

합성절차에 따른 1차원 ZnO 나노구조의 형태조절과 특성평가

Shape Control and Characterization of One-dimensional ZnO Nanostructures through the Synthesis Procedure

공보현¹, 박태은¹, 조형균^{2,a}
(Bo Hyun Kong¹, Tae Eun Park¹, and Hyung Koun Cho^{2,a})

Abstract

The one-dimensional ZnO nanostructures prepared through thermal evaporation under various cooling down procedures by changing the flow rates of the carrier gas and the reactive gas were investigated. The nanorod structures were changed into the nanonail types with a broad head through the reduction of the flow rate of the carrier gas. The decrease of the reactive gas reduced the length of the nail heads due to the limited mass transport of reactive gas. The intensity ratio of the ultraviolet emission/green emission of photoluminescence was proportional to the length of the broad head showing a larger surface area. The vertically aligned nanostructures were grown along the [0001] direction of ZnO regardless of the aligned directions. The crystal direction of the nanostructures was determined by that of the initial ZnO crystal.

Key Words : ZnO, Nanorod, Nanonail, Cool-down, Thermal evaporation

1. 서 론

나노크기의 반도체는 표면적/부피 비와 그 크기에 의해 광학적, 전기적 특성이 크게 영향을 받는다[1]. 나노크기의 반도체 재료 중 ZnO는 3.37 eV의 넓은 에너지 밴드갭을 가지고 있으며, 60 meV의 큰 엑시톤(exciton) 결합에너지의 특성을 가지고 있어 UV 영역의 소스로서 가장 활용도가 클 것으로 예상된다[2]. 1차원 ZnO 나노구조는 청색과 자외선 발광소자 및 광전자 소자, 화학적 센서로 활용이 가능하다. whisker, nanowires, norods, nanonail, nanoring[3-7] 등과 같은 ZnO 나노구조의 형태와 크기는 합성공정과 가스분위기에 크게 영향을 받고 서로 다른 광 특성 결과를 나타낸다[8].

ZnO 나노구조의 합성을 위해 다양한 금속 촉매

를 이용한 기상-액상-고상(VLS)의 성장 메커니즘이 연구되었다[9,10]. 그러나 이 방법은 촉매로 사용된 금속이 불순물로 작용하는 결점을 가지고 있다. 최근에는 기판위에 아무런 촉매도 사용하지 않은 ZnO의 합성에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[11,12]. 그러나 촉매 없이 합성된 나노구조의 형태와 성장방향은 초기단계에서 불규칙한 원자배열로 인해 합성상태의 제어(방향, 형상 등)가 매우 어렵다[12]. 대부분의 연구는 1차원 ZnO 나노구조 합성에 있어 반응온도까지의 상승속도, 반응온도에서의 가스분위기에 대해 연구되어 왔고, 냉각 공정의 영향에 대해서는 많은 연구가 진행 되지 못했다.

본 연구는 열기상증착방법(thermal evaporation)으로 촉매를 사용하지 않고 1차원 ZnO 나노구조를 합성하였고, 냉각공정을 변화시킴으로써 형태 변화 및 발광특성에 관한 영향을 연구하였다. ZnO 1차원 나노 구조물의 성장시 냉각조건을 달리함으로써 합성되는 형태 변화에 대해 연구하였고, 광학적 특성 및 구조적 특성에 대한 변화를 광발광(Photoluminescence ; PL), 주사전자현미경(Scanning

1. 동아대학교 신소재공학과
2. 성균관대학교 신소재공학과
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)
a. Corresponding Author : chohk@skku.edu
접수일자 : 2005. 10. 12
심사완료 : 2005. 11. 5

electron microscope ; SEM), 투과전자현미경 (Transmission electron microscope ; TEM)을 이용해 분석 하였다.

2. 실험

ZnO 나노구조는 수평로에서 합성하였으며, 반응 온도 700 °C에서 *p*-형 Si(100) 기판위에 촉매없이 Zn(99.99 %) 분말에 산소를 직접 반응 시켜 합성 하였다. Ar gas와 O₂ gas를 각각 운반gas와 반응gas로 사용하였다. 기판 표면부의 오염물질을 제거하기 위해 트리클로로에틸렌, 아세톤, 메탄올, 증류수 순으로 초음파 세척기로 세척을 하였다. Zn 분말은 알루미늄 보트에 넣어 반응노 내의 석영관 중앙 부분에, 촉매가 없는 Si 기판은 Zn 분말에서 수직으로 10 mm 떨어진 곳에 위치시켰다. 석영관은 진공펌프를 이용해 15분 동안 압력을 10⁻³ torr까지 내린 후, 500 sccm의 Ar gas로 반응노의 세정을 실시하였다. 이후 온도를 23 °C/min로 30분 동안 700 °C까지 상승시켰고, 온도를 올리는 동안에도 Ar gas를 500 sccm으로 계속 흘려주었다. 온도가 700 °C가 되면 동일한 Ar gas와 함께 O₂ gas를 10 sccm으로 흘려주었다.

시편 A의 냉각조건은 반응 이후 Ar과 O₂ gas를 모두 차단한 상태에서 냉각을 하였다. 시편 B는 냉각 전까지 시편 A와 같은 조건에서 열처리를 1시간 동안 하였고, 이때 Argas만 500 sccm 흘려주었다. 시편 C의 경우는 Ar과 O₂ gas를 냉각전의 공정과 같은 양으로 계속 흘려주면서 냉각 하였다. 시편 D는 O₂ gas는 흘려주지 않고 Ar gas만 1000 sccm으로 흘려주며 냉각을 하였다. 그림 1은 실험공정도를 개략적으로 나타낸 그림이다.

ZnO 나노구조의 형태 및 구조적 특성을 FESEM과 TEM으로 분석하였다. 그리고 광학적 특성은 325 nm 파장의 10-mW 헬륨-카드뮴 레이저로 발광특성을 측정했다.

3. 결과 및 고찰

냉각과정에서 고온의 기판 주위에 있는 Ar gas에 의해 O₂ gas와 Zn 기상 유속은 시료 A, B, C, D 모두 다르다는 것을 그림 1에서 볼 수 있다.

그림 2는 O₂와 Ar gas의 흐름속도를 변화시킴으로써 다양한 냉각절차로 합성한 ZnO 나노구조의 FESEM 이미지를 보여준다. 4가지의 다른 냉각 조건에 관계없이 ZnO 나노구조의 밑부분은 모두

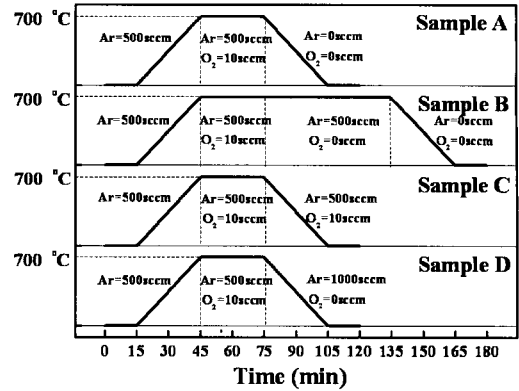


그림 1. 운반gas와 반응gas의 유량 조절을 통해서로 냉각공정을 다르게 한 1차원 ZnO 나노구조의 합성공정.

Fig. 1. The synthesis procedures of the 1-D ZnO nanostructures prepared using different cooling down processes by changing the flow rates of the carrier gas and the reactive gas.

육각기둥 형태의 형상을 가지고 있으며, 직경은 250~300 nm 정도로 일정함을 볼 수 있다. 이는 ZnO 나노구조 합성의 초기단계에서 같은 결정핵 생성 과정이 있었다는 것을 나타낸다. 그러나 head의 길이와 너비는 냉각과정 시 기체의 흐름과 냉각시간을 변화시켜줌으로써 달라졌다. Ar과 O₂ gas를 흘려주지 않고 냉각시킨 시편 A의 경우 감소된 O₂와 Ar gas가 남아있는 반응노 내에 잔류하는 O₂ gas와 Zn 기상을 나노구조가 형성된 영역으로 이동시켰다. 이것은 나노구조 표면에서의 제한된 반응과 육각면 형태를 가진 나노못 구조로 인해 야기되었다[8]. Ar gas의 공급을 제한함으로써 감소된 운반기체의 흐름이 [0001]_{ZnO}의 수직방향으로 성장속도를 저하시켰다. 미량의 O₂와 Ar gas량으로 인해 시편 A에서는 넓은 표면을 가진 나노못 구조로 합성되는 것을 관찰할 수 있다. 고온에서 계속해서 Ar gas를 흘려준 시편 B는 Ar gas에 의해 반응노 내에 잔류하는 O₂ gas와 Zn 기상이 더 넓은 영역에 반응을 할 것으로 예상되고, 결국 시편 A와 비교해 더 긴 head를 가진 나노못 구조를 형성 시켰다.

반면에 계속해서 O₂와 Ar gas를 흘려주며 냉각시킨 시편 C의 경우 Zn 기상과 O₂ gas의 원활한 흐름과, 많은 반응기체 원자로 1차원 나노구조

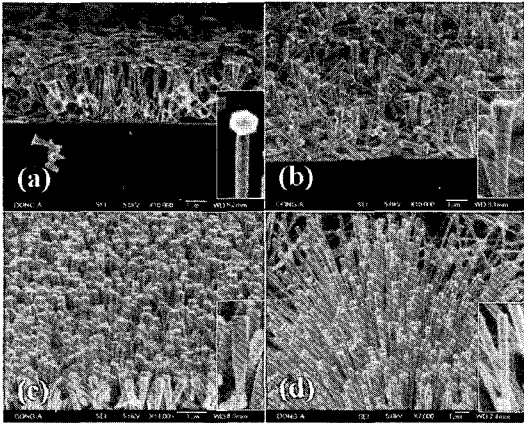


그림 2. 냉각공정을 달리하여 합성한 각 시편의 SEM 이미지이다. (a)는 시편 A, (b)는 시편 B, (c)는 시편 C, (d)는 시편 D이다.
Fig. 2. SEM micrographs of (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C, and (d) sample D prepared using different cooling down procedures.

의 모든 영역에서 반응이 일어나 기둥모양의 형상을 나타내었다. Ar 가스를 증가시켜 냉각시킨 시편 D는 빠른 유속으로 인해 잔류한 O₂ 가스와 나노구조와의 반응속도가 증가하여 육각모양의 head가 없는 1차원 나노선 형태를 나타내었다. 증가한 가스량과 유속으로 반응은 나노구조물 전체에서 이루어져 [0001]방향을 따라 빠른 성장을 보여주고 있다. 측면으로의 증가가 아닌 수직방향으로 속도가 증가된 것은 Zn 기상의 빠른 흐름이 ZnO 결정에서 가장 낮은 표면에너지를 가지는 (0002)면에서만 반응하였기 때문이다. 냉각 시 나노구조의 형태에 따른 기체 흐름의 영향을 보여준 이런 결과들은 표면반응이 700 °C의 고온에서 쉽게 일어나고, 원재료의 이동이 성장속도를 결정짓는 주요한 메카니즘이라는 것을 의미한다. 결과적으로, 냉각시 반응성 O₂ 가스의 흐름과 Ar 운반가스의 흐름을 변화시킴으로써 일차원 ZnO 나노구조의 형태를 조절할 수 있다는 것을 알 수 있다.

TEM을 이용해 Si 기판에서 합성된 ZnO 나노구조의 미세구조를 관찰하였다. 그림 3에 있는 시편 B의 TEM 사진은 수직적으로 정렬된 나노막대가 불균일하게 기울어진 모습을 보여준다. 또한 그림 3(b)에서 나노구조의 회절무늬(Diffraction pattern; DP)로부터 1차원 나노막대는 나노구조의 정렬된

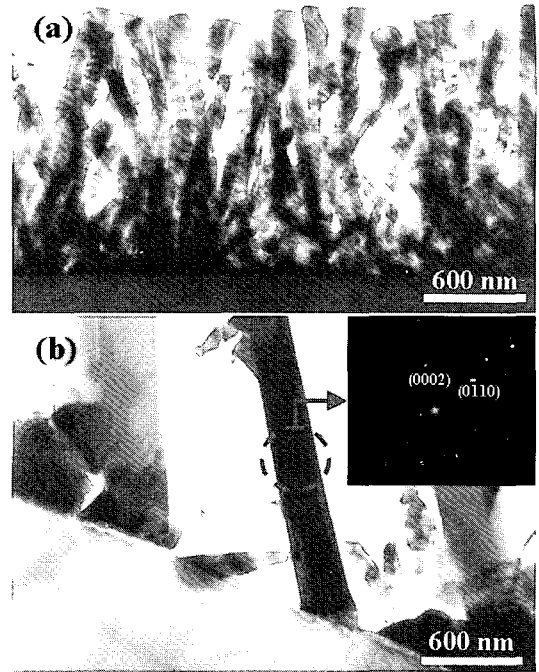


그림 3. (a)는 시편 B의 TEM 이미지이며, 나노막대가 수직으로 서있는 것을 보여준다. (b)는 기울어진 나노막대의 이미지와 점선 원안에 있는 나노막대 일부의 회절패턴을 보여준다.
Fig. 3. (a) TEM image obtained from sample B, showing vertically aligned nanorods. (b) Magnified TEM image of (a), showing inclined nanorods. The diffraction pattern of the inset was obtained from the area indicated as a dashed circle.

방향에 관계없이 ZnO 우르짜이트(wurtzite) 구조의 [0001]방향으로 성장한다는 것을 확인할 수 있다[13]. ZnO/Si 계면에 인접한 초기 ZnO seed 결정의 DP는 ZnO 나노막대의 DP와 같다. 그러므로 ZnO 나노구조의 성장방향은 Si 기판의 결정방향이 아니라 초기 ZnO seed 결정의 방향으로 성장한다는 것을 예상할 수 있다. Si 기판위에서 대부분의 ZnO 박막은 c-축을 따라 성장한다고 알려져 있다 [14,15]. Si 기판위에 열기상증착법에 의해 만들어진 ZnO seed 결정의 c-축은 ZnO 박막과 다르게, 반응을 위한 가열 과정에서 O₂ 가스와의 반응을 통해 형성된 비정질의 SiO₂층 때문에 불규칙하게

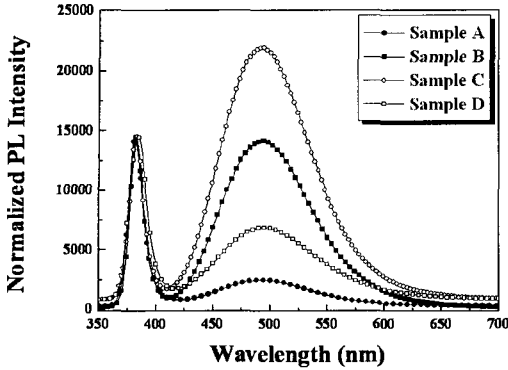


그림 4. 1차원 ZnO 나노구조의 상온 PL 결과이다. UV 파장의 강도를 동일화 시킨 후 UV/green 강도비를 비교하였다.

Fig. 4. Room temperature PL spectra obtained from the 1-D ZnO nanostructures. The intensity was normalized to the UV emission of the samples to compare the UV/green intensity ratio.

형성된다. 형성된 ZnO seed는 1차원 ZnO 나노구조의 템플레이트(template) 역할을 하였다. 서로 다른 냉각과정으로 만들어진 나노막대의 너비와 길이는 정렬방향에 관계없이 거의 유사하다.

그림 4는 광발광 특성을 비교하기 위해 상온에서 측정한 PL 결과를 보여준다. 모든 시편에서 380 nm의 강한 UV 영역의 발광(band edge emission)과 500 nm 부근에서 녹색 영역의 파장을 관찰하였다. 녹색 영역의 파장이 같은 위치에서 나타나는 것으로 판단해 볼 때 원인은 ZnO 나노막대의 외벽에 존재하는 산소공공 때문이다[16]. 따라서 UV 발광 대 녹색 발광의 강도비는 산소공공을 형성될 수 있는 표면 영역 때문에 표면/부피비와 밀접하게 관련되어 있다[11,16]. 시편 A~C는 길이는 거의 비슷하지만 이 중 시편 C의 표면적이 가장 크다. 그림 4에서 UV 발광/녹색 발광 강도비는 나노막대의 head의 길이에 비례한다.

결론적으로 ZnO 나노막대(혹은 나노못)의 형태는 냉각과정에서 반응가스와 운반가스의 흐름속도를 조절함으로써 변화시킬 수 있었다.

그림 5처럼 일반적으로 합성된 나노막대는 운반가스의 유량 속도를 감소시킴으로써 나노못 형태의 못 머리 형태로 바꿀 수 있다. 게다가 운반가스의 유량을 줄인 상태에서 반응가스를 감소시키면

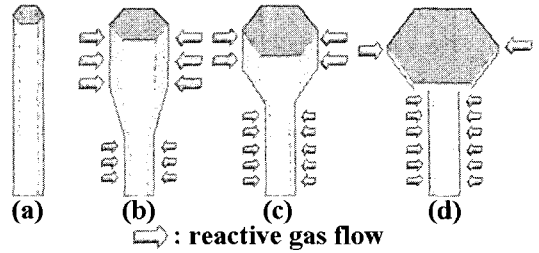


그림 5. 냉각공정에 따른 1차원 ZnO 나노구조의 변화를 도식화한 그림이다.

Fig. 5. Schematic models for the shape change of the 1-D ZnO nanostructures depending on the cooling down procedure that was conducted.

제한된 반응가스의 양 때문에 못 머리의 길이가 줄어들는다. 결국 반응가스와 운반가스의 차단은 반응영역을 크게 제한하고 나노막대의 윗부분 표면에서 측면으로만 성장을 야기시킨다.

4. 결론

본 실험은 촉매를 사용하지 않고 열기상증착법으로 ZnO 나노구조의 합성을 수행하였고, 냉각과정을 변화시켜 1차원 ZnO 나노구조의 형태변화와 광발광 특성에 대해 연구하였다. 감소된 운반가스와 반응가스로 인해 나노막대에서 나노못 형태로 변화를 관찰하였다. 또한 O₂ 가스가 양이 감소된 상태에서 반응시간(시편 B)을 늘리는 것과 냉각시 증가된 O₂의 흐름(시편 C) 때문에 육각모양의 못 머리의 길이가 증가하는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구보고서는 정보통신부 정보통신연구진흥원에서 지원하고 있는 정보통신기초연구지원사업의 연구결과입니다.

참고 문헌

[1] M. Ohtsu, K. Kobayashi, T. Kawazoe, S. Sangu, and T. Yatsui, "Nanophotonics: design, fabrication, and operation of nanometric devices using optical near

- fields”, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, Vol. 8, No. 4, p. 839, 2002.
- [2] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, “Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers”, *Science*, Vol. 292, No. 5523, p. 1897, 2001.
- [3] J. J. Wu and S. C. Liu, “Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition”, *Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 3, p. 215, 2002.
- [4] B. P. Zhang, N. T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki, and N. Usami, “Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 8, p. 1635, 2003.
- [5] Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, “Nanobelts of semiconducting oxides”, *Science*, Vol. 291, No. 5510, p. 1947, 2001.
- [6] J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, and Z. F. Ren, “ZnO nanobridges and nanonails”, *Nano Lett.*, Vol. 3, No. 2, p. 235, 2003.
- [7] X. W. Sun, S. F. Yu, C. X. Xu, C. Yuen, B. J. Chen, and S. Li, “Room-temperature ultraviolet lasing from zinc oxide microtubes”, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, Vol. 42, No. 10B, p. L1229, 2003.
- [8] G. Shen, J. H. Cho, and C. J. Lee, “Morphology-controlled synthesis, growth mechanism and optical properties of ZnO nanonails”, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 401, No. 4-6, p. 414, 2005.
- [9] X. Duan and C. M. Lieber, “General synthesis of compound semiconductor nanowires”, *Adv. Mater.*, Vol. 12, No. 4, p. 298, 2000.
- [10] S. Y. Li, P. Lin, C. Y. Lee, and T. Y. Tseng, “Field emission and photofluorescent characteristics of zinc oxide nanowires synthesized by a metal catalyzed vapor-liquid-solid process”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 7, p. 3711, 2004.
- [11] B. D. Yao, Y. F. Chan, and N. Wang, “Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 4, p. 757, 2002.
- [12] X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R. P. H. Chang, “Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 6, p. 3141, 2004.
- [13] C. H. Hung and W. T. Whang, “Low-temperature solution approach toward highly aligned ZnO nanotip arrays”, *J. Cryst. Growth*, Vol. 268, No. 1-2, p. 242, 2004.
- [14] I. W. Kim, S. J. Doh, C. C. Kim, J. H. Je, J. Tashiro, and M. Yoshimoto, “Effect of evaporation on surface morphology of epitaxial ZnO films during postdeposition annealing”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 241, No. 1-2, p. 179, 2005.
- [15] S.-H. Jeong, I.-S. Kim, J.-K. Kim, and B.-T. Lee, “Quality improvement of ZnO layer on LT-grown ZnO layer/Si(111) through a two-step growth using an RF magnetron sputtering”, *J. Cryst. Growth*, Vol. 264, No. 1-3, p. 327, 2004.
- [16] Y. Luo, A. Biswas, A. Frauenglass, and S. R. J. Brueck, “Large second-harmonic signal in thermally poled lead glass-silica waveguides”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 24, p. 4935, 2004.