

Morphology Control of Ag-doped ZnO Nanowires by Hot-walled pulse Laser Deposition

김경원^{1,2}, 송용원¹, 김상식², 이상렬^{1*}

¹한국과학기술연구원, ²고려대학교

Abstract : We design and demonstrate the controlled morphologies of Ag-doped ZnO nanowires (NWs) adopting self-contrived hot-walled pulsed laser deposition (HW-PLD). p-type Ag-doping is ensured by low temperature photoluminescence (PL) spectrum to find the AoX peak at 3.349 eV. Morphology of grown NWs are controlled by changing the kinetic energy and flux of the ablated particles with adjusting the target - substrate (T-S) distance. The analysis on the resultant NWs is presented.

Key Words : Ag-doped ZnO, Nanowire, Morphology control, HW-PLD

인 하였다

1. 서 론

탄소나노튜브의 발견이후 1차원구조를 갖는 나노물질에 대한 합성 및 응용에 관한 연구가 반도체 연구 분야에서 새로운 주류로 폭넓게 연구 되고 있다 [1]. 이는 크기효과에 따른 양자구속효과 (quantum confinement effect) 에 기인하며 전자들의 에너지 준위가 존재할 수 있는 공간적 구속으로 소자 효율의 극대화를 가져올 수 있다. 1차원구조의 잠재적 응용 가능성으로 많은 연구가 현재 진행되고 있으며 지금까지 Si, Ge, GaN, MgO, SnO₂, ZnO 같은 물질이 개발되었다 [2-3]. 그 합성 방법으로는 laser ablation, thermal evaporation, molecular beam epitaxy (MBE), chemical vapor deposition (CVD), pulsed laser deposition (PLD) 등의 방법을 이용하여 많은 연구가 진행되고 있다 [4-5]. 이런 나노 구조의 morphology control은 나노-FETs, 나노 LEDs 그리고 나노 레이저와 같은 구조의 진보된 응용에 더 요구되고 있다. 하지만 나노구조의 morphology control과 도핑에 관한 연구는 현재 극히 제한적으로 조사되고 진행중에 있다. 또한 n-type의 ZnO는 Ga, Al 등과 같은 불순물을 첨가하여 쉽게 제어 할 수 있을뿐더러 ZnO 자체는 n-type의 특성을 가지고 있다. 하지만 LED와 같은 광 재료에 널리 응용될 p-type의 ZnO는 현재 보고된 바가 적으며 제어 또한 어려운게 현실이다. 이런 문제점을 보완하기 위해서 다음과 같은 실험을 하였다.

이번 실험에서, 우리는 morphology control을 위해서 자체 제작된 HW-PLD를 이용하였고, p-type의 ZnO NWs를 제조하기 위하여 도펀트로 Ag를 사용하였다. HW-PLD의 장점은, 첫째로 나노선 성장에 필요한 열에너지의 공급이 어려운 PLD의 단점을 보완하여 PLD 전체에 열을 공급하는 방법으로 나노선 성장 및 morphology control에 최적화된 방법이다. 둘째로 타겟의 회전을 통해서 나노선의 균일한 성장과 타겟의 효율을 높였다. morphology control 컨트롤에 성공한 나노선은 scanning electron microscopy (SEM) 과 photoluminescence (PL) 등을 통해 고품질의 나노선임을 확

2. 실험

1 wt% Ag-doped (1SZO) NWs는 HW-PLD 장치를 이용하여 사파이어(0001) 기판위에 성장 되었다. 나노선 성장 전, 기판 (1cm x 1cm) 세척으로 아세톤, 메탄올 그리고 DI-water로 30분간 초음파 세척하였다. 여러 종류의 나노선 성장은 2nm의 Au 박막과 함께 성장 되어졌고, Au는 나노선 성장에 도움을 주는 촉매 역할을 하였다. 또한 여러 종류의 나노선 성장에 필요한 타겟은 고순도의 Ag₂O (Kojundo, 99.999%) 분말과 Pure ZnO (Kojundo, 99.999%) 의 분말을 각각 1, 3, 5 wt% 비율로 혼합하여 볼밀, 성형 그리고 소결을 통해서 만들어졌다. HW-PLD에 사용되는 KrF 엑시머 레이저는 10Hz의 repetition rate, 248nm의 파장 그리고 1.2 J/cm² 의 에너지 밀도로 30분간 증착하였다. 90 sccm의 Ar 가스를 이용하여 PLD 챔버 내부의 압력을 1.2 torr로 유지하고 또한, 엑시머 레이저에 맞아 튀어 나오는 타겟의 plume 제어에도 이용하였다. Morphology control에 가장 중요한 변수로, 타겟과 기판의 거리를 다양하게 변화하여 나노선을 성장하였고, 나노선 성장에 사용된 다양한 타겟과 기판과의 거리 및 나노선 성장에 필요한 나노선 성장에 HW-PLD의 계략도를 그림 1에 나타내었다. morphology control 및 도핑 제어의 확인 여부를 위해서 SEM과 PL을 이용하였다.



그림 1. 다양한 타겟과 기판의 거리를 조절 가능한 HW-PLD 시스템의 계략도

3. 결과 및 검토

SZO NWs의 성장은 HW-PLD와 다양한 SZO 타겟을 이용하여 만들었다. 그림 2의 (a) ~ (f)는 1SZO NWs의 SEM 사진을 보여주고, 성장 조건은 800도, 10Hz, 30분 간 증착하였다. Morphology control을 위해 1SZO 타겟과 사파이어 기판의 거리 변화를 2 ~ 7 cm 하였다.

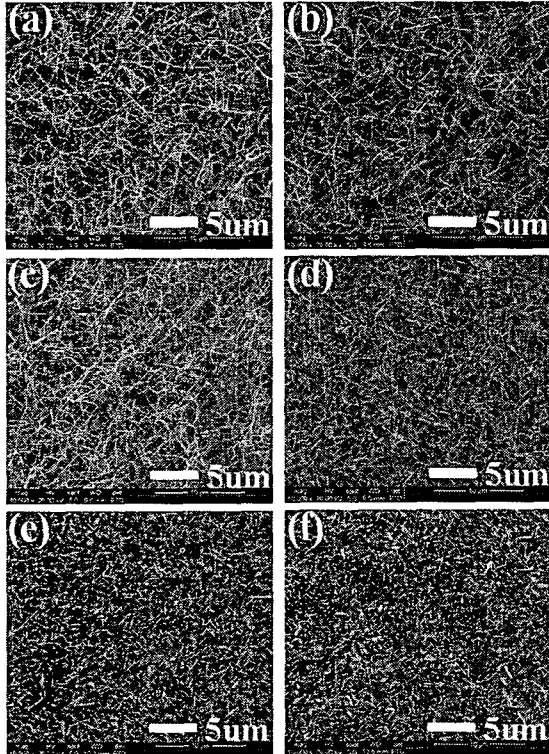
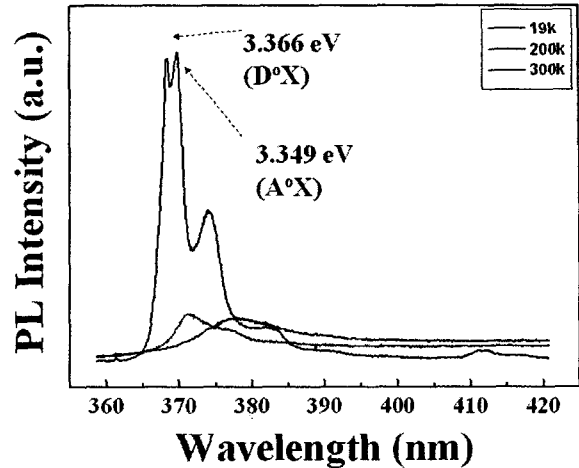


그림 2. HW-PLD를 이용하여 성장된 나노선. 타겟과 기판과의 거리가 (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5, (e) 6 and (f) 7 cm

그림 2에서 보는 것과 같이 타겟과 기판과의 거리가 3 cm 까지는 나노선의 밀도가 증가하는 경향을 보이고, 4 cm 이후부터 7 cm 까지는 나노선의 밀도가 현저히 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 이는 기판에 plume 공급이 타겟과 기판의 거리가 3 cm 일 때 가장 크고 그 이후에는 타겟의 particles 공급이 원활하지 않음을 알 수 있다. 기판과 타겟의 거리가 3 cm 일 때 1SZO의 평균 지름은 약 50 nm이고 평균 길이는 약 8 μm 이다.

그림 3은 T-S distance가 3cm일때 성장된 1SZO NWs의 저온 및 room temperature (RT) 의 PL 데이터이다. RT의 PL spectrum 은 380 nm 근방의 exciton 픽과 390 ~ 410 nm 의 defect 픽의 강도가 상대적으로 낮음을 보여주고 있다. 하지만 저온 (19k)의 PL 픽은 3.366 eV 의 DoX 와 3.349 eV 의 AoX 픽이 강하게 나타나고 있고, 특히 3.349의 AoX 픽은 pure ZnO NWs 에 Ag 가 p-type의 도펀트로 도핑 되었음을 보여준다. 저온의 PL 픽이 상온의 PL 픽보다 낮은 wavelength 쪽으로 즉, 블루 방향으로 움직이는 현상 또한 확인 할 수 있는데 이는 나노선에 Ag가



p-type 도펀트로 영향을 주는 것을 의미한다.

그림 3. 성장된 1SZO 나노선의 PL 스펙트럼

4. 결론

본 연구에서 소개한 HW-PLD 방법으로 ZnO 에 Ag 를 도핑 시켜 나노선 합성에 성공 하였고, 기판과 타겟의 위치에 따라 성장된 나노선의 morphology control을 하였다. 또한 HW-PLD 의 가장 좋은 성장 조건은 800도, 10Hz, 1.2 torr 및 3 cm 의 타겟과 기판의 거리임을 확립하였다. 저온의 PL spectrum을 통해서 3.349 eV 의 AoX peak이 관찰됨에 따라 p-type의 ZnO 나노선 합성에 성공함을 확인 할 수 있었고, 앞으로 반도체 및 광 소재 산업에 널리 이용될 것으로 기대된다

감사의 글

이 논문은 2008년도 나노소재기술개발사업단의 21c 프론티어 연구개발사업과 한국과학기술연구원의 핵심역량심화 과제로 지원을 받아 이루어진 논문입니다.

참고 문헌

- [1] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett., Vol 68, p. 1579, 1992
- [2] A. M. Morales and C. M. Lieber, Science, Vol. 279, p. 208, 1998
- [3] J. Y. Li, X. L. Chen, Z. Y. Qiao, Y. G. Cao, and Y. C. Lan, J. Cryst. Growth, Vol. 213, p. 408, 2000
- [4] C. Li, G. Fang, F. Su, G. Li, S. Wu, X. Zhao, Nanotech., Vol. 17, p. 3740, 2006
- [5] H. Y. Yang, S. P. Lau, S. F. Yu, A. P. Abiyasa, M. Tanemura, Appl. Phys. Lett., Vol. 89, p. 011103, 2006