

ZnO 나노로드 특성에 미치는 시드 막 열처리 영향

Annealing Effects of Seed Layers on the Properties of ZnO Nanorods

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

Abstract - We investigated annealing effects of seed layers on the properties of ZnO nanorods grown on the seed layers. ZnO nanorods were grown by a hydrothermal method. ~100 nm-thick ZnO films were sputtered on oxidized Si wafers and quartz as seed layers. The ZnO films were annealed at 400 °C, 600 °C, and 800 °C, respectively. ZnO nanorods were grown at 90 °C for 3 hours in the mixed solution of zinc nitrate hexahydrate and hexamethylenetetramine. X-ray diffraction was carried out to estimate the crystallinity and strain of ZnO films and nanorods. A field emission scanning electron microscope was employed to observe the morphology of the films and nanorods. PL(photoluminescence) measurements were conducted with 266 nm light. It was found that the annealing of seed layers increase the growth rate of nanorods, and change compressive strain of nanorods to tensile strain. The intensity of PL in the UV region reduced by using the annealed seed layers.

Key Words : Zinc nanorods, Hydrothermal, Zinc nitrate hexahydrate, Hexamethylenetetramine, Photoluminescence

1. 서 론

ZnO는 넓은 에너지 밴드 갭, 화학적 안정성 및 저렴한 제조 공정 등의 장점으로 인해 투명도전막[1], 가스센서[2], 압전소자[3] 등의 모 재료를 연구되어 왔다. 종래에는 주로 세라믹 또는 박막 형태의 ZnO가 연구되어 왔으나 최근에는 나노와이어, 나노로드 등 ZnO의 나노구조물에 대한 연구가 활발해지고 있다[4-7]. 이것은 저온에서도 ZnO 나노구조물을 간단하게 제조할 수 있는 공정이 개발되었기 때문이다.

대표적인 ZnO 나노 구조물 제조방법에는 수열합성법(hydrothermal growth)[8], 기상 수송법(VLS, Vapor-Liquid-Solid)[9] 및 레이저 승화법(laser ablation)[10]이 있다. 이 중에서 기상 수송법은 800 °C 이상의 고온 공정이며 레이저 승화법은 비싼 장비가 필요한 고가 공정이다. 반면에 수열합성법은 제조장치 및 제조방법이 간단하고 90 °C 이하에서 진행되는 저온 공정이라는 장점을 가지고 있다. 그리고 수열합성법을 사용하면 수직 배열을 하는 나노로드 형태의 ZnO를 수월하게 얻을 수 있다. 따라서 최근에는 수열합성법으로 성장시킨 ZnO 나노로드에 대한 연구가 널리 이루어지고 있다[4,5,8].

본 연구는 성장속도가 빠르고 결함이 적은 ZnO 나노로드의 제조 공정 개발을 목적으로 진행하였다. 수열합성법은 ZnO 박막을 시드(seed)로 사용하고 그 위에 나노로드를 성장시키는 방법

이다. 그러므로 시드 막의 특성은 성장된 ZnO 나노로드의 물성에 크게 영향을 미친다. 먼저 시드 막을 열처리하여 결정성을 높인 후 그 위에 ZnO 나노로드를 성장시켰다. 시드 막 열처리 온도에 따른 나노로드의 구조적 및 광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

산화시킨 실리콘웨이퍼 또는 결정질 유리(quartz) 위에 ZnO 박막을 입힌 후 나노로드 성장을 위한 기판으로 사용하였다. 시드인 ZnO 박막은 rf magnetron sputtering으로 증착하였으며, 그 두께는 약 100 nm였다. ZnO 스퍼터링은 작동압력 2.0 mtorr, 전력밀도 4.39 W/cm²의 조건에서 5분 동안 진행하였다. 직경 4 인치의 스퍼터링 타겟을 사용하였으며 스퍼터링 시 산소는 첨가하지 않았다. 증착한 ZnO 박막을 대기 중에서 열처리하였다. 열처리 온도는 400 °C, 600 °C, 800 °C였으며 열처리 시간은 30분이었다.

수열합성법은 아연을 포함하는 용액 속에서 ZnO 나노로드를 기르는 방법이다[4], 각각 0.05 몰의 zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O) 및 hexamethylenetetramine (C₆H₁₂N₄)을 탈이온수에 녹여 150 mL의 반응용액을 만든 후 70 °C에서 한 시간 동안 자석교반기로 섞었다. 샘플 홀더에 고정시킨 기판을 테프론 반응기에 담은 후 반응용액을 용기에 부었다. 기판이 담긴 테프론 용기를 90 °C의 오븐에 세 시간 동안 두어 ZnO 나노로드를 성장시켰다. ZnO 나노로드가 성장된 기판을 탈이온수로 세척한 후 100 °C의 오븐 속에서 10분 동안 건조하였다.

시드 막과 나노로드의 결정구조를 관찰하기 위하여 x-ray diffraction (XRD)를 수행하였다. 이때 엑스선의 파장은 1.542 Å

† Corresponding Author : Dept. of Semiconductor Engineering & ERI, Gyeongsang National University, Korea.
E-mail: tfpkcc@gnu.ac.kr

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

Received : February 19, 2018; Accepted : May 24, 2018

(CuK α)였으며, 회절각(2 θ)의 범위는 20°~60°였다. XRD 결과로 시드 막과 나노로드의 입자 크기(grain size) 및 변형(strain)을 계산하였다. Field emission scanning electron microscope (FESEM)으로 나노구조의 형상을 관찰하였으며, FESEM에 부착된 energy dispersive spectrometry(EDS)를 사용하여 나노로드의 원소 성분비를 측정하였다. ZnO 나노로드의 에너지 밴드 갭, 결함 등을 조사하기 위하여 Nd-Yag 레이저(266 nm)를 광원으로 사용하여 photoluminescence (PL)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnO 시드 막의 구조적 특성

그림 1은 열처리 온도에 따른 ZnO 시드 막의 XRD 패턴 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도와 무관하게 2 $\theta \cong 34^\circ$ 부근에서 wurtzite ZnO의 c축인 (002) 피크가 관측되었다. ZnO 박막의 열처리 온도를 증가시키에 따라 ZnO(002) 피크의 강도가 크게 증가하였다. 측정된 ZnO(002) 피크의 수치들을 아래 식들에 대입하여 ZnO 박막의 변형 및 입자 크기를 계산하였다. ZnO 박막에는 산소 빈자리 또는 과잉 산소 등에 의해 변형이 존재하며, 박막의 변형 ϵ 은 격자상수 c 와 아래의 관계를 갖는다[11].

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

여기서 c_0 는 변형이 없는 ZnO 결정의 격자상수(0.52125 nm)이다. ZnO 박막의 격자상수 c 는 ZnO(002) 피크의 중심 값(θ_m)을 아래 식에 대입하여 구한다.

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_m} \quad (2)$$

여기서 λ 는 XRD에 사용된 엑스선의 파장이다. 입자 크기(θ)는 아래에 표현된 Scherrer 식으로부터 구하였다.

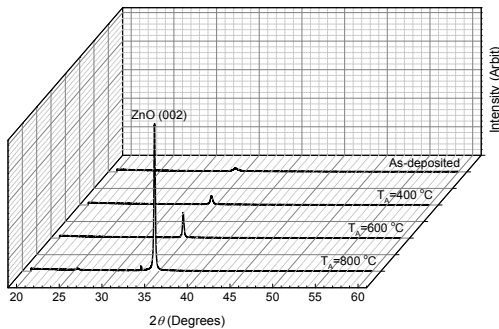


그림 1 T_A 에서 열처리한 ZnO 시드 막의 XRD 패턴
Fig. 1 XRD patterns of ZnO seed layers annealed at T_A .

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_m} \quad (3)$$

식 (3)에서 B 는 XRD 피크의 반치폭이다.

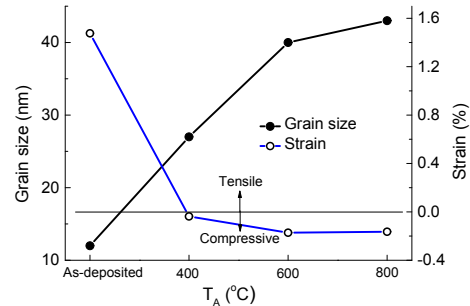


그림 2 T_A 에서 열처리한 ZnO 시드 막의 입자크기 및 변형
Fig. 2 Grain size and strain of ZnO seed layers annealed at T_A .

그림 2에 시드 막의 열처리 온도에 따른 입자 크기 및 변형을 나타내었다. 열처리하지 않은 ZnO 박막의 입자는 약 12 nm였으며 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 40 nm 이상으로 증가하였다. 열처리 전에 약 1.5%의 인장 변형(tensile strain)을 보였던 ZnO 박막은 400 °C 열처리에 의해 -0.03%의 압축 변형(compressive strain)으로 바뀌었다. 열처리 온도를 600 °C로 증가시키면 압축 변형의 강도가 -0.17%로 증가하였다. 열처리 온도를 800 °C로 높였을 때는 미약한 압축 변형의 증가만 관측되었다. 기판과 ZnO 막의 열팽창 계수 차이가 격자 왜곡(lattice distortion)을 야기하고 이것이 열처리에 의해 ZnO 막의 압축 변형이 증가하는 원인으로 보고된 바 있다[8].

그림 3은 ZnO 박막의 FESEM 사진이다. 400 °C에서의 열처리에 의해 입자의 경계선이 더욱 뚜렷해짐을 확인할 수 있다. 이것은 열처리에 의해 입계(grain boundary) 영역이 감소하기 때문이다. 600 °C 및 800 °C에서 열처리한 ZnO 박막의 표면사진에서는 입자 크기가 증가한 것을 시각적으로 확인할 수 있다. 이 결과는 XRD 피크의 변화와 일치한다.

3.2 ZnO 나노로드의 특성

앞 절에서는 열처리에 따른 ZnO 시드 막의 구조적 특성변화를 조사하였다. 본 절에서는 시드 막의 열처리가 그 위에 성장되는 나노로드의 특성에 미치는 영향을 고찰한다. 본 논문에서는 시드 막에 따른 나노로드를 ZnO(0°C), ZnO(400°C), ZnO(600°C), ZnO(800°C)로 표시한다. 여기서 ZnO(0°C)는 열처리하지 않은 시드 막이고 다른 숫자들은 시드 막의 열처리 온도를 나타낸다. 그림 4는 열처리한 시드 막 위에 성장시킨 ZnO 나노로드의 XRD 패턴이다. 시드 막의 열처리 온도를 높임에 따라 그 위에 성장되는 나노로드의 XRD 피크도 증가하였다. 이 결과로부터 나노로드의 결정 크기가 시드 막의 입자 크기에 비례한다는 사실을 알

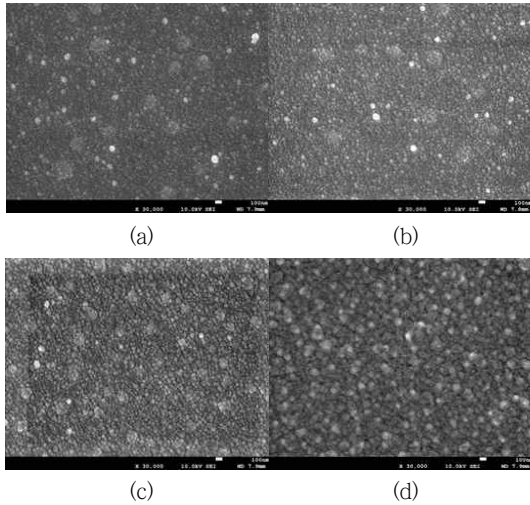


그림 3 ZnO 시드 막의 FESEM 사진 : (a) as-deposited and annealed at: (b) 400 °C, (c) 600 °C and (d) 800 °C.

Fig. 3 FESEM micrographs of ZnO seed layers : (a) as-deposited, and annealed at: (b) 400 °C, (c) 600 °C and (d) 800 °C.

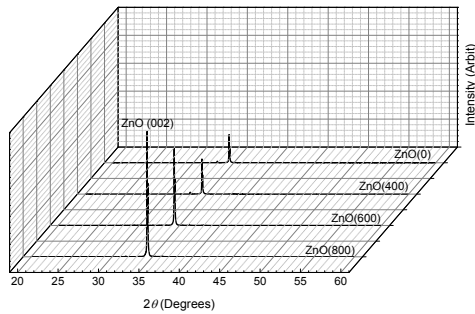


그림 4 열처리한 ZnO 시드 막 위에 성장시킨 ZnO 나노로드의 XRD 패턴

Fig. 4 XRD patterns of ZnO nanorods grown at annealed seed layers. ZnO(0°C) means as-deposited seed layer. ZnO(400°C), ZnO(600°C) and ZnO(800°C) represent that the seed layers were annealed at 400 °C, 600 °C and 800 °C, respectively

수 있었다. ZnO(002) 피크의 반폭치로부터 구한 나노로드의 입자 크기는 시드 막에 관계없이 약 140 nm였다. 이것은 나노로드의 입자가 Scherrer 식을 적용할 수 없을 만큼 크다는 것을 뜻한다. 따라서 입자 크기 대신 ZnO(002) 피크의 강도로 ZnO 나노로드의 결정성을 비교하였다. 그림 5에 시드 막에 따른 ZnO 나노로드의 ZnO(002) 피크 강도 및 변형을 나타내었다. ZnO(600°C)부터 피크의 강도가 급격하게 증가하였다. 식 (1)을 사용하여 ZnO 나노로드의 변형을 구하였다. 열처리하지 않은 시드 막 위에 성장된 ZnO(0°C)는 -0.13%의 압축 변형이었으나 시드 막을 열처리한 ZnO(400°C)부터는 인장 변형으로 바뀌었다. 열처리 온도가

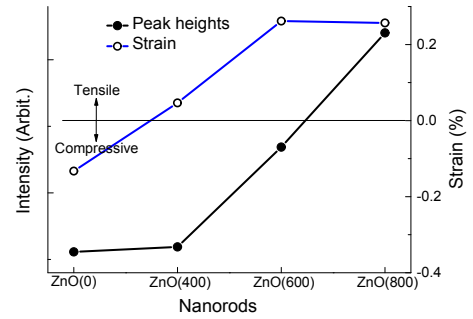


그림 5 여러 시드 막 위에 성장시킨 ZnO 나노로드의 피크 강도 및 변형

Fig. 5 Peak intensity and strain of ZnO nanorods grown on various seed layers

증가함에 따라 변형 강도도 증가하였다. 열처리한 시드 막에 따른 나노로드의 XRD 피크 및 변형 변화에 대해서는 다음에 나타낼 SEM 사진과 함께 고찰하겠다.

그림 6은 ZnO 나노로드의 FESEM 사진이다. 나노로드의 성장 시간은 3시간으로 동일하였다. 시드 막을 열처리하면 그 위에 길러지는 나노로드의 성장속도가 증가한다는 것을 알 수 있다. XRD에서 ZnO(002) 피크의 강도가 증가하는 것은 결정체 즉, 나노로드의 크기가 증가했기 때문이다. 그리고 ZnO(600°C) 및 ZnO(800°C)의 인장 변형이 증가한 것은 결정성이 떨어지는 나노로드 표면의 면적이 증가했기 때문이다.

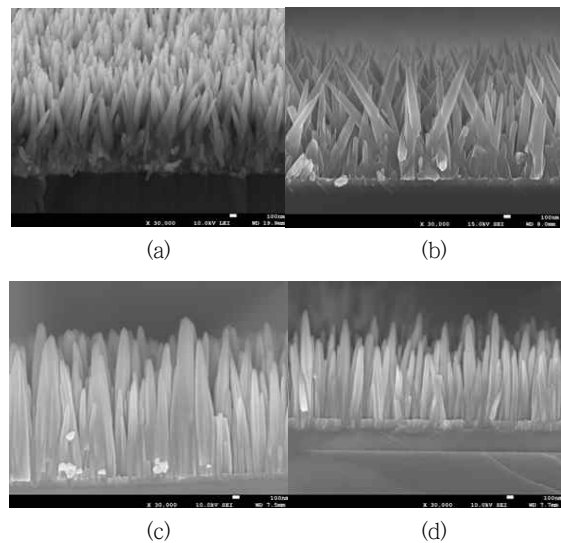


그림 6 (a) ZnO(0°C), (b) ZnO(400°C), (c) ZnO(600 °C) 및 (d) ZnO(800 °C)의 FESEM 사진

Fig. 6 FESEM micrographs of : (a) ZnO(0°C), (b) ZnO(400 °C), (c) ZnO(600 °C) and (d) ZnO(800 °C)

ZnO(600°C) 및 ZnO(800°C)는 ZnO(0°C) 및 ZnO(400°C)에 비해 기판에 수직으로 배열한 나노로드의 비율이 눈에 띄게 증가하였

다. 이것은 열처리에 의해 시드 막의 ZnO(002) 입자는 커지고 입자 경계면(grain boundary)은 감소하기 때문이다.

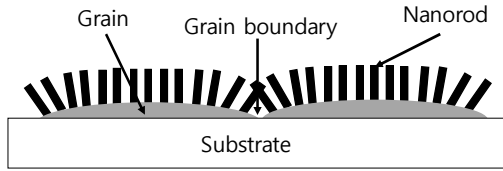


그림 7 입자와 입계에서 성장되는 나노로드
 Fig. 7 Nanorods growing at grains and grain boundaries.

그림 7에 입자 및 입자 경계면에서 성장되는 나노로드의 모양을 나타내었다. 나노로드의 시드 역할을 하는 산소 및 아연 원자들이 입자에서는 ZnO(002) 방향으로 배열되지만, 입자 경계면에서는 격자의 방향이 틀어진다. 따라서 시드 막의 입자가 커지면 기판에 수직으로 배열하는 나노로드의 비율이 증가하게 된다.

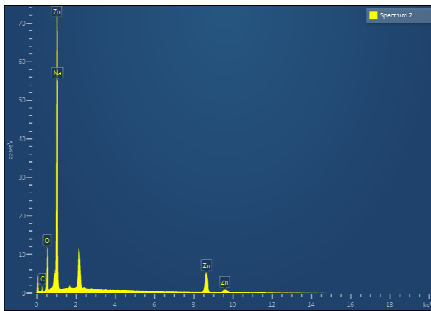


그림 8 ZnO(400°C)의 EDS 결과
 Fig. 8 EDS results of ZnO(400°C).

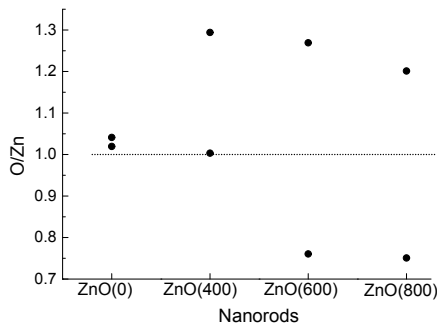


그림 9 여러 시드 막 위에서 성장시킨 ZnO 나노로드의 O/Zn
 Fig. 9 O/Zn of ZnO nanorods grown on various seed layers

ZnO 나노로드의 원자 비를 EDS로 조사하였다. 그림 8에 ZnO(400°C) 위에 성장된 나노로드의 EDS 결과를 대표로 나타내었다. ZnO 나노로드의 EDS에서는 아연, 산소 및 미약한 탄소가 검출되었다. 샘플마다 측정 포인터를 옮기면서 반복 측정하였다. 그림 9에 시드 막에 따른 나노로드의 산소와 아연 원자 비

(O/Zn) 변화를 나타내었다. 반복 측정 결과 ZnO(0°C)의 산소와 아연은 화학양론적 결합을 하는 것으로 나타났다. 그러나 열처리한 시드 막 위에 성장된 나노로드는 산소 과잉영역과 산소 결핍영역이 번갈아 측정되었다. 이것은 나노로드의 직경 증가에 따른 표면적 증가의 영향으로 추측되나 그 이유에 대해서는 계속 연구 중이다.

ZnO 나노로드는 자외선 감지소자[6] 및 LED[7]의 유망한 재료로 기대 받고 있다. 따라서 본 논문에서는 PL 측정을 통하여 ZnO 나노로드의 자외선 영역 발광 현상을 고찰하였다. 그림 10은 ZnO 나노로드의 PL 특성이다. 자외선 및 가시광선 영역에서 PL 피크가 관측되었다. ZnO의 에너지 밴드 갭에 해당하는 자외선 영역의 피크를 가우시안 분포함수로 세분하여 보았다. 그림 11은 ZnO(0°C)의 자외선 영역 피크를 가우시안 함수로 분해한 것이다.

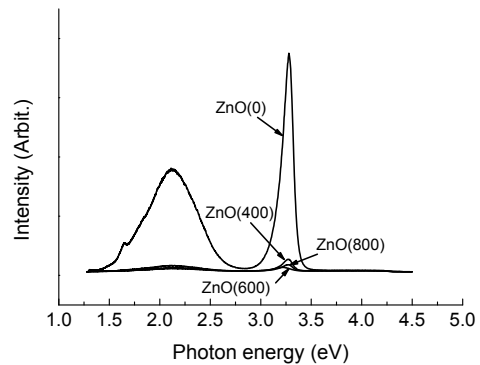


그림 10 여러 시드 막 위에서 성장시킨 ZnO 나노로드의 PL 스펙트럼
 Fig. 10 PL spectra of ZnO nanorods grown on various seed layers

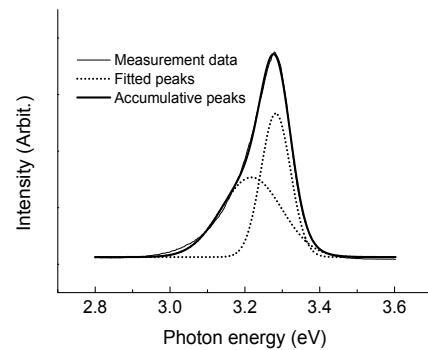


그림 11 가우스 분포 함수로 분해한 ZnO(0°C)의 자외선 피크
 Fig. 11 UV emission peaks of ZnO(0°C) resolved by Gaussian distribution function

자외선 영역에서는 시드 막에 관계없이 중심 값이 3.28 eV 및 3.21 eV인 피크로 분해되었다. 전자는 free exciton의 재결합 그리고 후자는 donor-bound exciton의 재결합에 의한 것으로 보

이다[12]. Free exciton에 의해 방출되는 자외선의 에너지는 기존에 보고된 ZnO의 에너지 밴드 갭과 유사하였다[13, 14]. ZnO에는 아연 침입(interstitial), 산소 빈자리, 과잉 산소 등이 존재하며 이들에 의해 가시광선 영역에서도 빛이 방출된다[15]. 그림 10의 가시광선 영역 피크를 분해한 결과, 모든 샘플에서 2.16 eV 및 1.64 eV의 중심피크를 발견하였다. 피크 1.64 eV는 자외선인 3.28 eV 피크의 고조파이고 2.16 eV 피크는 산소 빈자리에 의한 것이다[16]. 따라서 ZnO 나노로드에는 산소 빈자리가 주된 결함으로 존재한다고 볼 수 있다. ZnO 열처리한 시드 막 위에서 성장한 ZnO 나노로드의 PL 강도는 자외선 및 가시광선 영역에서 모두 급격하게 감소하였다. PL 감소의 원인을 찾기 위하여 PL 측정결과를 XRD, EDS 결과와 비교하였으나 그 상관성을 발견할 수 없었다. 전체적인 PL 강도의 감소는 나노로드의 수직배열에 의해 여기 레이저 빔을 받는 면적이 감소하기 때문이라고 추측하나 명확한 원인은 밝히지 못하였다.

4. 결 론

400 °C, 600 °C, 800 °C에서 30분 동안 열처리한 ZnO 박막 위에 나노로드를 성장시키고 열처리한 시드 막이 나노로드의 성장에 미치는 영향을 고찰하였다. 열처리하지 않은 ZnO 박막의 입자는 약 12 nm였으며 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 40 nm 이상으로 증가하였다. 열처리 전의 ZnO 박막은 인장 변형을 보였으나 열처리에 의해 압축 변형으로 바뀌었다. 시드 막의 열처리 온도를 높임에 따라 나노로드의 XRD 피크도 증가하였다. 이 결과로부터 나노로드의 결정 크기가 시드 막의 입자 크기에 비례한다는 것을 확인하였다. 열처리하지 않은 시드 막 위에 성장된 나노로드는 압축 변형을 나타내었으나 시드 막이 열처리된 나노로드는 인장 변형을 보였다. 시드 막의 열처리에 의해 나노로드의 성장속도가 증가하였으며 나노로드의 수직 배열이 강화되었다. 열처리하지 않은 시드 막 위에 성장된 나노로드의 산소와 아연은 화학양론적 결합을 하였으나 열처리한 시드 막 위의 나노로드에서는 산소 과잉영역과 산소 결핍영역이 번갈아 측정되었다. 시드 막의 열처리에 의해 나노로드의 PL 강도가 자외선 및 가시광선 영역에서 모두 급격하게 감소하였다.

감사의 글

이 연구는 2016년도 경상대학교 연구년제 연구교수 연구 지원비에 의하여 수행되었음.

References

- [1] Hyoung Min Kim etc., "Effects of doping concentration on the properties of Ga-doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering", J. KIEEME, vol. 25, no. 12, pp. 984-989, December 2012.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Tae Young Ma, "Variation of structural and optical properties of ZnO nanorods with growing time", J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng., vol. 29, no. 12, pp. 841-846, December 2016.
- [5] Tae Young Ma, Ki Cheol Park, "Effects of boron concentration in ZnO:Al seed film on the growth and properties of ZnO nanorods", Trans. KIEE. vol. 66, no. 10, pp. 1488-1493, October 2017.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Ercan Karakose and Hakan Colak, "Effects of substrate temperature on the structural properties of ZnO nanorods", Energy, vol. 141, pp. 50-55, September 2017.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Mohd Firdaus Malek etc., "Influence of various sol concentration on stress/strain and properties of ZnO thin films synthesised by sol-gel technique", Thin Solid Films, vol. 527, pp. 102-109, January 2013.
- [12] M.A. Majeed Khan, Sushil Kumar, M. Naziruddin Khan, Maqsood Ahamed, A.S. Al Dwayyan, "Microstructure and blueshift in optical band gap of nanocrystalline AlxZn1-xO thin films", J. of Luminescence, vol. 155, pp. 275-281, November 2014.

- [13] Jong-Pil Kim etc., "Optical and electrical properties of ZnO films, codoped with Al and Ga deposited at room temperature by an RF sputtering method", Thin Solid Films, vol. 518, pp. 6179-6183, September 2010.
- [14] F.K. Shan, Y.S. Yu, "Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films", Journal of the European Ceramic Society, vol. 24, pp. 1869-1872, 2004.
- [15] Avishek Das etc., "Tuning of transport properties of the double-step chemical bath deposition grown zinc oxide (ZnO) nanowires by controlled annealing: An approach to generate p-type ZnO nanowires", vol. 649, pp. 129-135, March 2018.
- [16] 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). 1885년 8월 경북대학교 전자공학과 졸업(공학박사) 현재 경상대학교 전기공학과 교수



박 기 철 (Ki-Cheol Park)

1982년 2월 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1888년 8월 경북대학교 전자공학과 졸업(공학박사) 현재 경상대학교 반도체공학과 교수