

ZnO 나노로드의 자외선 PL 특성 개선

UV PL property improvements of ZnO nanorods

마 대 영*[★]

Tae Young Ma*[★]

Abstract

ZnO nanorods were grown on ZnO seed films by a hydrothermal method. The rf sputtered ZnO thin films annealed at 600 °C were employed as the seed films. The ZnO nanorods were annealed at 400 °C and 800 °C, respectively. The structural and optical property dependence of ZnO nanorods on the annealing was studied. The UV peak showing the strong intensity and narrow FWHM was obtained from ZnO nanorods annealed at 400 °C.

요 약

ZnO 시드 막 위에 수열합성법으로 나노로드를 성장시켰다. 고주파 스퍼터링으로 증착한 ZnO 박막을 600 °C에서 열처리한 후 시드 막으로 사용하였다. 성장된 ZnO 나노로드를 400 °C 및 800 °C에서 열처리하였다. ZnO 나노로드의 열처리에 따른 구조적 및 광학적 특성을 고찰하였다. ZnO 나노로드를 400 °C에서 열처리함으로써 강도가 크고 반폭치가 좁은 자외선 피크를 얻을 수 있었다.

Key words : ZnO, nanorods, hydrothermal, annealing, UV peak

1. 서론

최근에 ZnO 나노로드의 응용에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 이것은 ZnO 나노로드를 손쉽게 제조할 수 있는 수열합성법(hydrothermal growth)[1], 기상 수송법(Vapor-Liquid-Solid)[2] 및 레이저 승화법(laser ablation)[3] 등이 개발되었기 때문이다. 특히 수열합성법은 간단한 장비와 100 °C 이하의 저온 공정이라는 장점 때문에 대학의 소규모 실험실에서 널리 연구되고 있다. ZnO 나노로드는 에너지 밴드 갭이 크고 화학적으로 안정하며 표면적이 넓다는 장점을 가지고 있다. 따라서 ZnO 나노로드는 가스센서[4], 자외선 센서[4], 압전소자

[5] 등의 재료로 각광 받고 있다.

단결정 막대 모양으로 성장되는 ZnO 나노로드는 ZnO 박막에 비해 결정성이 우수하여 자외선 영역에서 강한 photoluminescence (PL) 피크를 나타낸다. 그러나 나노로드의 표면에는 결함이 존재하고 이 결함들에 의해 가시광선 영역에서도 높은 PL 피크가 관측된다.

본 연구에서는 ZnO 나노로드에서 방출되는 가시광선 영역의 PL은 줄이고 자외선 영역의 PL만 증가시키는 공정을 개발하였다. 수열합성법으로 ZnO 나노로드를 성장시켰으며, 시드 막 및 나노로드를 열처리하고 열처리에 따른 PL 특성의 변화를 측정하였다.

* Dept. of Electrical Engineering, Gyeongsang National University & ERI

★ Corresponding author

E-mail : tyma@gnu.ac.kr, Tel : +82-55-772-1712

Manuscript received Jun. 11, 2018; revised Sep. 19, 2018; Accepted Sep. 19, 2018

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.

II. 실험

실리콘웨이퍼 표면을 산화시킨 후 기판으로 사용하였으며 그 위에 약 500 Å의 ZnO막을 rf magnetron sputter로 증착하였다. 이때 3 인치 타겟을 사용하였으며, 작동압력 5.0 mtorr 및 전력밀도 4.39 W/cm²에서 5분 동안 스퍼터링하였다. 증착한 ZnO 박막을 600 °C에서 30분간 열처리한 후 나노로드 성장을 위한 시드 막으로 사용하였다.

ZnO 시드 막 위에 수열합성법으로 나노로드를 성장시켰다. 나노로드 성장에 사용할 반응용액을 만들기 위해 0.05 몰의 zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O)와 hexamethylenetetramine(C₆ H₁₂N₄)을 탈이온수로 녹인 후 70 °C에서 1 시간 동안 자석교반기로 섞었다. 완전히 섞인 반응용액을 테프론 용기에 부은 후 그 안에 시드 막이 증착된 기판들을 샘플 홀더를 사용하여 고정시켰다. 기판이 담긴 반응용기를 90 °C의 오븐에 넣어 나노로드를 성장시켰다. 3 시간 후에 기판을 꺼내어 탈이온수로 세척한 후 110 °C의 오븐 속에서 15분 동안 건조시켰다. 건조시킨 나노로드를 다시 400 °C 및 800 °C에서 30분간 열처리하였다.

나노로드의 결정성을 측정하기 위하여 x-ray diffraction (XRD)을 사용하였다. XRD를 위해 CuK_α 선(λ = 1.542 Å)을 회절각 2θ = 20° ~ 60°에서 0.01° 간격으로 주사하였다. Field emission scanning electron microscope (FESEM)로 표면 형상을 관찰하였으며, 투과도를 측정하고 에너지 밴드 갭을 구하였다. Nd-Yag 레이저(266 nm)를 광원으로 사용하여 PL 특성을 측정하였다.

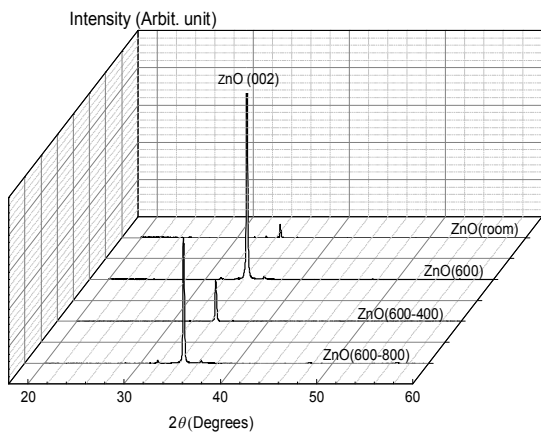


Fig. 1. XRD patterns of ZnO nanorods.
그림 1. ZnO 나노로드의 XRD 패턴

III. 결과 및 고찰

본 연구에서는 열처리하지 않은 ZnO 시드 막 위에 성장시킨 나노로드, 600 °C 열처리한 시드 막 위에 성장시킨 나노로드, 600 °C 열처리한 시드 막 위에 성장시킨 후 각각 400 °C 및 800 °C로 열처리한 나노로드를 대상으로 그 특성들을 비교하였다. 논문 서술의 편리를 위해 각 샘플을 ZnO(room), ZnO(600), ZnO(600-400) 및 ZnO(600-800)으로 표기한다. 그림 1은 ZnO 나노로드의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 시드 막을 열처리할 경우, 성장된 나노로드의 (002) 피크가 급격하게 증가하였다. 그러나 이 나노로드를 400 °C에서 열처리할 경우에는 예상과 달리 (002) 피크가 오히려 감소하였다. 열처리 온도를 800 °C로 증가시키면 (002) 피크가 다시 증가하였다. XRD 결과에 대해서는 FESEM 사진에서 다시 설명할 것이다.

결정체의 스트레인(ε)은 아래 식으로 표현된다[6].

$$\epsilon(\%) = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서 c는 ZnO 나노로드의 격자상수, c₀는 단결정 ZnO의 격자상수(0.52125 nm)이다. 본 실험에서 c는 ZnO의 (002) 피크로부터 구하였다. 식(1)로부터 구한 ZnO(room), ZnO(600), ZnO(600-400) 및 ZnO(600-800)의 스트레인은 각각 -0.13%, 0.26%, -0.023% 및 -0.04%였다. 양(+)의 값은 압축 스트레인(compressive strain) 그리고 음(-)은 인장 스트레인(tensile strain)을 뜻한다. 그림 2는 ZnO 나노로드의 스트레인을 나타낸 것이다. 열처리에 의해 스트레인이 크게 감소한 것으로 확인되었다.

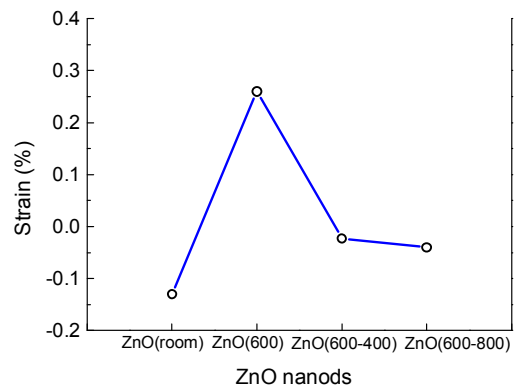


Fig. 2. Strain of ZnO nanorods.
그림 2. ZnO 나노로드의 스트레인

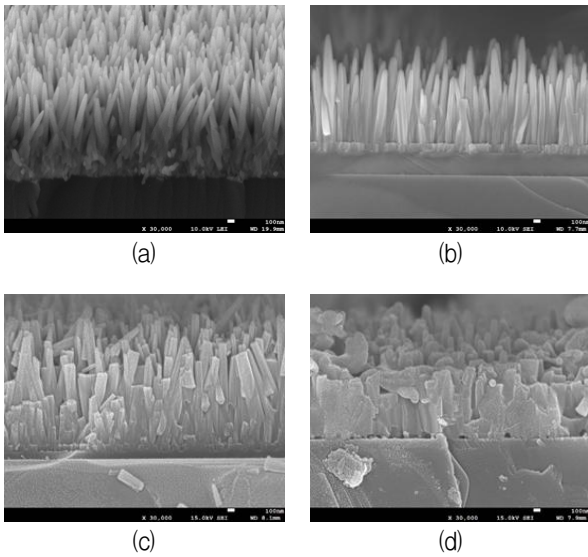


Fig. 3. FESEM micrographs of ZnO nanorods: (a) ZnO(room), (b) ZnO(600), (c) ZnO(600-400), and (d) ZnO(600-800)
 그림 3. ZnO 나노로드의 FESEM 사진 : (a) ZnO(room), (b) ZnO(600), (c) ZnO(600-400) 및 (d) ZnO(600-800)

그림 3은 ZnO 나노로드의 FESEM 사진이다. 시드 막을 열처리함에 따라 나노로드의 수직성이 향상되면서 나노로드의 직경이 증가하였다. 이것이 그림 1에서 나타난 XRD 피크 증가의 원인으로 사료된다. ZnO(600)을 400 °C에서 열처리하면 인접한 나노로드들의 용착에 의해 배열의 규칙성이 깨지는 현상이 관찰되었다. 이것은 XRD 피크의 급격한 감소와 일치하는 결과이다. 열처리 온도를 800 °C로 증가시킴에 따라 대부분의 나노로드에서 용착이 일어났다.

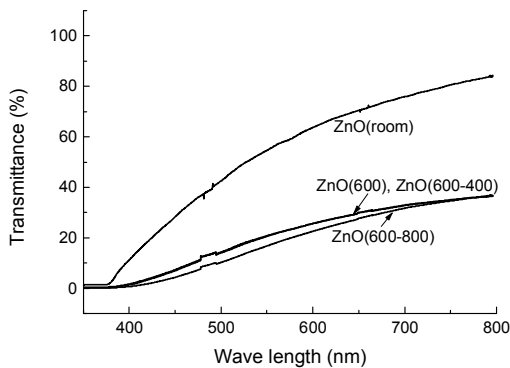


Fig. 4. Transmittance of ZnO nanorods.
 그림 4. ZnO 나노로드의 투과도

그림 4는 ZnO 나노로드의 투과도를 측정된 결과이다. 600 °C에서 열처리한 시드 막을 사용할 경우, 성장된 나노로드의 밀도 및 직경이 증가하여 광 투

과율이 감소하는 것으로 보인다. ZnO는 직접 천이 반도체이므로 광흡수 계수(α)는 광 에너지($h\nu$)와 아래의 관계를 갖는다.

$$\alpha^2 = h\nu - E_g \quad (2)$$

여기서 E_g 는 에너지 밴드 갭이다. 따라서 α^2 와 $h\nu$ 의 그래프를 통해서 E_g 를 구할 수 있다.

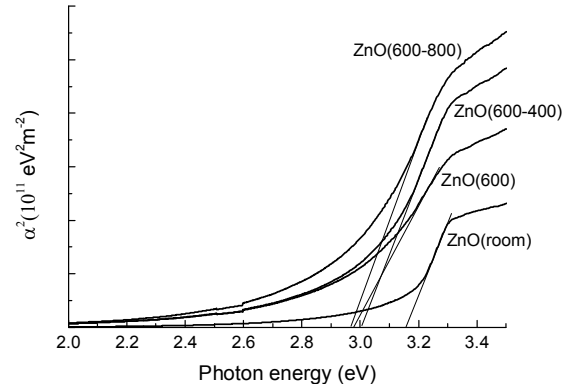


Fig. 5. α^2 dependence on $h\nu$.

그림 5. 광 에너지에 대한 광 흡수계수

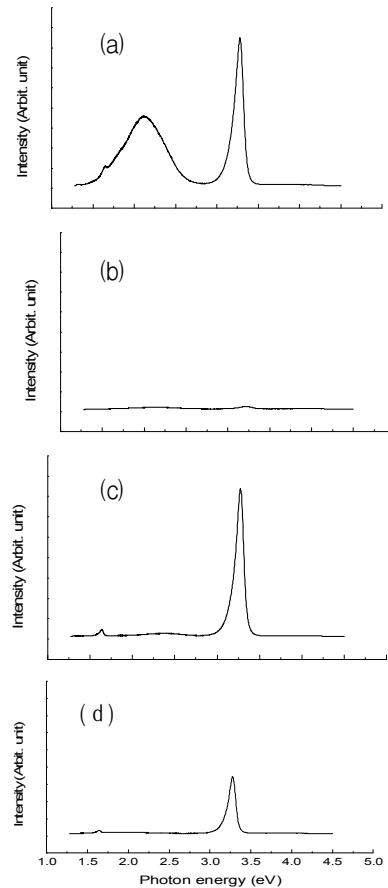


Fig. 6. PL spectra of ZnO nanorods: (a) ZnO(room), (b) ZnO(600), (c) ZnO(600-400), and ZnO(600-800).

그림 6. ZnO 나노로드의 PL 스펙트라 : (a) ZnO(room), (b) ZnO(600), (c) ZnO(600-400), 및 ZnO(600-800)

그림 5는 광 흡수계수를 광 에너지의 함수로 나타낸 것이다. 여기서 구한 ZnO(room), ZnO(600), ZnO(600-400) 및 ZnO(600-800)의 에너지 밴드 갭은 각각 3.15 eV, 2.98 eV, 3.0 eV 및 2.97 eV였다. 시드 막을 열처리함에 따라 에너지 밴드 갭이 감소하였다. 이 에너지 밴드 갭의 감소는 열처리한 시드 막 위에서 성장한 ZnO 나노로드의 전기적 또는 광학적 특성의 변화보다는 나노로드의 밀도 및 길이 증가가 원인인 것으로 사료된다. 이런 현상은 본 연구팀의 다른 실험에서도 발견되었으나 그 원인은 아직 규명하지 못하였다. 나노로드의 열처리에 따른 에너지 밴드 갭의 변화는 미미하였다.

그림 6은 ZnO 나노로드의 PL 스펙트럼이다. ZnO(room)의 경우, 자외선 영역(3.28 eV)과 가시광선 영역(2.13 eV)의 PL이 관측되었다. 자외선 영역의 피크는 ZnO의 free exciton의 재결합, 그리고 가시광선은 산소 결함에 기인한다[7]. 시드 막을 열처리함에 따라 자외선 및 가시광선 영역의 PL 피크가 급격하게 감소하였다. 열처리한 시드 막 위에서 성장시킨 ZnO 나노로드를 400 °C에서 열처리한 결과 자외선 영역의 피크만 강하게 재생되었다. 열처리 온도를 800 °C로 높이면 자외선 영역의 피크가 오히려 감소하였다.

IV. 결론

600 °C에서 열처리한 ZnO 시드 막 위에 나노로드를 성장시켰다. 성장된 ZnO 나노로드를 400 °C 및 800 °C에서 열처리하였다. 시드 막을 열처리함에 따라 성장된 나노로드의 수직성이 향상되고 나노로드의 직경이 증가하였다. 나노로드의 PL 측정 결과 자외선 및 가시광선 영역의 피크가 감지되었다. 시드 막을 열처리함에 따라 자외선 및 가시광선 영역의 PL 피크가 급격하게 감소하였으나, 400 °C에서의 열처리에 의해 자외선 영역의 피크만 강하게 재생되었다.

References

[1] Yichun Ding, Fan Zheng, Zhengtao Zhu, "Low-temperature seeding and hydrothermal growth of ZnO nanorod on poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrene sulfonic acid), *Materials Letters*, vol. 183, pp.197-201, November 2016. DOI:10.1016/j.matlet.2016.07.093

[2] P.S. Shewale, Y.S. Yu, "The effects of pulse repetition rate on the structural, surface morphological and UV photodetection properties of pulsed laser deposited Mg-doped ZnO nanorods," *Ceramics International*, vol.42, Issue 6, pp.7125-7134, May 2016. DOI:10.1016/j.ceramint.2016.01.101

[3] N. H. Alvi etc., "Influence of different growth environments on the luminescence properties of ZnO nanorods grown by the vapor-liquid-solid (VLS) method," *Materials Letters*, vol.106, pp. 158-163, September 2013. DOI:10.1016/j.matlet.2013.04.074

[4] D. Berger etc., "Improved photoluminescence emission and gas sensor properties of ZnO thin films," *Ceramics International*, vol.42, Issue 12, pp.13555-13561, September 2016. DOI:10.1016/j.ceramint.2016.05.148

[5] Nguyen Thanh Son etc., "Role of ZnO thin film in the vertically aligned growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition," *Applied Surface Science*, vol.379, pp.440-445, August 2016. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.107

[6] S. Fernandez, J. D. Santos, C. Munuera, M. Garcia-Hernandez, F. B. Naranjo, "Effect of argon plasma-treated polyethylene terephthalate on ZnO:Al properties for flexible thin film silicon solar cells applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 133, pp.170-179, February 2015. DOI:10.1016/j.solmat.2014.10.030

[7] Mu Hee Choi, Tae Young Ma, "Erbium concentration effects on the structural and photoluminescence properties of ZnO:Er films," *Materials Letters*, vol.62, pp.1835-1838, October 2008. DOI:10.1016/j.matlet.2007.10.014

BIOGRAPHY

Tae-young Ma (Member)



1980 : BS degree in Electronic Engineering, Kyungpook National University.

1985 : PhD degree in Kyungpook National University.

1987~present : Professor, Gyeongsang National University