

플라즈마 처리가 ZnO 박막의 물리적 특성에 미치는 영향

조재원^{1,a}, 정태영², 이석주²

¹ 광운대학교 전자물리학과

² 한국의국외대학교 전자물리학과

Effects of the Plasma Treatment on the Physical Property of ZnO Thin Film

Jaewon Cho^{1,a}, Tae-Young Joung², 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 December 22, 2010; Revised January 25, 2011; Accepted January 26, 2011)

Abstract: The characteristic changes in ZnO thin film according to H- and O- plasma treatments have been studied by Photoluminescence (PL) spectroscopy at room temperature. The red shift of UV peak by 20-30 meV in PL spectra after plasma treatments is identified, which indicates that there are changes in the binding energy of bound exciton and/or the movement of energy levels of lattice defects and impurities. The width of UV peak is decreased after plasma treatments, which is believed to be closely related to the crystal quality of ZnO film. The increase of UV peak intensity after H-plasma treatment is also observed, and this could mean that the radiative recombination is strengthened because the hydrogen atoms in the plasma diffuse into the film where they passivate and neutralize the defects and the impurities.

Keywords: ZnO, Thin Film, Plasma treatment, PL

1. 서 론

ZnO는 wide band gap (3.37 eV)을 가지고 있을 뿐만 아니라 높은 엑시톤 결합 에너지 (~60 meV)를 가지고 있기에 다양한 광소자로의 응용 가능성을 가지고 있다 [1-4]. 특히 자외선에서 파란색 영역에 이르는 LED (light emitting diode)나 LD (laser diode) 소자의 개발은 현재 한창 발전하고 있는 IT 산업이나 광산업과의 연계성으로 인해 날로 그 중요성을 더하고 있다. 지금까지 GaN를 이용한 기반 기술이 그 부분을

맡아왔지만 ZnO만이 가지는 고유의 장점들(큰 엑시톤 결합 에너지, 큰 흡수 계수, 덩어리나 단결정 형태로의 용이한 접근성, 화학적, 열적 안정성 등)로 인해 향후 지대한 관심이 ZnO와 관련한 산업에 모아질 것으로 보인다. 더구나 ZnO는 InGaN (In: ~22%)와의 격자 정합을 이루기 때문에 두 물질간의 융합 또한 기대되어 질 수 있다 [5]. 또한 Cd나 qMg 등을 Zn site에 대치함으로써 ZnO의 band gap을 폭넓게 변화시키는 것이 가능하며 이러한 ZnO의 물리적 특성은 광소자로의 미래를 더욱 더 밝게 하고 있다.

본 연구에서는 사파이어 기판 위에 성장된 ZnO 박막을 사용하였으며, 산소와 수소 플라즈마를 이용하

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

여 처리하였다. 플라즈마 처리가 시료의 물리적 특성에 미치는 영향은 photoluminescence (PL) 연구를 통하여 조사하였다.

2. 실험 방법

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

RF 플라즈마 발생장치를 이용하여 시료인 ZnO 박막에 플라즈마 처리를 하였다. 플라즈마를 위한 사용 기체로는 수소와 산소를 사용하였으며, 플라즈마 처리는 표면 온도 300°C 에서 이루어 졌다. 제반 플라즈마 처리 조건은 표 1에서 확인할 수 있다.

제작된 시료의 광학적 특성을 살펴보기 위해 PL spectroscopy를 이용 하였고, 이때 사용한 레이저는 CW He-Cd 레이저($\lambda = 325$ nm)이다.

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	Hydrogen (99.999%)
	Oxygen (99.995%)
RF Power	40 W
Substrate Temperature	300°C
Process Time	60 min
Sample	ZnO Thin Film on Sapphire

3. 결과 및 고찰

이미 알려진 바와 같이 ZnO와 관련한 emission 특성은 2가지로 분류되어 있는데 그것은 자외선 emission (UV peak)과 녹색 emission (green peak)이다. UV peak(~ 3.28 eV, ~ 378 nm)은 엑시톤을 통한 재결합이라고 알려져

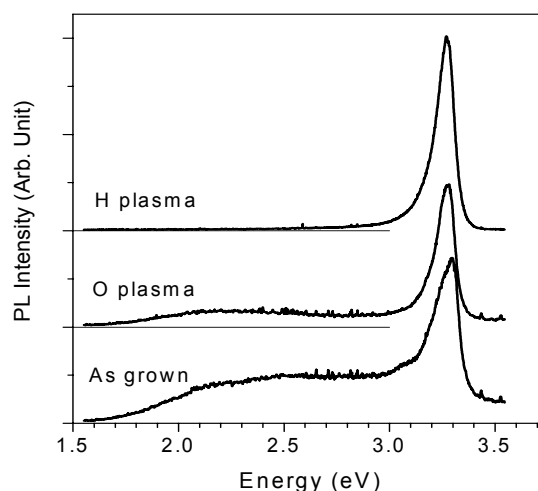


Fig. 1. PL spectra before and after plasma treatments.

있는데 [6,7], 시료가 순수하지 않다면 자유 엑시톤 보다는 속박 엑시톤이 보다 지배적으로 나타날 것이다. 특히 ZnO의 경우 엑시톤의 결합 에너지가 ~ 60 meV로써 상온에서의 열에너지보다 크기 때문에 상온에서도 엑시톤의 형성이 현저하리라 생각된다. 이점은 GaN의 경우 (~ 25 meV)와 비교되어지는 것으로 ZnO가 광학적 소자로 관심을 끄는 이유라 할 수 있다. 반면 Green peak (~ 2.25 eV, ~ 552 nm)을 야기 시키는 물리적 메커니즘은 oxygen vacancy(V_O), zinc vacancy(V_{Zn}), interstitial zinc(Zn_i), interstitial oxygen(O_i), antisite oxygen(O_{Zn})과 같이 여러 가지 설명이 이루어지고 있으나 [8], 어떤 것이 주도적 역할을 하는지에 대해서는 사용된 시료의 성장 방법 그리고 시료의 처리 등에 따라 달라질 수 있을 것이다.

그림 1은 ZnO 박막 시료에 대한 플라즈마 처리 전후의 PL 스펙트럼을 비교하여 보여주고 있다. 플라즈마 처리가 이루어지지 않은 시료 (as grown)에 대한 PL 스펙트럼과 산소 플라즈마 처리 후의 PL 스펙트럼을 비교해보면 두 경우 모두 UV peak과 green peak이 동시에 나타나고 있다는 점에서 유사한 특성을 보이고 있다. 그러나 표 2에서 확인할 수 있듯이 두 스펙트럼은 UV peak의 위치에 있어서 차이를 보여주고 있는데, as grown 스펙트럼과 비교하여 산소 플라즈마 스펙트럼의 UV peak은 약 23 meV의 적색 편이를 보이고 있다. 이러한 적색편이 현상은 수소 플라즈마 스펙트럼에서도 관찰할 수 있는데 그 크기는 약 2 meV이다. 수소, 산소 플라즈마 처리 후 보이

Table 2. The position and peak width (full width at half maximum) of the UV peak before and after plasma treatments.

	peak position	line width
as grown	3.2975 eV	165 meV
O-plasma	3.2748 eV(-23 meV)	102 meV
H-plasma	3.2693 eV(-28 meV)	99 meV

는 적색편이 현상은 다양한 물리적 해석이 가능하리라 여겨진다. 여기서 우리는 먼저 속박 엑시톤의 결합 에너지 변화와 관련한 요인을 생각하고 싶다. 수소 플라즈마 처리는 필연적인 수소 원자의 확산을 가져오게 되는데 수소원자는 interstitial 형태로 격자 성분이나 결함, 불순물 등에 의한 trap 없이 ZnO 내부로 확산되어지는 것으로 알려져 있다. 이것은 수소 플라즈마 처리와 관련한 수소 원자의 incorporation 깊이 측정에서도 잘 나타나고 있는데 ZnO의 경우가 GaN나 GaAs 보다 훨씬 큰 것으로 알려져 있다 [9,10]. 확산을 통해 이동한 수소 원자가 ZnO 내부에서 어떤 위치에서 어떤 형태로 존재하는지에 대해서는 아직 자세히 알려져 있지 않다. 그러나 플라즈마에 의한 hydrogenation은 수소 passivation 효과를 야기하여 결정 내에 존재하는 결함을 감소시키거나 불순물을 중화시키는 등 전반적인 ZnO의 결정성을 좋게 할 것으로 여겨진다 [11]. 산소 플라즈마 처리의 경우 플라즈마 속의 산소 원자는 ZnO 속에 존재하는 interstitial Zn나 O-vacancy와 결합하여 ZnO의 결정성을 향상시킬 것이다. 더욱이 플라즈마 처리는 300℃의 열을 가한 채 이루어지므로 결정성 향상 효과는 더욱 커질 것으로 생각되어진다. 결과적으로 수소 또는 산소 플라즈마 처리에 따라 개선된 ZnO의 결정성은 전자나 홀의 유효질량과 ZnO 박막의 유전율에 변화를 초래할 것으로 예견할 수 있다. 아래의 식에서 보듯이 엑시톤의 결합 에너지는 유효질량과 유전율에 크게 영향을 받는다. (엑시톤 에너지는 다음과 같이 주어진다.

$$E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2}$$

여기서 ϵ 은 유전 상수, μ 는 reduced mass, n 은 principal

quantum number이다 [12].)

결과적으로 플라즈마 처리 후 변화된 결정성이 엑시톤 결합 에너지에 영향을 미치고 이는 다시 PL 스펙트럼의 적색편이 현상으로 나타나고 있다고 생각한다.

플라즈마 처리에 따른 결정성 향상은 UV peak의 선폭 변화로도 확인할 수 있다. 플라즈마 처리 후 약 65 meV 정도의 선폭 감소를 확인할 수 있는데(표 2 참조), 이것은 플라즈마 처리로 인해 시료의 결정성이 개선되어 졌음을 의미하고 있다.

속박 엑시톤을 통한 emission은 속박 엑시톤을 유발하는 격자 결함이나 불순물의 에너지 준위와 직접적인 관련이 있다. 플라즈마 처리는 band gap 내의 이러한 에너지 준위에 영향을 미칠 수 있으며 이것은 PL 스펙트럼 편이를 유발할 것이다.

그러나 이러한 에너지 준위의 변화 또한 시료의 결정성과 같은 시료 내의 환경과 깊은 관계가 있는 것도 주목할 만하다. 본 실험의 결과만을 가지고 적색편이의 상세한 과정을 추론한다는 것은 어렵지만 플라즈마 처리가 시료의 결정성, 속박 엑시톤의 결합 에너지, 격자 결함이나 불순물의 에너지 준위 등과 상호 깊은 관계가 있음은 확인할 수 있다.

산소 플라즈마 스펙트럼이 as grown 스펙트럼과 전반적으로 유사한 모습을 보이는 반면 수소 플라즈마 스펙트럼의 경우 UV peak는 커지지만 green peak이 사라지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 이미 알려진 바와 같이 green peak이 산소와 깊은 관계가 있음을 간접적으로 암시하고 있다.

또한 수소 플라즈마 처리 후 UV peak이 커진 것은 엑시톤을 통한 radiative recombination이 강화되었음을 의미하는데 이것은 앞서 언급한 바와 같이 수소 플라즈마 처리로 인한 수소 원자의 passivation 효과로 설명할 수 있다. 시료 속의 격자 결함이나 불순물 등은 non-radiative recombination center로서 작용할 수 있는데 플라즈마 속의 수소 원자가 이것들을 passivation 시킴으로써 radiative recombination을 극대화 시킨 것으로 보이고 그 결과로 UV peak이 증가되었으므로 여겨진다.

4. 결 론

본 실험에서는 ZnO 박막에 대한 플라즈마 처리가 ZnO의 물리적 성질을 어떻게 변화시키는 가에 대해

여 PL 분석을 이용하여 조사하였다. 플라즈마 처리는 시료를 일정 온도 (300℃)로 유지한 상태에서 수소나 산소 기체를 이용하여 RF 방식으로 이루어졌다.

플라즈마 처리 전의 PL 스펙트럼과 비교하여 볼 때 수소나 산소 플라즈마 처리 후에는 두 경우 모두 UV peak이 약 20-30 meV 정도 적색편이 하는 결과를 관찰할 수 있었다. 우리는 이러한 적색편이 현상이 다음과 같은 두 가지 요인과 깊은 관계가 있다고 생각한다. (i) 속박 엑시톤의 결합 에너지 변화, (ii) 속박 엑시톤과 관련한 격자 결합 과 불순물의 에너지 준위 변화. 그러나 위의 두 요인은 시료의 결정성과도 깊은 연관이 있음을 지적하고 싶다.

플라즈마 처리 후에 나타나는 결정성의 향상은 플라즈마 속에 존재하는 수소와 산소 원자가 ZnO 내부의 격자 결함이나 불순물 등과 반응한 결과로 여겨지며 여기에 플라즈마 처리 시 수반되는 열적 처리 또한 결정성의 개선에 영향을 미쳤다고 볼 수 있다. 이러한 결정성의 향상은 UV peak의 선폭에서도 확인되어지는데 플라즈마 처리 후 peak이 좁아짐을 발견할 수 있었다. 또한, 수소 플라즈마 처리 후 UV peak이 커지는 것은 시료 내부로 확산되어진 수소 원자의 영향으로 non-radiative recombination center 역할을 하던 격자 결함이나 불순물 등이 줄어들고 반대로 엑시톤을 통한 radiative recombination이 활성화 되어진 것을 의미한다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 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. B* **60**, 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] Y. Li, G.S. Tompa, S. Liang, C. Gorla, C. Lu, and J. Doyle, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1663 (1997).
- [6] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Solid State Commun.* **103**, 459 (1997).
- [7] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, and T. Yao, *J. Cryst. Growth* **184/185**, 605 (1998).
- [8] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 943 (2001).
- [9] S.J. Pearton, J.C. Zolper, R.J. Shul, F. Ren, *J. Appl. Phys.* **86**, 1 (1999).
- [10] F.D. Aurret, S.A. Goodman, M. Hayes, M.J. Legodi, H.A. Van Laarhoven, D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3074 (2000).
- [11] J.I. Pankove and N.M. Johnson eds., *Hydrogen in semiconductors, Semiconductors and semimetals*, **34**, (Academic Press, 1991)
- [12] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, 2005) p. 435.