

PLD 법으로 성장한 undoped ZnO 박막의 성장온도에 따른 광학적 특성

김기휘^{1),2)}, 임재현¹⁾, 송용원¹⁾, 이상열¹⁾

¹⁾한국과학기술연구원 에너지재료연구단

²⁾서울산업대학교 전자정보공학과

Optical properties of undoped ZnO films grown by PLD

Ki Hwi Kim^{1),2)}, Jaehyeon Leem¹⁾, Yong-Won Song¹⁾, Sang Yeol Lee¹⁾

¹⁾Center for Energy Materials Research, Korea Institute of Science and Technology

²⁾Department of Electronics and Information Engineering, Seoul National University of Technology

Abstract - PLD 방법으로 undoped ZnO박막을 성장 온도별로 성장하여 박막의 광학적 특성이 변화되는 것을 관찰하였다. undoped ZnO박막은 Al₂O₃(0001)기판을 이용하였고, pulsed laser deposition(PLD)을 이용하여 증착을 하였다. 이때 파장이 355nm인 Nd:YAG 레이저를 이용하였고 레이저의 에너지 밀도는 1.4 J/cm² 이었다. 구조적 광학적 특성을 관찰하기 위하여 XRD, SEM, PL 등을 측정하였다. PL 측정 결과 성장온도가 증가함에 따라 undoped ZnO박막의 광학적 특성이 좋아지는 것을 관찰할 수 있었다. XRD 측정 결과도 온도별 FWHM과 intensity ratio가 점차 좋아지는 것을 볼 수 있었다.

Key word : undoped ZnO film, Pulsed Laser Deposition

1. 서 론

ZnO는 II-VI족의 화합물 반도체로서 상온일 때 3.37eV의 넓은 밴드갭을 갖는다. 그리고 다결정의 구조로써 성장을 한다.^[1-2] 특히, ZnO는 발광 소자로 사용하는데 상온에서 큰 엑시톤 결합 에너지를 갖는다(60meV). PLD³⁻⁴ 성장 방법은 타겟의 화학적인 조성이 그대로 증착되는 것과, 사용하기 쉽고, 냉벽 공정의 장점을 가진다. 그래서 PLD는 ZnO 박막을 성장하는 여러 가지 성장 방법중 가장 유용한 방법이다. ZnO 박막을 PLD로 성장할때의 중요 parameters는 기판 온도, working pressure, 타겟과 기판과의 거리, 에너지 밀도가 있으며 이것은 undoped ZnO 박막의 crystal quality에 영향을 주게되고 광학적인 변화와 구조의 특성이 변화하게 된다. 이 논문에서는 (0001)사파이어 기판에 undoped ZnO 박막이 성장하는데 PLD를 이용하여 기판의 온도변화시켜 주어 성장하였고, X-ray diffraction(XRD), 그리고 photoluminescence(PL)로 undoped ZnO박막의 구조적 광학적 특성을 관찰하였고 field emission - scanning electron microscope (FE-SEM)을 이용하여 grain boundary의 온도에 따른 변화를 관찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

(0001)사파이어 기판위에 Undoped ZnO박막을 증착하기 위해 PLD system 을 사용하였다. 1-inch ZnO disk target을 이용하여 PLD system으로 undoped ZnO박막을 성장한다. 챔버안에 넣기 전 사파이어 기판은 아세톤, 메탄올, DI Water 순서대로 ultrasonic 장치안에서 3분씩 세척하였다. 기판은 타겟과 나란한 위치에 부착을 하고 타겟과 기판과의 거리는 45mm이다. 355 nm Nd:YAG laser를 사용하고 에너지 밀도는 1.4 J/cm² 이고 5Hz repetition rate이다. 성장하기 전 처음에 챔버는 2x10⁻⁵ Torr까지 낮추고 기판 온도를 상온, 200도, 400도, 600도로 변화하고 산소를 넣어 챔버 내부의 기압을 3.5x10⁻¹ Torr로 맞춘다. 기판 홀더는 undoped ZnO박막이 일정하기 위해 기판홀더를 회전을 시킨다. 증착 시간은 10분으로 하며 다른 샘플들도 같은 조건에서 증착을 한다.

FE-SEM을 사용하여 박막의 grain boundary형태를 관찰한다. 박막 구조의 특성을 보기 위해 XRD를 이용하여 본다. 325nm의 파장을 갖고 He-Cd Laser를 이용하여 PL spectra를 상온에서 측정한다.

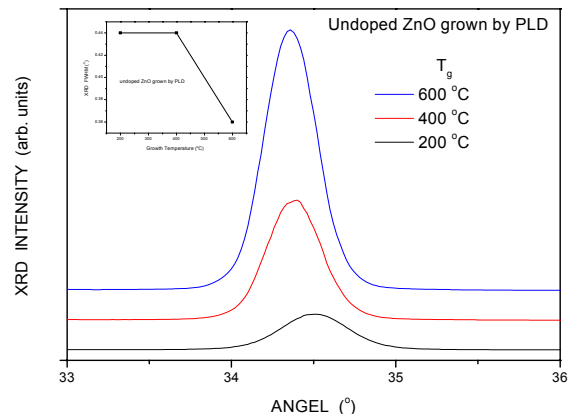
2.2 결과 및 고찰

그림 1에 PLD로 성장온도를 변화시켜 성장한 undoped ZnO박막들의 결정성을 보기 위하여 측정한 XRD 결과를 나타내었다. 성장온도의 증

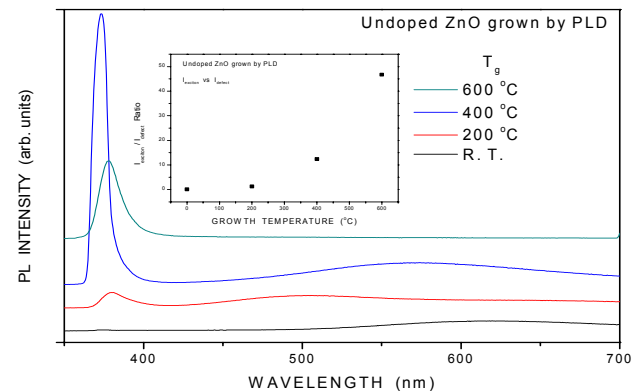
가에 따라 전체적으로 결정성이 좋아지는 것을 전체적인 intensity의 증가 및 FWHM의 감소 등을 통하여 확인할 수 있었다.

그림2는 박막의 광학적 특성을 확인하기 위하여 PL 측정한 결과를 나타내었다. 보는바와 같이 전체적으로 상온 및 200도에서 성장된 undoped ZnO의 박막의 경우 defect 관련 peak들이 exciton peak에 비해 크게 나오는 반면 점차 고온에서 성장한 undoped ZnO 박막의 경우에는 비교적 exciton 관련 peak들이 더 크게 나오고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그림 3의 경우는 성장된 박막의 표면 상태를 보기위하여 FE-SEM 측정한 결과를 나타내었다. 그림 3에서 보이는 것과 마찬가지로 undope ZnO 박막의 grain size가 상온에서 성장한 grain size는 작는데 비해 200도 400도 600도로 점차 기판온도를 올려 성장한 undoped ZnO의 경우에 grain size가 점차 커지는 것을 볼 수 있었다.

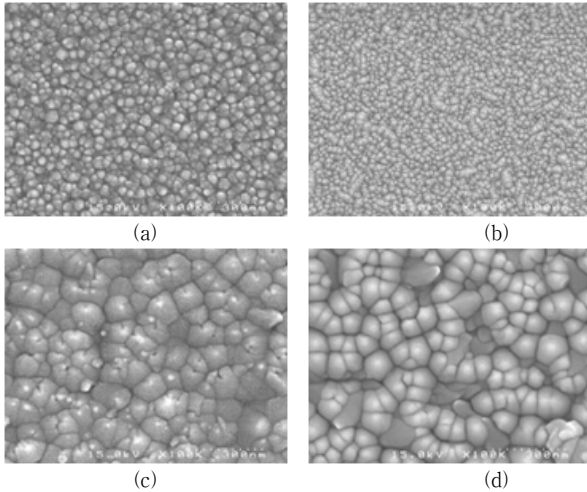
grain size가 커지는 이유는 기판 온도를 점차 증가시킴에 따라 입자들이 이동하는 결과를 발생시키기 때문이다. 즉 온도에너지가 입자에 대해서 이동에너지를 발생하며 이동을 위해서 입자들은 운동에너지를 얻는다. 그래서 입자들은 undoped 박막 표면에 이동을 하게 된다. 결과적으로 입자들은 비슷한 중들끼리 서로 모으게 한다. 그래서 높은 성장 온도의 경우 큰 grain size를 갖게 되는 것이다.



<Fig. 1> Undoped ZnO 박막의 XRD ZnO(002) peak의 변화와 FWHM



<Fig. 2> Photoluminescence spectrum과 UV peak과 defect peak의 비



<Fig. 3> FE-SEM Images : 기판 온도 변화 (a) RT, (b) 200℃, (c) 400℃, and (d) 600℃

SEM 측정을 통하여 얻은 grain size의 변화에 따른 PL defect 밴드의 변화를 관찰하여 본 결과 grain size가 커질수록 전체적으로 defect 밴드의 발광 세기가 줄어들고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

이 논문에서는 undoped ZnO 박막을 pulsed-laser deposition(PLD) 방법으로 기판온도를 RT, 200, 400, 600 ℃으로 변화시켜 성장을 하였다.

성장 온도에 따른 XRD ZnO(002)피크의 FWHM 관측 결과, 기판 온도의 상승에 따라 FWHM이 감소하는 것을 관찰하였으며 이것으로 고온 성장의 경우 좋은 결정성을 가지고 있는 것을 알 수 있었다. 광학적 특성 관측을 위한 PL 측정 결과에서도 기판 온도를 올려 성장한 경우 UV 밴드에서 나오는 엑시톤 관련 피크들의 발광세기가 비교적 커지는 것을 통하여 XRD와 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 그 이유는 기판 온도의 변화에 따라 성장한 undoped ZnO 박막의 FWHM의 관측의 결과 고온 성장한 박막일수록 좋은 결정성을 가지며 이에 따라 defect peak 또한 감소되는 것이다. 이상의 결과들을 바탕으로 PLD로 성장된 undoped ZnO 박막의 성장온도에 따른 특성을 관측하였으며 고온 성장의 경우 결정성 뿐만 아니라 구조적 광학적으로 양질의 박막이 성장됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원(KIST) 기관고유 사업인 핵심역량과제의 재원으로 하여 작성되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] Yan Zhao, Yijian Jiang, Yan Fang, "The influence of substrate temperature on ZnO thin films prepared by PLD technique", *J. Cryst. Growth* **307**, 278-282, (2007)
- [2] B. L. Zhu, X. H. Sun, X. Z. Zhao, F. H. Su, G. H. Li, X. G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu, "The effects of substrate temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition", *Vacuum*, 2007
- [3] J. H. Kim, K. A. Jeon, H. S. Kang, S. Y. Lee, "ZnO nanostructures formed by off-axis pulsed laser deposition", *Superlattice microstructure*, **39**, 60-66, (2007)
- [4] U. Ozgur, "A Comprehensive review of ZnO materials and devices", *Journal of Applied Physics* **98**, 041301 (2005)