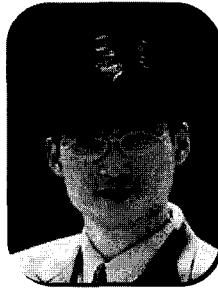




# ZnO 박막을 이용한 광재료 개발 현황



서효원  
고려대  
재료공학과 석사과정



정연식  
KIST  
박막재료연구센터 연구원



최원국  
KIST  
박막재료연구센터 책임연구원

## 1. 서 론

1996년 GaN와 near band edge emission(NBE) 및 yellow deep-defect level emission의 발광 기구가 ZnO의 green emission과 매우 유사하다는 점이 발견된 이 후[1,2], II-VI ZnO 반도체에 대한 광학적 성질에 많은 관심이 집중되기 시작하였다. 1960년대 C. Klingshirin[3]에 의해 bulk ZnO의 exciton luminescence가 관측된 이래로, 1980년대 후반부터 적층 박막 성장 법들이 급속도로 발전을 하여 오고 1988 S. Bethke 등이 CVD로 성장한 ZnO의 NBE emission에 관심을 갖기 시작하였고[4], 1996년 2K에서 GaN, ZnO 사이의 유사한 발광기구가 알려졌고[5], 도호쿠 및 일본 공업대에서 ZnO의 적층 성장 및 상온에서 defect에 기인한 emission이 없는 깨끗한 PL의 관측, 상온 lasing, 육방정계 결정 구조에서 비롯된 6-fold symmetry PL 등이 보고되기 시작하였다.[6-8] 2000년에 들어서면서 MgO와 CdO와의 solid solution에 의한 밴드갭을 2.6-4.2eV 까지 조절하는 가능성이 보고되었고 이를 이용한 ZnO/MgZnO MQW 구조에 대한 연구도 병행되었다.

하지만 무엇보다도 LED/LD 응용을 위한 p-ZnO의 제작이 중요한 연구 분야로 대두되었다. ZnO의

광소자 응용을 위한 연구 모임으로는 1999, 2002년 Wright University의 D.C. Look을 중심으로 제 1, 2 회 ZnO workshop이 MRS의 extended satellite meeting으로 개최되었으며, 제3회 workshop은 일본의 Sendai에서 2004년 10월에 개최 예정이다. 또한 특별하게는 미국 Air Force Office of Scientific Research(AFOSR)도 2004년 5월에 private하게 개최될 예정이다.

국내에서도 1999년 KIST를 비롯하여 광주과학원, 연세대, 동국대, 전남대, 한양대, 고려대, 포항공대 등에서 ZnO 적층 성장 및 doping, 그리고 나노 구조 제작등에 많은 연구가 이루어지고 있고, 국내에서도 2003년 9월 제1차 ZnO workshop이 개최된바 있다. 2003년에는 국내 출신의 연구자들이 P, As 도우평을 이용한 저비저항, 고이동도의 p-ZnO를 제작한 보고는 매우 의미 있는 일 이었으며, 또한 ZnO 나노 rod 구조의 원자 척력간 현미경을 이용한 오믹 접촉의 실현이나, MgZnO/ZnO multilayer 구조의 nano rod를 제작한 것은 매우 각광받을 연구 업적이다. 현재 ZnO관련한 공식적 인 국내 연구로는 광기술원을 중심으로 한 지역 특화 사업으로 ZnO LED개발이 2003-2005년까지 진행되고 있다.

ZnO의 재료를 GaN, ZnSe, ZnS등과 와 비교하

여 보면[표 1], 결정학적으로 같은 Wurtzite 구조이며, lattice의 misfit이 1.98% 정도밖에 되지 않아 매우 유사하고 같은 육방정계이다. ZnO의 장점은 상온에서 광학적 밴드갭이 3.37eV로 3.4eV의 GaN과 비슷하여 근자외선 영역의 광원으로 적당하다. 또한 cohesive 에너지의 경우 1.89eV로 GaN에 비하여 약간 낮으나 SiC, ZnSe 등에 비하여 우수한 성질을 가지고 있고 defect formation 에너지가 높아서 양질의 광소자에 적합하다. 이러한 유사성 이외에 상온에서의 엑시톤 결합에너지가 60meV로 GaN(24meV), ZnSe(19meV)에 비하여 약 3배 정도 높아서 엑시톤을 기저로한 광소자의 활용에 있어서 큰 oscillator strength로 고 효율의 광이득( $ZnO(300\text{cm}^{-1})$ ,  $GaN(100\text{cm}^{-1})$ ) 현상을 기대할 수 있고, 비선형성이 강한 특성을 가지고 있다. 또한 GaN의 경우 1030°C의 높은 결정 성장 온도가 필요하나 ZnO의 경우 450~750에서 적층 성장이 가능하여 상대적으로 defect의 형성을 억제할 수 있는 우월성이 있다. 또 하나의 ZnO 광소자 응용에 있어서의 장점은 현재 seeded chemical vapor transport(SCVT), 수열법(hydrothermal) 방식 등에 의해 2-inch급 wafer가 성장 및 polishing이 가능하여 향후 광효율 증대시킬 수 있는 동종 기판위에 적층성장이 가능하여 현재 III-V계열의 동종 성장이 힘든 것에 비하여 매우 나관적인 현실이다. Hydrothermal

방식의 단결정은 SCVT에 비하여 성장 속도가 빠르고, Li 이온의 doping을 통하여 결정면 성장 및 속도조절이 가능하다. Autoclave를 사용하는 수열법 성장은 비교적 여러 나라에서 생산되고 있다. 한편 SCVT는 미국의 Eagle Pitcher와 러시아의 Scientific Center 등에서 생산이 가능한 것으로 알려지고 있으며, Eagle Pitcher에서 제작된 ZnO 단결정의 물성 특성으로는 n-형의 단결정으로 전기이동도가 300K에서  $225\text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 전자농도는  $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  정도를 보이고 있으며, 2-inch wafer 가격은 약 2,000\$ 정도로 판매되고 있다.

ZnO의 광학적 성질은 He-Cd laser ( $\lambda=325\text{ nm}$ )나 전자 빔을 이용한 photoluminescence/cathodoluminescence 연구를 통하여 주로 이루어지고 있으며, near band edge emission(NBE)과 defect에 기인한 주황색, 녹색 발광이 관측된다. ZnO의 경우는 흔히 관찰되는 녹색(510 nm, 2.4 eV), 적색(650 nm, 1.9 eV) 때로는 황색(590 nm, 2.1eV) 등에 대한 발광의 원인에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 결함에 의한 발광의 원인으로는 기본적으로 비화학양론과 관련한 공공 및 침입형 결함 등의 내재적 결함(intrinsic defect)에 기인하는 것과 시료 제작시 공정상에서 주입되는 불순물에 의한 외부 결함(extrinsic defect)으로 나눌 수가 있다. 내재적 결함으로는 주로 산소 공공( $V_O$ )과 침입형  $Zn(Zn_i)$ 에 의

표 1. Basic properties of the candidate materials for a short wavelength light emitting diode and laser diode.

	결정구조	밴드갭 (eV @RT)	Lattice constant		엑시톤 결합에너지 (meV)	cohesive energy (eV)	melting point(°C)
			a(Å)	c(Å)			
GaN	Wurtzite (hexagonal)	3.4	3.189	5.185	24	2.24	1973
ZnSe	Zinc Blende	2.7	5.668	-	19	1.29	1520
Zns	Wurtzite (Zinc Blende)	3.8	3.823 (5.41)	6.261 (-)	39	1.59	1850
ZnO	Wurtzite (hexagonal)	3.37	3.249	5.207	60	1.89	2250



한 주개 준위와 Zn 공공 ( $V_{Zn}$ ) 또는 O<sub>Zn</sub> 등에 의해 받개 준위가 형성되는 것 등으로 알려져 있으나 얇은 주개 준위의 원천에 대하여는 아직도 많은 논란이 있다. Kroger 등은[9]  $V_0$ ,  $V_{Zn}$  이 각각 얇은 주개 및 받개 준위와 관련이 있는 것으로 주장하였으나  $V_0$ 는 실험적으로 측정된 적이 없다. 한편 전자상자성 공명법(electron paramagnetic resonance)에 의해서 측정된 바에 의하면  $V_0$ 는 깊은 주개 준위로 알려진 바도 있다.[10] Vanheusden 등에[11] 의하면 산소 공공의 밀도보다 자유 전하의 밀도가 높아서 Zn<sub>i</sub>과 같은 다른 주개의 원인을 주장하기도 했다. 최근 Look과 Hemsky는[12] Zn가 우세하게 존재하는 ZnO 결정면에 MeV 전자빔을 주사하여 산소에 비하여 변위(displacement) 에너지가 적은 Zn와 이에 기인한  $E_c$ -30 meV ( $E_c$ :전도대 준위) 낮은 결합에너지를 가지는 얇은 주개 준위를 밝혀내고 이는 Zn<sub>i</sub> 또는 Zn<sub>r</sub> 복합체등에 기인한 Zn-sublattice 효과에 의한 것으로 설명하였다. 또한 최근 Van de Walle는[13] 수소가 얇은 주개의 원인으로 이론적 결과로 제시하였으며, Cox 등의[14] muon spin resonance( $\mu$ SR)에 의해 5 meV 정도의 얇은 에너지 주개 준위를 형성하고 있음이 밝혀졌다. 한편 성장 조건에 따른 불순물의 유입으로 그 에너지 준위가 영향을 받는 외부적 결합의 경우 Cu[15], In 불순물 등에 의한 얇은 주개 준위의 형성, Li, Na 도우판트에 의한 받개 준위 형성 등이 알려지고 있고,[16] Li의 경우 강제적 도우핑에 의하지 않고, 산소 분위기에서의 열처리를 통하여 산소의 양이 우세한 시료의 경우에 같은 준위가 형성되는 것을 보고한 바도 있다. 깊은 결합 에너지 준위는 ZnO varistor를 이용한 DLTS 실험을 통해서 0.15, 0.24 eV[17], 또는 0.24 eV, 0.33 eV[18]의 에너지 준위가 알려지고 있으며 0.24 eV 경우는 침입형 Zn와 연관된 내재적인 결합 준위로 알려지고 있다. 이외에도 반사율측정, 광여기 발광 스펙트럼, 이론적 밴드 계산 등을 통하여 주개, 받개의 에너지 준위를 구한 여러 가지 보고가 있고, 약간의 에너지 차이를 보인다.

ZnO의 녹색 및 오렌지색 발광은 각각 산소공공 및 Zn 침입형 주개 준위에서 받개 준위로의 주개-받개(donor-acceptor, D-A)전이로 알려지고 있다.

Reynolds 등에[2] 의하면 산소를 불어넣으면서 분자선 증착법으로 성장한 GaN과 ZnO의 경우, GaN의 황색 발광의 원인은 얇은 주개 준위로부터  $V_{Ga}$  3가의 받개와 그 주위에서 결합을 하고 있는 1가 ON 주개 준위가 결합한 2가의  $V_{Ga}-O_N$  받개 복합물(complex) 준위로의 전이에 의한 것으로 알려졌고, 이와 유사하게 ZnO의 경우 2가의  $V_{Zn}$  받개와 그 주위의 1가 ClO 주개 준위가 결합한 1가의  $V_{Zn}-Cl_O$  받개 준위로 전이하여 녹색 발광을 일으키는 것으로 GaN의 경우 2가의 받개 복합물 준위가 결합에너지가 1가의 ZnO 받개 복합물 결합에너지 보다 커서 가전자로 좀 더 높은 에너지 준위에 위치하여 이와 같은 발광 스펙트럼을 보인다고 알려져 있다. 따라서 ZnO의 녹색 발광은 N이 부족한 GaN의 경우 흔히 관측되는 황색(yellow) 발광과 유사성을 갖고 있다.

최근 ZnO에 대한 연구는 국내외에서 III-V에 버금가는 논문 수의 발표에서도 간접적으로 연구의 정도를 가늠할 수 있으며, 주로 2001-2002년을 전후 하여 undoped ZnO의 결정 성장 및 광특성 조사에 대한 연구에서 p-ZnO 제작에 대한 집중적인 연구가 보고되어지고 있다. 본 특집에서는 ZnO를 이용한 광소자 개발과 관련하여 bottleneck 기술로 알려지고 있는 p-형 ZnO 제작과 p-n junction diode에 대한 최근까지의 연구동향을 D.C.Look의 최근 review 단신[19] 을 중심으로 소개하고자 한다.

## 2. p-ZnO 및 p-n ZnO 소자에 대한 연구동향

ZnO을 이용한 고효율의 광소자 재료 응용을 위하여 반드시 실현되어야하는 근본적인 문제점으로 재현성 있는 고농도의 p-ZnO 박막의 성장법 개발이다. N, P, As 등의 V족 원소 dopant를 이용하여 산소 자리를 치환하여 Zn와 결합하면 p-type ZnO의 성장을 기대할 수 있다. 어떠한 dopant가 가장 유리한 것인가에 대하여는 친환하게 될 산소와의 이온반경 크기 비교와 치환시 형성되는 받개의 에너지 준위와 관계가 있다. 밀도함수론(Density functional theory: DFT) [20]에 의한 이론적인 계산에 각각의 이온 반경은 1.88 Å(N), 2.18 Å(P), 그리고

2.23 Å(As) 이고, 이 때 받개의 준위는 0.4 eV(N), 0.93 eV(P), 그리고 1.15 eV(As)으로 예상하였다.

현재까지는 산소와의 이온 반경이 비슷한 N을 주로 dopant로 사용하여 왔으나, 온도에 민감하여 안정적인 질소의 doping이 어려운 문제점으로 대두 되었고, 또한 본질적으로 shallow donor(H, 또는 Cu 종류의 metal, 산소 공공, 아연 interstitial)등의 높은 농도로 인해 이를 모두 보상하고 고농도의 홀 농도를 가지기 위하여 상당한 양의 p-type dopant 주입이 필요하다. 이에 따라 고농도의 p-형 ZnO는 매우 낮은 Hall mobility를 보이게 되는 약점을 가지고 있다. 현재까지 여러가지 p-ZnO의 보고를 통하여 판단해 보고, GaN와 비교하여 볼 때 p-ZnO의 경우 전기 이동도가  $10\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 전하 농도가  $10^{19}/\text{cm}^3$  이상의 값으로 측정되는 것은 신뢰성이 많이 떨어지는 것으로 보여진다. 이제까지 p-ZnO의 Hall특성 측정은 온도 기울기 변화에 따른 전압변화 비율로 주 전하의 형태를 결정하는 제벡(Seebeck) 효과 및 자기장내에서의 전하 흐름과 전압 변화에 의해 측정하는 홀(Hall) 효과 측정법이 주로 사용되어 왔으나, p-ZnO의 경우 대부분이 낮은 전기 이동도로 인하여 여러번의 평균적 측정만이 신뢰성을 줄 수 있으며, 최근에는 C-V 측정을 통한 전하의 형태를 결정하는 방식이 주로 거론 되고 있다. 홀 측정과 C-V 측정시 모두 높은 일합수를 보이는 p-ZnO의 오믹 접촉에 대한 연구가 많이 진행되지 않아 또한 양질의 p-ZnO 시료의 제공이 절실한 상황이다.

### 2.1 N-doped P-ZnO

최단 음이온과의 거리가 1.88 Å로 산소의 이온반경 1.93 Å에 가장 비슷한 크기를 가지며 낮은 받개 준위의 형성으로 가장 좋은 p-dopant 물질로 많이 시도되어오고 있다. 기존에 보고가 되고 있는 p-type doping 방식으로는 1997년 Minegishi 등에 의한 NH<sub>3</sub>를 이용한 CVD법으로 제작된 전기이동도  $12\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 전하 농도  $1.6 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 를 가지는 p-ZnO가 최초로 보고되었다.[21] 그 이후 N dopant로는 N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, 그리고 MMHy (monomethyl hydrazine)로 사용되어왔다. O를 N으

로 치환하기 위하여 N 원자 형태가 가장 유리하나, N의 양이 많아져서 N-N 복합체가 되는 경우는 다시 주개의 역할하게 되는 경우도 있다. 따라서 한 개의 질소만을 포함하고 있는 NO, NO<sub>2</sub>등의 가스들이 분해 에너지가 높은 N<sub>2</sub>(9.9 eV)에 비하여 매우 유리함을 알 수 있다.[22] 또한 n-Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>를 형성한 후 산소 분위기에서의 열처리를 통하여 다결정의 p-ZnO를 제작하였다는 보고가 있는데 이때 임계 N의 농도는  $6.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  이상인 경우에 가능하다고 보고 되어졌다[23]. 한편 이 경우 사파이어 기판을 사용하여 열처리한 경우 p-형 conversion이 이루어지지 않아 기판의 존성을 보임을 일 수 있었다. 또한 흥미롭게는 III족 Ga, Al을 이용한 co-doping 방식 등이 보고된 바 있다. 이는 N 자체보다는 N-III-N이 좀더 고용도를 높일 수 있다는 이론적 배경에 근거한 것이다.[24] 이러한 co-doping에서의 문제점은 잉여 III-족 금속이 N-II-N의 받개를 역으로 보상하는 주개의 역할을 한다는 것이고, 잉여 금속을 내포함으로써 전기 이동도를 낮추는 역할을 하는 단점이 있다. 한편 H과의 co-doping은 Zn interstitial site를 H이 점유하고, 이 때 잉여의 Zn가 H-N와 결합하여 N doping양을 증대 시키는 방식 등이 있다. 또한 최근에는 N을 이온 주입하여 p-ZnO를 제작하였다는 보고가 있다.[25]

### 2.2 P-doped ZnO

이온 반경이 2.18 Å으로 N에 비하여 상당히 큰 것으로 doping이 잘되지 않을 것으로 여겨졌으나, P를 이용한 doping은 몇가지 알려지고 있다. Aoki [26]등에 의해 Excimer laser를 이용하여 ZnO 위의 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 열화산 시킴으로써 homojunction을 제작하였다. 또한 InP 단결정위에 ZnO를 증착하고 열처리하여 P를 확산시킴으로써 p-ZnO의 형성을 보고한바 있다.[27] 최근 국내의 연구진들에 의해 p-type doping이 보고 되었는데 [28], P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 sputter target을 이용하여 350~750°C에서 성장한 ZnO:P는 대부분이 n-형 성질을 유지하나( $n_e=10^{16}$ ~ $10^{17}/\text{cm}^3$ ), 800°C이상에서 N<sub>2</sub> 분위기에서 급속열처리를 통하여 p-형 ZnO로 변화하는 것을 관측하였다. 또한 결합에너지 134.5 eV 정도에 존재하는 P2p



core-level state를 XPS를 통하여 확인하였으며, 저온 PL을 통하여 3.35 eV에 존재하는 예리한 p-형 ZnO:P의 발광을 관측하였고 이는 중성의 주개와 속 박된 엑시톤 ( $A^0-X$ ) 전이에 기인한 것으로 설명될 수 있으며, 이 때의 흡농도는  $1 \times 10^{-7}$ – $1.7 \times 10^{-9}/cm^3$ , 전기이동도는  $0.53$ – $3.51 cm^2/V\cdot s$ , 비저항은  $0.59$ – $4.4\Omega\cdot cm$ 정도를 나타내었고, 이는 DFT 이론과의 상이한 현상을 보여주고 있다. 한편 이를 PLD 법에 의해 제작된 시료내의 X-ray광전자 측정법에 의해 P의 화학적 결합 상태를 알아 본 결과 –3과 +5의 다중 결합수를 포함하고 있어서 경우에 따라서는 향상된 n-형의 ZnO 성질을 나타낼 수 있음을 보고하고 있다.[29]

### 2.3 As-doped Zn

P의 경우와 같이 As의 이온 반경은  $2.23$ 로 역시 산소보다 커서 doping이 잘 이루어지지 않을 것으로 예상되었다. As의 ZnO에의 doping은 GaAs 단 결정위에 PLD로 ZnO를 증착하고 온도를 조절하여, As을 열화산에 의해 p-ZnO를 제작한 보고가 있었다.[30] 하지만 Zn 확산에 의한 GaAs 내의 doping에 의한 p형으로 명확하지 않았으나, MOXtronics와 University of Missouri에서는 pulsed laser deposition과 Molecular beam epitaxy를 사용한 hybrid beam deposition(HBD)에 의해  $Al_2O_3$  기판위에 As 도핑된 ZnO:As을 최근 발표하였다.[31] As의 양이 증가함에 따라 역시, n-형에서 p-형으로의 전이를 관측하였으며,  $3 \times 10^{18}/cm^3$  flow에서 비저항이 2이고, 흡 농도가  $4 \times 10^{-7}/cm^3$ 이며 전기 이동도가  $35 cm^2/V\cdot s$ 인 ZnO:As을 성장하였다는 보고가 있다. 여기서 보고된 전기이동도 값은 이제까지 보고된 값과는 10배정도의 차이를 보이는 매우 좋은 전기적 성질을 보여주고 있다. 자유전자와 주개 흘 사이의 재결합 에너지(EFA)는 각각  $3.322 eV$ ,  $3.373 eV$ 로 관측되었고,  $E_{FA} = E_g(3.437 eV) - E^{h-b} A + K_B T/2$ 의 관계로부터 열에너지 항을 무시하면 각각  $115$ ,  $164 meV$ 의 주개 에너지 준위를 예상할 수 있으며 이 값들은 온도에 따른 흡 농도로부터 측정된  $E_{th-b} = 120 meV$ 에 거의 유사한 값이며,  $m_h^* = 0.70 m$ ,  $\epsilon_0 = 8.75$ 를 이용하여 계산된 값  $130 meV$ 와 거의 일

치하는 것으로부터 수소와 유사한 수소 유사 주개로 작용하고 있음을 알 수 있다.

### 2.4 Alkali metal doped p-ZnO

Li, Na, K의 경우도 DFT에 의하면 이온 반경이  $2.03$ ,  $2.10$ ,  $2.42$ 으로 산소에 비하여 크나, 예상되는 받개 에너지 준위는  $0.09$ ,  $0.17$ , 그리고  $0.32 eV$ 로 V 원소에 비하여 낮게 이론적으로 보고 되고 있다.[22] Li의 경우 Li-interstitial(LiI)을 형성하여 주개 준위를 형성하고, LiZn 받개 준위의 형성에 따라 Fermi 준위가 낮아지고, 이에 따라 LiI의 형성이 점점 진행되어 중간 밴드갭에 페르미 준위가 형성되는 반부도체(semi-insulating)의 ZnO 형성된다.[32] 이는 Na의 경우도 비슷한 현상을 보이며, K의 경우 산소 공공의 주개를 형성하여 p-ZnO의 형성을 방해한다.

표 2는 2004년 현재까지 보고된 p-ZnO에 목록이다.

### 2.5 ZnO diode

표 3은 현재까지 보고된 ZnO junction에 대한 목록이고, 목록에서 살펴보면 동종의 p-ZnO를 사용한 경우[24,26,54,56,31,59]와 이종의 p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, GaN, AlGaN[52,53,55,57,58]등을 사용하였던 경우로 구분될 수 있다. 대부분이 발광소자의 형태이고 Si을 사용한 경우는 수광 소자 형태를 취하고 있다. 발광소자의 경우 발광 파장의 경우 대부분이  $382$ – $389 nm$ 의 자외선 영역이 우세함을 알 수 있다. 현재까지 ZnO 단 결정 위에 성장시킨 경우는 일본의 한 그룹이 있었으며[24], 약한 bluish-white 방출을 관측하였고, p-ZnO를 이용한 경우는 레이저 및 이온주입에 의해 제작된 경우가 있었으나, 방출되는 빛이 매우 약한 것으로 알려지고 있다. 이에 비하여 이종의 p-형, 즉 AlGaN/SiC를 사용한 경우 매우 강력한 엑시톤 방출이 관측되었음이 보고되고 있다.[58]

## 3. 결 론

ZnO를 이용한 광소자 응용은 최근 p-ZnO에 대한 연구의 양적, 질적인 향상으로 가속화되고 있으며, 향후 안정적이며 재현성이 있는 p-ZnO 제작 공정 개발이 가시화될 것으로 예견되며, 증착 공정이 용이하고

표 2. 2004년 2월까지 보고된 p-type ZnO 제작 현황.

1st author	Technique	Dopant	Source	Substrate	Resis. ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Year publ.	Ref.
Minegishi	CVD	N	NH <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34	1997	21
Joseph	PLD	N	N <sub>2</sub> O	Glass	4	1999	33
Ryu	PLD	As	GaAs	GaAs		2000	30
Joseph	PLD	N, Ga	N <sub>2</sub> O, Ga	Glass	0.5	2001	34
Guo	PLD	N	N <sub>2</sub> O	Glass	2	2001/2002	35, 36
Butkhuzi	Quasi-epi	none	none	ZnO	900	2001	37
Ashrafi	MOMBE	N	MMHy	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2002	38
Xiong	DC Mag. Sputt.	none	none	Si	3	2002	39
Look	MBE	N	N <sub>2</sub>	ZnO	40	2002	32
Li	MOCVD	N	NO	Glass	20	2003	40, 41
Bang	RF Mag. Sputt.	P	Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	InP		2003	27
B.S. Kim	CVD	N	Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Fused silica	150	2003	42
Singh	RF Diode Sputt.	N, Ga	N <sub>2</sub> , GaN	?	12	2003	43
Lu	SS-CVD	N	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3e+3	2003	44
Huang	DC Mag. Sputt.	N	NH <sub>3</sub>	Si	1	2003	45
Ryu	Hybrid beam	As	As	ZnO, SiC	2	2003	31
Kim	RF Sputt.	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	2003	28
Xu	MOCVD	N	NO, N <sub>2</sub> O	Glass	1.54e+3	2003	46
J. Lu	DC MAG. Sputt.	N	NH <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	2003	47
Z.Z. Ye	DC MAG. Sputt.	N, Al	N <sub>2</sub> O, Al	Glass	4.3e+4	2003	48
Wang	MOCVD	N	NH <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	2003	49
Rommeluere	MOVPE	N	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2004	50
Y.S. Jung	Rad. MBE	None	none	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	2004	51

표 3. 2004년 2월까지 보고된 p-n ZnO junction 제작 현황.

1st author	Technique	p-type layer	Acceptor	Source	Light emiss.	Yr. publ.	Ref.
Aoki	laser doping	ZnO	P	Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	violet-white	2000	26
Guo	PLD	ZnO	N	N <sub>2</sub> O	blue-white	2001	24
Ohta	PLD	SrCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K	?	382 nm	2001, 2002	52, 53
Nakahara	RS-MBE	ZnO	?	Ga, N	none	2002	54
Ohta	Solid-phase epi.	ZnRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	?	?	?	2003	55
Hwang	RF Mag. Sputt.	ZnO	As	GaAs	none	2003	56
Ryu	Hybrid beam epi.	ZnO	As	As	none	2003	31
Alivov	CVD	GaN	Mg	Mg	430 nm	2003	57
Alivov	CVD	AlGaN	Mg	Mg	389 nm	2003	58
Alivov	CVD	ZnO	N	N	388 nm	2003	59



경제적일 뿐 만 아니라, 2-inch wafer급 ZnO 단결정의 공급이 가능하다는 면에서 그 실용성이 매우 높다고 전망된다. 수년내로 GaN(AlGaN)의 III-V 광소자와의 경쟁이 흥미롭게 진행될 것으로 예상한다.

## 참고 문헌

- [1] Source: Strategies Unlimited, 1999.
- [2] D. C. Reynold, D. C. Look, B. Jogai, and H. Morko, Solid State Commun., Vol. 101, p. 643, 1997.
- [3] C. Klingshirin, Phys. Stat. ol., Vol. B71, p. 547, 1975.
- [4] S. Bethke, H. Pan, and B. W. Wessels, Appl. Phys. Lett., Vol. 52, p. 138, 1988.
- [5] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. V. Nostrand, R. Ones, and J. Jenny, Solid State Commun., Vol. 106, p. 701, 1998.
- [6] Y. Chen, D. M Bagnell, H. J. Ko, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, J. Appl. Phys., Vol. 84, p. 3912, 1998.
- [7] D. M. Bagnell, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto, Appl. Phys. Lett., Vol. 70, p. 2230, 1997.
- [8] M. Kawasaki, A. Ohtomo, I. Ohkubo, H. Koinuma, Z. K. Tang, Y. Segawa, Mater. Sci. Eng., Vol. B56, p. 239, 1998.
- [9] F.A. Kroger, The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland, Amsterdam, 1974.
- [10] P. Kasai, Phys. Rev., Vol. 130, p. 989, 1963.
- [11] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant and J. A. Voigt, Appl. Phys. Lett., Vol. 68, p. 403, 1996.
- [12] D. C. Look and J. W. Hemsky, Phys. Rev. Lett., Vol. 82, p. 2552, 1999.
- [13] C. G. van de Walle, Phys. Rev. Lett., Vol. 85, p. 1012, 2000.
- [14] S. F. J. Cox, et al., Phys. Rev. Lett., Vol. 86, p. 2601, 2001.
- [15] R. Dingle, Phys. Rev. Lett., Vol. 23, p. 579, 1969.
- [16] A. N. Georgobiani, T. V. Butkhuzi, O. A. Alexandrov and T. G. Khulordava, Sov. Phys. Lebedev Inst. Rept., Vol. 9, p. 53, 1984.
- [17] J. Fan and R. Freer, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77, p. 2663, 1994; A. Roghati, S. K. Pang, T. K. Gupta, and W. D. Straub, J. Appl. Phys., Vol. 63, p. 5375, 1988.
- [18] N. Schohata, T. Matsumura, and T. Ohno, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 19, p. 1973, 1980.
- [19] D. C. Look and B. Claflin, Phys. Stat. Sol.(b), Vol. 241, p. 624, 2004.
- [20] C. H. Park, S. B. Zhang, and S. H. Wei, Phys. Rev., Vol. B66, p. 073202, 2002.
- [21] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, and A. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, p. L1453, 1997.
- [22] Y. Yan, S. B. Zhang, S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett., Vol. 86, p. 5723, 2001.
- [23] B. S. Li, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, D. Z. Shen, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, X. W. Fan, R. X. Mu, and D. O. Henderson, J. Mater. Res., Vol. 18, p. 8, 2003.
- [24] X.-L. Guo, J.-H. Choi, H. Tabata, and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, p. L177, 2001.
- [25] A. N. Georgobiani, A. N. Gruzintsev, V. T. Volkov, M. O. Voroviev, V. I. Demin, and V. A. Dravin, Nucl. Instru. Methods., Vol. A514, p. 117, 2003.
- [26] T. Aoki, Y. Hatanaka, and D. Look, Appl. Phys. Lett., Vol. 76, p. 3257, 2000.
- [27] K. H. Bang, D. K. Hwang, M. C. Park, Y. D. Ko, I. Yun, and J. M. Myoung, Appl. Surf. Sci., Vol. 210, p. 177, 2003.
- [28] K. K. Kim, H. S. Kim, D. K. Hwang, J. H. Lim, and S. J. Park, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 63, 2003.
- [29] Y. W. Heo, K. IP, S. J. Park, S. J. Pearson, and D. P. Norton, Appl. Phys., Vol. A78, p. 53, 2004.
- [30] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White, J. Cryst. Growth, Vol. 216, p. 330, 2000.
- [31] Y. R. Ryu, T. S. Lee, and H. W. White, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 87, 2003.
- [32] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, Appl. Phys. Lett., Vol. 81, p. 1830, 2002.
- [33] M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, p. L1453, 1997.
- [34] M. Joseph, H. Tabata, H. saeki, K. Ueda, and T. Kawai, Physica B, Vol. 302/303, p. 140, 2001.
- [35] X.-L. Guo, H. Tabata, and T. Kawai, J. Cryst. Growth, Vol. 223, p. 135, 2001.

- [36] X.-L. Guo, H. Tabata, and T. Kawai, Opt. Mater., Vol. 19, p. 229, 2002.
- [37] T. V. Butkhuzi, M. M. Sharvashidze, N. M. Gamkrelidze, Kh. V. Gelovani, T. G. Khulordava, N. P. Kekelidze, and E. E. Kekelidze, Semicond. Sci. Technol., Vol. 16, p. 575, 2002.
- [38] A. B. M. A. Ashrafi, I. Suemune, H. Kumano, and S. tanaka, Jpn. J. appl. phys., Vol. 41, p. L1281, 2002.
- [39] G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, S. Tuzemen, K. B. Ucer, and R. T. Williams, Appl. Phys. Lett., Vol. 80, p. 1195, 2002.
- [40] X. Li, Y. Yan, T. A. Gessert, C. L. Perkins, D. Young, C. DeHart, M. Young, and T. J. Coutts, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 21, p. 1342, 2003.
- [41] X. Li, Y. Yan, T. A. Gessert, C. DeHart, C. L. Perkins, D. Young, and T. J. Coutts, Eletrochem. Solid state Lett., Vol. 6, p. C56, 2003.
- [42] B. S. Kim, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, D. Z. Shen, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, X. W. Fan, R. X. MU, and D. O. Henderson, J. Mater. Res., Vol. 18, p. 8, 2003.
- [43] A. V. Singh, R. M. Mehra, A. Wakahara, and A. Yoshida, J. Appl. Phys., Vol. 93, p. 396, 2003.
- [44] J. Lu, Z. Ye, L. Wang, J. Huanf, and B. Zhao, Mater. Sci. Semi. Proc., Vol. 5, p. 491, 2003.
- [45] J. Juang, Z. Ye, H. Chen, B. Zhao, and L. Wang, J. Mater. Sci. Lett., Vol. 22, p. 249, 2003.
- [46] W. Xu, Z. Ye, T. Zhou, B. Zhao, L. Zhu, and J. Huang, J. Cryst. Growth(to be published).
- [47] J. Lu, Y. Zhang, Z. Ye, L. Wang, B. Zhao, and J. Huang, Mater. Lett., Vol. 57, p. 3311, 2003.
- [48] Z. Ye, J. Lu, H. Chen, Y. Zhang, L. Wang, B. Zhao, and J. Huang, J. Cryst. Growth, Vol. 253, p. 258, 2003.
- [49] J. Wang, G. Du, B. Zhao, X. Yang, Y. Zhang, Y. Ma, D. Liu, Y. Chang, H. Wang, H. Yang, and S. Yang, J. Cryst. Growth, Vol. 255, p. 293, 2003.
- [50] J. F. Rommelure, L. Svob, F. Jomard, J. Mimila-Arroyo, G. Amiri, A. Lusson, V. Sallet, O. Gorchov, P. Galtier, and Y. Marfaing, Phys. Stat. Sol. (c), Vol. 1-4, 2004.
- [51] Y. S. Jung, J. S. Kim, and W. K. Choi (unpublished).
- [52] H. Ohta, M. Prita, M. Hirano, and H. Hosono, J. Appl. Phys., Vol. 89, p. 5720, 2001.
- [53] H. Hosono, H. Ohta, K. Hayashi, M. Orita, and M. Hirano, J. Cryst. Growth, Vol. 237-239, p. 496, 2002.
- [54] K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger, and S. Niki, J. Cryst. Growth, Vol. 237-239, p. 503, 2002.
- [55] H. Ohta, H. Mizoguchi, M. Hrano, S. Narushima, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, p. 823, 2003.
- [56] D. K. Hwang, K. H. Bang, M. C. Jeong, and J. Mo. Myoung, J. Cryst. Growth, Vol. 254, p. 449, 2003.
- [57] Ya. I. Alivov, J. E. Van Nostrand, D. C. Look, M. V. Chukichev, and B. M. Ataev, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 2943, 2003.
- [58] Ya. I. Alivov, E. V. Kalinina, A. E. Cherenkov, D. C. Look, B. M. Ataev, A. K. Omaev, M. V. Chukichev, and D. M. Bagnall, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 4719, 2003.
- [59] Ya. I. Alivov, D. C. Look, Chukichev, B. M. Ataev, V. A. Nikitenko, V. I. Zinenko, and Yu. A. Agafonov, (unpublished)

## · 저 · 자 · 약 · 력 ·

## 성명 : 서효원

## ◆ 학력

- 2002년 인하대 금속공학과 공학사
- 2002년 - 현재 고려대 대학원 재료공학과 석사과정

## 성명 : 정연식

## ◆ 학력

- 1999년 과기대 재료공학과 공학사
- 2001년 KAIST 재료공학과 공학석사
- 2003년 - 현재 KIST 박막재료연구센터 연구원

## 성명 : 최원국

## ◆ 학력

- 1984년 연세대 물리학과 이학사
- 1986년 연세대 물리학과 이학석사
- 1993년 연세대 물리학과 이학박사

## ◆ 경력

- 1994년 University of Oregon, post-doc
- 1995년 KIST 재료연구부 post-doc
- 1996년 - 현재 KIST 박막재료연구센터 책임연구원