

펄스 레이저 증착법에 의해 증착된 Phosphorus 도핑된 ZnO 박막의 특성 분석

임성훈, 강홍성, 김건희, 장현우, 이상렬*
연세대학교

Characterization of Phosphorus Doped ZnO Thin Films grown by Pulsed Laser Deposition Method

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

Abstract : The properties of phosphorus doped ZnO thin films deposited on (001) sapphire substrates by pulsed laser deposition (PLD) were investigated depending on various deposition conditions. The phosphorus (P) doped ZnO target was composed of ZnO + x wt% Al (x=1, 3, 5). The structural, electrical and optical properties of the ZnO thin films were measured by X-ray diffraction (XRD), Hall measurements and photoluminescence (PL). As the deposition temperature optimized, the electrical properties of the phosphorus doped ZnO (ZnO:P) layer showed a electron concentration of $7.76 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, a mobility of $10.225 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, a resistivity of $7.932 \Omega\text{cm}$. It was observed the electrical property of the film was changed by dopant activation effect as target variations and deposition conditions.

Key Words : PLD, Phosphorus doped ZnO, Electrical property

1. 서 론

ZnO는 육방정계 울자이트(Wurtzite) 구조를 갖는 II-VI족 직접형 반도체로서 상온에서 3.37 eV의 에너지 밴드갭을 가진다. ZnO는 여러 가지 유용한 전기적, 광학적, 압전 특성으로 인해 많은 분야에 응용되고 있는데, 우수한 광학적 투명도를 이용하여 투명전극으로 사용되었고, 압전 특성을 이용하여 SAW(Surface Acoustic Wave) 소자, 이종접합 레이저 다이오드와 여러 센서 분야로도 연구가 진행되고 있다 [1-2]. ZnO의 엑시톤 바인딩 에너지는 60 meV로서 상온에너지(26 meV) 보다 커서 상온에서 엑시톤에 의한 발광이 가능하며 이는 같은 광대역 반도체인 GaN (21 meV)나 ZnSe (20 meV) 그리고 ZnS (39 meV)에 비해 상당히 높은 값이다. ZnO 박막은 결함이 없이 성장할 경우 절연체의 특성을 띄지만, 실제적으로 성장할 시에 Zn의 과잉이나 O 부족으로 인해 전자가 캐리어로 작용하여 n형 반도체 특성을 보이게 된다. 따라서 p형 ZnO 박막 제작을 위한 많은 연구가 여러 그룹에서 활발히 이루어지고 있다 [3-6]. 본 논문에서는 p형 ZnO 박막을 제조하기 위해 phosphorus를 도핑물질로 사용하여 epitaxial한 ZnO 박막을 제작하여 전기적 특성을 관찰하였다.

2. 실험

p-형 ZnO 박막을 제조하기 위한 도펀트 중 가장 가능성이 높다고 평가를 받고 있는 5족 원소를 선택하여 ZnO 박막 내부에 첨가하는 방법을 사용하였다. ZnO 박막과 ZnO:P 박막은 Pulsed laser 의 제3고조파 :355 nm)의 방법으로 (001) 사파이어 기판위에 증착하였다. 레이저 파워는 0.7 W 로 고정하였고 레이저 에너지 밀도는 $2.5 \text{ J}/\text{cm}^2$ 로 고정하였다. 타겟과 기판사이의 거리는 5 cm였다. 타겟은

ZnO ceramic 타겟 (1 inch, 순도 99.999 %) 과 ZnO에 phosphorus를 1, 3, 5 wt%를 도핑한 세라믹 타겟을 사용하였다. 본 연구실의 기존의 연구에 의하면 최적화된 pure ZnO 성장 조건은 400°C (증착 온도), 350 mTorr (산소 분압)이다 [2, 7]. ZnO:P 박막은 200°C, 300°C, 400°C에서 증착 후 XRD, PL, Hall 측정법 등으로 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구실의 기존의 연구에서 보면 PLD법으로 제작된 pure ZnO의 최적 증착 조건은 400°C의 기판온도와 350 mTorr의 산소분압이다 [2, 7]. ZnO의 (002) peak이 34.64° 부근에서 관찰되어 c 축으로 성장한 epitaxial한 ZnO 박막을 확인할 수 있었다. Pure ZnO 박막은 침입형 Zn와 산소 공공 등의 자연적 결함에 의해 $10^{19}/\text{cm}^3$ 의 캐리어 농도 특성을 나타내고 있다. 이러한 결과를 바탕으로 ZnO:P 박막 또한 pure ZnO와 같은 조건인 400°C의 기판온도와 350 mTorr의 산소분압에서 증착을 실시하였다. 그림 1은 phosphorus가 5 wt% 도핑된 ZnO 박막(ZnO:P)의 XRD 패턴이다. 400°C의 기판온도와 350 mTorr의 산소분압 상태에서 증착된 ZnO:P 박막에서는 (002) peak 뿐만 아니라 (101) peak가 관찰이 되어서 박막의 결정성이 pure ZnO에 비해 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이러한 결정성의 감소는 400°C의 증착온도와 관계되어 있다고 사료된다. P는 휘발성이 아주 강한 물질이기 때문에 증착 할 때 높은 온도로 인해 P가 휘발되어 Zn와 O의 결함 및 ZnO 박막의 c 축 성장에 악영향을 미쳤다고 판단된다. 이러한 판단을 밀발침하기 위해 PL 측정을 실시하였다.

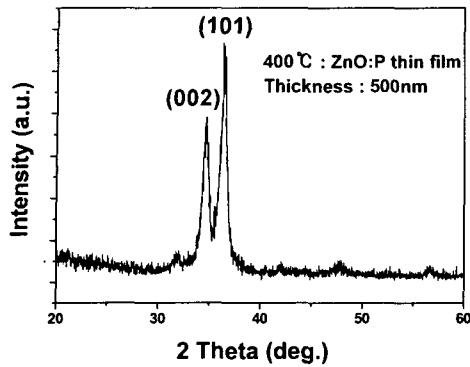


그림 1. ZnO:P 5 wt% 박막의 XRD patterns

PL 측정은 ZnO:P 박막의 화학양론을 알아볼 수 있다. ZnO에서 관찰 되는 UV 발광 및 다른 발광이 그림 2에서 관찰되지 않았으므로 Zn와 O의 결합이 잘 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 이러한 데이터를 통해 ZnO:P 박막 증착 시에는 400°C보다 낮은 온도가 요구 되었다. Pure ZnO 박막은 200°C 이상의 증착온도를 가질 때 c축 성장함을 기존의 실험 데이터를 통해 알 수 있다 [7].

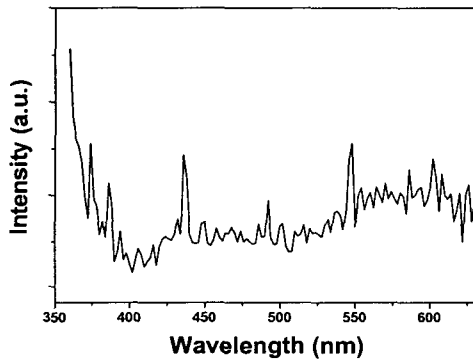


그림 2. ZnO:P 5 wt% 박막의 PL spectra

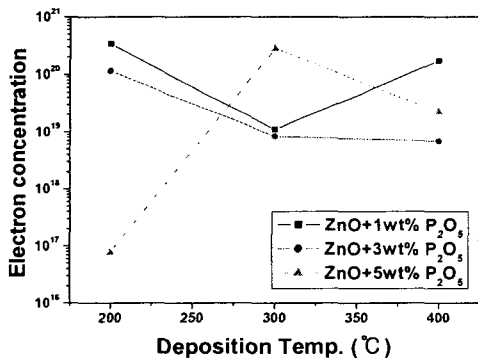


그림 3. ZnO:P 박막의 온도에 따른 전기적 특성

PL 과 XRD 데이터를 바탕으로 400°C의 증착온도가

ZnO:P의 증착에는 적합하지 않은 것으로 판단하여 각각의 온도를 다르게 하여 350 mTorr의 산소분압에서 증착 공정을 실시하였다. 그림 3은 P함유량이 다른 ZnO:P target을 사용하여 ZnO:P 박막을 200°C, 300°C, 400°C의 온도에서 증착한 후 실시한 Hall 측정 결과이다. 5 wt%의 P가 함유된 target으로 200°C에서 증착한 박막에서 $7.76 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 의 가장 낮은 전자 농도를 보이는 것을 알 수 있다. 또한 같은 박막의 저항률을 측정된 결과 7.932 Ωcm 의 전자 농도와 비례한 저항률을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

P를 이용하여 사파이어 기판위에 ZnO:P 박막을 증착하여 특성을 살펴보았다. 400°C의 증착온도에서는 P의 휘발 온도보다 높은 증착 온도 때문에 결정성 좋은 ZnO 박막을 형성하지 못하였다. ZnO:P 박막을 P 휘발온도 보다 낮은 200°C의 온도에서 증착시켰으며, 이에 따른 전자농도의 감소 및 저항률의 증가를 확인 할 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] D.C. Look, "Recent advances in ZnO materials and devices", Mater. Sci. Eng. B, Vol. 80, p. 383, 2001.
- [2] 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.
- [3] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Uuedo, and T. Kawai, "Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method", Physica B, Vol. 302, p. 140, 2001.
- [4] Y. R. Ryu, T. S. Lee, J. H. Leem and H. W. White, "Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions and ohmic contacts to arsenic-doped p-type ZnO", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 4032, 2003.
- [5] Toru Aoki, Yoshinori Hatanaka and David C. Look, "ZnO diode fabricated by eximer-laser doping", Appl. Phys. Lett., Vol. 76, p. 3257, 2000.
- [6] T. Ohshima, T. Ikegami, K. Ebihara, J. Asmussen, R. Thareja, "Synthesis of p-type ZnO thin films using co-doping techniques based on KrF excimer laser deposition", Thin Solid Films, Vol. 435, p. 49, 2003.
- [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.