

수열합성법을 이용한 산화아연 나노와이어의 에피택시 성장

함다슬, 정병언, 양명훈, 이종관, 최영빈, 강현철^a

조선대학교 재료공학과

Epitaxial Growth of ZnO Nanowires on Sapphire (001) Substrates Using a Hydrothermal Process

Daseul Ham, Byeong Eon Jeong, Myeong Hun Yang, Jong Kwan Lee, Young Bin Choi, and Hyon Chol Kang^a
 Department of Materials Science and Engineering, Chosun University, Gwagnju 61452, Korea

(Received August 11, 2018; Revised August 19, 2018; Accepted August 21, 2018)

Abstract: Epitaxial ZnO nanowires (NWs) were synthesized on sapphire (001) substrates using a hydrothermal process. The effects of the pH value of the precursor solution on the structural and optical properties of the resulting NWs was studied. The epitaxial relationship and the domain matching configuration between the sapphire (001) substrate and the as-grown ZnO NWs were determined using synchrotron X-ray diffraction measurements. The (002) plane of würtzite ZnO NW grows in the surface normal direction parallel to the sapphire (001) direction. However, three types of in-plane domain matching configurations were observed, such as the on-position, 30°-rotated position, and ±8.5°-rotated position relative to the on-position, which might be attributed to inheriting the in-plane domain configuration of the ZnO seed layer.

Keywords: ZnO, Nanowires, Epitaxy, Domain matching model, Hydrothermal process

1. 서론

산화아연(ZnO)은 II-VI 화합물 반도체로서, 우수한 광학적·열적 특성으로 인하여 다양한 응용 분야를 가지고 있다. 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 상온에서 60 meV의 엑시톤(exciton) 결합 에너지를 갖기 때문에 UV (ultraviolet) 발광 소자 및 센서로 활용되고 있다 [1,2]. 또한 가시광 영역에서 85% 이상의 높은 광 투과성과 반사 방지 특성으로 인하여 태양전지 등 광학 소재로 널리 사용되고 있다 [3,4]. 이전에는 thin film transistor 등 전자소자에 활용하기 위하여 대부분 고품질 박막의 제조 및 특성 연구가 주로 이루어졌다

[5-9]. 최근 나노미터 크기를 갖는 다양한 나노구조체를 제조할 수 있는 기술 개발과 함께 이를 전자소자에 활용하기 위한 응용 연구가 활발히 진행되고 있다. ZnO 나노구조체는 나노로드(nanorod), 나노와이어(nanowire), 나노플라워(nanoflower) 등 매우 다양한 형태로 제조할 수 있다 [10-17].

ZnO 나노구조체 중 1차원 구조인 나노로드나 나노와이어는 나노 과학 연구 초기에 과학적으로, 기술적으로 매우 중요한 역할을 담당하였다 [1,2,18,19]. 다양한 응용범위와 더불어 3차원 벌크(bulk) 소재와 상이한 물리적·화학적 성질을 규명하는 기본 소재로 활용되었기 때문이다. 나노와이어는 지름과 길이의 비율(aspect ratio)이 매우 크다. 벌크 소재와 비교해서 매우 큰 비표면적을 갖기 때문에 감도가 좋은 센서나 전자소자의 광학적 효율 증대를 기대할 수 있다. 광학 소자의 국부적 영역에 선택적으로 나노와이어를 성장시켜 UV 광변조 효과를 증폭시킬 수 있는 소재로 활용할 수 있다 [20,21]. 또

a. Corresponding author; kanghc@chosun.ac.kr

한 발광층 표면에 수직으로 균일하게 배열하여 광증폭 효과를 달성할 수 있다.

산화아연 나노와이어의 제조는 다양한 물리적·화학적 증착기술을 이용하여 시연되었다. 대표적으로 증기상(vapor phase)을 이용한 chemical vapor deposition 법 [22], vapor transport법 [23] 등이 보고되었다. 아울러 화학적 전구체(precursor)를 원재료로 이용하는 수열합성(hydrothermal)법은 단순한 실험장치, 낮은 제조 원가 등 장점을 가지고 있다 [10,15]. 최근에는 supersaturation 조건을 조절하여 나노와이어의 지름, 길이와 형상을 조절하는 연구가 제시되었다 [15,19,24].

수열합성법으로 성장한 산화아연 나노와이어는 기판에 직접적으로 성장하지 못하는 단점이 있다. 따라서 기판의 구조적 성질을 이어받지 못한다. 이를 보완하고자 대부분의 수열합성법은 씨앗층(seed layer)이 필요하다. 씨앗층의 역할은 전구체가 화학적으로 반응하여 성장할 수 있는 토대를 제공하는 것이다. 씨앗층은 기판과의 화학적 접합뿐만 아니라 원자배열 등 물리적인 접합도 제공한다. 대표적인 씨앗층 제조법은 수열합성에 사용되는 전구체를 상대적으로 낮은 농도에서 제조한 후 spin coating하는 방법과 전구체 용액에 기판을 담그는 방법이 사용되었다. 스퍼터 증착법을 이용한 산화아연 박막 씨앗층의 효과도 보고되었다 [25]. 또한 금(Au) 박막 씨앗층의 영향도 연구되었다 [26]. 결론적으로 수열합성법으로 증착한 산화아연 나노와이어의 구조적인 특징은 씨앗층의 물리적인 성질에 영향을 받는다고 이해된다.

본 연구에서는 수열합성법으로 성장한 산화아연 나노와이어와 sapphire 기판과의 에피택시 특성을 연구하였다. 전구체 수용액의 pH 값이 산화아연 나노와이어의 구조적 및 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 방사광 X-선 산란 실험을 통하여 산화아연 나노와이어의 원자배열의 구조적 특성을 고찰하였다. 수직 방향으로 (002) 원자면이 잘 정렬된 산화아연 나노와이어 집합체가 관찰되었다. 수평방향의 원자배열은 특징적으로 3가지 종류의 원자면 배열이 관찰되었다. 이러한 산화아연 나노와이어 에피택시 성장은 산화아연 씨앗층의 특성을 이어받는 것으로 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 산화아연 나노와이어의 제조

먼저 씨앗층의 제조에 대하여 설명한다. 산화아연 씨

앗층을 sapphire 기판 위에 형성하기에 앞서, sapphire 기판을 세척하였다. 아세톤, 메탄올, 그리고 증류수에 sapphire 기판을 담가 초음파세척기로 각 10분간 세척하였다. 산화아연 씨앗층은 화학적 전구체 용액을 제조한 후 기판 위에 도포하였다. 산화아연 전구체를 제조하기 위해서 Zinc-acetate-dihydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Sigma Aldrich) 분말을 에탄올에 녹인다. 이때 농도는 0.005 M이고 상온에서 계속해서 교반하면서 분말을 서서히 녹여서 균일한 전구체 용액을 제조하였다. 전구체 용액의 pH를 조절하기 위해서 ammonium hydroxide (NH_4OH) 용액을 첨가하여 pH 값을 9로 조절하였다. 수열합성법으로 제조한 산화아연 나노와이어가 pH = 9에서 가장 좋은 물리적 특성을 나타내었기 때문이다 [11]. 씨앗층의 도포는 sapphire 기판을 250°C로 가열하면서 20분 동안 유지하였다. 도포하는 동안의 온도 영향을 조사하였는데, 250°C에서 제조한 시편이 가장 균일한 표면 형상을 나타내었기 때문에 본 연구에서 씨앗층은 250°C에서 제조하였다.

씨앗층을 도포한 사파이어 기판은 teflon 용기 내의 시편 홀더에 고정된 후 전구체 용액을 주입하였다. 이때 전구체 용액은 위에서 설명한 씨앗층 제조과정에서 에탄올 대신 증류수를 넣어 제조하였다. Teflon 용기는 수열합성 반응조인 auto-clave에 장착한 후 오븐에 위치하였다. 수열합성 공정 온도는 150°C이고 유지 시간은 2시간이다. 여기에서 공정온도는 오븐의 온도로 설정하였다. 수열합성 유지가 완료되면 오븐의 온도를 상온으로 설정하여 냉각하였다. 냉각된 auto-clave에서 시편을 꺼낸 후 에탄올과 증류수로 세척하고 상온에서 건조하였다. 본 연구에서는 산화아연 나노와이어의 물성이 최적화되도록 전구체 용액의 농도 및 수열합성 공정온도를 사전에 조사하였다 [11]. 본 논문에서 실험한 전구체 용액의 농도는 0.1 M이다. 앞서 설명한 바와 같이 전구체 수용액의 pH 값 변화에 따른 구조적·광학적 특성을 분석하기 위하여 pH 값을 8, 9, 10으로 조절하여 시편을 제조하였다.

2.2 산화아연 나노와이어의 물성 분석

수열합성법으로 제조한 시편의 표면 형상은 scanning electron microscope (SEM, Hitachi S-4700)으로 분석하였다. 특히 수직방향으로 잘 정렬된 산화아연 나노와이어의 형상은 cross-section SEM을 통하여 확인하였다. 씨앗층의 표면 형상 및 크기 분포는 atomic force microscopy (AFM) 및 표면 SEM 이미지를 통하여 분석

하였다. 씨앗층 및 산화아연 나노와이어 시편의 구조적 정보를 고찰하기 위하여 포항가속기연구소 내 5D GIST 빔라인에서 방사광 X-ray diffraction (XRD) 실험을 수행하였다. 입사빔의 X-선의 에너지는 10 keV (파장 = 1.24 Å)으로 설정하였다. 산화아연 나노와이어의 수직방향의 결정학적 정보를 분석하기 위하여 통상적인 θ -2 θ 스캔을 측정하였다. Mosaic 분포를 고찰하기 위하여 ZnO (002) Bragg 피크 위치에서 θ -rocking 곡선을 측정하였다. 산화아연 나노와이어와 sapphire (001) 기판과의 에피택시 관계를 규명하기 위하여 sapphire (113) Bragg 피크와 ZnO (112) Bragg 피크를 조사하였다. H, K, L 방향으로의 정보뿐만 아니라 azimuthal ϕ 방향으로의 스캔을 통하여 sapphire 기판에 대한 산화아연 나노와이어의 domain configuration 정보를 획득하였다. 수열합성 조건 중 pH 변화에 따른 산화아연 나노와이어의 광학적 특성 변화를 고찰하기 위하여 photoluminescence (PL) 스펙트럼을 측정하였다. PL 스펙트럼은 상온에서 측정하였고, 325 nm 파장을 갖는 He-Cd laser를 광원으로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 씨앗층의 특성 분석

씨앗층의 구조적 특성을 분석한 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1(a)의 SEM 사진을 보면 작은 알갱이들의 군집체가 sapphire 기판 표면에 관찰된다. 알갱이 지름의 분포는 대부분 5~6 nm 정도이다. 씨앗층 알갱이의 높이 정보를 분석한 AFM 이미지와 $y = 2.5 \mu\text{m}$ 위치에서의 line profile을 그림 1(b)와 그림 1(c)에 나타내었다. AFM 이미지는 SEM 이미지에서 관찰했던 것과 유사하게 씨앗층 알갱이가 선명하게 관찰된다. 높이 분포는 2~8 nm 분포를 보이고 평균적으로 6 nm 크기이다. 씨앗층 알갱이의 구조적 정보는 XRD θ -2 θ 및 θ -rocking 곡선을 통하여 규명하였다. 결과는 각각 그림 1(d)와 그림 1(e)에 나타내었다. θ -2 θ 패턴의 X-축 값은 X-선 momentum transfer인 Q 값으로 설정하였다. $Q = 2\pi/d$ 이고 여기에서 d 는 ZnO 결정의 원자면간 거리이다. $Q = 2.9 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 관찰된 Bragg 피크는 sapphire (006) 원자면에 해당하고 $Q = 2.38 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 관찰된 Bragg 피크는 ZnO (002) 원자면에 해당한다. ZnO의 c -격자상수는 약 5.28 \AA 으로 bulk 값인 5.2 \AA 보다 0.08 \AA 크다. 이는 씨앗층 알갱이와 sapphire 기

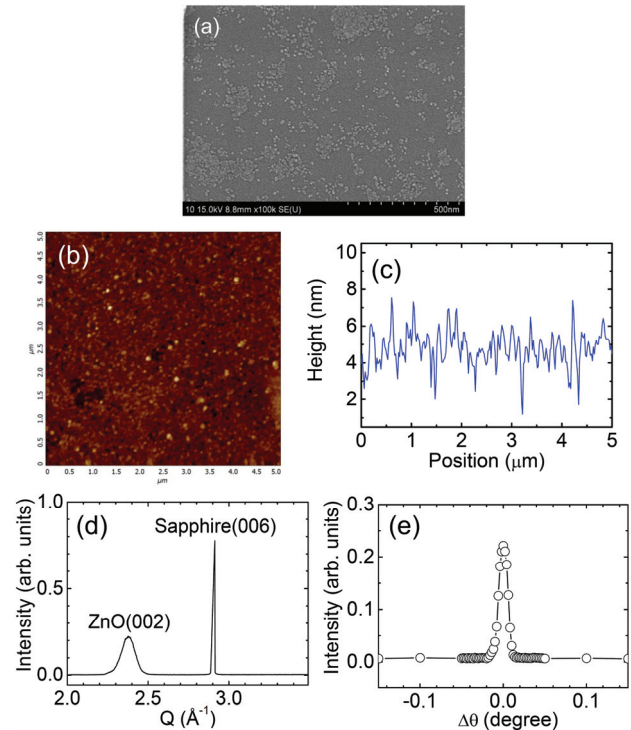


Fig. 1. Structural properties of seeds layer on sapphire (001) substrate. (a) SEM image, (b) AFM image, (c) AFM line profile, (d) XRD θ -2 θ profile, and (e) θ -rocking curve measured at ZnO (002) Bragg peak.

판 사이의 격자불일치에 의하여 c -격자상수가 1.5% 정도 응력을 받는다고 할 수 있다. Sherrer 방정식($d \sim 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$)을 이용하여 구한 결정립의 크기(d)는 6.34 nm 로서 위에서 언급한 SEM 및 AFM 이미지에서 구한 알갱이의 크기와 유사하다. 여기에서 β 는 full width at half maximum (FWHM) 값이다. 즉 씨앗층을 구성하고 있는 알갱이는 하나의 결정립으로 구성되어 있으며, 대부분 단결정이라고 여겨진다. Mosaic 분포를 나타내는 θ -rocking 곡선의 FWHM은 0.012° 로서 매우 우수한 mosaic 분포를 나타낸다. 다시 말하면, 씨앗층 알갱이는 sapphire 기판과 매우 잘 정렬되어 있으며 수직방향으로 (002) 원자면으로 정렬하고 있다.

3.2 산화아연 나노와이어의 구조적 특성

산화아연 나노와이어 시편의 구조적 특성을 규명하기 위하여 XRD θ -2 θ 회절 패턴을 측정하였다. 결과는 그림 2에 나타내었다. 마찬가지로 $Q = 2.9 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 관찰된 Bragg 피크는 기판인 sapphire (006) 원자면

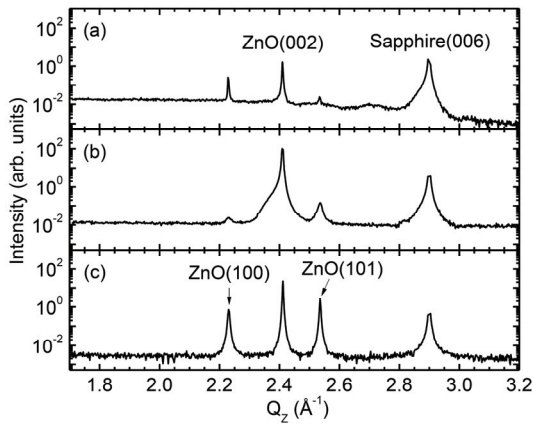


Fig. 2. XRD θ - 2θ profiles of ZnO nanowire samples prepared at (a) pH = 8, (b) pH = 9, and (c) pH = 10.

에 해당한다. $Q = 2.2304, 2.41, 2.5343 \text{ \AA}^{-1}$ 위치에서 3개의 Bragg 피크가 관찰되었는데, 각각 ZnO 결정의 (100), (002), (101) Bragg 피크에 해당한다. 주요 변수인 pH 값에 따라서 각 결정면의 Bragg peak 세기와 비율이 달라지는데, pH = 8에서 제조한 산화아연 나노와이어 시편의 경우에는 세 원자면의 Bragg 피크가 다른 시편에 비해서 상대적으로 약하다. pH = 9에서 제조한 시편에서는 (002) Bragg 피크가 매우 강한 반면 (100) 원자면과 (101) 원자면의 Bragg 피크는 상대적으로 매우 약한 것을 알 수 있다. 이는 대부분의 산화아연 나노와이어는 (002) 원자면이 수직방향으로 배열되었고, 성장방향이 (002) 원자면임을 알 수 있다. ZnO (002) Bragg 피크는 약간 비대칭 곡선을 보이는데, 이는 산화아연 나노와이어의 응력에 의한 것이다. 즉, 기판인 sapphire와의 격자불일치에 의한 응력을 받는 부분이 존재한다는 것이다 [27]. ZnO (002) Bragg 피크를 Gaussian 분포곡선으로 fitting하면 FWHM이 0.00618 \AA^{-1} 이다. 이는 약 100 nm의 결정립의 크기에 해당한다. 통상적인 고품질 박막에서 관찰되는 수준과 비슷한 결과이다 [28]. pH = 10에서 제조한 시편의 경우에는 세 개의 Bragg 피크의 세기가 모두 견줄 만한 수준이다. 이는 산화아연 나노와이어가 수직방향으로 우선 성장하는 것과 아울러 성장 후 쓰러져서 수평방향으로 배열하고 있는 경우가 있을 것으로 추측된다.

하나의 산화아연 나노와이어는 수십~수백 개의 결정립으로 구성되어 있다. 각 결정립의 수직방향에 대한 mosaic 분포를 분석하기 위하여 ZnO (002) Bragg 피크에서 θ -rocking 곡선을 측정하여 그림 3에 나타내었다. 특징적인 사항은 pH = 9에서 제조한 산화아연 나노와

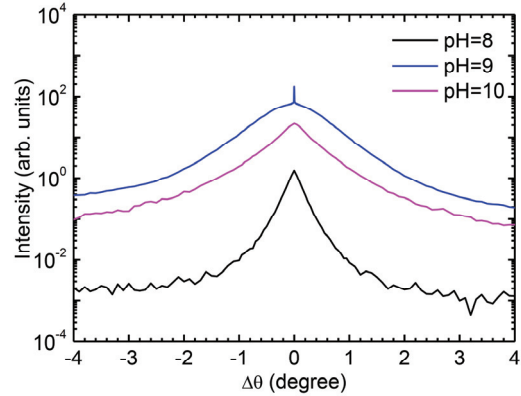


Fig. 3. θ -rocking curves measured at ZnO (002) Bragg peak. The sample grown at pH=9 shows a two-component line shape composed of a sharp and broad component. This can be explained by the well-aligned and poorly-aligned domains, respectively.

이어 시편의 경우 two-component line shape을 나타내는 반면, pH = 8과 pH = 10에서 제조한 시편의 경우에는 일반적인 single-component mosaic 분포 곡선을 나타낸다. Gaussian 분포와 Lorentzian 분포로 나타낼 수 있는데, 이 경우에는 Lorentzian 분포에 근접한 곡선이다. 각각의 FWHM은 0.301° 과 0.765° 를 나타낸다. pH = 8에서 제조한 시편이 상대적으로 좋은 mosaic 분포를 갖는다고 할 수 있다. pH = 9에서 제조한 시편의 경우에는 고품질 에피택시 산화아연 박막에서 관찰되는 mosaic 분포 곡선을 나타낸다 [27,28]. $\Delta\theta = 0^\circ$ 을 기준으로 sharp component와 broad component로 line profile이 구성되어 있다. θ -rocking 곡선을 2개의 Gaussian 분포 곡선으로 fitting하여 FWHM을 분석하였다. Sharp component의 FWHM은 0.01° 이고, broad component의 FWHM은 1.08° 로 분석되었다. 즉, 고품질 산화아연 에피택시 박막의 경우와 마찬가지로 sapphire 기판의 원자배열과 매우 잘 일치하는 층상구조(layered)를 갖는 산화아연 결정립이 존재한다. 또한 sapphire 기판과 원자배열이 어긋나 있는 결정립이 존재하는데, sapphire 기판에서 높이 방향으로 먼 위치에 있는 산화아연 결정립으로 추정된다.

산화아연 나노와이어의 형상을 조사하기 위하여 SEM 분석을 수행하였다. 그림 4(a)와 4(b)는 pH = 9 조건에서 제조한 산화아연 나노와이어 시편의 표면 및 단면 SEM 사진을 나타내었다. pH = 8 및 pH = 10에서 제조한 시편은 비슷한 결과를 나타내기 때문에 대표적으로 pH = 9에서 제조한 시편의 결과를 나타내었다. SEM 사진을 보면, 서로 독립적인 산화아연 나노와이어

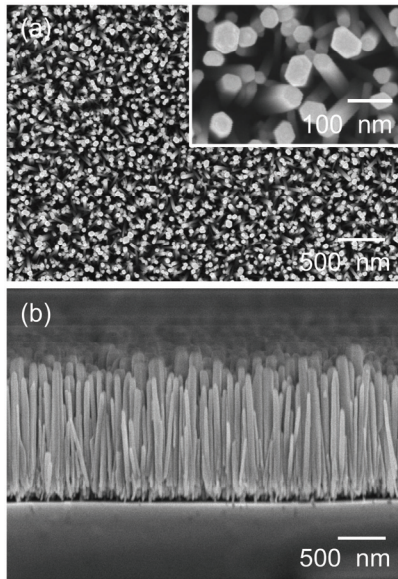


Fig. 4. (a) Top view and (b) cross-sectional SEM images of the ZnO nanowire sample grown at pH=9. Magnified view image is shown in the inset of (a).

가 수직방향으로 매우 잘 정렬되어 있음을 알 수 있다. 나노와이어의 길이는 약 1.6 μm 정도이다. 나노와이어의 지름은 약 20 nm에서부터 100 nm의 크기 분포를 가진다. 빈도수가 가장 많은 것은 약 45 nm 지름이다. 나노와이어의 밀도는 약 200 $\#/\mu\text{m}^2$ 이다. 그림 4(a)에 첨부(inset)한 SEM 사진은 고배율로 확대한 SEM 사진인데, 육각형 바닥면이 특징적으로 잘 드러난다. 산화아연은 hexagonal wurtzite 구조를 갖기 때문에 바닥면은 (001) 원자면이고 육각형 모양을 나타낸다. 이는 산화아연 나노와이어의 성장이 표면 에너지와 관련이 있다는 것을 간접적으로 보여주는 결과이다 [18,24]. (001) 원자면의 표면 에너지가 (100), (101) 원자면의 표면 에너지보다 크기 때문에 anisotropic 성장을 하게 되는 것이다. 즉 수열합성 과정 중 precursor 수용액 내의 Zn 및 O 원자는 씨앗층 표면에서 과포화되고 수평방향 성장보다 수직방향인 (001) 방향으로의 성장속도가 매우 빠르게 되어 결국 나노와이어를 형성한다.

3.3 산화아연 나노와이어의 광학적 특성

산화아연 나노와이어의 광학적 특성을 분석하기 위하여 PL spectrum을 측정하여 그림 5에 나타내었다. 밴드갭 천이에 해당하는 PL 피크는 377 nm 파장에서 관찰되었다. 밴드갭 에너지는 $E = 1,240/\lambda$ (λ 는 파장)

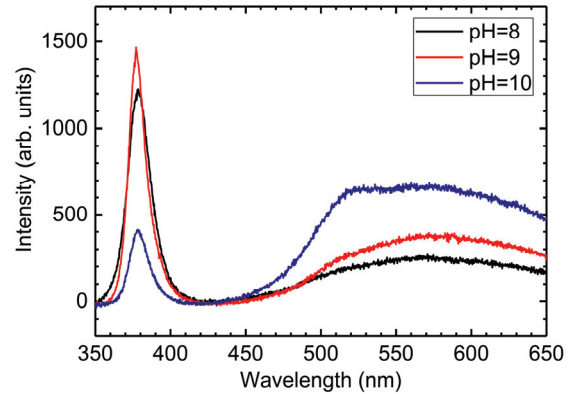


Fig. 5. PL spectra of the ZnO nanowire samples prepared at pH=8, 9, and 10. Peak at 377 nm corresponds to the bandgap transition, while broad peak of 450~650 nm originates from the defects such as O vacancies and Zn vacancies.

의 관계식을 이용하여 약 3.289 eV 값을 구하였다. 일반적으로 알려진 밴드갭인 3.3 eV에 매우 근접한다. 밴드갭 천이에 의한 PL 피크의 세기는 pH=9 시편에서 가장 강하고, pH=10 시편에서 가장 약하다. 이는 XRD 결과와 잘 일치하는 것으로 pH=9에서 제조한 나노와이어 시편의 품질이 가장 우수한 것으로 판단된다. 밴드갭 천이 PL 피크를 Gaussian 분포곡선으로 fitting하여 FWHM 값을 구하였다. pH 값이 증가함에 따라 각각 19.2, 15.19, 16.42 nm를 나타내는데, 광학적 특성이 구조적 특성과 잘 일치하고 있음을 보여준다. 파장대역이 450~650 nm 대역에서 관찰된 broad한 피크는 산화아연 나노와이어 내부에 존재하는 공공과 같은 결함 영역에서 발광한 것이다 [1,2]. pH=10에서 제조한 나노와이어 시편이 결함 영역 PL 피크가 가장 강하다. 이는 결함 밀도의 증가로 설명할 수 있다. 측정된 broad 피크는 1.908~2.755 eV 영역에서의 sub-밴드갭 에너지 대역을 나타낸다. 통상의 경우 Zn 공공 및 O 공공이 sub-밴드갭을 만들어 내는 주요한 요인이다. 2.0 eV는 O 공공이, 2.8 eV는 Zn 공공이 주요한 인자로 설명할 수 있다 [29]. 고품질 산화아연 에피택시 박막의 경우와 견주어서 결함 영역에서 발광한 PL 피크의 세기가 상대적으로 강함을 알 수 있는데, 이는 산화아연 나노와이어의 경우 비표면적이 크기 때문에 상대적으로 결함 영역의 비중이 커진 결과이다. 통상의 경우와 마찬가지로 수열합성을 통하여 증착한 산화아연 나노와이어 시편은 후열처리 공정을 통하여 결함 영역의 PL 피크의 세기는 크게 감소하고 밴드갭 천이 PL 피크의 세기는 증가할 것으로 예측된다.

3.4 산화아연 나노와이어의 에피택시 특성

에피택시 산화아연 나노와이어는 sapphire 기판과의 결정학적 방위관계를 갖는다. 특히 산화아연 박막에서 형성되는 에피택시 관계와 비슷한 방위관계를 형성할 것으로 예측된다. 본 연구에서는 수열합성으로 성장한 산화아연 나노와이어와 sapphire 기판 사이의 에피택시 관계를 규명하기 위하여 off-specular Bragg 피크를 조사하였다. ZnO (112) Bragg 피크와 sapphire (113) Bragg 피크를 측정하였다. 그림 6은 각 피크의 phi scan을 나타낸 것이다. Sapphire (113) 피크는 6° 간격 분포를 보이는데, 이는 6-fold symmetry를 나타낸다. Sapphire 피크의 FWHM은 약 0.002° 값을 나타내고, 이는 고품질 단결정 기판을 의미한다. ZnO (112) 피크는 조금 다른 양상을 나타내는데, sapphire (113) 피크 위치(on-position)와 on-position을 중심으로 ±8.5°-rotation 위치, 그리고 on-position에서 30°-rotation 위치에서 피크가 관찰되었다. 모든 피크는 sapphire 기판과 마찬가지로 6-fold symmetry를 나타낸다. 이는 sapphire (001) 원자면 위에 증착한 ZnO (001) 원자면의 상호 결정학적 방위관계 때문이다. 산화아연 박막에서는 보통 30°-rotation 위치에서 에피택시 관계가 형성된다 [28]. 이는 extended domain matching model로 설명할 수 있다 [27]. 즉 sapphire 기판과 산화아연 박막 사이의 격자불일치에 의한 응력을 최소화하기 위해서 30°-rotation 위치에서 4:5 혹은 8:9 domain matching 관계를 형성한다. 저온에서 성장한 산화아연 박막에서는 on-position 에피택시 관계를 형성하는 것이 보고되었다 [30]. 그림 7에 산화아연 나노와이어와 sapphire 기판과의 에피택시 관계를 도식화하여 나타내었다. 수직방향으로의

방위관계는 $[001]_{\text{ZnO}} \parallel [001]_{\text{Sapphire}}$ 이다. 수평방향으로의 방위관계 중, 30°-rotation 위치는 그림 7(a)에 나타낸 바와 같이 $[100]_{\text{ZnO}} \parallel [110]_{\text{Sapphire}}$ 방위관계를 따른다. 그림 7(b)에 나타낸 on-position 방위관계는 $[110]_{\text{ZnO}} \parallel [110]_{\text{Sapphire}}$ 으로 설명할 수 있다. 그림 7(c)에 나타낸 바와 같이, 산화아연 에피택시 박막과 다르게 산화아연 나노와이어에서는 특징적으로 ±8.5°-rotation 에피택시 관계가 관찰되었다. 이는 초기에 씨앗층과 sapphire 기판과의 방위관계를 어떻게 형성하느냐에 따라서 씨앗층 위에 성장한 나노와이어의 방위관계가 그대로 승계되는 것으로 해석할 수 있다. 본 연구에서는 250°C의 온도에서 씨앗층을 증착하였기 때문에 격자불일치 응력이 씨앗층에 미치는 영향이 상대적으로 완화될 수 있다. 이로 인하여 in-plane 에피택시 방위관계가 다양해진 것으로 판단된다.

Off-specular Bragg 피크를 조사하여 수열합성법으로 증착한 산화아연 나노와이어는 3가지 domain이 섞여 있다는 사실을 규명하였다. 각각 domain의 결정 품질을 알아보기 위하여 ϕ scan profile을 Gaussian 분포로 fitting하였다. On-position domain은 11.79°, ±8.5° rotation domain은 6.83°, 그리고 30°-rotation domain은 10.73°의 FWHM 값을 획득하였다. 이상의 결과를 통하여 ±8.5° rotation의 방위관계를 갖는 산화아연 나노와이어가 가장 우수한 결정학적 품질을 나타낸다고 할 수 있다. 하지만 고품질 산화아연 에피택시 박막의 품질과 비교해 보면 품질이 매우 저하됨을 알 수 있다. 이는 높은 종횡비를 갖는 나노와이어 고유의 형상 때문이다. 즉 종횡비가 커짐에 따라 원자면의 뒤틀림과 나노와이어의 기울어짐이 발생하기 때문에 결정의 품질은 필연적으로 저하된다. 참고로 그림

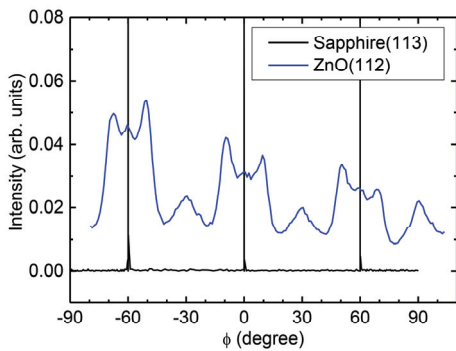


Fig. 6. ϕ -scan of off-specular sapphire (113) and ZnO (112) Bragg peaks. On-position, ±8.5°-rotation, and 30°-rotation domains with respect to sapphire were observed. All peaks showed a six-fold symmetry.

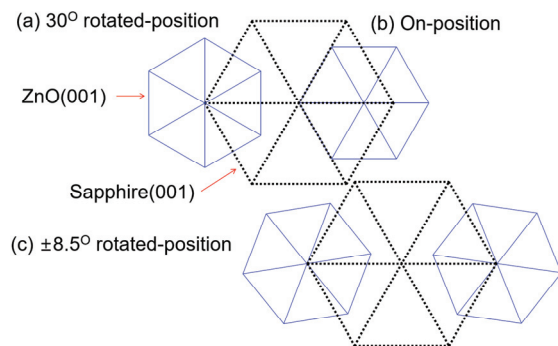


Fig. 7. Schematics of domain configurations. (a) 30°-rotation, (b) on-position, and (c) ±8.5° rotation with respect to sapphire substrate. The relative dimension of unit domains reflected the scale.

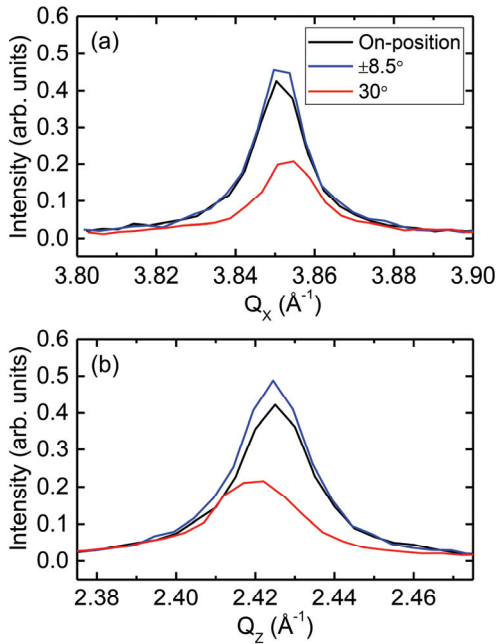


Fig. 8. XRD profiles of off-specular ZnO (112) Bragg peak in (a) Q_x direction and (b) Q_z direction.

4에 나타낸 pH = 9에서 제조한 산화아연 나노와이어의 종횡비는 약 350 정도이다.

산화아연 나노와이어의 에피택시 관계를 좀 더 고찰하면 on-position과 $\pm 8.5^\circ$ rotation domain은 비슷한 성향을 나타내고, 30° rotation domain은 조금 다른 성향을 나타낸다. 그림 8은 off-specular ZnO (112) Bragg 피크를 측정된 XRD 패턴을 나타내었다. 그림 8(a)는 수평방향의 Q_x scan이고 그림 8(b)는 수직방향의 Q_z scan이다. On-position과 $\pm 8.5^\circ$ rotation domain은 거의 일치하는 피크 위치와 FWHM 값을 나타내는 반면 30° rotation domain은 Q_x 및 Q_z scan에서 모두 피크 위치가 on-position domain과 조금 다르다. 피크 위치로부터 계산한 a- 및 c-격자상수는, on-position 및 $\pm 8.5^\circ$ rotation domain의 경우 3.2630 \AA 및 5.183 \AA 이다. 반면 30° rotation domain은 3.261 \AA 및 5.1931 \AA 이고 기준 값인 3.25 \AA 와 5.2 \AA 와 더 근접하다. 이는 30° rotation domain의 경우 응력이 완화되어 있음을 알 수 있다. 이는 산화아연 에피택시 박막의 경우 30° rotation domain의 형성이 수월한 응력 완화와 연결되는 것과 일맥상통한다 [28,30]. 이상의 결과로부터 off-specular Bragg 피크를 정밀하게 측정하여 산화아연 나노와이어의 응력상태 및 sapphire 기판과의 에피택시 관계 등을 설명하였다. 특히 에피택시

박막과 다르게 나노와이어의 경우에는 씨앗층의 특성이 나노와이어의 특성으로 승계되는 것으로 보아 씨앗층의 물성을 조절하면 수열합성법으로 제조한 산화아연 나노와이어의 물성을 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 에피택시 산화아연 나노와이어를 성장하였다. 전구체 수용액의 pH 변화와 산화아연 나노와이어의 구조적·광학적 성질과의 관계를 분석하였다. pH = 9에서 제조한 산화아연 나노와이어가 최적화된 물성을 나타내었다. 특히 산화아연 나노와이어와 sapphire (001) 기판과의 에피택시 관계를 방사광 XRD 기법으로 분석하였다. 수직방향으로의 방위관계는 $[001]_{\text{ZnO}} \parallel [001]_{\text{Sapphire}}$ 이다. θ -rocking 곡선을 측정하여 mosaic 분포가 매우 우수함을 확인하였다. Off-specular ZnO (112) 및 sapphire (113) Bragg 피크를 분석하여 에피택시 domain matching configuration을 규명하였다. 수평방향으로의 방위관계는 3가지 domain matching configuration이 관찰되었다. 즉 on-position 방위관계는 $[110]_{\text{ZnO}} \parallel [110]_{\text{Sapphire}}$, 30° -rotation 방위관계는 $[100]_{\text{ZnO}} \parallel [110]_{\text{Sapphire}}$ 으로 설명할 수 있다. 특히 에피택시 박막과 다르게 $\pm 8.5^\circ$ -rotation 방위관계가 관찰되었는데, 이는 수열합성법으로 제조한 산화아연 나노와이어가 초기 씨앗층의 에피택시 특성을 승계하는 것으로 유추하였다. 본 연구는 방사광 XRD 단결정 회절 기법을 이용하면 단일 산화아연 나노와이어의 결정학적 특성을 분석할 수 있는 단초를 제공하였다. 특히 X-선 나노빔 회절 기술을 이용하면 산화아연 나노와이어의 뿌리 부분부터 끝부분까지 국부적이고 독립적인 응력분포를 규명할 수 있는 것으로 기대된다. 단일 산화아연 나노와이어의 (100), (101), (002) 결정면의 표면 에너지에 따른 상이한 응력분포를 규명하기 위한 연구를 수행할 예정이다. 이를 위해서 정확한 육각기둥 형상을 갖는 산화아연 나노와이어를 제조하기 위한 최적화 실험을 진행 중이다.

감사의 글

이 논문은 조선대학교 『2017학년도 학부생 새싹형 연구인재 지원프로그램(학부 장학금 사업)』의 지원을 받아 연구되었음.

REFERENCES

- [1] D. C. Look, B. Clafflin, Y. I. Alivov, and S. J. Park, *Phys. Status Solidi A*, **201**, 2203 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.200404803>]
- [2] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1992666>]
- [3] B. Hussain, A. Ebong, and I. Ferguson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **139**, 95 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.03.017>]
- [4] Y. J. Lee, D. S. Ruby, D. W. Peters, B. B. McKenzie, and J.W.P. Hsu, *Nano Lett.*, **8**, 1501 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl080659j>]
- [5] R. L. Hoffman, B. J. Norris, and J. F. Wager, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 733 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1542677>]
- [6] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes Jr., *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1117 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1553997>]
- [7] R. Navamathavan, C. K. Choi, E. J. Yang, J. H. Lim, D. K. Hwang, and S. J. Park, *Solid-State Electron.*, **52**, 813 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2007.11.010>]
- [8] S. H. Seo and H. C. Kang, *Thin Solid Films*, **518**, 5164 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.032>]
- [9] A. H. Adl, A. Ma, M. Gupta, M. Benlamri, Y. Y. Tsui, D. W. Barlage, and K. Shankar, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 1423 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/am201656h>]
- [10] J. H. Kim, M. S. Lee, and H. C. Kang, *J. Korean Phys. Soc.*, **66**, 229 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.66.229>]
- [11] T. Pauporté, D. Lincot, B. Viana, and F. Pellé, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 233112 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2402223>]
- [12] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang, *Adv. Mater.*, **13**, 113 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200101\)13:2<113::AID-ADMA113>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200101)13:2<113::AID-ADMA113>3.0.CO;2-H)]
- [13] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Jhonson, Y. Zhang, R. J. Saykally, and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **115**, 3139 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.200351461>]
- [14] Y. Li, G. Duan, G. Liu, and W. Cai, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3614 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CS35482B>]
- [15] S. Kim and H. C. Kang, *J. Korean Phys. Soc.*, **69**, 778 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.69.778>]
- [16] H. Huang, H. Wang, B. Li, X. Mo, H. Long, Y. Li, H. Zhang, D. L. Carroll, and G. Fang, *Nanotechnology*, **24**, 315203 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/31/315203>]
- [17] R. M. Tripathi, A. S. Bhadwal, R. K. Gupta, P. Singh, A. Shrivastav, and B. R. Shrivastav, *J. Photochem. Photobiol., B*, **141**, 288 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.10.001>]
- [18] N. Wang, Y. Cai, and R. Q. Zhang, *Mater. Mater. Sci. Eng.*, **60**, 1 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.01.001>]
- [19] M. J. Bierman, Y.K.A. Lau, A. V. Kvit, A. L. Schmitt, and S. Jin, *Science*, **320**, 1060 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1157131>]
- [20] L. Luo, B. D. Sosnowchik, and L. Lin, *Nanotechnology*, **21**, 495502 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/49/495502>]
- [21] J. Yeo, S. Hong, G. Kim, H. Lee, Y. D. Suh, I. Park, C. P. Grigoropoulos, and S. H. Ko, *ACS Nano*, **9**, 6059 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01125>]
- [22] L. V. Podrezova, S. Porro, V. Cauda, M. Fontana, and G. Cicero, *Appl. Phys. A*, **113**, 623 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7838-5>]
- [23] D. Yu, T. Trad, J. T. McLeskey Jr, V. Craciun, and C. R. Taylor, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 1333 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9649-3>]
- [24] F. Meng, S. A. Morin, A. Forticaux, and S. Jin, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1616 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ar400003q>]
- [25] W. Y. Wu, C. C. Yeh, and J. M. Ting, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2718 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03022.x>]
- [26] S. H. Kim, C. S. Lee, J. Kim, J. W. Cho, and Y. K. Kim, *AIP Adv.*, **3**, 092132 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4824311>]
- [27] H. C. Kang, S. H. Seo, and D. Y. Noh, *J. Mater. Res.*, **16**, 1814 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0250>]
- [28] S. I. Park, T. S. Cho, S. J. Doh, J. L. Lee, and J. H. Je, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 349 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.126972>]
- [29] A. A. Sokol, S. A. French, S. T. Bromley, C.R.A. Catlow, H.J.J. van Dam, and P. Sherwood, *Faraday Discuss.*, **134**, 267 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1039/B607406E>]
- [30] H. G. Chen, C. W. Wang, and Z. F. Tu, *Mater. Chem. Phys.*, **144**, 199 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.12.044>]