ZnO:P 박막의 레이저 어닐링 연구

장현우, 강홍성, 김건희, 임성훈, 이상렬
연세대학교

Laser annealing on ZnO:P thin films

Hyun Woo Chang, Hong Seong Kang, Gun Hee Kim, Sung Hoon Lim and Sang Yeol Lee
Yonsei University

Abstract : Phosphorus doped ZnO thin films on (001) Al_2O_3 substrate have been prepared by a pulsed laser deposition (PLD) technique using a Nd:YAG laser. After deposition, phosphorus doped ZnO thin films have been annealed in vacuum, air, nitrogen, and oxygen ambients using pulsed Nd:YAG laser. We report the electrical properties of phosphorus doped ZnO thin films with the variation of the laser annealing conditions for the applications of optoelectronic devices.

Keyword : Phosphorus doped ZnO, PLD, Laser annealing

1. 서론

ZnO는 직접형 II- VI족 화합물 반도체로서 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지와 60meV의 큰 엑시톤 결합 에너지를 가지고 있다. 이 때문에 ZnO는 단파장 발광 다이오드와 레이저 다이오드에 대하여 큰 기대가 되는 물질이다[1]. 이러한 소자들을 실현하는데 있어서 가장 중요한 주제는 양질의 n-type ZnO와 p-type ZnO를 구현하는 것이다. 하지만 ZnO는 native defect인 산소 공공과 침입형 아연으로 인하여 인위적인 불순물 주입을 가하지 않을 경우에는 n-type의 특성을 나타낸다. 또한 이 점은 p-type ZnO를 구현하는 데 있어서 native defect들의 보상효과 때문에 어려운 점으로 작용한다[2]. 최근에 p-type ZnO의 구현에 있어서 억셉터로서의 V족 원소(N, P, As) 물질들의 도핑에 대한 연구가 많은 그룹들에 의하여 연구되고 있다. 그리고 p-type ZnO의 구현에 있어서의 도핑 기술들도 많이 보고되고 있다[3,4]. 비록 질소가 ZnO의 p-type 구현에 있어서 가장 적합한 도펀트이긴 하지만 도핑의 어려움의 문제로 인해 인이나 비소도 대체 도펀트로서 많이 연구되고 있는 추세이다. 본 연구에서는 PLD법으로 ZnO:P 타겟을 이용하여 박막을 증착한 후 박막에 레이저 어닐링을 하여 p-type ZnO을 구현하고자 하는 연구를 하였다.

2. 실험

ZnO:P 박막은 p-type ZnO 박막을 만들기 위해 도입되어 (0001) 사파이어 기판 위에 증착되었다. ZnO:P 박막은 PLD 법을 사용하였으며 박막 증착은 본 연구실의 증착 조건으로 하였다[5,7,8]. 타겟은 P가 3 wt.% 도핑된 ZnO 타겟을 이용하였다. ZnO:P 박막은 200°C, 300°C, 400°C의 기판 온도에서 증착하였다. 증착 동안의 챔버내 분위기 가스는 산소였으며 압력은 350 mTorr로 유지하였다. 그리고 이 중 200℃, 350 mTorr에서 만들어진 ZnO:P 박막을 laser annealing하였다. Laser annealing은 박막내의 P를 활성화사키기 위하여 시행하였는데, laser annealing에 있어서 분위기 가스의 종류에 따른 캐리어 농도의 변화를 살펴보기 위하여 상온에서 1 atm의 산소, 질소, 그리고 대기 분위기에서 laser annealing을 하였다[9]. Laser annealing에 사용된 레이저는 박막 증착에 사용했던 레이저를 이용하였고 repetition rate는 10 Hz로 변화하여 사용하였다. 또한 laser annealing에 사용된 레이저의 파워는 0.16 W 였으며 레이저 밀도는 약 0.08 J/cm^2 이었다. 박막의 전기적 특징은 상온에서 Hall measurement Van der Pauw configuration의 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 기판 온도 변화에 따른 ZnO:P 박막의 전기적 특성 변화이다. 본 연구실의 ZnO 박막의 최적 증착 조건은 400℃, 350 mTorr 이다[5,7,8]. 하지만 ZnO:P 의 경우 400℃에서 증착한 ZnO:P 박막의 경우 XRD로부터 결정성이 좋지 않다는 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 인의 낮은 기화점(277℃) 때문이다. 따라서 laser annealing 분위기 가스에 대한 연구를 수행할 때 200℃, 350 mTorr의 증착 조건을 선택하여 수행하였다.

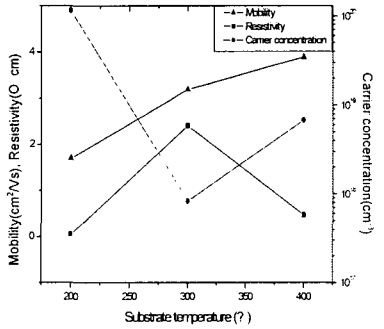

그림 1. 증착온도 변화에 따른 ZnO:P 박막의 전기적 특성 변화

표1은 laser annealing 분위기 가스의 변화에 따른 ZnO:P 박막의 전기적 특성 변화이다. 대기나 질소 분위기하에서의 laser annealing 결과를 보면 캐리어 농도가 10^{20} cm^{-3}에서 10^{18} cm^{-3}으로 약간 감소한 것을 볼 수 있다. 그 이유는 레이저에 의하여 에너지가 전달되어 박막내의 P가 활성화되어 나타나는 결과라고 말할 수 있다[10].

표1. Laser annealing 분위기 가스 종류에 따른 전기적 특성 변화

Sample No.	분위기 가스	압력 (atm)	캐리어 농도 (cm^{-3})	저항률 (Ωcm)	이동도 (cm^2/Vs)	Type
ZnO:P No.1-1	산소	1	5.8×10^{15}	5.1×10^{2}	2.094	n
ZnO:P No.1-2	질소	1	5.7×10^{16}	2.499	0.440	n
ZnO:P No.1-3	대기	1	1.8×10^{18}	4.804	0.728	n

하지만 산소 분위기에서의 결과를 보면 캐리어 농도가 10^{20} cm^{-3}에서 10^{15} cm^{-3} 로 10^5배만큼 감소한 것을 볼 수 있다. 그 이유는 레이저에 의한 P의 활성화와 아울러 분위기 산소가 ZnO:P 박막내로 침투하여 ZnO의 native defect를 보상했기 때문이다[6,10].

4. 결 론

PLD를 이용하여 ZnO:P 박막을 증착하였다. 200 ℃에서 증착한 박막을 laser annealing 하였다. 산소 분위기하에서 laser annealing을 하였을 때 캐리어 농도가 10^{20} cm^{-3}에서 10^{15} cm^{-3} 로 10^5 배만큼 감소하였다. 최적의 laser annealing 조건을 찾는다면 p-type ZnO의 구현도 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정 기초 연구 (No. R01-2004-000-10195-0 (2005))지원으로 수행되었음.

참고 문헌

[1] T. Soki, Y. Hatanaka, and D. C. Look, "ZnO diode fabricated by excimer-laser doping", Appl. Phys. Lett. Vol. **76**, p. 3257, 2000.

[2] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, "Intrinsic *n*-type versus *p*-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO", Phys. Rev. B Vol. **63**, p. 075205, 2001.

[3] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, "Characterization of homoepitaxial *p*-type ZnO grown by molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. Vol. **81**, p. 1830, 2002.

[4] K.-K. Kim, H.-S. Kim, D.-K. Kwang, J.-H. Lim, and S.-J. Park, "Realization of *p*-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant", Appl.Phys. Lett.Vol. **83**, p. 63, 2003.

[5] S. Y. Lee, E. S. Shim, H. S. Kang, S.S. Pang, and J. S. Kang, "Fabrication of ZnO thin film diode using laser annealing", Thin Solid Films, Vol. 473, p. 31, 2004

[6] Toru Aoki, Yoshinori Hatanaka and David C. Look, "ZnO diode fabricated by eximer-laser doping", Appl. Phys. Lett.,Vol. 76, p. 3257, 2000.

[7] S. H. Bae, S. Y. Lee, H. Y. Kim, S. I. Im, "Comparison of the optical properties of ZnO thin films grown on various substrates by pulsed laser deposition", Appl. Surface Sci., Vol. 168, p. 332 2000.

[8] H. S. Kang, J. S. Kang, J. W. Kim, and S. Y. Lee, "Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films", J. Appl. Phys., Vol. 95, p. 1246, 2004.

[9] G,K. Bhaumik, A.K. Nath, S. Basu, "Laser annealing of zinc oxide thin film deposited by spray-CVD", Materials science and Engineering B, Vol. 52, p. 25, 1998.

[10] I. Ozerova, M. Araba, V.I. Safarova, W. Marinea,*, S. Giorgiob, M. Sentisc, L. Nanaid, "Enhancement of exciton emission from ZnO nanocrystalline films by pulsed laser annealing", Applied Surface Sci., Vol. 226, p. 242, 2004.