

# PLD법으로 제작된 Phosphorus를 도핑한 ZnO 박막의 다층 구조 도입에 따른 영향

임성훈, 강홍성, 김건희, 장현우, 김재원, 이상렬\*

연세대학교

## The Effects of Phosphorus Doped ZnO Thin Films with Multilayer Structure Prepared by Pulsed Laser Deposition Method

Sung-Hoon Lim, Hong-Seong Kang, Gun-Hee Kim, Hyun-Woo Chang, Jea-Won Kim and Sang-Yeol Lee\*

Yonsei University

### Abstract

The properties of phosphorus doped ZnO multilayer thin films deposited on (001) sapphire substrates by pulsed laser deposition (PLD) were investigated by using annealing treatment at various annealing temperature after deposition. The phosphorus doped ZnO multilayer was composed of phosphorus doped ZnO layer and two pure ZnO layers on sapphire substrate. 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 annealing temperature optimized, the electrical properties of the ZnO multilayer showed a electron concentration of  $1.56 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ , a resistivity of 17.97  $\Omega \text{cm}$ . It was observed the electrical property of the film was changed by dopant activation effect as thermal annealing process

**Key Words** : PLD, P-doped ZnO thin film, Multilayer structure, electric properties.

## 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 [1-3]. 최근에 화합물 반도체의 발광 현상에 대한 연구가 활발히 진행 되면서 광대역 직접형 반도체인 ZnO의 전계 발광 다이오드(LED, Light Emitting Diode), 레이저 다이오드(LD, Laser Diode)와 같은 발광소자로의 응용 가능성이 주목받게 되었다. ZnO는 현재 상용화 된 GaN와 결정 구조와 광학적 특징에서 많은 유사점을 가지고 있을 뿐 아니라 GaN에 비해 여러 가지 장점을 지니고 있어 GaN의 대체 물질로서 주목받고 있다.

ZnO의 엑시톤 바인딩 에너지는 60 meV로서 상온 에너지(26 meV) 보다 커서 상온에서 엑시톤에 의한 발광이 가능하며 이는 같은 광대역 반도체인 GzN(21 meV)나 ZnSe(20 meV) 그리고 ZnS(39 meV)에 비해 상당히 높은 값이다 [4]. 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 [5-9]. 본 논문에서는 p형 ZnO 박막을 제조하기 위해 phosphorus를 도핑물질로 사용하여 epitaxial한 ZnO 박막을 제작하여 전기적 특성을 관찰하였다.

## 2. 실험

ZnO:P 다층 박막 구조는 p-type ZnO 박막을 만들기 위해 도입되어 사파이어 기판 위에 증착되었다. ZnO/ZnO:P/ZnO 다층 구조는 다양한 산소 분위기 압에서 증착된 후 후열 처리하였다. ZnO 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성은 X-ray

diffraction (XRD), photoluminescence(PL) 그리고 Hall measurement 방법으로 측정했다. ZnO 박막은 Pulsed laser deposition(Quantel Brilliant Q-switched Nd:Yttrium aluminium garnet laser의 제3고조파 :355 nm)의 방법으로 (001) 사파이어 기판위에 증착하였다. PLD법은 상대적으로 높은 산소 분압과 저온에서도 높은 증착률을 가지고 또한 고품질의 박막을 증착할 수 있는 장점이 있다. 높은 증착률은 레이저에 의해 생성된 플룸에서 증발된 입자들의 높은 에너지(~100eV) 때문에 발생한다. 레이저 파워는 0.7 W 로 고정하였고 레이저 에너지 밀도는 2.5 J/cm<sup>2</sup> 로 고정하였다. 타겟과 기판사이의 거리는 5 cm였다. 증착전에 기판은 아세톤, 메탄올, DI water에서 각각 3분씩 초음파 세척을 하였다. 타겟은 ZnO ceramic 타겟 (1 inch, 순도 99.999 %) 과 ZnO:P 세라믹 타겟 (pure ZnO target + 0.1 mol% phosphorus)이다. 본 연구실의 기존의 연구에 의하면 최적화된 ZnO 성장 조건은 400°C (증착 온도), 350 mTorr (산소 분압)이다[3, 10]. 그러나 ZnO/ZnO:P/ZnO 다층 구조는 phosphorus의 낮은 기화점 (277°C)때문에 200°C의 기판 온도에서 증착하였다. 그림 1은 ZnO 다층 구조의 개략도이다.

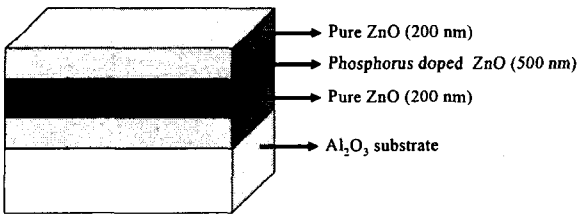
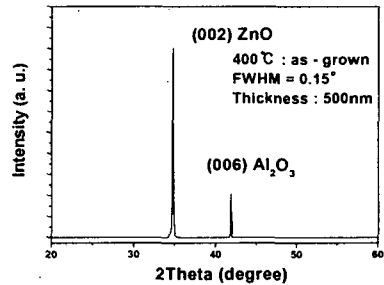


그림 1. 다층 구조 ZnO 박막의 개략도

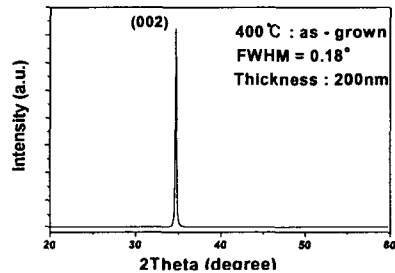
Pure bottom ZnO 박막층(200 nm)은 ZnO:P의 결정성을 향상시키고 침입형 Zn나 산소 공공과 같은 도너의 생성을 억제하기 위해 증착하였다. Top ZnO 층도 ZnO buffer layer와 같은 증착 조건 하에서 증착하였다. ZnO 다층 구조의 총 두께는 펄스 당 증착률에 의해 약 900 nm정도로 예측된다. ZnO 박막은 P 원자들을 활성화 시키기 위해 400°C의 1 atm의 산소 분위기 하에서 후열처리를 하였다. 박막 샘플의 구조적 특징은 Ni-filtered Cu-Kα ( $\lambda = 1.5418 \times 10^{-10}$  m) source를 가지는 XRD로 측정하였다. ZnO 박막의 PL spectra는 He-Cd laser ( $\lambda = 325$  nm)를 광원으로 사용하여 상온에서 측정하였다. Hall measurement Van der Pauw configuration의 방법으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

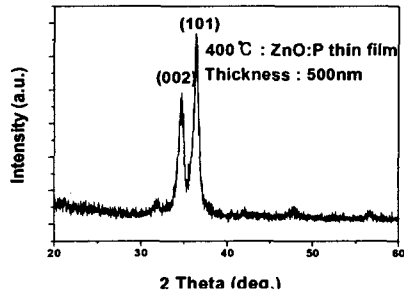
본 연구실의 기존의 연구에서 보면 PLD법으로 제작된 pure ZnO의 증착 조건은 400°C의 기판온도와 350 mTorr의 산소분압이다 [3, 6, 10]. 그림 2 (a)는 500 nm 두께의 pure ZnO 박막의 XRD pattern이다. ZnO의 (002) peak이 34° 부근에서 관찰되어 c 축으로 성장한 epitaxial한 ZnO 박막을 확인할 수 있었다.



(a) 500 nm thick pure ZnO thin film



(b) 200 nm thick pure ZnO thin film



(c) 500 nm thick ZnO:P thin film

그림 2. ZnO 박막의 XRD patterns

Pure ZnO 박막은 침입형 Zn와 산소 공공 등의 자연적 결함에 의해 10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>의 캐리어 농도 특성을 나타내고 있다. 그림 2 (b)는 박막의 두께를 500 nm에서 200 nm로 축소하여 증착하여 측정된 XRD 데이터이다. 200 nm 두께의 박막에서 34.64°에 (002) 피크만 관찰된 것으로 보아 두께를 축소하였어도 c축으로 epitaxial한 박막이 잘 성장됨을 알 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로

ZnO:P 박막 또한 pure ZnO와 같은 조건인 400°C의 기판온도와 350 mTorr의 산소분압에서 증착을 실시하였다. 그림 2 (c)는 phosphorus가 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 할때 높은 온도로 인해 P가 휘발되어 Zn와 O의 결합 및 ZnO 박막의 c축 성장에 악영향을 미쳤다고 판단된다. 이러한 판단을 밑받침하기 위해 Photoluminescence (PL) 측정을 실시하였다.

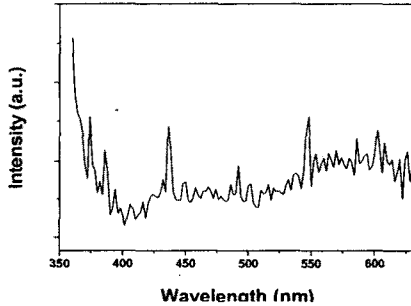


그림 3. ZnO:P의 PL spectra

PL 측정은 ZnO:P 박막의 화학양론을 알아볼 수 있다. ZnO에서 관찰되는 UV 발광 및 다른 발광이 그림 3에서 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 [10].

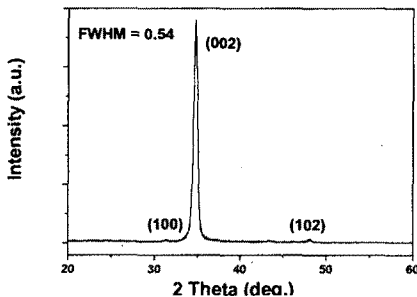


그림 4. 다층 구조의 ZnO 박막의 XRD pattern

화학양론을 이루기 위한 ZnO:P 박막의 최적 증착조건으로 200°C의 기판온도가 제안되었다. 결정

성의 향상을 위해 pure ZnO 박막을 사파이어 기판과 ZnO:P 박막사이에 삽입하였다. 또한 후열처리에 발생하는 P 휘발을 방지하기 위해 ZnO:P 박막 상부에 ZnO 박막을 증착 시켰다.

그림 4는 (001) 사파이어 기판위에 증착된 ZnO 다층 구조의 XRD 패턴이다. ZnO:P 박막에서 관찰되었던 (101) peak은 사라지고 강한 (002) peak만이 관찰됨을 알 수 있다. 200°C의 낮은 온도에서 증착하였지만 FWHM이 0.54로 결정성이 좋은 박막을 얻을 수 있었다. 다층 구조 ZnO 박막을 제작한 후에 P 원자의 활성화와 결정성 향상을 위해 박막을 후열 처리하였다[3, 11].

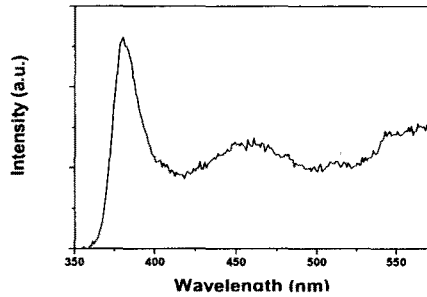


그림 5. 다층 구조의 ZnO 박막의 PL spectra

그림 5는 상온에서 실시한 다층 구조의 PL spectra이다. 강한 near-band-edge (NBE) 발광 peak이 380 nm에서 관찰되었다. 이것으로 다층 구조의 ZnO 박막이 화학양론적으로 결합함을 알 수 있었고 ZnO:P 밑에 삽입한 pure ZnO박막이 효과적으로 버퍼층의 역할을 수행했다고 판단하였다. ZnO 박막의 캐리어 농도 조절은 기판온도와 산소 분압에 따라 차이가 나는 것을 기존의 연구를 통해 알 수 있다[3, 6, 10]. 이러한 연구를 바탕으로 다층 구조 ZnO 박막도 산소 분압에 따라 증착을 실시하여 캐리어 농도의 변화와 저항율을 변화를 관찰하였다. Pure ZnO 박막은 침입형 Zn와 산소 공공 때문에 캐리어 농도와 저항률이  $10^{19} / \text{cm}^3$ 과  $10^{-2} \Omega \text{cm}$ 로 나타난다.

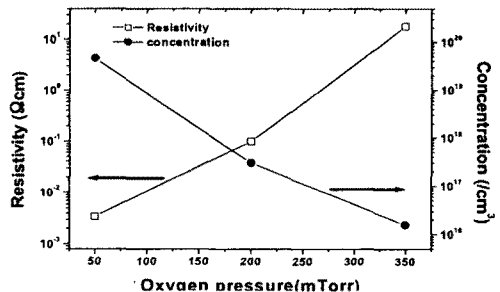


그림 6. 다층 구조의 ZnO 박막의 전기적 특성

하지만 후열처리된 다층 구조의 ZnO 박막의 캐리어 농도는  $10^{16}$ - $10^{19}$  / $\text{cm}^3$ 로 변화 됨을 그림 6을 통해 관찰하였다. 기판온도 200°C와 350 mTorr의 산소분위기 하에서 증착한 후 후열처리하지 않은 다층 구조의 ZnO 박막의 캐리어 농도는  $3.06 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 를 나타내었다. 하지만 같은 조건에서 증착 후 400°C에서 후열 처리한 박막은  $1.56 \times 10^{16} /\text{cm}^3$ 의 캐리어 농도를 나타내었다. 이러한 전자 농도의 감소는 후열 처리를 통해 활성화된 P가 acceptor로서 작용하였기 때문이라고 판단된다. 또한 저항률은 후열 처리 하지 않은 박막에서는  $1.43 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 을 나타내었지만 후열 처리한 다층 구조 ZnO 박막에서는 17.97  $\Omega\text{cm}$ 이 측정되어서 약 1000배 정도의 증가효과를 관찰 할 수 있었다.

산소 분압을 다르게 하여 증착한 박막들을 비교하면 50 mTorr에서 증착한 박막에서 가장 큰 캐리어 농도와 전도율이 관찰되었다. 그림 6에서 알 수 있듯이 산소 분압의 증가에 따라 캐리어 농도와 전도율이 감소함을 알 수 있다. 이것은 증착할 때 발생하는 산소 공공의 수와 관련이 있다. 낮은 산소 분위기 압은 더 많은 산소 공공을 형성하여 높은 캐리어 농도를 형성하였다. 본 연구에서 가장 낮은 캐리어 농도와 가장 높은 저항률은 200°C 기판온도와 산소 350 mTorr에서 증착한 박막을 400°C에서 후열 처리한 박막에서 얻을 수 있었다. n형 ZnO 박막에 다층 구조를 도입하여 전자 농도를 조절한 효과를 확인하였다. Pure ZnO bottom 박막과 top 박막을 도입하여 결정성 및 PL 특성이 향상됨을 확인하였으며, 전자 농도를 조절하였다.

#### 4. 결 론

P를 이용하여 사파이어 기판위에 다층 구조 ZnO를 제작하였다. Top ZnO 박막은 ZnO:P 박막에서 후열 처리 과정동안 발생하는 P의 휘발을 막는 차단막의 역할을 수행하였고 bottom ZnO 박막은 사파이어 기판과 ZnO:P 박막의 격자 부정합을 줄여 결정성 향상에 기여하였다. 홀 측정을 통해 다층 구조의 ZnO 박막의 증착시 산소 분압에 따른 전기적 특성 변화도 알아보았다. 본 연구에서 가장 낮은 캐리어 농도 ( $1.56 \times 10^{16} /\text{cm}^3$ )와 가장 높은 저항률 (17.97  $\Omega\text{cm}$ )은 200°C 기판온도와 산소 350 mTorr에서 증착한 박막을 400°C에서 후열 처리한 박막에서 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

This work was supported by government (R01-2004-000-10195-0(2004)) from the basic research program of KOSEF (Korea Science

and Engineering Foundation).

#### 참고 문헌

- [1] D.C. Look, "Recent advances in ZnO materials and devices", Mater. Sci. Eng. B, Vol. 80, p. 383, 2001.
- [2] J. F. Chang, H. H. Kuo, I. C. Leu, and M. H. Hon, "The effects of thickness and operation temperature on ZnO/Al thin film CO gas sensor", Sens. Actuators B, Vol. 84, p. 258, 2000.
- [3] 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.
- [4] Y. Chen, D. Bagnell, and T. Yao, "ZnO as a novel photonic material for the UV region", Mater. Sci. Eng. B, Vol. 75, p. 190, 2000
- [5] 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.
- [6] S. Y. Lee, E. S. Shim, H. S. Kang, S.S. Pang, and J. S. Kang, "Fabrication of ZnO thin film diode using laser annealing", Thin Solid Films, Vol. 473, p. 31, 2004.
- [7] 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.
- [8] Toru Aoki, Yoshinori Hatanaka and David C. Look, "ZnO diode fabricated by excimer-laser doping", Appl. Phys. Lett., Vol. 76, p. 3257, 2000.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] K. K. Kim, H. S. Kim, D. K. Hwang, J. H. Lim, and S. J. Park, "The grain size effects on the photoluminescence of ZnO/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  grown by radio-frequency magnetron sputtering", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 63, 2003.