Phosphorus-Doped ZnO 나노로드의 열처리 효과

황성환 · 문경주 · 이태일 · 명재민[†]

연세대학교 신소재공학과 정보전자재료연구실

Annealing Effect of Phosphorus-Doped ZnO Nanorods Synthesized by Hydrothermal Method

Sung-Hwan Hwang, Kyeong-Ju Moon, Tae Il Lee and Jae Min Myoung[†]

Information and Electronic Materials Research Laboratory, Department of Materials Science and Engineering,
Yonsei University, 134 Shinchon-Dong, Seoul 120-749, Korea

(2013년 2월 22일 접수: 2013년 4월 1일 최종수정: 2013년 4월 11일 채택)

Abstract An effect of thermal annealing on activating phosphorus (P) atoms in ZnO nanorods (NR) grown using a hydrothermal process was investigated. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ used as a dopant source reacted with Zn^{2+} ions and $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ sediment was produced in the solution. The fact that most of the input P elements are concentrated in the $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ sediment was confirmed using an energy dispersive spectrometer (EDS). After the hydrothermal process, ZnO NRs were synthesized and their PL peaks were exhibited at 405 and 500 nm because P atoms diffused to the ZnO crystal from the $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ particles. The solubility of the $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ initially formed sediment varied with the concentration of NH_4OH . Before annealing, both the structural and the optical properties of the P-doped ZnO NR were changed by the variation of P doping concentration, which affected the ZnO lattice parameters. At low doping concentration of phosphorus in ZnO crystal, it was determined that a phosphorus atom substituted for a Zn site and interacted with two V_{Zn} , resulting in a $\text{P}_{\text{Zn}}\text{-}2\text{V}_{\text{Zn}}$ complex, which is responsible for p-type conduction. After annealing, a shift of the PL peak was found to have occurred due to the unstable P doping state at high concentration of P, whereas at low concentration there was little shift of PL peak due to the stable P doping state.

Key words P-doped ZnO, annealing effect, hydrothermal method.

1. 서 론

ZnO는 넓은 밴드갭 에너지(3.3 eV)와 높은 엑시톤 결합에너지(60 meV)를 가지며 저온 수열합성법으로 저비용 대면적 합성이 가능하여 ultra violet light 센서 및 light emitting diode(LED)를 위한 소재로서 연구가 계속 진행되고 있다.¹⁻²⁾ 최근 수열 합성 기반 ZnO 나노로드를 적용하여 소자의 유연성을 확보하는 동시에 LED의 효율을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다.³⁻⁵⁾ ZnO 나노로드 기반의 LED는 ZnO와 격자상수가 비슷한 p-type 반도체물질을 이용한 이중 접합이 고려되고 있지만, 격자상수 차이로 인해서 접합부분 계면 저항이 높아 효율이

떨어지는 단점을 가지고 있다.⁶⁾ 이와는 다르게 도핑에 의한 p-type ZnO와의 동종접합을 사용할 경우 계면저항을 최소화 할 수 있는 장점이 있다. ZnO 동종접합을 구현하기 위해서는 p-type ZnO 확보가 필수적이나 ZnO 격자 내 dopant의 낮은 용해도와 deep impurity level, native defects에 의한 상쇄 효과로 p-type 특성 확보에 어려움을 겪고 있다.⁷⁾ 특히 ZnO의 native defects(O vacancy, Zn interstitial, Zn anti-site)는 자연적으로 ZnO가 n-type 특성 가지게 만들 뿐만 아니라 hole을 상쇄시켜 p-type 특성 확보를 어렵게 만든다.⁸⁾

P-type ZnO를 확보하기 위해서 5족 원소 도핑이 일반적으로 사용되고 있다.⁹⁻¹⁰⁾ 5족 원소 중 nitrogen(N)의

[†]Corresponding author

E-Mail : jmmyoung@yonsei.ac.kr (J. M. Myoung, Yonsei Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

경우 ZnO 내에서 shallow level을 이룰 수 있지만, ZnO 결정 내에서는 N₂ 분자에 의해 도핑효과가 상쇄되고 외부로 확산하여 도핑특성이 지속적이지 못한 단점을 지니고 있다. 반면 phosphorus(P)를 사용할 경우 그 원소 크기가 oxygen(O) 보다 크기 때문에 쉽게 확산이 일어나지 않아 좀 더 안정적인 p-type 도핑 특성을 확보할 수 있다. 그러나 저온 수열 합성법으로 P 원소를 도핑할 경우, P 원소가 ZnO 결정내에 침입형 원소로 존재할 확률이 높아, 도핑을 활성화하기 위한 열처리가 필수적이다.¹²⁾ 그러므로 P-type ZnO를 확보하기 위한 열처리 전후의 P 원소의 도핑 활성화에 따른 ZnO 결정성의 변화를 관찰하는 것을 매우 중요한 의미를 가진다.

본 연구에서는 저온 수열합성법을 사용하여 P-doped ZnO 나노로드를 성장시켰고, 안정적인 P 도핑 활성화를 위한 열처리 효과를 알아보았다. 더 나아가 solution 내 NH₄OH 농도조절을 통하여 P-doped ZnO 나노로드의 광학적, 구조적 특성 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

P-doped ZnO 나노로드를 성장시키기 전에 동종접합을 이루기 위해서 n-type ZnO 나노로드를 aluminum-doped ZnO(AZO) 박막 위에 성장시켰다. AZO 박막은 radio frequency(RF) magnetron sputtering를 사용하여 glass 기판 위에 증착하였다. n-type ZnO 나노로드의 수열합성을 위해 zinc acetate [Zn(AC)₂ · 2H₂O, 0.03 M], hexamethylenetetramine [HMTA, 0.03 M], ammonium hydroxide 28% NH₃ 수용액 [NH₄OH, 4 vol%]을 사용하였다. 각각의 시료는 3차 증류수에 완벽히 녹인 후 반응 용기에 섞어 주었다. 기판은 반응면이 아래로 향하도록 반응 용액에 넣고, 95 °C 오븐에서 3시간 동안 수열 합성을 진행하였다. P-doped ZnO 나노로드는 n-type ZnO 나노로드 위에 직접 성장하였다. P-doped ZnO 나노로드를 형성하기 위해서 zinc acetate [Zn(AC)₂ · 2H₂O, 0.03 M],

hexamethylenetetramine [HMTA, 0.03 M], ammonium phosphate [NH₄H₂PO₄, 0.001M]를 사용하였고, NH₄OH 농도를 0~3 vol%로 조절하면서 95 °C 오븐에서 3시간 동안 성장시켰다. P 도핑 활성화 에너지를 공급하기 위해서 rapid thermal annealing system을 사용하여 산소 분위기에서 500 °C, 1시간 동안 열처리를 하였다. Field-emission scanning electron microscopy(FESEM, JEOL-7001F)를 사용하여 energy dispersive spectrometer(EDS) 분석과 샘플의 표면 구조를 분석하였고, photoluminescence(PL) 특성은 He-Cd laser($\lambda = 325$ nm)를 사용하여 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 수직 성장시킨 n-type ZnO 나노로드를 나타낸다. n-type ZnO 나노로드의 직경은 약 100 nm, 길이는 1.5 μ m 정도이고 육각형 단면을 가지고 있다. P-doped ZnO 나노로드를 성장시켜 p-n 동종접합을 이루기 위해서 앞서 보고된 방법으로 P 소스인 NH₄H₂PO₄를 사용하여 수열합성 공정을 진행하였다. Fig. 1(b)는 새롭게 성장한 ZnO 나노로드가 n-type ZnO 나노로드와 수직 접합을 이루며 성장한 것을 나타낸다. 그러나 기판 전체에 걸쳐 성장한 영역이 불규칙한 것을 Fig. 1(c)에서 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 NH₄H₂PO₄를 사용한 수열합성 과정에서 생성된 침전물의 영향에 의한 것으로 판단되며 그 관련 반응식은 다음과 같다.¹¹⁾

P-doped ZnO 나노로드를 성장시키기 위해서는 P 원소가 ZnO 나노로드로 확산할 수 있도록 조절하는 것이 필수적이며 용액 내부에서 P 원소 확산은 대부분 Zn₃(PO₄)₂에 의해서 이루어진다.

따라서 P 원소 확산을 제어하기 위해 먼저 수열합성법

Fig. 1. (a) FESEM images of undoped ZnO NWs grown on an aluminum doped ZnO coated glass substrate, (b) P-doped ZnO grown on undoped ZnO NWs without NH₄OH, and (c) top view image of (b).

Fig. 2. (a, b) FESEM images of sediments $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$: (a) before hydrothermal process, (b) after hydrothermal, (c) EDS data of sediments, and (d) PL spectra of sediments.

공정에 따른 침전물 특성을 분석하였고, 침전물의 SEM, EDS, PL 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. SEM 분석을 위해서 침전물을 에탄올에 분산시킨 후 drop casting 방법으로 glass 기판 위에 뿌려 충분히 건조시킨 다음 침전물의 미세구조를 분석하였다. 겔(gel) 상태로 존재하는 침전물의 SEM 사진은 Fig. 2(a)에 나타내었고 수열 합성 이후, 이 침전물은 용액상에서 생성된 micro 크기의 ZnO 입자와 뭉쳐져 있음을 Fig. 2(b)를 통해 확인 할 수 있었다. Fig. 2(c)는 침전물 내부의 원소비율을 EDS로 측정한 결과로 Zn 67.47 at%, O 20.38 at%, P 11.03 at%로 P 원소가 침전물에 집중되어 있음을 확인 할 수 있었다. 또한 Fig. 2(d)에서 확인할 수 있듯이, 상온에서 생성된 침전물의 경우 ZnO 결정의 일반적인 PL peak이 나타나지 않았고, 수열 합성 이후에는 405 nm와 약 550 nm에서 전형적인 ZnO 결정의 PL peak이 관찰되었다. 약 550 nm 영역의 PL peak은 ZnO의 deep level emission과 연관이 있고, 405 nm peak은 ZnO의 near band edge(NBE) emission으로 판단되며, 이상적인 ZnO의 NBE peak (380 nm)와 비교해 보았을 때 심한 red shift가 일어난 것을

알 수 있었다. 이 결과는 수열합성 용액에서 생성된 ZnO 결정에 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 침전물이 응집하고 ZnO 결정 내부로 P 원소 확산이 일어나 acceptor level을 형성하는 효과 때문인 것으로 판단된다.

결과적으로 ZnO 내로의 P 도핑을 위해 침전물이 중요한 도핑 소스로서 역할을 하지만, Fig. 1(c)에서 볼 수 있듯이 침전물이 Zn 이온의 접근을 막아 기판 전체에 ZnO 나노로드 성장영역을 불균일하게 함을 알 수 있었다. 더 나아가 용액에서 생성된 ZnO 입자의 경우, 수용액 내부를 부유하는 침전 입자와 결합하여 P 도핑이 일어나지만 기판에서 성장하는 ZnO 경우 침전물 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 에서 P 원소 확산 확률이 낮아 도핑이 제대로 이루어지지 않는 문제점이 있음을 확인하였다.

이러한 문제점을 해결하고 도핑 효과를 향상시키기 위해서 본 연구에서는 NH_4OH 농도를 조절하여 P-doped ZnO 나노로드를 성장시켰다. Fig. 3(a-c)는 NH_4OH 농도에 따른 P-doped ZnO의 나노구조 변화를 보여준다. NH_4OH 농도가 3 vol% 조건에서 성장한 P-doped ZnO는 서로 뭉쳐져 박막의 형태로 성장하였고, NH_4OH 농도가

Fig. 3. FESEM images of P-doped ZnO grown on undoped ZnO NWs depending on NH_4OH concentration vol%: (a) 3 vol%, (b) 2 vol%, and (c) 1 vol%.

Fig. 4. (a) Room-temperature PL spectra of P-doped ZnO depending on NH_4OH concentration, (b) de-convoluted PL spectrum of P-doped ZnO NR grown by NH_4OH 3 vol% condition.

2 vol% 조건에서는 접합계면에서 박막으로 성장한 뒤 원뿔형 나노구조를 가진 nanoneedle의 형태로 성장하였다. NH_4OH 농도가 1 vol% 일 때는 약 70 nm의 직경과 약 400 nm길이의 길이를 가진 P-doped ZnO 나노로드가 촘촘하게 형성된 것을 볼 수 있다. 이러한 구조의 변화는 P 도핑과 용액 내의 pH 변화의 효과로 판단된다.

수용액의 pH가 높아지면 침전물 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 의 용해도가 높아져 용액 내의 P 원소의 농도가 상승하게 된다.¹¹⁾ 그 결과 ZnO로 P 원소가 확산할 확률이 증가하게 되어 P 도핑이 원활하게 이루어진다. 반대로 pH가 낮을 때는 침전물의 용해도가 낮아지게 되고, 그 결과 용액 중 P 원소의 농도가 낮아 도핑이 원활하게 이루어 지지 않는다. 반면 NH_4OH 가 3 vol% 일 때는 높은 P 이온 농도로 인해서 polar 방향 성장이 억제되고 nonpolar 방향 성장이 촉진되면서 나노로드 형태가 아닌 박막의 형태로 성장하게 된다.

열처리 전후로 NH_4OH 농도에 따른 P-doped ZnO 나노로드의 광학적 특성을 알아보기 위하여 상온 PL 분석 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. NH_4OH 1, 2, 3 vol% 농도에서 성장한 P 도핑된 ZnO NBE peak는 열처리 전 각각 386, 380, 372 nm에 위치에 있고, 열처리 후 385,

385, 382 nm에 위치에 있다. 도핑하지 않은 ZnO NBE peak (380 nm)과 비교해 보았을 때 열처리 전 P-doped ZnO 나노로드는 NH_4OH 3 vol% 조건에서 NBE peak이 blue shift 되었고 NH_4OH 1 vol% 조건에서 red shift가 일어났다. 열처리 이후 NH_4OH 3 vol% 조건에서 NBE peak의 폭이 넓어지며 red shift가 되었고 deep level emission 영역의 peak이 상승하였다. NH_4OH 2 vol% 조건에서는 열처리 이후 NBE peak의 red shift만 관찰 되었고, NH_4OH 1 vol%에서는 peak의 shift가 거의 발생하지 않았다.

이러한 NBE peak의 shift는 ZnO 결정 내부의 P 도핑 농도와 연관이 있다. ZnO 결정 내부의 P 원소 농도가 낮을 때(NH_4OH 1 vol%) P 원소가 Zn site를 치환하여 $\text{P}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ complex defects를 형성하게 된다. $\text{P}_{\text{Zn}}-2\text{V}_{\text{Zn}}$ complex는 p-type 특성을 나타내는 defect로서 V_{Zn} (3.06 eV)를 형성한 효과로 NBE emission은 red shift가 일어나게 된다.¹³⁾ P 농도가 높을 때는 P 원소가 O site를 치환하고 ZnO 결정내부로 침입한 interstitial P와 상호작용하여 n-type 특성을 나타내는 $(\text{P}_2)_\text{O}$ defect를 형성하게 된다. P-Zn (2.23 Å) 결합 길이가 Zn-O (2.00 Å) 결합길이 보다 크기 때문에 P 원소에 의해 lattice distortion이

발생하고 그 결과 NBE peak이 blue shift 하게 된다.

또한 P 도핑 농도의 차이는 열처리 이후 ZnO 나노로드의 물성에도 영향을 미치게 된다. NH_4OH 1 vol% 조건에서는 P 원소가 이미 활성화가 되어 $\text{P}_{\text{Zn}}\text{-}2\text{V}_{\text{Zn}}$ complex를 이루고 있기 때문에 열처리 이후에도 NBE peak shift가 크게 일어나지 않는다. 그러나 NH_4OH 2 vol% 조건에서는 높은 P 농도에 의해서 활성화되지 못한 interstitial P 원소들이 열처리 이후 활성화가 일어나 $\text{P}_{\text{Zn}}\text{-}2\text{V}_{\text{Zn}}$ complex를 형성하게 되고, 그 결과 NBE peak이 red shift 하게 된다. 한편 NH_4OH 3 vol% 조건에서는 ZnO 결정 내부의 P 농도의 과도한 증가로 인하여 ZnO 결정의 내부에 많은 결함이 발생하게 된다. 이와 관련된 PL peak들은 Fig. 4(b)에 나타내었다. P 도핑이 활성화되면서 405 nm V_{Zn} peak이 관찰되지만, 과도한 P 원소의 주입으로 인한 ZnO 결정의 내부 결함으로부터 가시광 영역에서 넓은 폭을 가진 427 nm, 500 nm peak이 관찰되었다. 427 nm peak은 $\text{Zn}_i(2.9 \text{ eV})$ 와 관련이 있고, 500 nm peak은 $\text{O}_i(2.28 \text{ eV})$, $\text{O}_{\text{Zn}}(2.38 \text{ eV})$ defect와 관련이 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 안정적인 p-type ZnO 합성을 위해서 ZnAC, HMTA, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 사용하여 P-doped ZnO 나노로드를 수열합성법으로 성장시킨 후 열처리 효과를 관찰하였다. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 사용할 경우 용액 내 Zn 이온과 침전 반응을 하여 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 침전물을 생성하는 것을 관찰하였다. 상온에서 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 침전물이 생성되었을 때는 PL peak이 관찰되지 않았으나 수열 합성 이후 침전물 내부에 성장한 ZnO 나노로드의 경우 침전물 내부의 P 원소가 ZnO로 확산하여 p-type level의 PL peak (405 nm)이 나타나는 것을 확인하였다. 수열합성 용액에서 P 원소의 확산을 제어하기 위하여 NH_4OH 농도를 조절하였다. 열처리 전 PL 분석에서 P 도핑농도가 낮을 때는 PL NBE peak은 red shift 되었고, P 도핑 농도가 증가할 경우 blue shift가 되었다. 열처리 후 고농도 NH_4OH 조건에서 PL peak은 NBE emission이 red shift 되고, peak의 폭이 넓어지며, defect peak이 상승하였다. 저농

도 NH_4OH 조건에서는 peak의 증가는 보이나 shift 효과는 보이지 않았다. 이는 고농도 NH_4OH 조건에서는 ZnO 내부의 높은 P 원소 농도로 인하여 불안정하게 도핑이 되고, 저농도 NH_4OH 조건에서 ZnO가 안정하게 P 원소로 도핑된 효과인 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 세 계수준의 연구중심대학육성사업(WCU)으로부터 지원받아 수행되었습니다(R32-20031).

References

1. O. Lupan, L. Chow, G. Chai, L. Chernyak, O. Lopatiuk-Tirpak and H. Heinrich, Phys. Status Solidi A-Appl. Mat. **205**(11), 2673-2678 (2008).
2. F. Wen, W. Li, J. H. Moon and J. H. Kim, Solid State Commun. **135**(1), 34-37 (2005).
3. M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, Nat. Mater. **4**(2005) 455-459.
4. A. Nadarajah, C. Robert, J. Meiss, R. Könenkamp, Nano Lett. **8**(2008) 534-537.
5. E. W. Wong, P. E. Sheehan and C. M. Lieber, Science **277**(5334), 1971-1975 (1997).
6. S. Chu, J. Lim, L. Mandalapu, Z. Yang, L. Li and J. Liu, Appl. Phys. Lett. **92**, 152103 (2008).
7. C. H. Park, S. B. Zhang and S. -H. Wei, Phys. Rev. **66**(7), 073202 (2002).
8. P. Li, S. -H. Deng and J. Huang, Appl. Phys. Lett. **99**(11), 111902 (2011).
9. A. Ashrafi, I. Suemune, H. Kumano and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **41**(11B), L1281-L1284 (2002).
10. A. Allenic, W. Guo, Y. Chen, M. B. Katz, G. Zhao, Y. Che, Z. Hu, B. Liu, S. B. Zhang and X. Pan, Adv. Mater. **19**(20), 3333-3337 (2007).
11. X. Chen, J. V. Wright, J. L. Conca and L. M. Peurrung, Environ. Sci. Technol. **31**(3), 624-631 (1997).
12. B. Panigrahy and D. Bahadur, RSC Adv. **2**(15), 6222 (2012).
13. W. J. Lee, J. Kang and K. Chang, Phys. Rev. B **73**(2), 024117 (2006).