

n-ZnO/p-Zn doped InP의 p-n 이종접합 형성에 관한 연구

p-n heterojunction composed of n-ZnO/p-Zn-doped InP

심은섭, 강홍성, 김정석, 방성식, 이상렬

(Eun Sub Shim, Hong Seong Kang, Jeong Seok Kang, Seong Sik Bang, Sang Yeol Lee)

Abstract

A p-n junction was obtained by the deposition of an n-type ZnO thin film on a p-type Zn-doped InP substrate. The Zn-doped InP substrate has been made by the diffusion of Zn with sealed ampoule technique. The ZnO deposition process was performed by pulsed laser deposition (PLD). The p-n junction was formed and showed a typical I-V characteristic. We will also discuss about the realization of an ultraviolet light-emitting diode (LED). The structure of n-ZnO/p-Zn-doped InP could be a good candidate for the realization of an ultraviolet light-emitting diode or an ultraviolet laser diode.

Key Words : n-ZnO/p-Zn-doped InP, PLD, p-n junction, LED

1. 서 론

ZnO는 II-VI족 반도체로 육방정계 울자이트(Wurtzite) 결정구조를 갖는 물질로 발광 소자로 사용되는 GaN와 비슷한 구조를 갖는 성질을 갖고 있어 발광 소자용으로 국내외에서 많은 연구가 이루어지고 있다[1]. 또한, ZnO는 GaN보다 대략 3배 정도 큰 60 meV의 엑시톤 바인딩 에너지를 갖고 있고, 그 밴드갭이 CdO, MgO의 합금, 혹은 도핑에 의해 2.8에서 4 eV까지 조절 가능할 뿐 아니라, 상온에서도 엑시톤에 의한 레이징이 가능하여 광학적 threshold가 매우 낮은 것으로 알려져 있다[2,3]. 일반적으로 ZnO는 결함이 없는 단결정의 경우 절연체이나 실제 박막의 경우 n형의 반도체가 되는데, 이를 이용하면 고품위의 전도성 박막을 얻을 수 있다[4,5].

최근들어 ZnO를 소자화하기 위하여 p-n의 이종접합, 혹은 단종접합을 연구한 사례가 있었으나, ZnO

를 실제의 소자로 응용하는데 있어 관건이 되는 효과적인 발광특성을 보인 사례는 드물다. [6,7] 본 논문에서는 ZnO를 이용한 LED제작의 전 단계로서 p-n 접합의 형성에 관해 연구하였다. 본 연구에서는 ZnO를 p-타입으로 형성하는 대신, InP를 p-타입으로 도핑하여 그 위에 ZnO를 증착함으로써 p-n의 접합을 이룬다.

2. 실험

본 실험에 사용된 PLD 시스템은 터보펌프를 사용하여 10^{-6} Torr 까지 초기 진공을 만들 수 있으며, 기판홀더를 이용하여 기판과 타겟간의 거리를 조절할 수 있다. 기판온도를 조절하기 위하여 저항가열 히터를 사용하여 기판 온도를 제어하였다. 레이저원으로는 Q-switched Nd:YAG 355 nm 레이저를 사용하였다. 기판으로는 1 cm × 1 cm 크기의 (100) InP를 사용하였으며 InP기판의 도핑을 위해 sealed ampoule technique을 사용하였다. 도펀트 소스는 Zn₃P₂를 사용하였으며 500°C의에서 한시간동안 확산 과정을 거치면 안정적인 p-타입의 층이 1-3μm의

연세대학교 전기전자공학과
(서울특별시 서대문구 신촌동 134 연세대학교,
Fax : 02-364-9770
E-mail : sylee@yonsei.ac.kr)

두께로 형성됨이 알려져 있다.[8]. 증착에 앞서 제작된 p-타입의 기판을 아세톤 메탄을 D.I. Water의 순서로 삼분씩 초음파 세척하였다. 박막의 증착을 위한 타겟으로서 지름 1 inch의 순도 99.999 %의 ZnO 타겟을 사용하였고, 타겟홀더는 분당 2회전하게 세팅하였다. ZnO 박막의 효율적인 UV발광을 위한 본 실험장비에서의 최적조건이 증착과정에서 유지되었다. 이러한 증착조건은 이전에 발표한 논문에 언급한 바 있다[9]. 이상의 조건들은 모두 동일하게 유지한 채, 증착시간을 10분으로 설정하였으며, 10분간 증착에 의해 형성된 박막은 그 단면을 SEM으로 촬영한 결과 3200 Å으로 형성되었다. 증착된 박막의 후열처리는 없었으며, 박막의 광학적 구조적특성을 조사하기 위하여 Ar ion laser를 사용한 PL과 X-ray diffraction등이 사용되었고, Keithley 236 SMU를 사용하여 전류-전압 곡선을 얻어내었다.

3. 결과 및 토의

3.1 구조적 특성

InP 기판위에 증착된 ZnO 박막의 XRD 패턴을 그림 1에 나타내었다. (200)방향의 기판 peak이 관찰되었으며, ZnO의 박막으로부터는 (002)방향의 peak 만이 나타나므로 본 연구에서 형성한 ZnO 박막은 강하게 c-축으로 배향되었음을 알 수 있다. XRD 패턴에서의 FWHM은 grain size에 관한 정보를 제공하는데, 본 실험으로부터 얻은 FWHM 값은 0.25°로서 이전의 연구에 많이 사용되었던 사파이어 위에 증착된 박막에서보다 큰 값을 갖는 결과를 보인다.[9] 이는 보다 작은 grain size를 갖는 박막이 형성되었음을 나타내며, 간접적으로 박막의 결정성이 나빠졌음을 알 수 있도록 한다. ZnO박막은 사파이어 기판에 증착할 경우, 두 물질이 모두 육방정계의 구조를 갖고 있으므로 격자상수의 차이에도 불구하고, 에피택셜한 성장을 나타낸다[10]. 반면, ZnO 박막은 InP 기판 위에서 에피택셜하게 성장하는 것을 기대하기 어렵다. 그 이유는 ZnO가 육방정계의 구조를 가지고 있음에 반해 InP는 섬 아연광 구조의 격자를 가지고 있어서 격자의 적절한 결함이 이루어지기 어렵다는데 있다. 따라서 본 연구에서 증착된 ZnO 박막은 InP 기판위에 에피택셜하게 증착되지 못하고 3차원적인 섬성장을 하였으며 self-orientation을 이룬 것으로 사려된다. 따라서, 박막의 결정성은 사파이어 위에 증착한 박막에서보다 InP 위에 증착한 박막에서 열화된다는

것을 알 수 있다.

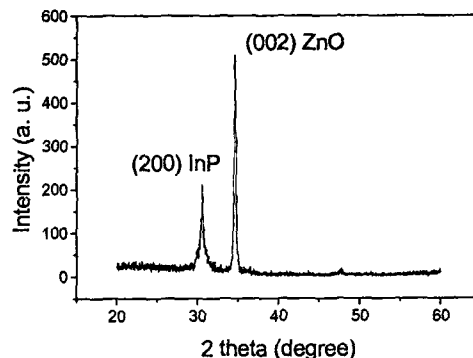


그림 1. ZnO 박막의 XRD pattern
Fig. 1. XRD pattern of ZnO thin film.

3.2 광학적 특성

Studeninkin등의 연구를 통해 ZnO박막이 ultra-violet(UV)(390 nm), 녹색(510 nm), 황색(640 nm)을 발광하는 것이 관찰되었다[11]. Vanheusden의 연구를 통해 녹색발광은 박막의 점결함인 산소공극에 의해 나타난다는 것으로 알려져 있다[12].

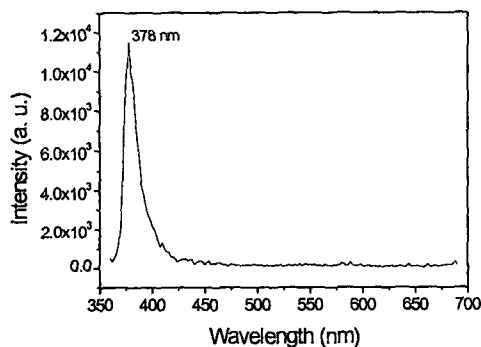


그림 2. ZnO 박막의 PL spectra
Fig. 2. PL spectrum of ZnO thin film

그러나, 본 연구로부터 얻어진 박막에서는 가시광의 영역에서의 발광이 관찰되지 않았다. 따라서 본 연구에서 제작된 박막에서는 녹색발광의 원인이되는

산소의 공극이 매우 적게 형성되었으리라 사려된다. 앞서 설명한 구조적 특성의 열화는 ZnO 박막내부에 다양한 종류의 결함이 형성되었음을 의미하나, 발광 특성으로부터 산소의 공극은 적게 발생했음을 알 수 있다.

3.3 전기적 특성

ZnO/Zn-doped InP의 구조로 형성된 p-n 접합의 전류-전압 곡선을 그림 3에 나타내었다. 순방향의 전압을 인가하였을 때는 일반적인 diode와 다르지 않은 형태의 곡선을 보인다. 그러나 특이할만한 점은 역방향의 전압을 인가하였을 때의 항복전압이 매우 낮다는 점이다. 이점은 다음과 같이 생각될 수 있다.

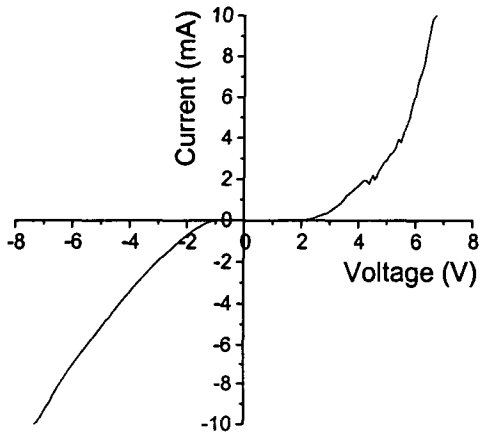


그림 3. n-ZnO/p-InP의 구조로 형성된 p-n 이종접합에서의 전류-전압 곡선

Fig. 3. The I-V characteristic of n-ZnO/p-Zn-doped InP heterojunction.

본 연구에 사용된 기판은 InP 기판으로서 sealed ampoule 법으로 확산공정을 통해 제작되었다. 알려진 바에 따르면 평균적으로 $\sim 10^{18}$ 정도 농도의 캐리어 농도를 갖는 p-타입의 층이 형성된다. 그러나 그렇게 형성된 p-타입의 층은 확산에 의해 형성되는 것이므로 기판의 표면의 p-타입으로 축퇴되었을 가능성이 크다. 또한 ZnO 박막의 증착에 의해 어느정도 Zn이 기판 표면에 확산되었을 것이고 이에 따라 역셉터 농도는 보다 증가될 수 있다. 한편 ZnO 박막의 경우 결정성의 악화는 캐리어 농도의 증가와 관련될 수 있다. ZnO의 dominant한 native donor로는 Zn의

interstitial을 생각할 수 있는데[13], 이는 ZnO의 결정성의 악화로써 나타날 수 있다. 따라서 본 연구에 사용된 ZnO 박막역시 축퇴되었을 가능성이 높으며 그로인해 터널링 전류가 발생하여, 역방향의 전압을 걸어주었을 때의 항복전압이 매우 낮게 관찰된다고 생각할 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 펄스 레이저 증착법으로 p-타입의 InP 기판 위에 ZnO박막을 증착시켰 p-n 접합을 형성하였다. 형성된 ZnO 박막은 매우 강한 c-축으로의 배향을 나타내었으며, PL결과 UV광의 발광과, 가시광을 발광하지 않음을 알 수 있었다. 따라서 본 박막은 결함이 많이 존재함에도 불구하고, 산소공공은 매우 적음이 사려된다. 전류-전압곡선을 관찰한 결과 순방향에서 일반적인 다이오드와 같은 특성을, 역방향에서 항복전압이 매우 낮은 특성을 관찰할 수 있었으며, 따라서 기판과 박막이 모두 축퇴된 반도체가 되었음을 생각할 수 있었다. 본 연구의 결과로부터 ZnO박막의 소자화 가능성을 엿볼 수 있었으며 보다 발광특성을 향상시키려는 노력에 의해 ZnO LED를 제작할 수 있으리라 생각된다.

감사의 글

이 논문은 우진산전(주)의 반도체 LED 신소재 개발 사업에 의해 지원되었습니다.

참고 문헌

- [1] R. D. Vispute, V. Talyansky, et al, "Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices", American Institute of Physics, Vol. 73, No. 3, p. 348. 1998.
- [2] D. M. Bagnall, et al. "Optically pumped lasing of ZnO at room temperature", Appl. Phys. Lett. Vol 70, No 70, pp2230-2232, 1997.
- [3] T. Makino, et al. "Room-temperature luminescence of excitons in ZnO/(Mg,Zn)O multiple quantum wells on lattice-matched substrate", Appl. Phys. Lett. Vol 77, No 7, pp975-977, 2000.
- [4] Seung Jae Baik, et al. "Highly textured and conductive undoped ZnO films using hydrogen

- post-treatment", *Appl. Phys. Lett.* Vol 70, No 26, pp3516-3518, 1997.
- [5] Han-Ki Kim et, al. "Low-resistance Ti/Au ohmic contacts to Al-doped ZnO layers", *Appl. Phys. Lett.* Vol 77, No 11, pp1647-1649, 2000
- [6] T. Aoki, Y. Hatanaka, and D. C. Look, "ZnO diode fabricated by excimer-laser doping", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 76, pp.3257-3258, 2000.
- [7] H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, and M. Hirano, "Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 77, pp. 475-477, 2000.
- [8] I. yun, K. Hyun, "Zinc diffusion process investigation of InP-based test structures for high-speed avalanche photodiode fabrication", *Microelectronics Journal* 31, pp.635-637, 2000.
- [9] S. H. Bae, S. Y. Lee, H. Y. Kim, and S. I. Im, "Comparison of the optical properties of ZnO thin films grown on various substrates by pulsed laser deposition", *Applied Surface Science*, Vol.168, pp.332-334, 2000.
- [10] J. Narayan, et, al., "Defects and interfaces in epitaxial ZnO/ α -Al₂O₃ and AlN/ZnO/ α -Al₂O₃ heterostructures", *Journal of applied physics.* Vol. 84, No. 5, pp.2597-2601, 1998.
- [11] S.A. Studeninkin, N. Golego, and M. Cocivera, "Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis", *Journal of Applied Physics*, Vol. 84, No. 4, pp.2287-2294, 1998.
- [12] K. Vanheusden, C. H. Seager, W.L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors", *Appl. Phys. Lett.* 68 (3), 15, pp. 403-405,1996.
- [13] D.C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, "Residual Native Donor in ZnO", *Phys. Rev. Lett.* 82, 2552-2555, 1999.