

저 함량의 In이 도핑된 n-ZnO/p-Si(111) 이종접합구조 LED 특성연구

장보라* · 이주영** · 이종훈** · 김준제** · 김홍승***

* 한국해양대학교 반도체 물리학과 ** 한국해양대학교 반도체 물리학과 대학원 *** 한국해양대학교 나노반도체 학과 교수

A Study on the Characteristics of Low Mole Fraction In Doped n-ZnO/p-Si(111) Heterostructure LEDs

Bo-La Jang* · Ju-Young Lee** · Jong-Hoon Lee** · Jun-Je Kim** · Hong-Seung Kim**

*Dept. of Semiconductor Physics, National Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

**Graduate school of Semiconductor Physics, National Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

***Dept. of Nano-Semiconductor Engineering, National Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

요 약 : 본 연구는 Si(111) 기판 위에 저 함량의 In (0.1, 0.3, 0.6 at.%)이 도핑된 ZnO 타겟을 사용하여 도핑 농도 변화에 따른 박막 특성을 조사하였다. 박막 증착 시 펄스레이저 시스템 (PLD : Pulsed Laser Deposition) 법을 사용하였으며 600°C에서 30분간 증착하였다. 증착된 박막의 두께는 대략 250 nm 이다. 박막의 결정성과 구조적 특성을 알아보기 위해 X선 회절 분석기 (XRD)와 탐침형 원자 현미경 (AFM)을 이용하였다. 광학적 특성과 전기적 특성을 알아보기 위해 광 발광성 (PL)과 홀 (Hall)측정을 하였다. 제작된 LED의 특성을 평가하기 위해 I-V (Current-Voltage) 측정을 하였다. un-doped ZnO 박막에 비해 도핑된 In양이 증가 할수록 박막 표면의 거칠기는 감소하였다. PL 측정에서 un-doped ZnO 박막과 In이 도핑된 ZnO 박막은 약 380 nm 에서 ZnO의 UV 발광 피크를 가졌으나 도핑된 In양이 증가 할수록 UV 발광 피크의 강도는 감소하였으며 장파장 영역으로 이동함을 보였다. 홀 측정 결과 In이 도핑된 ZnO 박막은 un-doped ZnO 박막에 비해 한 오더 정도 높은 전자 농도($\sim 10^{18}/\text{cm}^2$)를 가지며 비저항은 한 오더 정도 낮은 값 ($\sim 10^{-2}\Omega\text{cm}$)을 보였다. 제작된 다이오드는 대략 2 V의 Turn on voltage를 가진다.

핵심용어 : In이 도핑된 ZnO , PLD

ABSTRACT : In this paper, ZnO films doped with different contents of Indium (0.1at.%, 0.3at.%, 0.6at.%, respectively) were deposited on Si (111) substrate by pulsed laser deposition (PLD) at 600°C for 30min. The thickness of the films are about 250 nm. The structural, optical and electrical properties of the films were investigated using X-ray Diffraction (XRD), Atomic force microscope (AFM), Photoluminescence (PL) and Hall measurement. It has been found that RMS of the films is decreased with increasing the contents of doped Indium. The results of the Photoluminescence properties were indicated that the films have UV emission about 380 nm and shows a little red shift with increasing contents of indium. The result of the Hall measurement shows that the concentration and resistivity in doped ZnO are as changing as one order ,respectively $\sim 10^{18}/\text{cm}^2$, $\sim 10^{-2}\Omega\text{cm}$. fabricated LEDs have turn on voltage value about 2 V.

KEY WORDS : Indium doped ZnO, PLD

1. 서 론

ZnO 는 II-VI 족 화합물 반도체로서 상온에서 큰 엑시톤 결합에너지 (~ 60 meV)를 가지며 밴드갭이 3.37 eV인 직접천이형 반도체로 잘 알려진 물질이다. 이러한 ZnO의 물리적 특성은 광학소자로 상용화된 GaN와 유사하기 때문에 LED나 LD등

의 광소자 재료로 주목 받고 있다[1]. ZnO 는 일반적으로 침입형 Zn 이온이나 산소공공 등과 같은 형태의 결함에 의해 도너 이온이 존재하여 n형 전기 전도성을 가지게 된다. 그러나 대기 중 장시간 노출 되었을 경우 Zn와 O의 정량비가 변함에 따라 전기적 특성이 변화한다. 이에 대한 대처 방안으로 Ga, Al, In 과 같은 3족 원소를 도핑하여 안정된 n형 ZnO 박막을 성장 시

* jbl1117@naver.com

** herajard@nate.com

*** hongseung@hhu.ac.kr

키려는 연구가 시도되고 있다[2][3]. 그러나 대부분의 연구 결과들은 투명 전극과 같은 분야에 응용하기 위해 많은 양의 도펀트(dopant)를 도핑하고 있으며 높은 전자농도로 인해 LED 분야에 응용하기에는 많은 어려움이 있다.

본 연구는 Ga과 Al에 비해 용점이 낮아 저온공정이 가능한 In을 도핑 하였으며 저 함량(1at.% 미만)의 In을 도핑함으로써 $10^{18}/\text{cm}^3$ 정도의 전자농도를 가지며 외부환경에 안정적인 n형 ZnO 박막을 성장시키고자 하였다. 최종적으로 이중접합구조 LED를 제작하여 광소자로서의 가능성을 살펴보고자 하였다.

2. 실험

타겟은 순도 99.99%의 In_2O_3 가 0.1, 0.3, 0.6 at.%로 함유된 ZnO (99.99%) 1인치 타겟을 사용하였다. In_2O_3 와 ZnO가 혼합된 분말을 몰드를 이용하여 성형한 후 600 °C에서 2시간 1200 °C에서 4시간 동안 소결하였다. un-doped ZnO 박막과 In이 도핑된 ZnO 박막은 Si (111) 기판 위에 PLD 법으로 600 °C에서 30분간 증착되었으며 excimer laser ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 25 \text{ ns}$)를 사용하여 5 Hz의 입사펄스로 단위면적당 2 J의 에너지를 가하였다. 증착된 박막의 두께는 250 nm 정도이다.

증착된 박막의 결정성과 구조적 특성을 알아보기 위해 X선 회절 분석기(XRD : X-ray Diffraction)와 탐침형 원자 현미경(AFM : Atomic Force Microscopy)을 이용하였다. 광학적 특성과 전기적 특성을 알아보기 위해 광 발광성(PL : Photoluminescence)과 홀(Hall)측정을 하였다. 제작된 LED의 특성을 평가하기 위해 I-V (Current-Voltage)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

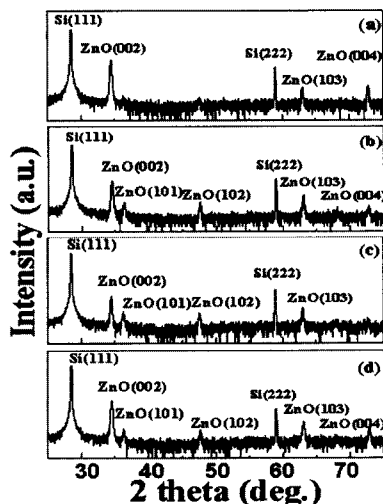


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of un-doped ZnO and In doped ZnO films, (a) un-doped ZnO, (b) ZnO:In (0.1 at.%), (c) ZnO:In (0.3 at.%), (d) ZnO:In (0.6 at.%)

Fig. 1은 un-doped ZnO 박막과 In이 도핑된 ZnO 박막의 XRD 패턴을 나타낸다. 이 XRD 패턴에서 34.4° 에서 (002) 방향의 2θ 값을 가진다. 이 값은 Hexagonal ZnO 결정구조의 (002) 면에 의한 피크 값과 일치하는 값으로 Si (111) 기판 위에 c축으로 우선성장 되었음을 나타낸다. 그러나 ZnO:In 박막의 경우 도핑된 In의 양이 증가 할수록 (002) 방향의 강도는 감소하며 (101) 방향의 배향성이 증가 하는 것을 보인다. 이는 도핑된 In의 영향에 의해 c-축 배향 성장에서 무작위 성장으로 변화한 것으로 보인다.

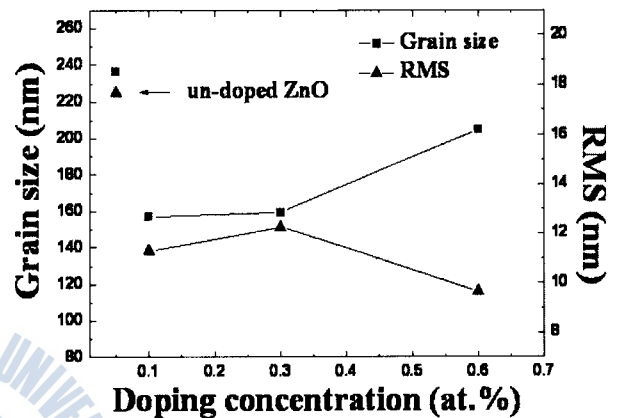


Fig. 2 Grain size and surface roughness of ZnO and In doped ZnO films

Fig. 2는 AFM 결과로부터 얻은 각 조건에 대한 입계 크기와 표면 거칠기를 나타내었다. 입계의 크기 변화는 크지 않으나 박막 표면의 거칠기는 도핑된 In의 양이 증가할 수록 감소함을 보이며 0.6at%로 In이 도핑되었을 때 9.67nm까지 감소하였다.

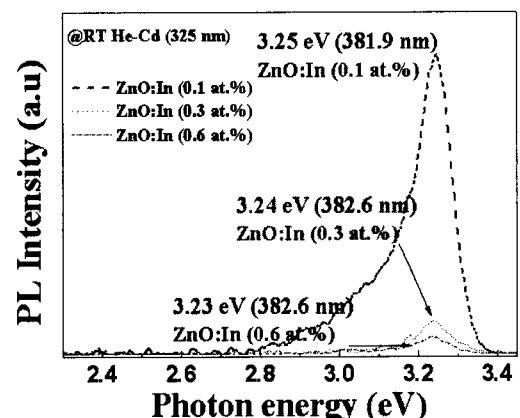


Fig. 3 PL spectra of In doped ZnO films at Room Temp.

Fig. 3은 un-doped ZnO 박막과 ZnO:In 박막의 상온 PL 특성을 나타내는 그림이다. 380 nm 부근에서 ZnO의 UV 발광을 관찰 할 수 있으며 도핑된 In의 양이 증가 할수록 장파장 영역

으로의 이동을 보인다. X, Peng 등의 연구에 의하면 In이 도핑 되었을 때 In 3+ 와 Zn2+ 의 치환에 의해 전도대 보다 0.03 ~ 0.05 eV 낮은 곳에서 새로운 InZn level이 형성 된다고 보고 한다.[4] 그러나 PL에서 0.1 at.% 로 도핑된 경우 2.9 ~ 3.0 eV 근처에서의 발광피크가 관찰된다. 이는 InZn level 과 VZn level 사이에서의 발광 (3.02 ~ 3.04 eV)과 InZn level 과 Oi level 사이에서의 발광 (2.92 ~ 2.94 eV)으로 보인다[5]. 또한 0.3 at. % 이상 도핑된 경우 In 이온이 Zn 이온과 치환됨과 동시에 침입형 자리에 위치하여 침입형 산소 이온 (Oi)과 결합하여 In₂O₃ 를 형성함으로써 UV 발광 피크가 감소한 것으로 여겨진다[5].

Table 1 The value of forward bias at 5 V and reverse bias at -5 V

	Concentration (/cm ³)	Mobility (cm ² /Vs)	Resistivity (Ωcm)
ZnO	- 3.86×10 ¹⁷	20.45	9.13×10 ⁻¹
ZnO:In (0.1at.%)	- 2.53×10 ¹⁸	17.18	1.58×10 ⁻¹
ZnO:In (0.3at.%)	- 2.39×10 ¹⁸	33.10	5.60×10 ⁻²
ZnO:In (0.6at.%)	- 3.16×10 ¹⁸	24.44	8.34×10 ⁻²

Table 2 The value of forward bias at 5 V and reverse bias at -5 V

ZnO	Turn on voltage(V)	I _r (A) at -5V	I _f (A) at 5V	I _f /I _r
ZnO:In (0.1at.%)	2.3	2.6×10 ⁻⁵	0.017	68.6
ZnO:In (0.3at.%)	1.9	7.1×10 ⁻⁶	0.013	183.1
ZnO:In (0.6at.%)	1.8	5.5×10 ⁻⁶	0.014	263

Table 1과 2는 홀 측정에 의한 un-doped ZnO 박막과 ZnO:In 박막의 전자농도, 이동도와 비저항 값을 나타낸다. un-doped ZnO 박막은 ~10¹⁷/cm³의 전자 농도와 ~10⁻¹ Ω cm의 비저항 값을 가지는 반면에 ZnO:In 박막은 ~10¹⁸/cm³의 전자농도와 ~10⁻² Ωcm의 비저항 값을 가진다. 이는 In 과 Zn의 치환에 의해 자유전자밀도가 증가하였음을 의미한다[6].

다음은 전자농도와 이동도와의 관련 식을 나타냈다.

$$n = 1/e\mu\rho$$

n은 전자 농도이며 $n = 1/eRH$ 식에 의해 계산 된다. RH는 홀 계수이고 e는 전하량, ρ는 비저항이다[7].

일반적으로 이동도는 전자 농도가 증가함에 따라 증가하는 이온화 도너에 의해 점진적으로 감소하는 것으로 잘 알려져 있다. 그러나 본 연구에서 0.3 at.% 이상의 In이 도핑된 경우 이동도의 감소는 보이지 않는다. 이는 도핑된 In이 Zn이온과 치환됨과 동시에 침입형 자리에 위치함으로써 InZnO (IZO)

가 형성된 것과 밀접한 관련이 있다고 여겨진다.

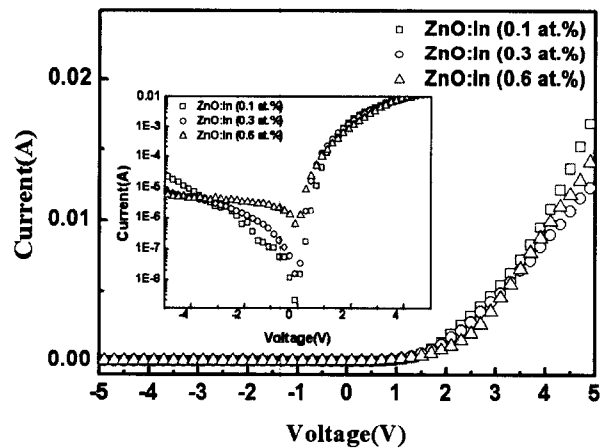


Fig. 4 The I-V characteristics curve of In doped ZnO films

Fig. 4는 -5 V에서 5 V의 전압을 걸어 주었을 때 n-ZnO:In/p-Si (111) 이종접합 다이오드의 I-V (Current voltage) 특성 곡선을 나타내었으며 Table 3은 역방향 (-5 V) 전류와 순방향 (5 V) 전류의 비를 나타내었다.

4. 결 론

펄스레이저 증착 시스템(PLD : Pulsed Laser Deposition)을 사용하여 저 함량의 In (0.1, 0.3, 0.6 at.%)이 도핑된 ZnO 박막을 Si (111) 기판 위에 증착 시켰다. 증착된 박막은 34.4 °에서 ZnO (002) 방향의 2θ 값을 가지며 Si (111) 기판 위에 c축으로 우선 성장 되었다. 또한 도핑된 In의 양이 증가 할수록 박막의 표면 거칠기는 감소하였으며 ~ 10¹⁸/cm³의 전자농도와 ~ 10⁻² Ωcm의 비저항을 갖는다. 이것은 In 과 Zn 이온의 치환에 의해 자유전자 밀도가 증가함을 의미한다.

n-ZnO:In/p-Si (111) 이종접합 다이오드는 ~2 V의 Turn on voltage 값을 가지며 전압에 대한 전류의 비가 선형적으로 증가하는 전형적인 다이오드 특성곡선을 보인다. 또한 도핑된 In의 양이 증가 할수록 역방향 전류에 대한 순방향 전류의 비가 증가하였다.

참 고 문 헌

- [1] Wensa W W, Yamada A, Takahashi K, Yoshino M and Konagai M. J. Appl. Phys. 70, 7119 (1991).
- [2] Myong S Y, Baik S J, Lee C H, Cho W Y and Lim K S, J. Appl. Phys., Part 2, 36 L1 (1997).
- [3] Ko H J, Chen Y F, Hong S K, Wenisch H, Yao T and Look D C, Appl. Phys. Lett. 77, 3761 (2000).
- [4] Xingping Peng, Hang Zang, Zhiguang Wang, Jinzhang

- Xu, Yinyue Wang ,J. Lumin.,128, 328, (2008).
- [5] K. J. Chen, F. Y. Hung, S. J. Chang, Z. S. Hu, Appl. surf. scie. (2008) (in press)
- [6] Mujdat Caglar, Yasemin Caglar, Saliha Ilcan, Phys. stat. sol., (c)4, 3, 1337, (2007).
- [7] R. K. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, S. R. Mishra, P. K. Kahol, J. Crys. Growth.310, 3019 (2008).

원고접수일 : 2008년 12월 15일

원고채택일 : 2009년 02월 18일

