

# 산소와 수소 플라즈마로 처리한 사파이어 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 구조적·광학적 특성

이선균<sup>1</sup> · 김지영<sup>1</sup> · 곽호상<sup>1</sup> · 권봉준<sup>1</sup> · 고향주<sup>2</sup> · Takafumi Yao<sup>3</sup> · 조용훈<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>충북대학교 물리학과, 청주 361-763

<sup>2</sup>한국광기술원, 광주 500-460

<sup>3</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 Japan

(2007년 11월 9일 받음)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판을 산소 plasma 또는 수소 plasma로 표면 처리한 후 그 위에 plasma-assisted molecular beam epitaxy 방법으로 성장된 ZnO 박막의 구조적 특성과 광학적 발광 특성을 체계적으로 조사하였다. 제작된 ZnO 박막은 high resolution X-ray diffraction 측정과 atomic force microscope를 사용하여 구조적 특성과 표면 특성을 관찰하였으며, photoluminescence (PL) 측정을 통하여 엑시톤과 관련된 광학적 전이 특성을 온도에 따라 조사하였다. free exciton, bound exciton, 그리고 이들의 phonon replica들의 특성을 온도에 따라 분석하였으며, 산소 plasma로 표면 처리한 시료의 PL 세기가 수소 plasma 표면 처리한 시료의 PL 세기보다 상당히 커짐을 관찰하였다. 산소 plasma로 처리된 기판 위에 성장된 ZnO 시료가 수소 plasma로 처리된 경우보다 우수한 구조적 특성과 광학적 특성을 보였는데, 이는 산소 plasma로 표면 처리함으로써 산소 공공(oxygen vacancy)과 같은 결함 구조가 적게 생성되고 좋은 격자 상수 일치율을 보여주므로 구조적 특징과 발광 특징이 향상되는 것으로 해석되었다.

주제어 : ZnO, 산소 plasma, 수소 plasma, photoluminescence

## I. 서 론

ZnO는 넓은 에너지 밴드갭 (3.37 eV)과 상온에서 존재할 수 있는 높은 엑시톤 (exciton) 결합 에너지 (~60 meV)를 가지고 있으며, 자외선에서 가시광선 영역의 발광 다이오드 (light emitting diode)와 자외선 레이저 등의 응용 가능성으로 최근 활발한 연구가 진행되고 있다[1-3]. 또한, ZnO는 가시광선 영역에서 높은 투과율, 굴절률을 가지며 투명 전도막, 광학소자, 센서 등으로 응용되고 있다.

초기의 성장 조건뿐만 아니라, 성장 전후의 처리 방식에 의하여 시료의 구조적, 광학적, 전기적 특성에 상당한 영향을 미치게 되는데, 본 연구에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판을 산소와 수소 plasma로 표면처리한 후 성장된 ZnO 얇은 막에 대한 구조적 특성과 광학적 발광 특성 변화를 조사하였다. 특히, ZnO에 관련된 free exciton (FX), bound exciton (BX)과 이들의 phonon replica에 의한 발광 특성이 온도에 따라 체계적으로 조사되었다.

## II. 실험

본 연구에서 사용된 시료는 plasma-assisted molecular beam epitaxy (PAMBE) 법으로 제작되었는데, 얇은 MgO 버퍼층 (buffer layer)이 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) 기판 위에 약 0.5mm 두께의 ZnO 박막을 성장하였다 [4-5]. MgO 버퍼층은 ZnO와 c-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 사이의 격자 결함을 줄이기 위해 사용되었다 [6]. ZnO를 성장하기 전에 500°C에서 열로 표면을 깨끗이 한 후 한 개의 시료는 700°C에서 산소 plasma (시료 A)에 노출하였고 다른 한 개의 시료는 300°C에서 수소 plasma (시료 B)에 각각 10분간 노출하였다. 시료의 구조와 표면적 특성을 알아보기 위하여 high resolution X-ray diffraction (HRXRD)와 atomic force microscopy (AFM)를 사용하였다. 시료의 형광 (photoluminescence, PL) 측정을 위한 여기 광원으로는 325 nm 파장을 갖는 15 mW의 He-Cd 레이저를 사용하였으며, 약한 여기 광원으로는 Xe lamp의 325 nm 파장을 분광기를 이용하여 선택적으로 사용하였다. 온도에 따른 PL 특성은

\* [전자우편] yonghcho@chungbuk.ac.kr

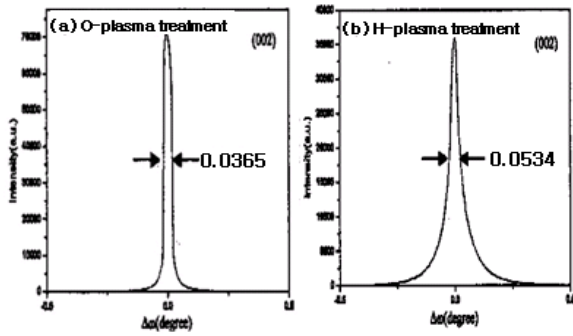


Fig 1. XRD patterns of ZnO epilayers grown on (a) oxygen plasma treated (sample A) and (b) hydrogen plasma treated (sample B) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates.

저온 장치 (cryostat)를 이용하여 10~300 K 온도 영역에서 수행되었으며, PL 신호는 분광기와 광전자증배관 (R928) 검출기를 이용하여 측정되었다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 산소 plasma로 처리된 기판 위에 성장된 ZnO 시료 A와 수소 plasma로 처리된 기판 위에 성장된 ZnO 시료 B에 대한 (002) 방향의 HRXRD 결과를 보여준다. Δω scan의 반치폭(full width at half maximum)은 0.0365° 와 0.0534° 값을 보였는데, screw dislocation 밀도는 각각  $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 와  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 로 산출되었다. 시료 A가 상대적으로 좁은 Δω scan의 반치폭 값과 낮은 screw dislocation 밀도를 가지는 것은 ZnO와 이원층의 격자 일치성 (lattice matching) 조건이 우수함을 보여 주고 있다. 이것은 산소 plasma 표면 처리하는 것이 수소 plasma 표면 처리하는 것보다 ZnO를 성장 할 때 산소 공공 (oxygen vacancy)과 같은 결함 구조를 보다 줄여 주는 것으로 보인다 [7]. 따라서 기판의 산소 plasma 표면 처리가 결국 우수한 구조적 특징을 갖는 ZnO 층을 성장할 수 있게 한다.

Fig. 2의 AFM 이미지에서 ZnO의 표면 형태는 산소 plasma로 노출하여 표면 처리한 시료 A가 약 100~300 nm 크기의 큰 결정립도 (grain size) 나타내고, 수소 plasma로 노출하여 표면 처리한 시료 B는 약 50~100 nm 크기의 결정립도를 보여 준다. AFM 표면 거칠기 (roughness)는 시료 A가 1.9 nm, 시료 B가 2.1 nm로 산소 plasma 표면

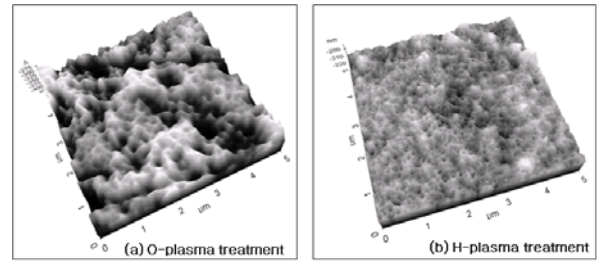


Fig 2. AFM images ZnO epilayers grown on (a) oxygen plasma treated (sample A) and (b) hydrogen plasma treated (sample B) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates.

처리 한 것이 약간 작았다. 이들 실험 결과로부터 시료 A가 시료 B보다 우수한 결정성과 구조적 특징을 가짐을 알 수 있다.

Fig. 3은 시료 A와 B에 대한 저온 (10 K)에서 PL 스펙트럼을 보여준다. 자외선 영역에서의 가장 큰 세기를 보여주는 에너지 위치는 3.357 eV와 3.354 eV로 각각 산소 plasma와 수소 plasma로 표면 처리한 후 성장된 시료 A와 B시료에 대한 것으로 donor BX (DBX) 전이와 관련된 것이다. DBX 전이보다 약간 높은 에너지 위치에 있는 형광은 3.371 eV와 3.368 eV에 나타나며 각각 시료 A와 시료 B에

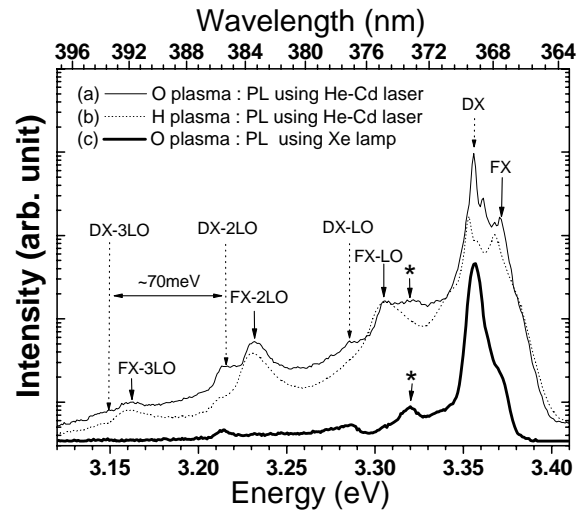


Fig 3. 10 K PL spectra of (a) oxygen plasma treated ZnO (sample A) and (b) hydrogen plasma treated ZnO (sample B) using a He-Cd laser (325 nm) excitation, together with PL spectrum of oxygen plasma treated ZnO (sample A) using a Xe lamp (325 nm) excitation.

대한 FX 전이와 관련된 것이다. 동일한 레이저 파워 세기로 각각의 시료를 여기 시킬 경우 시료 A의 DBX 형광의 세기는 시료 B의 DBX 형광의 세기보다 약 10배 정도 크게 향상된 것을 볼 수 있다. 또한, A와 B 시료에서 전체적인 형광 에너지 위치를 서로 비교할 때에 자외선 영역에서 나타나는 주요 형광 위치의 상대적인 차이 (3 meV)는 각각의 시료 안에 활성층과 이완층 사이의 strain 효과의 크기 차이로 설명된다. 수소 plasma에 노출과 비교하여 산소 plasma 노출하는 표면처리 과정이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 표면을 더욱더 이 물질을 세척할 수 있고 표면에 hydroxyl 그룹을 많이 만들고 이것은 표면의 nucleation 밀도를 증가시켜 결국 성장을 향상과 결정립도 증가를 기대할 수 있다. 이러한 과정은 전체적인 결정의 질적 향상을 가져오고 ZnO의 화학량론 (stoichiometry)인 Zn와 O의 비율을 1:1에 가깝게 만들 수 있는 가능성이 커진다. 즉, ZnO 안에서 산소 공공을 줄일 수 있게 되므로 산소 plasma 표면 처리가 된 시료 A는 수소 plasma 표면 처리가 된 시료 B 보다 더 좋은 격자 일치성을 보여 주게 되며, PL의 세기 또한 향상시킨다. 자외선 영역의 3.1 eV에서 3.4 eV까지 보여 주는 주기성이 있는 4개의 PL 신호들은 그 에너지 주기성이 약 70 meV 이며, 이는 FX와 DBX의 phonon replica와 관련된 신호들이다. 또한 산소 plasma 표면 처리 과정이 된 시료 A에서는 3.33 eV (\* symbol) 에서 acceptor bound exciton (ABX) 전이 [8] 또는 DBX과 관련된 two-electron-satellite (TES) 전이 [9-10]로 보이는 PL 신호가 약하게 나타났다. 덧붙여, 자외선 영역의 형광에 비해 약한 세기의 넓게 펼쳐진 2개의 형광 (여기서 나타 내지 않음), 즉 2 eV에서 2.6 eV 까지 넓게 나타나는 green band (GB)와 2.7 eV에서 3.1 eV 까지 나타나는 아주 약한 세기의 blue band (BB) 형광이 나타났다는데, 이들 넓게 퍼진 형광 (GB, BB)은 산소 공공, interstitial Zn, 그리고 Zn 결핍 [11] 등과 관련된 것으로 여겨진다. 그러므로 시료 A가 HRXRD에서 보여준  $\Delta\omega$  scan의 좁은 반치폭과 PL 실험을 통하여 나타난 자외선 영역 excitonic 형광의 큰 세기와 좁은 에너지 반치폭을 고려할 때, 시료 A는 시료 B에 비하여 우수한 구조적, 광학적 특성을 가지고 있음을 말해준다. Fig. 3(c)와 3(a)는 각각 세기가 약한 여기광 (Xe lamp의 325 nm 파장)과 상대적으로 세기가 큰 레이저 (He-Cd laser, 15 mW)로 산소 plasma 표면 처리가 된 ZnO (A 시료)를 여기 시킨 PL 스펙트럼이다. 약한 여기광일 경우 DBX 전이와 longitudinal

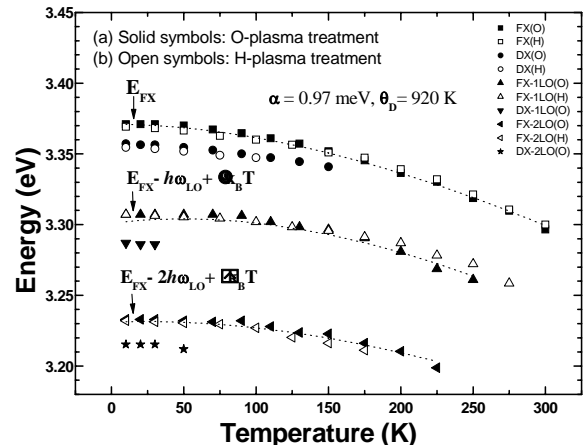


Fig 4. Temperature dependent PL peak positions from ZnO epilayers grown on grown on (a) oxygen plasma treated (sample A) and (b) hydrogen plasma treated (sample B) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates. The dotted lines are the theoretical fits to Varshni's equations.

optical (LO) phonon assisted DBX의 형광이 두드러지고 ABX 또는 TES (3.32 eV) 전이에 해당하는 형광이 먼저 나타났다. 그러나 FX 전이와 LO phonon assisted FX 전이의 형광은 희미하게 나타났다. 레이저로 여기된 시료에서 FX와 LO phonon assisted FX 전이 형광이 나타난 것은 여기광의 세기가 증가할수록 BX 신호는 포화되고 FX 전이 신호가 주로 나타나는 것을 보여준다.

Fig. 4는 시료 A와 B에 대하여 FX, DBX, 그리고 이들의 LO phonon assisted 전이의 PL 신호들에 대한 peak 위치가 온도가 올라감에 따라 낮은 에너지 쪽으로 이동하는 것을 보여준다. 각각의 점선들은 Varshni의 공식의 이론적으로 계산한 값들이며 시료 A와 B의 FX와 1LO 및 2LO phonon assisted FX 전이의 온도에 따른 형광 peak 위치들이 Varshni 법칙 [12]에 잘 따라감을 보여 주고 상온에서도 FX가 존재하는 것을 보여 준다. 여기서,  $E(T) = E(0) - \alpha T^2 / (\Theta_D + T)$  이고,  $E(T)$ 는 임의의 온도에서 전이 에너지 (transition energy),  $E(0)$ 는 0 K 에서의 전이 에너지,  $\alpha$ 는 선형계수 (linear coefficient),  $\Theta_D$ 는 Debye temperature 이다. 온도에 따른 1LO phonon assisted FX 전이의 형광 peak은 FX의 에너지에서 1개의 phonon의 에너지 ( $h\omega_{LO}$ )를 빼준 후  $(3/2)k_B T$ 를 더해준 값으로 온도가 증가함에 따라 낮은 에너지 쪽으로 이동함을 나타내는 반면, 2LO phonon assisted FX 전이의 형광 peak은 exciton의 에너지에서 2개의 phonon의 에너지 ( $2h\omega_{LO}$ )를 빼준 후  $(1/2)k_B T$ 를 더

해준 값으로 온도가 증가함에 낮은 에너지 쪽으로 이동함을 나타내고 있다 [13]. 1LO 및 2LO phonon assisted FX 전이의 형광들은 약 200 K 이상의 높은 온도에서도 여전히 구분이 가능함을 알 수 있다. 또한 온도에 따른 FX의 peak의 함수로부터 계산되어 얻은 변수  $\alpha$ 와  $\Theta_D$ 의 값은 각각 0.97 meV와 920 K을 얻었고 Vladimir A. [14] 등이 보고한 값과 비슷한 결과를 얻었다. 온도에 따른 excitonic 전이의 적분된 형광 세기를 온도에 따라 조사하였다. 온도가 올라감에 따라 형광의 세기는 thermal quenching [15]으로 점차 감소되었는데, 상온과 저온에서의 excitonic 형광의 세기 비율 ( $I_{300K}/I_{10K}$ )이 시료 A와 B에서 0.353 과 0.096으로 각각 산출되었고 이는 산소 plasma로 표면 처리한 시료의 발광 효율이 약 3.7배 정도 향상되었음을 나타낸다.

#### IV. 결 론

ZnO 박막을 산소와 수소 plasma로 표면 처리한  $Al_2O_3$  기판 위에 PAMBE 방법으로 성장하였는데, 이들 ZnO 박막 시료들의 구조적 특성과 광학적 특성의 변화를 연구하였다. 산소 plasma로 표면 처리한  $Al_2O_3$  기판 위에 ZnO 시료를 성장한 경우에 HRXRD  $\Delta\omega$  scan의 좁은 반치폭과 낮은 screw dislocation 밀도를 얻었고 AFM 분석으로부터 큰 결정립도와 작은 거칠기가 관측되었다. 온도 변화에 따른 PL 실험을 수행하여 FX, DBX, 그리고 이들의 phonon replica에 관련된 형광 특성을 자세히 조사하였다. 상온과 저온에서의 excitonic 형광의 세기 비율로부터, 산소 plasma로 표면 처리한 시료의 발광 효율이 약 3.7배 정도 향상됨을 알 수 있었다. 이들 결과로부터 산소 plasma 표면 처리를 한 기판 위에 ZnO를 성장하는 경우가 수소 plasma 표면 처리를 한 경우보다 ZnO 성장 과정에서 결함 구조를 감소시키고 보다 향상된 결정 구조와 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 2006년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

#### 참고 문헌

- [1] D. C. Look, Mater. Sci. Eng. B **80**, 383 (2001).
- [2] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, Phys. Rev. B **60**, 2340 (1999).
- [3] H. Ohta, K. M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. **77**, 475 (2000).
- [4] Y. Chen, H. J. Ko, S. K. Hong, and T. Yao, Appl. Phys. Lett. **76**, 559 (2000).
- [5] Y. Chen, N. T. Tuan, T. Segawa, H. J. Ko, S. K. Hong, and T. Yao, Appl. Phys. Lett. **78**, 1469 (2001).
- [6] K. Miyamoto, M. Sano, H. Kato, and T. Yao, J. Cryst. Growth **265**, 34 (2004).
- [7] H. S. Kang, J. S. Kang, J. W. Kim, and S. Y. Lee, J. Appl. Phys. **95**, 1246 (2004).
- [8] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straburg, M. Dworzak, U. Haboek, and A. B. Rodina, Phys. Stat. Sol. (b) **241**, 231 (2004).
- [9] M. Grundmann, H. V. Wenckstern, R. Pickenhanin, Th. Nobis, A. Rahm, and M. Lorenz, Super. and Micro. **38**, 317 (2005).
- [10] H. J. Egehaaf and D. Oelkrug, J. Cryst. Growth **161**, 190 (1996).
- [11] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koimuma, and Y. Segawa, Solid State Commun. **103**, 459 (1997).
- [12] Y. P. Varshni, Physica (Amsterdam) **34**, 149 (1967).
- [13] D. W. Hamby, D. A. Lucca, and M. J. Kolpfstein, J. Appl. Phys. **93**, 3214 (2003).
- [14] A. Vladimir, A. A. Khan, and A. Alexander, Phys. Rev. B **73**, 165317 (2006).
- [15] D. S. Jiang, H. Jung, and K. Ploog, J. Appl. Phys. **64**, 1371 (1998).

## Structural and optical properties of ZnO epilayers grown on oxygen- and hydrogen-plasma treated sapphire substrates

S. K. Lee<sup>1</sup>, J. Y. Kim<sup>1</sup>, H. S. Kwack<sup>1</sup>, B. J. Kwon<sup>1</sup>, H. J. Ko<sup>2</sup>, T. Yao<sup>3</sup>, and Y. H. Cho<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*National Research Laboratory for Nano-Bio-Photonics, Department of Physics,  
Chungbuk National University, Cheongju 361-763*

<sup>2</sup>*Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 500-460*

<sup>3</sup>*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577 Japan*

(Received November 9 2007)

Structure and optical properties of ZnO epilayers grown on oxygen- and hydrogen-plasma treated sapphire substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy (denoted as samples A and B, respectively) have been investigated by various techniques. The crystal quality and structural properties of the surface for the ZnO epilayers were investigated by high-resolution X-ray diffraction and atomic force microscope. For investigating the optical properties of excitonic transition of ZnO, we carried out photoluminescence experiments as a function of temperature. The free exciton, bound exciton emission and their phonon replicas were investigated as a function of temperature from 10 to 300 K, and the intensity of excitonic PL peak emission from the sample A is found to be higher than that of sample B. From the results, we found that sample A has better crystal structure quality and optical properties as compared to sample B. The number of oxygen vacancies may be decreased in sample A, resulting in an enhancement of the crystal quality and a higher intensity of excitonic emission band as compared to sample B.

Keywords : ZnO, oxygen plasma, hydrogen plasma, photoluminescence

\* [E-mail] yonghcho@chungbuk.ac.kr