

# 수열합성법으로 성장된 산화 아연 나노로드의 전구체 농도에 따른 구조적, 광학적 특성 연구

류혁현

인제대학교 나노시스템공학과, 고안전차량 핵심연구소, 김해 621-749

(2008년 12월 10일 받음, 2009년 1월 19일 수정, 2009년 1월 21일 확정)

본 연구에서는 metal oxide chemical vapor deposition (MOCVD)을 이용하여 p형 실리콘(100) 기판 위에 30 nm 두께의 산화 아연 완충층을 500°C 에서 증착 시킨 후, 그 위에 산화 아연 나노로드를 수열합성법을 이용하여 성장시켰다. 그리고 산화 아연 나노로드 성장 시 0.02몰~0.5몰의 다양한 농도의 전구체를 사용함으로써 그에 따라 변화되는 산화 아연 나노로드의 배열상태, 구조적, 그리고 광학적 특성 평가를 실시하였다. 특성 평가는 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy), XRD(X-ray diffraction), 그리고 PL(photoluminescence) 등의 분석 방법들을 통해 이루어졌다. 본 연구를 통하여 전구체의 농도가 증가할수록 나노로드의 직경과 길이가 길어지며 0.3몰의 농도에서 뛰어난 광학 특성이 나타나는 것을 발견할 수 있었다.

주제어 : 산화 아연, 농도, 수열합성법, 나노로드, 완충층

## I. 서 론

산화 아연은 육방정계 wurtzite 구조의 II - VI 화합물 반도체로써, 3.37eV의 넓은 직접형 밴드갭과 60meV의 큰 엑시톤 결합 에너지로 인해 소자 제작에 있어 전도유명한 물질로 알려져 있다 [1]. 특히 정렬된 나노로드, 나노와이어, 나노튜브와 같은 다양한 산화 아연 나노구조는 산화 아연을 더욱 유망한 물질로 사용될 수 있게 하며 자외선 발광 소자, 가스센서, 태양전지, 박막 트랜지스터 등의 많은 분야에 활용되고 있다 [2-6].

실리콘 기판은 저렴한 가격, 큰 사이즈 기판의 가용성 등의 많은 이점으로 인해 산화 아연 성장 시 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나 실리콘 기판과 산화 아연 사이에는 큰 격자 상수의 차이로 인하여 산화 아연과 실리콘 기판 사이의 계면에 많은 결함들이 발생하여 결과적으로 산화 아연의 구조적, 광학적 특성에 나쁜 영향을 크게 미치는 것으로 알려져 있다 [7]. 이러한 격자 상수의 차이를 완화하기 위하여 격자 불일치를 줄여주는 산화 아연 완충층이 주로 사용되어 지고 있다 [8,9]. Song 등의 경우 산화 아연 완충층이 있는 실리콘 기판 위에 10.3~10.9 범위의 pH값을 가지

는 용액을 사용하여 잘 정렬된 산화 아연 나노로드를 성장시켰다 [10]. 또한 원자층 증착법을 이용한 산화 아연 박막 증착에 있어서의 완충층 열처리 효과도 발표된 바 있다 [11].

1차원 산화 아연 나노구조의 특성과 정렬은 성장 시의 온도나 시간, 전구체 농도와 같은 변수들에 많은 영향을 받는다고 알려져 있다 [12]. 특히, 중요한 열역학 요소인 온도는 1차원 산화 아연 나노구조의 성장물과 aspect ratio를 조절할 수 있는 핵심 역할을 한다 [12]. 그 동안 전구체 농도가 산화 아연의 특성에 미치는 영향에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔다 [13-15]. 그러나, 대부분의 경우 0.1 몰보다 적은 농도에서의 연구가 많이 진행되었으나 높은 전구체 농도에서의 특성 연구는 진행된 적이 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 실리콘 기판과 산화 아연 사이의 격자 상수 차이를 완화하고자 MOCVD로 증착된 산화 아연 버퍼 레이어가 산화 아연 증착 전에 증착되었다. 산화 아연 수열합성 공정에서는 높은 농도의 전구체를 이용한 산화 아연 나노로드를 성장시켰으며 이때 다양한 농도에 따라 변화되는 구조적, 광학적 특성을 FE-SEM, XRD, PL 등의 분석 방법들을 이용해 조사해 보았다.

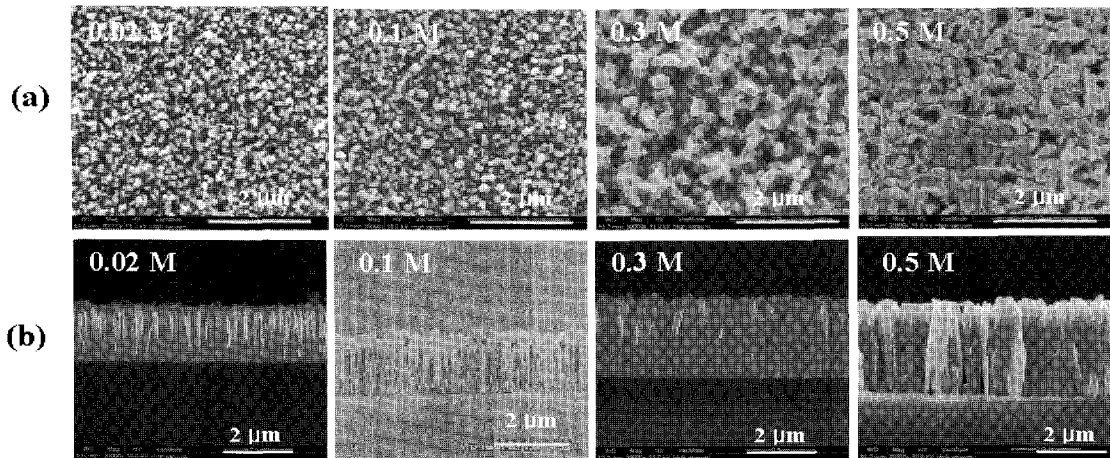


Figure 1. SEM images of hydrothermally grown ZnO nanorods arrays, (a) planar view, (b) cross-section.

## II. 실험방법

P형 실리콘(100) 기판 위에 산화 아연 완충층이 MOCVD에 의해 증착되었다 [16]. 그리고 증착된 산화아연/Si(100) 위에 zinc nitrate ( $Zn(NO_3)_2$ )와 hexamethylenetetramine (HMT) 두 전구체를 같은 몰비율을 이용하여 산화 아연 나노로드를 수열합성법으로 10 시간 동안 성장시켰다. 다양한 전구체 농도 효과에 대해 조사하기 위해 95°C의 일정한 온도에서 전구체 농도의 범위를 0.02몰에서 0.5몰까지 농도를 변화 시켜가며 연구를 진행하였다. 수열합성법으로 성장된 산화 아연 나노로드의 길이, 표면상태 등의 형태구조는 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy) (HITACHI S-4300SE)을 통해 분석되었고 XRD(X-ray diffraction)를 이용하여 결정구조 및 배향성에 대해 알아 보았다. 광학적 특성은 여기 소스로 325nm의 He-Cd laser를 사용하는, 상온에서 측정된 PL(photoluminescence)로 살펴보았다.

## III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 다양한 전구체 농도로 성장된 산화 아연 나노로드의 표면과 단면 형상들을 FE-SEM으로 관찰한 사진들이다. 전구체 농도가 0.02몰에서 0.5몰로 증가함에 따라 나노로드의 직경이 함께 증가함을 알 수 있었다. 상대적으로

낮은 0.02몰과 0.1몰의 전구체 농도에서는 비교적 균일한 크기를 갖는 산화 아연 나노로드가 성장되었으며, 0.3몰과 0.5몰의 비교적 높은 전구체 농도에서는 불규칙한 형태들이 섞여 있는 것을 발견할 수 있었다. 특히, 가장 높은 농도인 0.5몰에서는 사이즈가 큰 로드들로 구성되어진 산화 아연 박막으로 형성되었다. 이러한 조합의 이유는 작은 크기의 로드가 큰 크기의 막대로 결합될 수 있는 "oriented attachment" 메커니즘으로 설명할 수 있다 [17]. Liu 등은 또한 작은 직경을 가진 산화 아연 나노로드들의 측면 결정면이 함께 붙어버리는 메커니즘을 통해 큰 구조로 서로서로 조합하는 것을 발표 한 바 있다 [18]. 산화 아연 나노로드의 단면 형상을 나타낸 Fig. 1(b)에서 로드의 길이는 농도가 증가함과 동시에 함께 길어짐을 볼 수 있다. 이는 전구체 농도의 증가가 나노로드의 성장에 기여한다는 것을

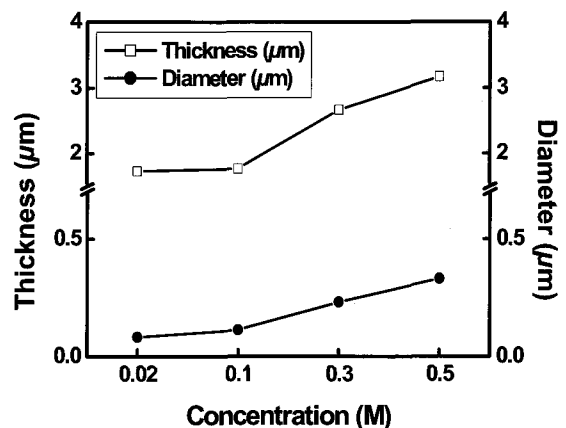


Figure 2. Nanorod thickness and diameter with various concentrations

의미하고 있다. Fig. 2는 전구체 농도에 따른 산화 아연 나노로드의 직경과 두께를 나타낸 그림이다. Gui 등의 연구 결과에서도 높은 전구체 농도의 경우 액체-고체 계면에서 높은 결정 성장률을 발견할 수 있는데 이는 본 실험 결과와 유사한 결과를 나타내고 있다 [19].

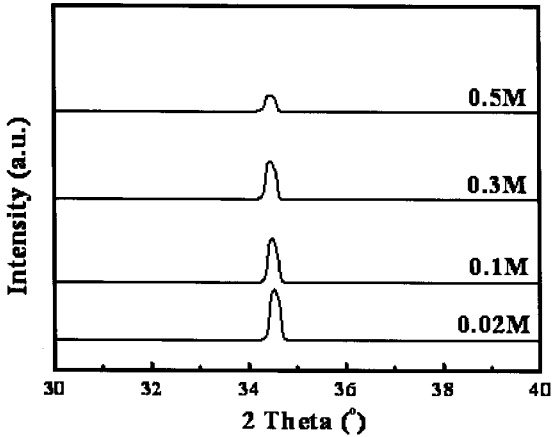


Figure 3. XRD spectra of ZnO samples with various concentrations

Fig. 3는 다양한 전구체 농도로 성장된 산화 아연 나노로드의 XRD 스펙트럼이다. 모든 전구체 농도에서 34.44°에 위치한 하나의 피크가 나타났는데 이는 수열합성법으로 성장된 산화 아연 나노로드가 육방정(hexagonal) 결정구조의 c축 방향으로 성장되었다는 것을 의미한다.

Fig. 4에서는 농도에 따른 (002) 피크의 크기와 반치폭(FWHM)의 변화 양상을 보여주고 있다. (002) 피크 크기는 농도가 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있지만, (002) 피크의 반치폭 값은 농도가 0.02몰에서 0.1몰로 증가할 때는 감소하다가 농도가 0.5몰까지 계속 증가함에 따라 함께 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 언급했듯이, 전구체 농도의 증가에 따른 산화 아연 나노로드의 빠른 성장이 산화 아연 나노로드의 구조적 특성을 열화시키는 것으로 설명 될 수 있다. 빠른 성장으로 인해 아연과 산소 소스가 결정격자 내의 적절한 위치로 이동하기에 충분한 시간을 갖지 못했기 때문으로 판단된다.

Fig. 5는 다양한 전구체 농도에서 성장된 산화 아연 나노로드의 광학적 특성을 알아보기 위한 상온 PL 스펙트럼이다. 자외선 영역에서 강한 피크가 나타나고 가시 영역에서 매우 약한 피크가 나타남을 확인할 수 있다. 일반적으로

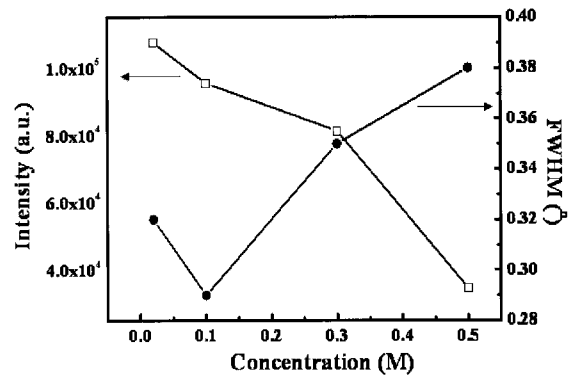


Figure 4. Intensity and FWHM of (002) peak of ZnO samples with various concentrations.

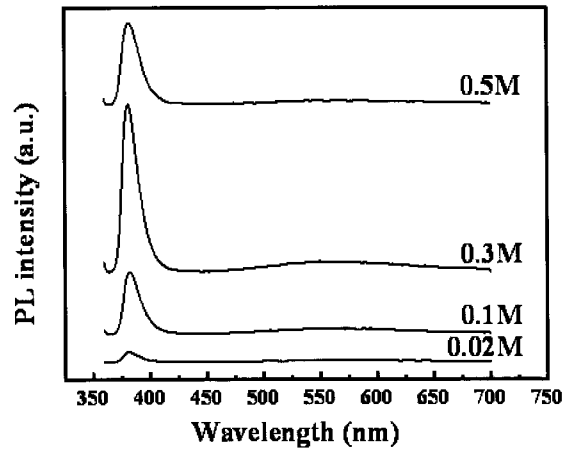


Figure 5. PL spectra of ZnO samples with various concentrations.

산화 아연은 두 가지의 주요한 발광 피크를 나타낸다. 하나는 산화 아연의 여기 재결합인 자유 엑시톤 방출(free exciton emission)로 인한 380 nm 부근 자외선 영역의 NBE(near band-edge emission) 피크이며 또 다른 하나는 결함으로 인한 가시 영역의 DLE(deep level emission) 피크이다. 500~578 nm 영역의 DLE 피크는 green 피크로써, 산소 결핍에 의한 산화 아연에서 가장 쉽게 발생할 수 있는 피크이다 [20]. 따라서 Fig. 5에서 나타난 자외선 영역과 가시 영역의 두 피크의 기원은 산화 아연의 엑시톤 재결합과 산소 결핍에 의한 결함에서 각각 비롯된 것으로 볼 수 있다.

Fig. 6는 다양한 전구체 농도로 성장된 산화 아연 나노로드의 NBE 피크 크기와  $I_{UV}/I_{Visible}$ 의 비율을 보여주고 있

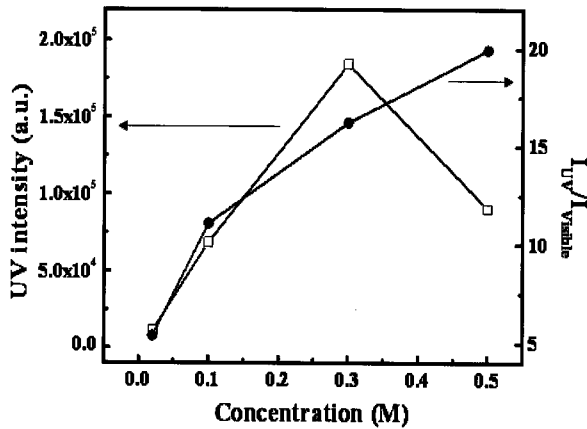


Figure 6. UV intensity and  $I_{UV}/I_{Visible}$  of ZnO samples with various concentrations.

다. 전구체 농도가 0.02몰에서 0.3몰로 증가함에 따라 NBE 피크 크기도 함께 증가하는 것을 볼 수 있다. 비복사성 재결합 중심 역할을 하며 발광을 감소시키는 결함이 물질 내보다 표면에 더 많이 존재한다는 것은 널리 알려진 사실이다 [20]. 전구체 농도가 증가함에 따라 로드의 직경이 증가하였으며 일부 작은 직경을 가진 로드들이 서로 붙으며 큰 구조로 조합되었기 때문에 농도가 증가함에 따라 표면/부피의 비율은 줄어들게 된다. 따라서 표면적의 감소로 인하여 발광을 저하 시키는 결함들이 감소하게 되는 것이다. 적은 수의 결함은 NBE 발광 효율을 증대시키는 결과를 나타내게 된다. 그러나 농도가 0.3몰에서 0.5몰로 증가할 때 NBE 피크 크기는 다시 감소하였다. 이는 높은 농도에서 기판으로의 아연과 산소 전구체의 확산이 증가했기 때문이다. 이는 곧 단위 시간당 기판으로 유입되는 전구체의 수가 많아짐을 의미하며, 결과적으로 높은 전구체 농도에서의 가속된 산화 아연 구조 형성 속도 때문에 아연과 산소 원자가 결정격자 내의 적절한 위치로 이동하는데 필요한 충분한 시간을 갖지 못하고 부적절한 위치에 위치하게 됨에 따른 열화 현상이 NBE 피크의 크기 감소로 이어진 것으로 판단된다.  $I_{UV}/I_{Visible}$ 의 경우 전구체 농도가 증가함에 따라 함께 증가하는 것을 볼 수 있었다.

XRD와 PL 측정 결과가 서로 다른 경향성을 나타내는 이유는 측정시 샘플 분석 깊이가 서로 다르기 때문으로 판단된다. PL 측정의 경우 사용 레이저가 아주 얇은 깊이의 샘플 표면만을 뚫고 들어가지만, XRD의 경우는 X-ray가 샘플 전체를 투과할 수 있기 때문이다 [21].

## IV. 결 론

본 논문에서는 전구체 농도에 따라 수열합성법으로 성장된 산화 아연 나노로드의 구조적, 광학적 특성 변화에 대해 연구하였다. 다양한 농도의 전구체를 사용해 본 결과, 본 실험에서 사용된 모든 전구체 농도에서 산화 아연 나노로드가 c축을 따라 성장한다는 것을 발견할 수 있었다. 나노로드의 형태는 전구체 농도가 증가함에 따라 나노로드의 직경과 길이가 함께 증가하였다. 전구체 농도가 증가함에 따라 (002) 피크 크기는 감소했고, 0.1몰 농도에서 가장 낮은 값의 (002) 피크 반치폭(full width at half maximum) 결과를 나타내었다. 그리고 광학적 특성에 있어서는 0.3몰 농도에서 가장 높은 NBE 발광을 나타내었고  $I_{UV}/I_{Visible}$ 은 농도가 증가함에 따라 함께 증가하였다.

## 감사의 글

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. R01-2007-000-20580-0).

## 참고문헌

- [1] D.G Yoo, M.H. Kim, S.H. Jeong, and J.H Boo, J. Kor. Vac. Soc. **17**, 73 (2008).
- [2] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, Science **292**, 1897 (2001).
- [3] R. Konenkamp, Robert C. Word, and C. Schlegel, Appl. Phys. Lett. **85**, 6004 (2004).
- [4] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, and T. H. Wang, Appl. Phys. Lett. **84**, 3654 (2004).
- [5] J. B. Baxter and E. S. Aydil, Appl. Phys. Lett. **86**, 053114 (2005).
- [6] H. Jeon, V.P. Verma, K. Noh, D.H. Kim, W. Choi, and M. Jeon, J. Kor. Vac. Soc. **16**, 359 (2007).
- [7] 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, J.L.S, and M.H. Cheng, *J. Lumin.* **129**, 148 (2009).
- [8] M.J. Keum, I.H. Son, J.S. Lee, S.K. Shin, and K.H. Kim, *J. Kor. Vac. Soc.* **12**, 214 (2003).
- [9] T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y.J. Zhang, and X.D. Wang, *Nanotechnology* **18**, 035605 (2007).
- [10] J. J. Song, S. H. Baek, J. H. Lee, and S. W. Lim, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **83**, 345 (2008).
- [11] C.R. Kim, J.Y. Lee, C.M. Shin, J.Y. Leem, H. Ryu, J.H. Chang, H.C. Lee, C.S. Son, W.J. Lee, W.G. Jung, S.T. Tan, J.L. Zhao, and X.W. Sun, *Solid State Commun.* **148**, 395 (2008).
- [12] M. Guo, P. Diao, and S. M. Cai, *J. Solid State Chem.* **178**, 1864 (2005).
- [13] F. Li, Z. Li, and F. J. Jin, *Mater. Lett.* **61**, 1876 (2007).
- [14] J. H. Yang, J. H. Lang, L. L. Yang, Y. J. Zhang, D. D. Wang, H. G. Fan, H. L. Liu, Y. X. Wang, and M. Gao, *J. Alloy. Compd.* **450**, 521 (2008).
- [15] S. Hirano, N. Takeuchi, S. Shimada, and K. Masuya, *J. Appl. Phys.* **98**, 094305 (2005).
- [16] X. W. Sun, J. L. Zhao, S. T. Tan, L. H. Tan, C. H. Tung, G. Q. Lo, D. L. Kwong, Y. W. Zhang, X. M. Li, and K. L. Teo, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 111113 (2008).
- [17] C. Pacholski, A. Kornowski, and H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1188 (2002).
- [18] B. Liu and H.C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4430 (2003).
- [19] Z. Gui, X. Wang, J. Liu, S.S. Yan, Y.Y. Ding, Z.Z. Wang, and Y. Hua, *J. Solid State Chem.* **179**, 1984 (2006).
- [20] A. B. Djurišić and Y. H. Leung, *Small* **2**, 944 (2006).
- [21] L. Wang, Y. Pu, W.Q. Fang, J.N. Dai, C.D. Zheng, C.L. Mo, C.B. Xiong, and F.Y. Jiang, *Thin Solid Films* **491**, 323 (2005).

## Study the Effects of Precursor Concentration on ZnO Nanorod Arrays by Hydrothermal Method

H. Ryu

*Department of Nano Systems Engineering, High Safety Vehicle Core Technology Research Center,  
Inje University, Gimhae 621-749*

(Received December 10, 2008, Revised January 19, 2009, Accepted January 21, 2009)

Zinc Oxide (ZnO) nanorods arrays were deposited on ZnO buffered p-Si(100) substrates by hydrothermal method. The ZnO buffer layer with a thickness of 30 nm was deposited by metal oxide chemical vapor deposition at 500°C. The structural and optical properties of ZnO nanorods arrays controlled by precursor concentrations from 0.06 to 0.5 M were studied by FE-SEM(field emission scanning electron microscopy), XRD(X-ray diffraction), and PL(photoluminescence), respectively. It was found that the structural and optical properties of ZnO nanorods arrays are changed significantly with increase of precursor concentration. The sizes of diameter and length of nanorods were increased as the concentration increase, and good optical property was shown with the concentration of 0.3 M.

Keywords : Zinc oxide, Concentration, Hydrothermal method, Nanorod, Buffer layer

\* [E-mail] hhryu@inje.ac.kr