

# 펄스 레이저 증착(PLD)법에 의한 ZnO 박막 성장과 열처리 효과

홍광준

조선대학교 물리학과

## The Effect of Thermal Annealing and Growth of ZnO Thin Film by Pulesd Laser Deposition

Kwangjoon Hong

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

### Abstract

ZnO epilayer were synthesized by the pulesd laser deposition(PLD) process on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate after irradiating the surface of the ZnO sintered pellet by the ArF(193nm) excimer laser. The substrate temperatures was 400°C. The crystalline structure of epilayer was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of ZnO epilayer measured with Hall effect by van der Pauw method are  $8.27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and  $299 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the ZnO obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation,  $E_g(T) = 3.3973 \text{ eV} - (2.69 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 463\text{K})$ . After the as-grown ZnO epilayer was annealed in Zn atmospheres, oxygen and vaccum the origin of point defects of ZnO atmospheres has been investigated by the photoluminescence(PL) at 10 K. The native defects of  $V_{\text{Zn}}$ ,  $V_{\text{O}}$ ,  $Zn_{\text{int}}$ , and  $O_{\text{int}}$  obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type.

**Key Words** : ZnO thin film, Hall effect, optical absorption, photoluminescence, point defect

### 1. 서 론

ZnO는 II-VI족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 3.37 eV인 직접 천이형 반도체로서 LED(light emitting diodes)[1-2], LD(laser diode)[3], 음향변조기[4], 광도파관[5], 표면 탄성파 필터[6] 등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 따라서 양질의 ZnO 결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성연구가 활발하게 진행되어 오고 있다. ZnO 결정의 성장방법은 pulsed laser deposition[7], 고주파 스파터링(rf-suttering)[8], spray[9], thermal chemical vapor deposition[10], low-pressure metal organic chemical vapor deposition technique(LP-MOCVD)[11], molecular-beam epitaxy (MBE)[12]등이 있다. 이 방법들 가운데 PLD법은 증착 시료의 녹는 온도(melting point)가 높은 반도체, 산화물 증착 시료 타겟(target)에 펄스 레이저(pulsed laser)를 조사하여 고 에너지의 레이저 빛이 증착 시료 타겟에 집중되어 레이저 빛의 열과 광에너지에 의해

dielectric breakdown이 유기되고 광양자 에너지들이 고체 상태의 시료 타겟 물질에 흡수되어, 증착 시료 타겟 물질의 온도를 급격히 높여 시료 물질을 기화시켜 박막(thin film)이 형성 되도록 하는 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다. PLD, 고주파 스파터링(rf-suttering), spray, chemical vapor transport method법으로 성장시킨 ZnO 박막의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 PLD법으로 성장시킨 ZnO 박막의 광발광을 이용한 ZnO 결정내의 점결함(point defect) 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 PLD법으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 위에 ZnO 박막을 성장시켰으며, 결정성은 PL의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 성장된 ZnO 박막을 Zn 증기 분위기, oxygen 및 vacuum

분위기에서 각각 열처리한 후 광발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주기에 구속된 exciton(D<sub>0</sub>,X)과 중성 반기에 구속된 exciton(A<sub>0</sub>,X)에 의한 복사 발광 봉우리 I<sub>2</sub>(D<sub>0</sub>,X)와 I<sub>1</sub>(A<sub>0</sub>,X) 및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된 ZnO 박막과 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 ZnO 박막내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다

## 2. 실험 및 측정방법

### 2.1 ZnO 박막 성장

PLD공정을 위한 타겟 증발원으로 ZnO 소결체를 사용하였다. 타겟 증발원은 ZnO 미세 결정을 진공 분위기에서 0.3 ton/cm<sup>2</sup>의 압력하에서 성형한후 N<sub>2</sub> 분위기에서 950℃, 3시간 동안 소결하여 제작하였다. PLD 공정중에는 Lambda Physik ArF excimer laser(LPX110i, 193nm)를 사용하였고, laser의 반복 주기는 10Hz로 고정하였다. PLD 공정중에 ZnO 타겟은 40rpm으로 회전시켰고, laser에 의해 sputtered 된 ZnO 박막은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판의 온도를 400℃로 고정하여 성장하였다. Background gas로서 Ar 기체를 사용하였고, 이때 레이저 에너지를 100mJ/pulse와 200mJ/pulse로 하여 100Pa, 50Pa, 10Pa 및 1Pa의 Ar 기체 압력하에서 20,000 pulse로 고정하여 성장하였다.

### 2.2. ZnO 박막의 열처리 조건

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 ZnO의 결정구조 및 조성비

#### 3.1.1 ZnO 박막의 결정구조

최적 성장 조건인 기판 온도 400℃, 100mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 성장된 ZnO 박막의 X-ray 회절 무늬는 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112)면 등에서 피크가 나타나고 있으며 이들 회절무늬로부터 (hkl)을 면간격에 의한 θ값이 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 hexagonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자 상수는 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[13]으로 구한 결과 ZnO 박막의 격자상수 a<sub>0</sub>=3.245Å 과 c<sub>0</sub>=5.205Å 이었다. 이 값은 Ravhi 등이[14] 보고한 격자 상수 a<sub>0</sub>= 3.249Å 과 c<sub>0</sub>=5.207Å 과도 잘 일치함을 알 수 있었다.

### 3.1.2 PLD법에 한 ZnO박막의 성장 조건

PLD법에 의한 ZnO 박막 성장은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 100mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도를 380~420℃로 변화시키면서 성장시켰다. 그림 1은 100mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도를 400℃로 하여 성장한 ZnO 박막의 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로 10 K일 때 357.9 nm(3.2983 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 ZnO 박막의 이중 결정 X-선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, 100mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도가 400℃일때 반폭치값이 289 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 ZnO 박막의 최적 성장조건은 100mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도가 400℃임을 알 수 있었다. 또한, 기판의 온도를 400℃로 하여 성장한 ZnO 박막의 두께는 α-step profilometer로 측정한 결과, 2.8 μm로 성장되었음을 알 수 있었다.

### 3.3 ZnO 박막의 광흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

#### 3.3.1 ZnO 박막의 광흡수 스펙트럼

ZnO 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 그림 2에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 (hν)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 (αhν) ~ (hν - E<sub>g</sub>)의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 표 3에 모았다.

표 3. ZnO 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼  
Table 3. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of ZnO thin film

그림 3은 ZnO 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [17]인

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \dots\dots(1)$$

을 잘 만족하고 있다. 여기서, E<sub>g</sub>(0)는 0 K에서의 에너지 갭, α와 β는 상수이며, E<sub>g</sub>(0)는3.3973 eV 이고 α는 2.69×10<sup>-4</sup> eV/K, β는4635 K이다.

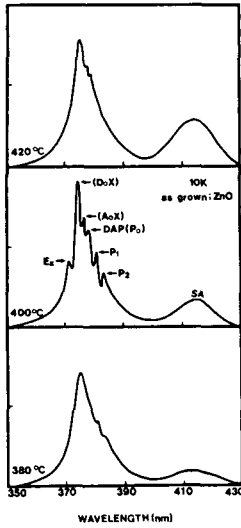


그림 1. ZnO 박막의 기판 온도 변화에 대한 10K에서 PL 스펙트럼

### 3.3.2. As-grown ZnO 박막의 광발광 스펙트럼

그림 4는 막 성장된(As-grown) ZnO 박막의 10K에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 13에서 단파장대 지역의 371.4 nm(3.3385 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum이다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \text{-----}(2)$$

(2)식으로부터 10K일 때, 에너지 띠 간격  $E_g$ 를 3.3975 eV로 하여 구한 binding energy는 각각

$E_{ex}^{Free}$  는 0.059 eV 로서 Jaffe[18]가 reflectivity로부터 계산한 exciton binding energy인 0.06 eV와 거의 일치한다. 371.4 nm(3.3385 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton( $E_x$ )으로 관측되었다. ZnO 시료는 free exciton이 관측되는 것으로 보아 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. 357.9 nm(3.2983 eV)와 382.4 nm(3.2422 eV)의 봉우리는 bound exciton emission 스펙트럼으로 여겨진다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \text{-----}(3)$$

이다. 여기서  $E_{ex}^B$ 는 bound exciton의 결합에너지이다.

가장 우세한 세기의 357.9 nm(3.2983 eV)의 리는 중성 donor-bound exciton인  $V_O$ 에 기인하는 exciton  $I_2(D_0, X)$ 인 것으로 생각된다. (3) 식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는

0.0402 eV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하

여  $\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2$ 로부터 주개의 이온화 에너지  $E_D$ 값이 0.201 eV임을 알 수 있었다. PL 봉우리 382.4 nm(3.2422 eV)는 neutral zinc vacancy  $V_{Zn}^0$ 인 반개에 구속된 exciton  $I_1(A_0, X)$ 으로 보인다.  $I_1$ 의 에너지  $h\nu$ 는 3.2422 eV이므로 (3)식에 의해서,  $V_{Zn}^0$ 인 acceptor에 구속된 exciton  $I_1(A_0, X)$ 의 binding energy는 0.0963 eV 임을 알 수 있다.

Haynes rule에 의하여  $\frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1$ 로부터 구한 반개의 이온화 에너지는 0.963 eV임을 알 수 있었다. 또한  $I_2(D_0, X)$ 에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width half maximum: FWHM)값은 6.5 meV였다.

## 4. 결론

ZnO 박막을 PLD법으로 성장시켰다. ZnO 박막의 최적 성장 조건은 100mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도가 400 °C 일 때였고, 이때 PL 스펙트럼의 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고, 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값은 289 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각  $8.27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 과  $299 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 n형 박막이었다. As-grown ZnO 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 구한 결합에너지

$E_{ex}^{Free}$  는 0.059 eV임을 알았다. 그리고, neutral selenium vacancy  $V_O^0$ 인 주개에 구속된 exciton( $D_0, X$ )의 결합에너지는 0.0402 eV이다. 주개의 이온화 에너지  $E_D$ 는 0.201 eV임을 알 수 있었다.

## 참고 문헌

- [1]. L. Roa, J. C. Chervin, A. Chevy, M. Davila, P. grima, and J. Gonzalez, Phys. Stat. Sol., 198, 99, 1996
- [2]. Nobuyuki Yamamoto, Jpns. J. of Applied Phys., 15, 1909, 1976
- [3]V. A. Savchuk, B. V. Korzoun, D. I. Zhigunov, J. Crys. Growth, 158, 385 1996
- [4]. A. M. Andriesh, N. N. Syrбу, M. S. Iovu, and V. E. Tazlavan, Phys. Stat.