

PLD 법으로 증착된 n-ZnO:In/p-Si (111) 이종접합구조의 특성연구

A Study on the Characteristic of n-ZnO:In/p-Si (111) Heterostructure by Pulsed Laser Deposition

장보라¹, 이주영¹, 이종훈¹, 김준제¹, 김홍승^{1,a}, 이동욱², 이원재², 조형균³, 이호성⁴
(Bo-Ra Jang¹, Ju-Young Lee¹, Jong-Hoon Lee¹, Jun-Je Kim¹, Hong-Seung Kim^{1,a},
Dong-Wook Lee², Won-Jae Lee², Hyeong-Kyun Cho³, and Ho-Seong Lee⁴)

Abstract

ZnO films doped with different contents of indium (0.1 ~ 10 at.%) were deposited on Si (111) substrate by Pulsed Laser Deposition (PLD). The structural, electrical and optical properties of the films were investigated using XRD, AFM, Hall and PL measurement. Results showed that un-doped ZnO film had (002) plane as the c-axis orientated growth, whereas indium doped ZnO films exhibited the peak of (002) and the weak (101) plane. In addition, in the indium doped ZnO films, the electron concentration is ten times higher than that of un-doped ZnO film, while the resistivity is ten times lower than that of un-doped ZnO film. The indium doped ZnO films have UV emission about 380 nm and show a red shift with increasing contents of indium. The I-V curve of the fabricated diode show the typical diode characteristics and have the turn on voltage of about 2 V.

Key Words : In doped ZnO, Pulsed laser deposition, ZnO/Si(111) hetero-junction

1. 서 론

II-VI 족 화합물 반도체인 ZnO 는 직접 천이형 반도체로 상온에서 3.37 eV의 넓은 에너지 밴드갭과 우르짜이트(Wurtzite) 결정구조 ($a= 3.2495 \text{ \AA}$, $c= 5.2069 \text{ \AA}$)를 가진다. ZnO의 물리적 특성은 광학 소자로 상용화된 GaN와 유사할 뿐만 아니라 GaN (24 meV) 보다 큰 엑시톤 결합 에너지 (60 meV)를 가져 상온 및 고온에서 발광효율을 극대화 할 수 있는 장점을 가진다. 이러한 장점으로 인해 현재 발광다이오드(light emitting diode, LEDs), 레이저 다이오드 (laser diode, LDs), 태양전지 (solar cells)

등의 소자 재료로 많은 주목을 받고 있다[1,2].

ZnO 는 일반적으로 침입형 Zn 이온 (Zn^{2+})이나 산소공공 이온 (Vo^{2+})등과 같은 형태의 결함에 의해 n 형 전기전도성을 나타낸다. 순수한 ZnO 박막의 경우 낮은 전자 운반자 농도로 인하여 큰 비저항 특성을 보이지만 III (Al, Ga, In, B) 족 원소를 도핑함으로써 전기적 특성을 조절 할 수 있다[3,4]. 양질의 ZnO 박막을 형성하는 방법에는 펄스레이저 증착 (Pulsed Laser Deposition), 화학기상 증착 (Chemical Vapor Deposition), 분자빔 에피택시 (Molecular Beam Epitaxy), 스퍼터링 (Sputtering), Sol-gel 등과 같은 다양한 방법들이 시도되고 있다. 이 중 펄스레이저 증착법은 기판에 도달되는 원자 및 분자의 에너지가 높아 양질의 박막형성에 유리하며 강한 에너지를 사용하기 때문에 증착속도가 비교적 빠르며 증착속도의 제어가 용이하다[5,6].

따라서 본 연구에서는 펄스레이저 증착법을 이용하여 ZnO 박막을 p-Si (111) 기판 위에 증착시켰다. $10^{18}/\text{cm}^3$ 의 전자농도를 가지고 외부에 환경에 안정적인 n 형 ZnO 박막을 형성하기 위해 In (dopant)

1. 한국해양대학교 나노반도체공학과

(부산시 영도구 동삼동 1)

2. 동의대학교 나노공학과

3. 성균관대학교 신소재공학과

4. 경북대학교 신소재공학과

a. Corresponding Author : hongseung@hhu.ac.kr

접수일자 : 2009. 3. 18

1차 심사 : 2009. 4. 20

심사완료 : 2009. 4. 24

을 도핑 하였으며 도핑된 In 양에 따른 ZnO 박막의 구조적 특성 및 전기적, 광학적 특성을 관찰하였다. 또한 패턴공정을 통해 n-ZnO:In/p-Si(111) 이중접합 다이오드를 제작하여 I-V 특성을 조사하였다.

2. 실험

펄스레이저 증착법 (Pulsed Laser Deposition, PLD)을 이용하여 p-type Si (111) 기판 위에 un-doped ZnO 박막과 ZnO:In 박막을 증착하였다. PLD 공정을 위한 타겟으로 순도 99.99 % 의 In₂O₃ 가 0.1~10 at.% 로 함유된 ZnO (99.99 %) 1인치 타겟을 사용하였다. 타겟 제작은 In₂O₃와 ZnO가 혼합된 분말을 24시간 동안 회전불밀 하였으며 불밀 후 석고 위에서 6시간, 전기로에서 16 시간을 건조시켰다. 건조된 분말을 1시간 동안 건식법으로 2차 회전불밀 하였으며 불밀 후 30 MPa 의 압력을 1분간 인가하여 Target을 제작하였다. 제작된 타겟은

전기로를 사용하여 600 °C에서 2시간 1200 °C에서 4시간 동안 소결시켰다. 본 실험에 사용된 PLD 시스템의 레이저 원으로 ArF 엑시머 레이저 ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 25 \text{ ns}$) 를 사용하였고, 에너지 밀도와 레이저의 반복 주기는 2.0 mJ/cm², 5 Hz로 고정하였다. 챔버는 터보 펌프를 사용하여 10⁻⁶ Torr의 초기 진공상태로 만든 후 순도 99.99 % 산소를 유입하여 분압을 130 mtorr로 유지하였다. 증착은 Si (111) 기판 위에 600 °C에서 30분간 시행하였으며, 증착된 박막의 두께는 알파 스텝 장치 (Dektak 3st)로 측정된 결과 250 nm 정도이다. X 선 회절 분석기 (X-ray diffraction: XRD, D/MAX 2100H, Rigaku)의 θ -2 θ 측정법과 탐침형 원자 현미경 (Atomic Force Microscopy: AFM, SPA-400, NITECH)을 이용해 박막의 구조적 특성을 조사하였다. 광학적 특성과 전기적 특성을 알아보기 위해 He-Cd레이저를 사용한 PL (Photoluminescence)과 홀 (Hall)측정을 하였다. 발광다이오드는 패턴공정을 통해 제작되었으며 특성을 평가하기 위해 HP4145B 계측기로 I-V (Current-Voltage)를 측정하였다.

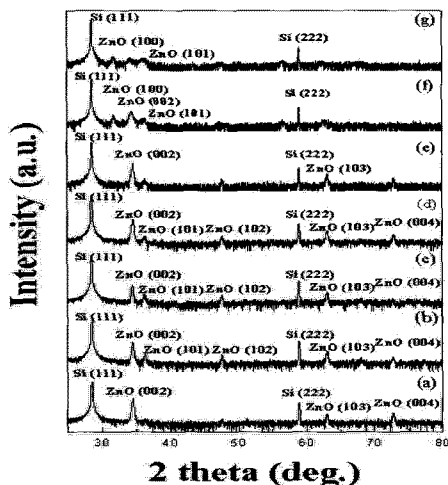


그림 1. Un-doped ZnO 박막과 ZnO:In 박막의 XRD 이미지.

(a) undoped ZnO, (b) ZnO:In (0.1 at.%), (c) ZnO:In (0.3 at.%), (d) ZnO:In (0.6 at.%), (e) ZnO:In (1 at.%), (f) ZnO:In (5 at.%), (g) ZnO:In (10 at.%)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of un-doped ZnO and In doped ZnO films.

(a) undoped ZnO, (b) ZnO:In (0.1 at.%), (c) ZnO:In (0.3 at.%), (d) ZnO:In (0.6 at.%), (e) ZnO:In (1 at.%), (f) ZnO:In (5 at.%), (g) ZnO:In (10 at.%)

3. 결과 및 고찰

그림 1은 un-doped ZnO 박막과 In이 도핑된 ZnO (ZnO:In)박막의 θ -2 θ 기법으로 주사한 XRD 패턴이다. 이 XRD 패턴에서 un-doped ZnO와 ZnO:In 박막은 34.4 ° 부근에서 2 θ 값을 가진다. 이 값은 육방정계 (Hexagonal) ZnO 결정구조의 (002) 면에 의한 피크 값과 일치하는 값으로 Si (111) 기판 위에 c-축으로 우선성장 되었음을 나타낸다. 그러나 도핑된 In 양이 증가 할수록 (002) 면의 피크가 감소하고 (101), (102) 면 등의 (101) 면의 피크가 증가 되었으며 5 at.% 이상의 In이 도핑 되었을 경우 (002) 면의 피크가 거의 없는 것을 볼 수 있다. 이는 도핑된 In의 영향에 의해 c-축 배향 성장에서 무작위 성장으로 변화하는 것으로 보이며 5 at.% 이상의 많은 양의 도핑은 ZnO의 성장을 방해함을 나타낸다[7].

그림 2는 un-doped ZnO와 ZnO:In 박막의 AFM 그림이며 그림 3은 AFM 결과로부터 얻은 각 조건에 대한 입체크기와 표면 거칠기를 나타내었다. 도핑양의 증가에 따른 입체크기 변화는 크지 않으나 박막 표면의 거칠기는 un-doped ZnO 박막 (17.68 nm)에 비해 In 양이 증가 할수록 감소하며 10 at.% 로 In이 도핑 되었을 때 2.47 nm 까지 감소하였다.

그림 4는 홀 측정에 의한 un-doped ZnO와 ZnO:In 박막의 전자농도, 이동도 그리고 비저항 값을 나타낸다. un-doped ZnO 박막은 $\sim 10^{17}/\text{cm}^3$ 의 전자농도와 $\sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 가지는 반면에 ZnO:In 박막은 un-doped ZnO 박막보다 10 배 높은 전자농도 ($\sim 10^{18}/\text{cm}^3$)와 10 배 낮은 비저항 값 ($\sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)을 갖는다. 이는 도핑된 In 이온이

결정 내부에서 Zn 이온과 치환되어 자유전자 밀도가 증가하였음을 나타낸다[7]. 다음은 전자농도와 이동도 관련 식을 나타내었다[8].

$$\mu = 1/en\rho$$

n 은 전자농도이며 $n=1/eR_H$ 식에 의해 계산 된다. R_H 는 홀 계수이고, e 는 전하량 그리고 ρ 는 비

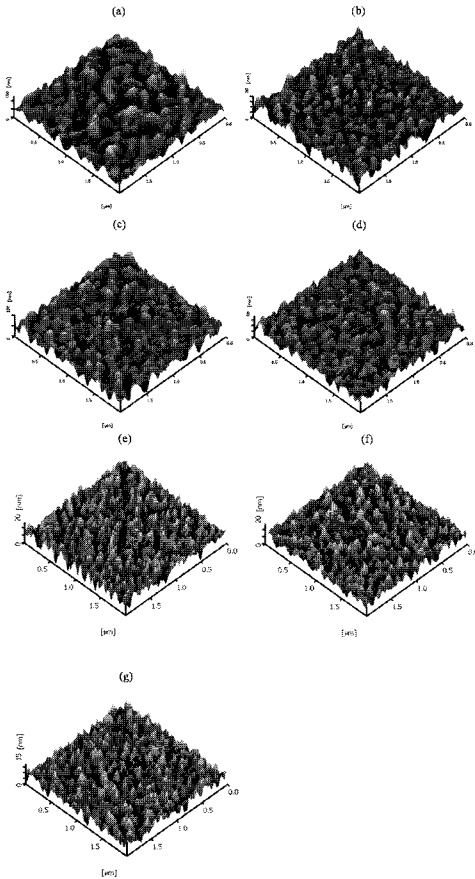


그림 2. Un-doped ZnO 박막과 ZnO:In 박막의 표면 이미지.

(a) undoped ZnO, (b) ZnO:In (0.1 at.%), (c) ZnO:In (0.3 at.%), (d) ZnO:In (0.6 at.%), (e) ZnO:In (1 at.%), (f) ZnO:In (5 at.%), (g) ZnO:In (10 at.%)

Fig. 2. Surface images of un-doped ZnO and In doped ZnO films.

(a) undoped ZnO, (b) ZnO:In (0.1 at.%), (c) ZnO:In (0.3 at.%), (d) ZnO:In (0.6 at.%), (e) ZnO:In (1 at.%), (f) ZnO:In (5 at.%), (g) ZnO:In (10 at.%)

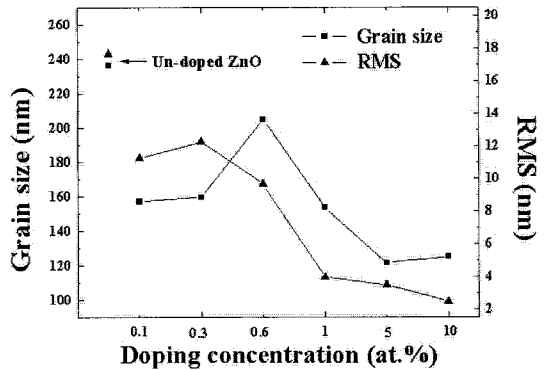


그림 3. Un-doped ZnO 박막과 ZnO:In 박막의 입자 크기 및 박막표면 거칠기.

Fig. 3. Grain size and surface roughness of un-doped ZnO and In doped ZnO films.

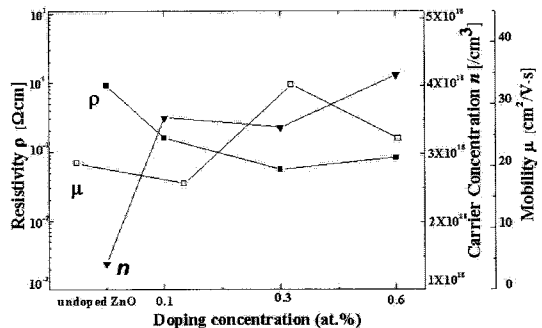


그림 4. Un-doped ZnO 박막과 ZnO:In 박막의 전자농도, 이동도 및 비저항.

Fig. 4. The carrier concentration, mobility and resistivity of un-doped ZnO and In doped ZnO films.

저항 이다. 일반적으로 이동도는 전자농도가 증가함에 따라 증가하는 이온화 도너에 의해 점진적으로 감소하는 것으로 잘 알려져 있다. 그러나 본 연구에서 0.3 at.% 이상의 In 이 도핑된 경우 이동도의 감소는 보이지 않는다. 이는 도핑된 In이 Zn 이온과 치환됨과 동시에 침입형 자리에 위치함으로써 InZnO (IZO)가 형성된 것과 밀접한 관련이 있다고 여겨진다.

그림 5는 un-doped ZnO 박막과 ZnO:In 박막의 상온 PL 특성을 나타내는 그래프이다. 380 nm 부근에서 ZnO의 UV 발광피크가 관찰되며 도핑된 In 양이 증가 할수록 에너지 밴드갭이 3.26 eV (380 nm, un-doped ZnO)에서 3.23 eV (382.6 nm, ZnO:In 0.6 at.%)까지 감소하였다. X.Peng 등의 연구에 의하면 ZnO에 In이 도핑 되었을 때 In^{3+} 와 Zn^{2+} 의 치환에 의해 전도대 보다 0.03 ~0.05 eV 낮은 곳에서 새로운 In_{Zn} level이 형성된다고 보고 한다. 본 연구결과에서 UV 피크의 이동은 In과 Zn 이온의 치환에 의해 자유전자가 생성되었고, 생성된 자유전자는 전도대 아래서 In_{Zn} level 을 형성하여 에너지 밴드갭이 0.03 eV 정도 감소하였다고 여겨진다[9]. PL 결과에서 2.9 ~3.0 eV 근처에서의 발광 피크가 관찰된다. 이는 In_{Zn} level과 V_{Zn} level 사이의 발광 (3.02 ~3.04 eV)과 In_{Zn} level과 O_i level 사이의 발광 (2.92 ~2.94 eV)이 합쳐진 것으로 보인다. In 증가에 따른 UV 발광 강도의 감소는 결정 내부에서 In 이온이 Zn 이온과 치환됨과

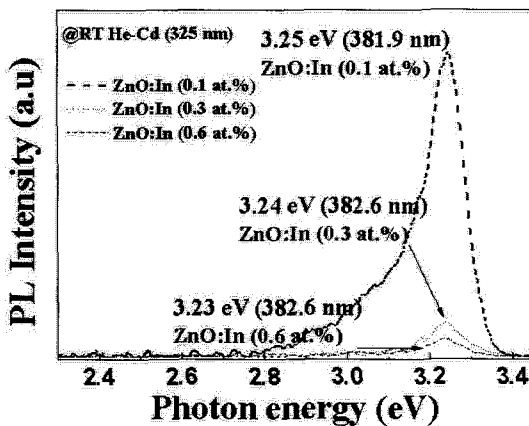


그림 5. ZnO:In 박막의 상온 PL 스펙트럼.

Fig. 5. PL spectra of In doped ZnO films at room temperature.

동시에 침입형 자리에 위치함으로써 침입형 산소이온 (O_i)과 결합하여 InO 를 형성하였으며, 이는 발광특성에 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 1 at.% 이상 도핑된 ZnO 박막의 PL 은 측정이 불가능하였다[10].

그림 6은 -5 V 에서 5 V 의 전압을 걸어 주었을 때 n-ZnO:In/Si (111) 이종접합 다이오드의 I-V (Current-Voltage) 곡선을 나타내었으며 표 1 은 역방향 전류 (-5 V) 와 순방향 전류 (5 V)의 비율

표 1. 순방향 전압 (5 V) 과 역방향 전압 (-5 V) 에서의 값.

Table 1. The value of forward bias at 5 V and reverse bias at -5 V.

	Turn on voltage(V)	I_R (A) at -5 V	I_F (A) at 5 V	I_F/I_R
ZnO:In (0.1 at.%)	2.3	2.6×10^{-5}	0.017	68.6
ZnO:In (0.3 at.%)	1.9	7.1×10^{-6}	0.013	183.1
ZnO:In (0.6 at.%)	1.8	5.5×10^{-6}	0.014	263

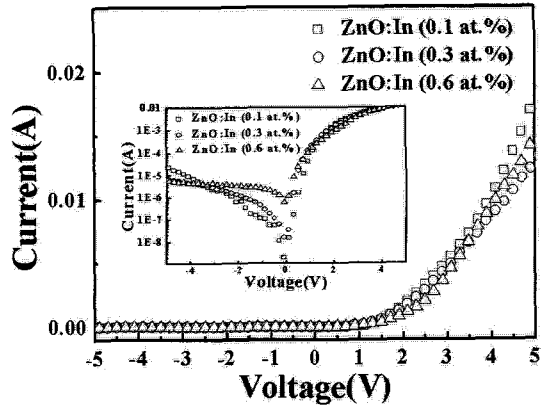


그림 6. n-ZnO:In/p-Si (111) 이종접합 다이오드의 전류-전압 특성곡선, 삽입된 그래프는 이종접합 다이오드에 전압이 인가되었을 때 log (전압) - 전류 곡선을 나타낸다.

Fig. 6. I-V characteristics curve of n-ZnO:In/p-Si (111) hetero-junction diode, the inserted graph shows log (I)-V curves of hetero-junction diode at bias voltage.

나타내었다. 표 1에서 도핑된 In 양이 증가 할수록 역방향 전류에 대한 순방향 전류의 비 (I_F/I_R)가 68.6 (ZnO:In 0.1 at.%) 에서 263 (ZnO:In 0.6 at.%) 으로 증가 하였다. 이것은 In을 도핑함으로써 박막의 전기적 특성이 향상되어 누설전류가 감소하였다고 보여진다. 그림 6 에서 un-doped ZnO 박막은 내부결함에 의해 측정이 불가능 하였으나 ZnO:In 박막은 전류에 대한 전압의 비가 선형적으로 증가하는 전형적인 다이오드 특성곡선을 보였다. 또한 순방향 전압 (Turn on voltage)값은 보고된 ZnO p-n 접합 LED결과들의 순방향 전압 값 (3 ~ 4 V) 보다 낮은 ~2 V의 전압 값을 가진다[11,12].

4. 결 론

펄스 레이저 증착법 (Pulsed Laser Deposition)을 사용하여 In (0.1 ~ 10 at.%)이 도핑 된 ZnO 박막을 Si (111) 기판 위에 증착시켰으며 ZnO 박막에 In을 도핑 함으로써 ZnO:In 박막의 구조적 특성 및 전기적 특성, 광학적 특성을 조사 하였다. ZnO 박막에 In 을 도핑 함으로써 (002) 면과 (101), (102) 면 등의 (10I) 면이 관찰되며 이는 c-축 우선성장에서 무작위 성장으로 변화한 것으로 보인다. 또한 5 at.% 이상의 많은 양의 In은 결정내의 ZnO 성장을 방해 하는 것으로 여겨진다. un-doped ZnO 박막에 비해 ZnO:In 박막의 전자농도가 $10^{17}/\text{cm}^3$ 에서 $10^{18}/\text{cm}^3$ 로 10배 이상 증가 하였고 비저항 또한 10배 이상 감소하였다. 380 nm 부근에서 ZnO UV 발광이 관찰되며 In의 양이 증가 할수록 에너지 밴드갭과 UV 발광 강도가 감소하였다. n-ZnO:In/p-Si (111) 이종 접합 다이오드는 ~2 V 의 순방향 전압 값을 가지며 전류에 대한 전압의 비가 선형적으로 증가 하는 전형적인 다이오드 특성 곡선을 보인다.

감사의 글

본 실험은 한국 학술진흥재단의 기초연구과제지원사업 (KRF-2006-311-D00138)과 2008학년도 한국해양대학교 공과대학의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

참고 문헌

[1] W. W. Wenas, A. Yamada, and K.

Takahashi, "Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metal organic chemical vapor deposition", J. Appl. Phys., Vol. 70, p. 7119, 1991.

- [2] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wang, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, "Ultraviolet spontaneous and stimulated emission from ZnO microcrystallite thin film at room temperature", Solid State Comm., Vol. 103, p. 459, 1997.
- [3] Ataev B. M., Bagamadova A. M., Djabrailov A. M., Mamedov V. V., and Rabadanov R. A., "Highly conductive and transparent Ga-doped epitaxial ZnO films on sapphire by CVD", Thin Solid Films, Vol. 260, p. 19, 1995.
- [4] Ko H. J., Chen Y. F., Hong S. K., Wenisch H., Yao T., and Look D. C., "Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy", Appl. Phys. Lett., Vol. 77, p. 3761, 2000.
- [5] Z. Z. Ye, J. G. Lu, Y. Z. Zhang, Y. J. Zeng, L. L. Chen, F. Zhuge, G. D. Yuan, H. P. He, L. P. Zhu, J. Y. Huang, and B. H. Zhao, "ZnO light-emitting diodes fabricated on Si substrates with homo buffer layers", Appl. Phys. Lett., Vol. 91, p. 113503, 2007.
- [6] F. K. Shan, B. C. Shin, S. W. Jang, and Y. S. Yu, "Substrate effects of ZnO thin films prepared by PLD technique", J. Euro. Cera. Soci., Vol. 24, p. 1015, 2004.
- [7] M. Caglar, Y. Caglar, and S. Ilican, "Electrical and optical property of undoped ZnO and In doped ZnO", Phys. Stat. Sol., (c) 4, Vol. 3, p. 1337, 2007.
- [8] R. K. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, S. R. Mishra, and P. K. Kahol, "Band gap engineering of ZnO thin films by In_2O_3 incorporation", J. Crys. Grow., Vol. 310, p. 3019, 2008.
- [9] X. Peng, H. Zang, Z. Wang, J. Xu, and Y. Wang, "Blue-violet luminescence double peak of In-doped films prepared by radio frequency sputtering", J. Lumin., Vol. 128, p. 328, 2008.
- [10] K. J. Chen, F. Y. Hung, S. J. Chang, and Z.

- S. Hu, "Microstructures, optical and electrical properties of In-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method", Appl. Surf. Scie., 2008(in press).
- [11] Z. P. Wei, Y. M. Lu, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, B. Yao, B. H. Li, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, X. W. Fan, and Z. K. Tang, "Fabrication of nitrogen doped p-ZnO and ZnO light emitting diodes on sapphire", J. Kore. Phys. Soci., Vol. 53, p. 3038, 2008.
- [12] W. Z. Xu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, B. H. Zhao, L. Jiang, J. G. Lu, and H. P. He, "ZnO light-emitting diode grown by plasma-assisted metal organic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 88, p. 173506, 2006.