

## 펄스 레이저 증착법에 의해 제작된 ZnO-Si-ZnO 다층 박막의 특성 연구

### Characteristics Investigation of ZnO-Si-ZnO Multi-layer Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition

강홍성, 강정석, 심은섭, 방성식, 이상렬

(Hong Seong Kang, Jeong Seok Kang, Eun Sub Shim, Seong Sik Pang, and Sang Yeol Lee)

#### Abstract

ZnO-Si-ZnO multi-layer thin films have been deposited by pulsed laser deposition (PLD). And then, the films have been annealed at 300°C in oxygen ambient pressure. Peak positions of ultraviolet (UV) and visible region were changed by addition of Si layer. Mobility of the films was improved slightly than ZnO thin film without Si layer. The structural property changed by inserting intermediate Si layer in ZnO thin film. The optical properties and structural properties of ZnO-Si-ZnO multi-layer thin films were characterized by PL(Photoluminescence) and XRD(X-ray diffraction) method, respectively. Electrical properties were measured by van der Pauw Hall measurements

**Key Words** : ZnO-Si-ZnO multi-layer thin films, PLD, PL, XRD

#### 1. 서론

최근 ZnO는 넓은 에너지 밴드갭, 큰 엑시톤 바인딩 에너지(large exciton binding energy), 광학적 투명도의 우수성 때문에 발광소자 및 광학소자의 응용에 큰 관심을 모으고 있다. ZnO는 상온에서 약 3.37eV의 광대역 에너지 갭을 가지는 2-6족 화합물 반도체로서 acoustic wave 소자, 압전 소자 등의 응용과 태양전지, 바리스터, 플랫 패널 디스플레이 응용에서 저전압 발광을 위한 형광 물질로써도 많은 관심을 모으고 있다. ZnO는 특히 최근

LED 및 LD등의 광소자 응용을 위한 연구가 많이 진행중이다[1-3]. 그러나 성장된 ZnO 박막은 주로 n-type 특성을 가지기 때문에 p형 ZnO 박막을 제작하기 어려운 점이 있으나 최근 p형 연구가 활발히 진행 중이어서[4,5], ZnO 발광 소자의 개발이 오래지 않을 것으로 보인다.

ZnO의 전기적, 광학적 특성을 향상시키기 위하여 많은 연구가 이루어져 왔다. 여러 가지 물질을 ZnO 박막과 혼합시킴으로써 그 특성 변화를 관찰하는 것은 ZnO의 물질 및 특성 연구에 많은 도움이 될 것이다. 본 연구에서는 ZnO 박막사이에 Si 층을 삽입하여 구조적, 광학적, 전기적, 특성 변화를 연구하였다.

#### 2. 실험

ZnO 박막은 (001) 사파이어기판( $Al_2O_3$ )위에 증착되었다. PLD법을 이용하여 증착하였고 레이저

연세대학교 전기전자공학과  
(서울시 서대문구 신촌동 정보소자 및 소재응용 연구실 (제1공학관 A240호))  
Fax : 02-364-9770  
Corresponding Author : sylee@yonsei.ac.kr  
2002년 9월 11일 접수, 2002년 10월 10일 1차 심사완료,  
2002년 11월 4일 최종 심사완료

원으로는 Q-Switched Nd:YAG laser를 사용하였다. 사용된 레이저의 파장은 355 nm 였다.

ZnO 박막을 산소 분위기압하에서 사파이어기판 위에 먼저 6000Å 가량 증착 후, Si을 그 위에 진공중( $10^{-5}$  Torr)에서 500Å을 증착하였다. 그리고 그 위에 3000Å가량 ZnO 박막을 산소 분위기압하에서 증착하였다. 그 구조를 그림 1에 나타내었다. 그리고 나서 300°C의 온도에서 1시간, 2시간 동안 산소분위기압 하에서 후열처리를 실시하였다.

ZnO 박막의 광학적 특성은 Photoluminescence로 분석할 수 있다. 또한, PL 결과를 통해 ZnO 박막의 증착 상태와 화학양론(stoichiometry)도 간접적으로 알 수 있다. ZnO 박막의 구조적 특성은 XRD(X-ray diffraction) 법을 사용하여 측정하였다. 전기적 특성 분석을 위하여 홀측정을 실시하였다. 모든 측정은 상온에서 실시되었고 Si층을 삽입하지 않고 제작된 순수한 ZnO 박막과 비교 설명되었다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1에서와 같이 제작된 박막의 구조적 특성을 관찰하기 위하여 XRD 측정을 실시하였다. 결정성을 알아보기 위하여 X-ray rocking curve (XRC)를 실시하였으며 그 결과는 표 1과 같다. 표 1에서 보는 바와 같이 후열처리 시간이 증가함에 따라 결정성이 향상됨을 알 수 있었다. 후열처리를 실시하지 않은 ZnO-Si-ZnO 다층 박막은 0.78 정도의 FWHM값을 가졌으나 후열처리 시간이 지난에 따라 0.59, 0.54로 점점 감소함을 알 수 있었다. 이것은 처음에 삽입된 Si 층이 후열처리 시간이 증가에 따라 ZnO 층으로 확산되어 박막이 안정화되어감으로 추측된다. Si층을 삽입하지 않은 ZnO 박막의 FWHM은 대략  $0.4^{\circ} \sim 0.6^{\circ}$  정도의 값을 가

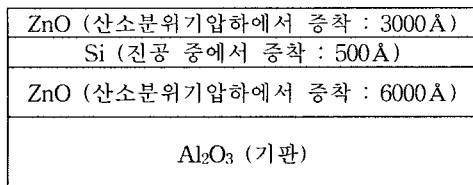
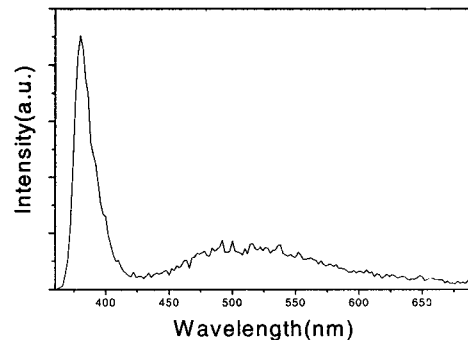


그림 1. ZnO-Si-ZnO 다층 박막의 구조.  
Fig. 1. Schematic diagram of ZnO-Si-ZnO multi-layer film.

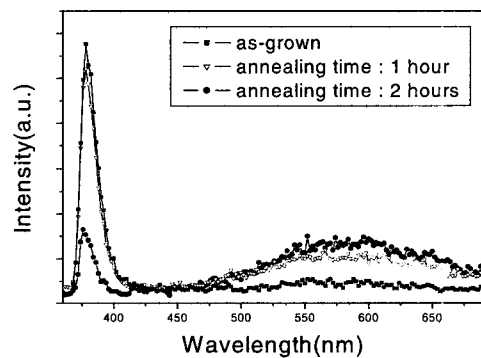
졌다[6]. 본 실험에서는 표 1에 나타난 바와 같이  $0.568^{\circ}$ 의 값을 가졌다. 후열처리 시간이 2시간 정도 지난 후의 FWHM 값은 Si 층을 삽입하지 않고

표 1. ZnO-Si-ZnO 다층 박막의 FWHM.  
Table 1. FWHM of ZnO-Si-ZnO multi-layer films.

후열처리 시간	ZnO film without Si layer	as- grown	1시간	2시간
FWHM( $^{\circ}$ ) ( $\theta$ , XRC)	0.568	0.78	0.59	0.54



(a)



(b)

그림 2. (a) Si 층이 삽입되지 않은 ZnO 박막의 PL 특성. (b) ZnO-Si-ZnO 다층 박막의 PL 특성.

Fig. 2. (a) PL spectrum of ZnO film without Si layer. (b) PL spectra of ZnO-Si-ZnO multi-layer films.

제작된 ZnO 박막의 FWHM 값과 거의 비슷해짐을 알 수 있었다. 이를 통하여 Si층이 삽입되어도 적절한 후열처리에 의해 순수한 ZnO 박막과 비슷한 결정성을 가진 박막을 제작할 수 있음을 알 수 있었다.

다음으로 Si층이 삽입된 다층 ZnO 박막의 광학적 특성변화를 연구하기 위하여 PL 측정을 실시하였다. 그림 2에 PL 결과를 나타내었다. 그림 2 (a)는 Si 층이 삽입되지 않은 순수한 박막이고, 그림 2 (b)는 Si 층이 삽입된 박막의 그림이다. 그림 2 (b)로부터, 후열처리 시간이 증가함에 따라 ZnO의

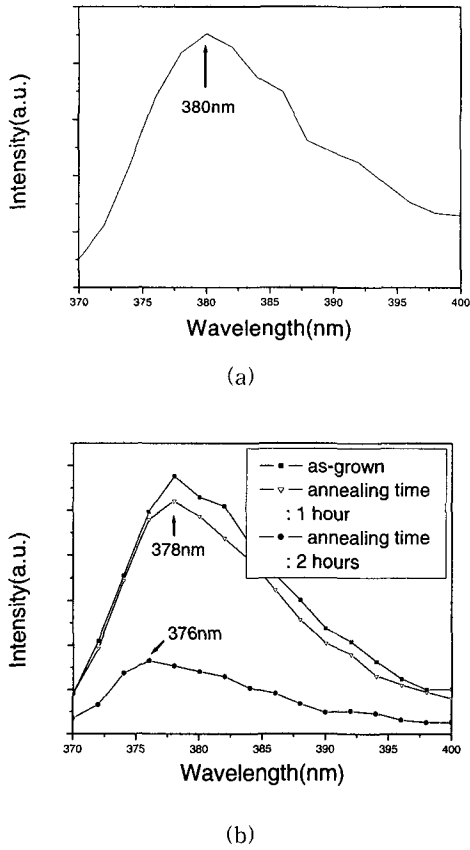


그림 3. (a) Si 층이 삽입되지 않은 ZnO 박막의 UV 영역의 PL 특성. (b) ZnO-Si-ZnO 다층 박막의 UV영역의 PL 특성.

Fig. 3. (a) PL spectrum of ZnO film without Si layer at UV region. (b) PL spectra of ZnO-Si-ZnO multi-layer films at UV region.

자외선(380 nm 근처) 발광의 세기가 감소하고 가시광 발광(490 nm~530 nm)의 세기가 증가함을 알 수 있었다.

ZnO 박막은 화학양론적 결합시 주로 자외선(UV) 발광을 나타내고 각종 결합에 의해 가시광 영역의 발광을 나타낸다[6,7]. 하지만 이러한 가시광 영역의 확실한 메카니즘에 대해서는 아직도 많은 논란이 되고 있다.

그림 3(a)에서 보는 바와 같이 Si층이 삽입되지 않은 ZnO박막의 경우 UV 발광의 peak의 위치는 380 nm 였다[9,10]. 그림 3에서 보는 바와 같이 Si 층을 삽입한 다층박막의 경우 후열처리시간이 지남에 따라 378 nm에서 376 nm로 peak의 이동이 발생하였다. 이것은 Si 층이 삽입되지 않은 ZnO 박막의 자외선 peak인 380 nm의 3.26eV에서 376 nm의 3.30eV로 자외선의 청색편이가 일어남을 나타낸다. 결국 Si 층의 삽입에 의해 ZnO 박막의 UV peak의 위치를 40meV정도 청색편이를 발생시킬 수 있었다.

그림 4에서 보는 바와 같이, Si 층을 삽입함으로써 가시광 영역의 변화도 관찰할 수 있었다. 본 연구실에서 Si층을 삽입하지 않은 ZnO 박막의 가시광(그림 4(a))은 주로 녹색영역의 발광(490~530 nm)을 나타내었다[9,10]. Si층을 삽입하여 후열처리하는 경우 시간이 지날수록 녹색-노란색 영역(550~600 nm)의 발광(그림 4(b))의 세기가 강해짐을 알 수 있었다. 이러한 광학적 특성의 변화는 Si 층이 ZnO 층으로 확산되어 발생한 것으로 추측된다. Si이 ZnO내로 침투됨에 따라 UV 영역에서는 40meV 정도의 전이가 발생하였다. 가시광 영역에서는 Si 층이 삽입되지 않은 순수한 박막에서는 잘 나타나지 않던 550~600 nm 범위의 발광이 나타났다. UV와 가시광 두 영역에서 모두 약간의 변화를 가져왔는데 이것은 Si이 ZnO 박막 내로 침투함에 따라 새로운 peak이 생성된 것인지 존재하던 peak들이 이동한 것인지 확실히 규명할 수는 없지만 UV 영역에서는 청 편이, 가시광 영역에서는 기존(490~530 nm)과 다른 영역(550~600 nm)의 발광 세기 증가가 나타낸 것으로 볼 때, 각기 다른 메카니즘으로 설명된다고 볼 수 있다.

Si층을 삽입하지 않은 ZnO 박막의 UV peak은 380 nm에서 나타났다. 이러한 UV peak은 Si 층을 삽입시 378 nm로 이동되었고 후열처리 시간이 지남에 따라 376 nm로 이동되었다. 결국 Si 삽입에 의해 380 nm에서 376 nm로의 peak의 전이가 관찰되었고 이것은 Si의 침투에 의한 peak의 이동이

발생되었다고 추측 될 수 있다. 그러나 가시광 영역의 경우를 살펴보면 UV 영역에서 peak의 이동과는 다르게 설명된다. Si층이 삽입되어 있지 않은 ZnO 박막의 가시광 peak은 주로 490 nm와 530 nm 영역의 발광이었다. Si 층을 삽입 후 후열처리 시간이 지남에 따라 490 nm와 530 nm의 peak은 큰 변화가 없고 550 nm와 600 nm의 peak이 새로 나타나고, 점점 증가함을 알 수 있었다. 이것으로 미루어 보아 UV 영역에서 Si에 의해 peak의 이동이 발생한 것과 달리 가시광 영역에서는 Si에 의해 새로운 가시광 준위(대략 550 nm, 600 nm)가

생성되었음을 알 수 있었고, Si의 침투시간증가, 즉 후열처리 시간 증가에 따라 그 peak들은 더 강해짐을 알 수 있었다. 또한 UV발광에서 청색편이가 일어나면서 UV의 세기가 감소된 것은, 가시광의 증가, 즉 결함의 증가에 의한 것으로 판단 될 수 있다.

구조적 특성과 광학적 특성을 비교해 보면, 후열처리 시간의 단계에 따라, 큰 변화를 나타내었음을 알 수 있었다. 구조적 측면에서 후열처리 1시간 후, 0.78에서 0.59로 큰 결정성의 향상을 보였고, 2시간 후는 0.59에서 0.54로 작은 향상을 나타내었다. 가시광 발광의 경우, 후열처리 1시간 후, 가시광 발광의 세기가 as-grown 박막보다 크게 증가하였고, 후열처리 2시간 후는 후열처리 1시간의 박막보다 약간 증가함을 알 수 있었다. 그러나 UV 발광의 경우는 후열처리 1시간 후보다 후열처리 2시간 후가 더 큰 발광 세기의 감소를 가져왔다. 이러한 결과로부터 Si 층이 삽입된 ZnO 박막에서 구조적 특성의 향상은 후열처리 1시간 동안 많은 향상이 이루어짐을 알 수 있었고, 광학적 특성의 경우는 UV는 2시간 후, 가시광은 1시간 후 큰 변화를 나타냄을 알 수 있었다. XRD에 의해 측정된 구조적 특성과 PL에 의해 측정된 광학적 특성의 변화는 완전히 일치하지 않음을 알 수 있었고 가시광 발광의 향상과 결정성의 향상이 함께 이루어질 수 있음을 알 수 있었다. 또한 UV 발광과 가시광 발광은 서로 비례하여 증감되지 않음을 알 수 있었다.

전기적 특성 변화를 관찰하기 위하여 홀측정을 실시하였다. 표2에 Si 층을 넣지 않은 ZnO 박막과 Si이 삽입된 ZnO 다층 박막을 비교 하였다. 표 2에서 보는 바와 같이 Si이 ZnO 박막의 이동도를

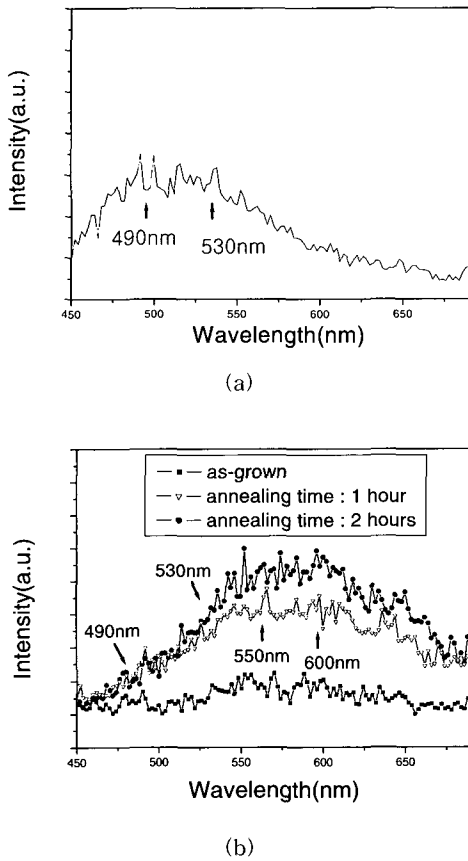


그림 4. (a) Si 층이 삽입되지 않은 ZnO 박막의 가시광 영역의 PL 특성. (b) ZnO-Si-ZnO 다층 박막의 가시광 영역의 PL 특성.

Fig. 4. (a) PL spectrum of ZnO film without Si layer at visible region. (b) PL spectra of ZnO-Si-ZnO multi-layer films at visible region.

표 2. ZnO Si-ZnO 다층 박막의 홀측정 결과.  
Table 2. Hall measurement of ZnO-Si ZnO multi-layer films.

	$\rho(\Omega\text{cm})$	Conc./ $(\text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$
ZnO without Si layer	0.0228	$4.28 \times 10^{19}$	6.41
as grown	0.0301	$1.093 \times 10^{19}$	18.9946
후열처리 1시간	0.0251	$1.206 \times 10^{19}$	20.6552
후열처리 2시간	0.0349	$8.736 \times 10^{18}$	20.4986

향상시킴을 알 수 있었다. 또한 2시간의 후열처리 후에는 n 농도가 감소하였다. 저항률은 크게 변하지 않았으나 이동도는  $6.41 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 에서  $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  이상으로 3배 정도 향상되었다.

#### 4. 결 론

ZnO 박막에 Si 층을 삽입하여 ZnO-Si-ZnO 다층 박막을 제작하였다. 이 박막에 관하여 구조적, 광학적, 전기적 특성을 관찰하였다. 2시간 후열처리 후 다층박막은 Si를 삽입하지 않은 ZnO 박막과 비슷한 수준의 결정성을 가질 수 있었다. 광학적 측면에서는 UV영역에서 380 nm에서 376 nm로의 청색편이가 발생하였고 세기는 감소되었다. 가시광 영역에서는 후열처리 시간이 증가함에 따라 대략 550 nm에서 600 nm의 영역의 가시광의 세기가 증가하는 경향성을 나타내었다. 전기적 특성의 측면에서는 Si층을 삽입함으로써  $6.41 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 에서  $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  이상으로 이동도를 증가시킬 수 있었다. 이러한 광학적 특성 변화와 이동도의 증가는 앞으로 ZnO 박막의 광소자 제작시 많은 응용이 가능할 것이다.

#### 감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2001-041-E00152)

#### 참고 문헌

- [1] Ahmed Nahhas, Hong Koo Kim, and Fean Blachere, "Epitaxial growth of ZnO films on Si substrates using an epitaxial GaN buffer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, p. 1511, 2001.
- [2] 명재민, 박민철, 황득규, "ZnO 광소자 연구동향", *전기전자재료학회지*, 14권, 8호, p. 11, 2001.
- [3] E. S. Shim, H. S. Kang, J. S. Kang, S. S. Pang, and S. Y. Lee, "p-n Heterojunction Composed of n-ZnO/p-ZnO-doped InP", *Trans. on EEM*, Vol. 3, No. 1 p. 1, 2002.
- [4] Y. R. Ryu, W.J. Kim, and H. W. White, "Fabrication of homostructural ZnO p n junctions", *J. of crystal growth*, Vol. 219, p. 419, 2000.
- [5] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White, "Synthesis of p-type ZnO films", *J. of crystal growth*, Vol. 216, p. 330, 2000.
- [6] 강홍성, 심은섭, 강정석, 이상렬, "발광소자 응용을 위한 ZnO 박막의 자외선 및 가시광 발광 세기 제어", *한국전기전자재료학회 2001추계학술대회논문집*, Vol. 14, No. 1, p. 108, 2001.
- [7] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, "Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis", *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, No. 4, p. 2287, 1998.
- [8] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders", *J. Appl. Phys.*, Vol. 79, p. 7983, 1996.
- [9] E. S. Shim, H. S. Kang, J. S. Kang, J. H. Kim, and S. Y. Lee, "Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited on sapphire substrate using PLD", *Appl. Surface Sci.*, Vol. 186, Issues. 1-4, No. 28, p. 474, 2002.
- [10] Sang Hyuck Bae, Sang Yeol Lee, Beom Jun Jinb, and Seongil Im, "Growth and characterization of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition", *Appl. Surface Sci.*, Vol. 169, p. 525. 2001.