

원자층증착법으로 ZnO:Al과 Al₂O₃를 코팅한 ZnO 나노막대의 광학적 특성

신용호 · 이수연 · 김용민*

단국대학교 응용물리학과, 용인 448-701

(2010년 8월 31일 받음, 2010년 9월 6일 수정, 2010년 9월 8일 확정)

원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)을 이용하여 ZnO 나노막대에 ZnO:Al과 Al₂O₃를 코팅하여 coaxial 형태의 나노선 구조를 제작하여 광학적 특성을 분석하였다. 반도체인 ZnO:Al을 코팅하는 경우 Al이 ZnO층에 확산되어 ZnO에 도핑이 되는 효과를, Al₂O₃를 코팅하는 경우 반도체-절연체 계면 상태가 존재함을 광전이 특성을 이용하여 확인하였다.

주제어 : ZnO, Nanowire, Photoluminescence

I. 서 론

직접천이형 II-VI족 화합물 반도체인 ZnO는 상온에서 ~3.37 eV의 넓은 에너지 간극과 ~60 meV의 비교적 큰 exciton 결합 에너지를 가지고 있다. 또한 투명성 등의 많은 장점들로 인하여 GaN를 대체할 UV 또는 청색 발광소자나 투명전극같은 광범위한 광전소자로의 응용에 큰 주목을 받으며 최근 산화물 반도체 연구에서 가장 주목받는 물질 중 하나이다 [1,2]. 이러한 ZnO는 다양한 물질들의 첨가를 통해 인위적인 특성변화가 가능한데 Mg 첨가를 통한 에너지 간극의 확장 [3], Fe 또는 Mn같은 자성을 띠는 전이금속의 첨가를 통한 자성반도체(diluted magnetic semiconductor)적 특성, Al 첨가를 통한 전기전도성의 증가 [4] 등이 그 예이다. 특히 Al을 첨가한 ZnO는 Ga를 첨가한 ZnO와 더불어 ITO를 대체할 투명전극 물질로 각광받고 있다 [5,6]. 더불어 nanowire같은 1차원 구조의 ZnO는 현재 큰 이슈가 되고 있는 nanoscale의 소자 개발에 매우 큰 적용가능성을 가지고 있다.

우리는 수열법(hydrothermal method)을 이용하여 ZnO 나노막대(nanorod)를 제작하였으며 이렇게 제작된 나노막대에 원자층증착법(atomic layer deposition, ALD) 방법을 통하여 ZnO:Al과 Al₂O₃를 코팅한 후, 온도 변화에 따른 광발광(photoluminescence, PL)을 이용하여 광전이 특성을 분석하였다. ZnO:Al을 코팅한 경우 전이 에너지가 약간

증가하는 경향을 보였는데 이는 열처리 과정에서 Al이 ZnO 나노막대에 확산을 통하여 침투한 것으로 여겨지며, Al₂O₃를 코팅한 경우 에너지 간극의 변화가 없음을 확인하였다.

II. 실험방법

시료의 제작은 2단계로 이루어졌다. 먼저(1 0 0) 면의 n-type Si wafer 기판을 아세톤, 알코올에서 각각 50°C, 5분간 초음파로 전처리를 한 다음 탈이온수(deionized water)를 이용하여 충분히 헹구 전처리 과정을 거친 기판은 ALD를 사용하여 약 20 nm의 ZnO 씨앗층을 증착하였다. 이렇게 제작된 ZnO 씨앗층 위에 수열법을 이용하여 ZnO NW를 성장하였다. 이때 수열법 성장에 사용된 전구체는 Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O)와 Hexamethylenetetramine (HMTA, C₆H₁₂N₄)이며 성장조건을 만들기 위해 1:1의 몰 비율로, 탈이온수와와의 혼합비율을 조절하였다. 직경이 다른 두 종류의 시료를 제작하기 위하여 각각 0.01 몰, 0.015 몰의 농도로 80°C에서 12 시간 동안 ZnO 나노막대를 성장하였다 (0.01 몰-S65, 0.015 몰-S67). 이렇게 성장된 ZnO NW 기판은 탈이온수로 충분히 세척한 다음 질소가스로 건조하였다. 이렇게 만들어진 ZnO 나노막대에 ZnO:Al과 Al₂O₃를 코팅하기 위하여 두께조절이 용이한

* [전자우편] yongmin@dankook.ac.kr

원자층 증착법을 사용하였다. 전구체로 diethylzinc (DEZn, $Zn(C_2H_5)_2$), H_2O 와 Trimethylaluminium (TMA, $Al_2(CH_3)_6$)을 사용하여 S65시편에는 ZnO:Al (Zn:Al cycle 비율=20:1)을 20 nm의 두께로 표면을 코팅하였고 S67에는 Al_2O_3 를 10 nm 코팅하였다. 코팅시 기관의 온도는 $210^\circ C$ 이며 퍼지 (purge)가스로는 Ar을 사용하였다. 제작된 시료들은 모두 수소가 5% 포함된 질소 가스 분위기에서 $500^\circ C$ 로 30분간 열처리를 하였다. 이렇게 제작된 시료의 크기와 모양을 관찰하기 위하여 FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy : Hitachi S4300)을 사용하였고 EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer : Horiba) 측정을 통하여 성분분석을 하였다. 광학적 특성을 분석하기 위해서 광원으로 325 nm 파장의 He-Cd laser를 이용하였으며, 시료의 band edge (360~400 nm) 영역의 광전이 변화를 관찰을 위하여 고분해능 1,200 line/mm grating이 부착된 50 cm 분광기와 고감도 charge coupled device (CCD) 검출기를 사용하여 5~300 K까지 온도 변화에 따른 PL (photoluminescence) 측정을 수행하였다. 온도 변화를 주기 위하여 광학창이 부착된 closed cycle refrigerator를 이용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 열처리과정을 거친 S65, S67, ZnO:Al이 코팅

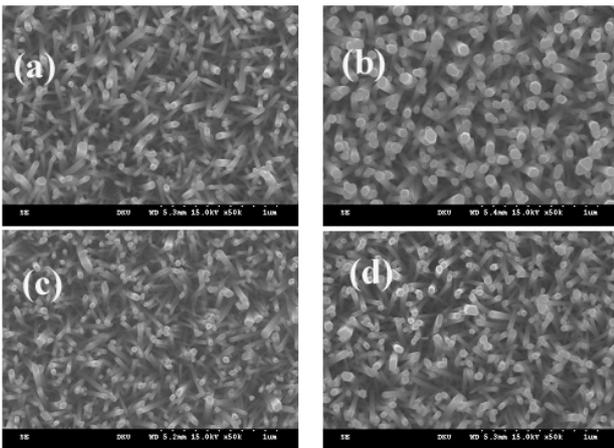


Figure 1. FE-SEM pictures of (a) as-grown ZnO nanorods (S65), (b) ZnO:Al-coated S65, (c) as-grown ZnO nanorods (S67), and (d) Al_2O_3 coated S67. Magnification $\times 50,000$.

된 S65, 그리고 Al_2O_3 가 코팅된 시료들의 FE-SEM 사진이다. 코팅을 하기 전의 S65와 S67 시료에서 ZnO 나노막대의 평균 직경은 대략 45~60 nm이고, 길이는 각각 약 1.1 μm 와 1.2 μm 정도로 측정되었다. ZnO:Al과 Al_2O_3 가 코팅된 후에는 길이의 변화는 없지만 두께가 증가했음을 관찰하였다. EDX 측정 결과 Al이 검출되어 코팅이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에서는 두 종류의 시료에 대하여 코팅하기 전 ZnO 나노선 시료와 코팅 후 시료의 열처리 전과 후의 광전이 특성을 보여주고 있다. Fig. 2(a)에서 보여주듯 코팅하기 전 As-grown ZnO NW의 경우 3,3738 eV에서 PL 피크의 최대값을 보여주는 ZnO의 중성 주개에 속박된 exciton (neutral donor bound exciton, D^0X)의 전이 특성을 보여주고 있다. 이때 $500^\circ C$ 에서 열처리 한 후에는 이 D^0X 피크가 3.3676 eV에서 관찰되었다. 이와 같은 열처리에 따른

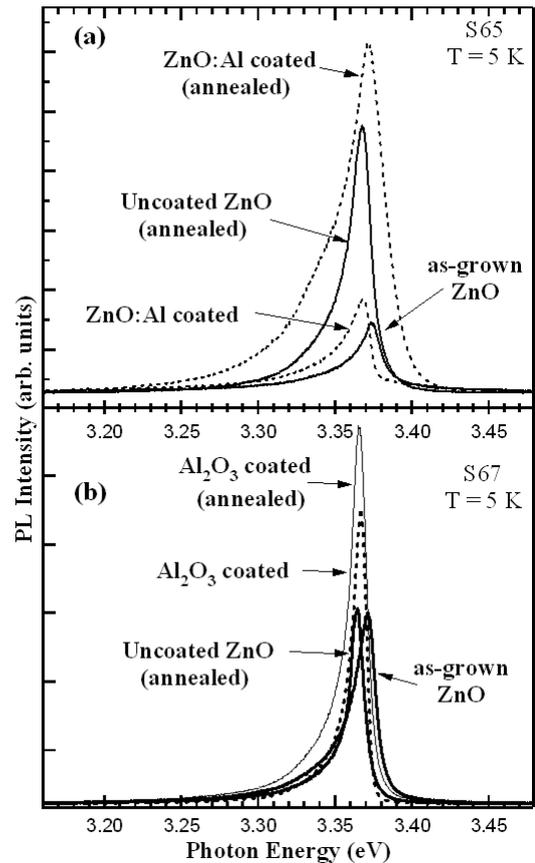


Figure 2. (a) PL spectra of as-grown and ZnO:Al coated nanorods (S65) and (b) Al_2O_3 coated and as-grown S67 samples before and after the thermal annealing at $500^\circ C$, 30 minutes.

적색편이 현상은 열처리 전 결정의 불완전성에 의한 이상 현상이라 여겨지며 아래 다른 실험에서도 같은 경향을 일관적으로 보여주고 있다.

S65 NW 시료에 ZnO:Al을 코팅한 경우 전이 에너지가 as-grown ZnO NW보다 약간 작은 쪽으로 이동하는 적색편이(red-shift) 경향을 보여주고 있다. 이 시료를 열처리 하게 되면 전이 피크 에너지가 다시 약간 증가하는 청색편이(blue-shift) 현상을 나타냄을 알 수 있다. 이는 ALD 법을 이용하여 성장한 ZnO:Al의 경우 일반적으로 결정결함이 많이 포함 되어 나타나는 현상으로 보여지며 이는 열처리 과정에서 결정구조도 더 안정화 되며 더불어 Al이 열확산을 통하여 ZnO에 균일하게 침투해 들어가 ZnO 나노선에 Al을 도핑한 효과가 나타난 것으로 보여진다. 흡수선 spectrum에서 보여주는 광학적 에너지 간극은 일반적으로 Al을 도핑하는 경우 크기가 증가하는데 이는 흡수선 스펙트럼이 도핑된 경우 가전자대(valence band)에서 전도대역의 자유 전자에 의한 Fermi 준위까지 올라가는 Burstein-Moss effect에 따르는 현상으로 본 실험에서 나타나는 D⁰X의 PL 전이 에너지의 증가와는 관계가 없다. 반면 보고에 따르면 ZnO에서 Al에 의한 불순물 준위의 결합 에너지 값은 도핑된 Al의 농도에 따라 0.6%일 때 99 meV, 1.1%일 때 80 meV를 가지며 Al 농도가 증가함에 따라 결합 에너지 값이 작아진다고 보고되어있다 [7]. 따라서 열처리에 따른 청색편이는 결합에너지 감소에 따라 D⁰X가 band edge 근처로 shift 되는 현상으로 이해 할 수 있다. 또한 ZnO:Al이 코팅된 후에는 band-edge 근처에서의 전이들의 전체적인 PL스펙트럼이 넓게 나타남을 볼 수 있었는데 이는 Al이 도핑됨에 따라 여러 불순물 준위들이 형성되었기 때문이다.

ZnO NW에 Al₂O₃가 코팅된 시료의 경우에는 as-grown ZnO NW (S67)의 열처리 전후, Al₂O₃ 코팅된 S67 시료의 열처리 전후 D⁰X의 전이중심이 각각 3.371 eV, 3.3644 eV, 3.3664 eV, 3.3657 eV에서 나타났다(Fig. 2(b)). As-grown 시료의 경우 S65 시료와 마찬가지로 적색편이 현상을 보이고 있으나 ZnO 나노막대 표면에 ZnO:Al이 코팅되었을 때와는 다르게 Al₂O₃가 코팅된 후 D⁰X 전이는 열처리 전후 거의 비슷한 에너지를 가지며 오히려 더 낮은 에너지 대역에서 나타남을 관찰하였다. 이는 ZnO:Al을 코팅하였을 때는 Al이 Zn 위치에 치환하여 도핑 효과를 나타내지만 Al₂O₃를 코팅한 경우에는 도핑이 아닌 ZnO-insulator 접합이 이루어지기 때문으로 판단된다. 같은 이유로 전체적인

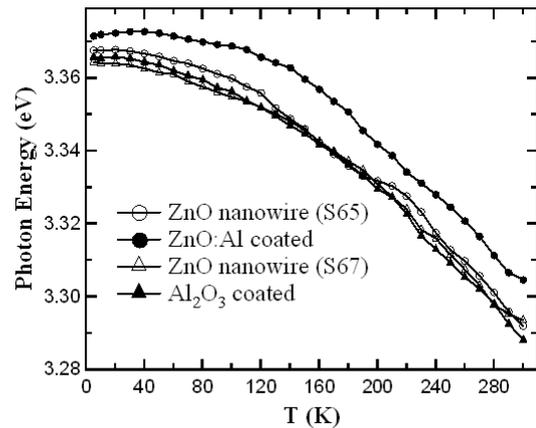


Figure 3. Transition energy of D⁰X peaks with respect to temperature.

PL 스펙트럼이 비교적 좁은 영역에서 일어남을 Fig. 2를 통해 알 수 있다. 그리고 as-grown ZnO NW인 S65와 S67의 D⁰X의 전이위치가 약간 다른 것은 나노막대의 직경의 상이함에서 오는 차이로 생각된다.

우리는 이러한 저온에서의 광전이가 온도가 변함에 따라 어떻게 변화하는가를 조사하여 코팅에 따른 에너지전이의 특성을 분석하였다. 우선 Fig. 3에서는 D⁰X 전이의 온도에 따른 에너지 변화를 보여주고 있는데 코팅을 하지 않은 경우와 Al₂O₃를 코팅한 경우 비슷한 전이 에너지를 가지며 온도에 따른 변화도 거의 일치함을 보이고 있다. 온도 변화에 따른 반도체 시료에서 이러한 D⁰X의 온도상승에 따른 적색편이는 일반적인 현상으로 결정격자의 열적 확장과 electron-phonon 상호작용에 기인하며 Varshni model로써 해석이 가능하다 [8]. ZnO:Al을 코팅한 경우 온도에 따른 변화의 전반적 특성은 다른 시료와 비슷한 경향을 보이거나 전이 에너지는 약간 더 큰 것이 보이는데 이는 앞에 설명한 바와 같이 Al의 침투에 따른 D⁰X의 속박에너지의 변화에 기인한 것이다.

PL 전이 피크의 온도에 따른 크기 변화는 광전이를 주는 원인을 밝히는데 유용한 정보를 준다. 특히 Arrhenius fitting을 통하여 전이 활성화 에너지(activation energy)를 구할 수 있으며 이때 활성화 에너지를 분석을 통하여 전이를 주는 원인을 짐작할 수 있다.

활성화 에너지는 때로 온도 대역에 따라 다른 값을 가질 수 있으며 우리는 다음과 같은 두 개의 활성화 에너지를 갖는 Arrhenius fitting 함수를 사용하여 PL peak intensity의 변화를 분석하였다.

$$I = \frac{I_0}{Ae^{\frac{E_{a1}}{kT}} + Be^{\frac{E_{a2}}{kT}}} \quad (1)$$

여기서 I_0 는 0 K에서의 PL intensity, A와 B는 fitting 변수, k는 볼츠만 상수이며 E_{a1} 과 E_{a2} 는 각각 고온과 저온에서의 활성화 에너지를 나타낸다.

Fig. 4에서는 각 시료들의 PL 전이 피크의 최대값을 온도 변화에 따라 표시한 것이다. 각각의 Fig에서 원과 사각형은 실험 데이터 값이며 실선의 경우 Arrhenius fitting을 통하여 분석한 값을 나타낸다. Fig. 4에 분석된 바와 같이 순수한 ZnO 나노선과 Al을 코팅한 나노선의 경우 각각 63.8 meV, 67.4 meV의 활성화 에너지(activation energy)를 보여준다. 도핑을 하지 않은 시료의 경우 일반적인 ZnO exciton의 binding 에너지와 유사한 크기임을 알 수 있다. Al을 도핑한 경우 exciton은 Al 도너에 속박되게 되는데 이때 Al에 속박된 D^0X 의 활성화 에너지는 52 meV 정도가 된다고 보고된 바 있다 [9]. 그러나 앞서 기술한 바와 같이 Al을 도핑하는 경우 도핑 정도에 따라 결합에너지의 차이가 변화할 수 있기 때문에 우리의 실험에서 얻은 67.4 meV는 Al의 도핑농도에 따른 것으로 이해될 수 있다. 이에 반하여 Al_2O_3 를 코팅한 시료의 경우 27.7 meV의 활성화 에너지(activation energy)를 보여 앞의 경우와 매우 큰 차이를 나타냄을 알 수 있다. 전이 에너지의 경우 Al만을 코팅한 경우 변화를 보이고 Al_2O_3 를 코팅한

경우 변화가 거의 없었음을 비교하면 활성화 에너지는 반대의 현상을 보여준다는 것을 알 수 있다.

나노막대의 경우 부피는 작는데 비하여 표면적이 크기 때문에 다른 화합물들이 표면에 흡착될 수 있는 수가 보통의 박막이나 bulk에 비하여 매우 크며 이러한 결과로 많은 표면 상태(surface states)가 존재하게 된다. 이러한 표면 상태는 온도가 증가함에 따라 PL 전이를 크게 감소시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다 [10]. ZnO:Al을 코팅한 경우 열처리 후 Al도핑이 균일하게 확산되어 ZnO NW의 D^0X 활성화 에너지에 영향을 주었음을 짐작할 수 있다. 이에 반하여 Al_2O_3 를 코팅한 경우 ZnO- Al_2O_3 의 반도체-절연체 계면은 산소 이온 등에 의한 계면 상태를 만들 수 있으며 이러한 계면 상태가 온도 증가에 따라 D^0X 의 전이를 quenching시키는 역할을 하는 것으로 보여진다.

IV. 결 론

우리는 수열법으로 제작된 ZnO 나노선에 ALD법을 이용하여 ZnO:Al과 Al_2O_3 를 코팅한 coaxial 형의 나노구조를 제작하고 이들 시료의 광전이 특성을 온도의 함수로 분석하였다. 저온(5 K)에서 ZnO:Al을 도핑한 시료의 경우 피크에너지가 청색편이하는 경향을 보이는데 이는 Al 열확산에 따른 결과로 보여지며 Al_2O_3 코팅한 시료의 경우 에너지 변화가 없음을 확인하였다. 온도에 따른 D^0X 피크의 활성화 에너지는 Al을 도핑한 경우 일반적인 특성을 보이는 반면 Al_2O_3 를 코팅한 시료의 경우 반도체-절연체 사이의 계면상태의 생성에 따른 PL quenching이 일어남을 활성화 에너지 계산을 통하여 발견하였다.

감사의 글

본 연구는 2008년 단국대학교 교내연구비(연구년) 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

[1] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A.

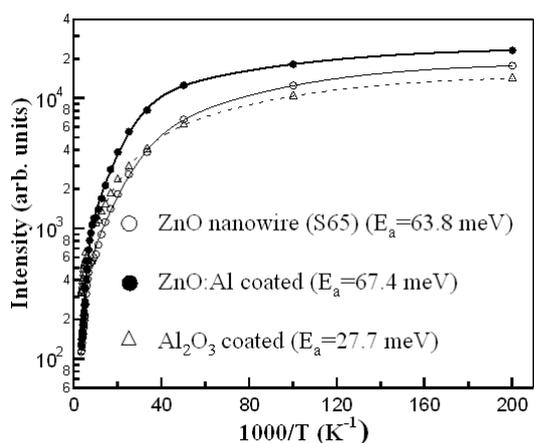


Figure 4. Peak intensity of thermally treated as grown nanorods (S65) (square markers), ZnO:Al (circular markers) and Al_2O_3 (triangular markers) coated nanorods samples with respect to the inverse temperature which show activation energies of 63.8 meV, 67.4 meV, and 27.7 meV, respectively.

- Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [2] Y.-No, D.-H. Park, T.-W. Kim, J.-W. Choi, and W.-K. Choi, *J. Kor. Vac. Soc.* **18**, 213 (2019).
- [3] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 19 (1998).
- [4] O. Bamiduro, H. Mustafa, R. Mundle, R. B. Konda, and A. K. Pradhan, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 252108 (2007).
- [5] J. J. Seong, D. Y. Kim, and S. J. Lee, *J. Kor. Phys. Soc.* **54**, 2396 (2009).
- [6] H. W. Ra, R. Khan, J. T. Kim, C. H. Yeo, and Y. H. Im, *J. Kor. Vac. Soc.* **18**, 259 (2019).
- [7] T. B. Hur, Y. H. Hwang, and H. K. Kim, *J. Appl. Phys.* **96**, 1507 (2004).
- [8] Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- [9] H. P. He, H. P. Tang, Z. Z. Ye, L. P. Zhu, B. H. Zhao, L. Wang, and X. H. Li, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 023104 (2007).
- [10] Y. H. Park, Y. H. Shin, S. J. Noh, Yongmin Kim, S. S. Lee, C. G. Kim, K. S. An, and C. Y. Park, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 012102 (2007).

Optical Properties of Al and Al₂O₃ Coated ZnO Nanorods

Y. H. Shin, S. Y. Lee, and Yongmin Kim*

Department of Applied Physics, Dankook University, Yongin 448-701

(Received August 31, 2010, Revised September 6, 2010, Accepted September 8, 2010)

We studied the optical characteristics of ZnO:Al and Al₂O₃ coated ZnO nanorods. When ZnO:Al is deposited around the undoped ZnO nanorods, thermal diffusion of Al into ZnO gives rise to decrease the binding energy of neutral donor bound exciton whereas an insulating Al₂O₃ is coated around ZnO, we found that semiconductor-insulator interface states play an important role in optical quenching.

Keywords : ZnO, Nanorod, Photoluminescence

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