

산소 플라즈마 처리 후 ZnO 박막에 대한 PL 연구

조재원^{1,a}, 이석주²

¹ 광운대학교 전자물리학과

² 한외국어대학교 전자물리학과

PL Study on the Oxygen-Plasma-Treated ZnO Thin Film

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 24, 2011; Revised November 5, 2011; Accepted November 24, 2011)

Abstract: The optical properties of ZnO thin film, being treated by O-plasma, have been studied using Photoluminescence(PL) spectroscopy with the change of temperature from 10 K to 290 K. Two characteristic peaks were identified at 10 K : 3.357 eV(D⁰X) and 3.324 eV(TES). The peak of D⁰X is believed to be due to neutral donor bound excitons where the donor is in the ground state. However, the TES(Two Electron Satellite) peak indicates the excited state of the donor(excitation energy was ~30 meV). The donor binding energy was estimated to be 44 meV, which indicates the possible presence of the neutral donor bound excitons at RT. The thermal effect including thermal broadening was identified from temperature evolution of the spectrum. Both the peak intensity and the peak energy have decreased as the temperature increases. As the temperature approaches to RT, the two peak merges into one broad peak, which is considered a combination of multiple peaks having different physical origins.

Keywords: ZnO, Thin Film, O-plasma treatment, PL

1. 서론

ZnO는 GaN와 유사한 광학적 특성을 가진 반도체로서 direct band 구조를 가지고 있으며 band gap 에너지는 상온에서 3.37 eV에 이르기 때문에 자외선 및 파란색 영역에서의 광전자 소자로서의 넓은 가능성을 가지고 있다 [1-4]. 또한 ~60 meV에 이르는 높은 엑시톤 속박 에너지 (exciton binding energy) (GaN의 경우 ~26 meV)로 인해 상온에서도 엑시톤 관련 발

광이 가능하다는 장점을 가지고 있다 [2,3,5,6]. 특히 자외선에서 파란색 영역에 이르는 발광 다이오드(light emitting diode, LED)나 레이저 다이오드(laser diode, LD) 소자로의 개발은 현재 한창 발전하고 있는 IT 산업이나 광산업과의 연계성으로 인해 날로 그 중요성을 더하고 있다. 최근의 많은 연구 결과로 인해 ZnO를 소자로 이용하려는 기술은 빠르게 발전하고 있으나 ZnO의 광학적 특성과 관련한 근본적인 쟁점은 아직 논쟁 중에 있다. 그러나 ZnO를 기반으로 하는 광소자나 전자 소자를 개발하기 위해서는 ZnO의 물리적 성질을 보다 깊이 이해하는 것이 필요할 뿐만 아니라 다양한 물리 화학적 처리와 관련한

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

기술 또한 필요하리라 생각한다.

본 연구에서는 사파이어 기판 위에 성장된 ZnO 박막을 사용하였으며, 산소 플라즈마 처리를 거친 후 광학적 특성을 PL (photoluminescence) 연구를 통하여 조사하였다. 시료의 온도를 변화시키면서(10K-290K) PL 측정을 하였으며 spectrum에 나타나는 변화를 통해 산소 플라즈마 처리와 관련한 ZnO 박막의 광학적 성질을 조사하였다.

2. 실험 방법

이 실험에 사용한 시료는 c-평면 사파이어 위에 성장된 ~350 nm 두께의 ZnO 박막이다. 이 시료는 650°C에서 rf-magnetron sputtering 방법을 이용하여 Ar + O₂ 환경 속에서 성장되어졌다. 보다 좋은 결정 구조를 위해 박막 성장 후 800°C에서 열적처리를 하였는데 이 같은 열적 처리는 원자 이동도를 증가시키므로 결과적으로 보다 좋은 결정의 박막을 얻을 수 있었다.

시료인 ZnO 박막은 화학적 세척을 거친 후 RF 플라즈마 발생장치를 이용하여 플라즈마 처리를 하였다. 플라즈마를 위한 사용 기체로는 산소를 사용하였으며, 플라즈마 처리는 표면 온도 300°C에서 이루어졌다. 제반 플라즈마 처리 조건은 표 1에서 확인할 수 있다.

Table 1. Experimental conditions for the plasma treatment.

Base Pressure	$<5.0 \times 10^{-6}$ torr
Process Pressure	$<2.0 \times 10^{-2}$ torr
Reactive Gases	Oxygen (99.995%)
RF Power	40 W
Substrate Temperature	300°C
Process Time	60 min
Sample	ZnO Thin Film on Sapphire

ZnO 박막에 대한 PL 측정은 시료를 closed cycled cryostat에 놓아둔 채 10 K에서 300 K까지 온도를 변화시키면서 이루어졌으며 excitation source로는 CW He-Cd 레이저 ($\lambda = 325$ nm)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 산소 플라즈마 처리 후 ZnO 박막에 대한 PL 스펙트럼이 온도에 따라 변화하는 모습을 대표적인 몇몇 온도에서의 스펙트럼을 가지고 보여주고 있는데 이를 살펴보면 낮은 온도에서 나타난 2개의 뚜렷한 peak이 상온에 가까워질수록 하나의 넓은 peak으로 변화함을 확인할 수 있다. 두 peak이 확연히 구별되어지는 10 K 스펙트럼을 이용해 이들 peak의 물리적 기원에 대해 알아보자. 먼저 상대적으로 높은 에너지를 가진 3.357 eV peak(D⁰X)을 살펴보자. 이 peak은 좁고 큰 특징을 보여주는데 우리는 이 peak이 neutral donor에 속박된 엑시톤의 붕괴와 관련이 있는 것으로 생각한다. 이것은 다음의 두 가지 이유를 근거로 추론할 수 있다. 먼저 속박된 엑시톤으로 보는 이유는 저온에서의 발광 재결합 특성과 관련이 있다. 일반적으로 저온에서의 광자 방출은 속박 엑시톤에 의해 주도되어지는데 이때 나오는 광자 에너지는 ZnO의 경우 3.348 eV에서 3.374 eV 사이에 있는 것으로 알려져 있다 [7,8]. 우리가 확인한 3.357 eV peak은 위의 에너지 범주에 속하고 있어 이 peak이 속박 엑시톤의 붕괴와 관련되어 있음을 알 수 있다. 그리고 엑시톤이 neutral donor와 연관되어 있다고 보는 이유는 ZnO의 경우 의도하지 않은 불순물로 인한 donor나 또는 donor 역할을 하는 결정 속 결점 등이 박막 속에 존재하는 경우가 일반적으로 자주 일어나기 때문이다. 앞서 언급한 이러한 이유는 3.357 eV peak이 neutral donor에 속박된 엑시톤의 발광 재결합의 결과라는 것을 의미하고 있다. 그러나 neutral donor 속박 엑시톤의 붕괴와 관련된 광자 에너지는 ZnO 박막의 성장 방법뿐만 아니라 박막의 질 그리고 성장 후 박막의 물리 화학적 처리 등에 깊은 영향을 받을 것이므로 그 peak의 에너지는 시료에 따라 변할 수 있다. 또한 속박 엑시톤을 유발시키는 donor나 acceptor 원자의 화학적 기원이나 속박 에너지의 크기 등은 아직 명확히 알려져 있지 않다.

다음으로 낮은 에너지의 3.324 eV peak TES (two electron satellite)의 기원을 살펴보자. neutral donor 속박 엑시톤은 neutral donor의 unpaired valence electron에서 비롯되는데 이 unpaired electron은 또 다른 전자와 쌍을 이룰 수 있다. 이렇게 형성된 paired electron이 근처의 hole과 coulomb interaction을 통해 결합하게 되면 이것이 neutral donor 속박 엑시톤이다. neutral donor 속박 엑시톤의 전자와 hole이 발광 재결합을 할 때 나오는 에너지는 많은 경우 그 전부가 photon 에너지로 전환되어 진다.

그러나 상대적으로 적은 확률이지만 그 에너지의 일부가 donor를 여기 시키는 데 사용되어질 수도 있다. 전자의

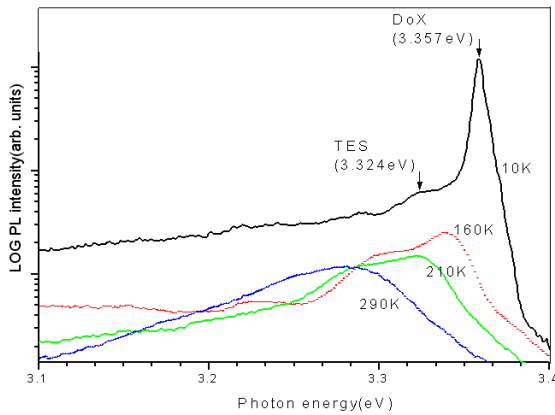


Fig. 1. PL spectra of ZnO film according to the temperature after O-plasma treatment.

경우는 donor가 기저상태 (1s)에 있지만 (이 경우 D⁰X라 칭함), 후자의 경우는 donor를 여기 상태 (2s/2p)에 머물게 할 것이다. 이 때 D⁰X line과 TES line 사이에는 donor의 여기 에너지 (1s와 2s/2p 에너지 차이) 만큼의 차이가 나는데 ZnO의 경우 donor의 종류에 따라 그 에너지 차이는 다르지만 대체로 30 meV 전후 인 것으로 보고되어지고 있다 [7,8]. 본 연구의 경우에도 그림 1에서 보인 바와 같이 donor 여기 에너지는 약 33 meV로 확인되어지고 있다. 이런 사실은 3.324 eV peak이 TES와 관련이 있음을 의미하고 있다.

그림 1은 앞서 살펴본 10 K에서의 spectrum과 함께 290 K에서의 스펙트럼도 보여주고 있는데 290K에서의 스펙트럼은 10 K의 그것과는 달리 하나의 peak만 확인할 수 있다. 그러나 시료의 온도에 따른 PL 스펙트럼의 변화 추이를 살펴보면 290 K에서 나타나는 peak이 D⁰X로 부터 기인함을 알 수 있다. 이것은 상온에서도 neutral donor가 존재함을 의미하는데 이는 donor의 속박 에너지 (E_D)를 가지고 설명할 수 있다. 유효질량 근사를 이용하면 실험 결과로부터 얻은 neutral donor의 여기 에너지에서 E_D 를 결정할 수 있다 [9]. (donor가 기저 상태 (1s)에서 첫 번째 여기상태 (2s/2p)로 천이할 때 필요한 여기 에너지는 donor 속박 에너지의 3/4에 해당한다.) 우리 시료의 경우 donor의 여기 에너지는 33 meV이므로 이것으로부터 E_D 가 약 44 meV임을 알 수 있다. 이 에너지는 상온의 열에너지(26 meV)에 비해 비교적 큰 값이기 때문에 상온에서도 neutral donor가 존재할 수 있음을 의미한다.

그림 2는 온도에 따른 D⁰X peak의 위치 변화와 intensity 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 시료의 온도가 상승함에 따라 D⁰X peak의 intensity가 급

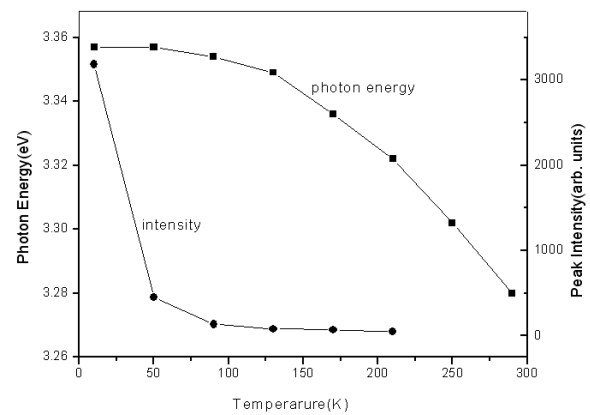


Fig. 2. The change in photon energy and peak intensity of peak D⁰X according to the temperature of ZnO film.

격히 감소할 뿐만 아니라 peak 에너지 또한 감소하고 있다. intensity의 급격한 감소는 온도 상승으로 인한 열적 효과로 여겨지는데 이러한 현상은 이미 다른 연구에서 확인되어지고 있다 [10]. 또한 peak 에너지 감소는 온도에 따른 시료의 band gap 에너지 변화와 밀접한 관계가 있다고 여겨지는데 이 또한 다른 연구의 결과와 일치한다 [7]. 그러나 비교적 높은 온도 (230 K 이상)에서는 D⁰X peak과 TES peak의 구별이 모호해지며 하나의 넓은 peak로 합쳐지는데 이것은 그림 1의 290 K 스펙트럼에서 잘 나타나고 있다. 온도 상승은 앞서 설명한 바와 같이 D⁰X peak의 급격한 감소를 유발할 것이나 TES peak의 경우 그 감소 경향은 상대적으로 약한 것으로 보인다. 이러한 열적 효과는 스펙트럼의 thermal broadening 효과와 합쳐지면서 donor의 기저 상태와 여기 상태 사이의 구별을 어렵게 할 것이다. 이런 복합적 효과가 상온에서의 하나의 넓은 peak를 초래하는 것으로 이해할 수 있다.

앞에서 살펴본 PL 상의 특성은 산소 플라즈마 처리 전의 PL 스펙트럼과 매우 유사한 모습을 보였으나 peak의 크기는 산소 플라즈마 처리로 인해 감소함을 발견할 수 있었다. 이것은 산소 플라즈마 처리로 인해 ZnO 박막의 표면과 내부에 결정 결점이 형성되었으며 이로 인한 비발광 재결합이 증가한 것으로 이해되어진다.

4. 결론

ZnO 박막의 산소 플라즈마 처리와 관련한 PL 분석을 통한 본 연구에서 neutral donor에 속박된 엑시

톤으로 부터 야기되는 두 개의 특징적인 peak이 확인되었다. 10 K spectrum의 경우 D^0X peak은 좁고 크며 3.357 eV 위치에서 나타나는 반면 TES peak은 작고 그 위치는 3.324 eV이다. D^0X peak과 TES peak 사이의 에너지 차이 (33 meV)인 donor의 여기 에너지로부터 donor의 속박 에너지 (E_D)를 계산할 수 있었는데 그 결과 E_D 가 약 44 meV임을 알 수 있었다. 이 사실은 290 K에서의 스펙트럼에서 확인된 peak 역시 D^0X 붕괴로 인한 것임을 의미하는데 이것은 온도에 따른 스펙트럼의 변화에서도 확인되어 졌다. 이 두 peak은 온도 변화에 따라 유사한 경향을 보여주고 있다. 즉 온도가 올라감에 따라 두 peak 모두 peak의 크기도 감소하고 peak 에너지 또한 감소하였다.

산소 플라즈마 처리는 ZnO 박막의 표면과 내부에 결정 결점을 초래하였으며 그 결과 비발광 재결합이 증가한 것으로 보인다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 광운대학교 교내 연구비 지원에 의해 연구 되었습니다.

REFERENCES

- [1] Y. F. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.*, **84**, 3912 (1998).
- [2] W. Y. Liang and A. D. Yoffe, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 59 (1968).
- [3] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, *Phys. Rev.*, **B60**, 2340 (1999).
- [4] D. P. Yu, Z. G. Bai, Y. Ding, Q. L. Hang, H. Z. Zhang, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, H. T. Zhou, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3458 (1998).
- [5] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Solid State Commun.*, **103**, 459 (1997).
- [6] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, **184**, 605 (1998).
- [7] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. Gu, and H. Morkoc, *Phys. Rev.* **B70**, 195207 (2004).
- [8] H. Alves, D. Pfisterer, A. Zeuner, T. Riemann, J. Christen, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer, *Opt. Mat.*, **23**, 33 (2007).
- [9] K. Thonke, T. Gruber, N. Teofilov, R. Schonfelder, A. Waag, and R. Sauer, *Physica*, **B308**, 945 (2001).
- [10] D. W. Hamby, D. A. Lucca, J. K. Lee, M. Nastasi, H. S. Kang, and S. Y. Lee, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B249**, 196 (2006).