

### As 도핑된 p형 ZnO 박막의 특성 분석

김동림, 김건희, 장현우, 안병두, 이상렬  
연세대학교 전기전자공학과

#### Characterization of arsenic doped p-type ZnO thin film

Dong Lim Kim, Gun Hee Kim, Hyun Woo Chang, Byung Du Ahn, Sang Yeol Lee  
Department of Electrical and Electronic Engineering, Yonsei University

**Abstract** -Arsenic doped p-type ZnO thin films have been realized on intrinsic (100) GaAs substrate by RF magnetron sputtering and thermal annealing treatment. p-Type ZnO exhibits the hole concentration of  $9.684 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , resistivity of  $2.54 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ , and mobility of  $25.37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Photoluminescence (PL) spectra of As doped p-type ZnO thin films reveal neutral acceptor bound exciton ( $A^0X$ ) of 3.3437 eV and a transition between free electrons and acceptor levels (FA) of 3.2924 eV. Calculated acceptor binding energy ( $E_A$ ) is about 0.1455 eV. Thermal activation and doping mechanism of this film have been suggested by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). p-Type formation mechanism of As doped ZnO thin film is more related to the complex model, namely,  $As_{Zn}-2V_{Zn}$ , in which the As substitutes on the Zn site, rather than simple model,  $As_O$ , in which the As substitutes on the O site. ZnO-based p-n junction was fabricated by the deposition of an undoped n-type ZnO layer on an As doped p-type ZnO layer.

전  $61.32 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 에서  $25.37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 감소하였다. 또한 전도 특성이 n형에서 p형으로 바뀌었음을 알 수 있다.

후열처리 된 박막에서 나타난 p형 전도 특성을 검증하기 위하여 후열처리 전과 후의 박막에 대하여 PL 측정을 시행하였다. 그림 1은 11 K에서의 저온 PL 결과를 보여주고 있다. 그림 1(a)에서는 3.3877 eV, 3.3611 eV, 3.3267 eV, 3.3437 eV에서 peak이 관찰된다. 이들은 각각 자유 엑시톤 결합 (FX), 중성 도너 포획 엑시톤 결합 ( $D^0X$ ), 중성 액셉터 포획 엑시톤 결합 ( $A^0X$ ), 자유전자와 액셉터 준위 간의 천이 (FA) 에 의한 발광 peak으로 규명되었다[8,9]. 그림 1(b)의 후열처리 후 박막의 PL 측정 결과에서는 3.3437 eV에 위치한  $A^0X$  peak이 우세하게 관찰되었으며, 3.2924 eV와 3.2346 eV에서 상대적으로 작은 FA peak과 도너 엑시터 쌍 천이 (DAP) peak이 관찰되었다.

### 1. 서 론

ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 II-VI족 직접형 반도체로, UV 영역 발광소자로의 응용이 기대된다. ZnO는 상온에서 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지를 보이고, 넓은 면적의 동종 기판이 가능하다는 점에서 GaN를 대체할 수 있는 물질로 주목받고 있다. 그러나 ZnO는 구조적인 특징으로 인해 침입형 Zn이 쉽게 발생하고, 열에 의한 산소 공공의 생성이 잘 유발된다. 이러한 천연 도너들의 자가보상 효과로 인해 p형 ZnO를 제작하는데 어려움이 따른다[1,2]. 때문에 발광소자로의 응용에 앞서 p형 ZnO의 안정적인 제작에 대한 연구가 진행되고 있다.

Li, Ag 등을 포함하는 1족 원소와 N, As를 위시한 5족 원소들을 액셉터로 이용한 p형 ZnO가 여러 그룹에서 보고되고 있으며[3-6], 특히 5족 원소는 ZnO 내에 도핑되었을 때 deep acceptor level을 형성하는 것으로 여겨지다가, 산소가 아닌 Zn을 치환하는 복합 모델을 통해 shallow level을 형성할 수 있음이 밝혀졌다[7].

본 연구에서는 As를 도펀트로 사용하여 p형 ZnO를 제작하고, XPS, PL 등을 통하여 특성을 분석하였다.

### 2. 본 론

#### 2.1 실험 방법

본 실험에서는 RF magnetron sputtering을 이용하여 ZnO 박막을 증착한 뒤 후열처리를 통해 p형 ZnO 박막을 제작하였다. 먼저 ZnO 박막이 intrinsic (100) GaAs 기판 위에 성장되었으며, 99.999%의 pure ZnO 타겟이 사용되었다. 증착 온도는 400 ℃였으며, 챔버 내의 분위기는 Ar과 O<sub>2</sub>의 혼합기체를 3 mTorr로 유지하였다. 성장된 박막은 500 ℃, O<sub>2</sub> 분위기 40 mTorr에서 후열처리 되었다. 박막의 전기적, 광학적인 특성 변화를 관찰하기 위해 Hall 측정과 PL 측정을 시행하였으며, 박막 내의 물질들의 함량을 분석하기 위해 XPS를 시행하였다.

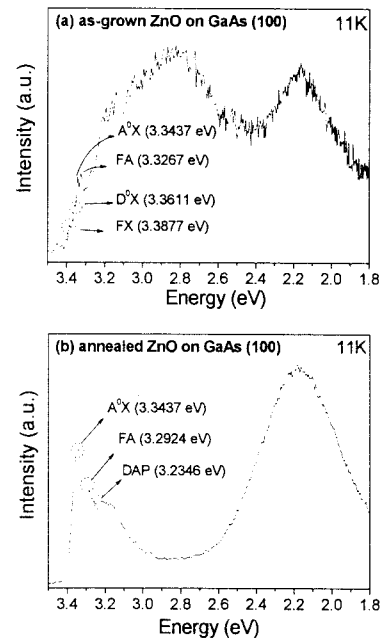
#### 2.2 결과 및 고찰

표 1은 GaAs 기판 위에 증착된 ZnO 박막의 전기적인 특성을 후열처리 전과 후에 대해 비교한 결과이다.

〈표 1〉 후열처리 전과 후의 ZnO 박막의 전기적인 특성

	캐리어 농도 ( $\text{cm}^{-3}$ )	저항률 ( $\Omega\text{cm}$ )	이동도 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	전도 특성
후열처리 전	$5.376 \times 10^{11}$	$1.897 \times 10^3$	61.32	n형
후열처리 후	$9.684 \times 10^{19}$	$2.54 \times 10^{-3}$	25.37	p형

후열처리 후 ZnO 박막의 캐리어 농도가  $5.376 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 에서  $9.684 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 으로 크게 상승하였으며 박막의 이동도는 후열처리



〈그림 1〉 GaAs 기판 위에 증착된 ZnO 의 11K에서의 PL 측정 결과 (a) 후열처리 전, (b) 후열처리 후.

여기에서 관찰된 FA peak의 위치를 이용하여 액셉터의 이온화 에너지를 계산할 수 있다. 11 K에서 ZnO의 진성 밴드갭은  $E_{gap} = 3.437 \text{ eV}$ 으로 보고 되었으며[9], 관측된  $E_{FA} = 3.2924 \text{ eV}$  이므로 액셉터의 이온화 에너지  $E_A = 0.1455 \text{ eV}$ 로 구할 수 있었다. ZnO 결정 구조에서 As가 치환한  $As_O$ 의 이온화 에너지는 930 meV로 알려져 있으며[10] 이 값은 위에서 구한 값과 큰 차이를 보인다. 반면 Limpijumngong *et al.*이 제안한 As가 Zn를 치환하고 두 개의 Zn 공공이 발생하는  $As_{Zn} - 2V_{Zn}$  구조에서 액셉터의 이온화 에너지는 0.15 eV로 PL 결과를 통해 계산한 값과 거의 일치하였다[7]. 이로써 제작된 ZnO에서 As가 도핑되는 매커니즘은  $As_{Zn}-2V_{Zn}$ 의 복합 구조임을 확인할 수 있었다.

위의 매커니즘에 따르면 후열처리를 통해 As를 도핑시켜 p형으로 만든 ZnO 박막에서는 Zn의 함량이 줄어드는 대신 As의 함량이 늘어날 것이다. 이를 확인하기 위하여 후열처리 전 후의 ZnO 박막에 대해 XPS를 시행하였다. 그림 2와 표 2는 각각의 박막에 대해 XPS를 시행한 결과이다. 표 2에서 나타나듯이 후열처리 전의 박막에서는 Zn과 O가 대등한 비율로 존재 하지만 As와 Ga는 검출되지 않았다. 그러나 후열처리 후의 박막에서는 Zn

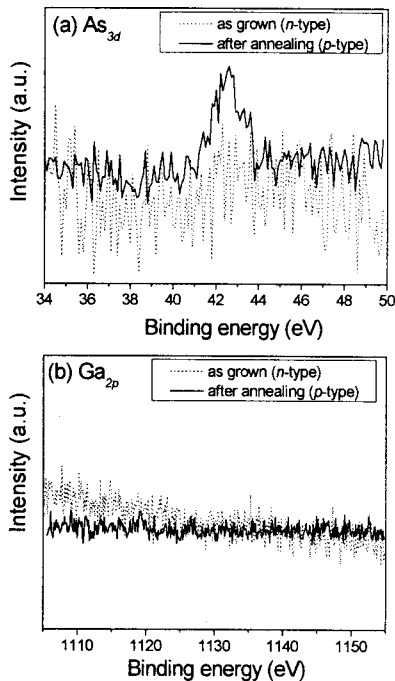
의 함량이 19.66 %로 크게 줄어들고, 산소의 함량이 79.56 %로 늘어났으며 As도 0.77 % 정도 검출되었다.

PL 측정 결과를 통해 확인한  $As_{Zn}-2V_{Zn}$  도핑 모델에서 As이 도핑되면 두 개의 Zn 공공이 발생하게 되므로 후열처리 후 Zn 함량이 감소되는 현상과 잘 일치한다. 또한 보고에 따르면 산소가 풍부한 상태에서 5족 원소가 산소를 치환하는 작용이 억제되고 Zn를 치환하는 작용이 늘게 되는데[7], 후열처리 후의 ZnO 박막에서 산소의 함량이 Zn의 함량에 비해 크게 증가되어 As이 Zn를 치환하는데 기여했음을 알 수 있다. 후열처리 후 As 함량은 증가되는 반면 Ga는 검출되지 않는다. 일반적으로 As은 확산을 통해 ZnO 박막 내에 도핑되었을 때 정공을 발생시키는 반면, Ga는 도너로 작용하여 높은 n형 전도 특성을 보이게 된다. 후열처리 시 Ga이 ZnO 내로 확산되면 ZnO의 정공 농도가 크게 줄어들거나 n형 반도체로 변화될 것이다. 하지만 XPS 결과에서 ZnO 내의 Ga이 검출되지 않았고, 후열처리 후 박막이 높은 정공 농도를 나타내는 것으로 보아 XPS 결과와 Hall 측정 결과가 잘 일치함을 확인하였다.

〈표 2〉 XPS를 이용한 후열처리 전과 후의 ZnO 박막의 함량 분석

	Zn	O	As	Ga
후열처리 전 함량 (%)	47.59	52.41	0	0
후열처리 후 함량 (%)	19.66	79.56	0.77	0

그림 2는 XPS 표면 화학 상태 분석 결과이다. 그림 2(a)는  $As_{3d}$  core state의 결합에너지를 분석한 것으로 후열처리 전에는 뚜렷한 peak이 관찰되지 않지만, 후열처리 후에는 42.6 eV 근처에서 peak이 관찰되었다. 이 peak은 As와 O와의 결합에 관련된 peak임이 보고되어 있다[11]. 또한 그림 2(b)는  $Ga_{2p}$  core state의 결합에너지를 분석한 것으로 후열처리 전후에 큰 차이가 관찰되지 않았으며, 이를 통해 GaAs 기판 위에 증착된 ZnO 박막을 후열처리 할 때, ZnO 박막은 Ga에 의한 확산이 아니라 As의 확산에 의해 영향을 받음을 확인할 수 있었다.



〈그림 2〉 후열처리 전후의 ZnO 박막에서의 (a)  $As_{3d}$  core-level, (b)  $Ga_{2p}$  core-level XPS 결과

### 3. 결 론

As 도핑된 ZnO 박막이 (100) GaAs 기판 위에 RF sputtering을 이용하여 제작되었다. 500 °C에서 후열처리 된 ZnO 박막은 캐리어 농도  $9.684 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 이동도  $25.37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 저항률  $2.54 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 의 p형 전도 특성을 나타내었다. PL 측정 결과를 통하여 중심 엑셀터 포획 엑시톤 결합 peak이 3.3437 eV에서 나타남을 관찰하였으며 이를 통해 구해진 엑셀터 이온화 에너지는  $As_{Zn}-2V_{Zn}$  모델에서 구해진 0.15 eV와 일치하였다. XPS 분석을 통해서 후열처리 전후의 Zn 함량이 47.59 %에서 19.66 %로 감소하고, O 함량이 52.41 %에서 79.56 %로 증가하는 것을 확인하였으며, 후열처리 후 As이 검출되는 것을 발견할 수 있었다. XPS 분석 결과를 통해 후열처리에 의해

ZnO로 As이 도핑되는 매커니즘이 PL 분석에서 제안된 모델과 일치함을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (No. R01-2004-000-10195-0 (2006)) 지원으로 수행되었음.

### 참고 문헌

- [1] 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 63, 075205 (2001)
- [2] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Ryzelove, "Residual Native Shallow Donor in ZnO", Phys. Rev. Lett. 82, 2552 (1999)
- [3] J. G. Lu, Y. Z. Zhang, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, H. P. He, L. P. Zhu, J. Y. Huang, L. Wang, J. Yuan, B. H. Zhao, and X. H. Li, "Control of p- and n-type conductivities in Li-doped ZnO thin films", Appl. Phys. Lett. 89, 112113 (2006)
- [4] H. S. Kang, B. D. Ahn, J. H. Kim, G. H. Kim, S. H. Lim, H. W. Chang, and S. Y. Lee, "Structural, electrical, and optical properties of p-type ZnO thin films with Ag dopant", Appl. Phys. Lett. 88, 202108 (2006)
- [5] 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. 81, 1830 (2002)
- [6] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White, "Synthesis of p-type ZnO films", J. Cryst. Growth 216, 330 (2000)
- [7] S. Limpijumng, S. B. Zhang, S.-H. Wei, and C. H. Park, "Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic- or Antimony-Doped p-Type Zinc Oxide", Phys. Rev. Lett. 92, 155504 (2004)
- [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. 95, 1246 (2004)
- [9] Y. R. Ryu, T. S. Lee, J. H. Leam, H. W. White, "Properties of arsenic c-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition", Appl. Phys. Lett. 83, 87 (2003)
- [10] B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of X-ray diffraction, Third edition, Prentice Hall, p 93, (2001)
- [11] J. T. Wolan, C. K. Mount, and G. B. Hoflund, "Room-temperature oxidation of a GaAs(001) surface induced by the interaction of hyperthermal atomic oxygen and studied by x-ray photoelectron spectroscopy and ion scattering spectroscopy", Appl. Phys. Lett. 72, 1469 (1998)