

# NiO 코팅 두께에 따른 ZnO 나노막대의 저온분광특성

신용호 · 박영환 · 김용민\*

단국대학교 응용물리학과, 서울 140-714

(2007년 7월 4일 받음)

실리콘 기판위에 성장된 ZnO 나노막대에 NiO를 코팅하여 core-shell 형태의 나노막대를 제작하였다. 이렇게 제작된 나노막대를 수소 분위기에서 열처리한 결과 ZnO 나노막대 표면에 Ni 나노점들이 형성됨을 확인하였다. 이러한 여러 종류의 나노막대의 저온(5K)에서 광발광 (photoluminescence) 특성을 연구하였는데 ZnO → NiO-ZnO → Ni 나노점-ZnO 순서로 시료가 변화함에 따라 속박된 exciton 들의 전이 에너지와 진폭이 변화함을 확인하였다. ZnO에 비하여 NiO-ZnO 시료의 경우 받개에 속박된 exciton ( $A^0X$ ) 전이가 크게 감소함을 보이니 Ni 나노점-ZnO 시료의 경우  $A^0X$  전이가 가장 우세함을 보인다. 이러한 현상은 수소화 과정에서 침투한 Ni과 수소 이온이 주개로 작용하였기 때문이다.

주제어 : ZnO, 나노막대, 나노점, NiO, 광발광, 스핀소자공학

## I. 서론

광대역 에너지 간극을 갖는 반도체 시료의 경우 짧은 파장의 자외선 또는 청색 발광 다이오드나 레이저 응용에 매우 중요한 역할을 한다. 특히 ZnO 계열의 물질의 경우 다양한 전자소자나 광소자 응용뿐 아니라 p-형 도핑의 모호한 성격 때문에 많은 주목을 받고 있다 [1-4]. 이러한 반도체의 경우 1차원 구조를 갖는 나노막대나 2차원 양자우물 구조의 경우 소자로서의 응용성이 매우 크다고 할 수 있다 [5-7]. 이러한 저차원 소자제작을 위해서 넘어야할 장애물들이 아직까지는 많이 존재한다. 예를 들면 1차원 나노막대의 경우 원하는 모양과 길이 등을 제어하여야 하며 안정된 p-형 도핑이 필수적이나 아직 그러한 단계에 이르지 못한 실정이다. 하지만 최근 발표된 상온발진 레이저와 같은 연구에서 알 수 있듯이 많은 발전이 이루어지고 있다 [8-11].

반도체 시료에 자성을 갖는 전이금속을 도핑 하는 경우 도핑 된 반도체는 반도체적 특성에 더하여 자유전자나 양공과 같은 수송입자에 의해 매개되는 강자성을 띠게 된다. 이렇게 반도체 특성과 자성특성을 동시에 갖는 자성반도체 (diluted magnetic semiconductor; DMS) 의 스핀을 이용한 소자는 현재 반도체 산업이 갖는 한계를 뛰어 넘을 수 있는 새로운 방식의 소자공학을 가능하게 해줄 수 있을 것으로 예상된다. 이와 같은 자성 반도체의 발견은 전자의 스핀을 이용한 스핀소자공학 (spintronics)이라는 새로운 학문 분야로 자리 잡고 있다 [12,13]. 이러한 DMS에 있어 III-V 화합물 반도체의 경우 Curie 온도( $T_c$ )가 100 K 근처

에서 형성되어 상온 작동 소자로서의 응용이 매우 어렵다. 이론적 계산에 의하면 GaN와 ZnO의 경우 상온 이상에서  $T_c$ 가 형성될 수 있을 것으로 예견 되었으며, 이에 따라 이 물질들을 이용한 많은 DMS 연구가 있어왔다.

ZnO 계열과 유사한 물질 중 하나인 NiO는 에너지 간극이 3.54eV로 반도체특성을 갖는다[14]. NiO-ZnO 이종접합을 할 때 p-n 접합 다이오드 응용이 가능하다. 그 이유는 보통의 경우 ZnO는 산소 결핍도가 높으며, 산소결핍에 따른 n-형 반도체가 되는 반면 NiO의 경우 Ni 결핍이 높은 p-형 반도체가 때문이다. 여기에 더하여 순수한 Ni의 경우 강자성을 갖는 반면 NiO의 경우 반자성 (anti-ferromagnetic)을 갖게 되어 Ni 또는 NiO가 ZnO와 결합하는 경우 새로운 자기적 성질을 나타낼 수 있으리라 기대된다 [8].

본 논문에서는 유기금속 화학기상 증착법을 이용하여 Si(100) 기판위에 ZnO 나노막대를 성장하고, 성장된 나노막대 주위에 NiO를 코팅하여 제작한 ZnO-NiO core-shell 형태의 나노막대의 광학적 성질과, 치러한 core-shell 나노막대를 수소분위기에서 열처리를 하여 Ni 나노점들이 코팅된 ZnO 나노막대의 광학적 특성을 분석하였다.

## II. 실험방법

실험에 사용된 ZnO 나노막대는 Si(001) 기판에 유기금속 화학기상 증착법 (metal-organic chemical vapor

\* [전자우편] yongmin@dankook.ac.kr

deposition, MOCVD)으로 제작하였다. 투과전자현미경 (TEM)을 이용하여 관측한 나노막대의 평균 지름은 100 nm 이다. 제작된 ZnO 나노막대를 원자층막증착기 (atomic layer deposition, ALD)를 이용하여 NiO층을 나노막대 주위에 균일하게 코팅하였다. 본 실험을 위하여 NiO 코팅 두께가 ~4.4, ~15.0, ~31.0nm로 서로 다른 3 종류의 시료를 제작하였으며 그림 1 (a)는 NiO가 ~15.0nm 두께인 시료의 TEM 사진을 보여준다. 이렇게 제작된 시료는 수소 분위기에서 열처리를 하여 NiO에서 산소를 제거하여 Ni 나노점들이 ZnO 나노막대에 붙어있는 형태의 시료를 최종적으로 제작하여 (그림 1 (b), (c), (d) 참조) 5 K 에서 광발광 (photoluminescence, PL) 법을 이용하여 광전 이 특성을 분석하였다. 이때 분광실험을 위하여 50 cm 분광기에 band edge 근처(360nm~390nm)의 광전이 분석을 위하여 고분해능을 갖는 1200line/mm grating을, blue-yellow 영역 (400nm~650nm)의 광대역 측정을 위하여 150line/mm의 저 분해능 grating을 이용하였다. 분광기에 액체 질소를 사용하여 cooling을 한 고감도 charge coupled device (CCD) 검출기를 부착하여 PL spectrum을 얻었다. 시편의 excitation 은 HeCd Laser의 325 nm의 파장을 사용하였으며, 시료의 온도 변화를 위하여 closed cycle refrigerator의 cold head 에 준비된 시편을 장착하여 5K~260K 의 온도 대역에서 PL 측정을 수행하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

그림 1(a)에서는 100nm 지름의 ZnO 나노막대에 ~15.0nm 두께로 코팅한 시료의 투과전자 현미경 사진을 보여주고 있다. 그림 (b)는 이렇게 제작된 NiO 두께가 4.4nm로 코팅된 시료를 수소 분위기에서 400°C로 열처리하여 NiO 코팅면에서 산소를 제거하고 Ni 나노점들이 ZnO 나노막대에 붙어있는 사진이며, (c)와 (d)는 NiO 코팅 두께가 각각 15.0nm, 32.0nm 인 시료의 수소 분위기에서 열처리한 사진이다. 그림에 표시한 바와 같이 (b), (c), (d) 의 경우 Ni 나노점들의 반경이 각각 ~4.0nm, ~17.0nm, ~21nm 임을 보이는데 (d)의 경우 NiO 두께가 두꺼워 ZnO 표면 대부분을 Ni 나노점들이 감싸고 있어 ZnO 표면을 보기가 어렵다.

그림 2는 이렇게 제작된 시료 중 순수한 ZnO 나노막대, 4.4nm의 NiO 층을 갖는 나노막대와 이 시료를 수소 분위

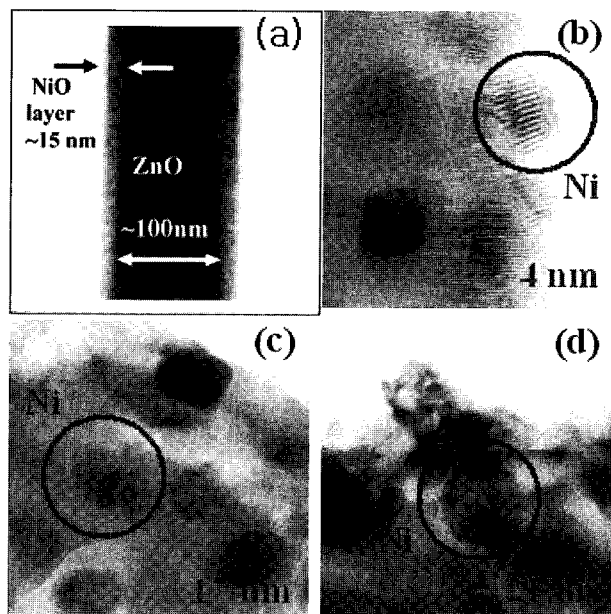


그림 1. 제작된 시료의 투과전자현미경 사진. (a) ~100nm 반경의 ZnO 나노막대에 NiO 두께가 ~15nm로 코팅된 NiO-ZnO 나노막대. (b) NiO 두께가 ~4.4nm인 시료의 수소화 후 TEM 사진. 평균 4.4nm인 Ni 나노점들이 ZnO 나노막대 주위를 둘러싸고 있음을 보인다. (c) NiO가 ~15nm인 시료의 수소화 후 사진. Ni 나노점이 약 17nm로 관측 되었다. (d) NiO 두께가 31.0nm인 시료의 수소화 후 TEM 사진. Ni 나노점의 크기가 크고(~21nm) 밀도가 높아 ZnO 나노막대를 거의 가리고 있다.

기에서 열처리한 시료의 PL 전이를 보여주고 있다. 가는 실선으로 나타낸 ZnO 나노막대의 경우 가장 짧은 파장에서부터 보면 free exciton (FX) 전이가 367.6nm (3.367 eV)에서 나타나고 이어서 두개의 중성 반개에 구속된 exciton (donor bound exciton,  $D^0X$ )들이 368.2nm (3.362eV)와 368.9nm(3.356eV)에서 나타나고 있음을 보인다. 이어서 374.0nm 에서는 중성 주개에 구속된 exciton (acceptor bound exciton,  $A^0X$ ) 전이가 나타나고 있다. 이들 전이는 전형적인 ZnO 나노막대의 광전이 특성을 보인다고 할 수 있으며[15] 특히 374.0nm (3.310eV) 영역의 전이는 donor-acceptor pair transition (DAP)로 보고되기도 하지만 최근의 연구 보고에서는 일반적으로  $A^0X$  전이로 받아들여지고 있다 [16]. ZnO 나노막대에 NiO 층을 코팅한 경우  $D^0X_1$  과  $D^0X_2$  전이는 각각 368.5nm와 369.0nm에 관측되어 약간의 적색편이를 나타내며 전이진폭의 반폭치 (full width half maxima, FWHM)가 커지는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 적색편이가 나타나는 이유로는 불순물들이 ZnO 내부로 침투될 때 에너지 준위가 변화는 것으로

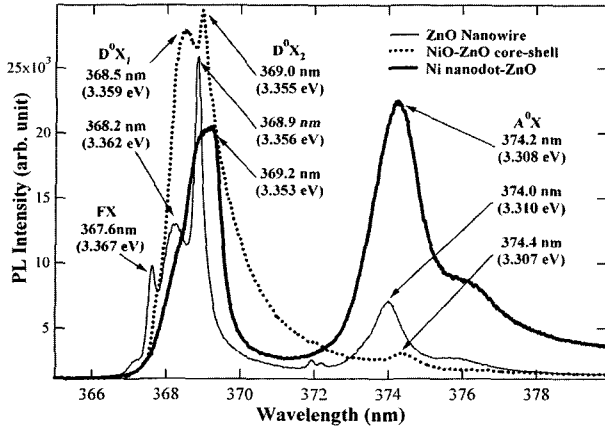


그림 2. 순수한 ZnO 나노막대 (가는 실선), NiO 층이 ~4.4nm 인 나노막대 (점선), 수소화 후 나노막대 (굵은 실선)의 광전이 spectrum, NiO 코팅 후 A<sup>0</sup>X 전이가 감소하였으나 수소화 후 가장 큰 전이진폭을 보여주고 있다.

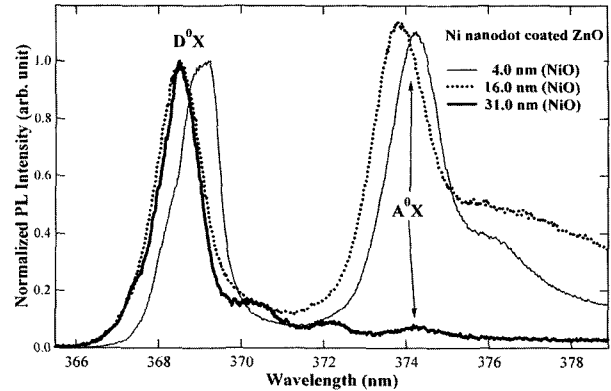


그림 3. 수소화 과정을 거치 시료들의 광전이 spectrum, NiO 층이 4.4nm 와 16.0nm인 시료를 수소화한 시료들의 경우 A<sup>0</sup>X 전이가 가장 우세함을 보이지만 NiO층이 31.0nm로 두꺼운 시료의 경우 A<sup>0</sup>X 전이가 거의 나타나지 않음을 보이고 있다.

보고 된바 있다 [8]. 따라서 본 실험에 나타난 바와 같이 적 색편이와 반쪽치의 변화가 나타나는 이유로는 NiO층의 성장시 Ni 또는 O 이온들이 ZnO 나노막대 내부로 침투되거나 NiO 성장 중 기판 온도의 증가로 인하여 산소 이온이 ZnO 밖으로 빠져 나가 에너지 준위가 변화 되는 것이 것으로 볼 수 있다. 이러한 변화와 더불어 가장 큰 변화 중 하나는 A<sup>0</sup>X 전이의 진폭이 두드러지게 작아진 점이다. 시료 내부의 주개 불순물이 감소할 수는 없으므로 A<sup>0</sup>X 전이의 진폭의 감소 원인은 받개 증가로 인한 보상 (compensation)으로 인하여 주개 농도가 감소한 것으로 간주 할 수 있다. ZnO 의 경우 산소의 빈자리 (VO)는 받개로 작용하는데 NiO 성장시 기판온도의 상승으로 인하여 ZnO에서 산소가 빠져 나가 받개 농도가 증가하고 이에 따라 D<sup>0</sup>X 전이가 증가하는 결과를 가져오며 동시에 A<sup>0</sup>X 전이 진폭이 감소한 것으로 설명할 수 있다.

그림 3은 NiO 두께에 따른 수소화 처리를 한 시료들의 전이 특성을 D<sup>0</sup>X의 최고값을 1로 규격화한 spectrum을 보여주고 있다. 그림 1 (b), (c) 에 나타난 바와 같이 NiO 층이 4.4nm 인 경우 Ni 나노점의 평균 반경이 ~4.0nm 정도이며, NiO 층이 16.0nm 인 경우 Ni 나노점의 반경이 약 17nm 인데 그림 3에 보여 지는 광전이 특성을 보면 이 두 시료의 경우 peak 최대값이 위치하는 파장에서 약간의 차이만 있지 spectrum 형태는 거의 동일함을 알 수 있다. 그러나 NiO 층이 31.0nm 인 시료의 경우 수소화 후 Ni 나노점의 크기가 21.0nm 정도로 매우 크고 그림 1(d)에 나타난 바와 같이 Ni 나노점들이 ZnO 나노막대를 거의 다 가리고

있음을 알 수 있다. 이 시료의 전이 특성을 보면 (굵은 실선) A<sup>0</sup>X 전이가 거의 나타나지 않음을 보인다. 즉 수소화 과정을 통하여 오히려 주개 농도가 더 줄어들었음을 알 수 있는데 이를 통하여 우리는 A<sup>0</sup>X 전이가 수소화 과정에서 ZnO 나노막대가 수소와 접할 수 있는 기회와 관계가 있음을 알 수 있었다. 즉, NiO 층이 너무 두꺼운 경우 수소화 하는 공정 중에 수소가 ZnO 나노막대에 침투할 조건이 되지 못하였기 때문으로 생각된다.

위에 기술한 바와 같이 NiO가 코팅된 나노막대를 수소 분위기에서 열처리한 시료의 경우 가장 큰 변화는 A<sup>0</sup>X 전이가 가장 우세한 전이진폭이 된 것이다. A<sup>0</sup>X가 가장 우세한 전이를 나타낸다는 것은 주개 농도가 다시 늘었다는 증거이다. 이렇게 주개 농도가 늘어난 이유로는 두 가지 원인을 고려해 볼 수 있다. 첫 번째로 수소분위기에서 열처리하는 동안 Ni 이온이 ZnO 나노막대에 침투해 들어가는 경우이다. Ni<sup>3+</sup> 이온이 ZnO에 불순물로 유입되는 경우 받개로 작용할 수 있음이 보고된 바 있다.[8] NiO에 수소화 과정을 살펴보면, NiO + H<sub>2</sub> → Ni<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O가 되어 Ni은 2가 이온으로 ZnO 내부로 침투해 들어갈 수 있다. 그런데 ZnO 내에서 Zn는 2가로 존재하기 때문에 Ni<sup>2+</sup>는 ZnO 내에서 주개나 받개로 작용할 수 없다. 따라서 Ni 이온이 ZnO 내부로 침투하는 경우 A<sup>0</sup>X 전이에 기여할 수 없다. 두 번째 다른 가능성으로 수소를 고려해 볼 수 있다. 수소화 과정에서 이론 반경이 매우 작은 수소는 쉽게 ZnO 내부로 침투해 들어갈 수 있다. 그러나 수소는 ZnO에서 주개로 작용하지 않고 받개로 작용하는 것으로 알려져 있다 [17]. 따라서 수소

화 과정에서 Ni 이온과 수소가 ZnO 나노막대에 침투해 들어간다 하더라도  $A^0X$  전이의 증가를 설명할 수 없다. 다른 가능성으로 Ni과 수소의 두 종류의 불순물 효과를 가정할 수 있다. 최근 많은 연구에서 III족과 V족의 불순물을 동시에 도핑하는 co-doping 방법이 ZnO 내에서 안정된 p-형 반도체를 형성함이 보고 되고 있다. 우리는 Ni과 수소의 co-doping이 왜  $A^0X$  전이를 향상시키는지 정량적으로 설명할 수는 없지만 모든 가능성을 살펴 볼 때 가장 타당한 이유로 여겨질 수 있다고 생각한다. 따라서 이렇게 침투해 들어간 수소와 Ni 이온들이 주개로 작용하여  $A^0X$  전이진폭을 증가시키는 역할을 하였다고 생각된다. 나노막대의 경우 표면적과 부피의 비가 매우 크고 반경이 작기 때문에 이러한 불순물들이 나노막대 전체에 균일하게 잘 퍼져 들어갈 수 있을 것으로 예상된다 [18].

#### IV. 결 론

우리는 MOCVD 법으로 제작된 ZnO 나노막대에 NiO를 코팅한 후 수소화를 통하여 Ni 나노점이 붙어있는 ZnO 나노막대의 광전이 특성을 분석하였다. 순수한 ZnO 나노막대의 경우 전형적인 전이 특성을 보이나 NiO를 코팅한 경우  $A^0X$  전이가 매우 약화됨을 발견하였다. 이는 NiO 코팅 중 ZnO 에서 산소의 탈출로 인한 반개농도의 증가에 의한 보상 (compensation)효과로 보여 진다. 수소화 처리를 한 시료의 경우  $A^0X$  전이가 가장 우세한 경향을 보이는데 이는 수소화 과정에서 ZnO에 침투한 Ni과 수소 이온들이 반개 농도를 늘려 나타난 현상으로 보여진다. NiO 층의 두께가 너무 두꺼운 시료의 경우 (31.0nm) Ni 층이 ZnO 나노막대를 거의 감싸고 있는 형태를 보임으로써 수소화 과정 중 수소가 ZnO 내부로 침투할 수 없어  $A^0X$  전이가 거의 나타나지 않는 현상을 보이고 있음을 발견하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2006년 단국대학교 교내 연구비에 의하여 수행되었음.

시료제작에 도움을 준 화학연구원의 안기석 박사님께 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *J. Appl. Phys.* **85**, 2595 (1999).
- [2] B. P. Zhang, N. T. Binh, and Y. Segawa, Y. Kashiwaba and K. Haga, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 586 (2004).
- [3] J. Grawboska, M. Meaney, K. K. Nanda, J.-P. Mosnier, M. O. Henry, J.-R. Duclère and E. McGlynn, *Phys. Rev. B* **71**, 115439 (2005).
- [4] D. J. Qiu, H. Z. Wua, A. M. Feng, Y. F. Lao, N. B. Chen, and T. N. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **222**, 263 (2004).
- [5] M. H. Huang, Y. Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. D. Yang, *Adv. Mater.* **13**, 113 (2001).
- [6] C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3648 (2002).
- [7] S. Y. Li, P. Lin, C. Y. Lee, T. Y. Tseng, and C. J. Huang, *J. Phys. D* **37**, 2274 (2004).
- [8] H. He, Jr., Chang S. Lao, Lih J. Chen, Dragomir Davidovic, and Zhong L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16376 (2005) and references therein.
- [9] R. P. Wang, A. W. Sleight, and D. Cleary, *Chem. Mater.* **8**, 433 (1996).
- [10] H. Kind, H. Q. Yan, B. Messer, M. Law, and P. D. Yang, *Adv. Mater.* **14**, 158 (2002).
- [11] C. J. Youn, T. S. Jeong, M. S. Han, and J. H. Kim, *J. Crys. Growth* **261**, 526 (2004).
- [12] H. Munekata et al., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989).
- [13] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1678 (1994).
- [15] B. Sasi, K. G. Gopchandran, P. K. Manoj, P. Koshy, P. Prabhakara Rao, and V. K. Vaidyan, *Vacuum* **68**, 149 (2003).
- [16] V. A. Fonoberov, K. A. Alim, and A. A. Balandin, *Phys. Rev. B* **73**, 165317 (2006), and references therein.
- [17] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012 (2000).
- [18] Y. H. Park, Y. H. Shin, S. J. Noh, Y. Kim, S. S. Lee, C. G. Kim, K. S. An, and C. Y. Park, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 012102 (2007).

## Low Temperature Optical Properties of NiO coated ZnO Nanorods.

Y. H. Shin, Y. H. Park and Yongmin Kim\*

*Department of Applied Physics, Dankook University, Seoul, 140-714*

(Received July 4, 2007)

We fabricated NiO coated ZnO nanorods using ZnO nanorods grown on a Si substrate. After thermal hydrogenation process of these NiO-ZnO core-shell nanorods, we confirm that Ni nanodots were built up on the surface of ZnO nanorods. Photoluminescence (PL) measurements at T=5 K were made to understand the optical properties of these various nanorods. As samples sequentially transformed into ZnO  $\rightarrow$  NiO-ZnO  $\rightarrow$  Ni nanodot-ZnO, PL transition energies and intensities are varied as well. In comparison to pure ZnO nanorod, the acceptor bound exciton ( $A^0X$ ) became the minor peak for NiO-ZnO nanorods. On the other hand, for Ni nanodot-ZnO sample, ( $A^0X$ ) transition peak intensity became the most dominant peak. This is due to the fact that during thermal hydrogenation process, appreciable amounts of Ni and hydrogen ions defused into ZnO nanorod which played as accepters.

Keywords : ZnO, nanorod, nanodot, NiO, photoluminescence, spintronics

\* [E-mail] yongmin@dankook.ac.kr