship between PL characteristic and the oxygen pressure

박막 제작시 분위기 산소압의 변화에 따라 UV 발광의 강도가 크게 증가하였다. 이는 산소압의 증가에 따라 plume의 모양이 cone형태로 바뀌면서 화학양론적인 박막이 증착되었기 때문이다. 초기 진공 (d)의 경우 UV 발광이 나타나지 않았지만, 200mTorr의 분위기 산소압을 넣어주었을 (c) 경우 UV발광이 나타나기 시작했다. 분위기 산소압을 증가시킴에 따라 UV발광 강도는 증가하여 300 mTorr (a)의 경우 매우 강력한 UV발광이 관찰되었다. 분위기 산소압의 증가는 레이저가 타겟에 에너지를 가하면서 생성된 플라즈마 상태의 입자들이 모든 방향으로 흩어지지 못하고 타겟에 수직인 방향으로 집중되어 cone형태의 plume을 생성시키게 되고, 화학양론적인 박막을 성장시키게 된다. 박막의 조성이 1:1에 가까워지면서 그림 2에 나타난 바와 같이 분위기 산소압의 증가에 따라 박막의 결정성이 증가하였으며, UV발광강도가 증가하였다.

3. 결 론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 ZnO박막을 제작하였다. ZnO박막은 c축으로 성장하였다. c축으로 성장된 ZnO 박막의 분위기 산소압변화에 따른 UV발광특성의 영향을 고찰하였다. 기판 온도증가를 통해 표면에서 아연분자와 산소분자가 각각 1:1의 비율로 결합하기에 필요한 에너지를 열에너지의 형태로 충분히 제공하며, 따라서 형성되는 ZnO 박막의 조성은 고온에서 조성비가 잘 맞게 된다. 분위기 산소압이 증가함에 따라 레이저가 타겟에 에너지를 가하면서 생성된 플라즈마 상태의 입자들이 모든 방향으로 흩어지지 못하고 타겟에 수직인 방향으로 집중되어 cone형태의 plume을 생성시키게 되고, 화학양론적인 박막을 성장시키게 된다. 스퍼터링에 의한 박막증착시 분위기 산소압의 증가는 박막결정성의 저하를 가져오지만, 펄스 레이저증착법의 경우 박막의 결정성은 분위기 산소압이 증가하면서 함께 향상되었다. 분위기 산소압의 증가와 함께 강력한 UV 발광이 관찰되었으며, 이로부터 ZnO 박막이 화학양론적으로 성장되었음을 알 수 있다.

감사의 글

본 결과는 정보통신부의 정보통신 우수시범학교 지원 사업에 의하여 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

- [1] 심경석, 이상렬, "레이저 증착변수에 의한 다이아몬드 상 카본박막 특성 변화", 대한전기학회논문지, Vol. 48, No.5, 344-348, 1999.
- [2] 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.
- [3] 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.

[4] K.B. Sundaram, A. Khan, "Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering" Thin Solid Films, 295, 87, 1997.

[5] B.M. Atev, A.M. Bagamadova, V.V. Mamedov "On exciton luminescence of ZnO/Al₂O₃ epitaxial thin films", Thin Solid films, 283, 5, 1996.

[6] 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.

[7] 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.

[8] Simon L. King, J.G.E. Gardeniers, Ian W. Boyd, "Pulsed-laser deposited ZnO for device applications", Applied Surface Science 96-98, 811, 1996.

[9] 이용의, 김형준, 양형국, 박순섭, 박종철, 김영진, "ZnO박막과 유전체 박막으로 구성된 이중구조의 물성 및 표면 탄성과 측정", Korean J. Cryst. Vol. 6, No. 2, pp. 134-140, 1995.

[10] 김영진, 권오준, 유상대, 김기완, "고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 ZnO박막의 기판에 따른 효과", 센서학회지, 제 5권, 제 6호, pp. 68-73, 1996

[11] 김영진, 권오준, 유상대, 김기완, "고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 ZnO박막의 기판에 따른 효과", 센서학회지, 제 5권, 제 6호, pp. 68-73, 1996

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

[13] D. B. Chrisey, G. K. Hübner, "Pulsed laser deposition of thin films", John Wiley & Sons, Inc. New York, 1st ed. chapter 6, 1994.

[14] 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 Material Engineers, Vol. 9, No. 2, pp.196-203, 1996.

[15] S A. Studeninkin, N Golego, and M. Cocivera, "Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis", J. Appl. Phys., Vol. 84, No. 4, pp. 2287-2294, 1998.

[16] K. Vanheusden, C. H. Seager, W.L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between

photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors", Appl. Phys. Lett. 68 (3), 15, pp. 403-405, 1996.

저 자 소 개



배 상 혁 (裵相赫)

1975년 9월 13일생. 1999년 건국대 전기공학과 졸업. 1999년~현재 연세대 전기컴퓨터공학과 석사과정.

Tel : 02-361-2776, Fax : 02-364-9770
E-mail : jerome@yonsei.ac.kr



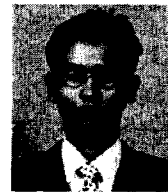
이 상 렬 (李相烈)

1963년 9월 11일생. 1986년 2월 연세대 전기공학과 졸업. 1990년 State Univ. of New York at Buffalo 졸업 (석사). 1992년 State Univ. of New York at Buffalo 졸업 (공학). 1993년 ~ 1995년 한국 전자통신 연구소 선임연구원. 1995년 ~ 현재

연세대 전기공학과 조교수.

Tel : 02-361-2776, Fax : 02-364-9770

E-mail : sylee@yonsei.ac.kr



진 범 준 (陳範俊)

1971년 9월 20일생. 1998년 2월 연세대 금속공학과 졸업. 1998년 ~ 현재 연세대 금속공학과 석사과정.

Tel : 02-361-2842

E-mail : semicon@yonsei.ac.kr



임 성 일 (任星一)

1962년 11월 9일생. 1984년 2월 연세대 금속공학과 졸업. 1986년 동 대학원 졸업 (석사). 1994년 U.C.Berkeley Dept. of Materials Science 졸업 (공학). 1995년 3월 ~ 1996년 12월 California Institute

of Technology (Research Fellow). 1997년 3월 ~ 1999년 7월 연세대 금속공학과 조교수. 1999년 8월 ~ 현재 연세대 물리학과 부교수.

Tel : 02-361-2842

Email : semicon@yonsei.ac.kr