

열기상증착법을 이용한 3원계 MgZnO 나노구조의 합성

공보현, 김동찬, 조형근
성균관대학교 신소재공학부

Synthesis of ternary ZnMgO nanostructures through thermal evaporation

Bo-Hyun Kong, Dong-Chan Kim, and Hyung-Koun Cho
Sungkyunkwan University, School of Advanced Materials Science & Engineering

Abstract : Two-step growth to incorporate the Mg atoms in the ZnO nanorods fabricate by thermal evaporation process and also utilized the ZnO film as a template. In the first step of low temperature, Zn seed metals with low melting temperature formed the droplet, and then MgZnO ternary nanorods were grown by injecting oxygen and evaporating Mg atoms in high temperature process of the second step. The vertical growth of the MgZnO nanorods with large-area distribution and uniformity was successfully performed on the ZnO template. We investigated the shape of the vertically grown 1-D MgZnO nanorods and characterized the optical and crystal properties. We confirmed the incorporation of Mg atoms by the EDS and PL spectrum.

Key Words : MgZnO, nanorods, thermal evaporation, ternary

1. 서론

나노와이어, 나노막대, 나노튜브를 포함한 1차원 형태의 나노구조 반도체들은 미래 전자 및 광소자 산업에 중요한 역할을 할 것으로 기대하고 있으며, FED, x-선 소스, 센서, 광소자 등의 응용분야에서 물리적으로 우수한 특성과 함께 가격적인 측면에서도 우수한 경쟁력이 예상된다. [1,2] 나노 재료로 넓은 밴드갭을 가지고, 높은 광학적 및 전기적 특성과 함께, 높은 화학적, 열적 안정성을 가지는 ZnO를 이용한 1차원 나노 구조의 제작에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. ZnO는 UV 파장 영역의 3.37eV의 넓은 에너지 밴드갭을 가지고 있으며, 60meV의 큰 엑시톤 (exciton) 결합에너지의 특성과 MgO 산화물과의 합금을 통해 UV 영역의 소스로서 활용될 수 있다. [3] 이미 박막형태에 대한 MgZnO에 대한 연구 결과는 발표되어 있지만, 나노막대 형태의 MgZnO의 합성에 대해서는 많이 연구되지 않았다. ZnO와 MgO는 결정학적으로 각각 육방조밀 (HCP) 구조와 면심입방(FCC) 구조를 가지고 있어 ZnO에 많은 양의 Mg를 합금으로 첨가하기가 어렵다. 본 연구에서는 이와 같이 ZnO 나노막대 구조에 Mg를 첨가한 MgZnO 나노막대 제작에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

실험은 수평 고온노를 이용한 열기상증착법으로 하였으며, 사용한 기판은 마그네트론 스퍼터링으로 Si(100) 기판위에 ZnO 박막을 성장시킨 기판을 사용하였다. 실험에 사용한 원료로는 순수한 Zn(99.99%) 분말과 Mg(99.99%) 분말을 각각 0.1g, 0.03g 씩 사용하였으며, 알루미늄 보트에 원료 분말을 각각 넣어 반응노 내의 석영관 중앙 부분에 두고, 기판은 분말에서 수직으로 10mm 떨어진 곳에 위치시켰다. 그리고 실험에 사용된 기판은

가스가 주입되는 방향 가까이 위치시켰다. MgZnO 나노막대의 합성은 그림 1과 같이 2-step 공정으로 실험을 하였다. Ar 가스와 O₂ 가스를 각각 운반가스와 반응가스로 사용하였다. 반응을 시키기 전 20분 동안 Ar 가스를 500sccm 흘려주어 반응노의 세정을 실시하였다. 이후 1단계 공정으로 550℃에서 20분간 유지를 하고, 2단계 공정으로 700℃에서 30분간 Ar 가스와 함께 O₂ 가스를 10sccm으로 흘려주었다. 이후 반응이 끝나면 Ar과 O₂ 가스를 모두 흘려주지 않은 상태에서 상온까지 온도를 서서히 내렸다.

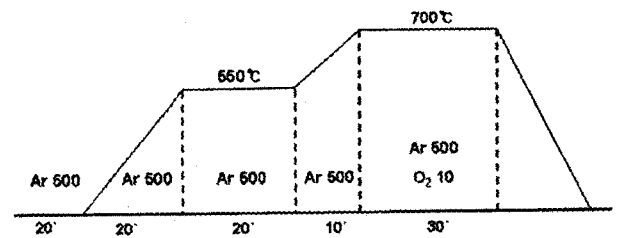


그림 1. Si(100), GaN, 사파이어 기판위에 성장된 ZnO 나노구조의 SEM 사진

MgZnO 나노구조의 형태 및 구조적 특성을 FESEM과 TEM으로 분석하였고, MgZnO 나노구조내 Mg 양은 EDS를 통해 분석하였다. 그리고 광학적 특성은 325nm 파장의 10-mW 헬륨-카드뮴 레이저로 발광특성을 측정하였다.

3. 결과 및 검토

그림 2는 Zn 분말과 Mg 분말의 비율을 1:0.3으로 성장시킨 MgZnO 나노막대의 SEM 이미지와 EDS 분석결과이

다. (a)는 1차원 MgZnO의 단면이미지이고, 직경이 약 160nm이고 길이가 약 11 μ m인 것을 알 수 있다. 나노막대의 밑 부분 부터 약 9 μ m까지는 직선으로 성장을 하였고 표면이 깨끗한 것을 볼 수 있으나 그 위로 약 2 μ m는 직선형태가 아닌 약간 구부러져 있고 표면도 깨끗하지 못한 것을 관찰 할 수 있다. 이는 초기 1단계 성장온도인 550 $^{\circ}$ C에서는 녹는점(419 $^{\circ}$ C)이 낮은 Zn분말이 먼저 기화하여 성장한 것을 알 수 있고, 이후 2단계 성장온도인 700 $^{\circ}$ C가 되면 Mg(녹는점 : 650 $^{\circ}$ C)분말이 기화하여 성장한 것을 알 수 있다.

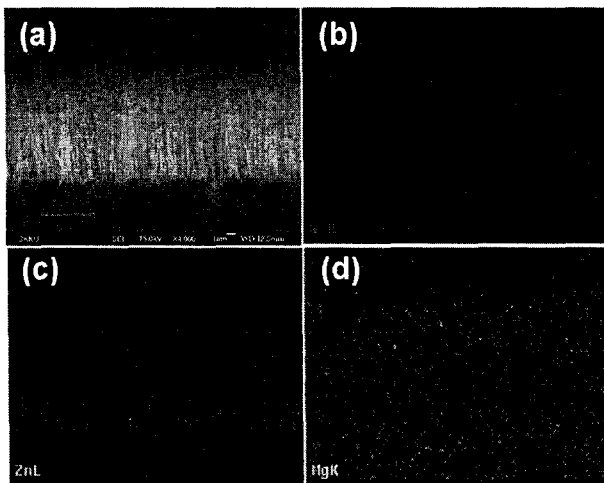


그림 2. (a) 1차원 MgZnO 나노막대의 SEM 이미지, MgZnO 내의 (b) 산소 분포도, (c) Zn 분포도, (d) Mg 분포도.

(b) ~ (d)는 (a) 위치에서의 원소별 분포도를 보여주는 그림으로 (b)는 산소, (c)는 Zn, (d)는 Mg 분포도를 시편의 각 위치별 분포정도를 보여 준다. 초기에 성장하는 박막 부분에서 Zn가 다량 포함되어 있는 것을 알 수 있고 나노막대로 성장하면서부터 그 양이 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. O₂의 양은 그 반대로 박막으로 성장된 부분에서는 거의 함유되어 있지 않고 나노막대로 성장한 부분부터 다량 함유되어 있는 것을 볼 수 있다. 반면 Mg은 전체적으로 고르게 분포 되어있는 것을 볼 수 있는데 이는 나노막대가 형성되고 난 후 나노막대 사이로 들어간 것으로 추측된다. 그리고 나노막대의 끝부분에서 나노막대의 길이 방향으로 ZnO와 결합하여 삼원계 MgZnO 형태로 성장한 것으로 생각된다.

그림 3은 EDS 분석 결과로 Mg이 미량 함유되어 있는 것을 알 수 있다. 피크별로 원소를 분석해 보면 0.525KeV(O Ka), 1.012KeV(Zn La), 1.254KeV(Mg Ka), 8.639KeV(Zn Ka)로 분류할 수 있다. 그림 안에 표에서 알 수 있듯이 Zn의 함유량이 92.32At.% 이고, Mg 함유량이 7.68At.% 인 것을 알 수 있다. 이는 ZnO-MgO의 이성분계 평형상태에 따른 Zn내 Mg 함유량이 4At.% 인 것에 비해 많은 양이 함유된 것을 알 수 있다.

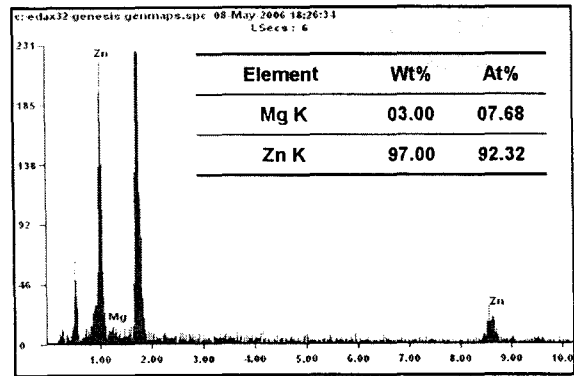


그림 3. 1차원 MgZnO 나노막대의 EDS 성분분석 결과 및 Mg과 Zn의 정량분석 결과

4. 결론

열기상증착법을 통해 ZnO 템플레이트 기판위에 1차원 MgZnO 나노막대를 합성 시켰고, MgZnO 내에 함유된 Mg 양을 EDS 측정을 통해 알 수 있었다. 실험을 통해 초기 낮은 온도(550 $^{\circ}$ C)에서 Zn 분말이 먼저 기화가 되어 박막 형태로 성장을 하고 이후 나노막대 형태로 성장이 진행되고, 높은 온도(700 $^{\circ}$ C)에서 Mg 분말이 기화 되면서 ZnO 나노막대 표면에 붙고 나노막대의 성장방향을 따라 함께 성장을 하면서 나노막대 끝부분이 구부러지는 현상을 관찰 할 수 있었다. 또한 EDS 분석을 통해 MgZnO 나노막대 내에 Mg이 7.68At.% 함유된 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 R01-2006-000-10027-0 와 성균관대학교 플라즈마 응용 표면 기술 연구 센터의 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] Y. Wu, H. Yan, and P. Yang, J. Chem. Eur. Vol 8, p 1260, 2002.
- [2] P. Yang, Y. Wu, and R. Fan, Int. J. Nanosci. in press 2002.
- [3] H. Cao, J. Y. Xu, D. Z. Zhang, S. H. Chang, S. T. Ho, E. W. Seeling, X. Liu, and R. P. H. Chang, Phys. Rev. Lett. Vol 84, p 5584, 2000.