

# ZnO 나노 구조의 형상에 따른 발광 특성에 관한 연구

정미나<sup>1)\*</sup>, 하선여<sup>1)</sup>, 박승환<sup>1)</sup>, 양민<sup>1)</sup>, 김홍승<sup>1)</sup>, 이욱현<sup>2)</sup>, Takafumi Yao<sup>2)</sup>, 장지호<sup>1)</sup>

1) 606-791 한국해양대학교 반도체물리전공, 부산시 영도구 동삼동 1 번지

2) Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai  
980-8577, Japan

## Investigation of the luminescence properties of ZnO nanostructures

M.N.Jung<sup>1)\*</sup>, S.Y.Ha<sup>1)</sup>, S.H.Park<sup>1)</sup>, M.Yang<sup>1)</sup>, H.S.Kim<sup>1)</sup>, O.H.Lee<sup>2)</sup>, Takafumi Yao<sup>2)</sup>, J.H.Chang<sup>1)</sup>

1) Major of Semiconductor Physics, KMU, Pusan, Korea

2) Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

\* E-mail : [mina-jung@bada.hhu.ac.kr](mailto:mina-jung@bada.hhu.ac.kr)

### 요약

대기 중에서 Si 기판 상에 촉매를 사용하지 않고 Zn powder만을 사용하여 ZnO 나노 구조를 성장시켰다. 450 °C ~ 600 °C의 성장 온도에서 형성된 ZnO 나노 구조는 다양한 측정 방법을 이용해 구조적, 광학적인 특성을 분석하였다. Scanning Electron Microscopy (SEM)로 관찰한 결과, 모든 성장 온도에서 tetrapod 형 나노 구조와 구형의 cluster가 관찰되었다. Tetrapod 형 나노 구조는 성장 온도에 의한 크기나 밀도에 큰 영향이 없었지만, 구형의 cluster의 경우 성장 온도에 따른 밀도와 크기의 변화가 관찰되었다. Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)로 각각의 구조의 원소 조성비를 분석한 결과, tetrapod는 Zn:O가 1:1인 화학양론적인 조성을 보였으나, cluster는 산소 결핍형의 조성비를 가지고 있었다. 성장된 모든 샘플은 실온에서 매우 강한 발광을 보였으며, 380 nm 중심의 UV 발광 피크와 500 nm 중심의 green 발광 피크 (G-밴드)가 관찰되었고, UV 발광의 강도에 대한 G-밴드의 강도는 성장 온도가 높아질수록 증가하였다. 이러한 두 가지 발광 피크의 기원을 조사하기 위해 Cathodoluminescence (CL) 측정이 이루어졌고, UV 발광은 주로 tetrapod 구조에서, G-밴드 발광은 주로 cluster 구조에서 기인한다는 사실을 알 수 있었다.

### ABSTRACT

ZnO nanostructure was fabricated by catalyst-free method using Zn powder in air. The growth temperature was controlled from 450 °C to 600 °C, and the structural and optical properties were investigated by scanning electron microscopy (SEM), photoluminescence (PL), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and cathodoluminescence (CL). From all samples both ZnO tetrapods and clusters were observed. No significant dispersion was observed from the ZnO tetrapods, however, ZnO clusters show considerable change in density and size. From the EDX results, atomic composition difference was found. The clusters have O-deficiencies, while tetrapods have stoichiometric composition. Strong luminescence was observed at room temperature. From room temperature PL, UV emission at 380 nm and green emission at 500 nm were observed, and the intensity ratio ( $I_{uv}/I_{green}$ ) increased as growth temperature increases. CL measurements show that the UV emission is closely related with tetrapods and the green emission is dominated from the clusters.

### Key-word

ZnO, nanostructure, structural property, optical property, atomic ratio

### 1. 서론

ZnO는 3.44 eV의 넓은 밴드 갭을 가지는 직접 천이형 반도체 물질로서 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지를 가지며, MgO, CdO 등과 삼원 화합물 (Ternary)을 만들 경우 넓은 범위에서 밴드 갭을 조절하는 것이 가능하여 고 성능 양자 우물 구조를 제

작할 수 있다. 뿐만 아니라, 큰 엑시톤의 결합 에너지 때문에 고 효율 레이저를 비롯한 각종 광 소자 응용에 적합한 재료로 평가받고 있다 [1]. 이러한 특성을 지닌 ZnO의 나노 구조는 ZnO가 가지는 여러 장점과 동시에 나노 물질에서 나타나는 양자 크기 효과로 인해 새로운 물성을 기대할 수 있게 된다. 양자 크기 효과 (quantum size effect)란 벌크와는

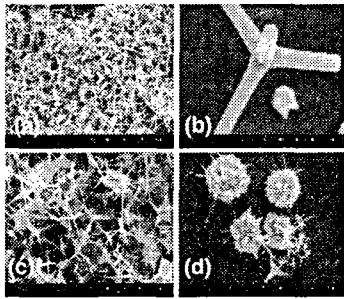


Fig. 1 SEM images of ZnO nanostructures regarding growth temperature : (a) ZnO tetrapods at 600 °C (b) ZnO tetrapods at 550 °C (c) ZnO tetrapods at 500 °C (d) ZnO clusters at 450 °C

달리 물질의 크기가 나노 스케일로 줄어들게 되면 화학적, 전기기적, 기계적으로 전혀 다른 성질을 갖게 되는 현상을 말한다.

ZnO 나노 구조를 구현하기 위한 다양한 방법들은 열 증착법 (thermal evaporation) [2], 기상 증착법 (vapor deposition) [3], 열수작용에 의한 방법 (hydrothermal method) [4], 스프레이 열분해법 (spray pyrolysis) [5], 촉매작용 (catalysis) [6,7], 전착법 (electrodeposition) 등 여러 방법들이 소개된 바 있다. 그리고 이러한 방법들 중 초기에 가장 보편적으로 사용된 것은 Au, Co, Cu와 같은 촉매를 사용하여 제조하는 것이다. 촉매를 사용하는 방법은 나노 구조의 선택적 성장이 가능하다는 장점이 있지만, 광학적인 측면에서 고려해 보면 촉매가 불순물로 작용하여 ZnO의 결정성을 저하시키는 것으로 알려져 있다 [8]. 지금까지 연구된 ZnO 나노 구조들은 나노 막대기 [9], 나노 선 [10], tetrapod 형 나노 구조 [11,12], 나노 벨트 [13], 나노 튜브 [14], 나노 시트 [15] 등 여러 가지 형태가 있으며, 그 중에서도 tetrapod 형 나노 구조는 다른 구조들보다 안정적이고 견고하며 입체적인 특성 [16]을 가지므로 광 전자 소자의 응용적 관점에서 가장 주목받고 있다.

본 논문에서는 ZnO 나노 tetrapod의 형성 과정과 관련된 광학적 특성의 변화에 대해 연구하였다. 대기 중에서 무촉매법으로 성장 온도를 변화시키며 ZnO 나노 구조를 형성시켰다. 성장 온도에 따라 형성된 ZnO 나노 구조의 구조적, 광학적 특성에 관해 여러 가지 분석 방법들에 의해 고찰하였다. SEM을 통해 성장 온도가 서로 다른 기판 위의 형성된 나노 구조의 형상을 관찰하였고, EDX로 나노 구조의 원소 조성을 알아보았다. 그리고 PL을 이용하여 나노 구조의 발광 특성을 살펴보고, CL을 통해 종합적인 결론을 내릴 수 있었다.

## II. 실험

본 실험에서는 수평형 성장로를 사용하고, Zn

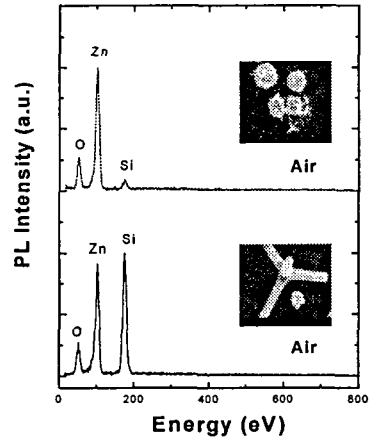


Fig. 2 EDX spectra of ZnO tetrapods at 600 °C and ZnO clusters at 450 °C

powder만을 사용한 무촉매법으로 ZnO 나노 구조를 성장시켰다. 성장로는 세 영역으로 나뉘어져 있으며 각 영역의 온도 제어가 가능하며, 기판 온도와 Zn 소스의 온도는 각각 별도로 제어하였다. 기판과 소스 물질을 넣어 성장시키기 전, 석영관은 묽은 염산을 이용해서 세척하고, 그 다음 ZnO 나노 구조의 결정성에 영향을 미칠 수 있는 불순물의 영향을 최소화하기 위하여, 성장 온도보다 높은 온도에서 약 1시간 베이킹을 하였다. 기판으로는 Si (111) 기판을 이용하였고, 기판은 유기 세척 후 불산을 이용하여 자연 산화막을 제거한 후 실험에 이용하였다. 나노 구조 형성을 위하여 기판과 Zn 소스는 별도의 석영관을 이용하여 성장로에 넣었다. 이 때 기판은 성장 중 온도가 약 450 °C ~ 600 °C가 되도록 사전에 결정된 위치에 놓고, Zn 소스도 Zn powder 0.7 g을 석영 보트에 담아서 소스 위치에 두었다. 이렇게 준비된 석영관을 성장로에 넣고 ZnO 나노 구조를 성장시켰다. 약 30 분 동안 성장 후, 성장로가 식은 뒤 석영관을 꺼내고 성장 온도에 따라 기판 위에 형성된 ZnO 나노 구조에 대한 구조적, 광학적인 특성의 평가를 하였다.

## III. 결과 및 토의

그림 1은 450 °C~600 °C의 성장 온도에서 형성된 ZnO 나노 구조의 SEM 사진이다. 그림 1(a)-(d)의 모든 성장 온도에서 tetrapod 나노 구조와 cluster가 관찰되었고 특히 cluster는 성장 온도가 변화함에 따라 그 밀도와 크기가 달라지는 경향을 보였다.

600 °C의 성장 온도에서 형성된 tetrapod 구조는 지름이 100 ~ 200 nm, 길이는 3~5 μm이었으며, 균일한 육각형 모양의 단면적을 가지고 밀도 높게 성장되어 있었다. cluster의 경우 드물게 관찰되었고, 밀도는 현저히 낮았다. 반면 450 °C의 성장 온도에

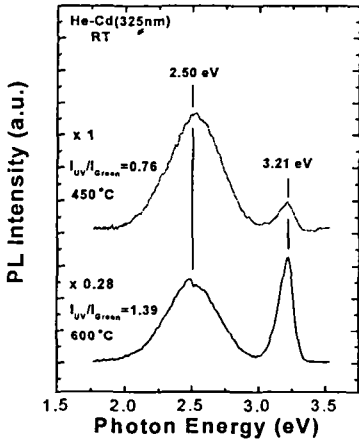


Fig. 3 PL spectrum measured at room temperature of samples grown at 600 °C and at 450 °C

서의 tetrapod 구조는 600 °C에서 성장된 것과 크기와 밀도에서 뚜렷한 차이를 보이지 않았으나, cluster는 1.5 ~ 2 μm의 상당히 큰 지름과 표면에 0.4 ~ 1 μm 정도의 바늘 같은 모양의 구조를 가지고 있었다. 이러한 ZnO cluster는 상대적으로 낮은 성장 온도에서 밀도와 크기가 증가하는 양상을 보였다.

ZnO 나노 구조의 형상과 관련된 요소들로는 성장 온도 [2, 17], 성장 시간 [9], 소스 물질 [18], 기관 [19], 촉매 [6, 7] 등 여러 요인들이 보고된 바 있다. 이러한 요인들 중 본 연구에서는 성장 온도가 ZnO 나노 구조를 형성에 있어서 서로 다른 형상을 결정하는 중요한 요인으로 작용했다고 생각한다. 또한 이러한 나노 구조의 형상 변화는 광학적인 특성에 큰 영향을 미치므로 충분히 고찰되어야 할 필요성이 있음을 강조한다.

그림 2는 450 °C에서 형성된 ZnO cluster와 600 °C에서 형성된 ZnO tetrapod의 EDX 결과이다. 상대적으로 낮은 온도 450 °C에서 성장한 cluster의 경우, Zn와 O의 조성비가 1:0.9로 Zn 과잉 상태를 알 수 있었다. 그러나 600 °C에서 형성된 tetrapod 구조에서는 Zn와 O가 1:1의 화학양론적 조성비를 가지고 있었다.

앞에서 SEM 결과에서 설명하였듯이 저온에서 성장하는 경우 주로 관찰된 cluster 형 구조의 O의 결핍은, ZnO 나노 구조 형성 과정상 기상-액상-고체 상으로의 상 변화에 (Vapor-Liquid-Solid mechanism) 의한 나노 구조의 형성 메커니즘을 이용하여 설명할 수 있다. 즉, 가스 상태의 Zn (g)에서 액체 상태의 Zn (l)로의 상 변화에 의한 과정에 기인하는 것으로 생각된다. Zn 소스는 기화되어 가스 상의 Zn (g)나 산소 결핍형 ZnO<sub>x</sub> (x<1)의 상태로 이동하여 기관 표면에 도달된다. 이 때 기관 표면의 온도가 Zn의 융점인 420 °C 이상이면 기관 표면에는 액체 상태인 Zn (l)나 산소 결핍형 ZnO<sub>x</sub> (x<1)가

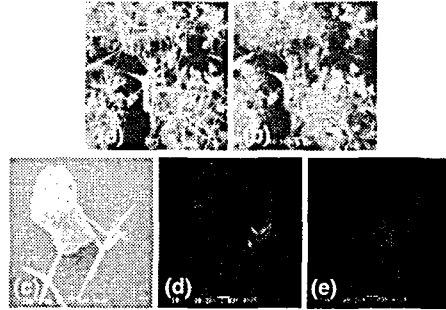


Fig. 4 CL images measured at room temperature compared with the SEM images (a) SEM image of ZnO tetrapods (b) CL image of ZnO tetrapods at 3.20 eV (c) SEM image of ZnO tetrapods and ZnO clusters (d) CL image of ZnO tetrapods at 3.20 eV (e) CL image of ZnO clusters at 2.5 eV

존재하게 된다. 이 경우 액체 상태의 Zn (l)는 표면 장력에 의해 수적 (droplet) 상태를 취하게 될 것이며, 이러한 수적상의 Zn가 표면에서 상호 결합 (nucleation)하여 cluster를 형성하는 것으로 보고된 바 있다 [2,15]. 따라서 본 연구에서 관찰된 cluster가 O 결핍형 조성을 보이는 것도 성장 메커니즘에 그 원인이 있는 것으로 판단된다.

반면, tetrapod의 정확한 성장 과정에 대해 구체적으로 밝혀진 바는 없으며, 현재도 연구가 진행 중에 있다. 하지만 정성적으로는 주로 vapor-solid 방법 [21]에 의해 형성되어지는 것으로 설명되고 있다. 따라서 O의 농도가 주된 성장 제어 요인으로 작용하는 것으로 간주된다 [21]. 본 연구에서도 tetrapod 형 나노 구조의 경우와는 기관의 온도에 의한 형상과 밀도의 주목할 만한 변화는 보이지 않았다.

그림 3은 성장 온도가 각각 450 °C, 600 °C인 시료에 대한 실온에서 측정된 PL 결과이다. PL 측정은 He-Cd laser의 325 nm 발광을 이용해서 20 mW의 여기 광 출력에서 측정하였다.

성장된 모든 샘플은 실온에서도 매우 강한 발광을 보였으며, 종래의 연구에서 보고된 바와 같이 3.0 eV 이상의 자외선 영역의 발광 (UV 발광)과 2.5 eV 부근의 녹색 영역의 발광 (G-밴드 발광) [2]이 관찰되었다.

일반적으로 기관을 이용하여 제작한 나노 구조 시료의 경우 나노 구조의 밀도가 기관 상의 위치에 따라 변화하므로 절대적인 발광 강도보다는 UV 발광 강도와 G-밴드의 비를 기준으로 삼으며, 이 비가 클수록 나노 구조의 결정성이 양호한 것으로 판단할 수 있다 [2].

본 실험에서도 UV 발광과 G-밴드의 상대적인 강도의 비 ( $\approx I_{uv}/I_{green}$ )를 살펴보면, 상대적 강도 비는 성장 온도가 높을수록 증가하는 경향을 보였으며, 600 °C에서 형성된 ZnO 나노 구조가 450 °C보다

약 2 배 큰 상대 강도 비를 갖는 것을 알 수 있었다. 하지만 이 결과는 단순히 고온에서 성장된 나노 구조가 저온에서 성장한 나노 구조에 비해 결정성이 양호해졌다고 해석하기보다는 표면의 cluster 구조의 영향까지 고려하여 설명되어야 한다고 생각한다.

G-밴드는 주로 ZnO 물질 내의 O 공공형 결함(O-vacancy), 침입형 O 결함(O-interstitial), 침입형 Zn 결함(Zn-interstitial)과 같은 격자 결함에 의해 나타나며, 그 중에서도 특히 O 공공형 결함이 green 발광과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다 [15]. 이는 앞의 SEM 결과와 EDX 결과에서 설명하였듯이 기판 표면에 형성된 cluster 구조가 화학양론적 조성비에서 벗어나 산소 결핍형 조성을 가지고 있는 점에 근거하여 cluster 구조의 밀도 변화와 PL의 G-band 발광 강도가 밀접한 관계를 갖고 있을 것임을 시사한다.

이러한 고찰을 확인하기 위하여 CL 측정을 실시하였다. 그림 4는 SEM 결과와 실온에서 측정된 CL 결과들이다. 4-(a)는 ZnO 나노 tetrapod, 4-(c)는 ZnO cluster와 나노 tetrapod가 함께 있는 SEM 사진이고, 4-(b), 4-(d), 4-(e)는 CL 측정 결과이다. 4-(b)와 4-(d)에서 보면, 3.20 eV에서의 발광은 주로 나노 tetrapod에서 나타나고 있는 것이 관찰되었다. 특히 4-(d)의 경우 CL 결과상에 cluster가 관찰되지 않고 있다. 그러나 2.5 eV의 G-밴드에 주목한 4-(e)의 CL 결과를 보면, 이 경우에는 4-(d)와는 반대로 tetrapod가 관찰되지 않았다.

이러한 결과는 앞에서 고찰하였듯이 ZnO에서 관찰되는 UV 발광과 G-밴드 발광이 주로 tetrapod와 cluster에 의해서 이뤄지고 있음을 뒷받침해주는 결과라고 생각된다. 즉 지금까지는 G-밴드의 주요 원인으로서는 tetrapod 내부의 산소 결핍형 결함만이 고려되었지만, 기판을 이용하여 성장한 나노 구조 시료의 경우 G-밴드 발광은 tetrapod 내부의 산소 결핍형 결함 뿐만 아니라 주로 저온에서 형성되는 cluster의 영향까지도 고려되어야 ZnO 나노 구조의 발광에 대해서 체계적으로 이해할 수 있다는 점을 밝혀내었다.

#### IV. 결 론

대기 중에서 무촉매법으로 성장 온도를 변화시키면서 ZnO 나노 구조를 성장시키고, 성장된 ZnO 나노 구조의 형상과 발광 특성에 대해 조사해 보았다. 모든 샘플에서 tetrapod와 cluster가 관찰되었다. 성장 온도에 따라 tetrapod는 주목할 만한 변화를 보이지 않았지만, cluster의 밀도와 사이즈는 변화하였다. 이러한 두 가지 나노 구조의 조성을 분석한 결과 tetrapod는 Zn와 O가 1:1의 화학양론적인 조성을 이루고 있는 반면, cluster는 산소 결핍형의 조성을 나타내었으며, 이러한 차이는 두 가지 구조의 성장 메커니즘의 차이로 설명하였다. 광학적인

특성을 고찰하기 위해 PL 측정 결과, 3.21 eV의 UV 발광과 2.5 eV의 G-밴드 발광이 관찰되었고, CL 분석을 이용하여 각각의 피크가 서로 다른 형상에서 기인함을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Z.K. Tang, G.K.L. Wang, P. Yu et al, Appl. Phys. Lett. 72 3270 (1998)
- [2] B.D. Yao, Y.F. Chen, N. Wang, Appl. Phys. Lett. 81 757 (2002)
- [3] Z. Chen, N. Wu, Z. Shan, S.X. Mao et al, Scripta Mater. 52 63 (2005)
- [4] J.H. Choy, E.S. Jang, J.H. Won et al, Appl. Phys. Lett. 84 282 (2004)
- [5] S.A. Studenikin, N. Golego et al, Appl. Phys. Lett. 84 2287 (1998)
- [6] C.J. Lee, T.J. Lee, S.C. Lyu, Y. Zhang et al, Appl. Phys. Lett. 81 3648 (2002)
- [7] Q.X. Zhao, M. Willander et al, Appl. Phys. Lett. 83 165 (2003)
- [8] W.D. Yu, X.M. Li, X.D. Gao, Appl. Phys. Lett. 84 2658 (2004)
- [9] W.I. Park, D.H. Kim, S.W. Jung, G.C. Yi, Appl. Phys. Lett. 80 4232 (2002)
- [10] T.W. Kim, T. Kawazoe, T. Sekiguchi et al, Appl. Phys. Lett. 84 3358 (2004)
- [11] F.Wang, Z. Ye, D. Ma et al, Journal of Crystal growth 274 447 (2005)
- [12] Q. Wan, K. Yu, T.H. Wang, C.L. Lin Appl. Phys. Lett. 83 2253 (2003)
- [13] Y.B. Li, Y. Bando, T. Sato et al, Appl. Phys. Lett. 81 144 (2002)
- [14] L. Dloczik, R. Engelhardt, K. Ernst et al, Appl. Phys. Lett. 78 3687 (2001)
- [15] J.Q. Hu, Y. Bando, J.H. Zhan et al, Appl. Phys. Lett. 83 4414 (2003)
- [16] Q.H. Li, Q. Wan, Y.J. Chen, T.H. Wang et al, Appl. Phys. Lett. 85 636 (2004)
- [17] K. Park, J.S. Lee, M.Y. Sung et al, J. Appl. Phys. 41 7321 (2002)
- [18] Y.H. Leung, A.B. Djuricic, J. Gao et al, Chem. Phys. Lett. 385 (2004) 155
- [19] T. Yashi, M. Yasuda, D. Nezaki et al, Thin Solid films 464-465 273 (2004)
- [20] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan et al, Phys. Rev B 70 1 (2004)
- [21] Y. Dai, Y. Zhang, Q.K. Li et al, Chem. Phys. Lett. 358 83 (2002)