

수열합성법으로 성장된 산화 아연 나노로드의 성장 온도에 따른 구조적, 광학적 특성 연구

정용일 · 류혁현*

인제대학교 나노시스템공학과, 김해 621-749

(2011년 3월 10일 받음, 2011년 5월 10일 수정, 2011년 5월 12일 확정)

본 연구에서는 수열합성법으로 성장시킨 정렬된 산화아연 나노로드의 성장온도에 따른 구조적, 광학적 특성이 조사되었다. Zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2$)와 hexamethylenetetramine가 전구체로 사용되었으며 40 nm 두께의 산화아연 버퍼막이 증착된 실리콘 (100) 기판이 사용되었다. 산화아연 나노로드는 55°C에서 115°C까지의 성장 온도에서 40 nm 산화아연 버퍼레이어 위에 성장되었다. 결과 분석을 위하여 FE-SEM, XRD, PL 방법 등이 사용되었다. 분석 결과, 잘 정렬된 산화아연 나노로드가 모든 샘플에서 관찰되었다. 95°C 이하의 증착 온도에서 성장된 산화아연 나노로드의 끝부분은 평평하였으며, 115°C의 증착 온도에서 성장된 산화아연 나노로드의 끝부분은 날카로운 바늘모양의 형태를 나타내었다. 또한 115°C의 증착 온도에서 비평형 성장 때문에 엇킨 나노 구조물이 부분적으로 생성되었다. 성장 온도는 산화아연의 구조적, 광학적 특성에 영향을 미칠 수 있다. 구조적 특성의 경우 성장 온도가 75°C까지 증가함에 따라 XRD (002) 피크 세기가 증가했고, 성장온도가 115°C까지 계속적으로 증가함에 따라 피크의 크기는 다시 감소하였다. 광학적 특성에서는, 성장 온도가 증가함에 따라 가시광선 영역 피크 세기에 대한 UV 피크 세기 비율이 증가하였고, 95°C의 성장온도에서는 가장 큰 UV 피크의 세기를 얻을 수 있었다.

주제어 : 산화아연, 수열합성법, 나노로드

I. 서 론

산화아연은 wurzite 구조의 II-VI 화합물 반도체로써, 넓은 밴드 갭과 높은 이동도, ohmic contacts 형성의 용이함, 그리고 낮은 독성 등의 특성으로 인해 많은 과학자들의 주목을 받아왔다. 3.37 eV의 넓은 밴드 갭과 상온에서의 큰 엑시톤 결합에너지(60 meV)에 의한 뛰어난 광학 특성으로 ultraviolet lasers와 field-emission devices에 활용되어 지고 있다 [1,2]. 특히, 최근에는 산화아연을 이용한 하이브리드 태양전지 연구에도 많이 쓰이고 있다 [3].

수열합성법은 간단한 장비 구조와 공정 과정, 저렴한 제작 가격과 환경 친화적이라는 장점으로 인해 다양한 종류의 물질 제작 시 널리 사용되어 지고 있다. 그 중에서도 나노로드, 나노플라워, 나노와이어, 그리고 나노시트같이 다양한 나노구조를 가지는 산화아연의 경우 수열합성법을 통해 많이 제작되어 왔다 [4-9]. 수열합성법으로 성장된 산화아연의 특성을 조절하기 위한 변수로는 전구체 농도, 성장 온도 그리고 성장 시간 등이 있다. 특히, 성장 온도는 화

학 반응의 메커니즘을 조절하기 때문에 중요한 열역학적 변수이다. 이 때문에 많은 연구 그룹들이 수열합성법으로 산화아연을 성장시킬 시 성장 온도의 영향에 대해 연구해 왔다. Polsongkram 등 [10]은 성장 온도가 $Zn(NO_3)_2$ 그리고 HMT 합성 시스템에서 산화아연 나노/마이크로 로드의 형성에 중요한 요인으로 작용한다고 발표하였다. Li 등 [11]은 성장 온도가 수열합성법으로 성장된 산화아연의 형태, 결정성 그리고 광학적 특성에 영향을 미친다고 발표했다. 나노로드로 구성된 꽃 모양의 산화아연 마이크로 구조와 나노구조는 120°C의 성장 온도에서 생성되며, 겹쳐진 나노시트에 의해 만들어진 양배추 모양의 산화아연 마이크로 구조와 나노구조는 150°C 와 180°C에서 각각 생성된다고 보고되었다. 더욱이, 1차원 산화아연 나노구조의 정렬과 특성은 성장 시의 온도나 시간, 전구체 농도와 같은 변수들에 많은 영향을 받는다고 알려져 있다. 특히, 중요한 열역학 요소인 온도는 1차원 산화아연 나노구조의 성장률과 aspect ratio를 조절할 수 있는 핵심 역할을 한다 [12].

본 연구에서는 MOCVD로 증착된 산화아연 버퍼 레이어

* [전자우편] hhryu@inje.ac.kr

가 있는 실리콘 기판 위에 산화아연 나노로드를 수열 합성법을 이용하여 성장시켰다. 55°C에서 115°C까지 다양한 온도로 성장시키며 성장 온도가 산화아연 나노로드에 미치는 구조적, 광학적 특성을 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffraction), 그리고 PL(photoluminescence) 등의 분석 방법들을 이용해 조사하였다.

II. 실험방법

실리콘(100) 기판 위에 40 nm 두께의 산화아연 완충층이 MOCVD에 의해 증착되었다 [14]. 그리고 증착된 완충층 위에 같은 몰 비율의 zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2$)와 hexamethylenetetramine (HMT) 두 전구체를 이용하여 산화아연 나노로드를 수열합성법으로 10시간 동안 성장시켰다. 다양한 성장 온도 효과에 대해 조사하기 위해 0.1몰의 일정한 전구체 농도에서 성장 온도를 55, 75, 95 그리고 115°C 까지 변화시켰다. 그 후, 샘플은 상온에서 천천히 식힌 다음 DI water로 세척 후 질소 가스로 건조시켰다.

성장된 산화아연 나노로드의 길이, 단면상태 그리고 표면상태 등은 FE-SEM을 통해 분석되었고 결정구조 및 배양성 분석에는 XRD 방법이 사용되었다. 그리고 광학적 특성은 여기 소스로 325 nm의 He-Cd laser를 사용하는, 상온에서 측정된 PL 방법으로 살펴보았다.

III. 결 과

Fig. 1은 다양한 온도에서 수열합성법으로 성장된 산화아

연 나노로드의 표면과 단면 형상들을 나타낸 사진들이다. 정렬된 산화아연 나노로드가 산화아연 완충 층과 기판에 수직으로 성장되었으며, 성장 온도에 상관없이 기판은 산화아연 나노로드로 균일하게 덮여 있음을 알 수 있었다. 그러나 115°C의 성장온도에서는 일정하게 성장되지 않은 나노로드로 구성된 일부 무리가 발견되었다. 쓰러진 모양의 산화아연 나노로드의 발생 원인은 높은 온도에서 산화아연의 일정하지 않은 성장 때문이다. 115°C의 온도는 물의 끓는점보다 더 높기 때문에, 이 온도에서의 전구체는 과열된 그리고 안정되지 않은 상태이므로 일정하지 못한 산화아연 성장을 일으키는 것이다. 나노로드의 직경은 성장 온도가 55°C에서 75°C로 증가하는 동안 함께 증가하지만 온도가 그 이상을 넘어 115°C에 도달할 때까지 감소하였다. 이러한 나노로드 직경과 성장 온도와의 관계는 비록 성장 온도가 달라도 평균 직경은 거의 변화가 없다는 Guo's의 연구 결과와 다른 양상을 보였다 [12]. 55°C에서 95°C 사이의 온도에서 성장된 산화아연 나노로드의 끝 부분은 평평한 반면, 115°C에서의 나노로드 끝부분은 바늘 모양으로 뾰족해 졌다. 일반적으로 높은 표면 에너지는 높은 성장률을 일으키는 것으로 잘 알려져 있다 [13]. 그리고 산화아연 결정 구조에서 (001) 면의 표면 에너지는 다른 측면의 방향의 에너지보다 더 높다. 성장 온도는 높은 에너지와 함께 (001) 방향의 성장률에 큰 영향력을 가진다. 따라서 115°C의 성장온도에서, (001) 면과 다른 측면 방향의 성장률 차이점은 낮은 성장 온도에서보다 상대적으로 더욱 크며 끝이 뾰족한 산화아연 나노로드를 성장시킨다. 나노로드의 길이의 경우, 온도가 증가할수록 대략 0.48, 1.52, 1.32, 1.43 μm 정도로 나타났으며 75°C에서 가장 길다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 다양한 온도에서 수열합성법으로 성장된 산화아연 나노로드의 XRD 스펙트럼이다. 모든 성장 온도에서

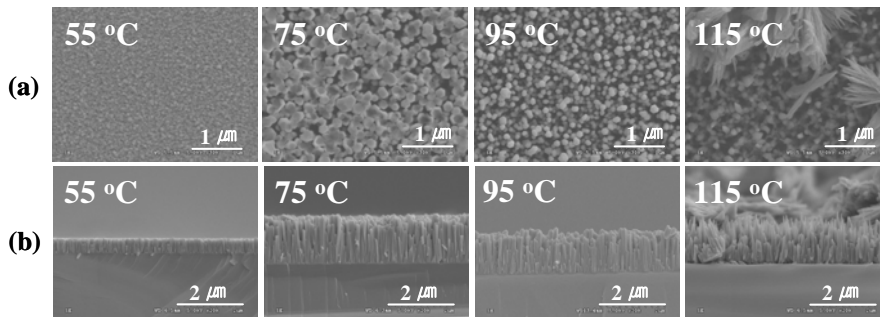


Figure 1. SEM images of hydrothermally grown ZnO nanorod arrays. (a) planar view, (b) cross-section.

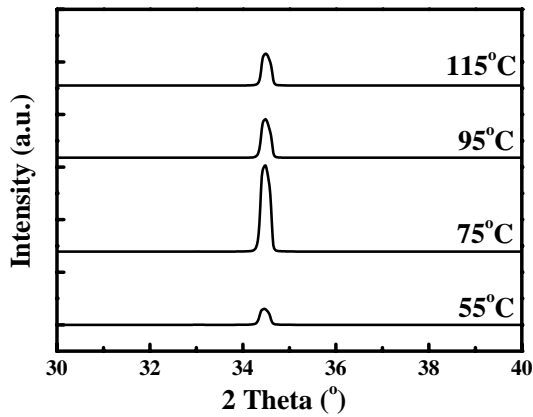


Figure 2. XRD spectra of hydrothermally grown ZnO nanorod arrays with various growth temperatures.

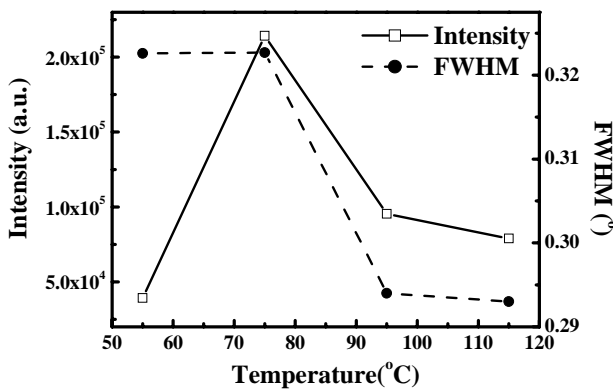


Figure 3. Intensity and FWHM of (002) peak with various growth temperatures.

34.45°에 위치한 하나의 폭이 좁은 피크가 나타났는데 이는 수열합성법으로 성장된 산화아연 나노로드가 2.6 Å의 d-spacing을 가지고 c축 방향으로 성장된 육방정계(hexagonal)의 wurtzite 결정구조를 가지는 것을 의미한다.

Fig. 3에서는 성장 온도에 따른 (002) 피크의 크기와 반치폭(FWHM)의 변화 양상을 보여주고 있다. (002) 피크의 세기는 성장 온도가 55°C에서 75°C로 증가하는 동안 함께 증가하지만 그 이상의 온도로 증가하는 경우에는 다시 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 열역학적 관점에서 설명될 수 있다. 55°C에서 75°C로 온도를 증가시킬 때는 주어진 열에너지가 원자들을 결정 구조 내의 적절한 자리로 이동하게 하여 높은 결정 특성을 가질 수 있게 한다. 그러나 온도가 95°C로 증가하면 Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 나노로드의 직경이 감소함을 볼 수 있고 115°C가 되면 안정화되지 못한 산화아연의 성장으로 인하여 (002) 피크 크기가 감

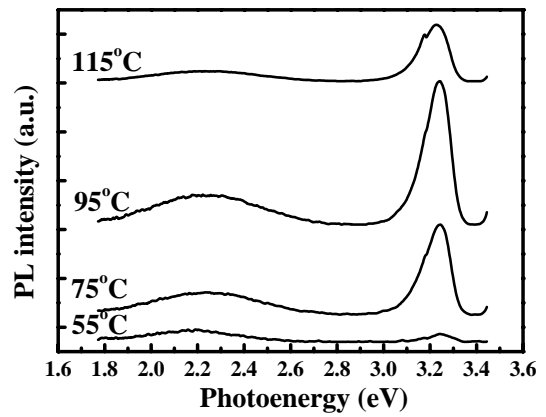


Figure 4. PL spectra of hydrothermally grown ZnO nanorod arrays with various growth temperatures.

소되는 것으로 판단된다. 그러나 95°C와 115°C에서 (002) 피크의 반치폭 값은 55°C와 75°C에서의 값보다 더 작게 나타났다.

Fig. 4는 다양한 온도에서 성장된 산화아연 나노로드의 광학적 특성을 알아보기 위한 상온 PL 스펙트럼이다. Fig. 4에서 산화아연의 전형적인 PL spectra에 부합하는 피크를 확인할 수 있다. 일반적으로 산화아연에서는 두 가지의 주요한 피크를 나타낸다. 첫 번째는 3.25 eV 부근 자외선 영역의 NBE (near band-edge emission) 피크로써 산화아연의 여기 재결합인 자유 엑시톤 방출(free exciton emission)로 인한 것이며, 다른 하나는 2.14~2.25 eV 영역의 DLE (deep level emission) 피크로써 결함으로 인한 가시 영역의 DLE 피크이다 [15]. Fig. 4에서 나타난 DLE 피크는 green 피크로써 이는 산화아연에서 발생하는 DLE 피크 중 가장 흔히 발견할 수 있으며 주로 산소 결핍에 의한 산소 공공에서 발생된다 [3,16]. 그러므로 Fig. 4에서 나타난 두 개의 피크들은 산화아연의 여기 재결합과 산소 결핍에 의한 결함에서 각각 비롯된 것으로 볼 수 있다.

Fig. 5는 다양한 온도에서 성장된 산화아연 나노로드의 NBE 피크 세기와 Iuv/Ivisible의 비율을 보여 주고 있다. 성장 온도가 95°C까지 증가함에 따라 NBE 피크 세기도 함께 증가하였는데 이는 Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 나노로드의 직경 감소로 인하여 나노로드간의 간섭이 감소함에 따라 NBE 피크의 세기가 증가한 것으로 판단된다. 그러나, 성장 온도가 115°C가 되면 다시 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 불안정한 성장으로 인한 것으로 판단된다. 이에 반하여 Iuv/Ivisible의 경우 성장 온도가 증가함에 따라 함께

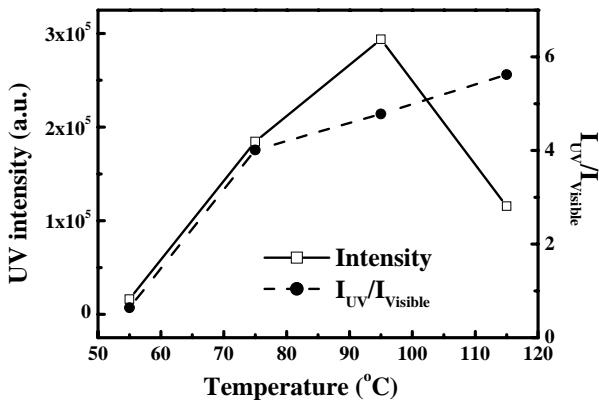


Figure 5. UV intensity and $I_{UV}/I_{Visible}$ with various growth temperatures.

증가하는데 이는 온도가 높아질수록 산화 아연 내부의 결함이 감소하게 되어 결과적으로 상대적인 결함의 밀도가 감소하게 되었기 때문으로 판단된다.

IV. 결론

본 논문에서는 수열합성법으로 성장된 산화아연 나노로드의 성장 온도(55~115°C)에 따라 변화하는 구조적, 광학적 특성에 대해 연구하였다. 온도의 변화에 관계없이 모든 온도에서 정렬된 산화아연 나노로드가 발견되었으며 나노로드의 직경과 길이는 성장 온도에 의해 조절된다는 것을 알 수 있었다. 성장 온도가 95°C보다 낮은 경우에는 나노로드의 끝 부분은 평평한 반면, 115°C에서 성장된 나노로드의 경우 바늘 모양으로 뾰족한 표면을 나타내었다. 그리고 성장 온도는 산화아연의 결정성과 광학 특성도 영향을 미친다는 것을 발견할 수 있었다. 본 실험에서 사용된 모든 성장 온도에서 산화아연 나노로드가 c 축을 따라 성장하며 특히 75°C 일 때 강한 XRD (002) 피크 세기를 나타내었다. 그리고 광학 특성에 있어서는 95°C의 성장 온도에서 다른 온도에서의 피크에 비해 큰 세기와 좁은 폭을 가진 NBE PL 피크를 나타내었다. 그리고 $I_{UV}/I_{Visible}$ 의 경우 성장 온도가 증가함에 따라 함께 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비

지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] H. Cao, J. Y. Xu, D. Z. Zhang, S. H. Chang, S. T. Ho, E.W. Seelig, X. Liu, and R. P. H. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5584 (2000).
- [2] Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. M. Wang, and D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 144 (2003).
- [3] K. Takanezawa, K. Hirota, Q. Wei, K. Tajima, and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C* **111**, 7218 (2007).
- [4] F. Li, Z. Li and F. J. Jin, *Mater. Lett.* **61**, 1876 (2007).
- [5] H. Zhang, D. R. Yang, X. Y. Ma, Y. Y. Ji, J. Xu, and D. L. Que, *Nanotechnology* **15**, 622 (2004).
- [6] Z. K. Li, X. T. Huang, J. P. Liu, and H. H. Ai, *Mater. Lett.* **62**, 2507 (2008).
- [7] A. Rahma, G. W. Yang, M. Lorenza, T. Nobisa, J. Lenzner, G. Wagner, and M. Grundman, *Thin Solid Films* **486**, 191 (2005).
- [8] X. Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, and Z. L. Wang, *Science* **303**, 1348-1351 (2004).
- [9] Y. H. Jang, S. Y. Yang, Y. J. Jang, C. Park, J. K. Kim, and D. H. Kim, *Chem-Eur. J.* **17**, 2068-2076 (2011).
- [10] D. Polsongkram, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, and A. Schulte, *Physica B* **403**, 3713 (2008).
- [11] F. Li, L. Hua, Z. Li, and X. T. Huang, *J. Alloys Compd.* **465**, L14 (2008).
- [12] D. L. Zhu, H. Zhu, and Y. H. Zhang, *J. Cryst. Growth* **249**, 172 (2003).
- [13] S. -J. Lee, S. K. Park, C. R. Park, J. Y. Lee, J. H. Park, and Y. R. Do, *J. Phys. Chem. C* **111**, 11793-11801 (2007).
- [14] 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).
- [15] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. Gu, H. Moron, B. Nemeth, J. Nause, and H. O. Everitt, *Phys. Rev. B* **70**, 195207 (2004).
- [16] P. Jiang, J. J. Zhou, H. F. Fang, C. Y. Wang, Z. L. Wang, and S. S. Xie, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1303 (2007).

Effects of Growth Temperature on Hydrothermally Grown ZnO Nanorod Arrays

Yong-Il Jeong and Hyukhyun Ryu*

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

(Received March 10, 2011, Revised May 10, 2011, Accepted May 12, 2011)

In this study, the effects of growth temperature on structural and optical properties of hydrothermally grown ZnO nanorod arrays have been investigated. Zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) and hexamethylenetetramine were used as precursors. The ZnO buffered Si(100) with a thickness of 40 nm was used as the substrates. The ZnO nanorods were grown on these substrates with the temperature ranging from 55 to 115°C. The results were characterized by scanning electron microscope, X-ray diffraction and room temperature photoluminescence measurements. Well-aligned ZnO nanorods arrays were obtained from all samples. The tips of nanorods were flat when the temperature was less than 95°C, and the sharp-tip nanoneedle-like morphologies were obtained with the temperature of 115°C. In addition, some bundles were on the nanorods arrays with 115°C due to the non-equilibrium growth. The growth temperature could affect the crystal and optical properties of ZnO. For the effects on crystal properties, the intensity of (002) peak was increased as the temperature was increased to 75°C, then decreased as the temperature was further increased to 115°C. As for the effects on optical properties, the intensity ratio of UV peak to visible peak is increased with the temperature increasing and the strongest UV peak intensity was obtained with the growth temperature of 95°C.

Keywords : Zinc oxide, Hydrothermal synthesis, Nanorod

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