

ZnO:Al 시드 막의 보론 농도가 ZnO 나노로드의 성장 및 특성에 미치는 영향

Effects of Boron Concentration in ZnO:Al Seed Films on the Growth and Properties of ZnO Nanorods

마 대 영[†] · 박 기 철*
(Tae-Young Ma · Ki-Cheol Park)

Abstract - Boron-doped ZnO:Al films were deposited by rf magnetron sputtering. The structural and optical property variations of the films with the boron amounts were studied. ZnO nanorods were grown on SiO₂/Si wafers and glass by a hydrothermal method. ~ 50 nm-thick boron-doped ZnO:Al films were deposited on the substrates as seed layers. The mixed solution of zinc nitrate hexahydrate and hexamethylenetetramine in DI water was used as a precursor for ZnO nanorods. The concentration of zinc nitrate hexahydrate and that of hexamethylenetetramine were 0.05 mol, respectively. ZnO nanorods were grown at 90 °C for 2 hours. X-ray diffraction was conducted to observe the crystallinity of ZnO nanorods. A field emission scanning electron microscope was employed to study the morphology of nanorods. Optical transmittance was measured by a UV-Vis spectrophotometer, and photoluminescence was carried out with 266 nm light. The ZnO nanorods grown on the 0.5 wt% boron-doped ZnO seed layer showed the best crystallinity.

Key Words : ZnO:Al films, Zinc nanorods, Hydrothermal, Zinc nitrate hexahydrate, Hexamethylenetetramine, Photoluminescence.

1. 서 론

ZnO는 원료가 저렴하고 화학적으로 안정된 특성을 가지며 불순물 첨가에 의해 에너지 밴드 갭을 쉽게 변화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 이런 특성들에 의해 ZnO는 태양전지, 발광다이오드와 같은 광학소자 그리고 가스센서, 광센서와 같은 감지소자로 널리 연구되어 왔다[1,2].

ZnO의 경우, 지금까지는 주로 박막을 중심으로 연구되어 왔으나 최근에는 나노와이어, 나노로드 등 다양한 형태의 나노구조물에 대한 관심이 고조되고 있다[3-5]. 특히 ZnO 나노로드는 저온에서 쉽게 기를 수가 있어서 다양한 분야에서 그 응용에 대한 검토가 이루어지고 있다 [6,7].

ZnO 나노로드의 성장방법으로는 수열합성법(hydro-thermal growth)[8], 레이저 승화법(laser ablation)[9], 기상 수송법(VLS, Vapor-Liquid-Solid)[10] 등이 알려져 있으며, 그 중에서 낮은 공정온도, 저렴한 원료, 단순한 제조장치 등의 장점을 가진 수열합성법이 가장 큰 관심을 받고 있다. 수열합성법의 경우, ZnO를 시드 막(seed film)으로 사용하여 90 °C 이하의 낮은 온도에서

ZnO 나노로드를 쉽게 성장시킬 수 있다. 수열합성법으로 성장되는 ZnO 나노로드의 특성은 시드 막, 전구체(precursor), 공정온도, 성장시간 등의 영향을 받는다.

본 연구에서는 ZnO 나노로드의 성장에 미치는 시드 막의 영향을 연구하였다. 투명도전막인 알루미늄(Al)이 첨가된 ZnO (ZnO:Al)막을 시드 막으로 사용하였다. 원자반경이 아연(Zn)과 비슷한 보론(B)을 ZnO:Al에 첨가하여 증착된 막의 스트레인을 감소시켰다. 보론 첨가가 ZnO:Al막 및 그 위에 성장시킨 ZnO 나노로드의 구조적 및 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

표면이 산화된 실리콘웨이퍼와 유리를 세척한 후 그 위에 약 50 nm 두께의 보론이 첨가된 ZnO:Al막을 고주파 스퍼터링하였다. 고주파 스퍼터링의 작동압력은 2.0 mtorr, 전력밀도는 4.39 W/cm² 그리고 증착시간은 3분이었다. 고주파 스퍼터링 타겟의 직경은 3 인치였으며, 첨가된 Al과 B의 함량은 합하여 3.0 wt%로 하였다. 이때 B는 0.0 wt%, 0.1 wt%, 0.5 wt% 및 1.0 wt%였다.

Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O)와 hexamethylenetetramine (C₆H₁₂N₄)을 탈이온수에 담아 70 mL의 용액을 만든 후 자석교반기로 50 °C에서 한 시간 동안 섞었다. Zinc nitrate hexahydrate와 hexamethylenetetramine의 농도는 0.05

[†] Corresponding Author : Dept. of Electrical Engineering & ERI, Gyeongsang National University, Korea.
E-mail: tyama@gnu.ac.kr

* Dept. of Semiconductor Engineering & ERI, Gyeongsang National University, Korea.

Received : June 21, 2017; Accepted : September 26, 2017

물로 동일하였다. 이렇게 만든 용액을 자체 제작한 테프론 용기에 부었으며, 샘플 홀더를 사용하여 기판을 용기 안에 고정시켰다. 기판을 담은 반응용기를 90 °C의 오븐에 넣어 두 시간 동안 ZnO 나노로드를 성장시켰다. 마지막으로 ZnO 나노로드가 성장된 기판을 꺼내어 탈이온수로 세척한 후 100 °C의 오븐 속에서 10 분 동안 말렸다.

X-ray diffraction (XRD)을 사용하여 시드 막 및 ZnO 나노로드의 결정성을 측정하였으며, field emission scanning electron microscope (FESEM)로 표면형상을 조사하였다. XRD를 위해 파장(λ) 1.542 Å인 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하였으며, 이때 회절각(2θ)의 범위는 20°~60°였다. UV-Vis spectrophotometer로 시드 막 및 나노로드의 광 투과율을 측정하였으며, 광 투과율에서 도출한 광 흡수율로부터 에너지 밴드 갭을 구하였다. Nd-Yag 레이저(266 nm)를 광원으로 사용하여 photoluminescence (PL) 특성을 측정하였으며 이를 통해 ZnO 나노로드의 결함 등을 조사하였다. 표면을 산화시킨 실리콘웨이퍼와 유리를 기판으로 사용하였다. 기판을 세척한 후 약 20 nm 두께의 ZnO 박막을 seed layer로 증착하였다. Seed layer의 증착에는 4 in 타겟을 장착한 rf magnetron sputter를 사용하였으며, 증착 시 작동압력은 1.5 mtorr, 전력밀도는 1.85 W/cm², 그리고 증착시간은 2분이었다.

Zinc nitrate hexahydrate($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)와 hexamine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)을 탈이온수에 담아 50 mL의 용액을 만든 후 자석교반기로 50 °C에서 한 시간 동안 섞었다. 이때, zinc nitrate hexahydrate의 농도는 0.05 몰로 고정시켰으며, hexamine은 0 몰에서 0.1 몰까지 0.025 몰 간격으로 변화시켰다.

Hexamine 농도가 다른 각각의 반응용액을 용기에 부은 후 seed layer가 증착된 기판을 샘플 홀더를 사용하여 용기 안에 고정시켰다. 반응용기를 오븐 속에 넣어 90 °C에서 한 시간 동안 ZnO 나노로드를 성장시켰다. 한 시간이 지난 후 기판을 꺼내어 탈이온수로 표면을 세척한 후 100 °C의 오븐 속에서 10분 동안 말렸다.

나노로드의 결정구조를 분석하기 위하여 X-ray diffraction (XRD)을 측정하였으며, 나노로드의 형상을 field emission scanning electron microscope (FESEM)로 촬영하였다. XRD에는 파장(λ) 1.542 Å인 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하였으며, 회절각(2θ)의 범위는 20°~60°였다. UV-Vis spectrophotometer로 나노로드의 투과도 및 흡수율을 측정하였으며, 흡수율로부터 에너지밴드갭을 구하였다. Nd-Yag 레이저에서 방출되는 파장 266 nm의 단파장 광으로 photoluminescence (PL)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 보론이 첨가된 ZnO : Al막의 특성

본 논문에서는 보론이 0.0 wt%, 0.1 wt%, 0.5 wt% 및 1.0 wt% 첨가된 ZnO:Al막을 ZnO:Al(0), ZnO:Al(0.1), ZnO:Al(0.5) 및 ZnO:Al(1.0)로 표기한다. 그림 1은 시드로 사용한 ZnO:Al막의 XRD 결과이다. 첨가한 보론의 함량에 관계없이 $2\theta \approx 34^\circ$

부근에서 ZnO(002) 피크가 관측되었다. Scherer 식[11]을 사용하여 구한 ZnO:Al(0), ZnO:Al(0.1), ZnO:Al(0.5) 및 ZnO:Al(1.0) 막의 그레인 크기는 각각 16 nm, 17 nm, 26 nm 및 18 nm였다. 보론 첨가량 0.5 wt%까지는 그레인 크기가 증가하였으나 1.0 wt%에서는 다시 감소하였다. 그림 2는 ZnO:Al막의 SEM 사진이다. ZnO:Al(0.5) 및 ZnO:Al(1.0)의 사진에서 증가한 그레인의 크기를 확인할 수 있다. 이것은 Scherer 식으로 구한 ZnO:Al막의 그레인 변화와 일치하는 결과이다. 사진에 드러난 흰색의 큰 반점들은 SEM 사진의 해상도를 높이기 위해 샘플의 표면에 증착한 Pt의 흔적이다. ZnO:Al막에는 Zn 원자와 Al 원자의 반경차이에 의해 스트레인이 존재한다. ZnO:Al막에 Al의 함량을 줄이고 대신 Zn와 원자 반경이 비슷한 보론을 첨가하면 ZnO:Al막의 스트레인을 줄일 수 있을 것이다. 박막에 존재하는 스트레인(ϵ)은 아래 식으로 표현된다[12].

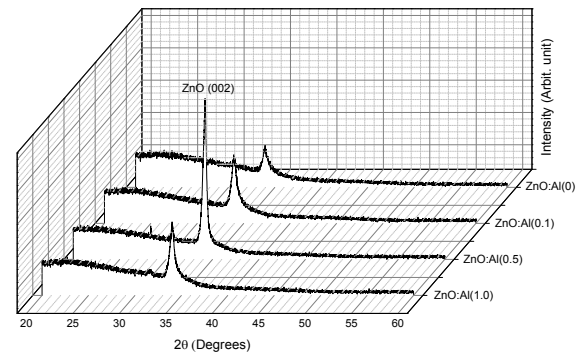


그림 1 보론 첨가 ZnO:Al막의 XRD 패턴

Fig. 1 XRD patterns of boron-doped ZnO:Al films

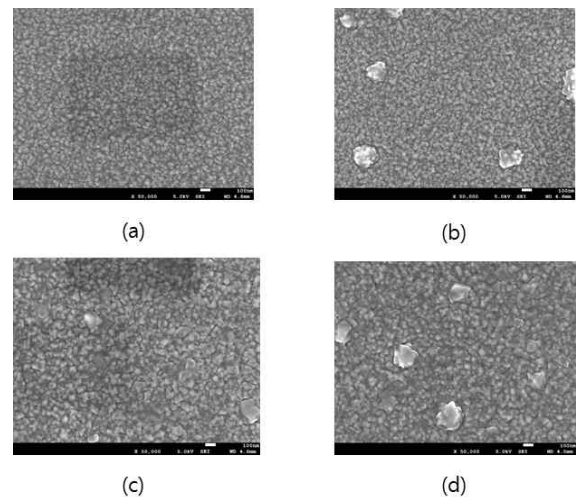


그림 2 보론 첨가 ZnO:Al 막의 FESEM 사진: (a) ZnO:Al(0), (b) ZnO:Al(0.1), (c) ZnO:Al(0.5) 및 (d) ZnO:Al(1.0)

Fig. 2 FESEM micrographs of boron-doped ZnO:Al films: (a) ZnO:Al(0), (b) ZnO:Al(0.1), (c) ZnO:Al(0.5), and (d) ZnO:Al(1.0)

$$\epsilon(\%) = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서 c 는 ZnO:Al막의 격자상수이고 c_0 는 스트레인이 없는 ZnO의 격자상수(0.52125 nm)이다. 식 (1)에서 구한 ZnO:Al(0), ZnO:Al(0.1), ZnO:Al(0.5) 및 ZnO:Al(1.0)의 스트레인은 각각 1.33%, 1.33%, 0.74% 및 1.22%였다. 여기서 양(+)의 값은 인장 스트레인(tensile strain)을 뜻한다. 보론 첨가에 의해 ZnO:Al막의 인장 스트레인이 감소하였다. XRD에서 언급한 보론 농도에 따른 그레인 크기의 변화처럼 스트레인의 경우에도 ZnO:Al(1.0)에서 그 크기가 다시 증가하였다.

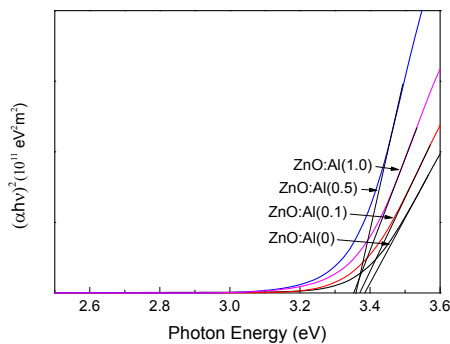


그림 3 보론 첨가 ZnO:Al 막의 광 에너지에 따른 $(\alpha h\nu)^2$
Fig. 3 $(\alpha h\nu)^2$ dependance on $h\nu$ of boron-doped ZnO:Al films

그림 3은 ZnO:Al막의 광 에너지에 따른 광 흡수율이다. 그림 3의 직선 부분은 직접전이가 일어나는 영역으로서 직선을 연결한 x축 절편이 에너지 밴드 갭(E_G)이 된다 [3]. 그림 3에서 구한 ZnO:Al(0), ZnO:Al(0.1), ZnO:Al(0.5) 및 ZnO:Al(1.0)의 E_G 는 각각 3.38 eV, 3.36 eV, 3.35 eV 및 3.35 eV였다. 보론을 첨가함에 따라 ZnO:Al막의 E_G 가 감소하는데, 이것은 보론에 의해 줄어든 전자농도가 청색이동(blueshift)[13]을 억제하기 때문이다.

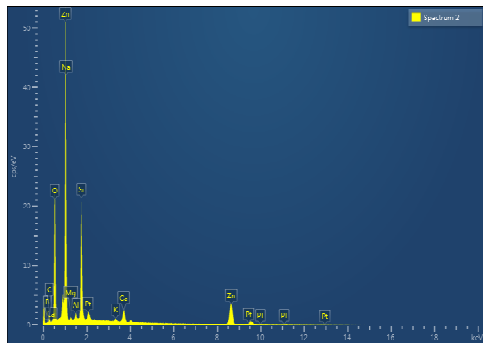


그림 4 ZnO(0) 나노로드의 EDS 결과
Fig. 4 EDS results of ZnO(0) nanorods

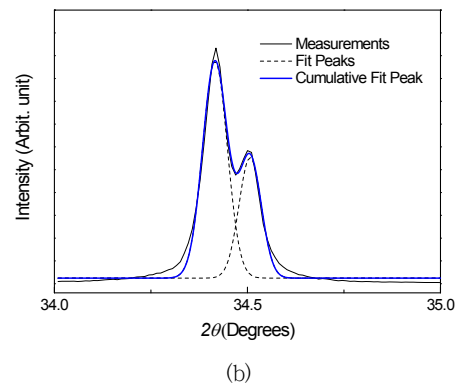
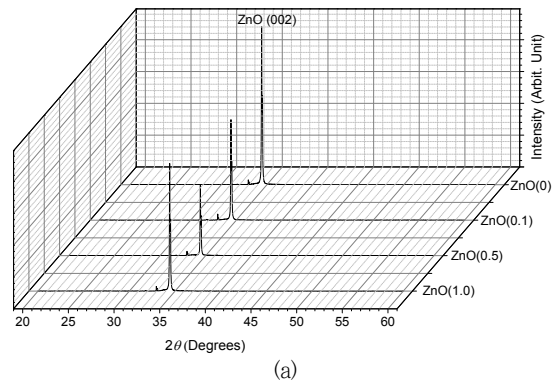


그림 5 (a) ZnO 나노로드의 XRD 패턴 및 (b) 가우시안 분포 함수로 분해한 ZnO(002) 피크
Fig. 5 (a) XRD patterns of ZnO nanorods, and (b) ZnO(002) peaks resolved by Gaussian distribution function

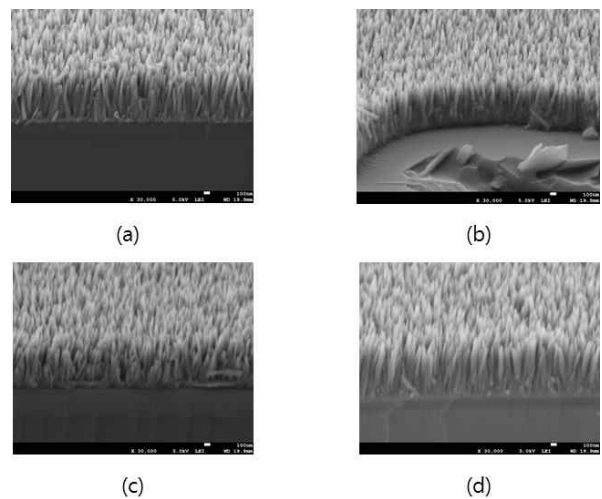


그림 6 (a) ZnO(0), (b) ZnO(0.1), (c) ZnO(0.5), and (d) ZnO(1.0)의 FESEM 사진
Fig. 6 FESEM micrographs of: (a) ZnO(0), (b) ZnO(0.1), (c) ZnO(0.5), and (d) ZnO(1.0)

3.2 ZnO 나노로드의 특성

보론이 첨가된 ZnO:Al막 위에 ZnO 나노로드를 성장시킨 후 그 나노로드의 구조적 및 광학적 특성을 조사하였다. 편의상 ZnO:Al(0), ZnO:Al(0.1), ZnO:Al(0.5) 및 ZnO:Al(1.0) 시드 막 위에 성장된 나노로드를 각각 ZnO(0), ZnO(0.1), ZnO(0.5) 및 ZnO(1.0)으로 표기한다. 그림 4는 ZnO(0)의 EDS(Energy dispersive x-ray spectroscopy) 결과이다. EDS 해상도의 범위 안에서는 Zn와 O만 관측되었다. 측정된 Zn와 O의 비는 약 1.00:1.04였다. 따라서 본 실험에서 제조한 나노로드는 화학양론적 결합을 하는 것으로 사료된다. 그림 5(a)는 시드 막을 달리하여 성장시킨 ZnO 나노로드의 XRD 패턴이다. 시드 막의 조건에 관계 없이 뚜렷한 ZnO(002) 피크가 관찰되었다. 그림 5(b)는 ZnO(002) 피크를 가우시안 함수로 분해한 결과이다. 회절각(2θ) = 34.4° 및 34.5° 를 중심으로 하는 2개의 피크가 관찰된다. 식 (1)을 사용하면, 피크 34.4° 는 인장 스트레인 그리고 34.5° 는 압축 스트레인(compressive strain)임을 알 수 있다. XRD 중심 피크 34.4° 는 나노로드의 몸체(bulk)에서 일어나는 회절에 의한 것이고 34.5° 는 나노로드의 표면에 의한 것이다. 나노로드의 표면은 Zn 또는 O 결합이 증가하고 이 결합들에 의해 격자의 수축이 일어나는 것으로 사료된다. ZnO(002) 피크의 FWHM으로 구한 ZnO(0), ZnO(0.1), ZnO(0.5) 및 ZnO(1.0)의 그래인은 각각 108 nm, 109 nm, 121 nm 및 112 nm였다. 그래인의 크기가 100 nm를 넘는다는 것은 그래인이 너무 커서 나노로드에는 Scherer 식을 적용할 수 없음을 의미한다. 다만, FWHM을 통해 나노로드의 결정성을 상대 비교해 보면, 시드 막의 스트레인이 가장 적은 ZnO(0.5)의 결정성이 가장 우수한 것으로 확인된다. 그림 6은 ZnO 나노로드의 FESEM 사진이다. FESEM 사진을 통해 나노로드의 성장을 확인하였으나, 시드 막에 따른 나노로드 형상의 차이는 볼 수 없었다.

그림 7은 ZnO 나노로드의 광 투과율을 나타낸 것이다. ZnO(0)에 비해 ZnO(0.1) 및 ZnO(0.5)의 가시광선 영역 광투과율은 증가하였으나 ZnO(1.0)의 광 투과율은 오히려 감소한다. ZnO(1.0)의 광 투과율이 감소하는 이유에 대해서는 계속 연구 중이다. 그림 8은 ZnO 나노로드의 광 에너지에 따른 광 흡수율을

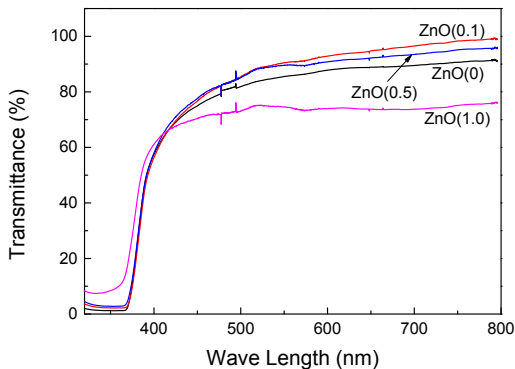


그림 7 ZnO 나노로드의 광투과도
Fig. 7 Transmittance of ZnO nanorods

나타낸 것이다. 그림 8에서 구한 ZnO(0), ZnO(0.1), ZnO(0.5) 및 ZnO(1.0)의 E_G 는 각각 3.29 eV, 3.28 eV, 3.28 eV 및 3.28 eV였다. ZnO 나노로드의 E_G 는 시드 막에 비해 약 0.1 eV 정도 감소하였다. 이것은 화학양론적 결합을 하는 ZnO 나노로드의 경우, 낮은 전자농도에 의해 청색변위가 감소하기 때문이다. ZnO 나

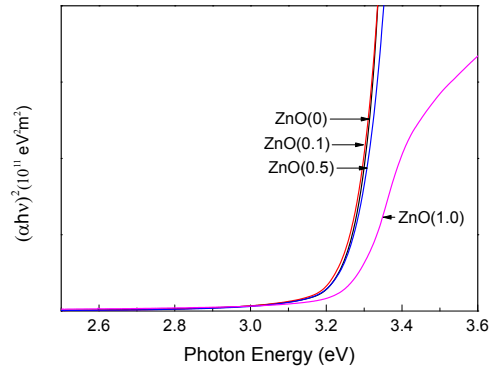


그림 8 ZnO 나노로드의 광에너지에 따른 $(\alpha h\nu)^2$
Fig. 8 $(\alpha h\nu)^2$ dependence on $h\nu$ of ZnO nanorods

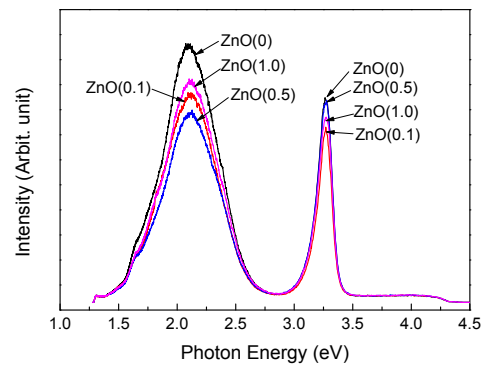


그림 9 ZnO 나노로드의 PL 스펙트라
Fig. 9 PL spectra of ZnO nanorods

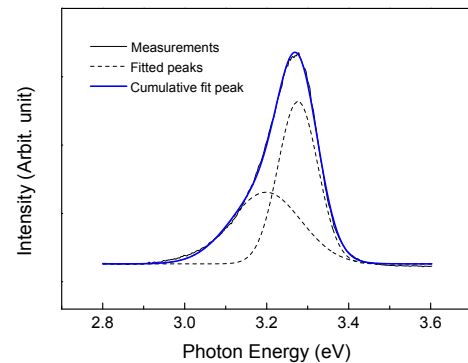


그림 10 가우시안 분포 함수로 분해한 ZnO(0.5)의 UV 방출 피크
Fig. 10 UV emission peaks of ZnO(0.5) resolved by Gaussian distribution function

노로드의 E_g 에 미치는 보론이 첨가된 ZnO:Al 시드 막의 영향은 미미한 것으로 판단된다. 그림 9는 ZnO 나노로드의 PL 측정 결과이다. 자외선 영역 및 가시광선 영역에서 PL 피크가 관측되었다. 자외선 영역의 PL 피크는 ZnO 격자에 의한 것이고 가시광선 영역에서 나타나는 PL 피크는 산소 및 아연의 결합에 의한 것이다[14]. 자외선 영역과 가시광선 영역의 PL 피크 비는 ZnO(0.5)가 가장 크다. 이것은 스트레인이 가장 적은 ZnO:Al(0.5)로부터 성장된 ZnO 나노로드의 결합이 가장 적다는 것을 의미한다. 그림 10은 ZnO(0.5)의 자외선 영역 피크를 가우시안 함수로 분해한 것이다. 3.27 eV 및 3.2 eV를 중심으로 하는 두 개의 피크로 분해되었다. 전자는 free exciton의 재결합 그리고 후자는 donor-bound exciton의 재결합에 의한 것으로 보인다[13].

4. 결 론

ZnO:Al 막의 스트레스를 줄이기 위하여 보론을 첨가하였다. 0.5 wt%의 보론을 첨가한 ZnO:Al(0.5)의 스트레스는 0.74%로 보론을 첨가하지 않은 ZnO(0)의 스트레스인 1.33%에 비해 약 44% 감소하였다. ZnO:Al(0.5)는 ZnO(0)에 비해 그레인의 크기는 증가하였으나 에너지 밴드 갭은 감소하였다.

ZnO:Al 막을 시드 막으로 사용하여 ZnO 나노로드를 성장시켰다. EDS 측정으로 ZnO 나노로드의 화학양론적 결합을 확인하였다. ZnO 나노로드의 XRD 패턴에서는 $2\theta = 34.4^\circ$ 및 34.5° 를 중심으로 하는 두 개의 피크가 뚜렷하게 관찰되었다. 두 개의 피크는 각각 나노로드의 몸체 및 표면에서의 회절에 의한 것으로 판단된다. ZnO(002) 피크의 FWHM을 비교한 결과, 시드 막의 스트레인이 가장 적은 ZnO(0.5)의 결정성이 가장 우수하였다. FESEM 사진을 통해 나노로드의 성장은 확인되었으나 시드 막에 따른 나노로드 형상의 차이는 나타나지 않았다. ZnO 나노로드의 에너지 밴드 갭은 약 3.28 eV로 시드 막에 비해 약 0.1 eV 정도 감소하였다. 이것은 반송자인 전자농도의 감소가 원인인 것으로 사료된다. PL 측정 결과로부터 ZnO(0.5)의 결합이 가장 적다는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2014년도 경상대학교 학술진흥지원사업 연구비에 의하여 수행되었음.(RPP-2104-000)

References

[1] S.I. Boyadjiev etc., "Preparation and characterization of ALD deposited ZnO thin films studied for gas sensors", Applied Surface Science, vol. 387, no. 30, pp. 1230-1235, November 2016.

[2] Jae-hoon Choi, Xueqiu You, Chul Kim, Jungil Park and James Jungho Pak, "Power generating characteristics of zinc oxide nanorods grown on a flexible substrate by a hydrothermal method, JEET, vol. 5, pp. 640-645, December 2010.

[3] Tae Young Ma, "Effects of precursor concentration on the growth of ZnO nanorods", Trans. KIEE. vol. 65, pp. 1835-1839, November 2016.

[4] Rizwan Khan etc., "Enhanced photoluminescence of ZnO nanorods via coupling with localized surface plasmon of Au nanoparticles", Journal of Alloys and Compounds, vol. 682, pp. 643-646, October 2016.

[5] Qian Tang etc., "Photoresponsive surface molecularly imprinted polymer on ZnO nanorods for uric acid detection in physiological fluids", Materials Science and Engineering: C, vol. 66, pp. 33-39, September 2016.

[6] C.W. Zou, J. Wang, W. Xie, "Synthesis and enhanced NO₂ gas sensing properties of ZnO nanorods/TiO₂ nanoparticles heterojunction composites", Journal of Colloid and Interface Science, vol. 478, pp. 22-28, September 2016.

[7] M. Husham, M.N. Hamodon, S. Paiman, A.A. Abuelsamen, O.F. Farhat, and A.A. Al-Dulaimi, "Synthesis of ZnO nanorods by microwave-assisted chemical-bath deposition for highly sensitive self powered UV detection application", Sensors and Actuators A: Physical, vol. 263, pp. 166-173, 2017.

[8] Yichun Ding, Fan Zheng, Zhengtao Zhu, "Low-temperature seeding and hydrothermal growth of ZnO nanorod on poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrene sulfonic acid), Materials Letters, vol. 183, pp. 197-201, November 2016.

[9] P.S. Shewale, Y.S. Yu, "The effects of pulse repetition rate on the structural, surface morphological and UV photodetection properties of pulsed laser deposited Mg-doped ZnO nanorods", Ceramics International, vol. 42, Issue 6, pp. 7125-7134, May 2016.

[10] N. H. Alvi etc., "Influence of different growth environments on the luminescence properties of ZnO nanorods grown by the vapor-liquid-solid (VLS) method", Materials Letters, vol. 106, pp. 158-163, September 2013.

[11] Shaker A. Bidier, M.R. Hashim, A.M. Al-Diabat, M. Bououdina, "Effect of growth time on Ti-doped ZnO nanorods prepared by low-temperature chemical bath deposition", Physica E, vol. 88, pp. 169-173, January 2017.

[12] S. Fernandez, J.D. Santos, C. Munuera, M. Garcia-Hernandez, F.B. Naranjo, "Effect of argon plasma-treated polyethylene terephthalate on ZnO:Al properties for flexible thin film silicon solar cells applications", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 133, pp. 170-179, February

2015.

- [13] M.A. Majeed Khan, Sushil Kumar, M. Naziruddin Khan, Maqsood Ahamed, A.S. Al Dwayyan, "Microstructure and blueshift in optical band gap of nanocrystalline $Al_xZn_{1-x}O$ thin films", J. of Luminescence, vol. 155, pp. 275-281, November 2014.
- [14] Mu Hee Choi, Tae Young Ma, "Erbium concentration effects on the structural and photoluminescence properties of ZnO:Er films", Materials Letters, vol. 62, pp. 1835-1838, October 2008.

저 자 소 개



마 대 영(Tae-Young Ma)

1980년 2월 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1985년 8월 경북대학교 전자공학과 졸업(공학박사) 현재 경상대학교 전기공학과 교수



박 기 철(Ki-Cheol Park)

1982년 2월 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1988년 8월 경북대학교 전자공학과 졸업(공학박사) 현재 경상대학교 반도체공학과 교수