

수열합성법으로 성장된 ZnO 나노막대의 전구체 농도에 따른 구조적 및 광학적 특성

조민영^a · 김민수^a · 김근식^a · 최현영^a · 전수민^a · 임광국^a
이동율^b · 김진수^c · 김종수^d · 이주인^e · 임재영^{a*}

^a인제대학교 나노시스템공학과, 김해 621-749

^b삼성 LED, 수원 442-743

^c전북대학교 신소재공학부, 전주 561-756

^d영남대학교 물리학과, 경산 712-749

^e한국표준과학연구원, 대전 305-340

(2010년 3월 30일 받음, 2010년 4월 20일 수정, 2010년 4월 27일 확정)

수열합성법을 이용하여 전구체 용액 농도에 따라 성장된 ZnO 나노막대의 특성에 대한 연구를 수행하였다. ZnO 씨앗층은 sol-gel법으로 코팅하였고, 그 위에 ZnO 나노막대는 전구체 용액 농도를 0.01 M에서 0.3 M로 변화하여 성장시켰다. FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffraction), PL (photoluminescence)을 사용하여 ZnO 나노막대의 특성 변화를 분석하였다. 전구체 용액의 농도가 증가함에 따라 ZnO 나노막대의 직경과 길이가 증가하였으며 광학적 특성이 향상되었다.

주제어 : ZnO, 수열합성법, 나노막대, 전구체 농도, 씨앗층

I. 서 론

ZnO는 II-VI족 화합물 반도체로 wurtzite 결정구조이며 실온(room temperature)에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭 (bandgap)과 60 meV의 높은 엑시톤결합에너지(exciton binding energy)를 가지는 물질로써 UV (ultraviolet) 파장의 발광이 가능하다 [1,2]. 이러한 특성으로 인하여 ZnO는 반도체 저항소자, LED (light emitting diode), LD (laser diode), FED (field emission display), TFT (thin film transistor), 센서 등의 분야에서 많은 연구가 진행되고 있으며 향후 차세대 신기능 소자 개발에 커다란 기여를 할 수 있으리라 예상되는 물질이다 [3-5]. 이처럼 많은 분야에 응용 가능성이 있기 때문에 양질의 ZnO 결정을 성장하기 위한 방법과 물성 연구가 활발하게 진행되고 있다. ZnO 나노구조의 성장을 위한 방법에는 화학기상증착법(chemical vapor deposition) [6], 열증착법(thermal evaporating) [7], 분자선에피택시(molecular beam epitaxy) [8], 스퍼터링(sputtering) [9], 펄스레이저증착법(pulsed laser deposition) [10], 원자층증착법(atomic

layer deposition) [11] 등이 주로 이용되어 왔다. 그러나 이러한 합성방법들은 높은 온도, 높은 압력과 같은 성장 조건이 필요하고 비싼 장비 가격, 기판선택의 제한성, 대량생산의 어려움 등의 단점이 있다. 반면 수열합성법(hydrothermal method)은 제조공정이 간단하고 저온에서 ZnO 나노구조를 성장할 수 있어 대량생산이 가능하며 도핑 및 화학적 조성을 조절하기가 용이하다 [12].

수열합성법에 의해 성장된 ZnO 박막 및 나노막대의 구조적 및 광학적 특성은 박막성장시의 성장온도, 성장시간, 전구체 몰 농도 등에 영향을 받고 있다. 특히 ZnO 나노막대의 특성은 전구체 몰 농도에 가장 큰 영향을 받고 있는 것으로 알려져 있으나 체계적인 연구는 아직 부족한 상태이다.

이에 본 연구에서는 ZnO 나노막대의 배향성을 향상시키기 위하여 Si(100) 기판 위에 sol-gel법으로 씨앗층을 코팅한 후, ZnO 나노막대는 수열합성법으로 전구체 용액 농도를 변화시켜 성장하였다. 그에 따른 ZnO 나노막대의 구조적, 광학적 특성을 평가하였다.

* [전자우편] jyleem@inje.ac.kr

II. 실험

ZnO 나노막대를 성장하기 위해 p-type Si(100) 기판을 사용하였다. 기판은 황산(H_2SO_4)과 과산화수소수(H_2O_2)를 4 : 1의 비율로 혼합한 용액으로 110°C에서 15분간 세척한 뒤, 탈이온수(Deionized water)에서 5분간 세척하였으며, 5% 불산(HF) 용액에서 1분간 세척한 뒤 다시 탈이온수에서 5분간 세척하였다. 세척된 기판 위에 sol-gel법으로 ZnO 씨앗층을 성장하였다. ZnO 씨앗층 코팅 시 전구체(pre-cursor)로 zinc acetate dehydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), 용매(solvent)로 2-methoxyethanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$)를 사용하였으며, 안정제(stabilizer)로 monoethanolamine ($MEA-H_2NCH_2CH_2OH$)를 사용하였다. 실온에서 zinc acetate dihydrate와 2-methoxyethanol의 혼합용액에 MEA를 용해시켜 0.5 M의 용액을 만들었다. 이때 MEA와 zinc acetate의 몰 비율은 1 : 1로 유지하였다. 용액의 균질성을 높이기 위하여 180°C에서 30분간 교반하였으며, 그 후 자연 냉각 시켰다. 제작된 용액을 sol-gel법으로 3,000 rpm에서 10초 동안 실리콘 기판 위에 코팅하였고, 용매와 유기 잔류물들을 제거하기 위해서 hot plate로 250°C에서 5분간 건조하였다. ZnO 씨앗층 위에 수열합성법으로 ZnO 나노

막대를 성장하였다. Zinc nitrate hexahydrate ($N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$)와 Hexamethylenetetramine ($HMT-C_6H_{12}N_4$)를 1 : 1의 몰 비율로 혼합하고, 탈이온수와의 혼합비율을 조절하여 0.01 M에서 0.3 M의 다양한 농도를 갖는 용액을 만들었다. 수열합성 반응기(autoclave) 안에 기판과 용액을 넣고 95°C에서 4시간 동안 ZnO 나노막대를 성장하였다. ZnO 나노막대가 성장된 기판을 탈이온수로 세척하였으며 질소가스로 건조하였다. ZnO 나노막대의 전구체 용액 농도에 따른 구조적 특성을 분석하기 위해 XRD (X-ray diffraction)와 FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy)을 사용하였고, 광학적 특성평가를 위하여 He-Cd laser를 사용하여 실온에서 PL (photoluminescence)을 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 ZnO 씨앗층 위에 성장된 ZnO 나노막대의 전구체 용액 농도에 따른 SEM 표면 사진이다. 전구체 용액의 농도가 증가함에 따라 ZnO 나노막대의 직경이 증가하였으며, 뚜렷한 육방정계의 wurtzite 구조를 나타내고 있다.

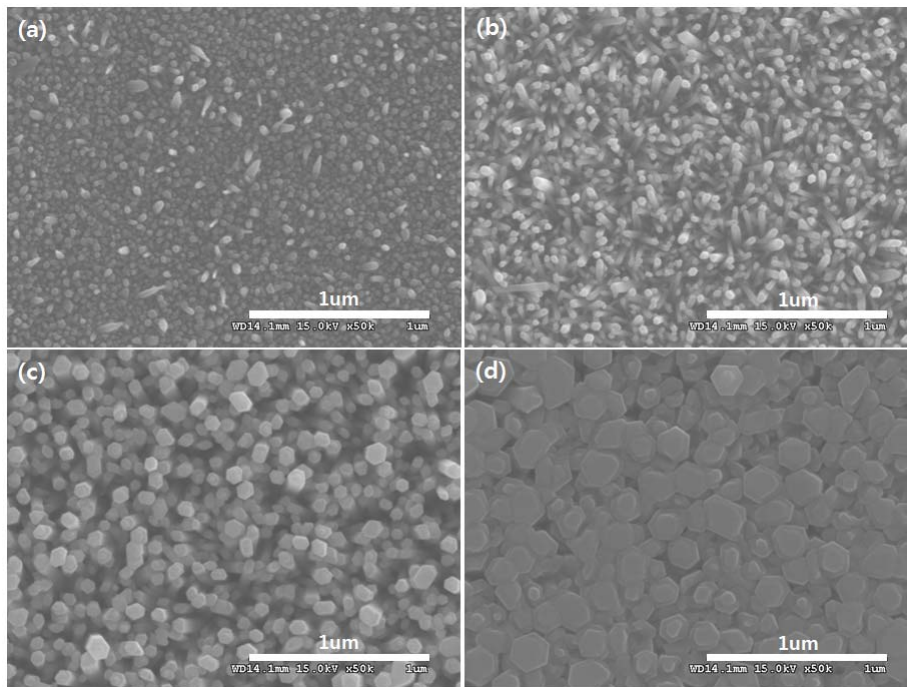


Figure 1. SEM images of ZnO nanorods with various precursor concentrations on ZnO seed layer: (a) 0.01 M, (b) 0.05 M, (c) 0.1 M, and (d) 0.3 M.

0.3 M에서는 ZnO 나노막대가 서로 병합되며 공동(void)의 면적이 현격하게 줄어들었다. 이렇게 나노막대가 병합되어 성장하는 것은 작은 결정이 큰 결정으로 합쳐지는 “Ostwald ripening”과 “oriented attachment”에 기인한 것이다 [13].

Fig. 2는 ZnO 씨앗층 위에 성장된 ZnO 나노막대의 전구체 용액 농도에 따른 SEM 단면 사진이다. 0.01 M의 경우 나노막대의 성장 시작 단계인 섬 구조를 가지고 있으며, 농도가 그 이상으로 증가함에 따라 ZnO 나노막대의 길이가 크게 증가하였다. 0.3 M일 때 Fig. 1의 표면 사진과 같이 ZnO의 직경은 불균일한 반면 길이는 일정하였다. 이 때 ZnO는 기둥(column)구조를 갖는 박막 형태에 가까웠다. Fig. 1과 2의 결과로써 전구체 용액의 농도가 나노막대의 성장률에 크게 기여한다는 것을 알 수 있다. 전구체 용액의 농도가 높아짐에 따라 ZnO 씨앗층 위에 ZnO 나노막대의 핵(nuclei)생성이 촉진되어 성장률이 크게 증가한다 [14]. 또한 0.1 M 이상의 전구체 용액 농도에서 ZnO 나노막대는 기판에 수직인 방향으로 성장되었다.

Fig. 3은 ZnO 씨앗층 위에 성장된 ZnO 나노막대의 전구체 용액 농도에 따른 XRD 회절패턴이다. 모든 ZnO 나노막대로부터 34.5°에서 우세한 ZnO(002) 피크를 관찰할 수 있었다. 이로부터 c축 배향성을 가지는 ZnO 나노막대가 성장되었음을 알 수 있었다. (002) 방향은 ZnO 내에서 가장 낮은 표면 에너지를 갖고 있어 쉽게 형성된다 [15]. ZnO(002) 피크의 세기가 점점 증가하는데, 이는 전구체 용액의 농도가 증가할수록 ZnO 나노막대의 직경과 길이가 증가하기 때

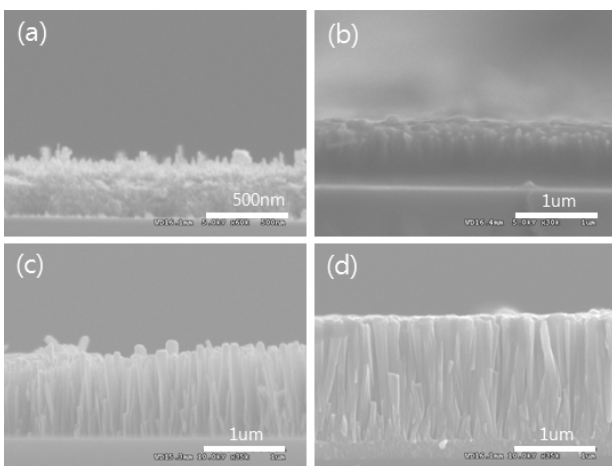


Figure 2. Cross-sectional SEM images of ZnO nanorods with various precursor concentrations on ZnO seed layer; (a) 0.01 M, (b) 0.05 M, (c) 0.1 M, and (d) 0.3 M.

문이다. 0.01 M에서 성장한 ZnO 나노막대의 경우 33°에서도 피크가 나타나고 있는데 이는 Si(200) 피크로써 ZnO 나노막대의 성장률이 낮아 나타난 것으로 보인다. 전구체의 몰농도가 0.01 M에서 0.3 M로 증가함에 따라 ZnO(002) 피크의 반치폭(full width at half maximum)이 0.19°에서 0.14°로 감소하였다. 이것은 Fig. 1과 2에서 언급했듯이 ZnO 나노막대의 결정립(grain) 크기가 증가하여, 기둥구조를 갖는 박막형태로 성장되었기 때문이다. 그로인해 ZnO 나노막대의 계면에 존재하는 결함(defect)의 수가 감소하였다.

Fig. 4는 ZnO 씨앗층 위에 성장된 ZnO 나노막대의 전구체 용액 농도에 따른 PL 스펙트럼이다. UV 영역에서 좁은 NBE (near-band-edge emission)와 가시광선 영역에서 넓은 DLE (deep-level emission)의 발광 피크를 보였다. NBE는 자유 엑시톤 방출에 의한 발광이고, DLE는 결함에

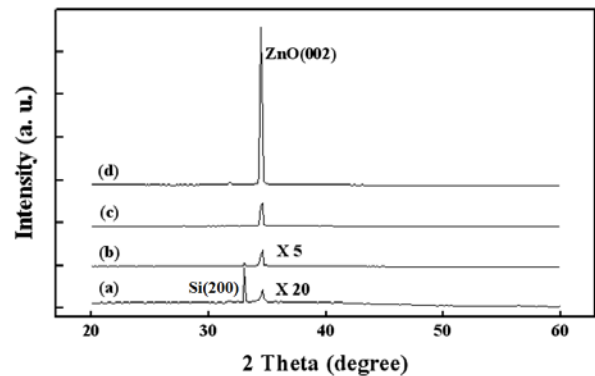


Figure 3. XRD patterns of ZnO nanorods with various precursor concentrations on ZnO seed layer; (a) 0.01 M, (b) 0.05 M, (c) 0.1 M, and (d) 0.3 M.

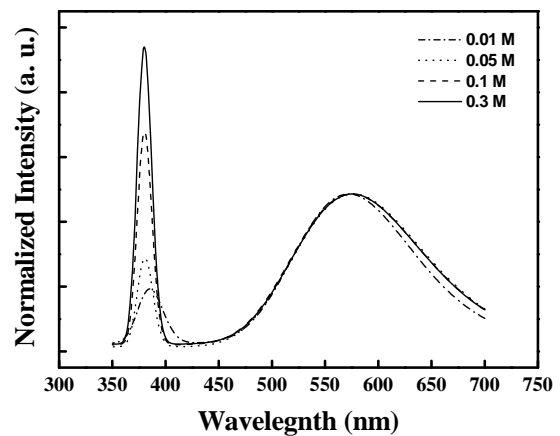


Figure 4. PL spectra of ZnO nanorods with various precursor concentrations on ZnO seed layer.

의한 발광이다. ZnO는 Zn와 O의 직경이 다르기 때문에 원자 비율이 1 : 1로 결합된 화학량론적(stoichiometry) 조성이 아닌 비화학량론적(non-stoichiometry) 조성을 갖게 된다. 이에 따라 의도하지 않은 deep-level을 갖게 되는데, DLE는 Zn 공핍(zinc vacancy), O 공핍(oxygen vacancy), 침입형 Zn (zinc interstitial), 침입형 O (oxygen interstitial) 등과 같은 결합의 종류에 따라 발광 파장이 다르다. 모든 ZnO 나노막대는 황색(약 580 nm) 영역에서 DLE 피크를 보였다. 이는 일반적으로 침입형 O와 관계가 있으며, 침입형 O 중심에 깊이 포획되어 있는 정공(hole)과 전도대 근처에 위치한 도너(donor) 준위의 전자(electron)와의 재결합에 의한 것으로 알려져 있다 [16-18].

Fig. 5는 ZnO 씨앗층 위에 성장된 ZnO 나노막대의 전구체 용액의 농도에 따른 PL 스펙트럼의 NBE 반치폭 및 DLE에 대한 NBE의 발광세기 비율을 나타내었다. 전구체 농도가 0.01 M인 용액으로 성장된 ZnO 나노막대의 NBE 피크의 반치폭은 240 meV였다. 전구체 용액의 농도가 증가함에 따라 ZnO 나노막대의 NBE 피크의 반치폭은 각각 149, 138, 139 meV로 크게 줄었지만, 0.1 M 이상의 몰농도에서는 큰 변화를 보이지 않았다. DLE 피크에 대한 NBE 피크의 발광세기 비율은 광학적 특성을 평가하는 방법으로 잘 알려져 있다 [19]. 전구체 용액의 농도가 증가함에 따라 ZnO 나노막대의 DLE피크에 대한 NBE 피크의 발광세기 비율이 증가하였다. 이것은 앞서 SEM 결과에서 언급했듯이, 전구체 용액의 농도가 증가함에 따라 ZnO 나노막대의 직경과 길이가 증가하여 공동이 줄어들어 광학적 특성을 향상시킨 것으로 사료된다.

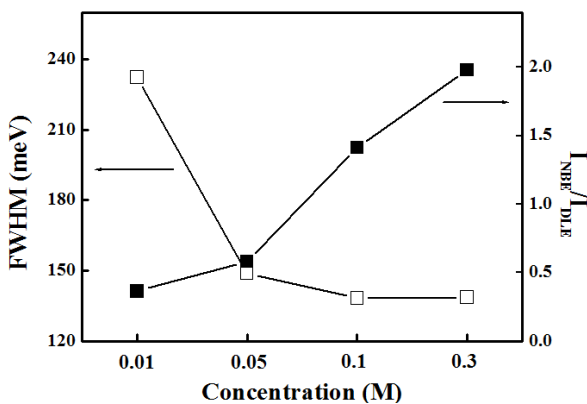


Figure 5. FWHM of NBE peak and intensity ratio of NBE to DLE of ZnO nanorods as a function of precursor concentrations.

IV. 결 론

ZnO 씨앗층 위에 성장된 ZnO 나노막대의 전구체 용액 농도에 따른 구조적, 광학적 특성을 평가하였다. 표면을 관찰한 결과, 0.01 M에서는 섬 구조를 보였으나 0.05 M 이상의 농도에서는 ZnO 나노막대가 성장되었으며, 0.3 M에서는 성장된 ZnO 나노막대가 서로 병합되었다. 전구체 용액의 농도가 증가함에 따라 ZnO 나노막대의 직경과 길이가 모두 증가하였고 성장률에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. XRD 측정 결과, 전구체 용액의 농도가 0.3 M일 때, ZnO 나노막대의 (002) 회절 피크의 세기가 가장 강하였고 가장 낮은 반치폭 값을 나타내었다. PL 측정 결과, 전구체 용액의 농도가 증가함에 따라 ZnO 나노막대의 NBE 반치폭이 감소하고 DLE 피크에 대한 NBE 피크의 발광세기 비율이 점차 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2010-0016147)

참고문헌

- [1] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, and S.-E. Lindquist, *Chem. Mater.* **13**, 4395 (2001).
- [2] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.* **84**, 3912 (1998).
- [3] H. Zhou, M. Wissinger, J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, C. Klingshirn, and H. Kalt, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 181112 (2007).
- [4] C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, and H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3648 (2002).
- [5] D. H. Levy, D. Freeman, S. F. Nelson, P. J. Cowdery-Corvan, and L. M. Irving, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 192101 (2008).
- [6] J. J. Wu and S. C. Liu, *Adv. Mater.* **14**, 215 (2002).
- [7] M. Qiu, Z. Ye, J. Lu, H. He, J. Huang, L. Zhu,

- and B. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 3972 (2009).
- [8] Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, B. S. Kang, F. Ren, B. P. Gila, and S. J. Peaton, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2002 (2003).
- [9] M. T. Chen and J. M. Ting, *Thin Solid Films* **494**, 250 (2006).
- [10] 김영환, 김성일, *한국진공학회지* **18**, 358 (2009).
- [11] 김희수, *한국진공학회지* **18**, 384 (2009).
- [12] L. E. Greene, M. Law, H. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3031 (2003).
- [13] L. Wu, Y. Wu, W. Lü, H. Wei, and Y. Shi, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1436 (2005).
- [14] Z. Gui, X. Wang, J. Liu, S. Yan, Y. Ding, Z. Wang, and Y. Hu, *J. Solid State Chem.* **179**, 1984 (2006).
- [15] J. H. Park, P. Muralidharan, and D. K. Kim, *Mater. Lett.* **63**, 1019 (2009).
- [16] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* **84**, 2287 (1998).
- [17] M. S. Wang, E. J. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, S. H. Hahn, K. E. Lee, and C. H. Park, *Phys. Stat. Sol. (a)* **203**, 2418 (2006).
- [18] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2285 (2001).
- [19] Y. Zhang, G. Du, B. Liu, H. C. Zhu, T. Yang, W. Li, D. Liu, and S. Yang, *J. Crystal Growth* **262**, 456 (2004).
- [20] Z. Y. Wang, L. X. Hu, J. Zhao, J. Sue, and Z. J. Wang, *Vacuum* **78**, 53 (2005).
- [21] X. M. Fan, J. S. Lian, Z. X. Guo, and H. J. Lu, *Appl. Surf. Sci.* **239**, 176 (2005).

Effects of Precursor Concentrations on Structural and Optical Properties of ZnO Nanorods Grown by Hydrothermal Method

Min Young Cho^a, Min Su Kim^a, Ghun Sik Kim^a, Hyun Young Choi^a, Su Min Jeon^a, Kwang Gug Yim^a, Dong-Yul Lee^b, Jin Soo Kim^c, Jong Su Kim^d, Joo In Lee^e, and Jae-Young Leem^{a*}

^a*Department of Nano Systems Engineering, Inje University, Gimhae 621-749*

^b*Samsung LED, Suwon 442-743*

^c*Division of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756*

^d*Department of Physics, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749*

^e*Advanced Instrument Technology Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-340*

(Received March 30, 2010, Revised April 20, 2010, Accepted April 27, 2010)

ZnO nanorods were grown on ZnO seed layer by hydrothermal method. The ZnO seed layer was coated by sol-gel method, and then the ZnO nanorods on ZnO seed layer were grown with different precursor concentrations ranging from 0.01 M to 0.3 M. FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffraction), and PL (photoluminescence) were employed to investigate the structural and optical properties of the ZnO nanorods. The diameter and length of ZnO nanorods are increased and also the optical properties are enhanced as the precursor concentrations are increased.

Keywords : ZnO, Hydrothermal method, Nanorod, Precursor concentrations, Seed layer

* [E-mail] jyleem@inje.ac.kr