

## Off-axis 펄스레이저 증착법으로 성장된 ZnO 나노구조에 관한 연구

### ZnO Nanostructure Formed by Off-axis Pulsed Laser Deposition

강정석<sup>1</sup>, 강홍성<sup>1</sup>, 김재원<sup>1</sup>, 이상열<sup>1,a</sup>

(Jeong Seok Kang<sup>1</sup>, Hong Seong Kang<sup>1</sup>, Jae Won Kim<sup>1</sup>, and Sang Yeol Lee<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

ZnO nanostructures were formed on a Si substrate by off-axis pulsed laser deposition(PLD) system in which a substrate plane was tilted toward a plume propagation direction. Atomic force microscopy (AFM) showed islands of 20~40 nm width. From the x-ray diffraction (XRD) pattern exhibiting only (002) ZnO peak, the islands observed in AFM image were found to well crystallized. Optical bandgap enlargement from 3.26 eV to 3.35 and 3.47 eV due to the quantum size effect of ZnO nanostructures were observed by Photoluminescence (PL) at room temperature.

**Key Words** : ZnO nanostructure, Pulsed laser deposition, Off-axis PLD, Quantum size effect

#### 1. 서론

ZnO는 육방정계 울자이트(Wurtzite) 결정구조를 가지는 II-IV족 산화물 반도체이다[1]. 우수한 전기적, 광학적 특성 및 압전특성으로 투명전극, 가스센서, 태양전지, 형광물질 및 표면탄성과 필터 등으로의 연구가 꾸준히 진행되고 있다[2-4]. 최근 큰 그래인의 ZnO 박막을 성장할 수 있는 에피택셜한 성장방법이 개발되면서 LED(light emitting diode) 및 LD(laser diode) 제작에 관한 많은 연구가 진행되고 있는데, 특히 ZnO 나노구조에 관한 연구는 양자우물구조에서 크기 감소에 따른 엑시톤 결합에너지의 증가 및 양자점에서 밴드갭 에너지의 증가와 같은 광전소자 제작에 있어서 유용한 특성들이 확인되고 저차원 구조에서 표면적 증가에 따른 발광효율의 증가가 예상되면서 집중적으로 연구되고 있다[5-7].

본 연구에서는 이전의 연구에서 최적화한 펄스레이저 증착법을 이용한 ZnO 박막 증착조건에서

기관면을 플룸의 진행방향과 평행하게 위치한 off-axis 펄스레이저 증착법을 이용하여 ZnO 나노구조를 제작하였다.

#### 2. 실험

그림 1은 off-axis 펄스레이저 증착 시스템을 개략적으로 나타낸 것이다. 챔버를 터보펌프를 이용하여  $10^{-5}$  에서  $10^{-6}$  Torr의 초기 진공상태로 유지한 후 순도 99.99 %의 산소를 유입하여 분위기 압을 350 mTorr로 유지한 상태에서 레이저를 100회 타겟에 조사하였다. 레이저의 파장은 355 nm, 에너지밀도는  $2.5 \text{ J/cm}^2$  이었다. 타겟은 순도 99.999 %의 세라믹 ZnO 타겟을 사용하였고 타겟과 기관 중심간의 거리는 50 mm로 유지하였으며 기관은 (100) Si를 사용하였다.

박막의 구조적 특성은 XRD (X-ray diffraction) 법을 사용하여 측정하였으며 그 파장은  $1.5418 \times 10^{-10}$  m 이었다. 또한 박막의 광학적 특성은 출력 20 mW, 325 nm 파장의 He-Cd 레이저를 여기 원으로 사용하는 PL(photoluminescence) 장비로 측정하였고 표면특성은 AFM(atomic force microscopy)로 확인하였다. 모든 측정은 상온에서 이루어졌다.

1. 연세대학교 전기전자공학과

(서울시 서대문구 신촌동 134)

a. Corresponding Author : sylee@yonsei.ac.kr

접수일자 : 2003. 10. 2

1차 심사 : 2003. 10. 30

심사완료 : 2003. 10. 31

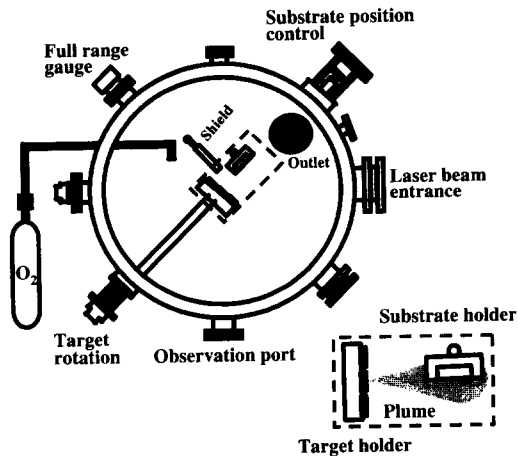


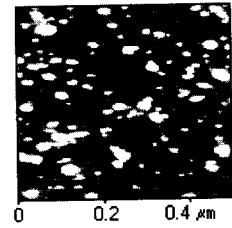
그림 1. Off-axis 펄스레이저 증착법의 개략도.  
 Fig. 1. Schematic diagram of off-axis PLD system.

### 3. 결과 및 고찰

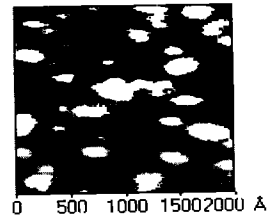
그림 2 (a)와 (b)는 기판의 중앙에서 측정된 ZnO의  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  및  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ 에 해당하는 평면 AFM 영상이며 2 (c)는 2 (a) 상의 일직선을 따라 스캔한 표면 영상이다. 약 20 nm에서 40 nm의 폭을 가지는 등근 형태의 섬(island)들이 임의로 분포되어 있음을 확인하였고 높이는 3 nm를 중심으로 가우시안 분포를 보였다.

그림 3은 ZnO 나노구조의 XRD 패턴으로 Si 피크 외에  $34.5^\circ$  부근의 ZnO (002) 피크만 관찰되어 ZnO가 c-축으로 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다. 위의 AFM과 XRD 결과로부터, Si 기판 상에 ZnO 나노구조 성장 메커니즘은 Si 기판 상에 ZnO가 증착되기 전에 기판으로부터의 열 공급과 산소 분위기 기체에 의해 형성된 무정형의  $\text{SiO}_2$  층과 ZnO와의 큰 격자부정합(non-epitaxial relation)뿐만 아니라 기판을 플룸 방향과 평행하게 위치함으로써 발생하는 기판에 도달하는 레이저에 의해 어블레이션된 물질(laser-ablated species)의 감소를 고려할 때 2차원적 단일층 성장(layer-by-layer growth) 메커니즘보다는  $\text{SiO}_2$  상에 임의로 분포된 개개의 핵으로부터의 섬 성장(island growth)이 진행되는 3차원 성장 메커니즘으로 사료된다. 이러한 Si 기판 상에 ZnO의 3차원 섬 성장 메커니즘

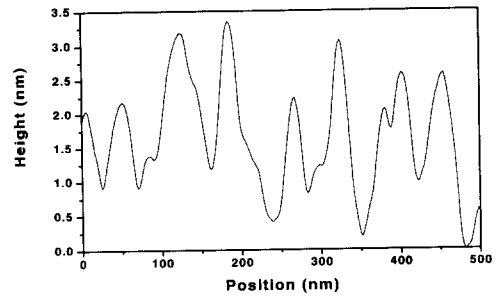
은 이 전의 연구에서 확인된 바 있다[8]. 또한, ZnO 나노구조의 우수한 c-축 배향성은 ZnO의 낮은 표면 자유에너지(surface free energy)에 기인한 것으로 사료된다[9].



(a)



(b)



(c)

그림 2. 기판의 중앙에서 측정된 ZnO 나노구조의 (a)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  표면 영상, (b)  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  표면 영상, (c) 실선을 따라 스캔한 표면 영상.

Fig. 2. AFM images of ZnO nanostructure of (a)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  plane view, (b),  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  plane view, (c) linearly scanned profile of the surface morphology along the solid line measured at the center of substrate.

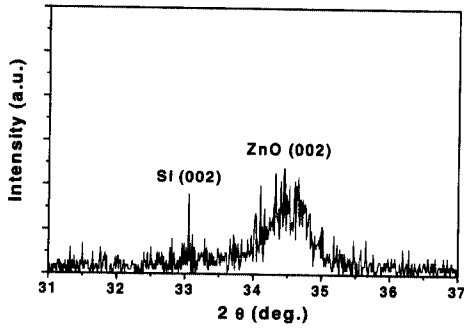


그림 3. ZnO 나노구조의 XRD 패턴.  
Fig. 3. XRD pattern of ZnO nanostructure.

그림 4(a)는 off-axis PLD로 Si 기판 상에 20 분간 증착한 ZnO 박막의 PL 특성으로 3.26 eV에 피크를 둔 엑시톤에 의한 nearband edge emission 이 관찰되었다[10,11]. 그림 4 (b) 및 (c)는 각각 기판의 중심 및 가장자리에서 측정한 ZnO 나노구조의 PL 특성으로 그림 3.26 eV(380 nm)의 UV 피크뿐만 아니라 그림 4 (b)의 경우 3.35 eV까지, 그림 4 (c)의 경우 3.47 eV까지 비슷한 세기를 가지는 여러 개의 피크들이 함께 관찰되었다. 이러한 PL 측정위치 변화에 따른 ZnO 박막의 광학적 밴드갭 변화는 off-axis로 증착시 기판의 중앙 및 가장자리에서 타겟까지의 거리 차이에 따른 ZnO 나노구조의 크기 변화에 기인한 것으로 사료된다. 또한 그림 4 (b) 및 (c)에서 UV 피크가 단파장 쪽으로 전체적으로 이동한 것이 아니라, 나노구조의 크기 비균일성에 의해 피크의 단파장 쪽으로 퍼짐 현상이 발생된 것으로부터 양자크기효과(quantum size effect)에 의한 밴드갭 증가(bandgap enlargement)가 발생한 것으로 사료된다. ZnO 양자점에 의한 밴드갭 증가는 effective mass approximation에 의해 아래의 식으로 표현할 수 있다.

$$E \approx E_{EX,ZnO} + C\left(\frac{1}{l^2} + \frac{2}{w^2}\right)$$

여기서, C는 계산된 구속 매개변수로 2.40의 값을 가지며[7]  $l$ 과  $w$ 는 양자점의 높이와 폭, 그리고  $E_{EX,ZnO}$ 는 자유 엑시톤에 의한 발광에너지이다[12]. 위의 식에 AFM에서 얻은 3 nm 및 30 nm를 각각  $l$  및  $w$ 에 대입하면 계산된  $E$ 는 3.53 eV(3.26 eV + 0.27 eV)로 그림 4에서 측정된 값보다 크다. 이러한 차이는 AFM 측정시 나노구조의 크기, 특히 높이를 과소 평가(underestimation)한 것에 기인한 것으로 사료된다.

다. 이전 연구결과[13,14]에 의하면 그림 4 (b)에서 약 2.8 eV에 중심을 청색발광은 Si 기판, Zn 버퍼층/Si, 글래스 기판 상에 증착한 ZnO 박막에서 관찰되는 것으로 산소공공에 의한 defect 준위에서 valance band로의 전이에 의한 것으로 알려져 있다[14].

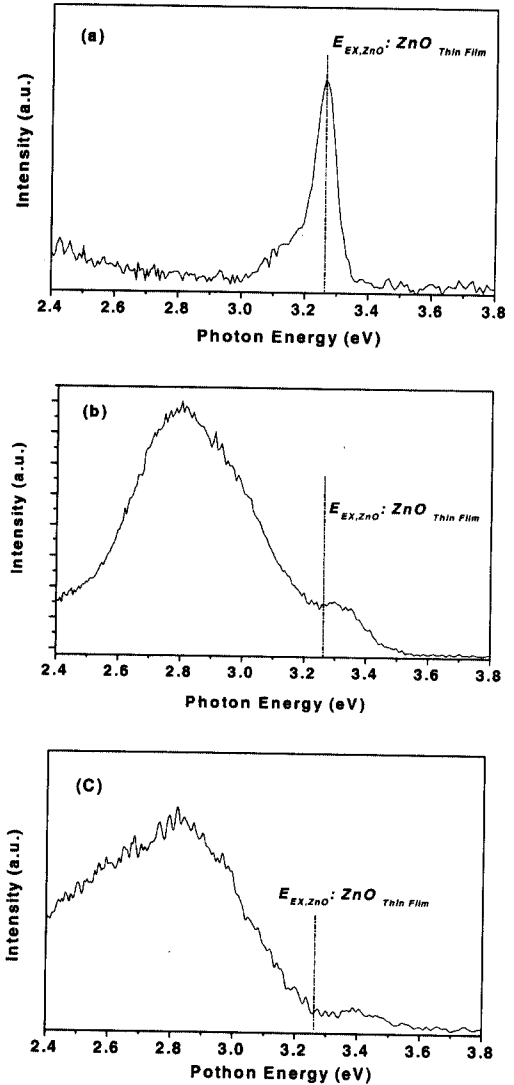


그림 4. (a) ZnO 박막의 PL 특성, (b) 기판의 중앙 및 (c) 가장자리에서 측정된 ZnO 나노구조의 PL 특성.  
Fig. 4. (a) PL spectrum of ZnO thin film, PL spectra of ZnO nanostructure measured (b) at the center of film and (c) at the edge of film.

#### 4. 결론

Off-axis 펄스레이저 증착법을 이용하여 ZnO 나노구조를 제작하였고 AFM 및 XRD 결과로부터 평균 높이 3 nm, 평균 폭 30 nm의 양자점 형태의 나노구조를 확인하였고, 상온 PL 측정을 통해 이로부터 양자크기효과에 의한 밴드갭 확장을 관찰하였다.

#### 참고 문헌

- [1] 배상혁, 윤일구, 서대식, 명재민, 이상렬, "PLD 증착 변수에 따른 II-VI족 화합물 ZnO 반도체 박막의 발광특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권, 3호, p. 246, 2001.
- [2] W. W. Wenas, A. Yamada, and K. Takahashi, "Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition", J. Appl. Phys., Vol. 70, p. 7119, 1991.
- [3] H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, "Current injection emission from a transparent *pn* junction composed of *p*-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/*n*-ZnO", Appl. Phys. Lett., Vol. 77, p. 475, 2000.
- [4] S. A. Studenikin, Michael Cocivera, W. Kellner, and H. Pascher, "Band-edge photoluminescence in polycrystalline ZnO films at 1.7", Journal of luminescence, Vol. 91, p. 223, 2000.
- [5] B. P. Zhang, N. T. Binh, and Segawa, "Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 1635, 2003.
- [6] H. D. Sun, T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtoo, K. Tamura, and H. Koinuma, "Enhancement of exciton binding energies in ZnO/ZnMgO multiquantum wells", J. Appl. Phys., Vol. 91, p. 1993, 2002.
- [7] S. W. Kim, S. Fujita, and S. Fujita, "Self-organized ZnO quantum dots on SiO<sub>2</sub>/Si substrates by metalorganic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 81, p. 5036, 2002.
- [8] S. Muthukumar, C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, and Y. Lu, "Control of morphology and orientation of ZnO thin films grown on SiO<sub>2</sub>/Si substrates", J. Cryst Growth, Vol. 225, p. 197, 2001.
- [9] N. Fujimura, T. Nishhara, S. Goto, J. Xua, and T. Ito, "Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture", J. Cryst. Growth, Vol. 130, p. 269, 1993.
- [10] 강홍성, 강정석, 심은섭, 방성식, 이상렬, "펄스레이저 증착법에 의해 제작된 ZnO-Si-ZnO 다층 박막의 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 16권, 1호, p. 65, 2003.
- [11] 심은섭, 강홍성, 강정석, 김종훈, 이상렬, "ZnO 박막의 두께변화에 따른 광학적 특성변화 연구", 한국전기전자재료학회 2001 하계학술대회논문집, p. 135, 2001.
- [12] S. V. GAPONENKO, "Optical properties of Semiconductor Nanocrystals", Cambridge University Press, p. 30, 1998.
- [13] Z. Fu, B. Lin, G. Liao, and Z. Wu, "The effect of Zn buffer layer on growth and luminescence of ZnO films deposited on Si substrates", J. Cryst. Growth, Vol. 193, p. 316, 1998.
- [14] X. Y. Xue, D. H. Zhang, Q. P. Wang, and J. H. Wang, "The blue photoluminescence emitted from ZnO films deposited on glass substrate by rf magnetron sputtering", Applied Surface Science, Vol. 195, p. 126, 2002.