

산화아연 반도체내의 불순물 trap 준위에  
대한 간접적 측정 방법

김 명식\*, 구 자운, 오 명환, 한국 과학 기술 원

A indirect measuring method for impurity trap level  
in ZnO semiconductor

Kim Myung-Sik\*, Koo Ja-Yoon, Oh Myung-Hwan, KAIST

1. 서 론

산화아연은 결정 성장 과정에서 아연이온이 산소 이온보다 많이 존재하는 비화학양론적인 (non-stoichiometry) 결합으로 인하여 격자간 아연 (interstitial Zinc) 이나 혹은 산소공격자(oxygen vacancy) 가 결정내부에 존재하게 된다. 격자간 아연이나 산소공격자가 이온화함으로써 전자를 방출하게 되므로 산화아연은 n-type 반도체가 된다.

이러한 산화아연 반도체의 energy gap 은 3.2eV 로 Si 이나 GaAs 와 같은 일반반도체의 energy gap 보다는 훨씬 큰 물질이기 때문에 자외선보다 더 낮은 주파수영역의 빛에서 안정된 특성을 나타낸다. 그러나 Co 나 Ni 등이 도우핑(dopping) 되면 가시광선이하의 주파수 영역에 대해 빛이 흡수되기 때문에 가시광선에 대한 광센서 및 IR 센서의 재료로 사용가능하다.<sup>3)</sup>

따라서, 본 실험에서는 Co, Mn이 dopping 된 C 축으로 배양한 ZnO 박막물질에 자외선을 쬐어 carrier 를 여기한 다음 여기된 carrier 의 recombination 과정을 조사한 후 SHR model<sup>4,5)</sup> 을 이용하여 Additive 의 trap 준위를 알아보고자 한다.

2. 실험방법

가) 시편 제조

1) RF Sputtering 을 위한 target 제작

RF sputtering 을 위한 시편의 target 제작은 그림 1 과 같은 제조공정을 거쳐 제작하였으며 이때 조성은 표 1 에 나타내었다.

표 1. 조 성 비

Raw material 명칭	ZnO (mol %)	MnO <sub>2</sub> (mol %)	CoO (mol %)
조성 A	100	0	0
조성 B	99.5	0.5	0
조성 C	99.5	0	0.5

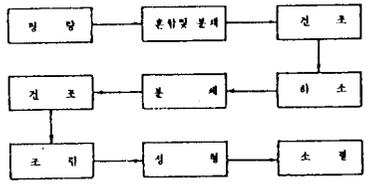


그림 1) RF sputtering 을 위한 target의 제조공정

2) 박막 시편 제조

제조된 박막시편의 단면을 그림 2 에 나타내었으며 그 제조과정을 살펴보면 다음과 같다.

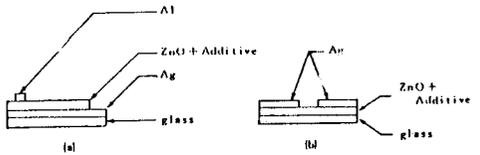


그림 2) 박막시편의 단면도

(1) 그림 2의 (a) 는 donor density 를 구하기 위한 시편으로 먼저 Ag 를 glass 위에 coating 한 다음 RF sputtering 장치를 이용하여 산화아연을 C 축 배양 시간 후 다시 Al 를 진공증착시켜 전극으로 사용하였다.

(2) 그림 2의 (b) 는 carrier recombination 과정을 살펴보기 위한 시편으로 glass 위에 산화아연을 C 축 배양한후 Ag 를 진공증착시켜 전극으로 사용하였다.

나) C-V 측정

각 시편의 donor density 를 측정하기 위해 C-V plotter(model no., HP4280-A) 를 사용하여 C-V 측정을 행하였다.

다) 시간에 따른 carrier density 측정

그림 2의 (b) 시편에 수은등을 이용하여 자외선을 쬐어 excess carrier 를 만든 다음 시간에 따른 carrier density 변화를 구하였다. 실제적으로는 carrier density 를 구하여야 하지만 일정전압하에서 흐르는 전류는 carrier 밀도에 비례하기 때문에 carrier 밀도 대신에 전류의 변화를 측정하였다.

3. 결 과

가) 각 시편에 대한 C-V 측정에 따른 donor density 는 표 2와 같이 CoO 첨가시 가장 크게 그리고 순수한 ZnO 경우가 가장 작게 나타났다.

표 2. 각 시편의 donor 밀도

시편의 조성	$(\frac{1}{C})^{-1}$ -V의 기울기	도우너 밀도
ZnO	$9.775 \times 10^{-11} F^{-1}V^{-1}$	$7.68 \times 10^{17} cm^{-3}$
99.5 ZnO+0.5 CoO	$9.33 \times 10^{-11} F^{-1}V^{-1}$	$2.26 \times 10^{18} cm^{-3}$
99.5 ZnO+0.5 MnO	$3.92 \times 10^{-11} F^{-1}V^{-1}$	$5.40 \times 10^{18} cm^{-3}$

나) 각 시편의 시간에 따른 전류의 변화가 그림 3과 같이 나타났다.

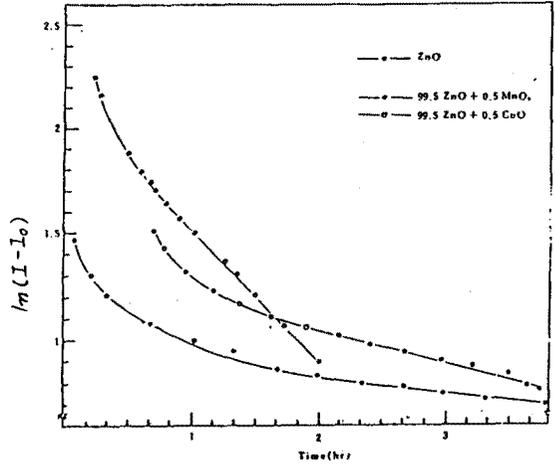


그림 3) 각 시편의 시간에 따른 전류의 변화 ( I : 시간 t일때 전류, I<sub>0</sub>: 여기전 전류 )

한편 SHR model<sup>4,5)</sup> 에 의해 excess carrier density 의 시간에 따른 변화는 식 (1)과 같이 나타나며

$$\frac{dn'}{dt} = \frac{(pn-ni^2)}{(p+n+2ni \cosh(\frac{Et-E_0}{KT}))\tau_0} \dots\dots (1)$$

Et ; trap level  
 $\tau_0$  ; carrier lifetime

또한 산화아연은 전자에 비해 hole 의 수는 무시할 정도로 작게 존재하여 hole 의 존재를 무시하면 식(1)은 식(2)와 같게 된다.

$$\ln(n^{12} + n_0 n') + \frac{2\alpha}{n_0} \ln(\frac{n'}{n_0 + n'}) = -\frac{t}{\tau_0} + \beta \dots\dots (2)$$

n' : excess electron density  
 n : 여기시키기전 electron density  
 $\beta : \ln(n'(0) + n_0 n'(0)) + \frac{2\alpha}{n_0} \ln(\frac{n'(0)}{n_0 + n'(0)})$   
 $\alpha : ni \cosh(\frac{Et-E_1}{KT})$   
 $n'(0) : t = 0$  일때 n'

또한 시간이 어느 정도 지나고 나면 excess 된 carrier 가 recombination 되어  $n' \ll n_0$  의 관계가 성립하여 식(2)는 다시 식(3)과 같이 된다.

$$\left(1 + \frac{2\alpha}{n_0}\right) \ln n' = \left(1 - \frac{2\alpha}{n_0}\right) \ln n_0 + \beta - \frac{t}{\tau_0} \quad \dots (3)$$

식(3)을 살펴보면  $\ln n'$  과  $t$  는 직선적인 관계가 성립하며 그 기울기는  $E_t$  와 관계되어진다. 따라서 그림 3)에서 기울기를 구하면  $E_t$  의 값을 어느 정도 추정할 수 있다.

#### 4. 결 론

앞에서 살펴본 실험결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

- 가) RF sputtering 방법으로 박막 산화아연을 만들 경우 C 축으로 배양된 시편을 구할 수 있다.
- 나) 순수 산화아연에 비해  $MnO_2$  나  $CoO$  가 Additive 로 첨가되면 결정내의 donor density 가 증가하게 나타났다.

다) 산화아연 결정내에 존재하는 trap 의 준위는 conduction band 로부터  $Co$  가 가장 가깝고 그 다음으로  $Mn, Zn$  의 순서로 존재하는 것을 예상할 수 있다.

#### \*\* 참 고 문 헌

- 1) E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, and G. Stöber, "Electrical Properties and Non-stoichiometry in ZnO single Crystals.", Phys. Stat. Sol., (a) 66, 635 (1981)
- 2) G. Neumann, "On the Defect Structure of Zinc-Doped Zinc Oxide", Phys. Stat. Sol., (b) 105, 605 (1981)
- 3) R.S. Anderson, "Lattice-Vibration Effects in the Spectra of ZnO : Ni and ZnO : Co." Phys. Rev., 164, 398 (1967)
- 4) W. Shockley and W.T. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons" Phys. Rev., 87, 835 (1952)
- 5) P.N. Hall, "Electron-Hole Recombination in Germanium" Phys. Rev., 87, 387 (1952)