

수소 플라즈마 처리를 거친 ZnO 박막에 대한 PL 연구

조재원^{1,a}, 이석주²

¹ 광운대학교 전자물리학과

² 한국외국어대학교 전자물리학과

PL Study on ZnO Thin Films After H-plasma Treatment

Jaewon Cho^{1,a} and Seuk Joo Rhee²

¹ Department of Electrophysics, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

² Department of Physics, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin 449-791, Korea

(Received October 22, 2014; Revised November 27, 2014; Accepted December 2, 2014)

Abstract: The physical effects of H-plasma treatment on ZnO thin film have been studied using photoluminescence(PL) spectroscopy. Four characteristic peaks have been identified: (i) D⁰X peak (neutral donor-bound exciton), showing relatively small integrated intensity after H-plasma treatment, indicates that H-plasma passivates the neutral donors in ZnO at low temperatures. The rapid decrease in the integrated intensity of the peak as the temperature goes up is considered to be due to the ionization of neutral donors. (ii) H-related complex-bound exciton peak appears at the low temperatures (10 K~80 K) after H-plasma treatment, showing the same thermal evolution as D⁰X peak. (iii) FX (free exciton) peak starts to show up at 60 K and grows more and more as the temperature goes up, which is considered to be related to the increase in free electron concentration in the film. (iv) violet band is intensified after H-plasma, which means more defects and impurities are generated by H-plasma process.

Keywords: ZnO, Hydrogen, Plasma treatment, PL

1. 서론

현재 발광 소자로 널리 사용되어지고 있는 GaN를 대체 할 수 있는 물질 중의 하나로 ZnO는 많은 관심을 받아오고 있다. ZnO는 상온에서 3.37 eV의 direct bandgap 에너지를 가진 투명한 반도체 물질로서 투명한 전자 소자를 위한 물질뿐만 아니라 파란색에서

자외선 영역에 이르는 발광 소자의 가능성을 극대화하고 있다. ZnO는 또한 높은 엑시톤 결합 에너지 (~60 meV로서 GaN의 경우 ~26 meV)를 가지고 있기에 상온에서도 엑시톤 관련 발광이 가능하다는 장점도 가지고 있다. 이러한 ZnO의 광학적 특성을 이용하여 발광 다이오드 (light emitting diode, LED)나 레이저 다이오드 (laser diode, LD) 소자의 개발은 현재 한창 발전하고 있는 IT 산업이나 광산업과의 연계성으로 인해 날로 그 중요성을 더하고 있다. ZnO를 광소자나 전자 소자로 개발하기 위해서는 ZnO의 물리적 성질을 보다 깊이 이해하는 노력뿐만 아니라 다양한 물리 화학적 공정기술 또한 필요하리라 생각한다. PL (photoluminescence) 연구는 결정의 질이나

a. Corresponding author: jcho@kw.ac.kr

Copyright ©2015 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

물질 내 존재하는 불순물 등의 확인에 좋은 방법이다. 특히 낮은 온도에서의 PL 스펙트럼 분석은 열 효과를 극소화시킴으로써 시료의 물리적 특성에 대한 보다 깊은 이해를 가능하게 한다.

본 연구에서는 사파이어 기판 위에 성장된 ZnO 박막을 사용하였다. 시료의 온도 (10 K~290 K)를 변화시키면서 PL 분석을 하였으며 이를 통해 ZnO 박막의 광학적 성질을 조사하였다.

2. 실험 방법

이 실험에 사용한 시료는 c-평면 사파이어 위에 성장된 ~350 nm 두께의 ZnO 박막으로 650°C에서 rf-magnetron sputtering 방법을 이용하여 Ar + O₂ 환경 속에서 성장되어졌다. 플라즈마 처리는 수소 기체와 함께 RF 플라즈마 발생장치를 사용하였으며 시료의 표면 온도를 300°C로 유지한 상태에서 60분 간 40 W의 power로 이루어 졌다. 제작된 시료의 광학적 특성을 살펴보기 위해 PL spectroscopy를 이용하였고, 이때 사용한 레이저는 CW He-Cd 레이저($\lambda = 325$ nm)이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 수소 plasma 처리를 거친 ZnO 박막에 대한 PL spectrum을 다양한 온도에서 보여주고 있다. 그림에서 표시한 바와 같이 4개의 특징적인 peak (peak I, II, III, IV)을 확인할 수 있는데, 각 peak의 물리적 기원을 수소 plasma 효과와의 관계 속에서 살펴보고자 한다. 먼저 가장 높은 에너지 (3.358 eV at 10 K)에 나타나는 peak I은 그 위치와 형태, 그리고 온도에 따른 변화를 볼 때 neutral donor-bound exciton(D⁰X)에 기인한다고 여겨지는데 이것은 이미 다른 연구에서도 잘 확인되어진 사실이다 [1-3]. 여기서 peak I과 관련하여 먼저 주목하고 싶은 것은 온도에 따른 integrated intensity (PL peak intensity x FWHM) 변화인데 그림에서 확인되듯이 시료의 온도가 10 K에서 50 K로 상승함에 따라 그 integrated intensity가 급격히 감소한다. 이와 같은 D⁰X peak의 온도에 따른 변화는 온도가 상승함에 따라 속박된 exciton의 열적 분리의 결과로 생각되어진다 [2].

그림 1에 삽입된 그림에서 보면 D⁰X peak은 산소

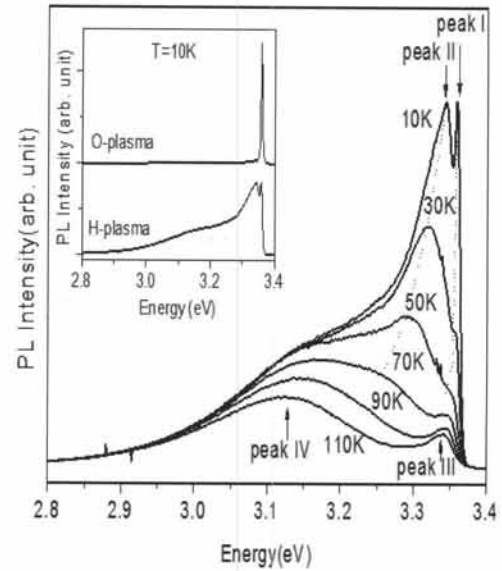


Fig. 1. PL spectra of H-plasma treated ZnO at T=10 K~110 K. Peak I, II, III, and IV are indicated in the figure, with guided lines for peak I and II. (Inset: PL spectra of H-plasma and O-plasma treated ZnO at T=10 K).

plasma 처리 후의 spectrum에서도 뚜렷이 관찰되는데 수소 plasma의 경우와 비교해볼 때 나타나는 큰 차이는 peak의 integrated intensity이다. 산소 plasma 처리와 관련한 ZnO의 PL 연구 결과 [4]와 비교해보면 산소 plasma 처리 후 D⁰X peak의 integrated intensity가 수소의 결과에 비해 10 K에서 약 3배나 크다는 것을 알 수 있다. 수소 plasma 처리 후 나타나는 D⁰X peak의 integrated intensity 감소는 수소 plasma 처리와 깊은 관계가 있다는 것을 의미하는데, 이것은 수소 plasma 속의 수소원자에 의한 neutral donor passivation 효과라고 생각되어 진다 [5]. 수소 원자에 의한 passivation은 여러 분야의 다른 연구에서도 이미 잘 알려진 사실이다.

Peak I보다 낮은 에너지 (3.343 eV at 10 K)에서 나타나면서 peak I에 비해 넓은 선폼를 가지고 있는 peak II는 그림 1 속에 삽입된 그림에서 보인 바와 같이 산소 plasma 처리 후에는 나타나지 않는다 [4]. 이것은 peak II가 수소 plasma와 깊은 연관이 있음을 의미하고 있으며, 수소 plasma가 ZnO 박막 내에 많은 H-related complex를 야기할 수 있다는 사실과 결부해서 볼 때 peak II의 물리적 기원이 ZnO 박막 내의 H-related complex라는 것을 시사한다. 또한, 시료

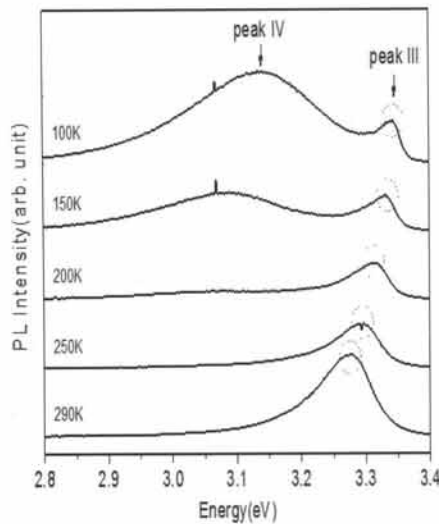


Fig. 2. PL spectra of H-plasma treated ZnO at T=100 K ~290 K. Integrated intensity of peak III (dotted circles) increases while that of peak IV diminishes with increasing temperature in this temperature range.

의 온도가 상승함에 따라 peak II의 integrated intensity는 현저히 감소하기 시작하는데 90 K 이후에는 더 이상 확인되어지지 않는다. 이와 같은 온도에서 다른 integrated intensity 감소는 앞서 언급한 peak I의 경향과 매우 흡사한 면을 보여주고 있는데 이것은 결론적으로 peak II가 H-related complex-bound exciton으로부터 기인한다는 것을 의미한다. 그러나 수소와 관련한 ZnO 내의 complex의 실체에 대해서는 보다 깊은 연구가 필요하다고 생각한다.

시료의 온도가 상승함에 따라 D^0X peak(peak I)은 그 integrated intensity가 급격히 감소하는 반면 시료의 온도가 60 K 이상에서는 새로운 형태의 peak(peak III)이 뚜렷이 나타나기 시작한다. 이 peak이 온도에 따라 변화하는 모습은 그림 2에 잘 나타나 있는데 여기서 주목하고 싶은 것은 온도에 따른 integrated intensity 변화이다.

앞서 언급한 바와 같이 peak I은 온도의 상승과 함께 그 integrated intensity가 감소하지만 peak III는 반대의 양상을 보여주고 있는데 이 같은 온도에 따른 integrated intensity 변화는 그림 3에 잘 나타나 있다. Peak I과는 달리 peak III는 상대적으로 높은 온도에서 잘 발달하고 있는데 이 같은 사실과 peak의 위치 등을 고려할 때 peak III는 FX (free exciton)으

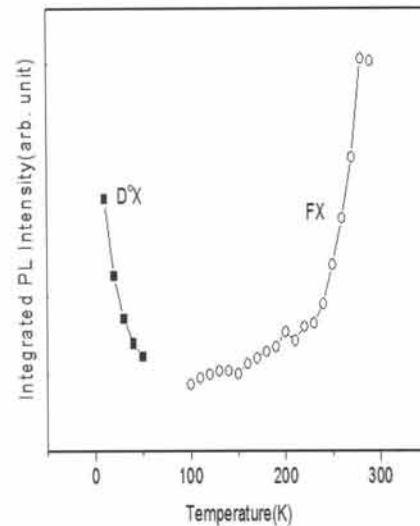


Fig. 3. Temperature dependence of the integrated intensities of D^0X (neutral donor-bound exciton) and FX (free exciton) peaks.

로부터 기인한다고 여겨진다 [26]. 그러나 온도가 올라감에 따라 FX의 integrated intensity가 증가하는 것은 수소 plasma의 독특한 효과로 보이는데 이것은 수소 plasma 처리 후 자유전자 농도가 증가한다는 사실과 깊은 관련이 있어 보인다 [7]. ZnO 내의 수소 불순물이 shallow donor가 된다는 보고를 고려하면 [8], 수소 plasma 내의 수소원자는 ZnO 박막 속으로 들어와 donor로서의 역할을 할 수 있고, 그 결과 자유전자의 농도를 증가시킬 수 있다. 이렇게 증가된 자유전자의 농도는 electron-hole pair 즉, FX의 생성 효율을 높일 수 있기 때문에 시료의 온도가 상승함에 따라 FX의 integrated intensity가 증가하는 결과를 보인다고 생각한다. 마지막으로 선풍이 넓은 peak IV는 violet band라 불리는데 [9], 그 위치가 10 K에서는 ~3.17 eV이나 시료의 온도가 올라감에 따라 peak energy는 낮은 쪽으로 이동하여 150 K에서는 ~3.10 eV에 있다. 이 band의 물리적 기원은 conduction band tail states로부터 valence band tail states로의 천이로 알려져 있다 [10]. Band tailing은 inhomogeneously 분포된 불순물에 기인하는 것으로 수소 plasma 처리는 박막 내의 defect나 불순물 등의 형성을 촉진시킬 것이며 이것은 결과적으로 violet band의 intensity를 증가시킬 것이다.

그림 2에서 나타나는 바와 같이 peak IV는 220 K까지 확인되나 그이상의 온도에서는 사라진다.

4. 결론

본 실험에서는 ZnO 박막에 대한 수소 플라즈마 처리가 ZnO의 물리적 성질을 어떻게 변화시키는가에 대하여 PL 분석을 이용하여 조사하였다. 플라즈마 처리는 시료를 일정 온도 (300°C)로 유지한 상태에서 수소 기체를 이용하여 RF 방식으로 이루어졌다.

수소 플라즈마 처리 후 특징적인 peak 4개를 확인하였다. D⁰X peak은 산소 플라즈마 처리 후 PL spectrum 상에서도 확인되지만 수소 플라즈마 처리 후 그 peak의 integrated intensity가 산소의 경우와 비교해 약 1/3로 감소했다는 것이다. 이것은 수소 플라즈마로 인한 neutral donor의 passivation 효과로 이해되어진다. 그리고 수소 플라즈마 처리 후 PL spectrum에서만 확인되어지는 peak II는 수소 플라즈마로 인한 ZnO 박막 내의 H-related complex에 속박된 exciton에 기인한다고 생각한다. 이 peak 또한 D⁰X peak과 마찬가지로 온도가 상승함에 따라 급격히 그 integrated intensity가 감소하는데 이것은 neutral donor의 이온화와 관계있다고 생각한다. 시료의 온도가 증가함에 따라 bound exciton의 intensity는 감소하나 반대로 free exciton의 형성은 증가하는데 우리는 본 실험에서 free exciton이 온도에 따라 변화하는 모습을 확인할 수 있었다.

주목할 것은 이 FX peak이 온도가 올라감에 따라 그 peak의 integrated intensity 또한 증가한다는 것인데 이것은 수소 플라즈마의 영향으로 ZnO 박막 속으로 유입된 수소원자가 donor 역할을 함으로서 늘어난 자유전자 농도와 깊은 연관이 있다고 여겨진다.

마지막으로 수소 플라즈마로 인해 야기된 ZnO 박막 내의 defect나 impurity 등의 영향으로 나타나는 violet band도 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 광운대학교 교내 연구비 지원에 의해 연구되었습니다.

REFERENCES

- [1] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005).
- [2] S. J. Xu, W. Liu, and M. F. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3376 (2000).
- [3] H. Alves, D. Pfisterer, A. Zeuner, T. Riemann, J. Christen, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer, *Opt. Mat.*, **23**, 33 (2003).
- [4] J. Cho, J. Choi, S. G. Yu, and S. J. Rhee, *J. Opt. Soc. of Korea*, **17**, 543 (2013).
- [5] D. W. Hamby, D. A. Lucca, J. K. Lee, M. Nastasi, H. S. Kang, and S. Y. Lee, *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. B*, **249**, 196 (2006).
- [6] D. W. Hamby, D. A. Lucca, M. J. Klopstein, and G. Cantwell, *J. Appl. Phys.*, **93**, 3214 (2003).
- [7] Y. M. Strzhemechny, H. L. Mosbacher, D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, N. Y. Garces, N. C. Giles, L. E. Halliburton, S. Niki, and L. J. Brillson, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2545 (2004).
- [8] M. D. McCluskey, S. J. Jokela, K. K. Zhuravlev, P. J. Simpson, and K. G. Lynn, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3807 (2002).
- [9] Y. M. Strzhemechny, J. Nemergut, P. E. Smith, J. Bae, D. C. Look, and L. J. Brillson, *J. Appl. Phys.*, **94**, 4256 (2003).
- [10] Q. P. Wang, D. H. Zhang, Z. Y. Xue, and X. T. Hao, *Appl. Surf. Sci.*, **201**, 123 (2002).