

분위기 산소압 변화에 따른 ZnO 박막의 발광특성 변화

Ultraviolet and green emission property of ZnO thin film grown at various ambient pressure

강정석, 심은섭, 강홍성, 김종훈, 이상렬

(Jeong Seok Kang, Eun Sub Shim, Hong Seong Kang, Jong Hun Kim, Sang Yeol Lee)

Abstract

ZnO thin films were deposited on (001) sapphire substrate at various ambient gas pressure by pulsed laser deposition(PLD). Oxygen was used as ambient gas, and oxygen gas pressure was varied from 1.0×10^{-6} Torr to 500 mTorr during the film deposition. As oxygen gas pressure increase in the region below critical pressure photoluminescence(PL) intensity in UV and green region increase. As oxygen gas pressure increase in the region above critical pressure photoluminescence(PL) intensity in UV and green region decrease. Each of critical ambient gas pressures was 350 mTorr for UV emission and 200 mTorr for green emission.

Key Words : ZnO, Thin film, Pulsed Laser Deposition(PLD), Oxygen ambient gas, Sapphire

1. 서론

ZnO는 상온에서 약 3.28 eV의 밴드갭 에너지를 가지는 II-VI족 직접형 반도체로 최근 자외선 및 청색 영역의 수·발광소자 제작을 위한 다양한 연구가 이루어지고 있다[1,2]. ZnO는 결합이 없는 단결정일 경우 절연체이나 박막의 경우에는 박막성장시 산소의 부족으로 화학양론적으로 1:1 조성이 되지 못하기 때문에 일반적으로 산소 공공 및 Zn 과잉에 의해 n-형 반도체의 특성을 갖는다[3,4]. 이 경우 ZnO 박막은 대역간 재결합(band to band recombination)에 의한 자외선 발광 외에 녹색영역의 발광 또한 나타내는데 이는 산소 공공 또는 Zn 과잉에 의한 도너준위에서 Zn 공공에 의한 억셉터 준위간의 발광으로 알려져 있다[5,6]. ZnO의 증착에는 분자빔 에피택시, rf 마그네트론 스퍼터링, 화학기상증착법 등 다양한

방법이 사용되고 있으며, 특히 분위기압하에서의 펄스 레이저 증착법은 레이저에 의해 매우 높은 에너지를 갖는 산소 플라즈마의 생성이 가능하며, 산소 분위기압의 변화에 따라 플라즈마의 밀도를 쉽게 조절할 수 있는 장점을 지니고 있다[7]. 본 연구에서는 이러한 펄스 레이저 증착법으로 다양한 산소 분위기압하에서 ZnO 박막을 성장하여, 산소 분위기압의 변화에 따른 박막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성변화를 알아보았다.

2. 실험

기판은 에피택셜한 ZnO 박막성장위해 (001) 사파이어(α - Al_2O_3)를 사용하였고, 타겟은 순도 99.999%의 세라믹 ZnO를 사용하였다. 증착챔버 내부를 터보펌프를 이용하여 10^{-6} Torr의 초진공으로 유지한후, 순도 99.99%의 산소를 이용하여 산소분위기압을 10^{-6} Torr, 20, 100, 200, 300, 350, 400, 500 mTorr로 각각 유지한 채 Q-switched ND:YAG 레이저의 355 nm 파장의 빔을 타겟에 45°로 입사하여 30분간 증

연세대학교 전기전자공학과
(서울시 서대문구 신촌동 134 연세대학교 전기전자공학과 정보소자 및 소재응용연구실 (공학관 A240)
Fax: 02-364-9770
E-mail : sylee@yonsei.ac.kr

착하였다. 증착시 레이저의 에너지 밀도는 2.5 J/cm², 타겟과 기판과의 거리는 5 cm, 기판온도는 400 °C로 유지하였다. X-ray diffractometry(XRD) 및 상온에서 photoluminescence(PL)을 이용하여 증착된 박막들의 구조적, 전기적 및 광학적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 구조적 / 전기적 특성

그림 1의 XRD 스펙트럼에서 관측되는 34.5° 부근의 (002) ZnO 피크와 42.6° 부근의 (006) 사파이어 피크만이 모든 박막에서 관찰되는 것으로 보아 모든 박막이 c-축으로 우선 성장되었음을 확인하였고, 그림 2의 산소압 변화에 따른 (002) ZnO 피크의 FWHM 결과로부터 350 mTorr 이하의 산소분압에서 증착된 박막의 경우 산소분압 증가에 따라 FWHM값이 감소하였으며, 350 mTorr 이상의 산소분압에서 증착된 박막의 경우 산소분압 증가에 따라 증가하였다. 일반적으로 산소 분위기압하에서 펄스 레이저 증착법을 이용하여 박막 증착시 낮은 산소분압에서의 결정성 향상은 산소분압의 증가에 따라 레이저 빔에 의해 분위기 산소가스에서 생성되는 산소 원자의 양적 증가와 미립자(particulate)의 감소로 박막 내의 산소 공공 감소에 기인하며, 높은 산소분위기압에서의 결정성의 감소는 지나친 산소 분위기압에 의한 기판에서의 Zn와 산소 플라즈마의 밀도 감소에 기인한 것으로 알려져 있다[7]. 이로부터 350 mTorr 이상의 산소 분압에서 증착된 박막의 경우 기판에서의 Zn와 산소 플라즈마의 밀도가 감소하였음을 알 수 있다. Van der Pauw Hall measurement 방법으로 전기적 특성을 측정한 결과 모든 박막에서 도너농도가 $1.0 \times 10^{16} \sim 2.0 \times 10^{19}$ atoms/cm³로 n형 반도체 특성을 나타내었다. 이로부터 Zn 공공보다 많은 산소 공공 또는 Zn 과잉이 박막내에 존재함을 알 수 있다.

3.2 광학적 특성

그림 3의 PL 스펙트럼에서 자외선 발광세기는 초기진공상태에서 350 mTorr 범위에서 증착한 박막의 경우 산소분압 증가에 따라 증가하였고, 350 mTorr 이상의 산소분압에서 증착한 박막에서는 감소하였다. 또한 녹색 발광세기는 초기진공상태에서 200 mTorr 범위에서 증착한 박막의 경우 산소분압 증가에 따라 증가하였고, 200 mTorr 이상의 산소분압에서 증착한 박막에서는 감소하였다. 펄스 레이저 증

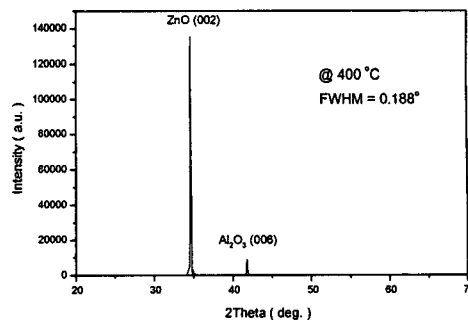


그림 1. 산소분압 350 mTorr, 기판온도 400°C에서 증착된 ZnO 박막의 XRD 결과.

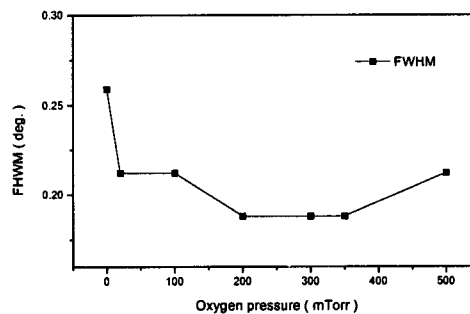


그림 2. 산소분압 변화에 따른 (002) ZnO 피크의 FWHM 결과.

착법을 이용한 박막증착에서 산소분압의 증가는 타겟으로부터 방출되는 입자의 에너지 감소뿐만 아니라 플룸(plume)과 산소반응가스의 상호작용에 의해 기판에 도달하는 이온의 밀도를 감소시키며, 낮은 산소분압에서의 ZnO 형성은 기판에 도달한 Zn와 산소 이온에 의한 결합 즉 표면반응(surface reaction)에 크게 의존하며, 높은 산소분압에서는 타겟근처에서 레이저 빔과 산소분자에 의해 상호작용으로 형성된 산소원자와 타겟으로부터 방출된 Zn 이온에 의한 결합 즉 가스상반응(gas-phase reaction)에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다[8]. 이로부터 낮은 산소분압에서의 자외선 발광세기의 증가는 산소분압의 증가에 따라 화학양론적으로 결합한 ZnO의 증가에 기인하며, 350 mTorr이상의 높은 산소분압에서 증착된 박막에서 자외선 세기의 감소는 지나치게 높은 분위기압의 공간적 가둠효과에 따라 기판에 도달하는 ZnO 밀도감소에 기인한 것으로 생각된다. 녹색영역에서의 발광세기 변화는 박막내에 산소 공공이나

Zn 과잉보다 소수로 존재하는 Zn 공공에 의존할 것이며, 산소분압 변화에 따라 타겟으로부터 방출되는 Zn 이온의 양 또한 일정할 것이다. 따라서 저압에서의 발광세기 증가는 산소분압 증가에 따라 기판에 도달하는 산소원자의 밀도증가와 Zn 이온의 밀도 감소에 의해 표면반응에 의해 형성되는 Zn 공공의 증가에 기인하며, 200 mTorr 이상의 압력에서 증착된 박막에서 녹색발광 세기의 감소는 산소분압 증가에 따라 표면반응 보다는 가스상반응에 의해 형성되는 ZnO 증가에 따른 Zn 공공의 감소에 기인 것으로 생각된다.

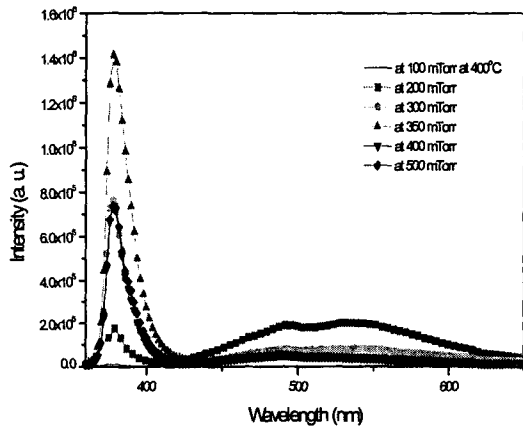


그림 3. 산소분압 변화에 따른 PL 특성.

4. 결 론

산소분압 변화가 PLD 방법으로 성장한 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성에 미치는 영향을 관찰한 결과 모든 박막이 c-축으로 우선 성장하였음을 확인하였고, 산소분압의 변화가 자외선 및 녹색영역의 발광세기에 크게 영향을 미침을 확인하였다. 이러한 발광세기의 변화는 자외선의 경우 화학양론적으로 형성된 박막내의 ZnO의 양에 기인하며, 녹색발광 세기는 박막내의 Zn 공공의 양에 기인하는 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 우진산전(주)의 반도체 LED 신소재 개발사업에 의해 지원되었습니다.

참고 문헌

- [1] J. F. Muth and R. M. Kolbas, A. K. Sharma, S. Oktybrsky, and J. Marayan, *J. Appl. Phys.* **85**, 7884 (1999)
- [2] Ahmed Naggas and Hong Koo Kim, Jean Blachere, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1511 (2001)
- [3] T. Mitsuyr, S. Ono, and K. Wasa, *J. Appl. Phys.* **51**, 2646 (1980)
- [4] S. A. studninkin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* **84**, 2287 (1998)
- [5] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 403 (1996)
- [6] S. Choopun, R. D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. P. Sharma, and T. Venkatesan,, A. Iliadis, D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3947 (1999)
- [7] Y. R. Ryu, and S. Zhu, J. D. Budai, H. R. Chandrasekhar, P. F. Miceli, and H. W. White *J. Appl. Phys.* **88**, 201 (2000)
- [8] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, *Plused Laser Deposition of Thin Films*, 265 (1994)