

Metal 증착한 Si 기판 상의 ZnO 나노 구조 특성

장현경¹⁾, 정미나¹⁾, 박승환¹⁾, 신대현¹⁾, 양민¹⁾, 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

Properties of ZnO nanostructures by metal deposited on Si substrates

H.K.Jang¹⁾, M.N.Jung¹⁾, S.H.Park¹⁾, D.H.Shin¹⁾, M.Yang¹⁾, Takafumi Yao²⁾, J.H. Chang¹⁾

1)Major of Semiconductor Physics, KMU, Korea

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

*E-mail : hkjang@bada.hhu.ac.kr

요 약

Si (111) 기판 상에 전자빔 증착법으로 Ni, Cr 금속 패턴을 형성시킨 후, 그 금속 패턴 위에 대기 중에서 열 증착법으로 Zn powder를 사용하여 ZnO 나노 구조를 형성시켰다. 형성 시 기판의 온도는 500 ~ 700 °C의 범위에서 설정하였다. 금속 촉매 상에 형성된 ZnO 나노 구조와, Si 기판 상에 형성된 ZnO 나노 구조에서 각각의 형성된 나노 구조의 형상과 이에 따른 나노 구조의 특성 변화를 관찰하였다. 형성된 시료의 발광 특성은 실온에서 He-Cd laser (325 nm)를 이용하여 조사하였고, 금속 패턴 상에 형성된 나노 구조와 Si 기판 상에 형성된 나노 구조의 형상 차이를 광학 현미경과 Scanning Electron Microscope (SEM)을 이용하여 관찰하였다. 그 결과 기판의 온도가 비교적 저온일 때에는 촉매에 의한 영향을 관찰할 수 없었으나 성장 온도가 700 °C 이상의 고온에서는 금속 촉매가 발광 특성 및 나노 구조의 형상에 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The variation of shapes and related properties of ZnO nanostructures grown on the metal pattern and Si substrate have been investigated. Ni, Cr metal patterns were formed on Si (111) substrates by e-beam evaporation, and ZnO nanostructures were fabricated on it by using thermal evaporation of Zn powder in air. Growth temperature was controlled from 500 °C to 700 °C. When the growth temperature was relatively low, no considerable effect was found. However, UV emission intensity decreased, and Green-emission intensity, which is regarded as originated from the defect state in the ZnO nanostructure, increased as growth temperature increase. Also, the variation of nanostructure shape at high temperature (700 °C) is understood in terms of the enhanced incorporation of metal vapor during the nanostructure formation.

키워드

ZnO, nanostructure, metal catalyst, metal pattern

1. 서 론

ZnO는 3.44 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 가지는 직접 천이형 반도체이다. 자유 엑시톤 결합 에너지는 60 meV로서 GaN의 결합 에너지 (22 meV)에 비해 월등히 높아 고효율의 발광이 가능하여 광 여기에 의한 실온 레이저 발진이 보고되고 있으며[1], blue/UV light emitting diode (LED) 및 laser diode (LD) 소자에

응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[2][3]. 이러한 특성을 지닌 ZnO를 이용하여 형성된 나노 구조는 ZnO가 지닌 여러 가지 장점과 나노 크기의 구조가 가지는 새로운 물성을 응용한 새로운 소자의 개발이 기대되고 있다.

ZnO 나노 구조를 제조하기 위한 방법에는 열 증착법 (thermal evaporation)[4], 기상 증착법 (vapor deposition)[5], 스프레이 열분해법 (spray pyrolysis)[6],

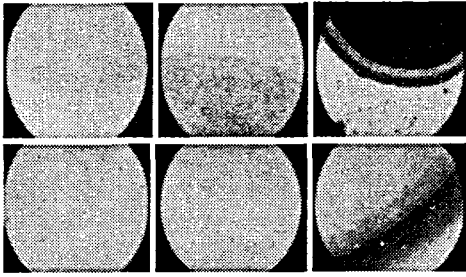


Fig1. Optical microscope images of metal and Si boundary (a) ZnO/Cr/Si, Growth Temp. at 500 °C, (b) ZnO/Cr/Si, Growth Temp. at 550 °C, (c) ZnO/Cr/Si, Growth Temp. at 600 °C, (d) ZnO/Ni/Si, Growth Temp. at 500 °C, (e) ZnO/Ni/Si, Growth Temp. at 550 °C, (f) ZnO/Ni/Si, Growth Temp. at 600 °C

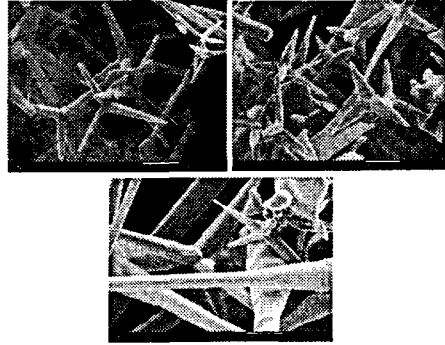


Fig2. SEM images of ZnO nanostructures growth temperature at 700 °C (x20000) (a) ZnO/Si, (b) ZnO/Cr/Si, (c) ZnO/Ni/Si

촉매작용(catalysis)[7][8] 등 여러 가지 방법으로 연구된 결과가 보고되었다. 촉매를 사용하여 형성시킬 경우 나노 구조의 형상을 선택적으로 형성시킬 수 있다는 장점이 있다. 지금까지 보고된 바 있는 ZnO 나노 구조는 Nonowires, Nanorods, Nanobelts, Nanocombs, Nanosaws, Nanosprings, Nanospirals 등 여러 가지 형태가 있다[9]. 그리고 이러한 여러 가지 형상의 특징을 살린 응용에 대한 연구가 진행 중이며 따라서 형상을 선택할 수 있는 기술을 정립하는 것이 매우 중요한 시점이라고 할 수 있다.

본 연구에서는 Si 기판 상에 Ni과 Cr을 증착한 후 Zn 소스만을 사용하여 ZnO 나노 구조를 형성하였다. 기판의 온도를 바꾸며 제작한 시료의 금속 증착 면 상에 형성된 ZnO 나노 구조와 Si 면 상에 형성된 ZnO 나노 구조의 형상을 관찰하고 그에 대한 구조적, 광학적 특성에 대하여 고찰해 보았다.

II. 실험

본 실험에서는 Si (111)을 나노 구조 형성용 기판으로 사용하였고, 기판은 사용 전 acetone과 methanol로 유기 세척을 하였다. 세척된 기판에 E-beam evaporator를 이용하여 Cr과 Ni을 증착시키고, 열산화에서 Zn powder만을 사용하여 ZnO 나노 구조를 형성시켰다. 분위기 가스는 사용 없이, 열산화로의 온도는 시료 도입 부분이 400 °C, 중심 부분이 600 °C, Zn 소스 부분이 900 °C가 되도록 설정하였다. 이때 기판의 형성 온도가 500 ~ 700 °C가 되도록 기판을 사전에 계산된 위치에 두고 나노 구조를 형성시켰다. 30분 동안 성장 후 열산화로의 내부 온도가 200 °C 이하로 식으면 기판을 꺼내고 형성 온도에 따른 구조적, 광학적 특성에 대하여 알아보았다.

광학 현미경과 SEM을 통하여 나노 구조의 형상 변화에 대해 관찰하였고, photoluminescence (PL)을 통하여 형상 변화에 따른 광학적 특성 변화에 대해

알아보았다.

III. 결과 및 토의

그림 1은 500 °C ~ 600 °C의 성장 온도에서 형성된 ZnO 나노 구조를 광학 현미경으로 관찰한 사진이다. 그림 1 (a) ~ (f)의 모든 기판에서 tetrapod형상이 관찰되었다. 금속 증착면 상에 형성된 형상과, 순수한 Si 상에 형성된 형상에서 특별히 의미를 둘만한 차이를 볼 수 없었다. 600 °C에서 형성한 시료에서는 금속 증착면의 색이 진해졌음을 뚜렷하게 관찰할 수 있는데, 이것은 성장 온도가 상승함에 따라 증착된 금속이 확산되어 일어난 변화로 예상할 수 있다. 그리고 금속 증착면과 Si 면의 경계에 생긴 두 줄의 테두리를 보면 확산이 주로 금속에서 Si 기판으로 이루어졌음을 알 수 있다.

그림 2는 성장 온도가 700 °C일 때 형성된 ZnO 나노 구조의 형상을 SEM으로 관찰한 사진이다. (a)는 순수한 Si 기판 위에 형성된 tetrapod형 나노 구조이다. Tetrapod의 다리 두께는 0.2~0.35 μm , 길이는 1.3~1.8 μm 정도이다. (b)는 Si 위에 증착된 Cr 면 상에 형성된 tetrapod형 나노 구조이다. 그림 2-(a)에 보인 Si 기판 상에 형성된 tetrapod 형상과는 달라졌음을 알 수 있다. 두께는 0.3~0.6 μm , 길이는 0.7~1.4 μm 정도로 Si 기판 상에 형성된 tetrapod형 나노 구조에 비해 다리가 굵고 짧음을 확인할 수 있었다. 그림 2-(c)는 Si 위에 증착된 Ni 면 상에 형성된 tetrapod형 나노 구조로서, 두께는 0.6~1 μm , 길이는 9.4~12 μm 로 앞서 관찰한 두 가지 경우와는 다르게 크기가 현저히 증가하였음을 알 수 있다.

Si 기판 상에 형성된 ZnO 나노 구조와 Si 기판 위에 금속을 증착한 후 형성된 ZnO 나노 구조의 형상이 확연히 달라졌음을 확인할 수 있었다. 금속 촉매로 Cr을 사용한 경우 tetrapod 형상의 다리가 짧고 굵어졌고, Ni을 사용한 경우 tetrapod 형상이

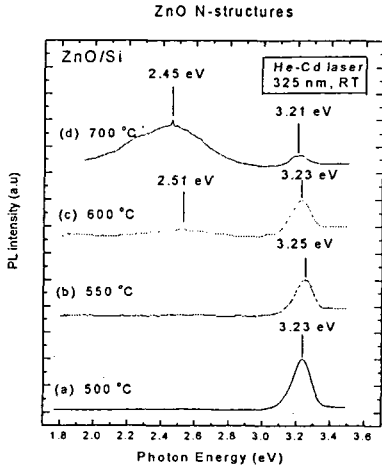


Fig3. PL spectrum result of ZnO nanostructures regarding growth temperature (a) 500 °C, (b)550 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C

커졌다. 이러한 변화는 다른 종류의 기판을 사용한 경우에도 관찰되는 것으로[10] 촉매 금속이 촉매로서의 역할보다는 나노 구조 형성 중에 불순물로서 작용한 결과라고 생각한다. 따라서 이러한 형상의 변화는 발광 특성의 변화를 동반할 것으로 예상되었다. 그림 3의 (a), (b), (c), (d)는 각각 500, 550, 600, 700 °C 에서 형성된 나노 구조의 PL 측정 결과이다. PL 측정은 실온에서 He-Cd laser (325 nm)를 이용해서 20 mW의 여기광 출력에서 측정하였다. 모든 시료에서 Si 기판 상에 형성된 ZnO 나노 구조에서 흔히 관찰되는 UV 발광과 Green band의 발광이 관찰되었다. UV 발광 (3.23 eV)은 모든 온도에서 관찰되었지만 온도가 상승함에 따라 발광 강도가 감소하였고, Green band의 발광은 저온에서는 거의 관찰되지 않다가 600 °C에서 관찰되기 시작하여 700 °C에서는 UV 발광 강도보다 강한 강도를 보였다.

Green band 발광의 기원은 아직 명확히 밝혀지지 않았지만, ZnO 결정의 가장 일반적인 결함인 산소 결핍형 결함에 의한 것으로 설명되고 있다[11]. 하지만 여러 가지 연구에서 보여졌듯이 tetrapod의 경우 각 4개의 다리는 상당히 양호한 결정성을 가지고 있다[12]. 따라서 일반적으로 적분 강도가 UV band 발광 보다 강한 Green band 발광이 tetrapod에서 기인한다고 생각하기는 힘들다는 관점도 존재한다. 최근의 한 연구 결과에 의하면[13] Si 기판을 이용하여 ZnO 나노 구조를 형성시키는 경우 액체 상태의 Zn 수적(droplet) 형성에 의한 cluster 구조가 생성되며, 이 cluster는 다량의 산소 결핍형 결함을 포함하므로 강한 발광 강도를 가지는 Green band의 발광을 설명할 수 있었다.

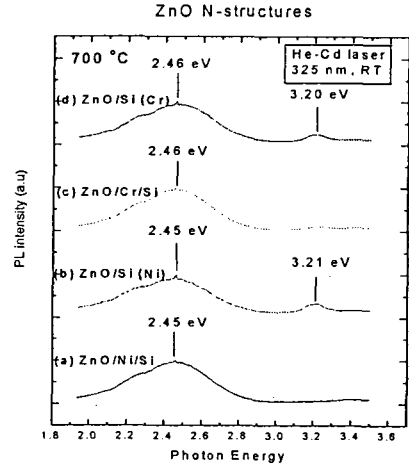


Fig4. PL spectrum result of growth temperature at 700 °C (a) ZnO/Ni/Si, (b) ZnO/Si (part of Ni), (c) ZnO/Cr/Si, (d) ZnO/Si (part of Cr)

그러나 본 연구에서는, SEM과 광학 현미경 관찰에서 cluster가 거의 관찰되지 않은 점과 Green band의 중심이 종래의 연구 (2.5 eV) 보다 낮은 에너지를 중심으로 (2.46 eV) 관찰되는 점, 그리고 기판의 온도가 상승할수록 UV 밴드의 발광 강도가 줄어들고 있는 점 등을 들어, cluster에 의한 Green band 발광 보다 tetrapod의 결정성과 더 밀접한 관계를 갖고 있는 것으로 판단된다. 물론 보다 명확한 분석은 Cathodoluminescence (CL) 등의 측정 결과를 필요로 하지만, 정성적으로는 기판의 온도가 상승함에 따라 표면에 증착되어 있는 촉매 금속으로부터의 승화가 증가하고, 이러한 금속 증기가 ZnO 나노 구조 형성 시 불순물로 작용하고 있다고 생각할 수 있다. 그림 2의 SEM 결과에서도 Si 기판 상에 형성된 tetrapod의 다리가 비교적 균일한 굵기와 길이를 가지고 있는데 비하여, 고온 하에서 금속면 상에 형성된 나노 구조는 굵기와 길이뿐만 아니라 표면도 균일하지 않은 특징을 보여주고 있다. 또한 이러한 특징은 사용한 금속에 따라서 그 영향이 달라지고 있음을 관찰할 수 있었다. 따라서 앞서 설명한대로 본 연구의 경우에는 고온에서 금속 승화가 증가하고 그 영향에 의한 tetrapod의 결정성 열화가 Green band의 발광 강도 증가 및 UV 밴드의 발광 강도 증가와 밀접한 관계를 갖고 있는 것으로 생각된다.

그림 4-(a), (b), (c), (d)는 형성 온도가 700 °C일 때의 PL 측정 결과로 그림 4-(a)는 Ni 금속면 상에 형성된 나노 구조의 PL 결과, 그림 4-(b)는 4-(a)와 동일 시료인 Ni 증착 시료의 Si 기판 면에서 측정된 PL 결과, 그림 4-(c)는 Cr 금속면 상에 형성된 PL 측정결과, 그림 4-(d)는 4-(c)와 동일 시료인 Cr 증착 시료의 Si 기판 면에서 측정된 PL 결과이다.

동일 시료임에도 불구하고 Si 기판면 상에 형성된 나노 구조와 금속면 상에 형성된 나노 구조의 발광 특성에서 큰 변화를 관찰할 수 있다. 두 시료 모두 금속면 상에서는 UV 발광강도가 매우 약해 거의 Green band만 관찰되고 있다. 이러한 결과는 앞에서 설명한대로 증착된 금속의 승화와 이에 의한 tetrapod의 결정성 열화에 의한 결과로 설명할 수 있다.

[12]Fazhan Wang, Zhizhen Ye, Dewei Ma et al, J. Cryst. Growth 274 447 (2004)

[13]M. N. Jung, S. Y. Ha, S. H. Park, J. H. Chang et al, 한국물리학회 (2005)

IV. 결론

Ni, Cr을 증착시킨 Si 기판을 사용하여 ZnO 나노 구조를 형성시키고, 형성된 ZnO 나노 구조의 구조적, 광학적 특성을 관찰하였다. 금속면 상에 형성된 나노 구조와 Si 기판면 상에 성장된 나노 구조 모두 tetrapod형 나노 구조가 형성되었음을 관찰할 수 있었지만, 그 형상은 기판의 온도와 증착된 금속에 의해서 변화하였다. PL 측정 결과, 600 °C 이하의 비교적 저온에서는 증착된 금속의 영향이 적음을 알 수 있었지만, 형성 온도가 700 °C일 때에는 금속이 불순물로 작용하여 결정성에 영향을 주었음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] Z.K. Tang, G.K.L. Wang, P. Yu et al, Appl. Phys. Lett. 72 3270 (1998)
- [2]Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White, J. Cryst. Growth, 216 330 (2000)
- [3]T. Aoki and Y. Hatanaka, Appl. Phys. Lett. 76 3257 (2000)
- [4] B.D. Yao, Y.F. Chen, N. Wang, Appl. Phys. Lett. 81 757 (2002)
- [5] Z. Chen, N. Wu, Z. Shan, S.X. Mao et al, Scripta Mater. 52 63 (2005)
- [6] S.A. Studenikin, N. Golego et al, Appl. Phys. Lett. 84 2287 (1998)
- [7] C.J. Lee, T.J. Lee, S.C. Lyu, Y. Zhang et al, Appl. Phys. Lett. 81 3648 (2002)
- [8] Q.X. Zhao, M. Willander et al, Appl. Phys. Lett. 83 165 (2003)
- [9] Zhong Lin Wang. J. Phys. 16 829 (2004)
- [10]S. Y. Ha, M. N. Jung, S. H. Park, J. H. Chang et al, 한국물리학회 (2005)
- [11] J.Q. Hu, Y. Bando, J.H. Zhan et al, Appl. Phys. Lett. 83 4414 (2003)