

수열합성법으로 성장된 ZnO 나노구조의 성장조건에 따른 특성

조민영 · 김민수 · 김군식 · 최현영 · 전수민 · 임광국 · 이동율* · 김진수** · 김종수*** · 이주인**** · 임재영†

인제대학교 나노시스템공학과, *삼성 LED,

전북대학교 신소재공학부, *영남대학교 물리학과, ****한국표준과학연구원

Effects of Growth Conditions on Properties of ZnO Nanostructures Grown by Hydrothermal Method

Min Young Cho, Min Su Kim, Ghun Sik Kim, Hyun Young Choi, Su Min Jeon, Kwang Gug Yim, Dong-Yul Lee*, Jin Soo Kim**, Jong Su Kim***, Joo In Lee**** and Jae-Young Leem†

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

*Samsung LED, Suwon 442-743, Korea

**Division of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

***Department of Physics, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

****Advanced Instrument Technology Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-340, Korea

2010년 4월 5일 접수 : 2010년 5월 10일 최종수정 : 2010년 5월 10일 채택

Abstract ZnO nanostructures were grown on an Au seed layer by a hydrothermal method. The Au seed layer was deposited by ion sputter on a Si (100) substrate, and then the ZnO nanostructures were grown with different precursor concentrations ranging from 0.01 M to 0.3 M at 150°C and different growth temperatures ranging from 100°C to 250°C with 0.3 M of precursor concentration. FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffraction), and PL (photoluminescence) were carried out to investigate the structural and optical properties of the ZnO nanostructures. The different morphologies are shown with different growth conditions by FE-SEM images. The density of the ZnO nanostructures changed significantly as the growth conditions changed. The density increased as the precursor concentration increased. The ZnO nanostructures are barely grown at 100°C and the ZnO nanostructure grown at 150°C has the highest density. The XRD pattern shows the ZnO (100), ZnO (002), ZnO (101) peaks, which indicated the ZnO structure has a wurtzite structure. The higher intensity and lower FWHM (full width at half maximum) of the ZnO peaks were observed at a growth temperature of 150°C, which indicated higher crystal quality. A near band edge emission (NBE) and a deep level emission (DLE) were observed at the PL spectra and the intensity of the DLE increased as the density of the ZnO nanostructures increased.

Key words zinc oxide, hydrothermal method, growth temperature, precursor concentration.

1. 서 론

ZnO는 II-VI족 화합물 반도체로 wurtzite 결정구조이며 실온(room temperature)에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭(bandgap)과 60 meV의 높은 엑시톤결합에너지(exciton binding energy)를 가지는 물질로써 UV (ultraviolet) 파장의 발광이 가능하다.^{1,2)} 이러한 특성으로 인하여 ZnO는 반도체 저항소자, LED (light emitting diode), LD (laser diode), FED (field emission display), TFT (thin film transistor), 센서 등의 분야에서 많은 연구가 진행되고 있으며 향후 차

세대 신기능 소자 개발에 커다란 기여를 할 수 있으리라 예상되는 물질이다.³⁻⁵⁾ 이처럼 많은 분야에 응용 가능성이 있기 때문에 양질의 ZnO 결정을 성장하기 위한 방법과 물성 연구가 활발하게 진행되고 있다. ZnO 나노구조의 성장을 위한 방법에는 화학기상증착법(chemical vapor deposition),⁶⁾ 열증착법(thermal evaporating),⁷⁾ 분자선에피택시(molecular beam epitaxy),⁸⁾ 스퍼터링(sputtering),⁹⁾ 펄스레이저증착법(pulsed laser deposition),¹⁰⁾ 원자층증착법(atomic layer deposition)¹¹⁾ 등이 주로 이용되어 왔다. 그러나 이러한 합성방법들은 높은 온도, 높은 압력과 같은 성장 조건이 필요하고 비싼 장비 가격, 기판선택의 제한성, 대량생산의 어려움 등의 단점이 있다. 특히 고

†Corresponding author

E-Mail : jyleem@inje.ac.kr (J. -Y. Leem)

은 공정은 소자 응용에 매우 제한적이고 성장된 나노구조물에 열적 변형을 증가 시키게 된다. 이러한 문제점으로 인해 저온에서 ZnO 나노구조를 쉽게 성장 할 수 있는 대체 방법들이 연구 되어 있다.¹²⁻¹⁵⁾ 이 중 수열합성법(hydrothermal method)은 제조공정이 간단하고 저온에서 ZnO 나노구조를 성장할 수 있어 대량생산이 가능하며 도핑 및 화학적 조성을 조절하기가 용이하다.¹⁶⁾ 수열합성 시 합성조건을 달리하면 다양한 구조 및 밀도를 가지는 ZnO가 합성되며, 이러한 구조 및 밀도는 ZnO의 광학적, 전기적 특성에 직접적으로 영향을 끼친다. 따라서 합성조건 변화에 따른 ZnO 나노구조의 특성연구는 매우 중요하다.

본 연구에서는 Si(100) 기판 위에 ion sputter로 Au 씨앗층을 증착한 후, ZnO 나노구조는 수열합성법으로 성장 온도 및 전구체 용액 농도를 변화시켜 성장하였다. 그리고 합성조건을 변화시켜 성장한 ZnO 나노구조의 구조적, 광학적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

ZnO 나노구조를 성장하기 위해 p-type Si(100) 기판을 사용하였다. 기판은 황산(H₂SO₄)과 과산화수소수(H₂O₂)를 4:1의 비율로 혼합한 용액으로 110°C에서 15 분간 세척한 뒤, 탈이온수(Deionized water)에서 5 분간 세척하였으

며, 5% 불산(HF) 용액에서 1 분간 세척한 뒤 다시 탈이온수에서 5 분간 세척하였다. 세척한 기판에 Ion sputter를 사용하여 5 nm의 Au 씨앗층을 증착한 후 수열합성법으로 ZnO 나노구조를 성장하였다. 전구체 용액 농도에 따른 ZnO 나노구조의 특성 실험을 위해서 Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O)와 Hexamethylenetetramine (HMT-C₆H₁₂N₄)를 1:1의 몰 비율로 혼합하고, 탈이온수와의 혼합비율을 조절하여 0.05 M에서 0.5 M의 다양한 농도를 갖는 용액을 만들었다. 수열합성 반응기(autoclave) 안에 기판과 용액을 넣고 150°C에서 2 시간 동안 ZnO 나노구조를 성장하였다. 성장온도에 따른 ZnO 나노구조의 특성 실험을 위해서 Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O)와 Hexamethylenetetramine (HMT-C₆H₁₂N₄)를 1:1의 몰 비율로 혼합하고, 탈이온수와의 혼합비율을 조절하여 0.3 M의 용액을 만들었다. 수열합성 반응기(autoclave) 안에 기판과 용액을 넣고 각각 100°C, 150°C, 250°C에서 2시간 동안 ZnO 나노구조를 성장하였다. ZnO 나노구조가 성장된 기판을 탈이온수로 세척하였으며 질소가스로 건조하였다. ZnO 나노구조의 성장 온도 및 전구체 용액 농도에 따른 구조적 특성을 분석하기 위해 XRD (X-ray diffraction)와 FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy)을 사용하였고, 광학적 특성평가를 위하여 He-Cd laser를 사용하여 실온에서 PL (photoluminescence) 측정을 하였다.

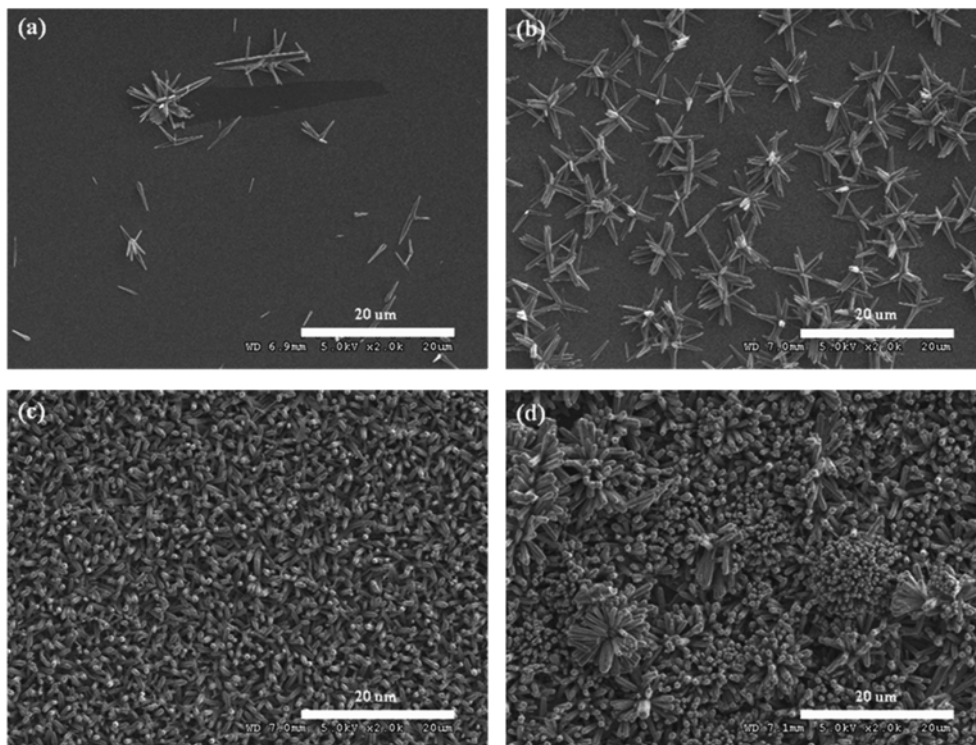
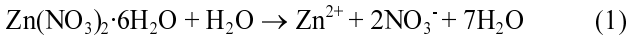


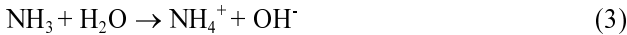
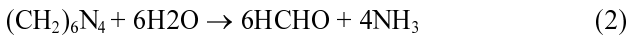
Fig. 1. SEM images of ZnO nanostructures with various precursor concentrations on Au seed layer. (a) 0.05 M, (b) 0.1 M, (c) 0.3 M and (d) 0.5 M.

3. 결과 및 고찰

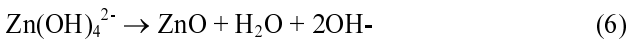
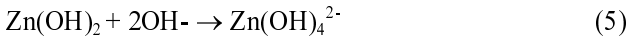
Fig. 1은 Au 씨앗층 위에 성장된 ZnO 나노구조의 전구체 용액 농도에 따른 SEM 표면 사진이다. 전구체 용액 농도가 높아짐에 따라서 밀도가 증가하는 모습을 보였다. 0.1 M에서는 multi-pot 형태의 나노구조가 부분적으로 성장되고 있으며, 0.3 M에서는 나노막대가 성장되고 있다. 0.5 M에서는 0.3 M에서 보다 나노막대의 밀도가 커졌으며, 나노막대 위에 꽃 모양의 구조도 나타나고 있다. Au 층을 울리지 않고 Si기판 위에 바로 수열합성법으로 전구체 농도를 변화시켜 ZnO 박막을 성장 하였을 경우에는 ZnO 나노구조 뿐만 아니라 박막도 성장되지 않았다. 따라서 Au는 ZnO 나노구조 성장에 직접적으로 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 수열합성 반응 동안 ZnO 성장 매커니즘은 다음과 같이 예상할 수 있다. 먼저 ZnO의 출발 물질로 사용된 zinc nitrate hexahydrate를 탈이온수에 용해시키면 이온화 되어 아연 이온(Zn^{2+})과 질산염 이온(NO_3^-)이 생성된다.



그리고 안정제인 Hexamethylenetetramine은 수산화 이온을 생성한다.



아연 이온과 수산화 이온의 농도가 일정농도 이상이 되면 핵이 생성되기 시작한다.



성장되는 결정의 형태는 성장물과 함께 핵 생성의 속

도에 많은 영향을 받는다. ZnO 결정의 성장단위(growth unit)는 $Zn(OH)_4^{2-}$ 이며 농도가 높아짐에 따라 반응하는 아연 이온과 질산염 이온의 반응이 많아지기 때문에 생성되는 핵의 수가 많아지고 이에 따라 밀도가 높은 나노구조가 형성된다. 또한 0.05 M 과 0.1 M에서는 끝이 뾰족한 각별의 모습으로 성장하였으나 0.3 M 과 0.5 M에서는 끝이 육각형의 각기둥 모습으로 성장 되었다.

Fig. 2는 Au 씨앗층 위에 성장된 ZnO 나노구조의 전구체 용액 농도에 따른 XRD 회절패턴이다. 0.01 M과 0.1 M에서는 ZnO(100) 피크가 나타났으며 0.3 M이상의 농도에서는 ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101)이 나타났다. 이는 성장된 ZnO 나노구조가 wurtzite 구조로 성장되었음을 의미한다. 0.3 M이상에서 ZnO(002), ZnO(101) 피크가 나타나는 것은 SEM의 결과에서 보았듯이 0.3 M 이상의 농도에서 나노막대의 끝부분이 육각형을 띠는 각기둥 형태이고 나노막대의 밀도가 높아졌기 때문이다.

Fig. 3은 Au 씨앗층 위에 성장된 ZnO 나노구조의 전구체 용액 농도에 따른 PL 스펙트럼이다. UV 영역에서 약한 NBE (near-band-edge emission)와 가시광선 영역에서 강한 DLE (deep-level emission)의 발광 피크를 보였다. NBE는 자유 엑시톤 방출에 의한 발광이고, DLE는 결함에 의한 발광이다. 모든 ZnO 나노막대는 황색(약 600 nm) 영역에서 DLE 피크를 보였다. 이는 일반적으로 침입형 O와 관계가 있으며, 침입형 O 중심에 깊이 포획되어 있는 정공(hole)과 전도대 근처에 위치한 도너(donor) 준위의 전자(electron)와의 재결합에 의한 것으로 알려져 있다.¹⁷⁻¹⁹ 하지만 수열합성법으로 성장된 ZnO 나노구조에서는 화학반응 중 생성되는 $Zn(OH)_2$ 와 하이드록시기에 의해 황색 발광이 나타날 수 있다.²⁰ 전구체 용

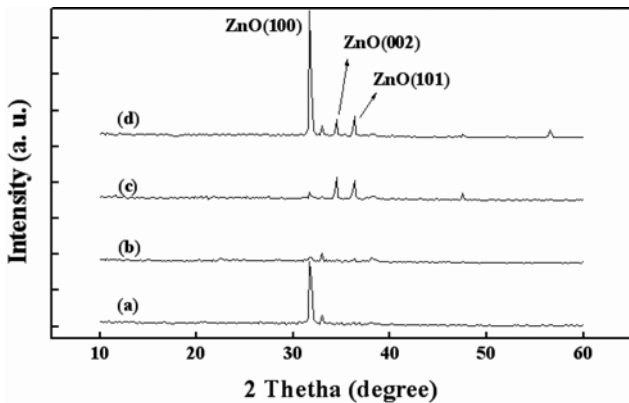


Fig. 2. XRD patterns of ZnO nanostructures with various precursor concentrations on Au seed layer. (a) 0.05 M, (b) 0.1 M, (c) 0.3 M and (d) 0.5 M.

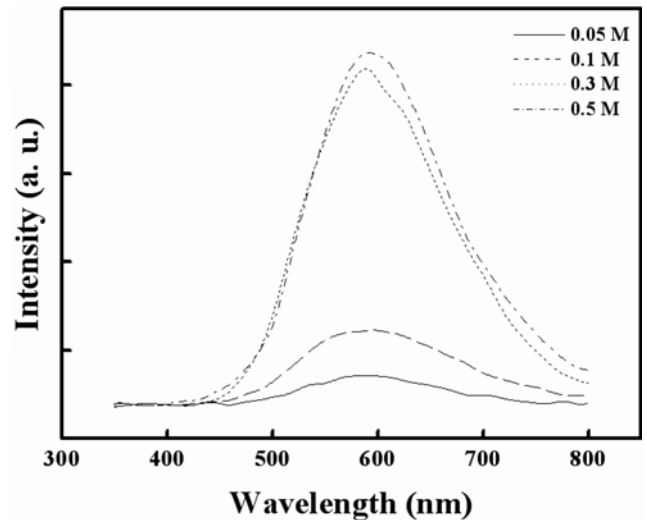


Fig. 3. PL spectra of ZnO nanostructures with various precursor concentrations on Au seed layer.

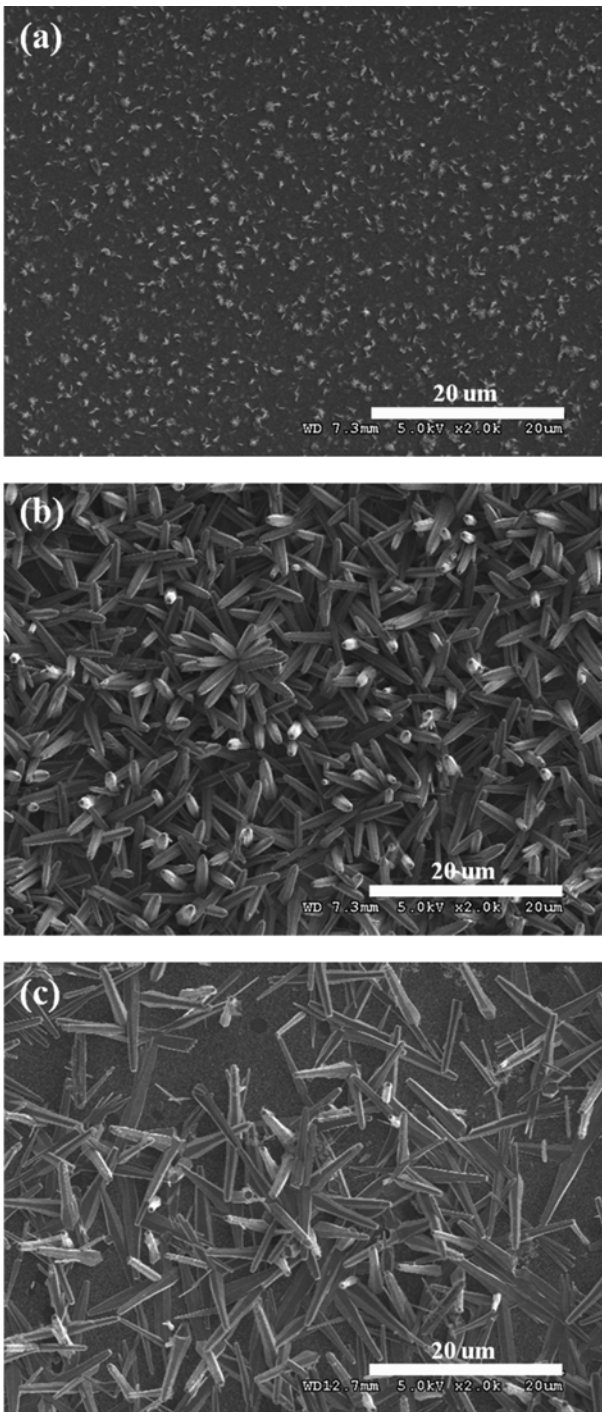


Fig. 4. SEM images of ZnO nanostructures with various growth temperatures on Au seed layer. (a) 100°C, (b) 150°C and (c) 250°C.

액 농도가 증가함에 따라 DLE 피크의 세기가 점차 증가하였다. 이는 농도가 증가함에 따라서 생성되는 $Zn(OH)_2$ 와 하이드록시기의 양이 늘어나고 SEM 결과에서 보았듯이 밀도가 점차 증가하기 때문에 나노구조의 표면에 $Zn(OH)_2$ 와 하이드록시기가 쉽게 붙을 수 있기 때문이다.

Fig. 4는 Au 씨앗층 위에 성장된 ZnO 나노구조의 성

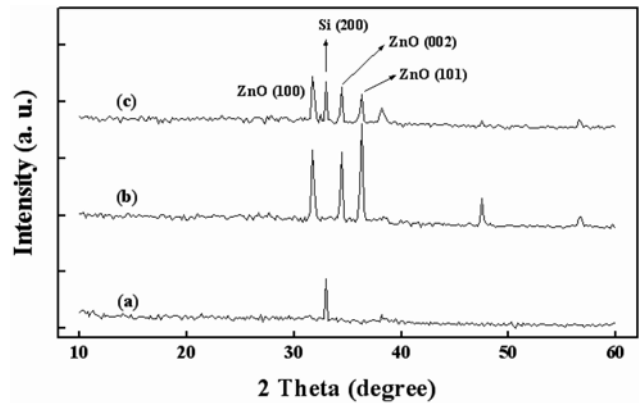


Fig. 5. XRD patterns of ZnO nanostructures with various growth temperatures on Au seed layer. (a) 100°C, (b) 150°C and (c) 250°C.

장 온도에 따른 SEM 표면 사진이다. 100°C에서는 ZnO 나노구조가 거의 성장 되지 않고 결정이 생겨나기 시작하는 정도에서 머물러 있었으며 150°C에서 높은 밀도의 ZnO 나노막대가 성장되었다. 250°C에서 성장한 ZnO 나노막대는 기판에 수직하지 않고 낮은 밀도로 성장되었다. 이러한 결과로부터 ZnO 나노구조를 성장하기 위해서는 일정온도 이상이 되어야 하지만 성장온도가 성장률에 정비례 하지는 않는다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 Au 씨앗층 위에 성장된 ZnO 나노구조의 성장 온도에 따른 XRD 회절패턴이다. 100°C에서는 ZnO 피크를 관찰할 수 없었으며 이는 성장된 ZnO 나노구조가 비정질임을 나타낸다. 150°C 이상으로 온도가 높아지면서 ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101) 피크가 관찰 되었다. 150°C에서 성장한 ZnO 나노구조의 ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101) 피크 세기가 250°C에서 성장한 ZnO 나노구조의 피크 세기 보다 더 강하였으며 각 피크의 FWHM (full width at half maximum)은 더 작았다. 이는 150°C에서 성장한 나노구조의 결정성이 더 우수하다는 것을 의미한다.

Fig. 6은 Au 씨앗층 위에 성장된 ZnO 나노구조의 성장 온도에 따른 PL 스펙트럼이다. 100°C에서는 DLE 피크가 거의 나타나지 않았으며 150°C 이상의 성장온도에서 큰 DLE 피크가 측정되었다. 600 nm에서 나타난 DLE 피크는 침입형 O와 관련이 있으며 150°C에서 성장된 ZnO 나노구조의 DLE 피크의 세기가 250°C에서 성장된 ZnO 나노구조의 DLE 피크의 세기보다 강하였다. 앞서 전구체 용액 농도 변화에 따른 PL 스펙트럼에서도 분석하였듯이 150°C에서 성장한 ZnO 나노구조의 밀도가 250°C에서 성장한 나노구조의 밀도보다 높아 laser source에 의해 여기된 전자가 재결합하면서 발생하는 빛의 양이 더 많았기 때문에 더 높은 발광 세기를 나타낸 것으로 보인다.

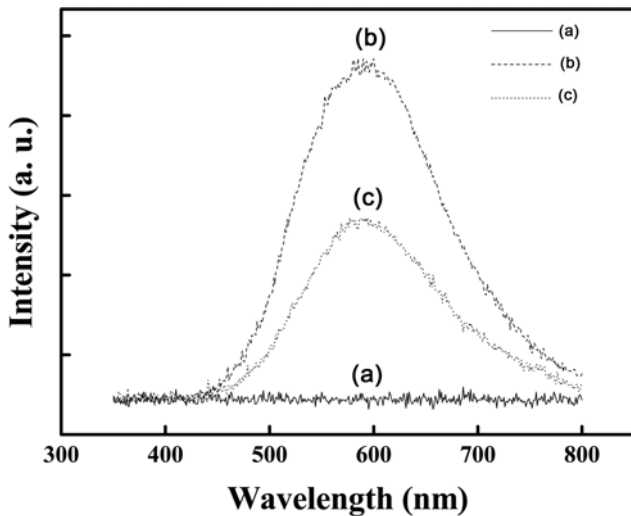


Fig. 6. PL spectra of ZnO nanostructures with various growth temperatures on Au seed layer. (a) 100°C, (b) 150°C and (c) 250°C.

4. 결 론

Au 씨앗층 위에 성장된 ZnO 나노구조의 전구체 용액 농도 및 성장온도에 따른 구조적, 광학적 특성을 평가하였다. 전구체 용액 농도가 0.05 M에서 0.5 M로 증가함에 따라 성장된 ZnO 나노구조의 밀도가 점차 증가하였다. 성장온도에 따른 ZnO 나노구조의 밀도는 150°C에서 가장 높았으며 100°C에서는 ZnO 나노구조가 거의 성장되지 않았다. 이러한 결과로부터 ZnO 나노구조를 성장하기 위해서는 일정 온도 이상이 되어야 하며 성장된 ZnO 나노구조의 밀도는 전구체 용액 농도에 정비례하지만 성장온도에는 정비례하지 않음을 알 수 있다. XRD 회절 패턴에서 ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101) 피크가 나타났으며 250°C 보다 150°C에서 성장한 ZnO 나노구조가 높은 XRD 피크 세기와 낮은 FWHM을 나타내어 더 높은 결정성을 보였다. PL 스펙트럼에서는 낮은 NBE 피크와 강한 DLE 피크가 관찰되었으며 성장된 ZnO 나노구조의 밀도가 높을수록 DLE 피크의 세기가 강해졌다. 이는 밀도가 점차 증가함에 따라 laser source에 의해 여기된 전자가 재결합 하면서 발생하는 빛의 양이 증가했기 때문이다. ZnO 성장 온도 및 전구체 용액 농도의 변화로 밀도를 조절할 수 있으며 이는 소자 응용에 유용할 것이라고 예상된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구 사업임(No. 2010-0016147).

참 고 문 헌

1. L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt and S.-E. Lindquist, *Chem. Mater.*, **13**(12), 4395 (2001).
2. Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu and T. Yao, *J. Appl. Phys.*, **84**(7), 3912 (1998).
3. H. Zhou, M. Wissinger, J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, C. Klingshirn and H. Kalt, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 181112 (2007).
4. C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh and H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **81**(19), 3648 (2002).
5. D. H. Levy, D. Freeman, S. F. Nelson, P. J. Cowdery-Corvan and L. M. Irving, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 192101 (2008).
6. J. J. Wu and S. C. Liu, *Adv. Mater.*, **14**(3), 215 (2002).
7. M. Qiu, Z. Ye, J. Lu, H. He, J. Huang, L. Zhu and B. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 3972 (2009).
8. Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, B. S. Kang, F. Ren, B. P. Gila and S. J. Peaton, *Appl. Phys. Lett.*, **85**(11), 2002 (2003).
9. S. K. Han, S. K. Hong, H. Kim, J. W. Lee and J. Y. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **16**(6), 360 (2006) (in Korean).
10. X. M. Fan, J. S. Lian, Z. X. Guo and H. J. Lu, *Appl. Surf. Sci.*, **239**, 176 (2005).
11. E. Guziewicz, I. A. Kowalik, M. Godlewski, K. Kopalko, V. Ojourninniy, A. Wojcik, S. Yatsunencko, E. Lusakowska, W. Paszkowicz and M. Guziewicz, *J. Appl. Phys.*, **103**, 033515 (2008).
12. S. Li, S. Zhou, H. Liu, Y. Hang, C. Xia, J. Xu, S. Gu and R. Zhang, *Mater. Lett.*, **61**, 30 (2007).
13. S. O'Brken, L. H. K. Koh and G. M. Crean, *Thin Solid Films*, **516**, 1391 (2008).
14. J. M. Jang, J. Y. Kim and W. G. Jung, *Thin Solid Films*, **516**, 8524 (2008).
15. S. J. Kim, H. H. Kim, J. B. Kwon, J. G. Lee, B. H. O, S. G. Lee, E. H. Lee and S. G. Park, *Microelectron. Eng.*, **87**, 1534 (2010).
16. L. E. Greene, M. Law, H. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3031 (2003).
17. S. A. Studeninkin, N. Golego and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.*, **84**(4), 2287 (1998).
18. M. S. Wang, E. J. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, S. H. Hahn, K. E. Lee and C. H. Park, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **203**(10), 2418 (2006).
19. X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.*, **78**(16), 2285 (2001).
20. A. B. Djuricic, Y. H. Leung, K. H. Tam, Y. F. Hsu, L. Ding, W. K. Ge, Y. C. Zhong, K. S. Wong, W. K. Chan, H. L. Tam, K. W. Cheah, W. M. Kwok and D. L. Phillips, *Nanotechnology*, **18**, 095702 (2007).