

논문 17-3-14

# 펄스레이저 증착법에서 기관-플룸 각 변화가 ZnO 박막의 구조 및 광학적 특성에 미치는 영향

## Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown at Various Plume-Substrate Angles by Pulsed Laser Deposition

강정석<sup>1</sup>, 강홍성<sup>1</sup>, 김재원<sup>1</sup>, 이상렬<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 thin films were grown with different plume-substrate angles by pulsed laser deposition (PLD) to control the amount of ablated species arriving on a substrate per laser shot. The angles between plume propagation direction and substrate plane (P-S angle) were 0°, 45° and 90°. The growth time was changed in order to adjust film thickness. From the XRD pattern exhibiting a dominant (002) and a minor (101) XRD peak of ZnO, all films were found to be well oriented along c-axis. From the AFM image, it was found that the grain size of ZnO thin film was increased, as P-S angle decreased. UV intensity investigated by PL (Photoluminescence) increased as P-S angle decreased.

**Key Words** : Plume-substrate angle, ZnO thin film, Pulsed laser deposition, off-axis PLD

### 1. 서론

최근 높은 결정성을 가지는 박막의 제작 및 상온에서 3.37 eV의 큰 밴드갭 에너지, 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지(exciton binding energy), 높은 광학적 투명성 등의 우수한 특성 때문에 ZnO를 단파장 발광소자로 응용하기 위한 연구가 활발히 진행중이다[1-3].

ZnO를 성장하는 다양한 방법중 펄스레이저 증착법은 상대적으로 높은 산소분위기 압에서 증착이 가능할 뿐만 아니라 레이저에 의해 형성된 플룸(plume) 내에 약 100 eV의 높은 에너지를 가지는 입자들 때문에 상대적으로 낮은 증착온도에서 높은 품질의 박막의 증착이 가능하다[4].

기관을 레이저에 의해 형성된 플룸의 진행방향과 평행하게 위치시키는 off-axis PLD에 관한 연구는 1992년 Holzapfel 등에 의해 보고되었으며, YBCO 박막에서 마이크론 크기의 파티클(particle)을 대부분 제거하였을 뿐만 아니라 박막의 화학량론 또한 향상되는 결과를 얻었다[5].

본 연구에서는 위의 연구결과를 ZnO 박막제작에 응용하기 위하여 펄스레이저 증착법에서 레이저 에너지 밀도, 레이저 반복률, 기관-타겟 거리 및 기관-플룸 거리 등의 실험변수의 변화 없이 플룸의 진행방향과 기관면이 이루는 각(P-S 각)를 변화시켜 한 번의 레이저 조사(laser shot)당 기관 또는 박막 상에 도달하는 어블레이션된 물질(ablated species)의 플럭스(flux)를 조절하여 이에 따른 구조적, 광학적 특성변화를 확인하였다.

1. 연세대학교 전기전자공학과  
(서울시 서대문구 신촌동 134)

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

접수일자 : 2003. 10. 2

1차 심사 : 2003. 10. 24

2차 심사 : 2003. 10. 31

심사완료 : 2003. 11. 26

### 2. 실험

펄스레이저 증착법으로 0°, 45° 및 90°의 P-S 각에서 (001) 사파이어 기관 상에 ZnO 박막을 증

착하였다. 챔버를 터보펌프를 이용하여  $10^{-5}$  에서  $10^{-6}$  Torr의 초기 진공상태로 유지한 후 순도 99.99 %의 산소를 유입하여 분위기 압을 350 mTorr로 유지하였다. 레이저의 파장, 에너지 밀도 및 반복률은 각각 355 nm,  $2.5 \text{ J/cm}^2$  및 5 Hz 였다. 타겟은 순도 99.999 %의 세라믹 ZnO 타겟을 사용하였고 타겟과 기판 중심간의 거리는 50 mm 로 유지하였다. 증착시간은 박막의 두께를 동일하게 하기위해 적절히 조절하였다.

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

### 3. 결과 및 고찰

P-S 각 변화에 따른 ZnO 박막의 두께 및 한 번의 레이저 조사당 성장률을 표 1에 나타내었다. 표 1의 성장률은 이전의 연구에서 얻은 단면 SEM 사진으로부터 얻은 값이며, 박막의 두께는 위의 성장률과 증착시간으로부터 산출하였다. 표 1에서 한 번의 레이저 조사당 증착률이 90°의 P-S 각에서는 2.43 Å에서 0°의 P-S 각에서는 1.02 Å로 P-S 각이 감소함에 따라 감소하였는데 이로부터 펄스레이저 증착법에서 기판의 방향을 플룸의 진행방향으로 변화함에 따라 한 번의 레이저 조사당 기판에 도달하는 어블레이션된 물질의 양이 감소함을 확인하였다.

표 1. P-S 각 변화에 따른 ZnO 박막의 증착률.  
Table. 1. Growth rate of ZnO thin films deposited at various P-S angles.

P-S 각 (°)	박막두께 (Å)	증착시간 (sec)	한 번의 레이저 조사당 증착률 (Å/shot)
0		1,430	1.02
45	7,290	992	1.47
90		600	2.43

그림 1은 0°의 P-S 각에서 증착된 ZnO 박막의 XRD 패턴으로 모든 박막에서 그림 1과 같이 우세한 ZnO의 (002) 피크(peak)와 매우 약한 (101) 피

크가 관찰됨에 따라 모든 박막이 c-축으로 잘 성장되었음을 확인하였으며 (002) peak의 FWHM (full width at half maximum)은 0°에서 0.193, 45°에서 0.193, 90°에서 0.195 이었다.

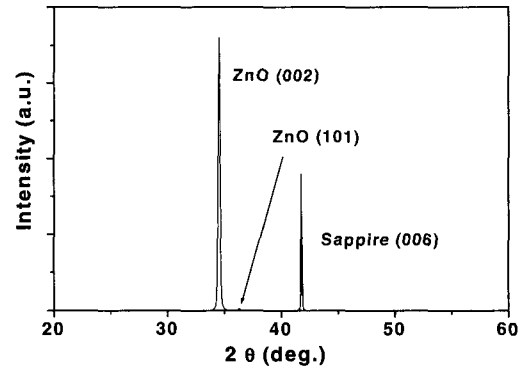


그림 1. 0°의 P-S 각에서 증착된 ZnO 박막의 XRD 패턴.  
Fig. 1. XRD pattern of ZnO films deposited at the P-S angles of 0°.

그림 2는 다양한 P-S 각에서 증착된 ZnO 박막의 (002) XRD 피크로 모든 패턴들이 피크를 중심으로 비대칭이며 높은 각 쪽이 더 넓은 면을 가지고 있음을 확인할 수 있는데 이는 c-축을 따라 상대적으로 작은 inter-plane spacing이 많이 존재하기 때문이며 이 결과는 ZnO 박막이 tensile strain 하에 있음을 나타낸다[6].

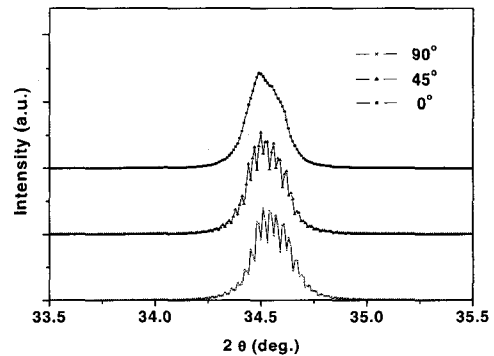


그림 2. 다양한 P-S 각에서 증착된 ZnO 박막의 (002) XRD 피크.  
Fig. 2. (002) XRD peaks of ZnO films deposited at different P-S angles.

이는 ZnO 박막이 사파이어 기판과의 18 %의 격자 부정합 때문에 compressive strain을 받으며 성장한다는 연구결과[7]와는 다른 것이며 Kawasaki와 Ohtomo 등에 의해 제안한 11 개의 ZnO 격자와 13 개의 사파이어 격자가 매칭되는 tensile strain 모델[8]에 의해 설명될 수 있다.

그림 3은 다양한 P-S 각에서 증착된 ZnO 박막의  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 에 해당하는 평면 AFM 영상으로 P-S 각이 감소함에 따라 그레인 크기가 증가함을 확인하였다.

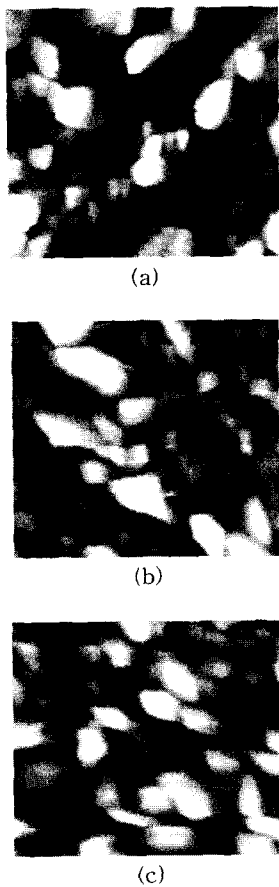


그림 3. (a) 90°, (b) 45°, and (c) 0°의 P-S 각에서 증착된 ZnO 박막의 평면 AFM 영상.  
 Fig. 3. AFM image of ZnO thin films deposited at P-S angles of (a) 90°, (b) 45°, and (c) 0°.

그림 4는 다양한 P-S 각에서 증착된 ZnO 박막의 PL 특성으로 이전에 연구에서 자유 엑시톤에

의한 발광으로 보고 되었던 380 nm 부근의 UV 피크가 관찰되었으며[9], 가시광 세기는 거의 변화가 없는 반면 UV 세기가 P-S 각 감소에 따라 크게 증가됨을 확인하였다. ZnO 박막에서 UV 발광은 엑시톤에 의한 발광으로 우수한 화학량론의 박막에서는 강한 UV 발광 특성을 나타내며, 가시광 영역의 발광은 산소공공 또는 아연 침입과 같은 결함과 관련된 것으로 정확한 원인에 대한 연구가 진행 중이다. UV 피크의 세기는 박막의 화학량론에 크게 의존한다는 기존의 연구결과[10-12]로부터 P-S 각의 변화가 박막의 화학량론에 크게 영향을 주는 것으로 사료된다.

AFM 및 PL 결과로부터 한 번의 레이저 조사당 박막 또는 기판의 표면에 도달하는 레이저에 의해 생성된 물질(laser-ablated species) 양의 감소가 기판 또는 박막 상에 어블레이션된 물질의 과도한 축적(supersaturation)을 감소시킴으로써 ZnO 박막의 그레인 크기를 증가시키고 박막의 화학량론을 향상시킴을 확인하였다.

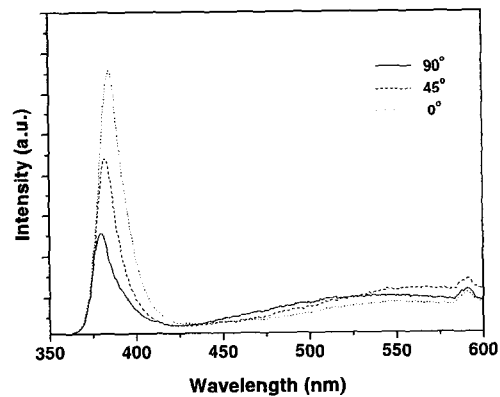


그림 4. 다양한 P-S 각에서 증착된 ZnO 박막의 PL 특성.  
 Fig. 4. PL spectra of ZnO thin films deposited at different P-S angles.

#### 4. 결 론

펄스레이저 증착법에서 기판의 평면과 필름의 진행방향이 이루는 각을 낮은 쪽으로 변화함으로써 ZnO 박막의 구조 및 광학적 특성 향상을 확인하였다.

### 참고 문헌

- [1] T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura, and H. Muto, "Improvement in the crystallinity of ZnO thin films by introduction of a buffer layer", *Thin Solid Films*, Vol. 411, p. 60, 2003.
- [2] 심은섭, 강홍성, 강정석, 김중훈, 이상렬, "ZnO 박막의 두께변화에 따른 광학적 특성변화 연구", 전기전자재료학회 2001 하계학술대회논문집, p. 135, 2001.
- [3] 강홍성, 강정석, 심은섭, 방성식, 이상렬, "펄스레이저 증착법에 의해 제작된 ZnO-Si-ZnO 다층 박막의 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 16권, 1호, p. 65, 2003.
- [4] W. S. Hu, Z. G. Kiu, J. Sun, S. N. Zhu, Q. Q. Xu, D. Feng, and Z. M. Ji, "Optical properties of pulsed laser deposited ZnO thin films", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 58, p. 853, 1997.
- [5] Douglas B. Chrisey, and Graham K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", John Willey & Sons, INC., p. 318, 1994.
- [6] Y. Chen, D. Bagnall, and T. Yao, "ZnO as a novel photonic material for the UV region", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 75, p. 190, 2000.
- [7] J. M. Myoung, W. H. Yoon, D. H. Lee, I. Yun, S. H. Bae, and S. Y. Lee, "Effects of thickness variation on properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, p. 28, 2002.
- [8] M. Kawasaki, A. Ohtomo, I. Ohkubo, H. Koinuma, Z. K. Tang, P. Yu, G. K. L. Wong, B. P. Ahang, Y. Segawa, "Excitonic ultraviolet laser emission at room temperature from naturally made cavity in ZnO nanocrystal thin films", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 56, p. 239, 1998.
- [9] 배상혁, 윤일구, 서대식, 명재민, 이상렬, "PLD 증착 변수에 따른 II-VI족 화합물 ZnO 반도체 박막의 발광특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권, 3호, p. 246, 2001.
- [10] 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. Cryst. Growth*, Vol. 216, p. 330, 2000.
- [11] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, p. 403, 1996.
- [12] S. Choojun, R. D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. P. Sharma, T. Venkatesan, A. Iliadis, and D. C. Look, "Oxygen pressure-tuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, p. 3947, 1999.