

# 고 에너지 전자빔 조사에 따른 ZnO 기판의 결함생성 및 전기적 특성 변화

이동욱<sup>a</sup> · 송후영<sup>a</sup> · 한동석<sup>a</sup> · 김선필<sup>a</sup> · 김은규<sup>a\*</sup> · 이병철<sup>b</sup>

<sup>a</sup>한양대학교 물리학과, 양자기능 스피닉스 국가지정 연구실, 서울 133-791

<sup>b</sup>한국 원자력 연구소, 양자 광학 연구실, 대전 305-353

(2009년 11월 6일 받음, 2010년 3월 26일 수정, 2010년 3월 29일 확정)

수열합성법(hydrothermal) 방식으로 성장한 ZnO 기판에 고에너지의 전자빔을 조사시킨 후 쇼트키(Schottky)다이오드를 제작하여 결함상태와 전기적 특성 변화를 조사하였다. 1 MeV 및 2 MeV 전자빔으로  $1 \times 10^{16}$  electrons/cm<sup>2</sup> dose로 기판의 Zn 면에 조사하였다. 1 MeV 전자빔이 조사된 시료에서는 표면에 전자빔 유도결함을 형성시켜 누설전류를 증가시켰고, 2 MeV 전자빔의 경우는 오히려 다이오드 누설전류 감소와 on/off 특성을 향상시키는 것으로 나타났다. 이들 시료에 대한 DLTS (deep level transient spectroscopy) 측정결과 전자빔 조사에 따른 전기적 물성변화는 활성화에너지와 포획단면적이 각각  $E_c - 0.33$  eV 및  $2.97 \times 10^{-15}$  cm<sup>-2</sup>인 O-vacancy가 주된 연관성을 보였으며, 활성화에너지  $E_v + 0.8$  eV인 결함상태도 새롭게 생성되었다.

주제어 : 전자빔, ZnO, 결함상태, Deep level transient spectroscopy

## I. 서 론

300 K에서 3.4 eV의 밴드갭과 60 mV의 엑시톤(exciton) 결함 에너지를 가지는 ZnO는 고효율 광전소자 특히, 자외선 영역의 발광소자로의 응용성이 높은 반도체 물질이다 [1]. 또한 상온에서의 높은 광효율과 낮은 동작전압의 소자를 제작 할 수 있어서, *n*형 및 *p*형 ZnO 층을 성장하기 위한 연구가 광범위하게 진행되고 있다. 특히 도핑농도를 조절하기 위해서는 ZnO의 결함구조(defect structure)에 대한 이해가 필요하며, 일반적으로 반도체 물질의 결함(defect)에 대한 기초적인 물리적 분석과 이해가 없이는 *p*형 반도체 제작이 어렵다. 결함구조의 근원을 규명하고 결함구조 제어를 통해 발광 양자효율, 운반자농도 및 소수운반자 수명 등의 제어에 활용할 수 있다. 따라서, ZnO Schottky 다이오드 구조를 제작하고 전류-전압 및 전기용량-전압 특성과 DLTS (deep level transient spectroscopy) 측정 등을 통해 결함상태를 분석할 수 있다 [2-4].

한편, 대면적의 ZnO 기판을 성장하기 위하여 많은 노력이 있었으나 수열합성법(hydrothermal : HYD) 방식으로 제작할 경우 아주 높은 비저항 값을 가지는 것으로 알려져

있는데, 그 이유는 물질 내의 억셉터에 의하여 낮은 준위의 도너(shallow donor)가 가득 채워지고 깊은 준위의 도너(deep level donor)에 의하여 전기적 특성이 제어되기 때문이다. 일반적으로 고에너지의 전자빔 조사는 반도체 물질 내부에 운반자(carrier)를 포획할 수 있는 점 결함(point defects)들을 형성할 수 있다. Fang 등 [5]은 1 MeV의 에너지를 가지는 전자빔을 HYD 방식으로 성장한 ZnO에 조사하여 비저항이  $10^8$  Ωcm 이상 측정되었음을 확인 했으나, 높은 비저항으로 인해 DLTS 측정에는 실패한 연구결과를 보고했다.

본 연구에서는 HYD 방식으로 성장된 ZnO 기판에 1 MeV 및 2 MeV의 전자빔을 조사(irradiation)한 후 그 결함상태들을 DLTS 법으로 측정하였으며, 음극선 발광(cathodoluminescence : CL) 및 주사전자현미경(scanning electron microscope : SEM) 측정결과와 함께 분석하였다.

## II. 실험방법

ZnO 기판은 CERMET사에서 HYD 방식으로 성장한 도핑

\* [전자우편] ek-kim@hanyang.ac.kr

하지 않은 것으로서, 기판의 크기는  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 이며 (0001) 방향을 가지는 Zn 면을 이용하였다. 전자빔 조사 전 ZnO 기판의 전자이동도(electron mobility) 및 면저항(sheet resistance) 그리고 운반자 농도(carrier concentration)는 각각  $205 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $10.69 \text{ }\Omega/\square$ 과  $5.68 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 이었다. 전자빔은 한국원자력연구소의 전자빔가속 시설을 이용하여 0.40 mA의 beam current로 534초 동안 조사하여  $1 \times 10^{16} \text{ 전자}/\text{cm}^2$ 의 dose로 가지는 1 MeV 및 2 MeV 에너지의 전자빔을 조사하였다. 이때 전자빔 조사에너지는 빔 조사 전 Monte Carlo 전산모사를 통하여 ZnO 기판에 전자가 조사된 깊이를 확인하여 1 MeV와 2 MeV의 전자빔이 조사 되었을 경우 각각  $90 \text{ }\mu\text{m}$  및  $230 \text{ }\mu\text{m}$ 의 투과 깊이를 가지는 것을 확인하였다. 전자빔조사 이후 Schottky 다이오드를 제작하기 위하여 전자빔 증착장치 (electron-beam evaporation)를 사용하여 100 nm 두께로  $200 \text{ }\mu\text{m}$  지름을 가지는 게이트 전극을 형성하였으며 Ohmic 전극을 형성하기 위하여 알루미늄을 150 nm 두께로 상대적으로 게이트 전극보다는 넓게 형성하였다.(Fig. 1)

상기와 같이 제작된 ZnO Schottky 다이오드는 DLTS 측정을 통해 내부 결함상태를 분석하였다. 이 때 사용된 DLTS장치는 HP4280A 1-MHz 전기용량 분석기, Boonton 7200 1-MHz 전기용량 분석기, HP8116A 펄스 발생기, SR640 필터기 및 디지털 데이터 수집 장치로 구성되었다. 한편, 액체헬륨 냉각방식으로 12-350 K까지 가변시킬 수

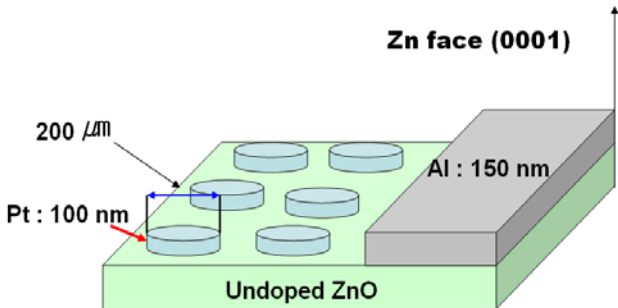


Figure 1. Schematic diagram of ZnO Schottky diode. D. U. Lee, et. al.

있는 저온용기(cryostat)를 사용하여 시료의 온도를 변화시켰다. Hall 측정은 HL5500C를 사용하였으며, 또한 HP4156A 고정밀 반도체 파라미터분석기와 MONO CL<sub>3</sub>+GATAN을 사용하여 전류-전압 특성과 CL 및 SEM 분석을 실시하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 전자빔조사 전후의 ZnO 기판을 사용하여 제작된 Schottky 다이오드에 대해 상온에서 측정된 전류-전압 특성곡선이다. 이들 Schottky 다이오드의 게이트 면적은  $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 이다. 1 MeV의 전자빔을 조사하였을 경우 순방향 및 역방향 전압을 2 V에서 -2 V까지 인가하였을 때 누설전류가 -2 V 기준으로 전자빔조사 전  $10^{-7} \text{ A}$ 에서  $10^{-3} \text{ A}$  이상으로 증가하였다. 그러나, 2 MeV의 전자빔을 인가한 경우 누설전류가 오히려  $10^{-11} \text{ A}$ 로 낮아져, 2 MeV 전자빔을 조사한 경우 다이오드 on/off 특성이 향상되었음을 알 수 있다.

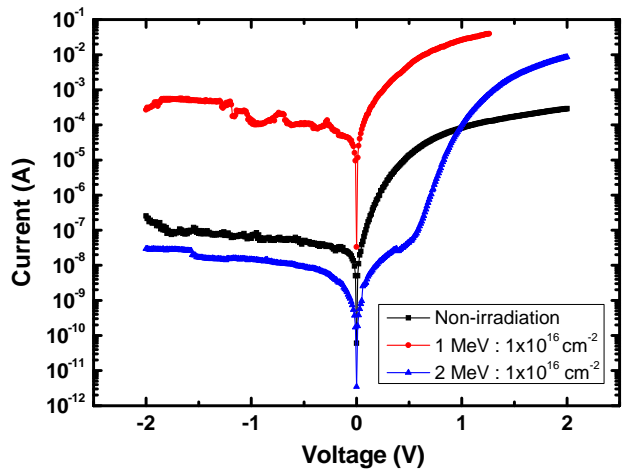


Figure 2. Current-voltage characteristics of Pt/ZnO Schottky diode before and after electron irradiation on Zn-face of ZnO wafers. D. U. Lee, et. al.

Table 1. ZnO properties before and after electron irradiation

Irradiation energy	Non-irradiation	1 MeV	2 MeV
Electron mobility ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	205	146	156
Sheet resistance ( $\Omega/\square$ )	10.69	7.75	7.60
Carrier concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	$5.68 \times 10^{16}$	$1.10 \times 10^{17}$	$1.05 \times 10^{17}$

Table 1은 1 MeV 및 2 MeV의 전자빔조사에 따른 ZnO 기판의 운반자 농도 및 이동도, 그리고 면저항을 나타낸 것이다. 면저항은 전자빔조사 전 10.69 Ω/□에서 7.75 Ω/□ 및 7.60 Ω/□으로 감소하였으며, 전자이동도는 전자빔조사 전 205 cm<sup>2</sup>/V-s에서 1 MeV 및 2 MeV 전자빔조사 후 146 cm<sup>2</sup>/V-s와 156 cm<sup>2</sup>/V-s로 각각 나타났다. 한편, 운반자 농도는 전자빔조사 전 5.68×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>에서 1 MeV 및 2 MeV의 전자빔을 조사하였을 때 각각 1.10×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> 및 1.05×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>로 증가하였다. 일반적으로 반도체재료내부에 형성된 결함상태는 운반자를 포획하기 때문에 농도가 감소할 것이라는 예측과는 다르게 나타났다. 이는 전자빔 조사에 따른 ZnO내의 O-vacancy 생성 또는 시료표면의 전자빔유도 얇은 에너지 표면상태의 생성에 따른 것으로 여겨진다 [6].

한편, 제작된 Schottky 다이오드에 대해 100 K에서 350

K의 온도변화에 따른 전기용량-전압특성을 하여 운반자 농도의 depth profile 측정결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3(a)는 1 MeV의 전자빔을 조사한 시료에 대한 것으로 100 K의 측정 온도에서 대략 7.3×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>로 나타나고 있으며, 200 K와 300 K의 경우 1×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>으로 100 K 인 경우보다. 증가 하였다. 반면 350 K의 경우 30 nm에서 2×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>에서 1.5×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>로 30 nm에서 55 nm로 깊이가 깊어질수록 운반자 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 2 MeV의 전자빔을 조사한 경우의 depth profile은 Fig. 3(b)와 같다. 100 K인 경우 7×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>의 운반자 농도를 유지하고 있으나 200 K 및 300 K인 경우 대략 8×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>에서 1.3×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>로 운반자 농도가 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 특히 350 K인 경우 1.4~1.7×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>으로 운반자 농도가 증가했다. 앞서 Hall 측정에서 확인할 수 있듯이 1 MeV 및 2 MeV의 전자빔을 조사 하

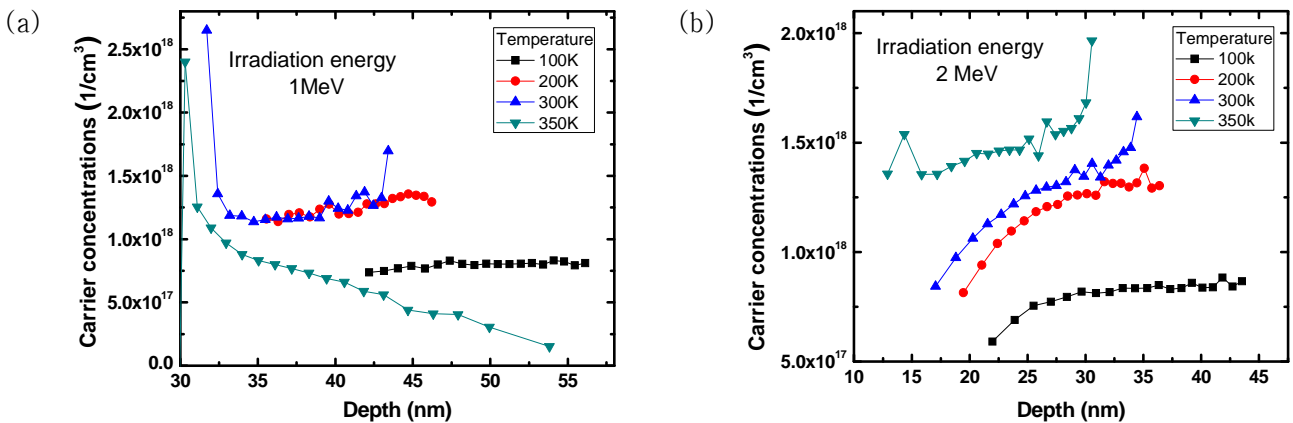


Figure 3. Carrier depth profile characteristics of Pt/ ZnO Schottky diode as function of temperature after irradiated electron beam with (a) 1 MeV and (b) 2 MeV. D. U. Lee, et. al.

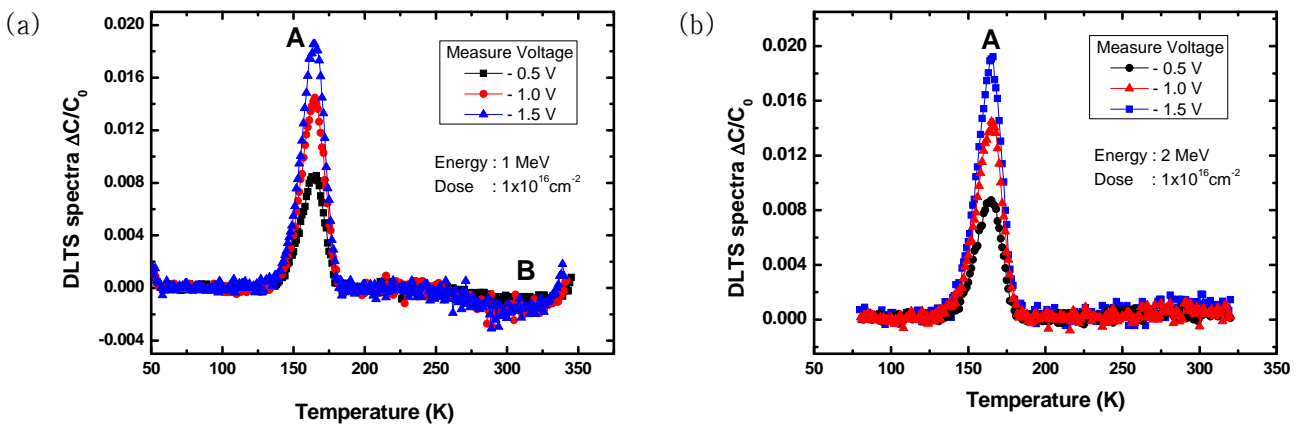


Figure 4. The DLTS spectra as function of measured voltages of the electron irradiated the Pt/ZnO Schottky diode with the energy of (a) 1 MeV and (b) 2 MeV. D. U. Lee, et. al.

였을 경우 운반자 농도가 증가하였음을 확인할 수 있었으며 특히 2 MeV의 전자빔을 조사한 경우 40 nm 깊이 까지 대략 350 K에서  $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 의 운반자 농도를 유지 하였으나, 1 MeV의 전자빔을 조사 한 경우 35 nm 이하에서 운반자 농도가 급격히  $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 로 감소하고 있는데 이는 1 MeV의 전자빔에 의하여 유도된 결함이 대부분 표면에 형성되었음을 의미하며 특히 350 K에서 급격하게 감소 하는 형태를 보이는 것은 1 MeV의 전자빔을 조사하였을 때 2 MeV의 경우보다 적은 농도의 결함구조가 40 nm 이하에 형성되었음을 의미한다.

Fig. 4(a)와 4(b)는 각각 1 MeV 및 2 MeV의 전자빔이 조사된 시료에 대한 DLTS 측정결과를 나타낸 것이다. 이때 측정온도는 1 K 씩 상승시키면서 70 K에서 345 K까지 변화를 주었으며, 채움 펄스 폭(filling pulse width)은 15 ms, 펄스 전압(pulse voltage)은 0 V이며 비율 창문(rate window)은  $6.93237 \text{ s}^{-1}$ 이다. 또한, 측정깊이에 따른 결함 농도변화를 보기 위해 측정전압을 -0.5 V, -1.0 V 및 -1.5 V로 변화시켰다. 이 그림들에서 1 MeV의 전자빔이 조사된 경우 A와 B로 명명된 DLTS 신호가 확인되었으나, 2 MeV의 전자빔이 조사된 경우 A의 DLTS 신호만이 나타남을 볼 수 있다. 특히 DLTS 신호 A의 경우 측정 전압이 -0.5 V 일 경우 즉 표면에서의 결함의 농도가 낮으나, 측정 전압이 -1.5 V일 경우 결함 농도가 증가함을 보이고 있다. 즉 이는 ZnO 표면에서부터 기판 내부로 들어 갈수록 결함 농도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 그러나, Fig. 4(a)에서 나타난 DLTS 신호 B의 경우는 표면에서 내부로 비교적 균일한 농도를 가지면서 분포하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 전자빔 조사된 시료에서 나타난 결함상태들에

대한 활성화에너지와 포획단면적(capture cross-section)을 얻기 위한 Arrhenius Plot 결과이다. 여기서 신호 A의 활성화에너지는  $E_c - 0.33 \text{ eV}$ 이며, 포획단면적은  $2.97 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$ 로 나타났는데, 이는 ZnO 기판의 고유결함(intrinsic defect)인 O-vacancy로 고려되었다. 반면, DLTS 신호 B는 신호대 잡음비가 너무 낮아 Arrhenius Plot을 취하기 어려워 활성화에너지를 직접 얻을 수는 없었으나, 신호위치를 고려해 볼 때 약  $E_v + 0.8 \text{ eV}$ 의 활성화에너지가 추정된다 [7,8]. 이상의 결과에서, 2 MeV의 전자빔을 조사한 경우 ZnO의 고유 결함만이 확인되고 1 MeV의 전자빔에 의해 유도된 B의 결함구조는 나타나지 않았으나, 이는 2 MeV의 전자빔조사 후의 시료는 운반자 농도가 상대적으로 낮아 ZnO Schottky 접합의 공핍(depletion) 영역이 더 깊게 형성되어 DLTS 측정에서 표면쪽 신호를 측정하지 못함에 기인한 것으로 고려되었다. 일반적으로 가속된 입자의 교체 내의 투과도 및 결함형성 깊이는 조사빔의 에너지와 비례

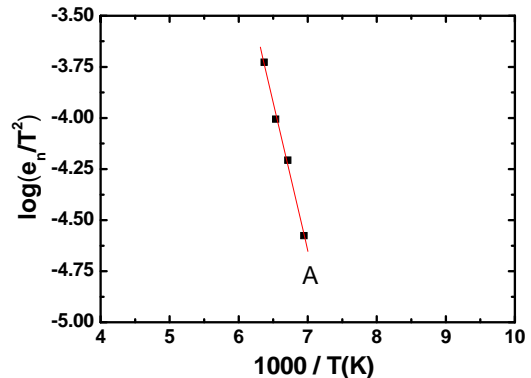


Figure 5. The Arrhenius plots for DLTS signal A. D. U. Lee, et. al.

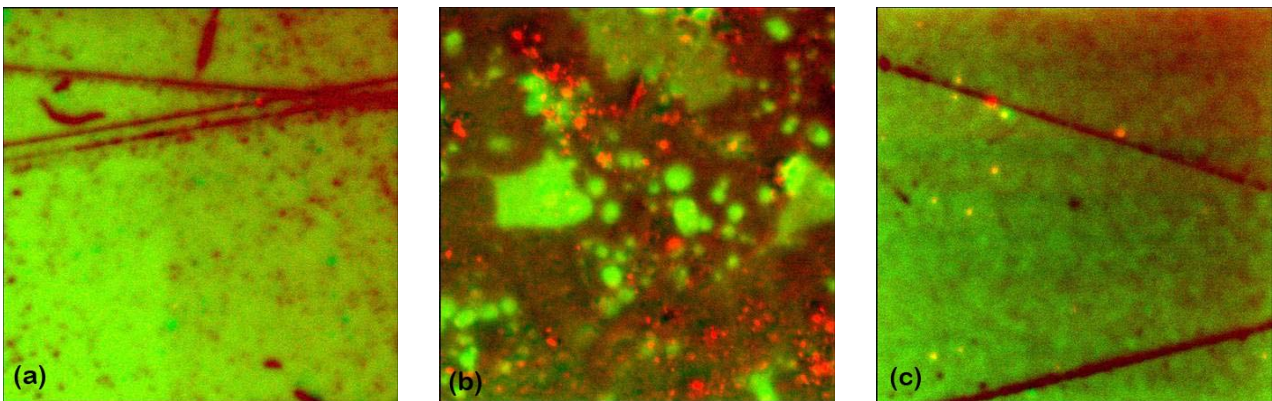


Figure 6. The overlapped CL and SEM images of ZnO wafer (a) before and after electron beam irradiation with (b) 1 MeV and (c) 2 MeV. D. U. Lee, et. al.

하기 때문이다 [9–12].

Fig. 6(a), 6(b), 6(c)는 각각 전자빔 조사 전 시료와 1 MeV 및 2 MeV의 전자빔 조사된 ZnO 기판에서 측정된 CL 및 SEM 사진을 겹친 것이다. 이 때 CL의 측정 조건은 15 KV의 전압에서 3.5 K의 확대 이미지이며 측정 과장영역은 200 nm에서 800 nm이다. Fig. 6(a)는 전자빔을 조사하지 않은 시료이며, 2 MeV 전자빔을 조사한 시료인 Fig. 6(c)와 거의 차이가 없어 보이며 특히 표면의 SEM 사진과 CL 사진과 차이가 없다. 또한 표면의 전자빔에 의한 물리적 충격으로 비발광 결함이 형성되지 않은 것으로 확인되었다. 그와는 반대로, Fig. 6(b)에서와 같이 1 MeV의 전자빔을 조사한 경우는 CL과 SEM 사진에서 표면에 상당한 비발광 결함들이 형성되었을 확인할 수 있으며, SEM 사진에서 물리적인 표면의 변형이 있었음을 확인할 수 있었다. 즉 1 MeV의 에너지의 경우 2 MeV보다 전자빔의 침투 깊이가 얕았으며 표면부터 물리적 충격을 주어 Fig. 2에서와 같이 ZnO Schottky 다이오드 전류-전압 곡선의 누설전류 증가를 유발했음을 알 수 있다. 그와 반면 2 MeV의 경우 표면에는 거의 전자빔 조사에 의한 영향이 없었으며 오히려 내부에 침투한 전자빔이 다이오드의 전기적 특성을 향상시키는 결과를 보였다. 또한 전자빔조사 전 면저항이  $10.69 \Omega/\square$ 로 DLTS 측정이 불가능하였으나, 전자빔 조사에 의하여 면저항을 감소시켜 DLTS 측정이 가능하게 되었고, 전자빔 유도결함 생성으로 운반자 농도를 증가시키는 것으로 고려되었다.

#### IV. 결 론

HYD 법으로 (0001) 방향인 Zn 면으로 성장된 ZnO 기판에 1 MeV 및 2 MeV의 에너지 및  $1 \times 10^{16}$  electrons/cm<sup>2</sup>의 dose로 전자빔을 조사하였다. 전자빔 조사된 ZnO 기판에 Schottky 다이오드를 제작하여 전기적 특성을 측정하고 결함상태를 분석하였다. DLTS 측정결과 전자빔 조사에 따른 ZnO의 면저항 감소는 활성화에너지와 포획단면적이 각각  $E_c - 0.33$  eV 및  $2.97 \times 10^{-15}$  cm<sup>-2</sup>인 O-vacancy에 기인됨을 확인하였다. 또한, 1 MeV 전자빔이 조사된 경우 활성화에너지  $E_v + 0.8$  eV인 결함상태가 생성되었다. 한편, 상대적으로 저에너지 전자빔의 경우는 시료표면에 전자빔 유도결함을 형성시켜 누설전류를 증가시켰고, 2 MeV 전자빔의

경우는 오히려 다이오드 누설전류 감소와 on/off 특성을 향상시키는 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

이 논문은 한국과학기술연구원 및 한국연구재단의 일부 지원으로 이루어짐.

#### 참고문헌

- [1] A. Janotti and C. G. Van de Walle Phys. Rev. B **76**, 165202 (2007).
- [2] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, E. A. Kozhukhova, V. I. Vdovin, K. Ip, Y. W. Heo, D. P. Norton, and S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett. **83**, 1575 (2003).
- [3] M. Lorenz, R. Johnne, T. Nobis, H. Hochmuth, J. Lenzner, M. Grundmann, H. P. D. Schenk, S. I. Borenstain, A. Schön, C. Bekeny, T. Voss, and J. Gutowski, Appl. Phys. Lett. **89**, 243510 (2006).
- [4] M. Yoshikawa, K. Inoue, T. Nakagawa, H. Ishida, N. Hasuike, and H. Harima, Appl. Phys. Lett. **92**, 113115 (2008).
- [5] Z.-Q. Fang, B. Clafin, D. C. Look, and G. C. Farlow, J. Appl. Phys. **101**, 086106 (2007).
- [6] H. Kim, K. Park, B. Min, J. S. Lee, K. Cho, S. Kim, H. S. Han, S. K. Hong, and T. Yao, Nucl. Instrum. Meth. B, **B217**, 429 (2004).
- [7] F. D. Auret, S. A. Goodman, M. Hayes, M. J. Legodi, H. A. Van Laarhoven, and D. C. Look, App. Phys. Lett. **79**, 3074 (2001).
- [8] Q. L. Gu, C. C. Ling, G. Brauer, W. Anwand, W. Skorupa, Y. F. Hsu, A. B. Djurišić, C. Y. Zhu, S. Fung, and L. W. Lu, Appl. Phys. Lett. **92**, 222109 (2008).
- [9] D. U. Lee, E. K. Kim, B. C. Lee, and D. K. Oh, Thin Solid Films, **516**, 3482 (2008).
- [10] L. Ha D. U. Lee, J. S. Kim, E. K. Kim, B. C. Lee, D. K. Oh, K.-S. Lee, and S.-B. Bae J. Korean Phys.

- Soc. **53**, 2731 (2008).
- [11] L. Ha, D. U. Lee, J. S. Kim, E. K. Kim, B. C. Lee, D. K. Oh, S.-B. Bae, and K.-S. Lee Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 6867 (2008).
- [12] M. D. McCluskey and S. J. Jokela, J. Appl. Phys. **106**, 071101 (2009).
- [13] L. S. Vlasenko and G. D. Watkins, Phy. Rev. B **71**, 125210 (2005).

## Electrical Properties and Defect States in ZnO Substrates Irradiated by MeV Electron-beam

Dong Uk Lee<sup>a</sup>, Hooyoung Song<sup>a</sup>, Dong Seok Han<sup>a</sup>, Seon Pil Kim<sup>a</sup>,  
Eun Kyu Kim<sup>a\*</sup>, and Byung Cheol Lee<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Quantum-Function Spinics Lab. and Department of Physics, Hanyang University, Seoul 133-791*

<sup>b</sup>*Laboratory for Quantum Optics, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353*

(Received November 6, 2009, Revised March 26, 2010, Accepted March 29, 2010)

The electrical properties and defect states in ZnO substrates were studied during high-energy electron beam irradiations. 1 MeV and 2 MeV electron-beam with dose of  $1 \times 10^{16}$  electrons/cm<sup>2</sup> were irradiated on Zn-surface of the sample. In the sample irradiated by 1 MeV, the leakage current was increased by electron-beam induced surface defects, while the enhancement of on/off property and the decrease of leakage current appeared in the 2 MeV irradiated sample. From the deep level transient spectroscopy measurements for these samples, it showed that the defect states with the activation energies of  $E_c-0.33$  eV and  $E_v+0.8$  eV are generated during the high energy electron-beam irradiation. Especially, it considered that the  $E_c-0.33$  eV state related with O-vacancy affects to their electrical properties.

Keywords : Electron beam, ZnO, Defect states, Deep level transient spectroscopy

\* [E-mail] [ek-kim@hanyang.ac.kr](mailto:ek-kim@hanyang.ac.kr)