

기판 표면의 영향에 의한 ZnO 나노 구조 성장에 관한 연구

하선여¹⁾, 정미나¹⁾, 박승환¹⁾, 양민¹⁾, 김홍승¹⁾, 이욱현²⁾, Takafumi Yao²⁾, 장지호¹⁾

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 influence of substrate surface on the ZnO nanostructures growth

S.Y.Ha¹⁾, M.N.Jung¹⁾, S.H.Park¹⁾, M.Yang¹⁾, H.S.Kim¹⁾, O.H.Lee²⁾, Takafumi Yao²⁾, J.H.Chang¹⁾

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 : sunyue@bada.hhu.ac.kr

요약

ZnO 나노 구조의 형성 시 기판 표면에 의한 영향을 알아보기 위하여, Si (111) 기판과 Al₂O₃ C (0001)면, A (0112)면, R (2110)면의 기판을 사용하여 나노 구조를 형성시키고 광학적 특성의 변화를 관찰하였다. ZnO 나노 구조는 대기 중에서 수평형 성장모를 이용하였고, 무촉매법으로 Zn 소스만을 사용하여 성장시켰다. 기판의 온도는 500 °C ~ 600 °C로 설정하였고, 성장된 나노 구조는 He-Cd laser (325 nm)를 이용하여 10 K에서 300 K까지 온도를 변화시키면서 발광 특성의 변화를 분석하였다. 상온에서 측정된 Photoluminescence (PL) 결과로부터, Si과 Al₂O₃ 기판에서 각각 384 nm, 391 nm의 UV 발광이 관찰되었다. Si 기판에서는 산소 결핍형 결함에 의한 것으로 판단되는 녹색 발광이 관찰되었지만 Al₂O₃ 기판에서는 녹색 발광이 관찰되지 않았다. 그리고 온도 변화에 따른 PL 측정 결과 Si과 Al₂O₃ 기판에서의 UV 발광 피크의 기원이 다를 수 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 발광 특성의 차이는 기판의 표면 에너지 차이가 나노 구조의 성장 메커니즘에 영향을 주어 발생한 것으로 생각된다.

ABSTRACT

The effect of substrate surface to the formation of ZnO nanostructures has been investigated using Si (111), Al₂O₃ (C-plane), Al₂O₃ (A-plane), and Al₂O₃ (R-plane) substrates. The growth temperature was controlled from 500 °C to 600 °C, and the luminescence properties were investigated by a series of photoluminescence (PL) measurements at the elevating temperatures. ZnO nanostructures grown on Si substrate show strong UV emission intensity along with green emission positioned at 3.22 eV and 2.5 eV, respectively. However, green emission was not observed from the ZnO nanostructures grown on Al₂O₃ substrates. It is explained in terms of the difference of the surface energy between Si and Al₂O₃. Also, the origin of UV emissions has been discussed by using the temperature-dependent PL. The distinction of the PL spectra is interpreted in terms of the difference of the impurity included in the nanostructures.

Key-word

ZnO nanostructures, surface energy, exciton, optical property

1. 서론

ZnO는 3.44 eV의 넓은 밴드 갭 에너지를 가지며 다른 화합물 반도체에 비해 큰 엑시톤 결합에너지 (~60 meV)를 가지고 있어 상온에서 보다 안정하고 고효율의 레이저 소자의 개발이 가능할 것으로 기대되어 주목받고 있다.[1] 또한 ZnO는 우수한 전기적, 광학적 특성으로 인해 지난 수 십년 간 많은 연구가 진행되고 있는 재료로서 투명 전극용 재료, 바

리스터[2], 가스센서[3] 등에 응용 가능성이 크다. 최근에는 ZnO 나노 구조를 형성시켜 나노 구조가 가지는 새로운 물성을 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있으며 나노 선[4], 나노 막대[5], 나노 튜브[6], 나노 벨트[7] 등에 대한 연구 결과가 보고되고도 하였다.

나노 구조의 성장 메커니즘으로는 Vapor-Solid (VS)형 성장 메커니즘[8]과 Vapor-Liquid-Solid (VLS)형 성장 메커니즘[9] 등이 존재하며 이러한 성

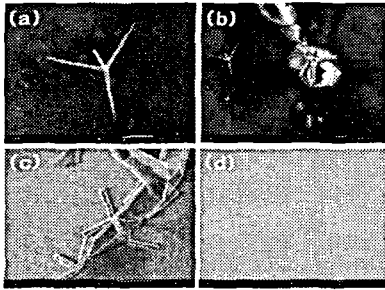


Fig. 1 SEM images of ZnO nanostructures regarding substrate : (a) ZnO tetrapods on Si(111) (b) ZnO clusters on Si(111) (c) ZnO tetrapods on Al₂O₃(C-plane) (d) ZnO clusters on Al₂O₃(C-plane)

장 메커니즘은 형성된 나노 구조의 특성에 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다. VS형 성장 메커니즘은 증발된 기체가 바로 고체 상태로 성장을 이루는 과정이고 VLS형 성장 메커니즘은 증발된 기체가 액체 상태를 거쳐 고체 상태의 나노 구조를 형성하게 되는 과정을 말한다. 이 경우 VLS형 성장 메커니즘은 액체 상태를 거치므로 기판을 사용하여 성장하는 경우 표면 에너지의 영향을 받을 것임을 예측할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 기판 표면이 성장 메커니즘에 미치는 영향을 조사하여 이에 따른 구조적 광학적 특성의 변화를 분석하였다.

II. 실험

본 실험에서는 수평형 성장로를 이용하여 대기 중에서 캐리어 가스와 금속 촉매를 사용하지 않고 Zn powder만을 이용하여 나노 구조를 성장시켰다. 기판으로는 Al₂O₃ (C-, A-, R-)과 Si (111)을 사용하였다. 성장 전 처리 과정으로 모든 기판들은 아세트산과 메탄올로 유기세척을 하고, Si 기판의 경우 HF 용액으로 표면의 자연 산화막을 제거하였다. 그리고 기판과 소스 물질을 놓게 될 석영관은 묽은 염산으로 세척 후, 성장 온도보다 높은 온도에서 1시간 동안 베이킹을 하였다. 베이킹 후, 석영관 안에 Al₂O₃ 기판 C면, A면, R면과 Si 기판을 500 °C ~ 600 °C의 위치에 놓고 Zn powder를 담은 석영 보트는 900 °C 지점에 위치시켰다. 이렇게 준비된 석영관을 수평형 성장로 안에 넣고 대기 중에서 30 분 동안 성장시켰다. 성장이 끝나고 성장로의 온도가 충분히 내려간 후, 석영관을 성장로 밖으로 이동시키고 측정 장비를 통해 분석을 하였다.

광학 현미경을 이용해 성장된 시료의 모습과 전체적인 분포를 관찰하였고, Scanning Electron Microscopy (SEM)을 통하여 나노 구조의 형상과 크기를 관찰하였다. 그리고 시료별 광학적 특성을 알아보기 위하여 실온에서 Photoluminescence (PL)을 측정하였고, 기판 표면의 영향을 면밀히 알아보

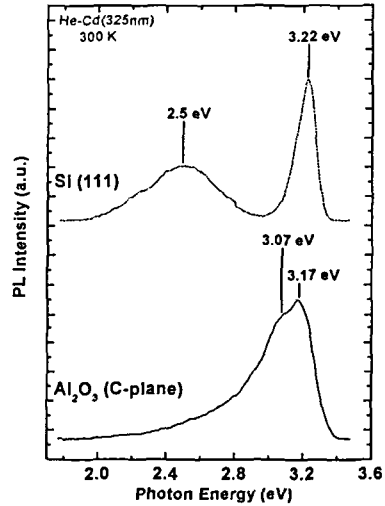


Fig. 2 PL spectra measured at room temperature of samples grown on Si(111) and on Al₂O₃(C-plane)

기 위해 10 K에서 300 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 기판의 종류에 따른 발광 강도의 크기와 발광 위치의 이동을 관찰하였다.

III. 결과 및 토의

그림 1은 550 °C에서 나노 구조를 성장시킨 시료의 SEM 사진이다. 1-(a), 1-(b)는 Si (111) 기판 위에 성장된 시료이며 1-(c), 1-(d)는 Al₂O₃(C-plane) 위에 성장된 시료이다. 두 시료 모두에서 tetrapod가 관찰되었으며, cluster는 Si (111) 기판 위에서만 관찰되었다. 이 때 tetrapod의 모양이나 크기에 있어서는 경향성 있는 뚜렷한 차이는 보이지 않았으나 Al₂O₃ 기판 위에 형성된 나노 구조의 경우 tetrapod의 길이가 짧고 굵어지는 결과를 얻었다. 그림 1에서 보이는 명암차는 전도성 기판 (Si)과 절연성 기판 (Al₂O₃)에 기인하는 차이로 판단된다.

나노 구조의 성장 메커니즘에 대해서는 아직도 명확한 연구 결과가 존재하지 않아 이에 대한 많은 연구가 요구되는 상황이다. 그러나 일반적인 설명으로는, 균일한 구조를 형성하는 경우, 즉 일정한 형태의 구조가 기판 상에 균일하게 분포되는 경우는 초기의 성장 단계를 제외하면 액체 상태가 존재하지 않는 VS형 성장 메커니즘이 지배적인 것으로 이해되고 있다[8]. 반면 기판 상에 균일한 분포를 갖지 않는 cluster 등의 경우에는 초기의 성장 단계에서 액상 Zn가 수직 상태를 유지하며 주위의 수직과 결합하여 크게 성장되면서 점차 표면이 산화되어 형성되는 것으로 설명되고 있다[9, 10].

이러한 설명에 따르면 VS형 성장 모드에 의한 tetrapod의 경우, 상대적으로 기판 표면의 영향을

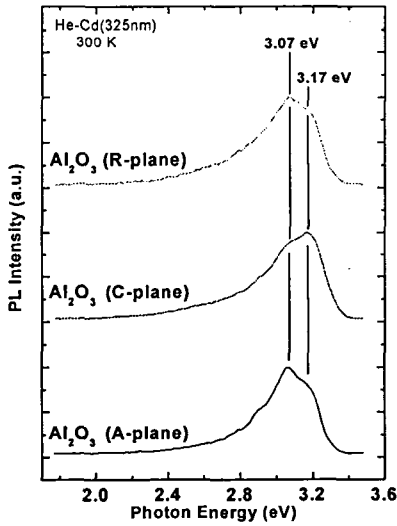


Fig. 3 PL spectra measured at room temperature of samples grown on Al₂O₃(A-plane) and on Al₂O₃(C-plane) and on Al₂O₃(R-plane)

적게 받을 것이 예상되지만, VLS형 성장 모드에 의해서 성장되는 cluster는 초기의 액상 수적 상태의 크기나 주위의 수적과의 결합 과정 등에서 기판 표면의 영향을 많이 받게 될 것으로 예상된다. 본 연구에서는 Si 기판 표면에 형성된 SiO₂가 300 ergs/cm² [11]의 낮은 표면 에너지를 갖는 반면, Al₂O₃는 SiO₂ 보다 상대적으로 큰 905 ergs/cm² [11]의 표면 에너지를 갖기 때문에, Si 기판 상에서 관찰된 cluster가 Al₂O₃ 기판 상에서는 관찰되지 않는 결과를 보인 것으로 판단된다.

이러한 결과는 광학적 특성에도 많은 영향을 줄 것으로 예상된다. 최근의 Cathodoluminescence (CL)를 이용한 실험 결과에서, Si 기판 위에 형성된 tetrapod와 cluster가 각각 387 nm, 500 nm에서 주된 발광 강도를 갖고 있는 것이 발견되어[12], 본 연구와 같이 동일 조건에서 형성된 나노 구조의 경우에도 cluster의 유무에 따라서 500 nm를 중심으로 하는 녹색 발광 (G-band)의 발광 강도에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다.

그림 2는 550 °C에서 나노 구조를 형성시킨 시료의 실온 PL 결과이다. Si 기판 상에 형성된 시료에서는 3.22 eV에서 UV 발광이 관찰되었고, Al₂O₃ 기판 상에 형성된 시료에서는 3.07 eV와 3.17 eV에서 UV 발광이 관찰되었다. 이러한 UV 발광의 변화는 SEM 결과에서 관찰된 tetrapod의 형상의 변화에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 앞에서 예상한 바와 같이 뚜렷한 녹색 발광 (G-band)은 Si 기판 상에 형성된 시료에서만 관찰되었다. 이는 cluster의 유무에 따라 녹색 발광 (G-band)의 발광 강도가 크게 영향을 받음을 보여주는 결과라고 생각된다.

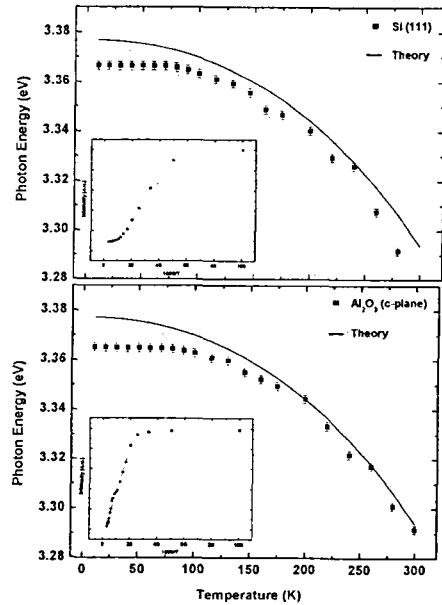


Fig. 4 Temperature-dependent PL spectra of ZnO nanostructures - data in the range of 10-300 K (the inset is the activation energy) : (a) on Si(111) (b) on Al₂O₃(C-plane)

그림 3은 Al₂O₃ 기판의 면의 변화에 따른 PL 결과이다. UV 발광 위치는 모두 동일하게 3.07 eV와 3.17 eV에서 관찰되었으며, 기판 면에 따라 발광 피크의 강도에서 차이를 보였다. 또한 Al₂O₃ 기판 상에 형성된 모든 시료에서 녹색 발광 (G-band)이 관찰되지 않아, cluster의 형성과 녹색 발광 (G-band)의 관계를 입증하는 결과라고 생각한다. 하지만 기판면에 따른 발광 피크의 발광 강도 변화에 대해서는 tetrapod의 구조적 변화에 의한 것으로 생각되나 결론에 앞서 보다 구체적인 논의가 필요할 것으로 생각된다.

그림 4의 (a)는 Si 기판 상에 형성시킨 시료, (b)는 Al₂O₃ 기판 상에 형성시킨 시료의 온도 변화에 따른 PL 결과이다. 10 K에서 300 K까지 시료의 온도를 변화시켜가며 측정된 PL 결과와 자유 엑시톤의 위치를 다음의 식(Varshni fitting)을 이용하여 표시한 결과와 비교하였다.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

그림 4(a)와 그림 4(b)의 실험 값과 자유 엑시톤의 위치와는 각각 11 meV, 12 meV의 차이가 있었다. 이러한 결과는 저온에서 관찰되는 UV 발광의 기원이 불순물에 의해 속박된 엑시톤에 의한 것임을 나타내고 있으며, 발광 피크의 위치가 차이 나는

것은 Si 기판과 Al₂O₃ 기판 상에 형성된 시료에 포함된 불순물의 종류가 다르다는 것을 시사하는 것으로 판단된다.

또한 삽입된 그림은 온도 변화에 따른 UV 발광 피크의 강도의 변화를 온도의 역수에 대해 정리한 그래프로 기울기가 해당 발광 피크의 활성화 에너지를 나타내고 있다. 이 결과에서 활성화 에너지는 Si 기판 상의 시료와 Al₂O₃ 기판 상의 시료에서 각각 10.53 meV와 11.74 meV가 관찰되었다. 앞에서 발광 피크의 위치를 근거로 추정했던 대로 두 가지 시료의 발광에 관여하는 불순물의 종류가 다르므로 서로 다른 활성화 에너지를 보이는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

나노 구조 형성 메커니즘의 차이에 의한 광학적 특성의 변화를 고찰하였다. Si 기판과 Al₂O₃ 기판 상에 ZnO 나노 구조를 형성시키고 성장된 나노 구조의 형상과 발광 특성의 관계를 조사하였다. 두 기판에서 모두 tetrapod가 관찰되었지만 크기와 굵기에서 차이를 보였으며, Si 기판 상에서는 관찰된 cluster가 Al₂O₃ 기판에서는 관찰되지 않았다. 이러한 차이는 나노 구조 형성 과정 중 액체 상태를 동반하는 VLS형 성장 모드가 cluster의 형성 원인임을 입증하는 결과라고 생각한다. 발광 특성을 알아보기 위하여 온도 변화 PL을 측정된 결과, 사용한 기판에 따라 UV 발광과 녹색 발광 (G-band)에서 각각 차이가 발견되었다. UV 발광의 차이는 tetrapod의 형상의 변화와 관계 있음을 알 수 있었으며, 녹색 발광 (G-band)의 차이는 cluster의 형상과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 또한 다른 종류의 기판을 사용할 경우 UV 발광 피크의 기원에서 차이를 보여 동일한 불순물 바운드 엑시톤에 의한 발광으로 판단되지만 피크의 위치 및 활성화 에너지의 차이로부터 발광에 관여하는 불순물의 종류가 다를 수 있었다.

참고문헌

[1] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. Gu et al, *Physical Review B* 70 1 (2004)
 [2] Chen C. S, Cuo C. T, Wu T. B, Lin I. N, *Jpn J. Appl. Phys.* 1 1169 (1997)
 [3] Dayan N. J, Sainkar S. R, Kareka R. N, *Thin Solid Film* 325 254 (1998)
 [4] T.W. Kim, T. Kawazoe, T. Sekiguchi et al, *Appl. Phys. Lett.* 84 3358 (2004)
 [5] W. I. Park, D. H. Kim, S. W. Jung, G. C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* 80 4232 (2002)
 [6] L. Dloczik, R. Engelhardt, K. Ernst et al, *Appl.*

Phys. Lett. 78 3687 (2001)
 [7] Y.B. Li, Y. Bando, T. Sato et al, *Appl. Phys. Lett.* 81 144 (2002)
 [8] Y. Dai, Y. Zhang, Q.K. Li et al, *Chem. Phys. Lett.* 358 83 (2002)
 [9] B.D. Yao, Y.F. Chen, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 81 757 (2002)
 [10] J.Q. Hu, Y. Bando, J.H. Zhan et al, *Appl. Phys. Lett.* 83 4414 (2003)
 [11] LANDOLT-BORNSTEIN, *springer verlag*
 [12] M. N. Jung, S. Y. Ha, S. H. Park, J. H. Chang et al, *한국물리학회* (2005)