

펄스 레이저 증착법으로 성장한 ZnO 박막의 마이크로 PL 특성 분석

Investigation on the Micro-photoluminescence of ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition

이득희^{1,2}, 임재현¹, 김상식², 이상렬^{1,a}
(Deuk-Hee Lee^{1,2}, Jae Hyeon Leem¹, Sangsig Kim², and Sang Yeol Lee^{1,a})

Abstract

We described the growth of undoped ZnO thin films and their optical properties changing with a various growth temperature. The undoped ZnO thin films were grown on *c*-Al₂O₃ substrates using pulsed laser deposition (PLD) at room temperature, 200, 400, and 600°C, respectively. Field emission microscopy (FE-SEM) measurements showed that the grain size of undoped ZnO thin films are increasing as a increase of growth temperature. In addition, we were investigated that the structural and optical properties of undoped ZnO thin films by x-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) studied. Also, we could confirmed that the exciton luminescence was strongly related to charge trap by grain boundary of the samples using micro-PL measurement.

Key Words : ZnO, Oxide semiconductor, Thin films, Pulsed laser deposition, Photoluminescence

1. 서론

ZnO는 II-VI족의 화합물 반도체로 광학, 화학, 그리고 전기 소자 등의 다양한 응용분야의 구조재료로 활용에 대한 연구가 이루어지고 있다[1-3]. 특히 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 60 meV의 큰 exciton 결합에너지를 갖는 ZnO의 우수한 물리적 특성을 이용한 ZnO 박막 기반의 발광 소자 응용에 대한 연구가 가장 큰 각광을 받고 있다. ZnO 박막의 성장은 *molecular-beam epitaxy* (MBE), *chemical vapor deposition* (CVD), *sputtering method*, *pulsed laser deposition* (PLD) 등의 다양한 방법으로 이루어지고 있다[4-6]. 이 중에서 PLD 성장 방법은 타겟의 화학적인 조성비가 그대로 기판에 증착될 뿐 아니라 우수한 막질

의 박막 성장이 용이하며 공정이 간단한 장점을 가진다. 이러한 다양한 장점으로 PLD를 이용한 ZnO 박막의 성장 방법은 널리 활용되고 있다. PLD 공정을 이용한 박막의 성장 시 고려되어지는 중요한 공정 조건은 기판 온도, *working pressure*, 타겟과 기판과의 거리, 그리고 에너지 밀도 등이 있으며 이러한 공정 조건의 변수는 박막의 결정학적 품위 및 광학적·구조적 특성에 영향을 미친다.

본 연구에서는 PLD 성장 방법을 이용하여 다양한 성장 온도에서 *c-plane* 사파이어 기판 위에 ZnO 박막을 성장하였다. X-ray diffraction (XRD) 측정과 photoluminescence (PL) 측정을 통해 성장된 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성을 관찰하였다. 또한, micro-PL (μ -PL) 측정을 통해 결정립계가 ZnO 박막의 광학적 특성에 미치는 영향을 확인하였다.

1. 한국과학기술연구원 에너지재료연구단

(서울시 성북구 하월곡동 39-1)

2. 고려대학교 전기전자전파공학부

a. Corresponding Author : lsy@kist.re.kr

접수일자 : 2009. 7. 10

심사완료 : 2009. 7. 27

2. 실험

본 연구에서는 PLD 장비를 사용하여 *c-plane* 사파이어 기판 위에 ZnO 박막을 성장하였다. 1

inch 디스크형의 ZnO 타겟을 사용하였으며 기판은 타겟 표면과 수직한 방향으로 4.5 cm 거리에 위치시켰다. 355 nm 파장을 갖는 Nd:YAG laser을 타겟에 조사하였으며 에너지 밀도는 1.5 J/cm²로 유지하였다. 박막의 성장을 위해 PLD 챔버의 초기압력을 2 x 10⁻⁵ Torr로 유지한 상태에서 산소의 주입이 이루어졌으며 working pressure는 3.5 x 10⁻¹ Torr로 유지하였다. 타겟 화학조성비의 균일한 증착과 균질한 박막의 성장을 위해 박막 성장 시 타겟과 기판 홀더를 함께 회전시켜 주었다. 박막의 성장은 10분 동안 이루어졌으며 동일한 조건에서 성장 온도가 각각 상온, 200도, 400도, 그리고 600도에서 ZnO 박막 성장이 이루어졌다.

FE-SEM 분석을 통해 ZnO 박막의 성장 온도에 따른 표면 형상을 관찰하였으며, 구조적 특성 분석을 위해 XRD 분석이 이루어졌다. 첨가적으로, 결정립계가 undoped ZnO 박막의 광학적 특성에 미치는 영향의 확인을 위해 325 nm의 파장을 갖는 He-Cd laser를 여기광원으로 이용하여 상온 PL 및 μ -PL 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각각 상온, 200도, 400도, 그리고 600도의 성장 온도에서 증착한 ZnO 박막의 field emission

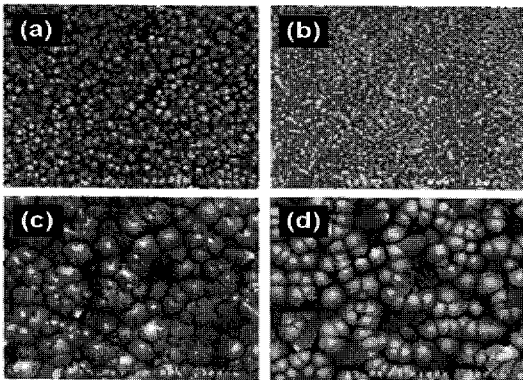


그림 1. 다양한 기판 온도에서 성장한 ZnO 박막의 FE-SEM 이미지 (a) 상온, (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 600°C.

Fig. 1. FE-SEM images of ZnO thin films grown at various temperature (a) room temperature, (b) 200°C, (c) 400°C, and (d) 600°C.

scanning electron microscopy (FE-SEM) 이미지이다. FE-SEM 이미지를 통해 대략적으로 측정된 결정립 크기는 성장온도가 증가함에 따라 40 nm ~ 120 nm로 대체적으로 커지는 경향을 보이고 있음을 확인할 수 있다.

이러한 결과는 성장 온도가 증가함에 따라 증가된 thermal 에너지에 의한 adatom 응집현상에 기인함을 추측할 수 있다.

그림 2는 성장 온도에 따른 ZnO 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 2 θ 값 34.4°에서 ZnO (002)에 해당하는 피크가 나타나는 것을 확인함으로써 성장한 ZnO 박막이 c-axis preferred orientation을 가짐을 확인할 수 있었다. 그림 2의 삽입그림은 ZnO 박막의 full width at half maximum (FWHM)이 성장 온도가 증가함에 따라 점차 감소함을 보여주고 있다. 성장 온도 200도, 400도, 600도 샘플의 ZnO (002) XRD 피크 강도와 FWHM 비교를 통해 본 연구에서 성장한 ZnO 박막의 경우 성장 온도가 고온일수록 우수한 결정성을 갖는 박막의 성장이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

그림 3은 ZnO 박막의 광학적 특성을 확인하기 위하여 상온 PL을 측정한 결과를 나타내었다. 상온 및 200도에서 성장된 ZnO의 박막의 경우 전체적으로 결함 관련 피크들이 exciton 피크에 비해 발광 강도가 크게 나오는 것을 볼 수 있다. 반면 고온에서 성장한 ZnO 박막의 경우에는 비교적 exciton 관련 피크들이 더 크게 나오고 있는 것을

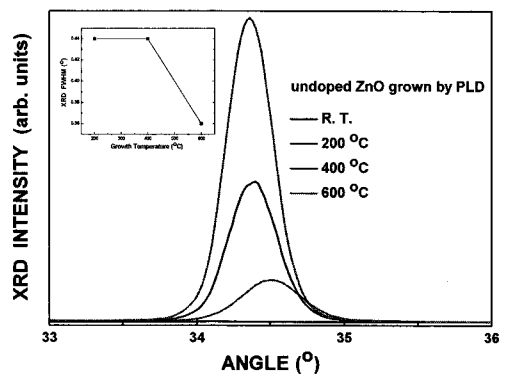


그림 2. 성장 온도에 따른 ZnO 박막의 XRD ZnO (002) 피크의 변화 (inset) ZnO 박막의 FWHM 변화.

Fig. 2. ZnO (002) XRD pattern of ZnO thin films as a growth temperature. (inset) FWHM variation of ZnO thin films.

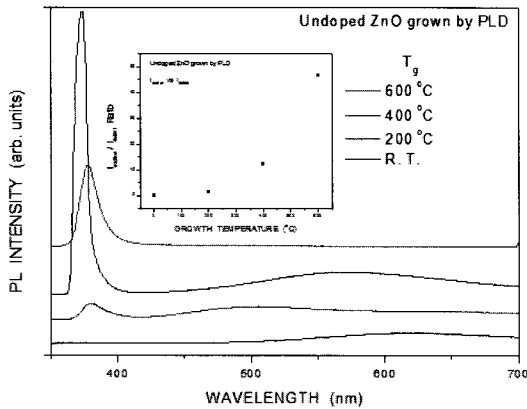


그림 3. 성장 온도에 따른 ZnO 박막의 PL spectrum. (inset) ZnO 박막의 exciton 피크와 결함 피크의 비.

Fig. 3. Room-temperature PL spectrum of ZnO thin films as a growth temperature. (inset) Exciton peak and defect peak ratio of ZnO thin films.

확인할 수 있었다. 결함 관련 피크들은 일반적으로 세 가지 종류에 기인한 것으로 알려져 있다. 우선 450 nm 근방에서 나오는 피크의 경우는 Zn 빈자리에 기인한 피크로 알려져 있으며 550 nm 근방에서 나오는 피크는 O 빈자리에 의한 피크 그리고 600 nm 근방에서 나오는 피크는 과잉 O 에 의한 피크로서 잘 알려져 있다. 상온과 200 도에서 성장한 샘플의 경우는 전체적으로 이 세 가지 관련 피크가 다 나타나고 있으며 특히 O 빈자리에 기인한 피크들이 주된 피크로 나타나고 있는 것을 확인할 수 있었다. 반면 고온에서 성장한 ZnO 박막의 경우에는 비교적 exciton 관련 피크들이 더 크게 나오고 있는 것을 확인할 수 있었다. 엑시톤 피크들은 주된 피크로서 (D^0X)에 관련된 피크로 알 수 있으며 결함 밴드 쪽에서는 미세한 피크들만 보이고 있다. 엑시톤 피크들과 결함 밴드 피크의 발광 세기의 비율을 그림 3의 삽입그림으로 넣어 보았다. 삽입그림에서 볼 수 있는 바와 같이 성장 온도가 증가하면서 exciton 관련 피크의 비율이 점점 커지는 것을 확인할 수 있었다. 고온에서 성장된 샘플의 경우에는 600 nm 근방에서 나타나는 과잉 O 에 의한 피크들이 주된 결함 피크로서 나타나는 데 이것은 Zn와 결합후 나머지 O 원소들이 박막 내에 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

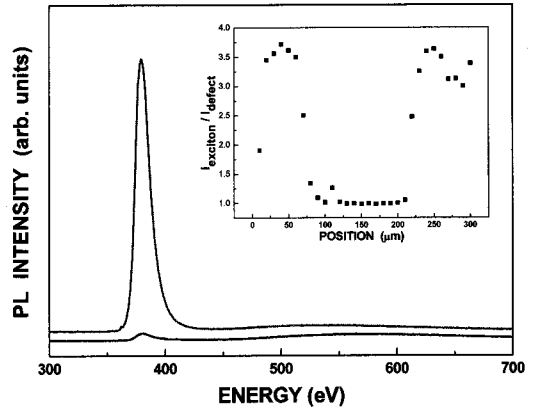


그림 4. 상온 (검은선)과 400°C (빨간선)에서 성장한 ZnO 박막의 μ -PL spectrum. (inset) 측정 위치의 이동에 따른 exciton 피크 발광 강도와 결함 피크 발광 강도의 비.

Fig. 4. μ -PL spectrum of ZnO thin films grown at RT ("black line") and 400°C ("red line"). (inset) Exciton peak and defect peak ratio of ZnO thin films as a variation of measuring position.

결정립계가 ZnO 박막의 광학적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 상온에서 성장한 샘플 (검은선)과 400도에서 성장한 샘플 (빨간선)의 μ -PL 결과를 그림 4에 나타내었다. μ -PL의 측정기는 10 μ m의 간격으로 He-Cd 레이저 초점을 이동하여 측정하였다. 그림 4에서 나타낸 것처럼 각각의 샘플에서 결함 관련 피크는 발광 강도의 큰 변화가 없으나, exciton 관련 피크의 경우 발광 강도가 큰 차이가 있음을 확인할 수 있었다. Exciton 관련 피크의 발광 강도와 결함 관련 피크의 발광 강도의 비에서 (그림 4의 inset) 약 100 μ m의 간격을 두고 exciton 피크의 발광 강도가 커지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 그림 1에서 보여준 상온과 400도에서 성장한 샘플의 결정립 크기 차이를 통해 알 수 있듯 μ -PL의 측정 시 상온에서 성장한 샘플에서 보다 많은 결정립계가 He-Cd 레이저 초점 내부에 포함되어 있으며 그에 의한 charge의 구속으로 인해 exciton 발광이 현저히 떨어짐을 유추할 수 있었다. 즉, 결정립 크기가 작을수록 결정립계의 증가에 의한 charge 구속이 증가할 것이며 ZnO 박막의 exciton 발광 특성에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 PLD 성장 방법을 이용하여 ZnO 박막을 각각 상온, 200도, 400도, 그리고 600도에서 성장하였다. 성장 온도에 따른 박막의 구조적, 광학적 특성 변화를 확인하였다. ZnO 박막의 성장 온도에 따른 XRD ZnO (002) 피크의 FWHM 확인 및 상온 PL exciton 발광 피크 확인 결과, 상대적으로 고온에서 성장한 샘플이 우수한 결정성을 갖는 박막의 성장이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 또한, μ -PL 분석을 통하여 결정립 크기가 작을수록 결정립계의 증가에 의한 charge 구속이 증가함으로 인해 ZnO 박막의 exciton 발광 특성에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 한국과학기술연구원의 강점심화 연구사업의 지원을 받아 이루어진 논문입니다.

참고 문헌

[1] S. Chang, Y.-W. Song, S. Lee, S. Y. Lee, and B.-K. Ju, "Efficient suppression of charge trapping in ZnO-based transparent

thin film transistors with novel $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ structure", *Appl. Phys. Lett.*, Vol 92, Iss. 19, p. 192104, 2008.

- [2] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata, and T. Kawai, "Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties", *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, Iss. 3, p. 1624, 2003.
- [3] 황현석, 여동훈, 김종희, 송준태, "Ga이 첨가된 ZnO 박막의 가스센서로의 응용 연구", *전기전자재료학회논문지*, 21권, 6호, p. 499, 2008.
- [4] S. Y. Lee, Y.-W. Song, and K. A. Jeon, "Synthesis and analysis of resistance-controlled Ga-doped ZnO nanowires", *J. Cryst. Growth*, Vol. 310, Iss. 20, p. 4477, 2008.
- [5] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J. Appl. Phys.*, Vol. 98, Iss. 4, p. 041301, 2005.
- [6] S. P. Chang, R. W. Chuang, S. J. Chang, Y. Z. Chiou, and C. Y. Lu, "MBE n-ZnO/MOCVD p-GaN heterojunction light-emitting diode", *Thin Solid Films*, Vol. 517, Iss. 17, p. 5054, 2009.