Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 24, No. 10, pp. 839-843, October 2011
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2011.24.10.839

열증착법으로 성장된 ZnO 나노구조물의 산소유량 변화에 대한 성장 변화

김경범[1,2], 장용호[1], 김창일[1,2], 정영훈[1,a], 이영진[1], 조정호[1], 백종후[1], 남 산[2]
[1] 한국세라믹기술원 전자부품센터
[2] 고려대학교 신소재공학과

Investigation on Growth Characteristic of ZnO Nanostructure with Various O_2 Pressures by Thermal Evaporation Process

Kyoung-Bum Kim[1,2], Yong-Ho Jang[1], Chang-Il Kim[1,2], Young Hun Jeong[1,a], Young-Jin Lee[1], Jeong-Ho Jo[1], Jong-Hoo Paik[1], and Sahn Nahm[2]
[1] Optic and Electronic Ceramics Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea
[2] Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received August 16, 2011; Revised September 12, 2011; Accepted September 13, 2011)

Abstract: ZnO nanostructures were developed on a Si (100) substrate from powder mixture of ZnO and 5 mol% Pd (ZP-5) as reactants by × sccm oxygen pressures(x= 0, 10, 20, 40). DTA (differential thermal analysis) result shows the Pd(5 mol%)+ZnO mixtured powder(PZ-5) is easily evaporated than pure ZnO powder. The PZ-5 mixtured powder was characterized by DTA to determine the thermal decomposition which was found to be at 800℃, 1,100℃. Weight loss(%) and ICP (inductively coupled plasma) analysis reveal that Zn vaporization is decreased by increased oxygen pressures from the PZ-5 at 1,100℃ for 30 mins. Needle-like ZnO nanostructures array developed from 10 sccm oxygen pressure, was well aligned vertically on the Si substrate at 1,100℃ for 30 mins. The lengths of the Needle-like ZnO nanostructures is about 2 μm with diameters of about 65 nm. The developed ZnO nanostructures exhibited growth direction along [001] with defect-free high crystallinity. It is considered that Zn vaporization is responsible for the growth of Needle-like ZnO nanostructures by controlling the oxygen pressures. The photoluminescence spectra of ZnO nanostructures exhibited stronger 376.7 nm NBE (near band-edge emission) peak and 529.3 nm DLE (deep level energy) peak.

Keywords: ZnO nanostructure, Thermal evaporation, O_2 gas, Tube furnace

1. 서 론

ZnO는 실온에서 3.4 eV라는 넓은 밴드갭을 갖는 직접 천이형 반도체라는 특성도 가지고 있어서 발광 디바이스용 화합물 반도체로 주목을 받고 있다. 1차원 구조를 가지는 ZnO 나노물질의 합성에 관한 연구는 최근 들어 활발하게 진행되어 왔다. 나노선은 사이즈뿐만 아니라 1차원 구조를 단결정으로 성장시킬

a. Corresponding author: yhjeong@kicet.re.kr

수 있다는 특성으로 인해 물리적 화학적으로도 우월한 이점을 통해 발광소자, 바이오, 압전소자, 스핀소자 및 화학 센서 등의 다양한 연구가 진행되고 있다 [1-6]. 이러한 ZnO 구조물을 성장시키기 위해서는 기상화학 증착법 (chemical vapor depostion), 레이져 어블레이션 (laser ablation), 기상 증발법 (vapor phase evaporation), 전기 화학 증착법 (electro chemical deposition-template approach), solvothermal synthesis법 등의 연구가 진행되고 있으며, ZnO 단결정은 발광소자의 고품질화와 수명연장을 위해서는 단결정의 품질이 중요하게 여겨지므로, 고품질의 단결정 생산하기 위해서는 비교적 오염이 적으면서 저온성장이 가능한 화학기상 증착법의 방법을 이용한다 [7-13]. 기존 보고에서는 ZnO의 높은 용융점을 낮추기 위해서 graphite를 이용하였으며, 이들 실험은 필수적으로 O_2가 적당량 공급이 이루어진 상태에서 나노구조물이 성장되었으며, 이는 광 특성 향상 에서도 중요한 역할을 하는 것으로 보고되고 있다 [14-16]. 하지만 graphite를 이용한 성장은 CO_2 및 CO gas를 발생하게 된다 [17,18]. 이를 극복하기 위해 Pd의 환원성 촉매반응 특성을 이용하여 높은 ZnO 용융점을 낮춰 실험을 진행하였다. Pd은 자동차의 배기가스로 문제가 되고 있는 질소 산화물들과 연료전지의 산소를 환원시키는 환원성 촉매제로 연구가 진행되고 있으며, 최근에는 Pd의 환원성 촉매 반응을 이용하여 ZnO 용융온도를 낮춰 고품질의 ZnO 나노구조물을 성장시킨 연구가 보고되고 있다 [19]. 하지만 산소분압 변화에 따른 Pd-ZnO반응이 ZnO 나노구조물 성장에 어떠한 변화를 보이는지에 대한 연구는 전무한 상태이다. 본 연구는 기상 증착법을 이용하여 산소분압 변화에 따른 ZnO 나노구조물의 성장 거동과 구조 및 광학적 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 산소유량의 변화에 따른 ZnO 나노구조물의 성장변화를 tube furnace를 이용하여 열증착법으로 1,100℃에서 30분 동안 반응시켜 실험하였다. ZnO 나노 구조물의 성장을 위해 반응 source로 사용된 파우더는 ZnO (LTS 99.999%, USA)와 Pd (5 mol%) (Alfa Aesar 99.9%, USA)을 24시간 동안 알코올 (99.9)과 함께 ball milling을 통하여 혼합시켰으며, 12시간 건조를 거친 후 Sieve (425 μm)를 통하여 ZnO 나노구조물 성장을 위한 파우더로 사용하였다. 성장 기판으로 사용된 Si(001)은 에탄올과 증류수를 이용하여 초음파 세척기를 통하여 1시간 동안 세척하였다. 알루미나 보트 안에 Pd (5 mol%)+ZnO (PZ-5) 파우더를 담은 후 tube furnace의 중앙에 위치시켰으며, Si(001)기판은 알루미나 보트를 기준으로 22 cm 떨어진 챔버 방향에 위치시켰다. 로터리 펌프를 이용하여 튜브관 내부의 압력을 1 torr로 유지시켰으며, tube furnace 안에서 분 당 5℃로 1,100℃까지 승온시켰다.

ZnO 나노구조물을 성장시키기 위해 1,100℃에서 30분 동안 유지하였으며, 이때 산소분압을 x sccm (x= 0, 10, 20, 40)만큼 변화를 주어 30분 동안 반응시켰다. 반응을 마치고 상온까지 식힌 후 시편을 관찰한 결과 Si(001) 표면이 회색으로 변한 것을 확인할 수 있었다. DTA (differential thermal analysis; 2000SA, USA)통해 온도 변화에 따른 ZnO 파우더와 PZ-5 혼합 파우더의 흡열 발열반응 여부를 관찰하였으며, ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectroscopy; Perkinelmer, ELAN 9000, USA)를 통해 PZ-5 파우더의 성분분석을 실시하였다. 성장된 나노 구조물의 형상은 FE-SEM (field emission scanning electron microscope; JEOL JSM-67000F, Japan)을 이용하여 관찰하였다. XRD (x-ray diffraction; Rigaku D/MAX-2,200 V diffractometer, Japan) SAED (selected area diffraction; Jeol Ltd., JEM 4010, Japan)를 이용하여 ZnO 나노 구조물의 결정 구조를 관찰하였다. 상온에서 325 nm의 He-Cd 레이저를 이용하여 PL (photoluminescence; thermo electron corporation, FA-356, USA)을 통해서 성장된 ZnO 나노 구조물의 광학적 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 온도 변화에 따른 ZnO와 PZ-5 혼합 파우더의 DTA를 나타내었다. DTA를 통해서 PZ-5 혼합 파우더에서는 800℃, 1,200℃ 두 peak이 발견되었으며, 순수한 ZnO 파우더에서는 발견되지 않은 흡열반응 peak이 관찰되었다. 이는 Pd의 환원 촉매 반응 역할로 발생된 것으로 보인다.

그림 2는 열증착법을 이용하여 1,100℃에서 30분 동안 산소유량의 변화에 따른 PZ-5 혼합 파우더의 ICP 결과를 나타내었다. 산소 분압이 x sccm(x= 0, 10, 20, 30, 40) 증가할수록 PZ-5 혼합파우더의 Zn(ppm)의 농도는 점차 증가 하였으며, 1,100℃에서 30분 동안 산소 분압 증가로 인해 PZ-5 혼합 파우더의 Zn vaporization 현상이 억제되어 Zn(ppm)의 농도가 증가함을 짐작할 수 있었다.

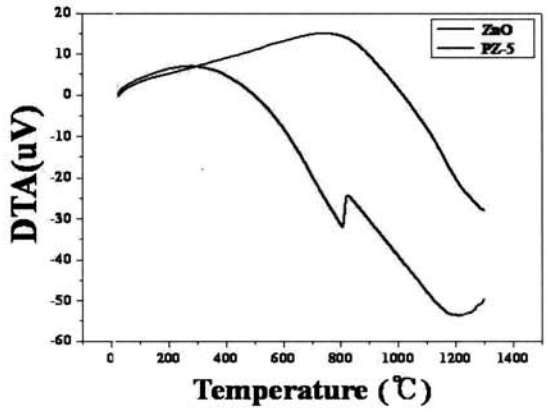

Fig. 1. DTA graph of PZ-5 mixtured powder.

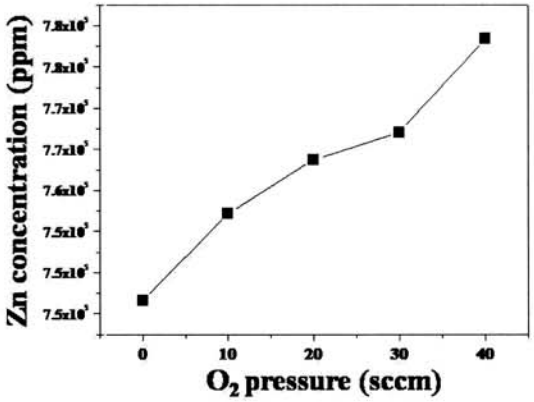

Fig. 2. ICP data of PZ-5 mixtured powder with various O_2 pressures by thermal evaporation. (a) 0 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm, (d) 30 sccm, (e) 40 sccm.

그림 3은 thermal evaporation을 이용하여 1,100℃에서 30분 동안 산소분압의 변화에 따른 PZ-5 혼합 파우더의 weight loss(%) 변화를 나타내었다. 산소 분압이 x sccm(x= 0, 10, 20, 30, 40) 만큼 증가할수록 weight loss(%) 값은 감소됨을 확인할 수 있었다. 산소분압의 증가는 그림 2의 결과를 통해 관찰하였듯이 PZ-5 혼합 파우더의 Zn vaporization 감소로 인해 weight loss(%) 또한 감소시킨 것으로 관찰되었다.

그림 4는 thermal evaporation을 이용하여 1,100℃에서 30분 동안 산소분압을 변화시켜 Si(001) 기판에 성장된 ZnO 나노구조물의 XRD 패턴을 나타내었다.

모든 샘플에서 ZnO peak (JCPDS-ICCD, PDF, No. 80-0075)이 관찰되었으며, (002)방향으로 intensity가 높은 ZnO 나노구조물이 관찰되었다. 산소 분압이 x

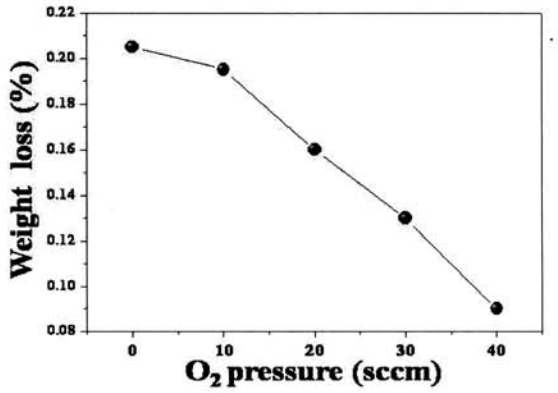

Fig. 3. Weight loss of PZ-5 mixtured powder with various O_2 pressures by thermal evaporation. (a) 0 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm, (d) 30 sccm, (e) 40 sccm.

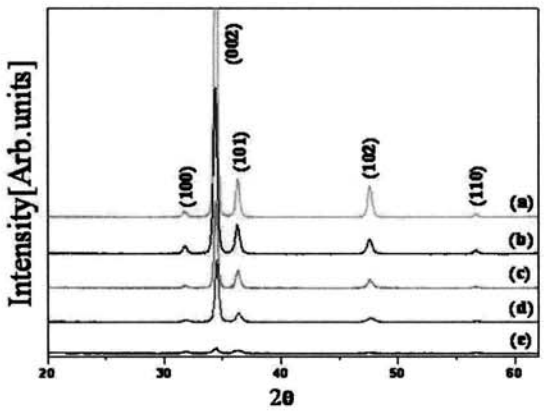

Fig. 4. XRD pattern of ZnO nanostructure with various O_2 pressures by thermal evaporation.(a) 0 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm, (d) 30 sccm, (e) 40 sccm.

sccm(x=0, 10, 20, 30, 40) 증가할수록 모든 ZnO peak intensity는 감소되는 것으로 관찰되었으며, 산소 분압의 증가는 ZnO 나노구조 양의 감소로 인해 XRD 감도 또한 감소시키는 것으로 관찰되었다.

그림 5는 thermal evaporation을 이용하여 1,100℃에서 30분 동안 산소분압을 10 sccm 주입하였을 때 Si(001) 기판에 성장된 ZnO 나노구조물의 HRTEM과 SAED 패턴을 나타내었다. 그림 5(a)의 HRTEM image를 통해 그림 5(b)의 SAED pattern을 관찰하였으며 [0001]방향으로 우선 성장된 ZnO 나노구조물을 확인할 수 있었다.

그림 6는 열증착법을 이용하여 1,100℃에서 30분 동안 산소분압을 x sccm 만큼(x= 0, 10, 20, 40) 변화

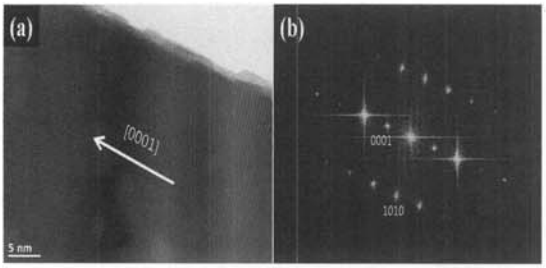

Fig. 5. (a) HRTEM and (b) SAED pattern of ZnO nanostructure with 10 sccm O_2 pressure by thermal evaporation.

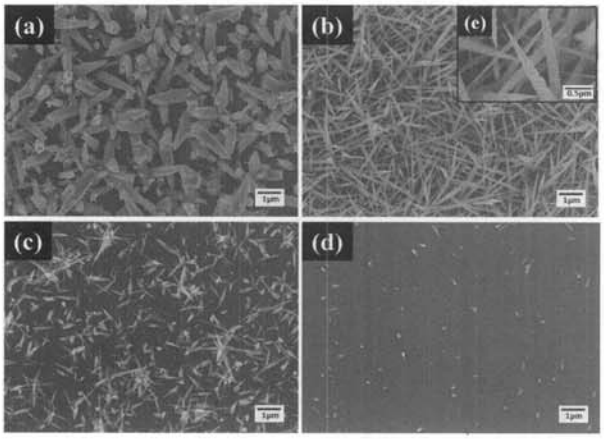

Fig. 6. FE-SEM images of ZnO nanostructure with various O_2 pressures by thermal evaporation. (a) 0 sccm, (b) 10 sccm, (c) 20 sccm, (d) 40 sccm, (e) 10 sccm.

시켜 Si 기판에 성장된 ZnO 나노 구조물의 표면 FE-SEM 사진을 나타내었다. 그림 6(b)의 이미지를 통해 관찰할 수 있듯이 산소 분압 10 sccm에서 성장된 ZnO나노구조물의 지름은 현저히 감소된 것으로 관찰되었으며, 그림 6(e)를 통해 needle 형태의 ZnO 나노구조물이 성장된 것을 관찰할 수 있었다. Si 기판에 형성된 ZnO/Zn liquid droplet이 seed로 작용하여 needle 형태로 성장되었으며, 이와 같은 현상은 self catalyst VLS (vapor liquid solid) mechanism 으로 설명할 수 있다. 그림 6(c,d)를 통해 산소분압이 20 sccm 이상에서 성장된 ZnO 나노구조물의 경우 성장이 급격히 감소된 것을 확인할 수 있었으며, 이와 같은 결과는 그림 2, 3을 통해 산소분압의 증가는 Zn vapor 감소로 ZnO 나노구조물의 성장이 감소된 것으로 보이며, 그림 4의 XRD 결과를 통해서도 확인하였듯이 산소분압의 증가에 따라 급격히 낮아지는 ZnO peak intensity가 ZnO 나노구조물의 성장 감소를 뒷받침한다.

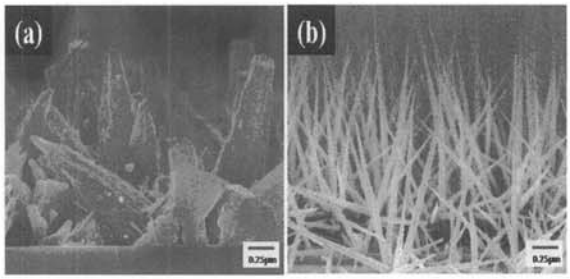

Fig. 7. FE-SEM images of ZnO nanostructures with various O_2 pressures by thermal evaporation. (a) 0 sccm, (b) 10 sccm.

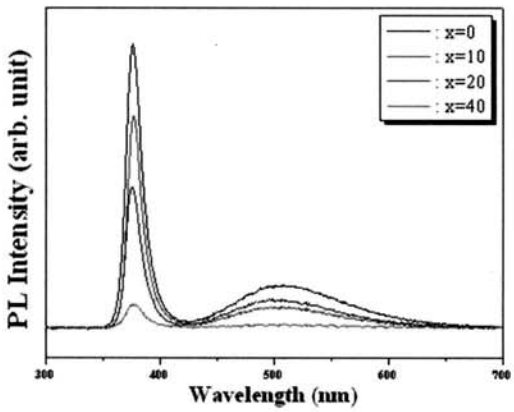

Fig. 8. PL data of ZnO nanostructure with various O_2 pressure by thermal evaporation.

그림 7은 열증착법을 이용하여 1,100℃에서 30분 동안 산소분압을 x sccm (x= 0, 10) 만큼 변화시켜 Si(001) 기판에 성장된 ZnO 나노 구조물의 측면 FE-SEM 사진을 나타내었다. 그림 7(a)의 ZnO 나노구조물의 지름은 대략 250 nm로 성장된 것을 확인할 수 있었으며, 그림 7(b)의 ZnO 나노구조물의 지름은 대략 65 nm로 관찰되었다. 10 sccm의 산소분압으로 ZnO 나노구조물의 지름을 감소시킬 수 있었다. Su Li의 보고에 따르면 ZnO/Zn liquid droplet의 Zn vapor 과포화 (supersaturation)정도에 따라 ZnO 나노구조물의 지름에 영향을 준다고 보고되고 있다 [20]. 그림 7(b)의 ZnO 나노구조물의 경우 10 sccm의 산소 분압으로 인해 ZnO/Zn liquid droplet에 감소된 Zn vapor가 반응하여 지름이 줄어든 ZnO 나노구조물이 성장된 것으로 보인다.

그림 8은 산소분압의 변화에 따라 성장된 ZnO 나노구조물의 PL 측정 결과를 나타내었다. 모든 샘플에서 ZnO의 특성을 가지는 376.7 nm의 자외선영역의 NBE

(near band-edge emission) peak와 불순물 및 산소 vacancy에 의해 발생된 529.3 nm의 DLE (deep level energy) peak가 관찰되었다. 산소분압이 x 만큼(x= 0, 10, 20, 40) 증가함에 따라 모든 peak intensity는 현저하게 감소된 것을 관찰할 수 있었으며, NBE peak의 경우 산소 분압의 증가에 따른 Zn vapor의 감소로 인해 생긴 ZnO 나노구조물의 성장 감소에 의한 결과로 보이며, DLE peak의 경우 산소분압의 증가로 산소 vacancy의 감소가 원인이 되었다고 짐작할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 thermal evaporation 방법을 이용하여 1,100℃에서 30분 동안 산소분압 x sccm (x= 0, 10, 20, 40)에 의허 성장된 ZnO 나노구조물의 변화를 관찰하였다.

1. PZ-5 혼한파우더의 DTA결과를 통해 800℃에서 흡열반응 peak이 관찰되었으며, 1,100℃에서 30분 동안 산소 분압을 증가시켜 실험한 결과 반응 전과 후의 PZ-5 혼합 파우더의 weight loss(%)값은 감소하였으며, ICP 성분분석을 통해 반응 후 PZ-5 파우더 내의 Zn(ppm)농도가 증가함을 확인할 수 있었다.

2. X-ray분석을 통해 모든 시편에서 순수한 ZnO의 hexagonal 구조가 관찰되었으며, 산소 분압이 증가함에 따라 ZnO peak intensity는 감소하였다. FE-SEM 분석을 통해 산소 분압을 10 sccm 공급하였을 때 지름이 대략 65 nm이며 지름이 대략 2 μm의 가지는 needle 형태의 ZnO 나노구조물이 관찰되었다. 산소 분압을 20 sccm 이상 증가시킬수록 ZnO 나노구조물의 성장은 감소됨을 확인할 수 있었다.

3. PL측정을 통해 376.7 nm의 NBE (near band-edge emission) 발광 peak과 529.3 nm의 DLE (deep level energy) peak이 관찰되었으며, 산소분압의 증가에 따라 PL peak intensity는 점차 감소하였다.

감사의 글

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다. 또한 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 신재생에너지기술개발사업 연구 과제입니다. (No. 2010T100101097)

REFERENCES

[1] X. F. Duan, Y. Huang, J. F. Wang, and C. M. Lieber, *Nature,* 409, 66 (2001).
[2] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y. Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. D. Yang, *Science,* 292, 1897 (2001).
[3] Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, S. J. Pearton, B. S. Kang, F. Ren, and J. R. LaRoche, *Appl. Phys. Lett.,* 85, 15 (2004).
[4] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, and P. Yang, *Adv. Funct. Mater.,* 14, 2 (2002).
[5] A. Peiro, P. Ravirajan, K. Govender, D. Boyle, P. O'brien, D. Bradley, J. Nelson, and J. Durrant, *J. Mater. Chem.,* 16, 21 (2006).
[6] Z. Y. Fan and J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.,* 86, 12 (2005).
[7] Z. R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.,* 13, 9 (2003).
[8] X. F. Duan and C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.,* 112, 188 (2000).
[9] Y. Li, G. W. Meng, and L. D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.,* 76, 2011 (2000).
[10] Y. P. Fang, X. G. Wen, S. H. Yang, Q. Pang, L. Ding, J. N. Wang, and W. K. Ge, *J. Sol-Gel Sci. Technol.,* 36, 234 (2005).
[11] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. F. Zhang, R. J. Saykally, and P. D. Yang, *Angew. Chem.,* 115, 3139 (2003).
[12] L. Vayssieres, *Adv. Mater.,* 15, 464 (2003).
[13] Mute A, Peres M, Peiris TC, Louren AC, Jensen LR, Monteiro T. *J. Nanosci Nanotechnol.,* 10, 2669, (2010).
[14] M. H. Huang, Y. Y. Wu, H. N. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. D. Yang, *Adv. Mater.,* 13, 113 (2001).
[15] C. G, Y. Jiang, Y. Yao, X. Meng, J. A. Zapien, C. S. Lee, Y. Lifshitz, and S. T. Lee. *Adv. Funct. Mater.,* 14, 6 (2004).
[16] A. Ueda, T. Nakao, M. Azuma, and T. Kobayashi, *Catal. Today,* 45, 135 (1998).
[17] H. Muraki, K. Yokota, and Y. Fujitani, *Appl. Catal.,* 48, 93 (1989).
[18] Z. Zhou, C. Zhan, Y. Wang, Y. Su, Z. Yang, and Y. Zhang, *Mater. Lett.,* 65, 832, (2011).
[19] K. B. Kim, Y. H. Jeong, C. I. Kim, Y. J. Lee, J. H. Cho, and J. H. Paik, *J. Appl. Phys.,* 50, 055003 (2011).
[20] C. G, Y. Jiang, Y. Yao, X. Meng, J. A. Zapien, C. S. Lee, Y. Lifshitz, and S. T. Lee. *Adv. Funct. Mater.,* 14, 6 (2004).