

PLD 증착 변수에 따른 II-VI족 화합물 ZnO 반도체 박막의 발광 특성 연구

Correlation Between Deposition Parameters and Photoluminescence of ZnO Semiconducting Thin Films by Pulsed Laser Deposition

배상혁*, 윤일구*, 서대식*, 명재민**, 이상렬*

(Sang Hyuck Bae*, Il Gu Yun*, Dae Shik Seo*, Jae Min Myoung**, Sang Yeol Lee*)

Abstract

ZnO thin films for light emission device have been deposited on sapphire and silicon substrates by pulsed laser deposition technique(PLD). A Nd:YAG laser was used with the wavelength of 355 nm. In order to investigate the emission properties of ZnO thin films, PL measurements with an Ar ion laser as a light source using an excitation wavelength of 351 nm and a power of 100 mW are used. All spectra were taken at room temperature by using a grating spectrometer and a photomultiplier detector. ZnO exhibited PL bands centered around 390, 510 and 640 nm, labeled near ultra-violet(UV), green and orange bands. Structural properties of ZnO thin films are analyzed with X-ray diffraction(XRD).

Key Words : ZnO, Pulsed Laser Deposition(PLD), Photoluminescence(PL), X-ray diffraction(XRD)

1. 서론

ZnO는 II-VI족 반도체로 육방정계 울자이트(Wurtzite) 결정구조를 갖는 물질로 발광 소자로 사용되는 GaN와 비슷한 구조를 갖는 성질로 발광 소자용으로 국내외에서 많은 연구가 이루어지고 있다[1]. ZnO 박막을 형성하는 방법으로는 진공열증착, 화학증기증착, MBE, RF 마그네트론 스퍼터링, 펄스 레이저 증착법등의 방법이 있다[3,4,5,17]. 본 연구에서는 펄스 레이저 증착법을 사용하여 ZnO 박막을 증착하였으며, 펄스 레이저 증착법은 낮은 증착온도

범위와 비교적 높은 분위기 산소압에서 물질의 증착이 가능하다. 펄스 레이저 증착법은 강한 에너지를 사용하기 때문에 높은 증착속도를 갖고 있으며, 고품질의 배향성 박막형성에 유리한 박막 증착법으로 알려져 있다[2,18,19]. 일반적으로 ZnO는 결합이 없는 단결정일 경우 절연체이나 실제 박막의 경우에는 n형 반도체특성을 갖는다. 이는 박막이 화학양론적으로 증착되지 못하기 때문이며, 흔히 Zn의 과잉이나 O의 부족으로 n형 반도체특성을 갖게 되는 것이다. 이 경우 ZnO 박막은 녹색의 발광 특성을 나타내며[6,7], 본 연구에서는 이 외에도 황색, 주황색 등의 가시광선영역의 발광을 나타내었다. 본 연구에서는 펄스 레이저 증착법에 의해 증착 조건에 따라 나타나는 ZnO 박막의 발광 특성에 관해서 연구하였다.

* : 연세대학교 전기전자공학과
(서울시 서대문구 신촌동 연세대학교,
Fax : 02-364-9770
E-mail : sylee@yonsei.ac.kr)

** : 연세대학교 재료공학부
2000년 12월 15일 접수, 2001년 2월 5일 1차심사완료
2001년 2월 23일 2차 심사완료

2. 실험

본 실험에서 사용된 증착법은 신물질 연구에 각광 받는 펄스 레이저 증착법을 사용하였다[2]. 본 실험

에 사용된 PLD 시스템은 터보펌프를 사용하여 10^{-6} Torr 까지 초기 진공을 만들 수 있으며, 기관홀더를 이용하여 기관과 타겟간의 거리를 조정할 수 있다. 기관온도를 조절하기 위하여 저항가열히터를 사용하여 기관 온도를 제어하였다. 레이저원으로는 Q-switched Nd:YAG 355 nm 레이저를 사용하였다. 기관으로는 1 cm × 1 cm 크기의 (001) 사파이어와 (100) p형 Si 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 2회전하도록 세팅하였다. 실험변수로는 기관온도와 산소분압, 기관의 종류와 후 열처리 온도로 기관 온도를 200°C에서 700°C까지 변화시켰으며, 산소분압은 기본진공인 1.0×10^{-6} Torr에서 500 mTorr로 변화시켜 실험을 하였다. 후 열처리 효과를 연구하기 위해서 증착된 박막은 in-situ로 산소분위기압 하에서 400°C에서 700°C의 기관온도로 후 열처리를 수행하였다. 박막의 광학특성 분석을 위해서 Ar ion laser를 사용한 PL과 X-ray diffraction (XRD)등을 사용하여 분위기 산소압의 변화에 따른 광학적 특성과 구조적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자외선 및 녹색 발광의 관찰

Studeninkin등의 연구를 통해 이미 ZnO 박막이 자외선(390 nm), 녹색(510 nm), 주황색(640 nm)을 발광하는 것이 관찰되었다[10]. Vanheusden의 연구를 통해 녹색발광은 박막의 점 결합인 산소공핍에 의해 나타난다는 것으로 알려져 있다[10]. 본 연구에서는 UV 발광과 녹색, 황색, 주황색 등의 발광을 관찰하였다. 이와 같은 가시광선영역에서의 발광들은 산소 공핍이나 아연 과잉 등의 점 결합 등으로 인해 생기는 것으로 추정된다. 기관의 온도와 산소압의 변화에 따라 UV 발광강도의 변화가 관찰되었다. Fig. 1에는 (001)사파이어 기관위에 증착된 ZnO 박막에 대한 UV발광과 녹색의 발광이 나타나 있으며, 박막 제작시 기관 온도의 변화에 따라 UV 발광의 강도가 크게 증가하였다. 400°C의 기관온도에서 가장 강한 UV발광현상이 관찰되었는데 이는 증착시 기관에 열에너지 형태로 제공되는 에너지의 증가에 따라 화학양론적인 박막이 증착되었기 때문이다. 기관의 온도를 200°C하여 증착할 경우 박막이 화학양론적으로 성장하기에 에너지가 부족하기 때문에 작은 UV 피크가 나타났다. 또한 500°C이상의 기관온

도에서는 비교적 강한 녹색의 발광이 관찰되는데 이는 산소 공공 등의 점 결합에 의한 것이다[6]. 기관의 온도가 400°C이상 이 되면서 산소공공이 형성되기 시작하였기 때문에, 기관의 온도가 증가하면 더욱 크게 나타나는 것을 알 수 있다. UV 발광은 400°C의 기관온도와 350 mTorr의 산소분압에서 가장 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

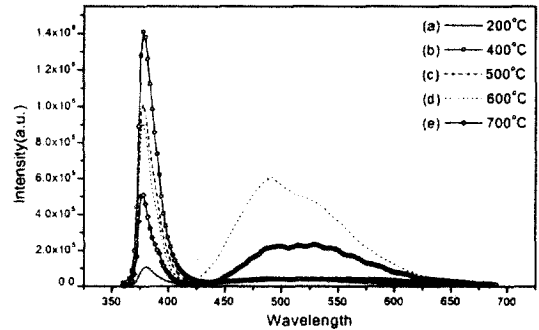


그림 1. 산소압 350 mTorr, 기관온도 (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C에서 (001) 사파이어 기관 위에 증착시킨 ZnO 박막의 PL 특성.

Fig. 1. The PL spectra of ZnO thin films deposited on (001) sapphire substrate with the oxygen pressure of 350 mTorr and substrate temperature of (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C and (e) 700°C.

3.2 녹색, 황색, 주황색 발광의 관찰

UV 피크 이외에 다른 발광이 나타나지 않는 것은 산소 공핍이나 아연 과잉이 많지 않다는 것이다. 펄스 레이저 증착법에 의해 증착되는 박막은 일반적으로 가스분위기하에서 증착이 되며, 본 실험에서 사용한 분위기 가스는 산소가스로 ZnO의 증착과도 깊은 관계가 있다. 즉 분위기 산소가스의 압력에 따라 ZnO박막의 화학양론이 달라지는데 Fig. 1에서 본 바와 같이 350 mTorr에서는 화학양론적인 박막이 증착되면서 강한 UV발광과 낮은 녹색 발광을 나타낸다. Fig. 2에는 400°C, 20 mTorr의 낮은 분위기 산소압 하에서 증착되어 황색 발광 특성을 나타내는 ZnO박막의 PL특성이 나타나 있다. 이는 분위기 산소압력의 감소로 인해 산소공급이 충분히 이루어지지 못하고 산소공공이 많아지게 되어 나타나는 것으로 사려된다. 또한 Fig. 2의 (b)에는 400°C, 350 mTorr에서 증착후 700°C에서 후 열처리한 박막의

PL특성으로 녹색과 주황색 특성이 동시에 나타나고 있다. 산소분위기하에서의 후 열처리는 일반적으로 산소의 공급으로 인해 화학양론의 향상을 가져오지만, 700°C 이상의 높은 온도에서 후 열처리를 실시할 경우 주황색 발광이 나타나는 것으로 알려져 있다. 아연의 녹는점은 693 K이다[8]. 온도를 500°C 이상 증가시킬 경우 산소분자와 결합하는 아연분자의 양이 증가하더라도 휘발되는 아연분자가 많아지게 되므로 화학양론적인 박막의 성장이 어렵게 된다. 또한 이 경우 기존의 산소공공이외에도 산소 분위기에서 박막에 공급되는 산소에 의한 산소과잉이나, 아연공공이 형성되어 주황색 발광이 나타난다[9]. 즉, ZnO 박막은 증착시 낮은 산소압 하에서는 산소공공의 증가로 황녹색 영역의 발광 특성을 나타내며, 증착후 산소분위기에서 700°C 이상의 고온 열처리시 산소의 공급과잉에 의해 주황색 영역의 발광을 나타내는 것을 알 수 있다.

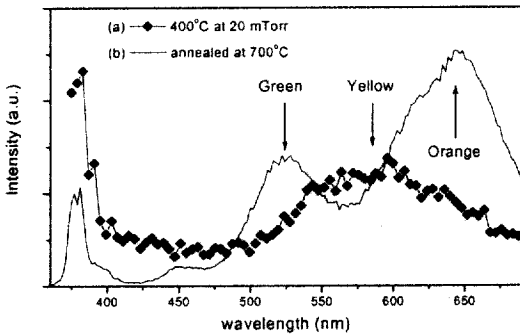


그림 2. 가시광선 영역에서의 발광 특성 (a) 400°C, 20 mTorr에서 증착 (b) 400°C, 350 mTorr에서 증착후 700°C에서 열처리.

Fig. 2. The optical properties of ZnO thin films in the visible range (a) 400°C, 20 mTorr, (b) 400°C, 350 mTorr and annealed at 700°C temperature.

3.3 구조적 특성 분석

ZnO에서의 가시광의 발광과 관련된 메카니즘은 산소공공이나 아연에 과잉으로부터 비롯된 불순물 레벨의 형성에 의한 것으로 알려져 있다. 다시 말해, 가시광의 발광특성은 산소공공이나 아연의 과잉과 같은 구조적 결함에 의존하므로, ZnO에서의 발광특성은 구조적 특성과의 관계를 생각하여 논의하여야 할 것이다. ZnO 박막은 사파이어기판에 증착시킬 경우 에피택셜한 성장을 나타내는 것으로 알려져 있다

[8]. ZnO 박막의 구조적 특성을 XRD를 통해 분석하였다. 산소압을 고정시킨 상태에서 기판의 온도를 변화시키며 증착시킨 ZnO 박막의 XRD 측정 결과는 Table 1에 나타나 있다.

표 1. 산소압 350 mTorr에서 기판온도 (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C에서 증착시킨 ZnO 박막의 XRD 측정시의 FWHM 결과.

Table 1. FWHM of XRD spectra of the ZnO thin films deposited at the substrate temperature of (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C and (e) 700°C.

기판온도(°C)	200°C	400°C	500°C	600°C	700°C
FWHM (°)	0.212	0.188	0.141	0.118	0.118

반가폭(Full Width at Half Maximum)의 2θ 값은 박막의 결정성을 나타낸다. Table 1에 기판 온도 변화에 따른 (002) ZnO 피크의 FWHM 값을 나타내었다. 기판의 온도를 증가시키면 Table 1에서 FWHM 값이 감소하는 것에서 알 수 있듯이 박막의 결정성이 좋아지는 것으로 나타났다. 400°C에서 증착시킨 ZnO 박막과 in-situ로 열처리한 박막의 XRD 결과가 Fig. 3에 나타나 있다.

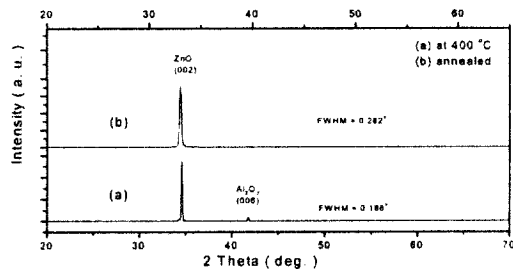


그림 3. 산소압 350 mTorr, 기판온도 (a) 400°C, (b) 열처리 후의 XRD 결과.

Fig. 3. XRD spectra of ZnO thin films (a) deposited at the substrate temperature of 400°C and (b) annealed.

증착된 박막에서는 42.6° 근처의 (006)의 기판의 회절피크와 34.5° 근처의 ZnO (002)의 회절피크만이

관찰되는 것을 알 수 있다. 박막에서 (002)의 ZnO 회절 피크만이 관찰되는 것을 통해 ZnO 박막이 c축으로 우선배향되어 에피택셜하게 증착된 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 ZnO 박막을 제작하였다. XRD 결과에서 알 수 있듯이 ZnO 박막은 c축으로 성장하였다. c축으로 성장된 ZnO 박막은 400°C에서 강한 UV 발광특성을 나타내었다. 낮은 산소압 하에서 증착된 ZnO 박막은 황색 발광 특성을 나타내었으며, 700°C 이상의 고온에서 산소분 위기를 유지하며 후 열처리한 결과 산소과잉에 의한 자외선 발광 특성 외에도 주황색 발광이 강하게 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 두뇌한국21사업 핵심분야에 의하여 지원 되었음.

참고 문헌

- [1] R. D. Vispute, V. Talyansky, et al, "Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices", American Institute of Physics, Vol. 73, No. 3, p. 348, 1998.
- [2] 심경석, 이상렬, "레이저 증착변수에 의한 다이아몬드상 카본박막 특성 변화", 대한전기학회 논문지, Vol. 48, No. 5, pp. 344-348, 1999.
- [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, Vol. 181, p. 165, 1997.
- [4] K.B. Sundaram, A. Khan, "Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering" Thin Solid Films, Vol. 295, p. 87, 1997.
- [5] B.M. Atev, A.M. Bagamadova, V.V. Mamedov "On exciton luminescence of ZnO/Al₂O₃ epitaxial thin films", Thin Solid films, Vol. 283, p. 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] 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 Matrerial Engineers, Vol. 9, No. 2, pp. 196-203, 1996.
- [9] S A. Studeninkin, N Golego, and M. Cocivera, "Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis", Journal of Applied Physics, Vol. 84, No. 4, pp. 2287-2294, 1998.
- [10] K. Vanheusden, C. H. Seager, W.L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors", Applied Physics Letters, Vol. 68, No. 3, pp. 403-405, 1996.
- [11] Sang Hyuck Bae, Sang Yeol Lee, Beom Jun Jin, and Seongil Im, " Pulsed laser deposition of ZnO thin films for the application of light emission", Applied surface science, Vol. 154-155 pp. 458-461.
- [12] Beom Jun Jin, and Seongil Im, Sang Hyuck Bae, Sang Yeol Lee, " Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition", Material Science and Engineering-B, Vol. 71 pp. 301-305.
- [13] Sang Hyuck Bae, Sang Yeol Lee, Beom Jun Jin, and Seongil Im, "Growth and characterization of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition", Applied surface science, accepted at 1999. (In press).

- [14] Beom Jun Jin, and Seongil Im, Sang Hyuck Bae, Sang Yeol Lee, "Relationship between photoluminescence and electrical properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition.", Applied surface science, accepted 1999. (In press).
- [15] Sang Hyuck Bae, Sang Yeol Lee, Hyun Young Kim, Seongil Im, "Effect of post annealing on the light emission property of ZnO thin films on Si", Optical Materials, accepted 2000. (In press).
- [16] Sang Hyuck Bae, Sang Yeol Lee, Hyun Young Kim, Seongil Im, "Comparison of the optical properties of ZnO thin films grown on various substrates by pulsed laser deposition", Applied Surface Science, Vol. 168 pp. 332-334.
- [17] 배상혁, 이상렬 "기관 변화에 따른 ZnO박막의 광학특성 연구" 한국전기전자재료학회 2000년도 하계학술대회 논문집, pp. 828-830, 2000.
- [18] 마석범, 오형록, 김성구, 장낙원, 박창엽 "PLD 법에 의해 제조된 SBT박막의 구조 및 전기적 특성" 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 1, pp. 66-74, 2000.
- [19] 마석범, 장낙원, 백동수, 최형욱, 박창엽 "PLD 법에 의한 고집적 DRAM용 PLZT 박막의 레이저에너지 밀도에 따른 특성" 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 1, pp. 60-65, 2000.