

# ZnO를 이용한 광재료 및 Nano 광소자 개발

최 원 국  
한국과학기술연구원 박막재료연구센터  
wkchoi@kist.re.kr

## I. 서 론

1990년 중반 이 후 III-nitride의 개발 및 응용에 따라 optoelectronics 분야에는 획기적인 발전이 이루어지고 있다. 1997년 GaN device시장의 예측<sup>1)</sup> 으로 1997년 143 백만불, 2000년 300 백만불, 2005년 2,600 백만불 시장이 예측되었고, 화합물 반도체 시장 내에서 GaN의 점유율이 각각 2%, 4%, 19% 으로 예상되었다. 하지만 이러한 수요예측을 훨씬 능가하여, 차세대 조명 기구 광원으로 발전, 개발되고 있는 III-V 시장만을 고려해볼 때 이미 2000년에 100 억불 시장을 훨씬 뛰어 넘고 있는 상황이다. III-V nitride 계열 LED/LD의 안정성, 고효율성은 GaN를 기저로 한 물질의 가치 및 연구를 지속적으로 이끌고 있으나, 그 원천 특허 및 시장 점유율에 있어서 Nichia (30%), Cree (20%)로 두 개의 일본, 미국회사가 독점적으로 생산하고 있으며, 이의 사용시 많은 로열티를 지불해야하는 원천 특허 확보라는 문제를 해결해야 하는 상황이다. 이와 관련하여 재료적인 측면에서 적어도 III-V 화합물 반도체의 물리적, 화학적 특성을 유지하거나 광학적으로 우월한 특성을 가지는 새로운 광학 재료의 개발이 강력히 요구되고 있다. 광대역 반도체의 경우 UV/blue 등의 능동 광원 뿐 만 아니라, 역 바이어스를 이용하는 경우 solar-, visible-blind계열의 우수한 파장별 수광 소자로의 응용 역시 중요한 연구로 이는 화재 경보, 오존층 감시, submarine communication, 화학무기 탐지 등의 그 응용범위가 다양하다.

1996년 GaN와 near band edge emission (NBE) 및 yellow deep-defect level emission의 발광 기구가 ZnO의 green emission과 매우 유사하다는 점이 발견된 이후,<sup>2)</sup>

II-VI ZnO 반도체에 대한 광학적 성질에 많은 관심이 집중되기 시작하였다. 1960년대 C. Klingshirin<sup>3)</sup>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,<sup>4)</sup> 1996년 2K에서 GaN, ZnO 사이의 유사한 발광기구가 알려졌고,<sup>5)</sup> 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.<sup>6-8)</sup> 이후 국내 내에서도 1999년 KIST를 비롯하여 광주과학원, 연세대, 동국대, 전남대, 한양대, 포항공대 등에서 ZnO적층 성장 및 doping 그리고 나노 구조 제작 등에 많은 연구가 이루어지고 있다.

ZnO의 재료를 GaN와 비교하여 보면, 결정학적으로 같은 Wurtzite 구조이며, lattice의 misfit이 1.98 % 정도 밖에 되지 않아 매우 유사하고 같은 육방정계이다. 상온에서 광학적 밴드갭이 3.37 eV로 3.4 eV의 GaN와 비슷하여 근자외선 영역의 광원으로 적당하다. 또한 cohesive 에너지의 경우 1.89 eV로 GaN에 비하여 약간 낮으나 SiC, ZnSe 등에 비하여 우수한 성질을 가지고 있어서 defect formation에너지가 높아서 양질의 광소자에 적합하다. 이러한 유사성 이외에 상온에서의 엑시톤 결합에너지가 60 meV로 GaN (21 meV), ZnSe (20 meV)에 비하여 약 3 배 정도 높아서 엑시톤을 기저로한 광소자의 활용에 있어서 큰 oscillator strength로 고효율의 lasing 현상을 기대할 수 있고, 비선형성이 강한 특성을 가지고 있다. 또한 GaN의 경우 1030°C의 높은 결정 성장

온도가 필요하나 ZnO의 경우 450-750°C에서 적층 성장이 가능하여 상대적으로 defect의 형성을 억제할 수 있는 우월성이 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 원인으로서는 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 의한 주개 준위와 Zn 공공 ( $V_{Zn}$ ) 또는  $O_{Zn}$  등에 의해 받개 준위가 형성되는 것으로 알려져 있으나 얇은 주개 준위의 원천에 대하여는 아직도 많은 논란이 있다. Kroger 등은<sup>9)</sup>  $V_o$ ,  $V_{Zn}$ 이 각각 얇은 주개 및 받개 준위와 관련이 있는 것으로 주장하였으나  $V_o$ 는 실험적으로 측정된 적이 없다. 한편 전자상자성 공명법(electron paramagnetic resonance)에 의해서 측정된 바에 의하면  $V_o$ 는 깊은 주개 준위로 알려진 바도 있다.<sup>10)</sup> Vanheusden 등에<sup>11)</sup> 의하면 산소 공공의 밀도보다 자유 전하의 밀도가 높아서  $Zn_i$ 과 같은 다른 주개의 원인을 주장하기도 했다. 최근 Look과 Hemsley는<sup>12)</sup> Zn가 우세하게 존재하는 ZnO 결정면에 MeV 전자 빔을 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  $Zn_i$  또는  $Zn_i$  복합체 등에 기인한 Zn-sublattice 효과에 의한 것으로 설명하였다. 또한 최근 Van de Walle는<sup>13)</sup> 수소가 얇은 주개의 원인으로 이론적 결과로 제시하였으며, Cox 등의<sup>14)</sup> 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 결함의 경우 Cu,<sup>15)</sup> In 불순물

등에 의한 얇은 주개 준위의 형성, Li, Na 도우판트에 의한 받개 준위 형성 등이 알려지고 있고,<sup>16)</sup> 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,<sup>17)</sup> 또는 0.24 eV, 0.33 eV<sup>18)</sup>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<sup>2)</sup> 의하면 산소를 불어넣으면서 분자선 증착법으로 성장한 GaN와 ZnO의 경우, GaN의 황색 발광의 원인은 얇은 주개 준위로부터  $V_{Ga}$  3개의 받개와 그 주위에서 결합을 하고 있는 1가  $O_N$  주개 준위가 결합한 2가의  $V_{Ga}-O_N$  받개 복합물(complex) 준위로의 전이에 의한 것으로 알려졌다, 이와 유사하게 ZnO의 경우 2가의  $V_{Zn}$  받개와 그 주위의 1가  $Cl_O$  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 좀더 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 많은 review와 연구논문들이 발간되고 있음으로, 본 고에서는 ZnO를 이용한 광소자 개발과 관련하여 가장 중요한 기술인 p-형 ZnO 제작과 ZnO 계 나노 소자 개발과 관련한 최근의 연구개발동향을 소개하고자 한다.

## II. ZnO 계열의 광소자 연구

### a. p-ZnO에 대한 연구동향

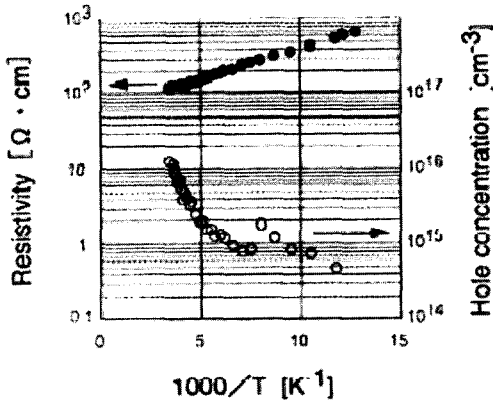


Fig. 1. CVD에 의해 증착된 p-형 ZnO 비저항과 홀 농도의 온도 의존성.<sup>19)</sup>

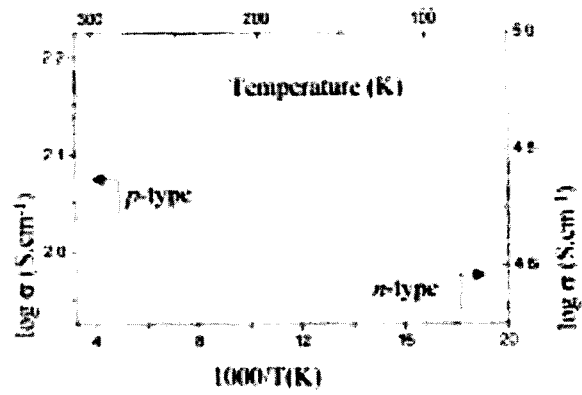


Fig. 3. P-ZnO의 온도에 따른 전기 전도도 변화.

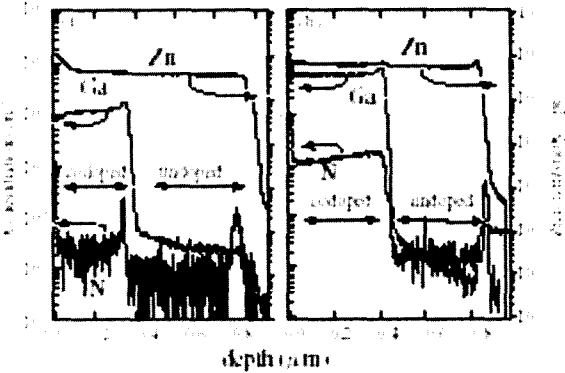


Fig. 2. Ga+N<sub>2</sub>O의 co-doping에 의해 증착된 p-ZnO의 SIMS depth profile.<sup>25)</sup>

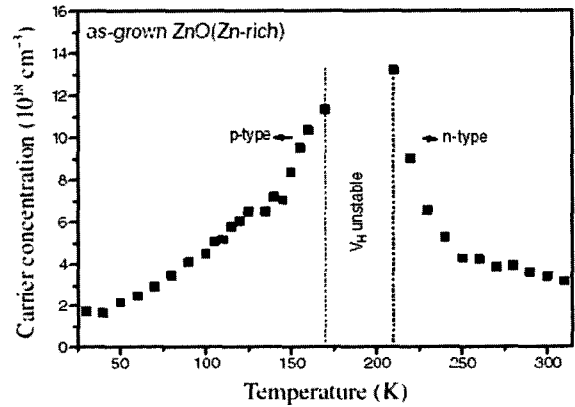


Fig. 4. ZnO(Zn-rich)의 온도 의존 전기전도도.<sup>31)</sup>

ZnO를 이용한 고효율의 광소자 재료 응용을 위하여 반드시 실현되어야 하는 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 있어서, 현재까지는 N을 주로 dopant로 사용하여 왔으나, 온도에 민감하여 안정적인 질소의 doping이 어려운 문제점으로 대두되었고, 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. 기존에 보고가 되고 있는 p-type doping 방식으로는 1997년

Minegishi 등에 의한 NH<sub>3</sub>를 이용한 CVD법으로 제작된 p-ZnO를 비롯하여<sup>19)</sup>(Fig. 1), Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>의 excimer laser annealing doping<sup>20)</sup>과 열확산,<sup>21,22)</sup> DC sputtering을 이용한 O-rich p-ZnO,<sup>23)</sup> N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> 가스를 이용한 RF magnetron,<sup>24)</sup> III-N codoping<sup>25)</sup>(Fig. 2), GaAs 기판을 이용한 열확산법,<sup>26)</sup> 그리고 ZnN를 이용하여 후열처리에 의해 p-type ZnO<sup>27,28)</sup>를 제작했다는 보고가 있다. 또한 GaAs<sup>29)</sup>와 InP<sup>30)</sup> 기판위에 n-ZnO를 증착한 후 열확산에 의해 p-ZnO를 제작한 보고가 있다. 기보가 된 p-ZnO 중에 가장 우수한 물성 값은 Eagle Pitcher의 1 × 10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>, 2 Ω · cm 이 보고 되고 있으나 재현성에 있어서 다소 문제가 있다고 알려지고 있다.

한편 Fig. 3에서 보는 바와 같이 Ga과 N<sub>2</sub>O를 codoping한 p-ZnO의 경우 온도에 따른 전기 전도도의 다른 의존성을 보여 주고 있다.<sup>25)</sup> 즉 활성화 에너지가 13 meV 정

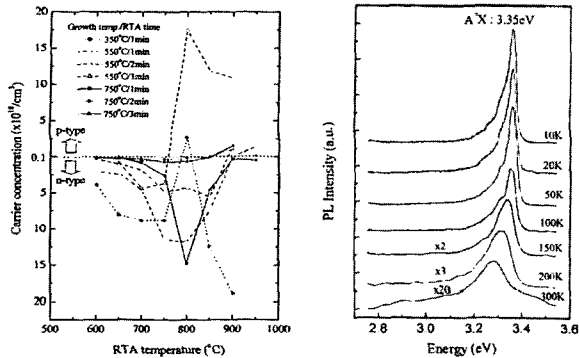


Fig. 5. (a) ZnO:P박막의 증착 온도 및 열처리에 (b) ZnO:P의 PL spectra에 따른 n-, p-형 변화.<sup>32)</sup>

도인 p-ZnO의 경우 높은 온도에서는 p-형의 성질을 보여주지만 온도가 낮은 경우 n-형의 전기 전도 특성을 보여주고 있다.

이와관련하여 최근 반응성 스퍼터링에 의해 제작된 Zn-rich ZnO의 박막에서도 온도에 따라 p-형에서 n-형으로의 전기 전도도 변화가 역시 온도에 의존하고 있음이 보고 되었고 (Fig. 4), 이는 산소 정공 반개( $V_o$ )의 음의 포텐셜 특성(negative U)에 기인한 것으로 설명되고 있다.<sup>31)</sup>

한편 최근 국내의 연구진들에 의해 p-type doping이 보고 되었는데,<sup>32)</sup>  $P_2O_5$ 가 첨가된 sputter target을 이용하여 350-750°C에서 성장한 ZnO:P는 대부분이 n-형 성질을 유지하나( $n_e=10^{16}-10^{17}/cm^3$ ), 800°C이상에서  $N_2$  분위기에서 급속열처리를 통하여 p-형 ZnO로 변화하는 것을 관측하였다.(Fig. 5a) 또한 결합에너지 134.5 eV 정도에 존재하는  $P_{2p}$  core-level state를 XPS를 통하여 확인하였으며, 저온 PL을 통하여 3.35 eV에(Fig. 5b) 존재하는 예리한 p-형 ZnO:P의 발광을 관측하였고 이는 중성의 주개와 속박된 엑시톤( $A^0X$ ) 전이에 기인한 것으로 설명될 수 있으며, 이 때의 홀농도는  $1 \times 10^{17}-1.7 \times 10^{19}/cm^3$ , 전기이동도는 0.53-3.51  $cm^2/Vs$ , 비저항은 0.59-4.4  $\Omega cm$  정도를 나타내었다.

MOXtronics와 University of Missouri에서는 pulsed laser deposition과 Molecular beam epitaxy를 사용한 hybrid beam deposition(HBD)에 의해 As핑된 ZnO:As을 최근 발표하였다. As의 양이 증가함에 따라 역시, n-형에서 p-형으로의 전이를 관측하였으며, Table I에서

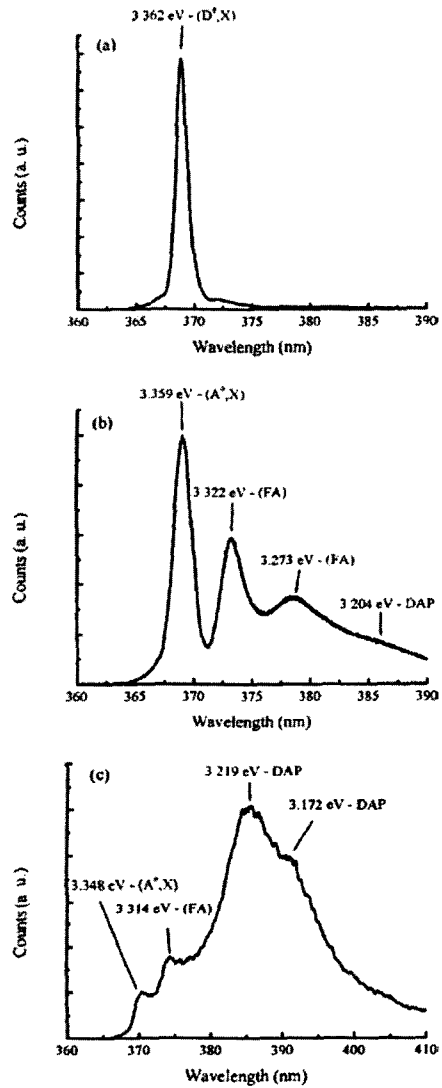


Fig. 6. As-doped p-ZnO의 PL특성.

보는 바와 같이  $3 \times 10^{18}/cm^3$  flow에서 비저항이 2 이고, 홀 농도가  $4 \times 10^{17}/cm^3$ 이며 전기 이동도가 35  $cm^2/Vs$  인 ZnO:As을 성장하였다는 보고가 있다.<sup>33)</sup> 여기서 보고된 전기이동도 값은 이제까지 보고된 값과는 10배 정도의 차이를 보이는 매우 좋은 전기적 성질을 보여주고 있다.

한편 Fig. 6에서 보는 바와 같이 자유전자와 주개 홀사이의 재결합 에너지(EFA)는 각각 3.322 eV, 3.373 eV로 관측되었고,  $E_{FA}=E_g(3.437 eV)-E_{A^0X}+K_B T/2$ 의 관계로부터 열 에너지 항을 무시하면 각각 115, 164

Table 1. Hybrid Beam Deposition 의해 제작된 p-ZnO<sup>33)</sup>

Sample	NAk(cm <sup>-3</sup> )	$\rho(\Omega\text{cm})$	Carrier density(cm <sup>-3</sup> )	Mobility(cm <sup>2</sup> /Vs)	Type
10	undoped	0.09	$\sim 2 \times 10^{18}$	34	n
11	$1.7 \times 10^{17}$	61	$\sim 6 \times 10^{15}$	17	n
12	$1 \times 10^{18}$	12	$\sim 9 \times 10^{16}$	6	p
13	$3 \times 10^{18}$	2	$\sim 4 \times 10^{17}$	35	p
14	$9 \times 10^{18}$	13	$\sim 8 \times 10^{16}$	6	p

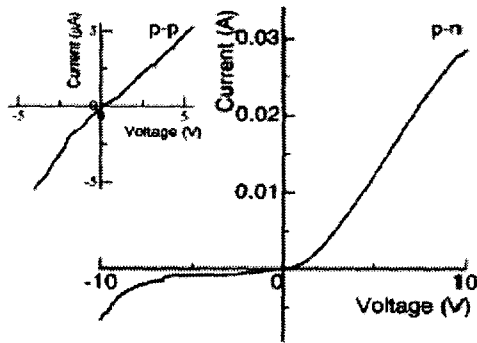


Fig. 7. Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>-doped ZnO I-V curve.<sup>9)</sup>

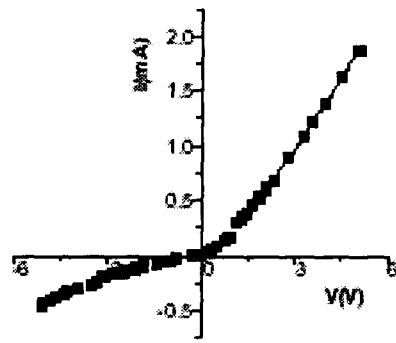


Fig. 9. reatively sputtered p-ZnO I-V curve.<sup>34)</sup>

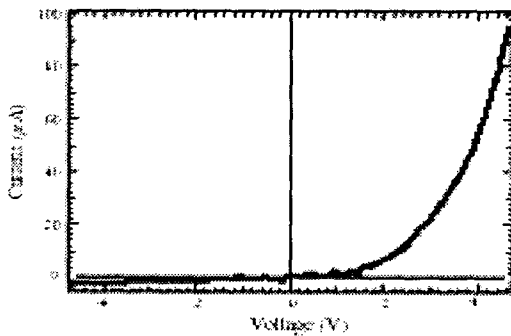


Fig. 8. I-V characteristics of Ga+N<sub>2</sub>O-doped ZnO.<sup>25)</sup>

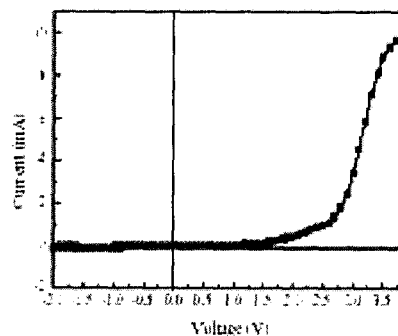


Fig. 10. p-ZnO/InP의 I-V 특성.<sup>30)</sup>

meV의 주개 에너지 준위를 예상할 수 있으며 이 값들은 온도에 따른 홀 농도로부터 측정된  $E_{th-b}^A = 120$  meV에 거의 유사한 값이며,  $m_n^* = 0.70m_e$ ,  $\epsilon_0 = 8.75$ 를 이용하여 계산된 값 130 meV와 거의 일치하는 것으로부터 수소와 유사한 수소 유사 주개로 작용하고 있음을 알 수 있다.

한편 양질의 p-n junction EL(electroluminescence) device가 보고 되고 있지 않으며 ZnO의 defect density 등 결정성에 따른 광특성, 광효율 등은 역시 알려져 있지 않은 상태이다. P-type ZnO의 경우 GaN에서와 같이 최대 6.9 eV의 일함수 값을 가지게 될 것으로 예상되며, 금속의 경우 5.8 eV 이상의 일함수를 가지지 않음으

로 p-type ohmic이 매우 중요하리라 생각되며, p-type doping시 낮은 농도를 가지는 시료의 제작이 빈번히 발생하여 high magnetic field를 이용한 van-der Pauw 이외에 Seebeck과 같은 측정 장치를 병행하는 것이 중요하리라 생각한다. 즉 ohmic contact은 ZnO 표면의 평탄화, 오염물질 제거, alloying 등을 통하여, 저농도 GaN ( $n < 1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ )에서와 같은 Pt, Au, Ni 등의 다층 ohmic contact을 이용한 연구가 필요할 것이며, device 제작을 위하여 매우 중요한 문제점이다. 따라서 p-type 홀 전하 밀도에 따른 일함수의 변화를 각 분해 자외선 분광법(angle-resolved ultraviolet spectroscopy)으로 측정하고 p-type의 표면 조도, Zn-함량 등에 따라 phase diagram

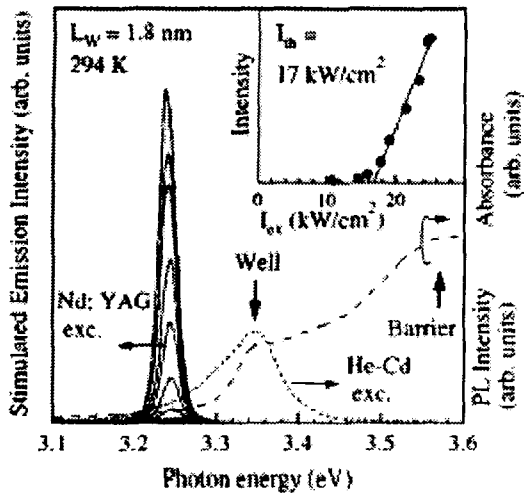


Fig. 11. ZnO/ZnMgO MQW에서의 lasing.

을 참고로 열처리 온도 및 시간을 결정하여 홀 농도 및 결정성에 따른 p-type ohmic contact에 대한 연구가 필요하다.

이제까지 보고된 ZnO p-n 접합 LED로는 ZnO 단결정위에 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>를 KrF excimer laser를 사용하여 도핑한 경우<sup>9)</sup>[Fig. 7]와 일본의 Osaka 대학에서 n-type ZnO 단결정위에 p-type ZnO를 N<sub>2</sub>O 라디칼빔을 이용한 MBE 법<sup>25)</sup>[Fig.8]에 의해 성장한 소자로부터 EL 스펙트럼을 얻었으나 상온 발광 특성이 모두 좋지 않았고, 또한 반응성 스퍼터링을 이용한 산소의 분압을 조절하여 제작된 p-n 접합특성 I-V곡선<sup>34)</sup>과 InP위에 열확산방식으로 제작된 p-n접합에 대한 I-V특성<sup>30)</sup>등에 대한 결과는 Figs. 9,10에서 보여주고 있다. 이제까지 고농도, 고이동도의 전기적 특성을 가지는 p-type 형성이 선결 문제로 남아 있다. GaN와 비교하여 I-V특성을 보면 forward threshold voltage가 1V 미만으로 매우 낮아 소자 응용에 매우 유용하다고 알려지고 있다.

**b. ZnO/Zn<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O Multiquantum well structure**

InN(1.9 eV)-AlN(6.2 eV)와 같이 III-V nitride의 에너지 밴드갭 조절이 가능한 것처럼 ZnO의 경우도 CdO와 MgO의 alloying을 통하여 2.6 eV-4.2 eV까지의 band gap engineering이 가능하다고 알려지고 있다. MgO의 경우 약 8 eV의 band gap를 가지고 있으나 Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O

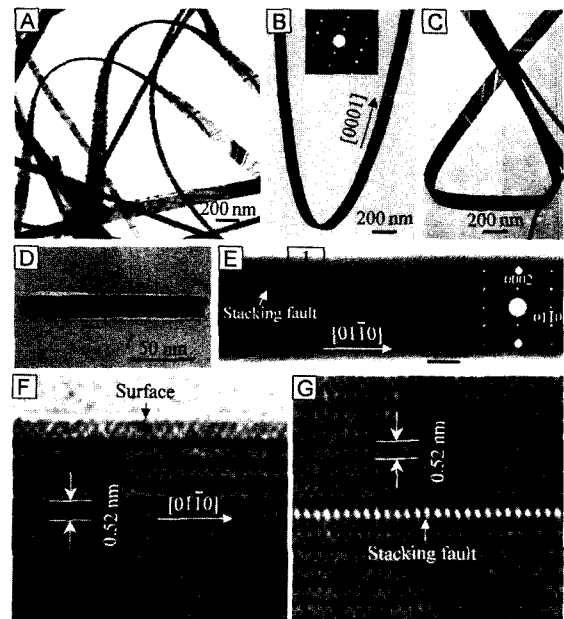


Fig. 12. 여러 가지형태의 나노벨트<sup>37)</sup>

의 경우 x=0.36 이상에서는 MgO phase의 segregation으로 더 이상 single phase로 존재하지는 않는다.<sup>35)</sup> 또한 N이 doping되는 경우 2.8 eV-3.4 eV까지 band gap이 조절된다고 알려지고 있다.

최근에 ZnO/Zn<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O MQW 구조가 제작되었고, Fig. 11에서 보는 바와 같이 excitation laser power 11-40 kW/cm<sup>2</sup>에서 광에너지는 3.2-3.4 eV 정도의 lasing을 관찰할 수 있었다. 이 때의 발광 기구는 GaN계 MQW에서처럼 exciton-exciton scattering에 의함이 알려졌으며 양자우물의 두께가 얇아짐에 따라 exciton binding 에너지가 blue shift하는 양자 우물 가둠 효과(quantum confinement effect)가 관측되기도 하였다. 이러한 MQW의 구조는 LD 제작시 매우 광효율을 높일 수 있는 구조로 향후 ZnO 광소자의 응용에 매우 희망적인 결과로 받아들여지고 있다.

**c. ZnO계 나노 광소자**

1차원(1D:one-dimensional)구조물질은 다음과 같은 두 가지면에서 크게 각광을 받는 분야이다. 첫째로는 양자 구속(quantum confinement)효과에 관한 것으로 전자 양자 수송, 캐리어 방사 결합의 증대 등의 물리적 현상에

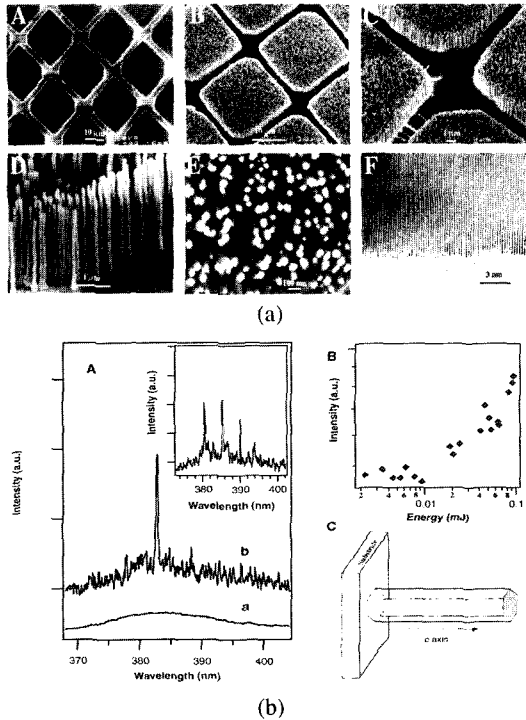


Fig. 13. (a) Nanorod와 (b)lasing 현상.<sup>38)</sup>

대한 것으로 향후 차세대 양자 컴퓨터 및 나노 레이저 등의 응용에 매우 중요하다. 한편 기하학적인 효과로 무결점 결정구조에서 비롯되는 매우 높은 flexibility와 경도 등을 가지는 물질로 유용한 연구가 진행되고 있다. 이와 관련하여 최근 CNT를 이용한 엄청난 연구가 진행되고 있으나 전계 방출 소재의 응용시 또 다른 중요한 물리적 성질로는 열적 안정성과 environmental instability 등을 고려한 산화물을 이용한 연구가 매우 적합하여 최근 ZnO를 이용한 1D nano구조물의 형성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

ZnO를 이용한 1-dim quantum dot에 대한 연구보고는 이루어지고 있지 않으나, 2차원 형상은 2000년 알루미늄 template를 이용한 nano-wire 형성 및 광특성이 보고된 이래로,<sup>36)</sup> 촉매를 이용하거나 또는 촉매 없이 이차원 나노 구조의 형성이 가능해지게 되었고, 그 구조와 성장 방식에 따라 nano-rod, wire, belt의 여러 가지 형태로 분류되고 있으며[Fig. 12 참조],<sup>37)</sup> 특히 무결점의 2차원 나노 구조물의 형성이 가능해짐에 따라 이를 이용한 전기 수송현상 및 저차원 양자 현상 등에 대한 연구와

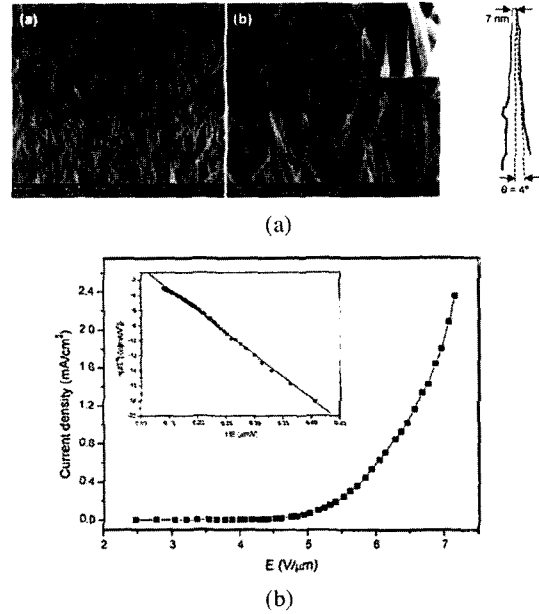


Fig. 14. (a) nanoneedle의 모양 및 dimension, (b) Nanoneedle의 emission특성.<sup>39)</sup>

더불어 이를 전계 방출용 음극으로 사용하고자 하는 응용연구가 활발히 진행되고 있다.

ZnO 나노선에 대한 연구는 2001년 Huang 등이<sup>38)</sup> Au 박막을 촉매로 하여 R-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0010)위에 기상이동법(vapor phase transport)에 의해 Fig. 13(a)와 같은 나노 구조물 형성에 성공하였으며, Fig. 13(b)에서와 같이 이상적인 나노선 cavity로 부터 lasing이 발생하고 있음을 알 수 있다.

한편 FED에 응용시 고선명, 고밀도의 display 형성을 위하여 끝이 면 모양으로 형성되는 nano-rod, belt 형태가 아닌 뾰족한 형태의 nanoneedle array 형성이 보고되었다.

최근 북경대학의 Zhu 등은 Se-controlled vapor phase deposition을 사용하여 p-Si위에 진공조내에서 ZnO nanoneedle을 제작하여[Fig. 14a], 그 전기적 방출 특성을 조사하였다.<sup>39)</sup> Fig. 14a에서 보는 바와 같이 needle끝의 지름은 약 7 nm로 기존 수십 nm정도의 nanorod에 비하여 매우 작은 것을 알 수 있다. 한편 전계방출 특성을 보면 510 μm 간격에서 7 V/μm의 전계를 가하면 2.4 mA/cm<sup>2</sup> 정도의 전류 밀도를 보이는 아주 우수한 특성을 보이고 있다.[Fig. 14b] 그리고 삽입그림에서 보는 바

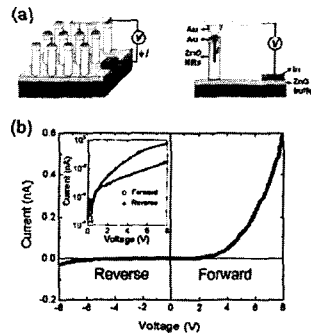
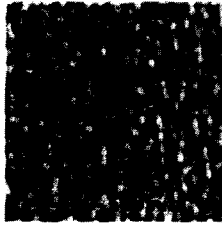


Fig. 15. (a) Nanorod 및 (b) Schottky 특성곡선.<sup>40)</sup>

와 같이 방출전류 밀도가 Fowler-Nordheim(F-N)의 관계를 잘 만족하고 있음을 알 수 있다.

이러한 nano 구조의 FED용 cathode의 사용 뿐만 아니라 nano laser 등의 상용을 위하여 매우 중요한 전제 조건으로는 nano구조의 ZnO에 metallization을 하는 것으로 nano scale의 wiring은 매우 중요한 문제이며, 이와 병행하여 또한 n-ZnO/p-ZnO 등의 nano-heterojunction의 제작을 위한 doping process 및 mechanism에 대한 연구가 가능하여야 한다. 흥미로운 사실로는 최근 국내에서 nano-rod에 n-type doping을 시도하고 있는 연구팀들에 의하면 단결정 ZnO에 존재하는 dopant들은 결국 내부에 존재하지 못하고 nanorod의 결정 표면 경계에 존재하는 재미있는 사실을 발견하고 이러한 현상에 대한 연구를 진행하고 있다.

이와 관련하여 최근 포항공대 연구팀은 vapor phase epitaxy를 이용하여 Fig. 15a와 같은 nano-rod를 형성하였다. Schottky 접촉을 위하여 e-beam 증발을 통하여 각 nano-rod에 Au dot을 형성하였다. 그 이후 current-sensitive Atomic Force Microscopy (AFM)를 이용하여, Au-coated tip을 사용하여 각 nano-rod에 contact하여 전류-전압 특성을 조사하였다. 이때 하부쪽의 금속 접촉을 위하여는 n-형 ZnO pad를 형성하고 In을 사용하여 I-V 특성을 조사하였고, Fig. 15b에서 보는 바와 같이 순방향과 역방향에 이상적인 다이오드 특성을 잘 보여줌으로써 최초로 undoped-ZnO nanorod의 금속 접촉을 보여주는 연구 결과를 발표하였다.<sup>40)</sup>

감사의 글

본 해설은 일부 한국과학기술연구원 미래원천 project(2E17733)의 연구비 지원에 의해 수행된 것입니다.

참고문헌

1. Source: Strategies Unlimited, 1999.
2. D.C. Reynold, D.C. Look, B. Jogai, and H. Morko, *Solid State Commun.* **101**, 643 (1997).
3. C. Klingshirin, *Phys. Stat. ol.* **B71**, 547 (1975).
4. S. Bethke, H. Pan, and B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 138 (1988).
5. D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, J.V. Nostrand, R. Ones, and J. Jenny, *Solid State Commun.*, **106**, 701 (1998).
6. Y. Chen, D.M Bagnell, H.J. Ko, K.T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.*, **84**, 3912 (1998).
7. D.M. Bagnell, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2230 (1997).
8. M. Kawasaki, A. Ohtomo, I. Ohkubo, H. Koinuma, Z.K. Tang, Y. Segawa, *Mater. Sci. Eng.*, **B56**, 239 (1998).
9. F.A. Kroger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland, Amsterdam, 1974.
10. P. Kasai, *Phys. Rev.*, **130**, 989 (1963).
11. K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant and J.A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 403 (1996).
12. D.C. Look and J.W. Hemskey, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2552 (1999).
13. C.G. van de Walle, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1012 (2000).
14. S.F.J. Cox et al., *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2601 (2001).
15. R. Dingle, *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 579 (1969).
16. A.N. Georgobiani, T.V. Butkhuzi, O.A. Alexandrov and T.G. Khulordava, *Sov. Phys. Lebedev Inst. Rept.*, **9**, 53 (1984).
17. J. Fan and R. Freer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2663 (1994); A. Roghati, S. K. Pang, T. K. Gupta, and W. D. Straub, *J. Appl. Phys.*, **63**, 5375 (1988).
18. N. Schohata, T. Matsumura, and T. Ohno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 1973 (1980).
19. K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, and A. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1453 (1997).
20. T. Aoki, Y. Hatanaka, and D. Look, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3257 (2000)
21. Y. Ko, J. Jung, K. H. Bang, M. C. Park, K. S. Huh, J. M. Myoung, and I. Yun, *Appl. Surf. Sci.*, **202**, 266



(2002).

22. K. H. babg, D. K. Hwang, M. C. Park, Y. D. Ko, and J. M. Myoung, *Appl. Surf. Sci.*, **210**, 177 (2003).

23. G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, S. Tuzeman, K. B. Ucer, and R. T. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1195 (2002).

24. Russia, *Private communication*.

25. K. Nkahara, H. Tanaka, P. Gons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matusubara, R. Hunger, and S. Niki, *J. Crys. Growth*, **237-239**, 503 (2002).

26. Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White, *J. Crys. Growth*, **216**, 330 (2000).

27. B. S. Li, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, D. Z. Shen, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, X. W. Fu, R. X. Mu, and O. Henderson, *J. Mater. Res.*, **18**, 8 (2003).

28. J. Lu, Y. Zhang, Z. Ye, L. Wang, B. Zhao, and J. Huang, *Mater. Lett.*, **4331**, 1 (2003).

29. D. K. Hwang, K. H. Bang, M. C. Jeong, and J. M. Myoung, *J. Crys. Growth*, **254**, 449 (2003).

30. K. H. Bang, D. K. Hwang, M. C. Park, Y. D. Ko, I. Yun, and J. M. Myoung, *Appl. Surf. Sci.*, **210**, 177 (2003).

31. S. Trzemen, S. Dogen, A. Ates, M. Yildirm, G. Xiong, J. Wilkinson, and R. T. Williams, *Phys. Stat. Sol.(a)*, **195**, 165 (2003).

32. K. K. Kim, H. S. Kim, D. K. Hwang, J. H. Lim, and S. J. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 63 (2003).

33. Y. R. Ryu, T. S. Lee, and H. W. White, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 87 (2003).

34. S. Trzemen, G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, K. B. Ucer, and R. T. Williams, *Physica B*, 308-310, 1197 (2001).

35. A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2466 (1998).

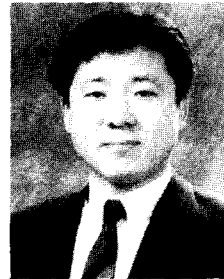
36. Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, and F. Phillipp, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2011 (2000).

37. Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, *Science*, 291, 1947 (2001).

38. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. D. Yang, *Science*, **292**, 1897 (2001).

39. Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. M. Wang, and D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 144 (2003).

40. I. W. Park, G. C. Lee, J. -W. Kim, and S. -M. Park, *Appl. Phys.*, **83** (2003).



**최원국**

- 1984년 연세대물리학과(이학사)
- 1986년 연세대물리학과(이학석사)
- 1993년 연세대물리학과(이학박사)
- 1994년 Univ. of Oregon (research associate)
- 1996년 KIST(research associate)
- 1996년 한국과학기술연구원 -현재 책임연구원