

성장시간에 따른 ZnO 나노로드의 구조적 및 광학적 특성 변화

마대영^a

경상대학교 전기공학과 및 공학연구원

Variation of Structural and Optical Properties of ZnO Nanorods with Growing Time

Tae-Young Ma^a

Department of Electrical Engineering & Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received August 10, 2016; Revised November 1, 2016; Accepted November 3, 2016)

Abstract: ZnO nanorods were grown on SiO₂ coated Si wafers and glass by the hydrothermal method. The structural and optical properties variation of ZnO nanorods as a function of growing time was studied. ~10 nm-thick ZnO thin films deposited on substrates by rf magnetron sputtering were employed as seed layers. Zinc nitrate hexahydrate (0.05 M) and hexamethylenetetramine (0.05 M) mixed in DI water were used as a reaction solution. ZnO nanorods were respectively grown for 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, and 4 h by maintaining the reactor at 90°C. Crystallinity of ZnO nanorods was analyzed by X-ray diffraction, and the morphology of nanorods was observed by a field emission scanning electron microscope. Transmittance and absorbance were measured by a UV-Vis spectrophotometer, and energy band gap and urbach energy were obtained from the data. Photoluminescence measurements were carried out using Nd-Yag laser (266 nm).

Keywords: Zinc nanorods, Hydrothermal, Zinc nitrate hexahydrate, Hexamethylenetetramine, Field emission scanning electron microscope, Photoluminescence

1. 서 론

나노구조에 대한 과학적 및 기술적 발전과 함께 이것의 제조 및 응용에 대한 관심이 높아지고 있다 [1-3]. 나노구조 제조에는 top-down 또는 bottom-up 방식이 사용된다. Top-down 방식은 전자빔 리소그래피, deep etcher 등 고가의 장비가 소요되는 까닭에 대학에서는 주로 bottom-up 방식이 연구되고 있다 [4,5]. Bottom-up 성장의 경우, 모물질인 seed layer 위에 나노구조를 성장시키거나 seed layer를 사용하지 않는

방법이 있다. Seed layer가 없는 공정은 1,000°C를 넘는 고온에서 이루어지며, 나노로드처럼 기판에 고정되어 성장되는 나노구조물을 얻기가 매우 어렵다. 따라서 최근에는 유리 등 녹는 온도가 낮은 기판 위에 seed layer를 증착한 후 나노구조물을 성장시키는 방법이 널리 연구되고 있다 [4,5].

나노구조의 연구초기에는 Si [7], GaAs [8], InAs [9] 등 다양한 물질들이 연구대상이었으나, 최근에는 ZnO, SnO₂ 등 산화물반도체에 대한 연구가 [10,12] 주를 이루고 있다. 특히 ZnO는 원료의 가격이 저렴하고 화학적으로 안정하다는 장점을 가지고 있으며, 에너지밴드 갭이 커서 가시광선 영역에서 투명하며 불순물 첨가에 의해 다양한 전기적 및 광학적 특성을 얻을 수 있다는 이유로 광학 및 센서 재료로 높은 관심을 받고 있다. 또한 ZnO의 경우, seed layer를 통해 기둥 형

a. Corresponding author; tyma@gnu.ac.kr

태의 나노로드를 쉽게 성장시킬 수 있다.

ZnO 나노로드는 수열합성법(hydrothermal growth) [13], 레이저 승화(laser ablation) [14], 기상 수송법(VLS, vapor-liquid-solid) [15] 등 다양한 방법으로 제조되고 있으나 그 중에서 수열합성법이 낮은 공정온도, 간단한 장비, 저렴한 원료 등의 장점에 의해 가장 활발히 연구되고 있다. 수열합성법으로 제조되는 ZnO 나노구조의 특성에 영향을 미치는 인자로는 성장온도, 성장시간, seed layer 등이 있다. ZnO 나노로드의 활용도를 높이기 위해서는 각 인자들에 대한 심도있는 연구가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 수열합성법으로 ZnO 나노로드를 성장시켰으며, 성장시간에 따른 나노로드의 구조적 및 광학적 특성변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 ZnO 나노로드 성장을 위해 본 연구팀에서 제조한 반응용기의 사진이다. 테프론을 사용하였으며, 직경 4 cm인 원통형으로 높이는 7 cm였다. ZnO 나노로드 성장 중에는 뚜껑을 달아 용기를 밀폐하였다. 표면이 산화된 실리콘웨이퍼와 유리 위에 각각 약 10 nm 두께의 ZnO 박막을 seed layer로 증착시킨 후 ZnO 나노로드를 성장시켰다.

Rf magnetron sputtering으로 seed layer인 ZnO 박막을 증착하였는데, 이때 타겟의 크기는 4 in, 전력은 150 W, 압력은 1.5 mtorr 그리고 증착시간은 2분이었다. Zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 0.05 몰 및 hexamethylenetetramine ($C_6H_{12}N_4$) 0.05 몰을 탈이온수에 넣어 50 mL의 용액을 만든 후 자석 교반기로 50°C에서 한 시간 동안 섞었다. 이렇게 제조한 반응용액을 테프론 용기에 옮겨 부은 후 seed layer가 증착된 기판을 용기바닥에 수직으로 담갔다. 테프론 용기의 뚜껑을 달아 밀폐한 후 90°C를 유지하고 있는 오븐 속에 넣었다. 오븐 속에서 ZnO 나노로드를 성장시킨 시간은 10분, 30분, 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간이었다. 일정시간이 지난 후 테프론 용기 속의 기판을 꺼내어 탈이온수로 표면을 씻은 후 100 °C의 오븐 속에서 말렸다.

X-ray diffraction (XRD)으로 나노로드의 결정구조를 분석하였으며 FESEM (field emission scanning electron microscope)로 나노로드의 형상을 관찰하였다. XRD를 위해 파장(λ) 1.542 Å인 CuK_{α} 선을 사용



Fig. 1. Photograph of the laboratory-made reactor for the hydrothermal growing of ZnO nanorods.

하였으며, $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$ 에서 측정하였다.

UV-Vis spectrophotometer로 나노로드의 투과도를 측정하고 에너지밴드갭을 구하였다. 자외선 및 가시광에 의한 반사율을 측정하고 그 결과를 분석하였으며, ZnO 나노로드의 결함을 조사하기 위하여 PL (photoluminescence) 측정을 하였다. PL 측정 시 파장 266 nm의 Nd-Yag 레이저로 전자를 여기시켰다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 성장시간이 다른 ZnO 나노로드의 XRD 측정결과이다. 서술상의 편의를 위해 본 논문에서는 seed layer만 증착된 샘플을 S(0), 30분, 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간 성장시킨 샘플을 각각 S(1/2), S(1), S(2), S(3) 및 S(4)로 표기한다. S(0)에서는 XRD 피크가 측정되지 않았으며, 나머지 샘플에서는 (002)면에 의한 피크(2θ)가 34.47° 및 34.56° 에서 관측되었다. 결정면간 거리(d)는 $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$ 로 표현된다. 34.47° 및 34.56° 를 대입하여 c 축의 격자상수를 구하면 각각 5.205 \AA 및 5.194 \AA 이 된다. c 축 격자상수 5.205 \AA 은 ZnO 단결정에서 보고된 값과 같으며, 5.194 \AA 은 단결정의 c 축에 비해 약 0.25% 수축된 값이다. 수축된 격자상수는 산소빈자리와 같은 결함이 다수 존재하는 나노로드의 표면에서 기인하는 것으로 사료된다. ZnO 단결정의 경우 bulk에 대한 표면적의 비율이 낮아서 수축된 결정면에 의한 피크가 드러나지 않으나 나노로드는 표면적의 비율이 높은 까닭에 수축된 결정면에 의한 회절이 크게 나타난다. (002) 피크의 반치폭 (FWHM)는 0.06 ± 0.002 으로 다결정 ZnO막에서 측정된

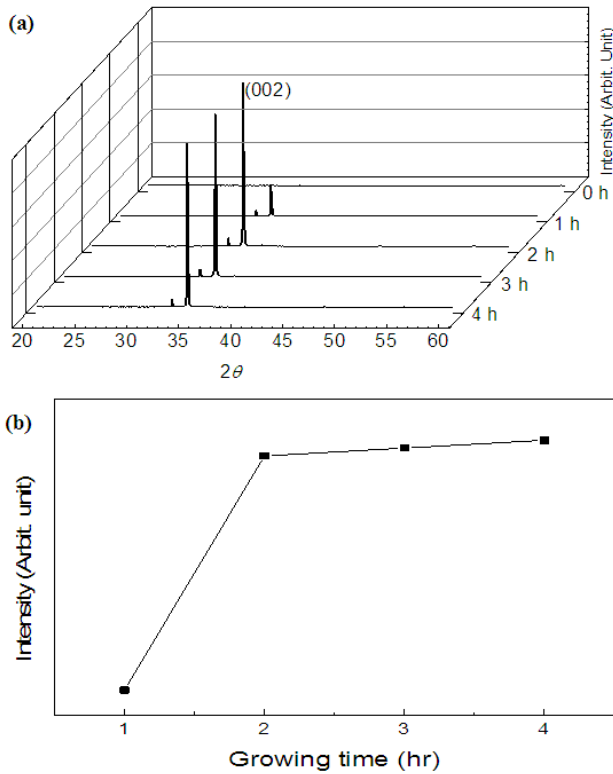


Fig. 2. (a) XRD patterns of ZnO nanorods grown for 0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, and (b) XRD peak heights of ZnO (002) planes as a function of growing time.

값들에 비해 매우 작았다. 이것은 성장된 나노로드가 단결정이기 때문이다. 그림 2(b)는 성장시간에 따른 (002) 피크의 높이를 나타낸 것이다. ZnO 나노로드의 성장시간이 2시간을 초과하면 (002) 피크의 증가세가 급격히 감소하였다. 이것은 2시간 이후에는 나노로드의 성장속도가 둔화됨을 의미한다.

그림 3은 ZnO 나노로드의 FESEM 사진이다. 각 샘플을 65° 기울여서 촬영하였다. ZnO 나노로드를 10분간 성장시킨 경우에는 나노로드가 관찰되지 않으며, 30분 성장시킨 S(1/2)부터 ZnO 나노로드를 확인할 수 있다. 한 시간 동안 성장시킨 S(1)에서는 숲 모양의 ZnO 나노로드가 관측된다. S(2)의 경우 S(1)에 비해 나노로드의 길이가 약 2배 정도 증가하였으나, S(3) 및 S(4)에서는 나노로드의 굵기 및 길이의 증가속도가 크게 줄어든 것을 볼 수 있다. 이것은 성장시간 2시간 이후에는 ZnO (002) 피크의 크기가 포화된다는 XRD 결과와 일치한다. 본 연구에서 관찰된 ZnO 나노로드는 끝부분이 뾰족한 바늘형상이었다.

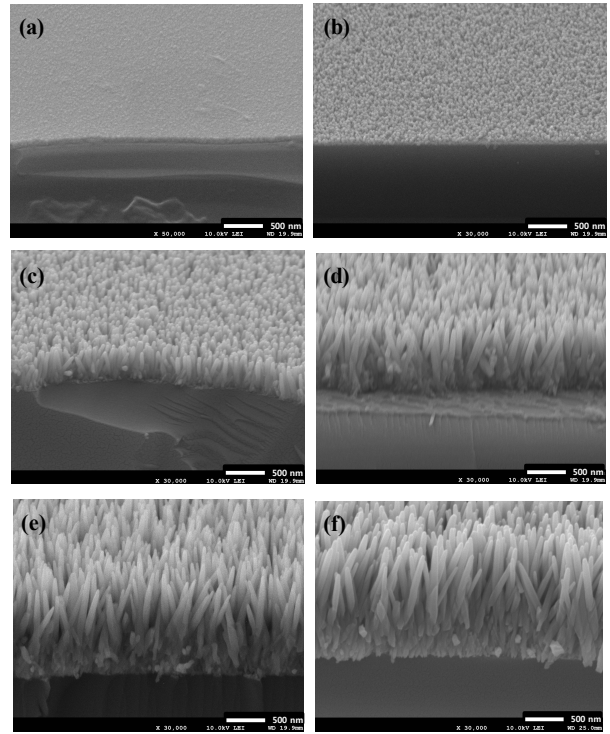


Fig. 3. FESEM micrographs of ZnO nanorods grown for: (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 1 h, (d) 2 h, (e) 3 h, and (f) 4 h.

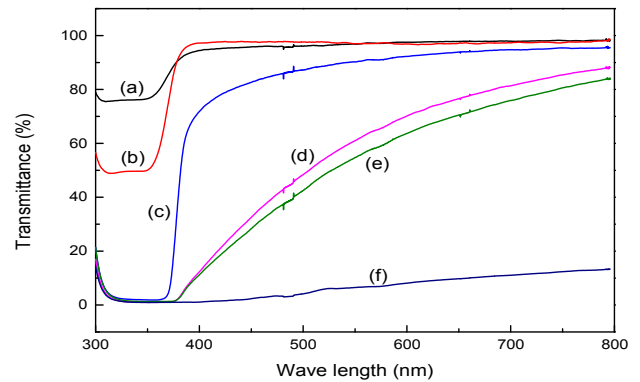


Fig. 4. Transmittance of ZnO nanorods grown for: (a) 0 h, (b) 30 min, (c) 1 h, (d) 2 h, (e) 3 h, and (f) 4 h.

그림 4는 ZnO 나노로드의 광투과율을 측정하고 그 결과를 나타낸 것이다. (a)는 seed layer 그리고 (b), (c), (d), (e), (f)는 각각 30분, 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간 성장시킨 ZnO 나노로드의 광투과율이다. 2시간 이후부터는 광투과율이 급격하게 감소하였다. 4시간 성장시킨 ZnO 나노로드의 경우에는 대부분의 가시광선이

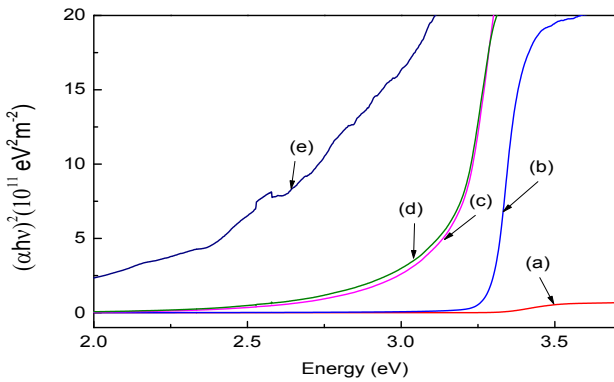


Fig. 5. $(\alpha h\nu)^2$ dependence on $h\nu$ of ZnO nanorods grown for: (a) 30 min, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 3 h, and (e) 4 h.

흡수되는 것으로 나타났다. ZnO 나노로드의 과도한 가시광선 흡수는 나노로드의 표면 결함에 기인하는 것으로 사료된다. 두 시간을 초과하여 성장된 ZnO 나노로드는 디스플레이, 태양전지 등의 투명 창으로 사용하기에는 적합하지 않다. 직접재결합을 하는 ZnO막의 광흡수계수(α)는, 광 에너지($h\nu$)가 에너지밴드갭(E_G)보다 큰 Tauc 영역에서 빛의 주파수(ν)와 아래의 관계를 갖는다 [16].

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_G)^{1/2} \quad (1)$$

여기서 h 는 Planck 상수이다. 그림 5는 E_G 를 구하기 위해 $(\alpha h\nu)^2$ 를 $h\nu$ 의 함수로 나타낸 것이다. 광흡수계수는 광투과율로부터 계산하였으며, Tauc영역의 직선영역과 광에너지 축이 만나는 점을 E_G 로 정의하였다. S(1/2), S(1), S(2), S(3)의 E_G 는 각각 3.28 eV, 3.30 eV, 3.16 eV, 3.16 eV였다. Seed layer인 ZnO 막은 광흡수율이 너무 낮아서 그리고 ZnO 나노로드를 4시간 동안 성장시킨 S(4)은 광흡수율이 너무 커서 의미있는 에너지밴드갭을 구할 수 없었다. ZnO 단결정의 에너지밴드갭은 3.4 eV로 알려져 있으나, ZnO막의 에너지밴드갭은 3.1 eV에서 3.3 eV까지 넓은 범위로 보고되어 있다. 그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 식(1)은 직접 재결합하는 반도체의 이론적인 특성이다.

그러나 ZnO막의 경우, Zn 및 산소 빈자리, 불순물 등의 영향에 의해 간접재결합 현상도 동시에 발생한다. ZnO막에 존재하는 불순물, 결함 등은 전자전도대의 아래쪽에 재결합준위를 형성하고, 이 재결합준위들에

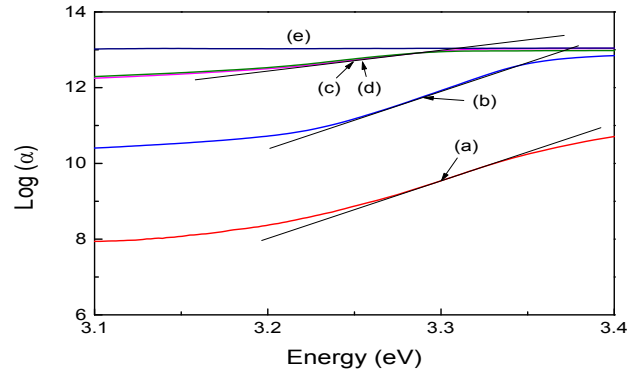


Fig. 6. $\log(\alpha)$ dependence on $h\nu$ of ZnO nanorods grown for: (a) 30 min, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 3 h, and (e) 4 h.

의해 ZnO막의 에너지밴드갭이 감소하게 된다. ZnO 나노로드의 성장시간이 늘어날수록 나노로드의 직경 및 길이가 증가하고 이것이 결함이 존재하는 표면의 비율을 높게 된다. 따라서 S(1)에 비해 S(2) 및 S(3)의 에너지밴드갭이 낮게 나타난다.

에너지밴드갭 가장자리 아래에는 상태밀도(state density)가 높은 영역이 존재하며 이 영역을 Urbach 영역이라고 한다. Urbach 영역의 α 는 $h\nu$ 에 지수적으로 비례한다 [17].

$$\alpha \propto \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (2)$$

여기서 E_U 는 Urbach tail 에너지를 나타낸다. E_U 의 크기는 Urbach 영역의 상태밀도에 비례한다. 따라서 박막에 결함이 많을수록 E_U 가 증가한다.

그림 6은 ZnO 나노로드의 $\log(\alpha)$ 와 $h\nu$ 의 관계를 나타낸 것이다. 그림 6에서 에너지밴드갭 부근의 직선영역을 통해 S(1/2), S(1), S(2), S(3)의 E_U 를 구하면, 각각 69 meV, 66 meV, 170 meV 및 170 meV였다. A. Hafdallah 등은 [18] 다결정 상태의 ZnO막의 E_U 를 273~500 meV로 보고한 바 있다. S(1/2), S(1)의 낮은 E_U 는 ZnO 나노로드의 우수한 결정성을 의미한다. ZnO 나노로드의 성장시간이 2시간을 넘기면 E_U 가 2배 이상 크게 증가한다. 이것은 앞에서 설명했듯이 ZnO 나노로드의 성장시간이 늘어날수록 결함이 존재하는 표면의 비율이 높아지기 때문이다.

ZnO 나노로드가 성장된 실리콘웨이퍼 표면의 광반사를 측정하였다. ZnO 나노로드를 성장시킨 실리콘

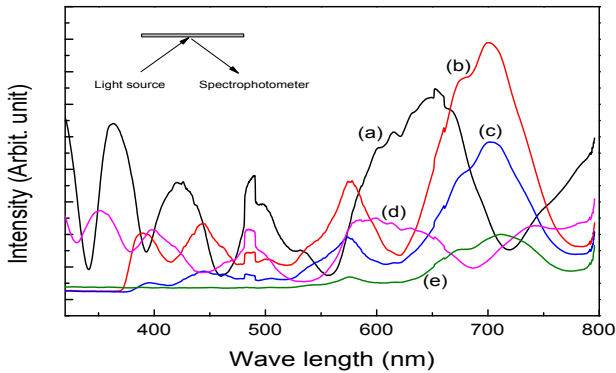


Fig. 7. Reflection of ZnO nanorods grown for: (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 3 h, and (e) 4 h.

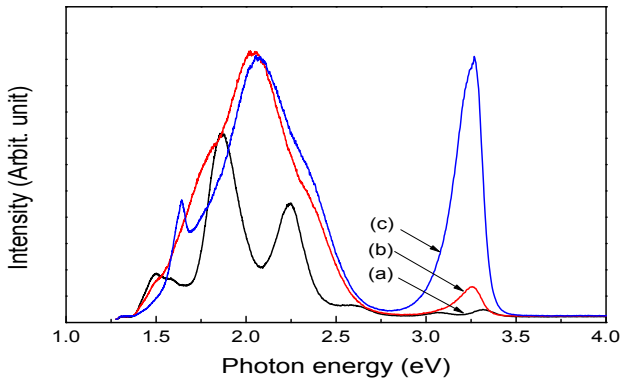


Fig. 8. PL spectra of ZnO nanorods grown for: (a) 30 min, (b) 1 h, and (c) 3 h.

웨이퍼에 45° 각도로 UV/Vis를 조사하고 135°에서 spectrophotometer로 반사광을 측정하였다. 그림 7에 그 측정결과를 나타내었다. 특정 파장을 제외한 대부분의 가시광 영역에서 ZnO 나노로드가 성장된 샘플의 반사율이 감소하였다. 성장시간을 적절히 조절한다면 ZnO 나노로드를 태양전지의 반사방지막으로 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

상온에서 ZnO 나노로드의 PL특성을 측정하였다. XRD피크의 차이가 뚜렷한 S(1/2), S(1), S(3)의 PL을 측정하였다. 그림 8은 S(1/2), S(1), S(3)의 PL 측정결과이다. Gaussian 함수로 PL피크를 분해하였다. 그림 9에 S(1)의 분해결과를 대표로 나타내었다. 자외선 영역인 3.28±0.02 eV 및 3.12±0.05 eV를 중심으로 하는 피크와 1.88 eV, 2.04 eV 및 2.23 eV가 중심인 가시광 영역의 피크가 관측되었다. 자외선 영역의 피크는

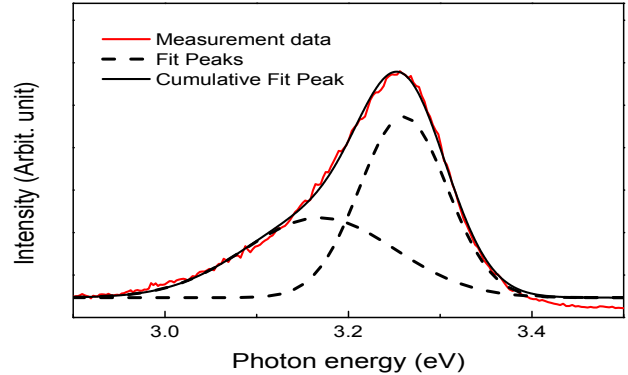


Fig. 9. UV emission peaks of S(1) resolved by Gaussian distribution fitting.

bound exciton의 재결합에 의한 것이며, 녹색 및 적색 영역에 걸친 가시광 영역의 넓은 피크는 oxygen vacancies, zinc interstitials 등의 결함에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다 [19,20]. ZnO 나노로드의 성장시간이 증가함에 따라 자외선 및 가시광 영역의 PL 피크가 증가하였다. 이런 PL 결과는 나노로드 성장시간의 증가에 따라 나노로드의 직경 및 길이가 증가하고 이에 따라 결함이 존재하는 표면의 비율이 증가한다는 XRD, FESEM 및 광특성 결과와 일치한다.

4. 결론

수열합성법으로 ZnO 나노로드를 성장시켰으며, 성장시간에 따른 나노로드의 구조적 및 광학적 특성변화를 조사하였다. 표면이 산화된 실리콘웨이퍼와 유리 위에 각각 약 10 nm 두께의 ZnO 박막을 seed layer로 증착시킨 후 ZnO 나노로드를 성장시켰다.

성장된 ZnO 나노로드의 c축의 격자상수는 5.205 Å 및 5.194 Å였다. 수축된 격자상수는 산소빈자리와 같은 결함이 다수 존재하는 나노로드의 표면에서 기인하는 것으로 사료된다. ZnO 나노로드의 성장시간이 증가함에 따라 (002) 피크가 증가하였으나, 2시간을 초과하면 그 증가세가 급격히 감소하였다. 2시간 이후에는 나노로드의 성장속도가 둔화됨을 알 수 있었다.

ZnO 나노로드를 65° 기울여서 FESEM으로 그 형상을 관찰하였다. 한 시간 성장시킨 기판에서 숲 모양의 ZnO 나노로드가 발견되었다. 본 연구에서 관찰된 ZnO 나노로드는 끝부분이 뾰족한 바늘형상이었다.

성장시간 2시간 이후부터는 광투과율이 급격하게 감소하였다. ZnO 나노로드의 가시광 흡수는 나노로드의 표면결함에 기인한다. ZnO막 나노로드의 E_G 는 3.16 eV ~ 3.28 eV였다. 성장시간이 길어지면 E_G 가 감소하였다. 상태밀도에 비례하는 Urbach tail 에너지 역시 ZnO 나노로드의 성장시간이 늘어날수록 높아졌다.

Bound exciton의 재결합에 의한 PL피크 및 oxygen vacancies, zinc interstitials 등의 결함에 의한 PL피크가 관측되었다. 성장시간의 증가에 따라 나노로드의 직경 및 길이가 증가하고 이에 따라 결함이 존재하는 표면의 비율이 증가한다는 사실을 PL결과를 통해 확인하였다.

REFERENCES

- [1] A. Helal, F. A. Harraz, A. A. Ismail, T. M. Sami, and I. A. Ibrahim, *Materials & Design*, **102**, 202 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.04.043>]
- [2] E. Zeimaran, S. Pourshahrestani, S.F.S. Shirazi, B. P. Murphy, N. A. Kadri, and M. R. Towler, *J. of Non-Cryst. Solids*, **443**, 118 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.005>]
- [3] M. Chakraborty, P. Mahapatra, and R. Thangavel, *Thin Solid Films*, **612**, 49 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.05.038>]
- [4] C. Yilmaz and U. Unal, *Appl. Surf. Sci.*, **368**, 456 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.253>]
- [5] J. Chu, Z. Kong, D. Lu, W. Zhang, X. Wang, Y. Yu, and J. Ma, *Mater. Lett.*, **166**, 179 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.067>]
- [6] X. Kuang, T. Liu, D. Shi, W. Wang, M. Yang, S. Hussain, and F. Pan, *Appl. Surf. Sci.*, **364**, 371 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.172>]
- [7] A. G. Cullis and L. T. Canham, *Nature*, **353**, 335 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1038/353335a0>]
- [8] K. Hiruma, K. Ogawa, M. Koguchi, H. Kakibayashi, and G. P. Morgan, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 431 (1991). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.105453>]
- [9] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi, and H. Kakibayashi, *J. Appl. Phys.*, **77**, 447 (1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.359026>]
- [10] L. F. Silva, A. C. Catto, W. Avansi, L. S. Cavalcante, V. R. Mastelaro, J. Andrés, and E. Longo, *J. Alloys Compd.*, **683**, 186 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.078>]
- [11] W. C. Chang, H. S. Chen, W. C. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 013908 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4905567>]
- [12] N. S. Harale, A. S. Kamble, N. L. Tarwal, I. S. Mulla, V. K. Rao, J. H. Kim, and P. S. Patil, *Ceram. Int.*, **42**, 12807 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.044>]
- [13] M. Chakraborty, P. Mahapatra, and R. Thangavel, *Thin Solid Films*, **612**, 49 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.05.038>]
- [14] P. S. Shewale and Y. S. Yu, *Ceram. Int.*, **42**, 7125 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.101>]
- [15] Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, *Science*, **291**, 1947 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1058120>]
- [16] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, and G. Stover, *Phys. Status Solidi A*, **66**, 635 (1981). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210660228>]
- [17] E. Marquez, J.M.G. Leal, R. J. Garay, S. R. Lukic, and D. M. Petrovic, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, 690 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/4/026>]
- [18] A. Hafdallah, F. Yanineb, M. S. Aida, and N. Attaf, *J. of Alloys & Compd.*, **509**, 7267 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.058>]
- [19] J. H. Zhao, C. J. Liu, and Z. H. Lv, *Optik*, **127**, 1421 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.018>]
- [20] Y. Wang, Z. Hou, H. Guo, L. Shen, G. Wang, F. Cui, and Q. Zhang, *Mater. Lett.*, **91**, 107 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.070>]