

수열합성에 의한 c축 배향 ZnO 나노로드 배열의 성장과 구조, 광학적 특성

Growth, Structural and Optical Properties of c-axis Oriented ZnO Nanorods Array by Hydrothermal Method

김경범¹, 김창일¹, 정영훈^{1,a}, 이영진¹, 백종후¹

(Kyoung-Bum Kim¹, Chang-Il Kim¹, Young Hun Jeong^{1,a}, Young-Jin Lee¹, and Jong-Hoo Paik¹)

Abstract

ZnO nanorods array have been grown on the seed crystal coated Si(100) substrate by hydrothermal method. The growth, structural and optical properties of ZnO nanorods array were investigated with a variation of precursor concentration from 0.01 M to 0.04 M. The array density of grown ZnO nanorods per same area was increased with increasing the concentration of precursor solution. Vertically aligned ZnO nanorods with hexagonal wurtzite structure have highly preferred c-axis orientation along (002) lattice plane. Especially, ZnO nanorods array developed from 0.04 M precursor solution showed a diameter of about 85 nm and length of 1.2 μm without any crystallographic defects. The photoluminescence spectra of ZnO nanorods from heavier precursor concentration exhibited stronger UV emission around 380 nm corresponding with near-band-edge emission.

Key Words : ZnO, Nanorod, Growth, Optical, Hydrothermal

1. 서론

ZnO는 II-VI 화합물 반도체로서 3.37 eV의 비교적 큰 밴드갭과 60 meV의 큰 여기자 (exciton) 결합에너지를 가지기 때문에 UV 및 백색 LED와 같은 단파장의 광전소자용 재료로 주로 응용되어 왔다.[1] 최근에는 나노와이어, 나노튜브, 나노벨트와 같은 다양한 형태의 1차원 ZnO 나노구조를 이용하여 센서, 트랜지스터, 압전발진소자 등 응용범위를 다양화하기 위한 연구가 진행되고 있다[2-6].

나노구조 ZnO를 성장시키기 위한 방법은 크게 기상증착법과 액상증착법으로 구별된다. 열증착법 (thermal evaporation), 금속유기화학기상증착법 (MOCVD; metal organic chemical vapor

deposition), 펄스레이저증착법 (PLD; pulsed laser deposition)과 같은 기상증착을 이용한 공정으로 1차원 ZnO를 성장시키려면 공정온도 (>400°C)가 비교적 높고 수율 (product yield)이 낮은 단점을 가진다[7-10]. 하지만, 수열합성법 (hydrothermal method)과 같은 액상증착 공정은 간단한 제조공정과 저가의 장비를 이용할 수 있으며, 비교적 낮은 온도에서 ZnO 나노구조의 성장이 가능할 뿐만 아니라 대면적 성장이 가능하여 수율을 크게 향상시킬 수 있는 등의 많은 장점을 가진다[11].

한편, 1차원 나노구조의 ZnO 성장은 기판의 종류나 표면 상태와 상당히 관련되어 있다. 기판의 결정성이나 ZnO와의 격자일치 정도, 표면 결합상태 등은 ZnO의 안정적인 성장을 좌우하며, 전기적, 광학적 특성에 많은 영향을 끼치게 된다[12]. 사파이어, GaN 기판과 같은 단결정 기판 위에 이종 에피택셜 (hetero epitaxial) ZnO 나노구조체를 성장시키기 위해서는 핵생성 (nucleation)을 돕는 ZnO 완충층 (buffer layer)이 필요하다. 반도체 산업에

1. 한국세라믹기술원 전자부품센터
(서울시 금천구 가산동 233-5)
a. Corresponding Author : yhjeong@kicet.re.kr
접수일자 : 2010. 1. 11
1차 심사 : 2010. 2. 15
심사완료 : 2010. 2. 22

서 널리 사용되는 Si 기판은 ZnO와의 격자상수 차이가 커서, 완충층 (buffer layer)을 사용하여 양질의 1차원 ZnO 나노구조를 성장시키기도 한다[13].

본 연구에서는 Si(100) 기판을 사용하여 완충층 없이 종결정(seed crystal)을 생성시킨 후 100°C 이하의 저온에서 수열합성법을 이용하여 균일한 ZnO 나노로드를 성장시켰다. 전구체 용액의 농도에 따른 ZnO 나노로드의 성장 거동과 광학적 특성을 분석하였다.

2. 실험

Si(100) 기판 위에 종결정 (seed crystal)을 생성시키기 위하여 zinc acetate dehydrate (Junsei Chemical, Japan)를 에탄올(99.9%)과 함께 혼합하여 zinc acetate 용액을 0.01 M에서 0.04 M까지 변화시킨 후 spin coating을 이용하여 우선 500 rpm의 속도로 15초 동안 회전한 후 2500 rpm의 속도로 30 초 동안 회전시켰다. 그리고, hot plate를 이용하여 100°C에서 1분 동안 건조시킨 후 주사전자현미경 (FESEM; JEOL JSM-6700F, Japan)을 이용하여 기판의 표면을 관찰하였다. 한편, ZnO 나노로드를 성장시키기 위하여 zinc nitrate hexahydrate (Yukuri Pure Chemicals, Japan)와 hexamethylenetetramine (HMTA; Kanto Chemicals, Japan)를 1:1의 몰비로 섞은 후 DI (deionized) water를 혼합하여 농도를 0.01 M에서 0.04 M까지 0.01 M씩 증가시킨 전구체 용액을 제조하였다. ZnO 종결정을 미리 생성시킨 Si(100) 기판을 ZnO 종결정이 분포된 면을 전구체 용액의 표면과 맞게 부유 (floating) 시킨 후, 90°C의 온도에서 수열합성법으로 성장시켰다. 성장된 ZnO 나노로드의 결정구조는 X선 회절분석기 (XRD; Rigaku D/MAX-2200V, Japan), (고분해능 투과전자현미경 (HRTEM; JEOL 2011, Japan)을 통해 각각 분석하였으며, 미세구조는 주사전자현미경 (FESEM; JEOL JSM-6700F, Japan), 조성은 에너지분산분광기 (EDS; Oxford INCA Energy 350, Japan), 광학적 특성은 photoluminescence (PL; HORIBA JOBIN YVON, Japan) 분석을 통하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 zinc acetate 용액의 몰농도 변화에 따라 종결정이 생성된 기판의 표면이미지를 보여주고

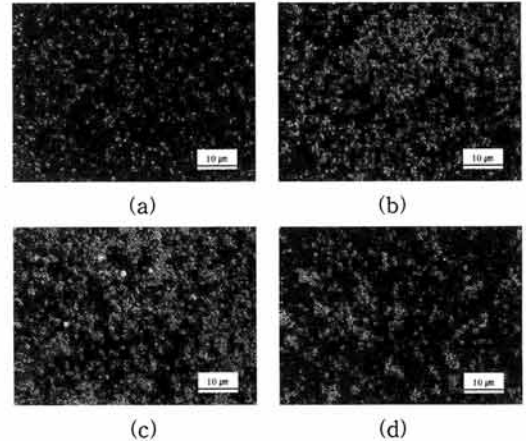


그림 1. Zinc acetate 용액의 몰농도 변화에 따라 종결정이 생성된 기판의 표면이미지; (a) 0.01 M, (b) 0.02 M, (c) 0.03 M, (d) 0.04 M.

Fig. 1. Surface SEM images of Si substrate on which seed crystal has generated as a function of zinc acetate molar concentration; (a) 0.01 M, (b) 0.02 M, (c) 0.03 M, (d) 0.04 M.

있다. 그림 1(a)-(c)에서 알 수 있듯이 zinc acetate 용액의 몰농도가 0.01 M에서 0.03 M까지 증가함에 따라 생성된 종결정의 단위면적당 밀도는 급격하게 증가하였다. 그러나 몰농도가 0.04 M이 되면서 종결정이 서로 응집 (agglomeration)되어 석출됨에 따라 기판 표면에 잔류한 종결정의 수는 오히려 감소하였다. (그림 1(d) 참조) 이로부터 ZnO 종결정을 합성하기 위한 최적의 zinc acetate 용액 몰농도를 0.03 M로 고정한 후 ZnO 나노로드를 성장시키기 위하여 전구체 용액의 농도를 변화시켰다.

그림 2는 0.04 M 농도의 전구체 용액에서 성장시킨 ZnO 나노로드 배열의 X선 회절 패턴과 SEM 이미지를 보여준다. 모든 피크 (peak)는 기존의 보고에 의한 순수 육방정계 (hexagonal) wurtzite ZnO 상의 격자를 가지는 결정면에 따라 표시하였다. 그림 2(a)에서 알 수 있듯이 매우 강한 (002) 피크가 관찰되었으며, (100)와 (201)의 약한 peak 또한 관찰되었다. 이로부터 c축 [002] 방향의 우선 배향성을 가지는 ZnO 나노로드가 안정적으로 성장하였음을 알 수 있었으며, 40~90 nm의 지름과 약 1.2 μm 크기의 길이를 가지는 ZnO 나노

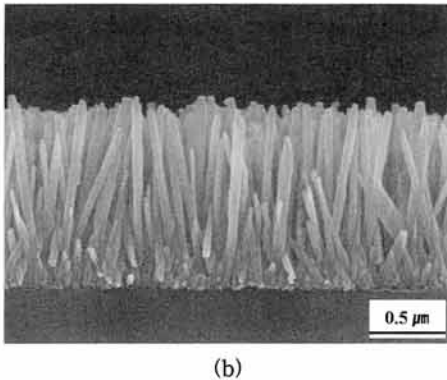
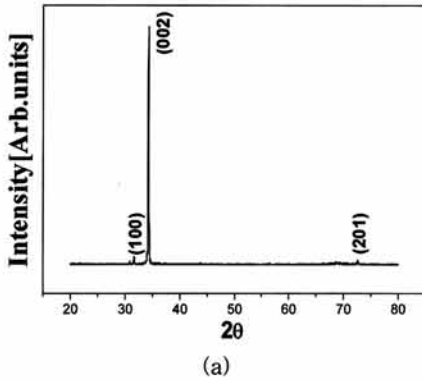


그림 2. 0.04 M 농도의 전구체 용액에서 성장시킨 ZnO 나노로드 배열의 (a) X선 회절 패턴과 (b) 측면 SEM 이미지.

Fig. 2. (a) An X-ray diffraction pattern and (b) a FESEM side view image of ZnO nanorod array obtained from the precursor with 0.04 M concentration.

로드 배열이 Si(100) 기판 위에서 비교적 균일하게 얻어졌음을 그림 2(b)의 SEM 이미지로부터 또한 확인할 수 있었다.

그림 3(a)-(d)는 0.01 M, 0.02 M, 0.03 M 및 0.04 M 농도의 전구체 용액에서 성장시킨 ZnO 나노로드 배열의 FESEM 표면 이미지를 나타낸다. 전구체 용액의 농도가 0.01 M에서 0.04 M로 증가함에 따라 Si 기판 면적에서 ZnO 나노로드 배열이 차지하는 배열밀도가 상당히 증가하였으며, 그림 3(a)에서 보듯이 전구체 용액의 농도가 0.01 M로 비교적 낮은 경우 ZnO 나노로드의 배열은 방향성을 갖지 않는 반면에 전구체 용액의 농도가 0.04 M까지 증가함에 따라 나노로드의 배열 밀도는 꾸준히 증가하였으며 성장방향도 기판에 수직인 c축

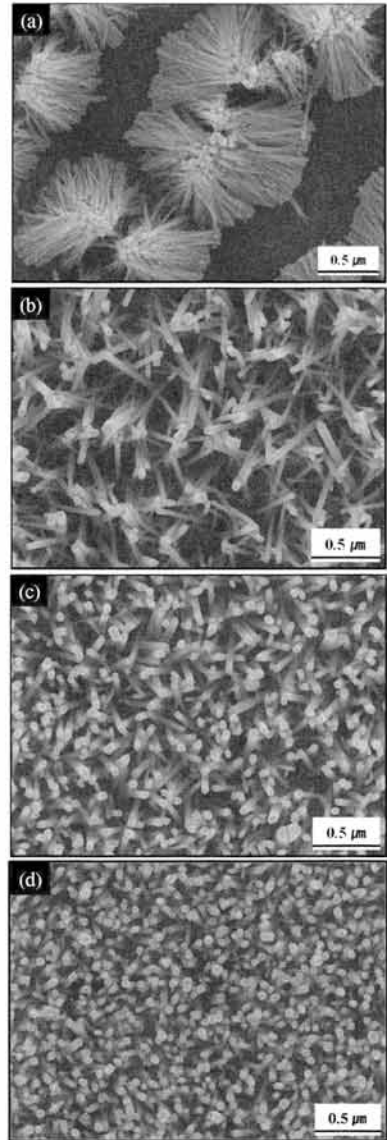


그림 3. 다양한 농도의 전구체 용액에서 성장시킨 ZnO 나노로드 배열의 상부 FESEM 이미지; (a) 0.01 M, (b) 0.02 M, (c) 0.03 M, (d) 0.04 M.

Fig. 3. FESEM top view images of ZnO nanorods array grown from the precursor solution with various mole concentration; (a) 0.01 M, (b) 0.02 M, (c) 0.03 M, (d) 0.04 M.

방향으로 균일하게 정렬되어 성장함을 알 수 있었다(그림 2(b), 3(d) 참조).

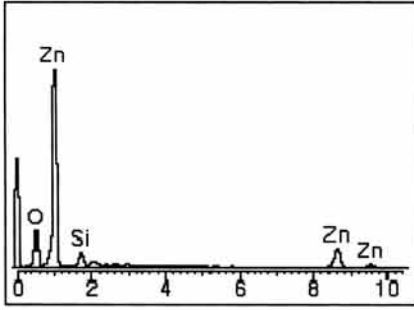


그림 4. 0.04 M 농도의 전구체 용액으로부터 성장된 ZnO 나노로드 배열의 EDS 스펙트럼.
 Fig. 4. EDS spectrum of ZnO nanorods array obtained from the precursor with 0.04 M concentration.

0.04 M의 전구체 용액으로부터 성장된 ZnO 나노로드 배열의 성분분석을 위하여 EDS를 수행한 결과 이미지를 그림 4에 나타내었다. 기판의 Si 성분을 제외하면 어떠한 불순물도 포함되지 않은 Zn와 O만의 피크가 관찰되었으며 이는 다른 물 농도를 가진 전구체로부터 성장한 시편에서도 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

본 시편의 ZnO 나노로드 배열에서 나노로드 하나를 추출하여 TEM 분석을 실행하여 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)는 0.04 M 전구체 용액에서 성장한 ZnO 나노로드의 TEM 이미지로서 지름의 크기는 약 85 nm 정도였으며 삽화의 SAED(selected area electron diffraction) 패턴으로부터 wurtzite 구조의 단결정 ZnO의 성장을 재확인할 수 있었다. 또한 그림 5(b)의 HRTEM 이미지는 결정 결함(defect)이 거의 없는 선명한 lattice fringe를 보여주었으며 c축 배향성을 가지는 (002)면의 격자간 거리가 wurtzite 벌크 ZnO가 가지는 격자구조와 거의 일치하는 약 0.526 nm로 측정되었다.

그림 6은 다양한 농도의 전구체 용액에서 성장시킨 ZnO 나노로드가 배열된 기판의 PL 스펙트럼을 상온에서 측정한 결과를 보여주고 있다. 모든 시편에서 380 nm 파장 근처에서 좁은 영역의 UV 발광(emission) 피크가 관찰되었다. 이때의 발광 피크는 ZnO 자유 여기자(free exciton)의 재결합(recombination)에 따른 near-band-edge (NBE) 발광에 따른 것이다[14,15]. 또한 전구체 용액의 물 농도가 증가함에 따라 피크의 강도(intensity)가

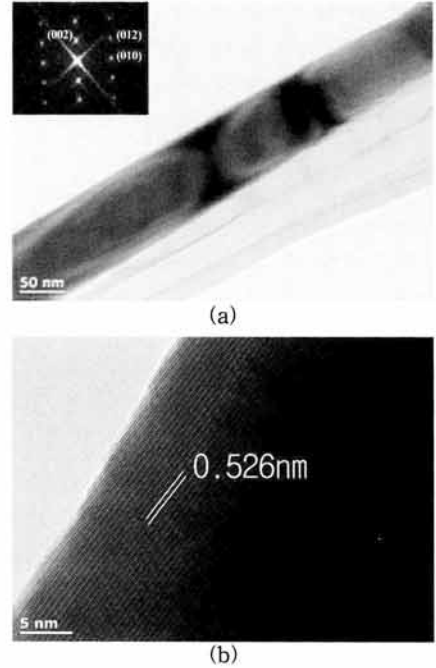


그림 5. (a) 0.04 M 농도의 전구체 용액으로부터 제조된 ZnO 나노로드 TEM 이미지 (삽화, SAED 패턴) (b) HRTEM 이미지.
 Fig. 5. (a) TEM image showing the general morphology of ZnO nanorod generated from 0.04 M precursor solution, (b) its corresponding SAED pattern and (c) HRTEM image

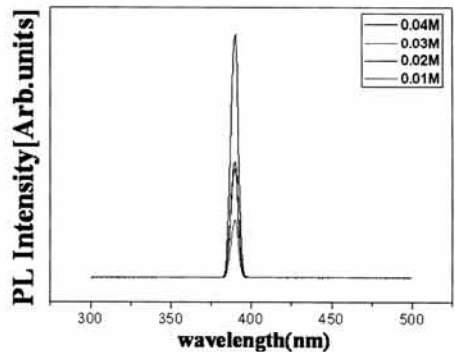


그림 6. 다양한 전구체 농도에서 제조된 ZnO 나노로드 배열의 Photoluminescence 스펙트럼.
 Fig. 6. Photoluminescence Spectra of the ZnO nanorods array developed from precursor solutions with a variety of concentration.

급격하게 증가하는 현상이 관찰되었다. 이는 그림 3에서 확인하였듯이 전구체 용액의 몰농도가 0.04 M까지 증가함에 따라 나노로드의 배열밀도가 급격히 증가하였고, 그림 5(b)의 HRTEM 이미지에 서처럼 제조된 ZnO 나노로드의 결정 결함이 거의 없는 우수한 구조적 특성에 기인하여 발광 효율이 향상된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 완충층 없이 종결정 (seed crystal)을 생성시킨 후 수열합성법을 이용하여 전구체 용액의 농도 (0.01 M~0.04 M) 변화에 따라 성장시킨 ZnO 나노로드 배열의 성장과 구조, 광학적 특성에 관하여 조사하였다.

1. 종결정의 생성을 통해 Si(100) 기판 위에서 안정적으로 성장한 ZnO 나노로드 배열의 결정구조는 c축 방향의 (002) 우선 배향성을 가지는 wurtzite 구조를 나타내었으며 전구체 용액의 농도가 증가함에 따라 ZnO 나노로드 배열 밀도 증가하였다.
2. 특히 0.04 M의 전구체 용액으로부터 제조된 ZnO 나노로드는 결정 결함이 거의 없이 약 85 nm의 지름과 약 1.2 μm 길이를 가졌으며 0.526 nm의 (002) 격자 간격을 가지는 안정된 구조를 나타내었다.
3. 전구체 용액의 농도 증가에 따른 ZnO 나노로드 배열 밀도의 증가와 0.04 M에서 제조된 결함이 없는 ZnO 나노로드의 우수한 구조적 특성은 380 nm 파장 근처에서 UV 발광 특성을 크게 향상시켰다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입(No.2009-0076331).

참고 문헌

[1] Y. I. Alivov, E. V. Kalina, A. E. Cherenkov, D. C. Look, B. M. Ataev, A. K. Omaev, M. V. Chukichev, and D. M. Bagnall, "Fabrication and characterization of n-ZnO/

p-AlGaIn heterojunction light-emitting diodes on 6H-SiC Substrates", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, p. 4719, 2003.

[2] X. D. Wang, J. H. Song, P. Li, J. H. Ryou, R. D. Dupuis, C. J. Summers, and Z. L. Wang, "Growth of uniformly aligned ZnO nanowire heterojunction arrays on GaN, AlN, and Al_{0.5}Ga_{0.5}N substrates", J. Am. Chem. Soc., Vol. 127, p. 7920, 2005.

[3] Y. C. Lee, S. Y. Hu, W. Water, K. K. Tiong, Z. C. Feng, Y. T. Chen, J. C. Huang, J. W. Lee, C. C. Huang, and M. H. Chenmg, "Rapid thermal annealing effects on the structural and optical properties of ZnO films deposited on Si sbstrates", J. Lumin., Vol. 129, p. 148, 2009.

[4] S. D. Lee, Y. S. Kim, I. S. Yi, J. Y. Choi, and S. W. Kim, "Morphology control and electroluminescence of ZnO Nanorod/GaN heterojunctions prepared using aqueous solution", Appl. Phys. Lett., Vol. 113, p. 8954, 2009.

[5] Z. L. Wang and J. H. Song, "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays", Science, Vol. 312, p. 242, 2006.

[6] R. Zhul, D. Wang, S. Xiang, Z. Zhou, and X. Ye, "Piezoelectric characterization of a single zinc oxide nanowire using a nano-electromechanical oscillator", Nanotechnology, Vol. 19, p. 285712, 2008.

[7] A. Umar, H. W. Ra, J. P. Jeong, E. K. S, and Y. B. Hahn, "Synthesis of ZnO nanowires on Si substrate by thermal evaporation method without catalyst: Structural and optical properties", Korean J. Chem. Eng., Vol. 23, p. 499, 2006.

[8] C. C. Lin and Y. Y. Li, "Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate", Mater. Chem. Phys., Vol. 113, p. 334, 2009.

[9] C. C. Lin, W. H. Lin, and Y. Y. Li "Field emission properties of ZnO nanowires synthesized by thermal decomposition process", J. Appl. Phys., Vol. 41, p. 225411,

- 2008.
- [10] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang, "Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport", *J. Appl. Phys.*, Vol. 13, p. 113, 2001.
- [11] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, and Y. Zhang, "Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 42, p. 3031, 2003.
- [12] U. Pal and P. Santiago, "Controlling the morphology of ZnO nanostructures in a low-temperature hydrothermal process", *Phys. Chem. B*, Vol. 109, p. 15317, 2005.
- [13] D. C. Kim, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, "Vertically aligned ultra-slim ZnO Nanowires formed by homo-diffusion: Growth evolution and emission properties", *Cryst. Growth Des.*, Vol. 9, No. 11, p. 4725, 2009.
- [14] S. C. Lyu, Y. Zhang, C. J. Lee, H. Ruh, and H. J. Lee, "Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires", *Chem. Mater.*, Vol. 15, p. 3294, 2003.
- [15] J. Q. Hu and Y. Bando, "Growth and optical properties of single-crystal tubular ZnO whiskers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, p. 1401, 2003.