

Thermal evaporation 법에 의한 ZnO 박막 위에 단결정 ZnO 나노와이어의 에피 성장이유진¹, 박노국¹, 한기보¹, 윤석훈¹, 류시옥¹, 이태진^{1,*}, 이원근^{1,2}, 배영제²¹영남대학교 디스플레이화학공학부; ²TPS Inc.

(tjlee@ynu.ac.kr*)

Epitaxial growth of single crystal ZnO nanowires on ZnO thin film by thermal evaporationYou Jin Lee¹, No-Kuk Park¹, Gi Bo Han¹, Suk Hoon Yoon¹, Si Ok Ryu¹, Tae Jin Lee^{1,*}Won Gun Lee^{1,2}, Young Jae Bae²¹School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University; ²TPS Inc.

(tjlee@ynu.ac.kr*)

서론

ZnO의 물리적 특성을 살펴보면, 약 3.4 eV의 넓은 밴드갭과 더불어 높은 엑시톤 결합에너지를 가지고 있어 단파장 영역에서의 광전자 소자로서 응용연구가 이루어지고 있다. 최근 많이 연구되고 있는 ZnO 나노와이어의 성장 방법은 MOCVD나 MBE법 그리고 PLD법 등이 있다[1,2]. 이와 같은 방법들은 장치가 고가이고 고 진공이 요구되는 단점이 있다. 본 연구에서는 촉매 없이 ZnO 나노와이어를 에피 성장시키기 위하여 실리콘 기판위에 버퍼층으로 ZnO 박막을 증착시킨 기판을 이용하였다. 또한 기존의 ZnO 나노와이어 합성 방법들 중에서 금속 아연을 이용한 것과는 달리 matrix assisted 방법을 이용하여 활성탄에 아연이 함유된 전구물질을 담지 시켜 만든 새로운 물질을 가지고 고온에서 휘발시켜 ZnO 나노와이어를 에피 성장 시키고자 하였다. 기판 위에 성장된 ZnO 나노와이어는 Scanning electron microscopy(SEM; Hitachi S-4100)과 X-ray diffraction(XRD; Rigaku D/MAX-2500)로 성장된 결정의 표면형상과 크기 및 길이를 측정하고 결정학적 성장방향이 조사되었다. 또한 Photoluminescence(PL) 분광법으로 ZnO 나노와이어의 발광특성이 조사되었다.

실험방법

본 연구에서는 ZnO 나노와이어의 에피 성장을 위하여 ZnO 박막이 증착된 실리콘 기판을 이용하였다. Impinging flow reactor system을 이용하여 제조된 박막의 두께는 약 60 nm 정도였다. 이때 제조된 ZnO 박막을 버퍼층으로 이용하여 thermal evaporation 법으로 ZnO 나노와이어를 합성하고자 하였다. 이 방법에 의해서 ZnO 나노와이어를 에피 성장하기 위한 반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 직경이 1 인치인 길이 50 cm의 석영관이며, 튜브형 전기로에 수평으로 설치되었다. 반응기 전단부에는 고순도 질소와 고순도 공기를 담은 가스실린더와 이들 기체의 유량을 조절할 수 있는 Mass Flow Controller가 설치되었으며, 질소와 공기가 원활하게 혼합되도록 관형 혼합기가 설치되었다. 본 연구에서는 ZnO 나노와이어를 성장시키기 위하여 전구물질과 활성탄을 이용한 새로운 원료를 준비하였다. 이 원료는 금속담지촉매를 제조하는 일반적인 방법인 함침법으로 활성탄의 표면에 전구물질을 담지한 것이다. 이때 전구물질은 zinc nitrate가 이용되었다. 새로운 전구체는 ZnO 나노와이어를 에피 성장하기 위하여 반응기의

중심부분에 전구체를 주입하고 전구체의 앞에 앞서 준비된 ZnO 박막이 덮인 기판을 배치한 후 온도를 빠르게 상승시켜 산화아연 나노와이어를 성장시킨다. 이때 산화아연 나노와이어를 성장시키기 위한 온도는 승온 속도를 $38.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 정도이며, 온도는 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 약 120 분간 유지한다. 반응온도를 상승시킴과 동시에 반응기내로 질소와 공기를 혼합하여 산소농도를 약 0.2% 정도로 고정하여 유속을 약 $184\text{ ml}/\text{min}$ 으로 유입시킨다.

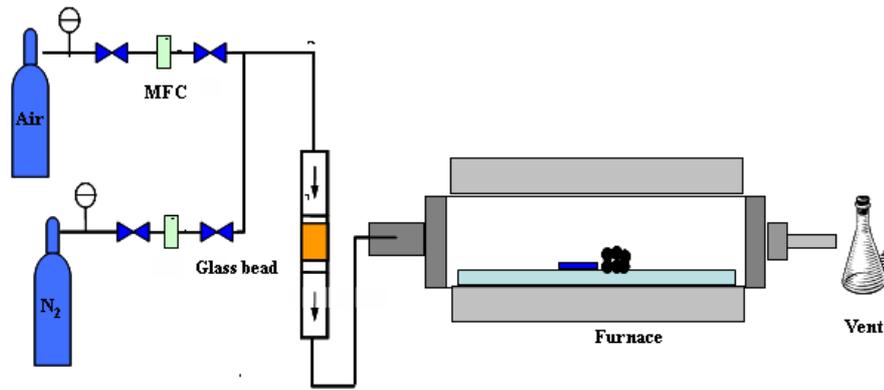


Fig. 1. Schematic diagram of thermal evaporation for epitaxial growth of ZnO nanowires.

결과 및 고찰

본 연구에서는 촉매를 사용하지 않는 대신, ZnO 박막을 버퍼층으로 이용하여 그 위에 일정한 방향성을 가진 ZnO 나노와이어를 성장시키고자 하였다. Fig. 2에 나타낸 것과 같이 실리콘 기판위에 성장된 ZnO 박막은 약 6-10 nm 정도의 입자들로 구성되었으며 두께는 약 60 nm 정도였다. 위에서 나타낸 것과 같이 impinging flow reactor system 방법으로 성장된 ZnO는 균일하게 잘 성장된 박막을 이루고 있었으며, 본 연구에서는 이를 ZnO 나노와이어를 성장시키기 위한 완충층으로 이용하였다[3]. 일반적으로 ZnO 나노와이어는 기판 위에서 균일한 방향으로 성장되지 않고 불규칙한 배향성을 가지면서 기판위에 퇴적된다. 그러나 ZnO 박막이 증착된 기판에서는 일정한 방향성을 가지는 ZnO 나노와이어가 성장하는 것이 알려져 있다[4].

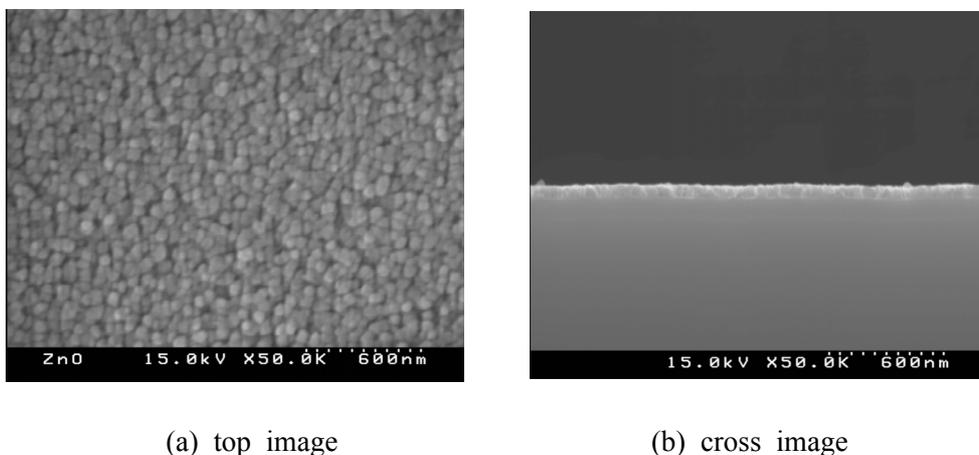


Fig. 2. SEM images of ZnO thin film synthesized as a buffer layer on Si substrate.

ZnO 박막이 퇴적된 기판위에 성장된 ZnO 나노와이어의 전자현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 기판의 수직방향으로 에피 성장된 ZnO 나노와이어가 관찰되었다. 성장된 ZnO 나노와이어는 길이가 약 1-1.5 μm 정도였으며, 직경이 약 600 nm 정도였다. 또한 ZnO 나노와이어의 길이와 직경 그리고 성장방향이 비교적 균일하였다.

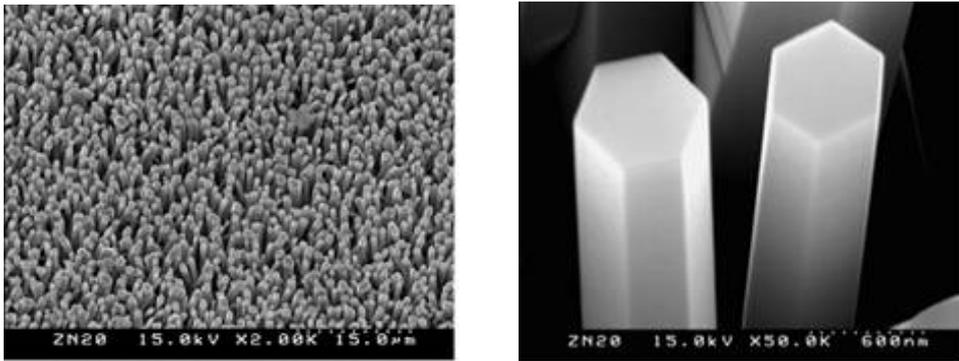


Fig. 3. SEM images of epitaxial ZnO nanowires synthesized on ZnO thin film.

ZnO 박막이 버퍼층으로 퇴적된 기판위에 성장된 ZnO 나노와이어의 결정성을 XRD로 조사하였다. 실리콘 기판위에 성장된 ZnO 나노와이어의 XRD peak pattern은 Fig. 4(a)에 나타낸 것과 같이 (002)면에 해당되는 2 theta 34.4도인 피크가 높은 intensity를 나타내었다. 이와 같은 XRD peak pattern은 (002)결정면으로 성장된 단결정임을 나타낸다. ZnO 나노와이어는 제조된 단결정 ZnO 박막과 같은 XRD peak pattern이 얻어졌는데, 이러한 결과는 버퍼층인 단결정 ZnO 박막의 (002)면에서 핵성장이 이루어졌기 때문이라 할 수 있다. 결과적으로 단결정으로 이루어진 버퍼층에서 단결정 ZnO 나노와이어가 에피 성장된다고 할 수 있다.

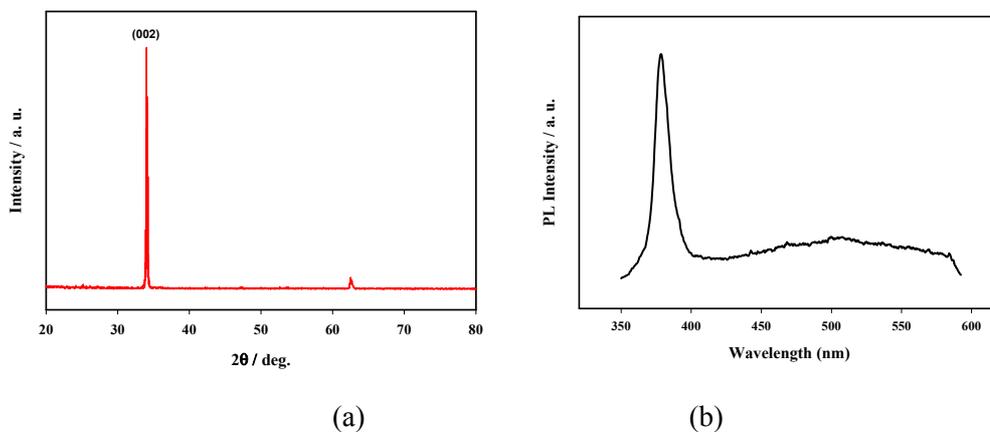


Fig. 4. (a) XRD pattern and (b) PL spectra of ZnO nanowires synthesized over ZnO thin film.

실리콘 기판위에 성장된 ZnO 나노와이어의 PL 특성을 조사한 결과를 Fig. 4(b)에 나타내었다. ZnO 나노와이어 단결정은 380 nm 정도의 블루 UV를 방출하는 특성을 가졌는데, Fig. 4(b) 나타낸 것과 같이 실리콘 기판에 성장시킨 ZnO 나노와이어 단결정은 블루 UV의 발광세기가 높게 유지되는 것으로 확인되었다. 흔히 yellow band라고 칭하는 550 nm 부근의 넓은 파장영역의 발광스펙트럼은 결정결함에 의해서 나타나는데, 비교적 낮은 발광특성을 나타내었다.

앞서 SEM 분석과 XRD 분석으로 관찰된 ZnO 나노와이어 단결정의 모양과 결정성장 특성을 고려할 때, 결정성장방향이 기판의 수직이며 단결정으로 성장된 산화아연 나노와이어가 우수한 발광특성을 가지는 것으로 조사되었다.

결론

본 연구에서는 ZnO 나노와이어를 에피 성장시키기 위하여 실리콘(1 0 0) 기판위에 버퍼층의 역할을 하는 ZnO 박막을 증착시켰다. ZnO 박막은 impinging flow reactor system을 이용하여 제조하였으며, ZnO 버퍼층 위에 금속 아연이 아닌 활성탄에 아연 전구체를 담지시킨 물질을 이용하여 thermal evaporation 법으로 ZnO 나노와이어를 에피 성장시켰다. 합성된 ZnO 나노와이어의 형상을 관찰한 결과, 일정한 방향성을 가지고 두께와 길이가 균일한 것이 확인되었다. 또한 XRD 분석을 통해, ZnO 나노와이어가 (0 0 2) 방향으로 성장된 단결정임을 나타내었다.

감사

본 연구는 한국산업자원부와 한국산업 기술재단에서 지원하는 지역인력양성사업비로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Y. Liang, X. T. Zhang, Z. Liu, Qin, E. Zhang, C. Z. Zhao, H. Gao and Z. G. Zhang, Physica E, 33, 191(2006).
- [2] J. Y. Lao, J. Y. Hung, D. Z. Wang and Z. F. Ren, Nano Lett, 3, 325(2003).
- [3] S. Y. Han, D. H. Lee, Y. J. Chang, S. O. Ryu, T. J. Lee and C. J. Chang, Journal of the Electrochemical Society, 153, 249(2006).
- [4] W. I. Park, C. H. Kim, S. -W. Jung and G. -C. Yi, Applied physics letters, 81, 1312(2002).