분위기 산소압변화에 따른 ZnO박막의 UV발광 특성분석

배상혁, 이상렬
연세대학교 전기공학과

UV emission characterization of ZnO thin films depending on the variation of oxygen pressure

Sang Hyuck Bae, Sang Yeol Lee
Department of Electrical Engineering, Yonsei University

Abstract - ZnO is a wide-bandgap II-VI semiconductor and has a variety of potential application. ZnO exhibits good piezoelectric, photoelectric and optic properties, and is good for a electroluminescence device. ZnO films have been deposited at (0001) shappire by PLD technique. Chamber was evacuated by turbomolecular pump to a base pressure of 1×10^{-6} Torr. Nd:YAG pulsed laser was operated at $\lambda=355nm$. The ZnO films were deposited at oxygen pressures from base to 500 mTorr. The substrate temperatures was increased from 200℃ to 700℃. At aleady works, UV emission and green-yellow PL was observed. In this work, ZnO films showed UV ,violet, green and yellow emissions. UV emission was enhanced by increasing partial oxygen pressure. We investigated relationship between partial oxygen pressure and UV emission.

1. 서 론

ZnO는 육방정계 울자이트(Wurzite) 결정구조를 갖는 물질로서 가시광선 영역에서의 높은 투광성과 굴절률, 큰 압전상수, 큰 광학계수를 갖고 있다. ZnO 박막은 압전트랜스듀서, 광도파로, 가스검출센서, 발광 다이오드, 레이저 다이오드등 그 이용범위가 매우 다양하다 [1-3]. ZnO 박막을 형성하는 방법으로는 진공열증착, 화학증기증착, MBE, RF 마그네트론 스퍼터링, 펄스 레이저 증착법등의 방법이 있다. 펄스 레이저 증착법은 낮은 증착온도범위와 비교적 높은 분위기 산소압에서 물질의 증착이 가능하다. 펄스 레이저 증착법은 강한 에너지를 사용하기 때문에 높은 증착속도를 갖고 있다. 본 연구에서는 펄스 레이저 증착법을 사용하여 ZnO 박막을 증착하였다. 레이저 다이오드등 UV 발광소자로서의 이용을 목적으로 분위기 산소압이 UV 발광 특성에 미치는 영향을 체계적으로 분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

본 실험에서 사용된 증착법은 최근 신물질 연구에 각광받고 펄스 레이저 증착법을 사용하였다 [4]. 실험에 사용한 시스템의 개략도는 그림 1과 같다. 본 실험에 사용된 PLD 시스템은 터보펌프를 사용하여 10^{-6} Torr 까지 초기 진공을 만들 수 있으며, 기판홀더를 이용하여 기판과 타겟간의 거리를 조정할 수 있다. 기판온도를 조절하기 위하여 900 ℃까지 가열가능한 저항가열히터를 사용하여 기판 온도를 제어하였다. 레이저원으로는 Q-switched Nd:YAG 355 nm 레이저를 사용하였다. 기판으로는 1 cm × 1 cm 크기의 Al_2O_3 (0001) 기판을 사용하였다. 박막 증착을 위한 타겟으로는 지름 1 inch 순도 99.999 %의 ZnO타겟을 사용하였다. 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 분당 2회전하게 세팅하였다. 기판과 타겟과의 거리는 5 cm로 고정시킨 상태에서 증착하였다.

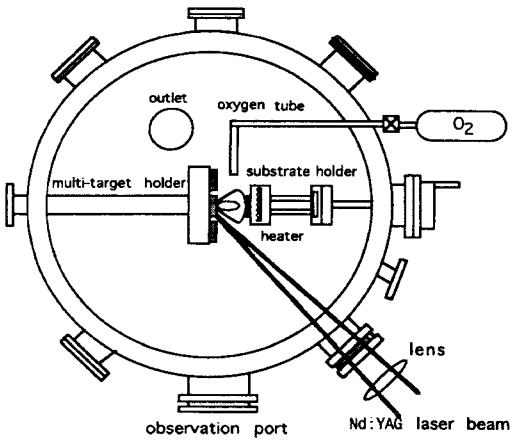

그림 1 펄스 레이저 증착시스템

위와 같은 실험 조건하에서 레이저 에너지 밀도를 2.5 J/cm^{2}로 고정시키고, 기판 온도를 200℃에서 700 ℃까지 변화시켜 주면서 실험을 하였다. 분위기산소압은 초기진공 10^{-5} Torr에서부터 500 mTorr까지 변화시켰다. 증착된 박막의 두께 측정을 위해 2 MeV He^+를 사용하는 RBS(Rutherford backscattering spectroscopy)를 사용하였다. 박막의 광학특성 분석을 위해서 Ar ion laser를 사용한 PL측정하였으며, Hall 측정법과 van der Pauw측정법등을 사용하여 분위기 산소압의 변화에 따른 특성을 분석하였다.

2.2 실험 결과 및 고찰

2.2.1 성장속도

증착된 박막은 증착시 분위기 산소압에 따라 증착속도가 변하였다. 박막의 두께는 RBS로 측정하였다. 분위기 산소압은 200 mTorr에서 500 mTorr까지 변화시켰다. 기판의 온도는 200℃에서 500℃로 변화시켜 온도에 대한 영향을 고려하였다. 그림2에 나타난 바와 같이 기판의 온도와 분위기 산소압의 증가에 따라 증착속도가 증가하였다. 표면 결합에너지는 덩어리상태에서 아연과 산소를 각각 분리해낼 때 필요한 에너지로 아연의 경우 약 10.8 eV이며, 산소의 경우 약 4.8 eV로 2배이상 큰 것으로 알려져 있으며, 따라서 형성되는 ZnO박막은 조성이 화학양론적이지 못하게 된다 [5]. 박막증착과정시 증착되는 박막에 높은 에너지를 가진 입자들의 충돌이 있을 때 박막에 산소입자를 우선적으로 재스퍼터링 시켜서 아연입

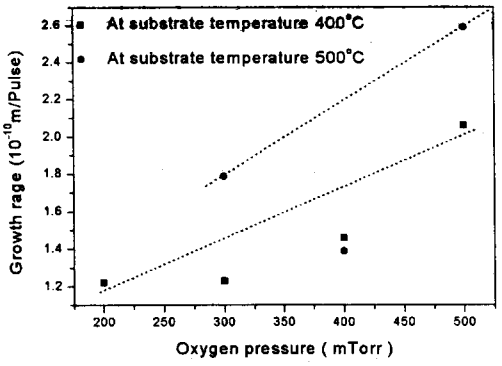

그림 3 기판온도와 분위기 산소압의 변화에 따른 증착속도의 변화

자의 과잉상태를 촉진시킨다. 기판온도를 증가시킬 경우 열에너지의 공급으로 인해 주위의 산소입자와 반응을 촉진시켜 기판온도가 증가함에 따라 증착속도가 증가하게 된다. 높은 기판온도에서는 낮은 결함에너지를 가진 원자들의 재휘발을 증가시켜 결정성이 우수한 ZnO박막을 증착시킬수 있다 [6]. 분위기 산소압이 증가함에 따라 기판 표면에서 아연입자와 반응할수 있는 산소입자의 양이 증가하며 이에 따라 기판에서 아연과 반응이 증가하여 증착속도가 증가하게 될 것이다

2.2.2 구조적 특성

ZnO박막은 사파이어기판에 증착시킬 경우 에피택셜한 성장을 나타내는 것으로 알려져 있다. ZnO 박막의 구조적 특성을 XRD를 통해 분석하였다. XRD측정 결과는 그림 3에 나타나있다.

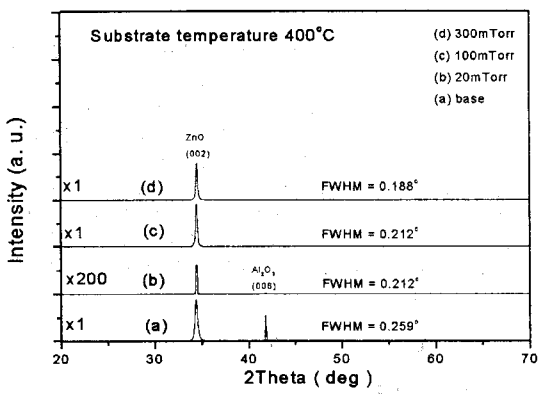

그림 3 분위기 산소압의 변화에 따른 XRD 패턴

박막은 기판온도 400℃에서 분위기 산소압을 각각 (a) $1x10^{-6}$ Torr , (b) 20 mTorr , (c) 100 mTorr 와 (d) 300 mTorr에서 증착하였다. 증착된 박막에서는 42.6 ° 근처의 (006)의 기판의 회절피크와 34.5 ° 근처의 ZnO (002)의 회절피크만이 관찰되는 것을 알 수 있다. 박막에서 (002)의 ZnO회절 피크만이 관찰되는 것을 통해 ZnO 박막이 c축으로 우선배향되어 에피택셜하게 증착된 것을 알 수 있다.스퍼터링에 의한 ZnO박막 제작시 분위기 산소압의 증가는 박막의 결정성의 저하를 가져온다 [7]. 펄스 레이저 증착법을 이용한 본 연구에서 XRD 패턴의 결과를 통해 박막의 결정성에 분위기 산소압이 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 분위기 산소를 넣어주지 않은 초기진공에서의 반가폭이 0.259 °에서 분위기 산소압을 300 mTorr넣어준 경우 반가폭이 0.188 °로 감소하였다. 분위기 산소압이 증가함에 따라 반가폭의 감소를 통해 나타는 바와 같이 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 분위기 산소압을 증가시킬 경우 아연입자와 결합할 수 있는 산소입자의 양이 증가한다. 분위기 산소압이 증가하면 아연입자와 산소입자의 반응이 촉진되면서 박막의 결정성이 증가됨을 알 수 있다.

2.2.3 발광특성

Studeninkin등의 연구를 통해 이미 ZnO박막이 ultra-violet(UV)(390 nm) ,녹색(510 nm), 노랑색(640 nm)을 발광하는 것이 관찰되었다 [8]. 본 연구에서는 UV발광과 보라색, 녹색, 노랑색등의 발광을 관찰 하였다. 그림4에 Ar Ion laser를 이용하여 photoluminescence를 측정한 결과가 나타나있다.

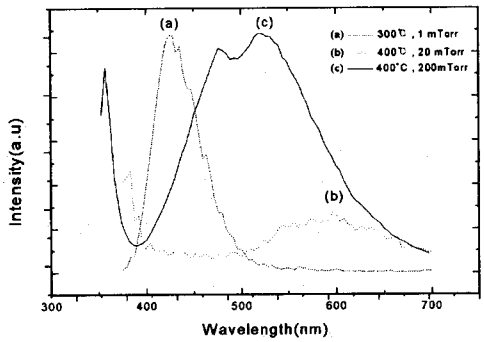

그림 4 Photoluminescence의 측정

Vanheusden의 연구를 통해 녹색발광은 박막의 선결함인 산소공핍에 의해 나타난다는 것으로 알려져 있다 [9]. 보라색,녹색,노랑색의 발광특성들 모두 산소결함이나 아연결함등의 선결함등으로 인해 생기는 것으로 추정된다. 본 연구에서는 분위기 산소압이 증가함에 따라 강력한 UV발광이 관찰되었는데 그림 5에 나타나 있다.

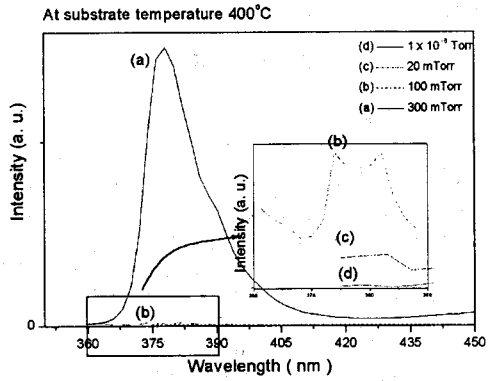

그림 5 분위기 산소압의 변화에 따른 PL특성

박막제작시 분위기 산소압의 변화에 따라 UV발광의 강도가 크게 증가하였다. 초기 진공 (d)의 경우 UV발광이 나타나지 않았지만, 20 mTorr의 분위기 산소압을 넣어주었을 (c) 경우 UV발광이 나타나기 시작했다.분위기 산소압을 증가시킴에 따라 UV발광 강도는 증가하여 300 mTorr (a)의 경우 매우 강력한 UV발광이 관찰되었다. Z.K. Tang의 연구에 따르면 UV발광은 박막의 미세구조와 연관이 있다고 한다 [10]. 그림 2에 나타난 바와 같이 분위기 산소압의 증가에 따라 박막의 결정성이 증가하였으며, UV발광강도가 증가하였다. 분위기 산소압의 증가는 박막형성시 아연입자와 반응할 수 있는 산소입자의 증가를 가져오며, 이에 따라 박막의 결정성이 증가한다. UV발광은 박막의 결정성과 깊게 관련있음을 알 수 있다.

3. 결 론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 ZnO박막을 제작하였다. ZnO박막은 c축으로 에피택셜하게 증착되었다. c축으로 에피택셜하게 성장된 ZnO박막의분위기 산소압 변화에 따른 UV발광특성의 영향을 고찰하였다. 기판온도증가와 분위기산소압이 증가함에 따라 박막의 증착속도가 증가하였다. 이는 기판온도 증가시 증가되는 열에너지에 의해 아연분위기 산소압이 증가함에 따라 아연입자와 산소입자의 반응을 촉진시켜 박막의 증착속도가 크게 증가하였다. 분위기 산소압이 증가함에 따라 아연입자와 반응할 수 있는 산소입자의 양이 증가하여 박막의 증착속도가 증가함을 관찰하였다. 스퍼터링에 의한 박막 증착시 분위기산소압의 증가는 박막결정성의 저하를 가져 오지만, 펄스 레이저증착법의 경우 박막의 결정성은 분위기 산소압이 증가하면서 함께 향상되었다. 분위기 산소압의 증가가 아연입자와 반응을 촉진하였기 때문이다. 분위기 산소압의 증가와 함께 강력한 UV발광이 관찰되었으며, 이는 ZnO 박막의 결정성증가와 관련이 있음을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음

〔참 고 문 헌〕

〔1〕 K. L. Chopra, S. Major and K. K. Pandya, "Transparent conductors - a status reviews" , Thin Solid Films, Vol. 102, pp. 1-46 1983

〔2〕 K. Tabuchi, W. W. Wenas, A. Yamada, "Optimization of ZnO films for amorphous silicon solar cells", Jpn J. Appl. Phys., Vol. 32, Part 1, No. 9A , pp. 3764-3769, 1993

〔3〕 K. Tominaga, Y. Sueyoshi, C. Munfei and Y. Shinatani,"Energetic O-ions and O-atoms in planar magnetron sputtering of ZnO target", Jpn J. Appl. Phys., Vol 32, part 1, No. 9B, pp. 4131-4135, 1993

〔4〕 J. S. Lee et al, "Electron field emission characteristics of planar diamond film array synthesized by chemical vapor deposition process", Appl. Phys. Lett., Vol. 71(4), p.554, 1997

〔5〕 이용의, 김형준, 양형국, 박순섭, 박종철, 김영진, "ZnO박막과 유전체 박막으로 구성된 이중구조의 물성 및 표면 탄성파 측정" , Korean J. Cryst. Vol. 6, No. 2, pp. 134-140, 1995

〔6〕 김영진, 권오준, 유상대, 김기완, "고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 ZnO박막의 기판에 따른 효과", 센서학회지, 제 5권, 제 6호, pp. 68-73, 1996

〔7〕 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

〔8〕 S.A. Studeninkin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera , J. Appl. Phys., Vol. 84, No. 4, pp. 2287-2294, 1998

〔9〕 K. Vanheusden, C. H. Seager, W.L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, Appl. Phys. Lett. 68 (3), 15, pp. 403-405,1996

〔10〕 Z. K. Tang, G. K. L. Wong, and P. Yu , Appl. Phys. lett., Vol. 72, No. 25 , pp. 3270-3272, 1998