

논문 2009-46SD-2-2

# 후열 처리 온도 변화에 따른 phosphorus doped ZnO 박막의 전기적 및 광학적 특성

(Electrical and Optical Properties of phosphorus doped ZnO Thin Films  
at Various Post-Annealing Temperatures)

한 정 우\*, 강 성 준\*\*, 윤 영 섭\*\*\*

(Jung Woo Han, Seong Jun Kang, and Yung Sup Yoon)

## 요 약

본 연구에서는 sapphire 기판위에 P (phosphorus) 도핑된 ZnO 박막을 제작한 후, 산소 분위기에서 후열 처리 온도가 박막의 전기적 및 광학적 특성에 미치는 영향에 대해서 조사하였다. XRD 측정 결과, 후열 처리 온도에 무관하게 모든 박막이 c축 배향성을 나타내었다. Hall 측정 결과, 850°C에서 후열 처리한 박막에서만 p형 전도 특성이 관찰되었다. 이때의 홀 캐리어 농도와 홀 이동도는 각각  $1.18 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 과  $0.96 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 값을 나타내었다. 저온 PL 측정 결과, 850°C에서 후열 처리한 박막의 경우 p형 특성을 나타내는 상당량의 엑시톤이 관련된 A0X (3.351eV), FA (3.283eV) 및 DAP (3.201eV) 피크가 관찰되었다. 향후 P 도핑된 ZnO 박막의 공정 조건과 후열 처리 조건을 최적화 시킨다면, 차세대 광소자에 응용될 수 있는 매우 유망한 재료로 주목받을 것으로 기대된다.

## Abstract

The effects of post-annealing temperature on the optical and electrical properties of P-doped ZnO thin films grown on sapphire substrate have been investigated under oxygen ambient. The XRD shows that regardless of the post-annealing temperature, all P-doped ZnO thin films indicate the c-axis orientation. The results of hall effect measurements indicate the P-doped ZnO thin film annealed at 850°C exhibits p-type behavior with hole concentration of  $1.18 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  and hole mobility of  $0.96 \text{cm}^2/\text{Vs}$ . The low-temperature (10K) photoluminescence results reveal that the peak related to the neutral-acceptor exciton (A0X), free electrons to neutral acceptor (FA) and donor acceptor pair (DAP) at 3.351eV, 3.283eV and 3.201eV are observed in the films showing p-type behavior with acceptor. The optimization of deposition and post-annealing conditions will certainly make the P-doped ZnO thin films promising materials for the application to the next generation of optical devices.

**Keywords :** P-doped ZnO thin films, Annealing, PLD, Hall-effect, PL

## I. 서 론

ZnO는 hexagonal wurtzite 구조의 직접 천이형 II-VI 족 화합물 반도체이며 상온에서 3.37eV의 큰 에너지

밴드갭을 가지는 물질로서 최근에 레이저 다이오드 (Laser Diode, LD) 나 단파장 발광다이오드 (Light Emitting Diode, LED) 로 적용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>[1-2]</sup> 특히, 청색 LED 나 LD에 사용되고 있는 GaN와 비교하면 60meV의 더 높은 엑시톤 바인딩 에너지를 가지며 더 낮은 기판 온도에서 성장 가능하다는 장점을 가지고 있다.<sup>[3-5]</sup> ZnO는 박막 성장 직후 n형 전도성을 보이기 때문에 ZnO를 광학 소자로서 사용하기 위해서는 p형 ZnO 박막 제작이 필수적이

\* 학생회원, \*\*\* 정회원, 인하대학교 전자공학과  
(Dept. of Electronics Engineering, Inha University)

\*\* 정회원, 전남대학교 전기및반도체공학과  
(Dept. of Electrical and Semiconductor Engineering,  
Chonnam National University)

접수일자: 2008년11월3일, 수정완료일: 2009년2월2일

다. 하지만, 자체 보상 (self-compensation) 효과의 발생과 캐리어의 농도가 불순물을 첨가하지 않았을 때에도 ~10<sup>18</sup> 정도로 높기 때문에 background 농도를 고려할 때 ZnO 박막 내에 많은 양의 p형 불순물을 첨가해 주어야 하는 어려움을 가지고 있다.<sup>[3, 6]</sup>

최근에 ZnO 박막에 N<sup>[7]</sup>, As<sup>[8]</sup>, P<sup>[9]</sup> 등의 다양한 V족 원소를 도핑하여 산소를 치환한 p형 ZnO 박막을 제작하려는 연구가 진행되고 있다. 그중에 가장 적합한 도펀트로서 알려져 있는 N은 ZnO 내에 얇은 역텀러 준위를 형성하는 장점이 있지만 안정적인 도핑이 어렵다는 심각한 문제점을 가지고 있다. N을 제외한 p형 도펀트로서 가장 유망한 것이 P이다. P는 이온반경 (2.12Å)이 산소의 이온반경 (1.93Å)과 비슷하고 캐리어 농도를 조절하기가 용이하기 때문에 많은 주목을 받고 있다. 그렇지만, P를 이용한 p형 ZnO 박막은 특성이나 재현성 측면에서 아직 다소간 부족한 면을 보이고 있다.

ZnO 박막을 제작하기 위한 방법으로는 sputtering 법<sup>[10]</sup>, pulsed laser deposition (PLD) 법<sup>[11]</sup>, chemical vapor deposition 법<sup>[12]</sup>, ampoule-tube 법<sup>[13]</sup>, atomic layer epitaxy (ALE)<sup>[14]</sup> 등이 사용되고 있다. 이 중 PLD 법은 높은 에너지를 갖는 레이저를 사용함으로써 저온 증착이 가능하며, 증착시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 PLD 장비를 이용하여 650°C에서 P 도핑된 박막을 제작한 후, 산소 분위기의 후열처리 과정을 통해 후열처리 온도에 따른 박막의 전도형태 변화 여부와 그에 따른 광학적 및 전기적 특성 변화를 조사하였다.

## II. 실험 방법

그림 1에 펄스 레이저 장비에 대한 개략도를 나타내었다. 펄스 레이저 시스템에서 챔버 안의 초기 진공은  $5 \times 10^{-6}$  Torr까지 형성하였으며, 타겟은 P 도핑된 ZnO 타겟 (97wt.% ZnO + 3wt.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)을 사용하였다. 레이저 원은 248nm 파장을 갖는 KrF 엑시머 레이저 (Lamda Physics, Compex 205)를 사용하였으며, 펄스당 300mJ의 레이저 에너지와 5Hz의 반복 주기로 타겟에 조사하였다. 레이저가 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟을 회전시켰다. 타겟과 기판간의 거리는 60mm로 유지하였다. 본 실험에서는 산소 분압과 기판 온도를 각각 200mTorr와 650°C로 고정하여

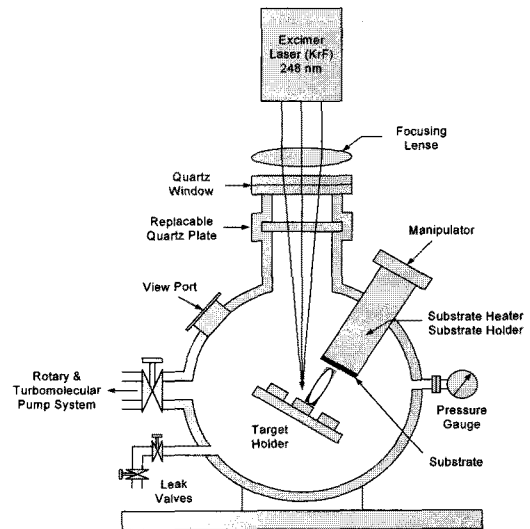


그림 1. PLD 장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of PLD apparatus.

박막을 증착한 후, 산소 분위기의 700°C~900°C 온도 범위에서 후열처리를 실시하여 P 도핑된 ZnO 박막의 제작을 완료하였다.

P 도핑된 ZnO 박막의 구조적 특성을 알아보기 위해 X-Ray Diffractometer (XRD, Philips, PW 3020)를 사용하였다. 박막의 성분 조사는 EDAX (S-4300SE)를 이용하였고, 박막의 표면 형상은 Atomic Force Microscope (AFM, NS4A)을 사용하였다. 발광특성은 10K의 저온에서 He-Cd laser(325nm wavelength)를 여기원으로 사용하는 photoluminescence (PL)로 측정하였다. 또, van der Pauw 법을 이용한 Hall effect measurement (Accent, HL5500PC)을 사용하여 P 도핑된 박막의 캐리어 농도와 이동도를 측정하였다.

## III. 결과 및 토의

그림 2는 850°C에서 후열 처리한 P 도핑된 ZnO 박막의 EDAX 측정 결과를 나타낸 것이다. 그림 2에서 보듯이, 박막에 Zn와 O 성분 외에 P 성분이 관찰되었다. 이로부터 850°C의 고온에서 열처리를 실시해도 P가 박막 내부에 안정적으로 남아있는 것을 확인할 수 있었다.

그림 3은 후열 처리 온도에 따른 P 도핑된 ZnO 박막의 결정성을 알아보기 위한 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. 열처리 온도에 관계없이 모든 박막에서 (002) 피크가 관찰되었다. 이는 P 도핑된 ZnO 박막이 sapphire 기판에 대해 수직으로 배향되었음을 의미하는

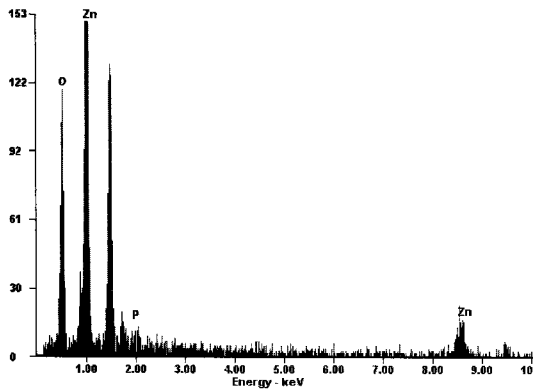


그림 2. 850°C 열처리 온도에서 P 도핑된 ZnO 박막의 EDAX 스펙트라  
 Fig. 2. The EDAX spectra of P-doped ZnO thin film after annealed at 850°C.

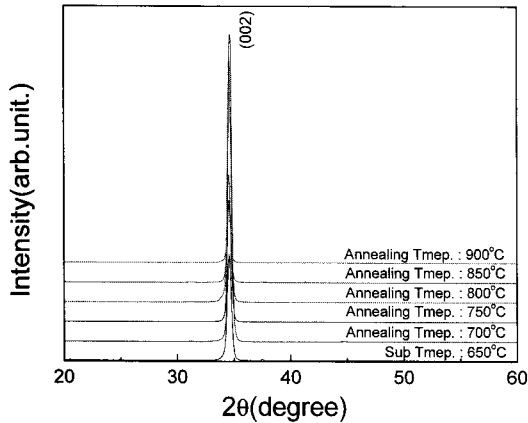


그림 3. 650°C에서 증착한 박막과 후열 처리 온도에 따른 P 도핑된 ZnO 박막의 XRD 패턴  
 Fig. 3. XRD patterns of P-doped ZnO thin films grown at 650°C and post-annealed at 700°C to 900°C.

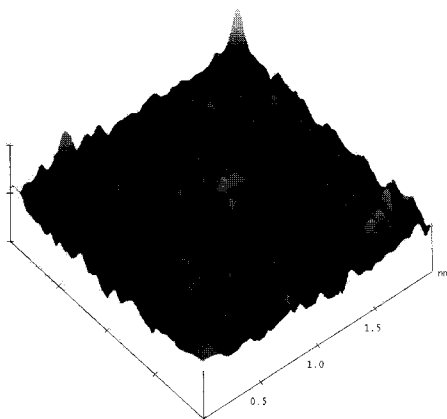


그림 4. p-type ZnO 박막의 AFM 사진  
 Fig. 4. AFM image of the p-type ZnO thin film.

것이다. ZnO 박막은 hexagonal 구조로써, (002) 면이 다른 면보다 상대적으로 낮은 에너지를 가지고 있어,

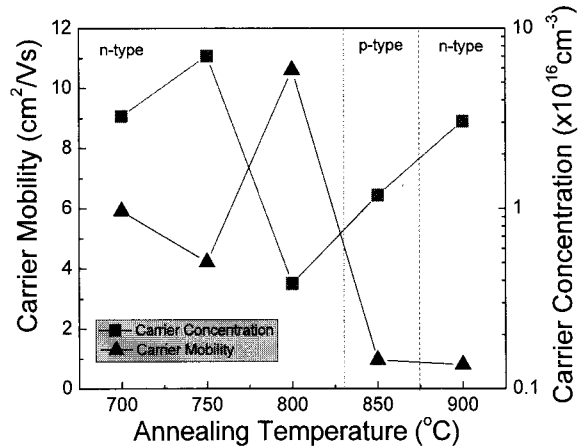


그림 5. 후열 처리 온도에 따른 P 도핑된 ZnO 박막의 전기적 특성  
 Fig. 5. The electrical properties of P-doped ZnO thin films as a function of post-annealing temperatures.

원자들이 (002) 방향으로 우선 배향하게 된다.<sup>[15]</sup> 또한, 모든 박막에서 metallic Zn나 P 특성을 나타내는 어떠한 피크도 나타나지 않았다.

그림 4는 850°C에서 후열 처리한 P 도핑된 ZnO 박막의 AFM 측정 결과를 나타낸 것이다. 그림 4에서 보듯이, 비교적 고른 표면형상을 나타냈으며 이때의 표면 거칠기의 값은 4.90nm로 측정되었다.

그림 5는 650°C의 기판 온도로 제작한 P 도핑된 ZnO 박막을 후열처리 하였을 때의 캐리어 농도와 이동도를 van der Pauw법으로 측정된 결과를 나타낸 것이다.

일반적으로, ZnO 박막은 산소 공공과 침입형 Zn 때문에 n형 전도성을 나타내며, 전기적 전도성은 전자 농도와 관련이 있다고 알려져 있다. 연구에서는 p형 전도특성을 가지는 ZnO 박막을 제작하기 위해 P가 도핑된 박막을 제작한 후, 후열 처리를 실시하였다. 그림 5에서 보듯이, P 도핑된 ZnO 박막의 후열 처리 온도가 700°C~800°C인 경우 박막은 여전히 n형 전도성을 나타내었다. 이는 후열 처리 온도가 증가함에 따라 Zn-O의 결합이 약해지므로 ZnO의 산소가 도너로써 작용하기 때문이다.<sup>[16]</sup> 이때의 전자 캐리어 농도는  $3.84 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 에서  $6.99 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , 전자 이동도는  $0.794 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 에서  $10.6 \text{cm}^2/\text{Vs}$  값의 범위를 나타내었다. 그러나 850°C 후열 처리 온도에서는 P 원자가 충분히 열적으로 활성화되어 억셉터로서 작용하게 된다.<sup>[17]</sup> 따라서 n형 전도성을 보이던 박막이 p형으로 반전되는 것을 볼 수 있으며, 이때의 홀 캐리어 농도와 홀 이동도는 각각

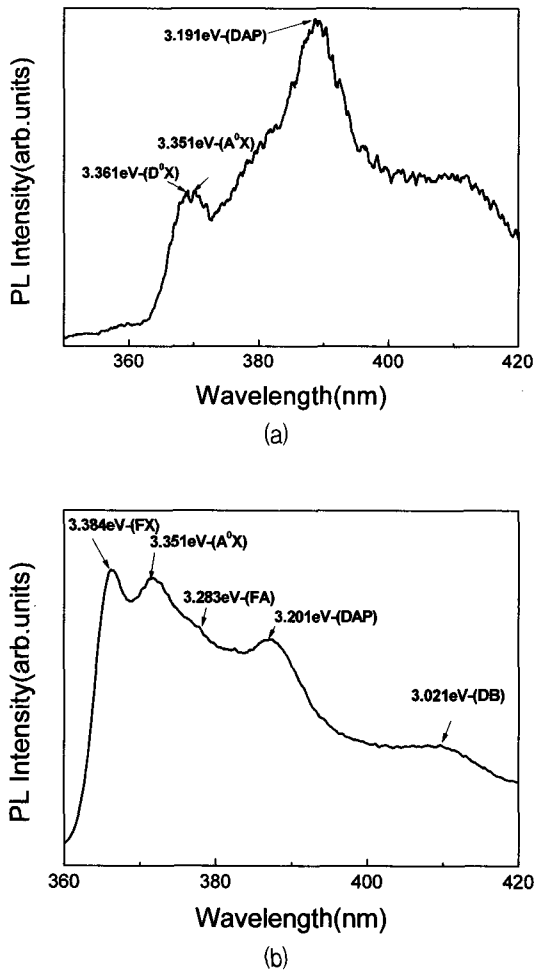


그림 6. P 도핑된 ZnO 박막의 저온 PL (10 K) spectra  
(a) 열처리 전 (b) 850°C 열처리 후  
Fig. 6. 10K PL spectra of P-doped ZnO thin films.  
(a) as-grown and (b) annealed at 850°C.

$1.18 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 과  $0.96 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 이었다. 열처리 온도가 900°C로 증가하면, 높은 온도 때문에 산소가 도너로 작용하는 비율이 억셉터 농도를 넘어서기 때문에 전도성이 다시 n형으로 변화하는 것을 볼 수 있다. 이로부터 박막의 전기적 특성이 후열처리 온도에 의해서 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

그림 6은 p-type ZnO 박막의 광학적 특성을 조사하기 위해 저온 PL (10K)을 측정된 결과를 나타낸 것이다.

여기원으로는 He-Cd 레이저 (325nm)를 사용하였다. 그림 6(a)는 후열 처리 전의 P 도핑된 ZnO 박막의 PL 특성을 나타낸 것으로, P와 연관된 피크가 3.19eV와 3.351eV에서 나타났다. 이는 각각 donor-acceptor pair (DAP)와 neutral acceptor bound exciton (A<sup>0</sup>X) 나타내는 피크이다. 또한 n형 특성을 나타내는 donor-bound

exciton emission (D<sup>0</sup>X) 피크가 3.361eV에서 나타났다. 이는 양질의 ZnO 박막을 저온 PL에서 측정했을 때, 내재적 불순물이나 결함들로부터 생성된 도너에 의한 것으로 볼 수 있다.<sup>[18]</sup> 그림 6(b)는 850°C에서 후열 처리를 통해 제작된 p형 ZnO 박막으로써 n형과 관련된 피크는 나타나지 않았으며, 3.384eV에서 free exciton (FX) 피크가 가장 우세하였다. p 특성을 나타내는 피크들이 3.351eV, 3.283eV, 3.201eV에서 나타났으며, 이는 각각 neutral acceptor bound exciton (A<sup>0</sup>X), free electrons to neutral acceptor (FA), donor acceptor pair recombination (DAP) 피크들을 의미하는 것이다. 또한, 후열 처리에 의해 발생한 Zn 공공 때문에 발생하는 deep blue (DB) 피크도 3.02eV 근처에서 발견되었다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 PLD 법으로 P 도핑된 ZnO 박막을 제작한 후, 산소 분위기에서 후열 처리 온도가 박막의 전기적 및 광학적 특성에 미치는 영향에 대해서 조사하였다. P 도핑된 ZnO 박막들은 후열 처리 온도에 무관하게 c축 배향성을 나타내는 (002) 피크만을 나타내었다. AFM 을 통해 박막 표면 형상을 확인하였고, 그때의 표면 거칠기는 4.90nm였다. P 도핑된 ZnO 박막을 850°C에서 후열 처리한 경우, 산소에 의한 보상효과와 P 원자가 억셉터로 작용하게 되어 p형의 전도 특성을 보이며 이때의 홀 캐리어 농도와 홀 이동도는 각각  $1.18 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 과  $0.96 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 값을 나타내었다. 저온 PL 을 이용하여 광학적 특성을 조사한 결과, 850°C에서 후열 처리한 박막의 경우 p형 특성과 관련된 A0X (3.351eV), FA (3.283eV) 및 DAP (3.201eV) 피크가 관찰되었다. 이로부터, 후열 처리 과정을 통해서 박막 내의 P 를 활성화 시켜줌으로써 p형 ZnO 박막을 제작할 수 있음을 알 수 있었다.

향후 P 도핑된 ZnO 박막의 공정 조건과 후열 처리 조건을 최적화 시킨다면, 차세대 광소자에 응용될 수 있는 매우 유망한 재료로 주목받을 것으로 기대된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Dae-Kue Hwang, Min-Suk Oh, Yong-Seok Choi, and Seong-Ju Park, "Effect of pressure on the properties of phosphorus-doped p-type ZnO thin

- films grown by radio frequency-magnetron sputtering”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.92, pp.161109, 2008.
- [2] Dae-Kue Hwang, Min-Suk Oh, Jae-Hong Lim, and Seong-Ju Park, “ZnO thin films and light-emitting diodes”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.40, pp. R387-R413, 2007.
- [3] Veeramuthu Vaithianathan, Byung-Teak Lee, and Sang Sub Kim, “Pulsed-laser-deposited p-type ZnO films with phosphorus doping”, *J. Appl. Phys.* Vol.98, pp.043579, 2005.
- [4] Yu-Jia Zeng, Zhi-Zhen Ye, Wei-Zhong Xu, Lan-Lan Chen, Dan-ying Li, Li-Ping Zhu, Bing-Hui Zhao, and Ying-Lin Hu, “Realization of p-type ZnO films via monodoping of Li acceptor”, *J. Cryst. Growth.* Vol. 283, pp.180-184, 2005.
- [5] L. P. Dai, H. Deng, F. Y. Mao and J. D. Zang, “The recent advances of research on p-type ZnO thin film”, *J Mater Sci: Mater Electron*, Vol.19, pp.727-734, 2008.
- [6] J. L. Zhao, X. M. Li, J. M. Bian, W. D. Yu, and C. Y. Zhang. “Growth of nitrogen-doped p-type ZnO films by spray pyrolysis and their electrical and optical properties”, *J. Crystal. Growth.* Vol. 280, pp. 495-501. 2005.
- [7] G. Du, Y. Ma, Y. Zhang, T. Yang, “Preparation of intrinsic and N-doped p-type ZnO thin films by metalorganic vapor phase epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.87, pp.213103, 2005.
- [8] D.C. Look, G.M. Renlund, R.H. Burgener and J.R. Sizelove, “As-doped p-type ZnO produced by an evaporation/sputtering process”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, pp.5269-5271, 2004.
- [9] Dae-Kue Hwang, Hyun-Sik Kim, Jae-Hong Lim, Jin-Yong Oh, Jun-Ho Yang, Seong-Ju Park and Kyoung-Kook Kim, “Study of the photoluminescence of phosphorus-doped p-type ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 86, pp. 151917, 2005.
- [10] A. I. Ali, C. H. Kim, J. H. Cho and Bog G. Kim, “Growth and Characterization of ZnO:Al Thin Film Using RF Sputtering for Transparent Conducting Oxide”, *J. Korean. Phys. Soc.* 49, s652, (2006).
- [11] Z.Y. Ning, S.H. Cheng, S.B. Ge, Y. Chao, Z.Q. Gang, Y.X. Zhang, Z.G. Liu, “Preparation and characterization of ZnO:Al films by pulsed laser deposition”, *Thin Solid Films*, 307, pp.50-53 (1997).
- [12] A. Martin, J.P. Espinos, A. Justo, J. P. Olgado, F. Yubero, A.R. Gonzalez-Eliphe, “Preparation of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films by ECR plasma enhanced CVD”, *Surface & Coatings Technology*, 151-152, pp. 289-293, (2002).
- [13] Soon-Jin So and Choon-Bae Park, “Diffusion of phosphorus and arsenic using ampoule-tube method on undoped ZnO thin films and electrical and optical properties of P-type ZnO thin films.”, *Journal of Crystal Growth*, Vol.285, pp.606-612, 2005.
- [14] Chongmu LEE, Jongmin LIM, Suyoung PARK and Hyounwoo KIM, “Growth of nitrogen-doped p-type ZnO thin films prepared by atomic layer epitaxy”, *Rare Metals*, Vol.25, pp.110-114, 2006.
- [15] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee and S. Im, “Effects on native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition”, *Material Science Engineering B*, Vol.71, pp.301-305, 2000.
- [16] K. K. Kim, H.S. Kim, D.K. Hwang, J.H. Lim and S.J. Park, “Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant”, *Appl. Phys. Lett.* Vol 83, pp. 63-65. 2003.
- [17] D.K. Hwang, M.S. Oh, J.H. Lim, C.G. Kang, and S.J. Park, “Effect of annealing temperature and ambient gas on phosphorus doped p-type ZnO”. *Appl. Phys. Lett.*, Vol.90, pp.021106, 2007.
- [18] J.D. Ye, S.L. Gu, S.M. Zhu, F. Qin, S.M. Liu, W. Liu, X. Zhou, L.Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, and Y.D. Zheng, “production of high-quality ZnO films by the two-step annealing method”, *J. Appl. Phys.* Vol 96, pp.5308, 2004.

## 저자 소개



한 정 우(학생회원)  
2006년 명지대학교  
전자공학과 학사졸업.  
2007년~현재 인하대학교  
전자공학과 석사 과정.  
<주관심분야 : LED, 투명전도막>



강 성 준(정회원)  
1989년 인하대학교  
응용물리학과 학사 졸업.  
1994년 인하대학교  
전자재료공학과 석사졸업.  
1999년 인하대학교  
전자재료공학과 박사졸업.  
1999년~2000년 인하대학교 전자재료공학과  
연구원 (Post Doc.)  
2000년~현재 전남대학교 전기 및 반도체공학과  
<주관심분야 : 나노 반도체 공정, 차세대 메모리  
소자, 압전박막, 광소자>



윤 영 섭(정회원)  
1975년 서울대학교  
금속공학과 학사 졸업.  
1977년 한국과학원  
재료공학과 석사 졸업.  
1988년 Univ. Southern California  
전자공학과 박사 졸업.

1987년~1988년 Oklahoma State University  
대우교수

1988년~1989년 UCLA Device Research Lab.  
연구원

1989년~1992년 삼성전자 기흥반도체연구소  
수석연구원

1992년~현재 인하대학교 전자공학과 교수  
<주관심분야 : ULSI DRAM 을 위한 신물질 개  
발, 강유전성 박막, Pyroelectric 센서, SAW  
device>