

PLD 법으로 성장한 undoped ZnO 박막의 광학적 특성과 미세구조 상관관계

이득희^{1,2}, 임재현¹, 김상식², 이상렬^{1,*}

¹한국과학기술연구원, ²고려대학교

Correlation between optical properties and microstructure of undoped ZnO thin films grown by PLD

Deuk-Hee Lee, Jae Hyeon Leem, Yong-Won Song, Sang Yeol Lee

¹Korea Institute of Science and Technology, ²Korea University

Abstract : We described the growth of undoped ZnO thin films and their optical properties changing with a various growth temperature. The undoped ZnO thin films were grown on *c*-Al₂O₃ substrates using pulsed laser deposition (PLD) at room temperature, 200, 400, and 600 °C, respectively. Field emission microscopy (FE-SEM) measurements showed that the grain size of undoped ZnO thin films are increasing as a increase of growth temperature. In addition, we were investigated that the structural and optical properties of undoped ZnO thin films by x-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) studied. Also, we could confirmed that the exciton luminescence was strongly related to charge trap by grain boundary of the samples using micro-PL measurement.

Key Words : ZnO, thin films, pulsed laser deposition, photoluminescence

1. 서 론

ZnO는 II-VI족의 화합물 반도체로 광학, 화학, 그리고 전기 소자 등의 다양한 응용분야의 구조재료로 활용에 대한 연구가 이루어지고 있다[1]. 특히 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 60 meV의 큰 exciton 결합에너지를 갖는 ZnO의 우수한 물리적 특성을 이용한 ZnO 박막 기반의 발광 소자 응용에 대한 연구가 가장 큰 각광을 받고 있다. ZnO 박막의 성장은 molecular-beam epitaxy (MBE), chemical vapor deposition (CVD), sputtering method, pulsed laser deposition (PLD) 등의 다양한 방법으로 이루어지고 있다 [2-3]. 이 중에서 PLD 성장 방법은 타겟의 화학적인 조성비가 그대로 기판에 증착될 뿐 아니라 우수한 막질의 박막 성장이 용이하며 공정이 간단한 장점을 가진다. 이러한 다양한 장점으로 PLD를 이용한 ZnO 박막의 성장 방법은 널리 활용되고 있다.

본 연구에서는 PLD 성장 방법을 이용하여 다양한 성장 온도에서 *c*-plane 사파이어 기판 위에 undoped ZnO 박막을 성장하였다. X-ray diffraction (XRD) 측정과 photoluminescence (PL) 측정을 통해 성장된 undoped ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성을 관찰하였다. 또한, μ -PL 측정을 통해 결정립계가 undoped ZnO 박막의 광학적 특성에 미치는 영향을 확인하였다.

2. 실험

본 연구에서는 PLD 장비를 사용하여 *c*-plane 사파이어 기판 위에 undoped ZnO 박막을 성장하였다. 1 inch 디스크형의 undoped ZnO 타겟을 사용하였으며 기판은 타겟 표면과 수직인 방향으로 4.5 cm 거리에 위치시켰다. 355 nm 파장을 갖는 Nd:YAG laser를 타겟에 조사하였으며 에너지 밀도는 1.5 J/cm²

로 유지하였다. 박막의 성장을 위해 PLD 챔버의 초기압력을 2 x 10⁻⁵ Torr로 유지한 상태에서 산소의 주입이 이루어졌으며 working pressure는 3.5 x 10⁻¹ Torr로 유지하였다. 타겟 화학조성비의 균일한 증착과 균질한 박막의 성장을 위해 박막 성장 시 타겟과 기판 홀더를 함께 회전시켜 주었다. 박막의 성장은 10분 동안 이루어졌으며 동일한 조건에서 성장 온도가 각각 상온, 200도, 400도, 그리고 600도에서 undoped ZnO 박막 성장이 이루어졌다.

FE-SEM 분석을 통해 undoped ZnO 박막의 성장 온도에 따른 표면 형상을 관찰하였으며, 구조적 특성 분석을 위해 XRD 분석이 이루어졌다. 첨가적으로, 결정립계가 undoped ZnO 박막의 광학적 특성에 미치는 영향을 확인을 위해 325nm의 파장을 갖는 He-Cd laser를 여기광원으로 이용하여 상온 PL 및 μ -PL 측정을 하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 각각 상온, 200도, 400도, 그리고 600도의 성장 온도에서 증착한 undoped ZnO 박막의 FE-SEM 이미지이다. FE-SEM 이미지를 통해 대략적으로 측정된 결정립 크기는 성장 온도가 증가함에 따라 대체적으로 커지는 경향을 보이고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 성장 온도가 증가함에 따라 증가된 thermal 에너지에 의한 adatom 응집현상에 기인함을 추측할 수 있다. 그림 2는 성장 온도에 따른 undoped ZnO 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 2 θ 값 34.4 °에서 undoped ZnO (002)에 해당하는 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 성장 온도 200도, 400도, 600도 샘플의 undoped ZnO (002) XRD 피크 강도와 full width at half maximum (FWHM) 비교를 통해 본 연구에서 성장한 undoped ZnO 박막의 경우 성장 온도가 고온일수록 우수한 결정성을 갖는 박막의 성장이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 그림 3은 undoped ZnO 박막의 광학적 특성을 확인하기 위하여

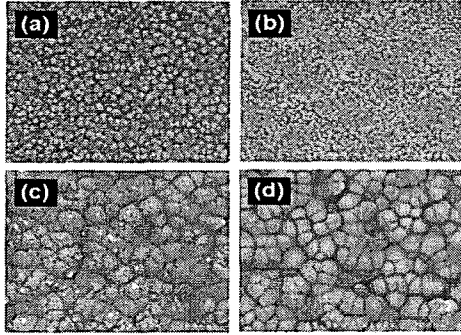


그림 1. 다양한 기판 온도에서 성장한 undoped ZnO 박막의 FE-SEM 이미지 (a) 상온, (b) 200도, (c) 400도, (d) 600도.

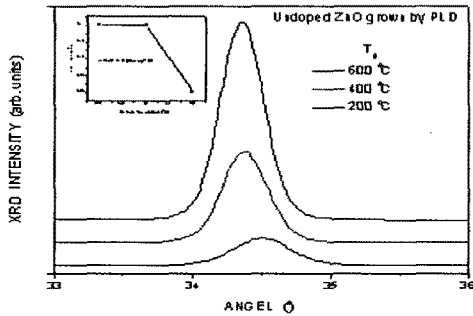


그림 2. 성장 온도에 따른 undoped ZnO 박막의 XRD ZnO (002) peak의 변화와 FWHM.

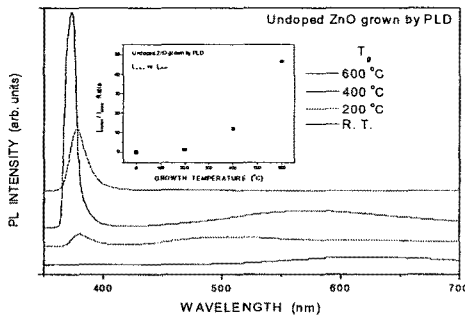


그림 3. 성장 온도에 따른 undoped ZnO 박막의 PL spectrum. (inset) exciton peak과 결함 peak의 비.

상온 PL을 측정된 결과를 나타내었다. 상온 및 200도에서 성장된 undoped ZnO의 박막의 경우 전체적으로 결함 관련 피크들이 exciton 피크에 비해 발광 강도가 크게 나오는 것을 볼 수 있다. 반면 고온에서 성장한 undoped ZnO 박막의 경우에는 비교적 exciton 관련 피크들이 더 크게 나오고 있는 것을 확인할 수 있었다.

결정립계가 undoped ZnO 박막의 광학적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 상온에서 성장한 샘플 (검은선)과 400도에서 성장한 샘플 (빨간선)의 μ -PL 결과를 그림 4에 나타내었다. μ -PL의 측정은 10 μ m의 간격으로 He-Cd 레이저 초점을 이동하여 측정하였다. 그림 4에서 나타낸 것처럼 각각의 샘플에서 결함 관련 피크는 발광 강도의 큰 변화가 없으나, exciton 관련 피크의 경우 발광 강도가 큰 차이가 있음을 확인할 수 있었다. Exciton 관련

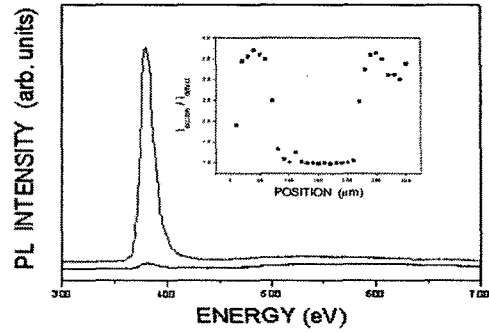


그림 4. 상온 (검은선)과 400도 (빨간선)에서 성장한 undoped ZnO 박막의 μ -PL spectrum. (inset) exciton 피크 발광 강도와 결함 피크 발광 강도의 비.

피크의 발광 강도와 결함 관련 피크의 발광 강도의 비에서 (그림 4의 inset) 약 100 μ m의 간격을 두고 exciton 피크의 발광 강도가 커지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 그림 1에서 보여 준 상온과 400도에서 성장한 샘플의 결정립 크기 차이를 통해 알 수 있듯 μ -PL의 측정 시 상온에서 성장한 샘플에서 보다 많은 결정립계가 He-Cd 레이저 초점 내부에 포함되어 있으며 그에 의한 charge의 구속으로 인해 exciton 발광이 현저히 떨어짐을 유추할 수 있었다. 즉, 결정립 크기가 작을수록 결정립계의 증가에 의한 charge 구속이 증가할 것이며 undoped ZnO 박막의 exciton 발광 특성에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 PLD 성장 방법을 이용하여 undoped ZnO 박막을 각각 상온, 200도, 400도, 그리고 600도에서 성장하였다. 그에 따른 박막의 구조적, 광학적 특성 변화를 확인하였다. Undoped ZnO 박막의 성장 온도에 따른 XRD ZnO (002) 피크의 FWHM 확인 및 상온 PL exciton 발광 피크 확인 결과, 상대적으로 고온에서 성장한 샘플이 우수한 결정성을 갖는 박막의 성장이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 또한, μ -PL 분석을 통하여 결정립 크기가 작을수록 결정립계의 증가에 의한 charge 구속이 증가함으로 인한 undoped ZnO 박막의 exciton 발광 특성에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 한국과학기술연구원의 강정심화 연구사업의 지원을 받아 이루어진 논문입니다.

참고 문헌

- [1] S. Chang, Y. -W. Song, S. Lee, S. Y. Lee, and B. -K. Ju, Appl. Phys. Lett., Vol 92, p. 192104, 2008
- [2] Y. -W. Song, S. Lee, and S. Y. Lee, J. Cryst. Growth, Vol 310, p. 4612, 2008
- [3] U. Ozgur, J. Appl. Phys., Vol 98, p. 041301, 2005