

고농도로 Ga이 도핑된 ZnO 나노결정의 미시적 구조의 변화

오승준* · 정미나* · 하선여* · 최성국* · 이상태** · 이홍찬** · 조영래*** · 장지호*

*한국해양대학교 나노반도체 전공, **한국해양대학교 선박기계전자학부 교수, ***부산대학교 재료공학부 교수

Microstructure Evolution of Highly Ga-doped ZnO Nanocrystals

Seung-Jun Oh* · Mi-Na Jung* · Sun-Yeo Ha* · Sung-Gook Choi* · Sang-Tae Lee**
Hong-Chan Lee** · Young-Rae Cho*** · Ji-Ho Chang*

* Major of Nano Semiconductor, National Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

** Department of Mechatronics Engineering, National Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

*** Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

요 약 : ZnO:Ga 나노결정은 Ga 도핑에 따른 형상과 구조적인 변화를 조사하기 위해 기상-고체화 방법으로 합성되었다. Ga의 조성이 증가함에 따라, 나노결정의 형상은 테트라포드에서 로드 형태로 변화하였다. Ga의 도핑량은 소스 혼합물에서의 Ga₂O₃ 조성을 변화시킴으로써 전 범위(0~100%)에서 제어하였다. 고에너지 광전자 분광 (HXPES) 측정으로부터 높은 Ga 조성을 가진 ZnO:Ga 나노결정에서는 상의 분리가 불가피하지만, 상당한 양 (7.7%)의 Ga 도핑이 나노결정의 구조적 형상적 특성의 심각한 변형 없이 이루어짐을 알 수 있다. 이것은 Ga이 ZnO 나노결정의 좋은 n-type 도펀트로서 실현될 수 있음을 제시한다.

핵심용어 : Ga 도핑 ZnO, 나노결정, 형상적 구조적 변화

ABSTRACT : Ga-doped ZnO (ZnO:Ga) nanocrystals were synthesized by vapor-solidification method to investigate morphological and structural evolution induced by Ga-doping. As Ga-content increasing, the shape of nanocrystals changed from tetrapod to rod-type. Ga-content was controlled within full composition range (0~100%) by varying Ga₂O₃-content in the source mixture. Hard X-ray photoemission spectroscopy (HXPES) measurement indicates that unavoidable phase separation occurs at high Ga-content nanocrystals, but a considerable amount of Ga incorporation was achieved (7.7%) without serious deterioration of structural and morphological quality, which strongly suggests the feasibility of Ga as a successful n-type dopant for ZnO nanocrystals.

KEY WORDS : Ga-doped ZnO, Nanocrystal, morphological and structural evolution

1. 서 론

1차원 나노결정은 기초과학과 공업기술 분야의 중요성으로 인해 물리학, 화학, 재료학에서 현재 활발히 연구되고 있다. ZnO 물질은 넓은 직접 천이형 밴드갭(실온에서 3.37 eV)과 큰 엑시톤 결합에너지(60 meV)를 가지고 있기 때문에 단파장 광전자 소자로 응용될 수 있다. 흥미롭게도, ZnO 나노결정은 여러 가지 형상으로 성장이 되며[1], 이것은 다양한 나노 소자

로 활용될 수 있다[2]. 그러나, 전자 소자나 광전자 소자의 구현을 위해서 반드시 불순물 도핑이 필요하며, 이극성 (n형, p형) 도핑을 달성하기 위한 많은 연구들이 수행되어져 왔다[3]-[6]. ZnO 박막에 있어서 p형 도핑의 어려움에 비해, 높은 전도성을 가지는 n형 도핑은 3족 원소들에 의해 쉽게 얻어질 수 있다. ZnO의 n형 도펀트로 Al, Ga, In, Cl, Br, I이 주로 사용되어지며[3]-[6] 그 중 Ga은 가장 적합한 도너로 알려져 있다. 특히, field emitter와 같은 ZnO 나노결정을

*jih_chang@hhu.ac.kr 051)410-4783

이용한 특정한 소자 응용을 위해서는, Ga 도핑으로 인한 ZnO 나노결정의 전도성 증가가 전자 방출 효율을 향상시키는데 효과적이라고 보고되었다. Xu 연구팀은 Ga을 도핑한 ZnO 나노섬유에 대한 field emission 특성에 대해 보고하였다. 그들은 Ga을 도핑함으로써 일함수는 낮아지고 전도성을 증가되어 전자 방출이 강화된다고 제시했다[7]. 또한 J. Zhong에 의해 Ga이 도핑된 ZnO 나노팁의 전도성 증가에 대한 연구도 보고되었다[8]. 하지만, 현재 나노결정으로 이루어진 ZnO의 전기적 특성에 대한 연구는 초기 단계에 있으며, 다양한 성장법과 불순물 도핑한 ZnO 나노결정의 물성에 관한 연구가 많이 요구되고 있다. 특히, Ga을 도핑한 ZnO는 Ga₂O₃와 ZnO의 결정구조가 달라서 도펀트의 편석으로 인해 구조적 재형성이 일어나 구조적 변형이 일어날 가능성이 있으며 이에 대한 연구가 아직 부족한 실정이다.

본 연구에서 ZnO:Ga 나노결정의 Ga의 도핑량은 전 범위에서 제어하였으며 그에 따른 구조적인 변화와 광학적인 특성에 대해 조사하였고, 고에너지 광전자 분광 (HXPES) 측정을 통해 결정구조를 분석하였다.

2. 실험

ZnO:Ga 나노결정은 반응관 안에서 소스 혼합물을 가열하여 기상-고체화법으로 성장하였다. Zn와 Ga₂O₃, C 분말은 특정 비율로 혼합되어지고, 석영보트에 적재한 후, 반응기 내로 도입되어졌다. 나노결정은 20 nm 두께의 SiO₂가 입혀진 Si 기판 위에 성장되었다. 소스온도와 성장온도는 1100 °C 이며 5분 동안 성장하였다. 성장 후, 샘플은 반응관 밖으로 꺼내어 대기 중에서 빠른 속도로 냉각시켰다.

나노 구조의 다양한 형상과 크기는 전계 방출형 주사 전자 현미경 (FE-SEM)으로 하였고, Ga의 조성은 고에너지 광전자 분광 (HXPES) 측정을 통해 계산되었다. 고에너지 광전자 분광 (HXPES) 실험은 Spring-8의 언줄레이터 15번 빔라인에서 이루어졌다. Double Si (111) 결정으로 5.95 keV로 단색화된 X선이 샘플에 주사되고, 샘플로부터 튀어나온 광전자는 분석기 안으로 들어간다. 특정파장을 차단하는 단색화 장치는 에너지 대역폭을 감소하기 위하여 샘플에 주사되기 전에 위치하게 된다. 분석기 장비 안은 약 10⁻⁵ Pa로 진공도가 유지된다. 고에너지의 큰 탈출 깊이(여기에너지 5.95 keV 일 때, 5 nm 이상의 탈출 깊이를 가진다.)는 벌크 결정의 고정밀도의 전자상태를 따른다. 광전자는 Gammatdata Scientia사의 전자분석기 SES2002를 사용하여 분석하였고, 이것은 6 keV 이상의 광전자 운동에너지를 수용할 수 있다. X선 대역폭을 포함한 이 장비의 에너지 분해능은 실온에서 350 meV로 Au plate의 페르미 에너지에 의해 측정되었다. ZnO:Ga 나노결정의 photoluminescence spectra (PL)는

He-Cd 레이저 (325 nm)와 32 cm의 초점을 가진 분광기를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 촉매없이 기상-고체화법[9]으로 성장하였다. ZnO 나노결정은 Zn와 ZnO_x 증기가 산소와 결합하여 형성되어진다. 반면, ZnO:Ga 나노 결정의 성장을 위해서, Ga₂O₃의 낮은 증기압 때문에 graphite 분말이 Zn와 Ga₂O₃와 함께 사용되어진다. 오직 graphite는 Ga의 증기압을 증가 시켜주기 위해 사용되지만 graphite 첨가로 인한 원하지 않은 영향도 고려되어야 한다[10]. 그러므로 먼저, 소스 혼합물에 graphite 분말의 비율을 최적화시키는 실험을 수행했다.

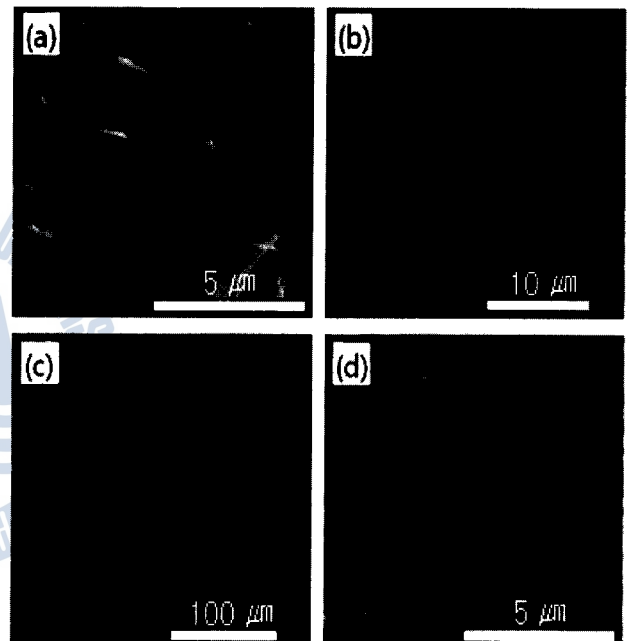


Fig. 1 FE-SEM images of various ZnO:Ga nanocrystals with various source-mixture which has different graphite-content.

Fig. 1은 FE-SEM으로 측정한 SiO₂ 산화막이 입혀진 Si 기판 위에 성장된 ZnO:Ga 나노 결정의 사진들이다. 기판의 위치는 10 mm 간격의 소스와 수직으로 위치시켰고, 소스가 기판 표면에 수직하게 승화되었다. Fig. 1(a)은 1100 °C에서 성장된 순수한 ZnO 테트라포드 나노결정 사진이다. 반면, Fig. 1(b)-(d)는 graphite의 사용량에 따라 서로 다른 형상으로 성장된 ZnO:Ga 나노결정들을 보여준다. 소스물질인 Ga₂O₃ (0.05 g)/Zn (0.05 g) 비율은 일정하게 하고 graphite 사용량은 (b) 0.005 g, (c) 0.01 g, (d) 0.05 g 으로 하여 성장시켰으며 (b) 멀티포드, (c) 와이어, (d) 로드 형상으로 ZnO:Ga 나노결정들이 관찰되었다. 순수한 ZnO 테트라포드 나노결정

(Fig. 1(a))에서는 일정한 테트라포드의 형상이 보였고 5~6 μm 의 다리를 가진 나노결정의 직경은 100~200 nm로서 종래의 연구 결과와 유사하였다[11]. Fig. 1(b)에서 5~6 μm 길이의 다리를 가지는 멀티포드의 형상이 관찰되었다. Fig. 1(a)와 유사하지만, 다리의 모양이 창측과 같이 뾰족하다. Fig. 1(c)는 45~60 μm 길이의 다리와 600 nm~1.5 μm 의 다양한 직경을 가지는 와이어의 더미 사진이다. Fig. 1(d)에서는 0.8~1.2 μm 길이와 150~250 nm의 직경을 가진 로드와 관찰되었는데, 이것은 Ga이 도핑된 ZnO의 종래 연구 결과와 유사하다[7]. 소스 혼합물에서의 graphite의 양에 비례하여 나노 결정의 구조적인 변화뿐만 아니라 현저한 밀도의 변화가 나타났다.

이러한 형상 변화는 복잡한 동역학 과정으로 좀처럼 정확히 설명되지 않는다. 하지만 성장모형을 기술하는 것은 여전히 중요하다. 우선, 승화된 분자들이 기판 위로 이동하게 되고, 짧은 이동과 탈착과 같은 과정을 거치다가 마침내 핵을 형성하게 된다. 이것은 에피택시 공정이 아니기 때문에 여러 결정면을 가지는 다결정 아일랜드가 생기고 빠른 성장률을 가지는 결정면들은 한층 더 성장을 위해 선택 받게 될 것이다. 동역학의 관점에서, Ga adaptoms가 Zn adaptoms보다 증기압이 낮기 때문에 기상에서 Ga 조성이 핵의 밀도를 결정하게 될 것이다. 그러므로, graphite의 양의 변화에 따라 Ga vapor flux의 변화가 위에 언급된 형상과 밀도의 변화에 주었을 것이라고 생각된다.

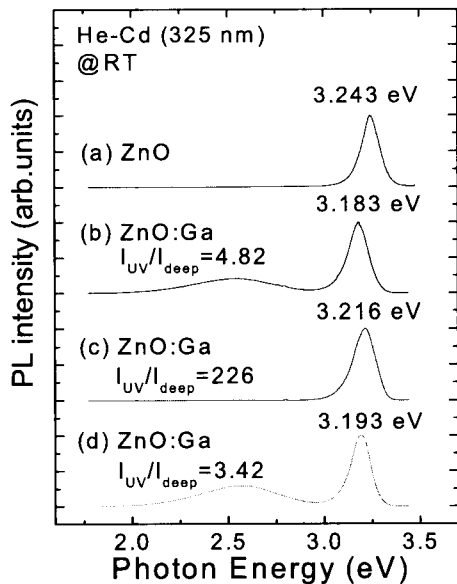


Fig. 2 Room temperature PL spectra of the ZnO:Ga nanocrystals with various graphite-contents mixed source.

비록 graphite는 소스물질의 증기압을 높여주는 역할을 하지만, 때때로 나노 결정의 결정성을 저하시키는데 영향을 주기도 한

다[10].

Graphite에 따른 ZnO:Ga의 결정성의 영향을 보기 위해 실온에서 PL을 이용하여 광학특성을 알아보았다(Fig. 2). 순수한 ZnO 나노결정의 경우 3.243 eV에서 강한 UV 발광을 보였다. 이는 free-to-bound exciton의 발광재결합으로 기인된다[12]. 반면, ZnO:Ga 나노결정(Fig. 2(b)-(d))에서는 약 3.19 eV에서 강한 UV 발광과 2.6 eV에서 deep level 발광이 나타났다. Fig. 2(c)에서 무시할만한 deep 발광이 보였다.

Deep level 발광의 원인은 산소공공에 기인하는 것으로 알려져 있다[11]. UV 발광의 red-shift는 Ga이 도너로 도핑되어 도너불순물의 발생에 의한 것으로 추측된다. ZnO는 큰 엑시톤 결합 에너지(60 meV)를 가지고 있으며 Ga 도너도 큰 도너 결합 에너지 (54.6 meV)[13]를 가지고 있기 때문에, 실온에서도 도너 바운드 엑시톤 emission이 ZnO 나노결정의 발광재결합 과정을 지배하게 된다.

ZnO:Ga 박막의 경우, 캐리어의 집적도가 증가하여 발광광도가 증가한다고 보고되었다[6]. 하지만 나노결정의 경우, PL 스펙트럼이 volume effect를 무시하지 못하기 때문에 상대적 발광세기인 I_{UV} / I_{deep} 이 나노결정의 결정질과 관련하여 더욱 중요하다[12]. Fig. 2에서와 같이 큰 상대적 발광세기는 적절한 graphite의 양 (0.05g)을 사용하여 성장된 샘플에서 관측되었다. 이것은 적절한 graphite 사용량이 실제로 나노결정의 결정질을 나쁘게 영향을 줄이기 위해 중요하다는 것을 말해준다. 그러므로 본 실험에서 graphite의 사용량을 소스혼합물의 10%로 고정하였다.

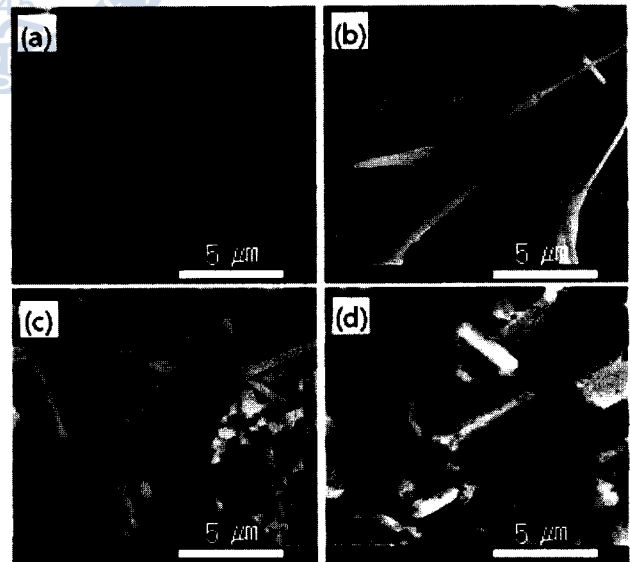


Fig. 3 FE-SEM images of (a) ZnO, (b) ZnO:Ga (Ga=7.7%), (c) ZnO:Ga (Ga=57.5%), and (d) Ga₂O₃ nanocrystals.

본 실험의 목적은 ZnO 나노결정의 Ga의 도핑량을 전 범위에서 제어하고 그에 따른 형상과 구조적 변화를 보기

위한 것이므로 Ga₂O₃/Zn의 비를 0에서 100%로 변화시키며 ZnO:Ga 나노결정을 성장시켰다. FE-SEM 측정을 통해 테트라포드와 로드와 같은 나노결정이 관찰되었다(Fig. 3). Ga₂O₃/Zn의 비가 낮은 샘플에서는 주로 테트라포드 같은 구조가 관측되었고(Fig. 3(a)-(b)), 반면 Ga₂O₃/Zn의 비가 큰 샘플에서는 로드 같은 구조가 형성되었다(Fig. 3(c)-(d)). 나노결정에서 Ga의 성분은 HXPES 측정을 통해 (a) 0%, (b) 7.7%, (c) 57.5%, (d) 100%로 계산되어졌다.

나노결정은 표면에너지가 크기 때문에 불순물을 주입하기 어려운 것으로 알려져 있다. 그러므로 향상된 물리적 특성을 얻기 위해 나노결정에 주입된 불순물의 미세적인 구조를 대해 이해하는 것이 중요하다. 따라서 ZnO:Ga 나노결정의 Ga 조성과 미세적 구조를 알아보기 위해 HXPES 측정을 수행하였다.

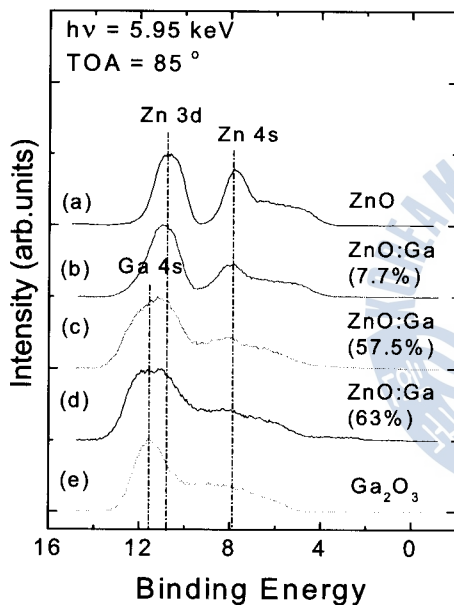


Fig. 4 Valence spectra of HXPES for various ZnO:Ga nanocrystals with different Ga-composition.

Fig. 4는 ZnO:Ga 나노결정의 가전자대 스펙트라이이다. O-1s의 peak을 기준으로 스펙트럼을 규격화 하였다. Ga의 도핑양이 증가함에 따라 상대적으로 Zn 4s (7.85 eV)[14] 와 Zn 3d (10.8 eV)[15]에서의 강도는 감소하였으며, Ga 4s (11.7 eV)[16]에서의 강도는 증가하였다. Fig. 4(a),(b)에서 적은 양의 Ga이 도핑된 샘플에서는 순수한 ZnO에 근접한 스펙트럼을 보였으나, 많은 양의 Ga이 도핑된 샘플(Fig. 4(c)-(e))에서는 Ga₂O₃ 같은 스펙트럼을 나타냈다. 하지만, Zn peak에서 Ga peak위치로 점차적으로 변화하는 것은 보이지 않았는데, 이는 ZnGa₂O₄ 같은 alloy 상으로 존재할 가능성은 적다는 것을 말해준다. 또한 Ga의 도핑양이 50% 이상이면 상의 분리가 일어난다는 것을 알 수 있었다.

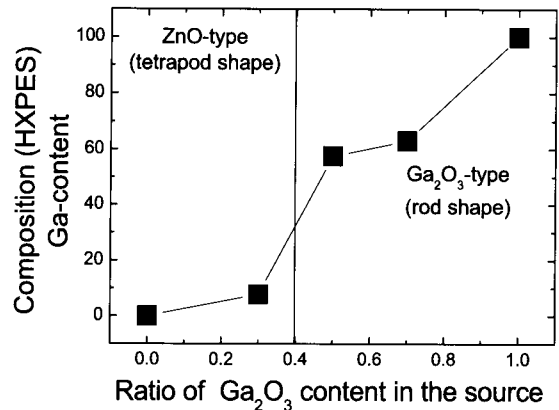


Fig. 5 Relationship between the Ga₂O₃ content in the source mixture and Ga-content in the ZnO:Ga nanocrystals.

Fig. 5는 HXPES 측정에 의해 소스 혼합물 속의 Ga₂O₃의 비율에 따라 성장된 나노결정의 도핑된 Ga의 조성비를 계산하여 나타낸 것이다. 형상과 구조적인 관점에서 보면 7.7%의 Ga이 도핑된 ZnO:Ga 나노결정은 ZnO-type(테트라포드 형상)으로, 57.5%이상의 Ga이 도핑된 ZnO:Ga 나노결정은 Ga₂O₃-type(로드 형상)으로 분류된다. Fig. 5는 결정구조를 유지하는 불순물 도핑량의 상한에 대해 언급하고 있다. 본 연구에서는 높은 Ga 조성 (7.7%)까지 ZnO 결정구조가 유지됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

Ga 도핑에 따른 ZnO 나노결정의 형상과 구조적인 변화를 조사하기 위해 기상-고체화 방법으로 ZnO:Ga 나노결정을 성장시켰다. Ga의 증기압을 증가시키기 위해 graphite를 사용하였고 graphite는 결정성 저하에 영향을 미치므로 그러한 영향을 최소화하기 위하여 PL 측정으로 graphite의 사용량을 최적화하였다. Ga의 도핑량이 증가함에 따라 구조적인 변화가 나타났고 ZnO:Ga 나노결정의 형상은 테트라포드에서 로드 형태로 변화하였다. HXPES 측정으로부터 높은 Ga 조성을 가진 샘플에서는 상의 분리가 관찰되었지만 7.7%의 Ga 조성의 샘플은 심각한 구조적인 변형 없이 순수한 ZnO 나노결정과 비슷한 결정구조를 얻을 수 있음이 확인되었다. 따라서, Ga는 ZnO 나노결정의 좋은 n형 도펀트로 실현될 수 있음을 제시해준다.

참 고 문 헌

원고접수일 : 2007년 12월 21일

원고채택일 : 2008년 1월 18일

- [1] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* Vol. 98, 041301 2005
- [2] Karin Keis, Lionel Vayssieres, Sten Eric Lindquist, and Anders Hagfeldt, *Nanostruct. Mater.* Vol. 12, pp. 487 1999.
- [3] H. P. He, H. P. Tang, Z. Z. Ye, L. P. Zhu, B. H. Zhao, L. Wang, and X. H. Li, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 90, 023104(1-3) 2007
- [4] D.C. Reynolds, D.C. Look and B. Jogai, *Solid State Commun.* Vol. 99, pp. 873-875 1996
- [5] Kazunori MINEGISHI, Yasushi KOIWAI, Yukinobu KIKUCHI, Koji YANO, Masanobu KASUGA and Azuma SHIMIZU, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, pp. L1453-L1455, Part 2, 1997
- [6] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wensch, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 77, pp. 3761-3763, 2000
- [7] C. X. Xu, X. W. Sun, and B. J. Chen, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 84, pp. 1540-1542, 2004.
- [8] J. Zhong, S. Muthukumar, Y. Chen, and Y. Lu, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 83, pp. 3401-3403, 2003.
- [9] Y. Dai, Y. Zhang, Q.K. Li, C.W. Nan, *Chem. Phys. Lett.* Vol. 358, pp. 83-86, 2002.
- [10] Po Fan Lin, Chin Yuan Ko, Wen Tai Lin, C.T. Lee, *Mater. Lett.* Vol. 61, pp. 1767-1770, 2007.
- [11] M.N. Jung, S.Y. Ha, S.H. Park, M. Yang, H.S. Kim, W.H. Lee, T. Yao, J.H. Chang, *Physica E* Vol. 31, pp. 187-190, 2006.
- [12] B. D. Yao, Y. F. Chan, and N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 81, pp. 757-759, 2002.
- [13] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, and A. V. Rodina, *Phys. Stat. Sol. (b)* Vol. 241, pp. 231-260, 2004.
- [14] R.T.Girard, O.Tjernberg, G.Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylén, I. Lindau, *Surf. Sci.* Vol. 373, pp. 409-417, 1997.
- [15] Albert C. Thompson and Douglas Vaughan, in "X RAY DATA BOOKLET" (Lawrence Berkeley National Laboratory University of California, Berkeley, California 94720, January 2001, pp. 1-3.
- [16] J. J. YEH and I. LINDAU, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* Vol. 32, pp. 1-155, 1985.

