수열합성법을 이용하여 우선 배향된 ZnO 나노와이어 성장 및 발광 특성

김종현*** · 임연수* · 김성현**† · 조진우** · 정대용***†

*명지대학교 신소재공학과, **전자부품연구원 에너지나노소재연구센터, ***인하대학교 신소재공학부

Growth and UV Emission of Preferred Oriented ZnO Nanowires Using Hydrothermal Process

Jong-Hyun Kim***, Yun-Soo Lim*, Sung-Hyun Kim**†, Jin-Woo Jo** and Dae-Yong Jeong***†

*Department of Materials Science and Engineering, Myongji University, Yongin, Gyeonggi 449-728, Korea

**Energy Nano Materials Research Center, Korea Electronics Technology Institute (KETI),
Seongnam, Gyeonggi 463-816, Korea

***School of Materials Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(2011년 10월 26일 접수 : 2011년 11월 8일 최종수정 : 2011년 11월 9일 채택)

Abstract 1-D ZnO nanowires have been attractive for their peculiar properties and easy growth at relatively low temperature. The length, diameter, and density of ZnO nanowires were determined by the several synthetic parameters, such as PEI concentration, growth time, temperature, and zinc salt concentration. The ZnO nanowires were grown on the <001> oriented seed layer using the hydrothermal process with zinc nitrate and HMTA (hexamethylenetetramine) and their structure and optical properties were characterized. The morphology, length and diameter of the nanowires were strongly affected by the relative and/or absolute concentration of Zn^{2+} and OH^{-1} and the hydrothermal temperature. When the concentrations of the zinc nitrate HMTA were the same as 0.015 M, the length and diameter of the nanowires were 1.97 μm and 0.07 μm , respectively, and the aspect ratio was 28.1 with the preferred orientation along the <001> direction. XRD and TEM results showed a high crystallinity of the ZnO nanowires. Optical measurement revealed that ZnO nanowires emitted intensive stimulated UV at 376 nm without showing visible emission related to oxygen defects.

Key words ZnO Nanowire, morphology, hydrothermal method, aspect ratio, UV emission.

1. 서 론

II~VI족 화합물 반도체인 ZnO는 Wurtzite 구조로 상온에서 3.37 eV의 큰 밴드 갭과 60 meV의 높은 엑시톤 결합에너지를 가지고 있어, 단파장영역에서 고효율의 광전기기 및 레이저등에 응용될 수 있다.¹⁻¹⁵⁾ 그러나, 벌크재료의 UV 여기발광(UV stimulated emission) 및 레이저 특성은 저온에서 관찰되므로, 상온에서 UV 여기발광특성을 관찰하기 위해서는 크기효과(size effect)에 따른 양자구속효과(quantum confinement effect)를 가질 수 있는 1차원 나노구조가 요구된다.¹⁻¹⁵⁾ 그런데, 나노와이어의 광학특성은 나노와이어의 지름, 길이, 결합 구조 등 물리적, 화학적 특성에 따라 다르게 나타나므로 재현성있는 특성을 얻기 위해서는 나노와이어 성장방법에 대한 정

확한 제어가 필요하다.¹⁻¹³⁾ 특히, 나노와이어를 광전자소자들에 적용 하기 위해서는 대면적의 기판위에 ZnO 나노와이어를 특정방향으로 성장시키는 것이 필요하다.

현재 ZnO 나노와이어를 합성하는 대표적인 방법에는 크게 VLS (Vapor-Liquid-Solid) 방법과 CBD (Chemical-Bath-Deposition)가 있다.¹⁻¹³⁾ VLS 방법을 통한 제작공정은 ZnO 나노와이어의 배향성을 비교적 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있지만, 높은 진공조건, 높은 온도와 같은 성장조건이 필요하고, 대량생산의 어려움, 비싼 장비가격, 제작 시 많은 소요시간 등의 단점이 있다. 반면 CBD 방법을 통한 제작공정은 간단한 공정, 저온에서의 합성, 대면적화 등 여러 장점이 있어 많은 연구가 이루어지고 있다.⁵⁻¹³⁾ CBD 방법중에서 가장 대표적인 수열합성법은 ZnO 나노와이어를 비교적 낮은 온도와 상압에서 성장시킬 수 있어 많은 연구가 되었으나, 액상에서 나노와이어를 성장시키므로 특정 방향으로 배향하기 어려우며 또한 나노와이어의 성장 밀도 및 종횡비를 조절하기 어려

†Corresponding author

E-Mail : dyjeong@inha.ac.kr (D. -Y. Jeong)

shkim@keti.re.kr (S. -H. Kim)

운 것으로 알려져 있다.¹¹⁻¹³⁾

본 연구에서는 8 inch 크기의 대면적 수열합성장비를 이용하여 배향성이 우수한 ZnO 나노와이어를 성장하고 UV 여기발광특성을 평가하였다. 이때, 수열합성반응에서 비교적 쉽게 조절 할 수 있는 전구체의 농도, 성장온도를 반응변수로 이용하였으며, 반응변수에 따라 성장한 ZnO 나노와이어의 형상 및 결정구조는 SEM, XRD, TEM을 이용하여 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 ZnO seed layer 증착

수열합성반응에서 배향성이 우수한 ZnO 나노와이어를 성장시키기 위해서는 ZnO 나노와이어의 핵 생성이 중요하며, 본 연구에서는 주 성분이 ZnO 이면서 전기 전도도를 가지는 AZO (Al₂O₃ 2%, Zn 98%)를 40 nm 두께로 Corning glass (Eagle 2000) 기판 위에 sputtering하고 Seed 층으로 이용하였다. 이때, AZO seed층은 낮은 표면 에너지를 갖는 <001> 방향, 즉 c-축 방향으로 우선적으로 성장시켜 ZnO 나노와이어가 1차원 형태의 높은 배향성을 가질 수 있도록 하였다.

2.2 ZnO 전구체 제작

ZnO 나노와이어 성장을 위하여 Zinc nitrate Hexahydrate (ZN: Zn(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich, 98%) 와 Hexamethylenetetramine (HMTA: C₆H₁₂N₄, Aldrich, 98%)을 사용하였으며, ZnO 나노구조가 성장되는 화학적 반응식은 다음과 같다.⁶⁾

식(1)에서 HMTA를 탈이온수(DI-water)에 용해시키면 포름알데히드 (HCHO)와 암모니아(NH₃)가 되고, 암모니아(NH₃)는 다시 암모늄이온(NH₄⁺)과 수산화이온(OH⁻)으로 이온분해가 된다. 여기서 Zn는 탈이온수에 용해되어, Zn²⁺와 NO₃⁻으로 이온화 된다. 식(2)와 (3)에서 형성된 수산화이온(OH⁻)과 아연이온(Zn²⁺)이 일정농도 이상이 되면 수산화아연(Zn(OH)₂)이 된다. 여기서 다시 수열 (Hydrothermal)에 의한 열에너지를 받으면 ZnO가 형성되고, 형성된 ZnO는 온도, 시간, 순환속도에 따라 포화 (Saturation)되고, 핵 생성된 ZnO는 기판에 수직방향으로

Table 1. Growth conditions for ZnO nanowires by Hydrothermal method.

Growth condition				
Growth time	1 hour			
Growth temperature	60°C	70°C	80°C	*90°C
Concentration	Zinc Nitrate : HMTA = 1 : 2 (0.0075M/0.015M)			
	Zinc Nitrate : HMTA = 2 : 1 (0.015M/0.0075M)			
	Zinc Nitrate : HMTA = 1 : 1 (0.015M/0.015M)			
	Zinc Nitrate : HMTA = 2 : 1 (0.030M /0.015M)			
	Zinc Nitrate : HMTA = 1 : 2 (0.015M/0.030M)			
	Zinc Nitrate : HMTA = 1 : 1 (0.030M /0.030M)			
	*PEI 0.003M *Ammonium Chloride 0.09M *(fixed)			

나노와이어 형태로 성장한다. c-축 방향으로 더 높은 배향성을 갖도록 Capping Agent인 Polyethyleneimine (PEI, Aldrich, Average Mw ~800) 0.003 M을 첨가하였으며, ZnO 나노와이어 성장 시 배열이 잘 되도록 Ammonium Chloride (NH₄Cl, Aldrich) 0.09 M를 첨가하였다.^{15,16)}

2.3 ZnO 나노와이어 성장 및 분석

수열합성온도가 ZnO 나노와이어의 배향성에 미치는 영향을 분석하기 위해 전구체가 담긴 bath 온도를 60, 70, 80, 90°C에서 일정하게 유지하면서 1시간 동안 합성하였다. 이때 ZN 0.015 M와 HMTA 0.015 M 의 몰 농도를 1:1 비율로 하였고, PEI 0.003 M, Ammonium Chloride 0.09 M 첨가 하였다.

ZN와 HMTA 의 농도 변화가 ZnO 나노와이어 성장에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 ZN와 HMTA의 농도를 0.075 부터 0.30 M 까지 다양하게 변화시켰다. 이때, bath 온도는 90°C에서 일정하게 1시간 동안 유지하였다. 본 연구에서 실시한 실험조건을 Table 1에 정리하였다. 성장이 끝난 기판은 탈이온수를 이용하여 세척하였고, 질소가스를 이용하여 건조시켰다. ZnO 나노와이어의 형상, 종횡 비, 밀도는 주사전자현미경(FE-SEM/S-4300SE, Hitachi)을 이용하여 관찰하였으며, 성장된 ZnO의 결정성은 박막X선 회절 분석기(XRD, X'Pert MPD, Phillips)를 이용하여 분석하였다. 성장된 ZnO 나노와이어의 UV 여기발광특성은 PL mapper (RPM2000, ACCENT)를 이용하여 325 nm 파장에서 분석하였으며, ZnO 나노와이어의 결정성을 확인하기 위해 투과전자현미경(Analytic STEM/JEM-2100F, Cs corrector, JEOL/CEOS)으로 SAED 패턴을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 ZN 0.015 M와 HMTA 0.015 M의 농도에

Fig. 1. FE-SEM images of ZnO nanowire arrays grown for 1h at (a,e) 60, (b,f) 70, (c,g) 80 and (d,h) 90°C. Planar view (a-d) and cross - sectional view (e-h).

PEI0.003 M, Ammonium Chloride 0.09 M 첨가한 후 60, 70, 80, 90°C에서 1시간 동안 합성한 ZnO 나노와이어의 미세구조이다. 60°C의 성장온도에서는 ZnO가 나노와이어 형태로 성장하지 못하고 판상형태(plate like)로 성장 하였으며, 성장온도가 올라감에 따라 ZnO 나노와이어의 종횡비가 커지고 조밀해지는 것을 알 수 있다. 일반적으로 ZnO는 육각형 형태를 지니며, 에너지적으로 (10 $\bar{1}$ 0) 면이 가장 안전하며, 에너지적으로 불완전한 (0001) 면이 빠르게 성장하여 나노와이어를 형성한다.¹⁴⁾ 그런데, 60°C 인 경우 낮은 열에너지로 인해 Zn²⁺가 과포화가 되는 시점이 늦어져 판상형태를 이루게 된 것으로 판단된다. 그러나 70°C 이상의 온도에서는 높은 열에너지의 증가로 인해 Zn²⁺의 석출이 빠르게 일어나며, 이때 AZO seed layer의 <001> 방향인 nucleation site에서 계속 성장이 일어나 나노와이어가 성장하게 된다. Fig. 2에는 성장한 ZnO 나노와이어의 길이와 계산한 종횡비(aspect ratio)를 나타내었다. 70, 80, 90°C의 성장온도에서 나노와이어의 평균 길이는 0.41, 2.08, 1.97 μm 정도를 나타냈으며, 평균 지름은 대략 0.04, 0.10, 0.07 μm이다. ZnO

Fig. 2. Length and aspect ratio of ZnO nanowire grown at the different temperatures.

Fig. 3. XRD patterns of ZnO nanowire arrays grown on <001> oriented AZO seed layer.

나노와이어의 길이는 온도가 70에서 80°C로 증가할 때 가장 급격하게 증가하다가 90°C에서는 성장하지 않음을 알 수 있다. 그러나, 종횡비는 온도가 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 성장온도가 90°C에서는 ZnO의 나노와이어의 길이가 약 1.97 μm이며 종횡비가 28.1인 방향성이 우수한 ZnO 나노와이어 성장이 이루어 졌음을 알 수 있다.

Fig. 3은 ZN와 HMTA의 농도가 모두 0.015 M일 때 성장한 나노와이어의 XRD결과이다. (002)면이 매우 강한 강도를 나타내어 ZnO가 seed layer와 같은 <001> 방향으로 우선적으로 성장한 것을 알 수 있다. 또한, 성장한 ZnO 나노와이어의 (002)면이 34.38°에서 0.323의 반치폭(full width at half maximum) 값을 나타내어 성장한 ZnO의 결정성이 높은 것으로 판단되었다. 이러한 높은 결정성은 Fig. 4의 TEM 결과에서도 확인할 수 있

Fig. 4. TEM images of ZnO nanowire arrays. (a) One-dimensional structure and (b) Selected-area electron diffraction (SAED) pattern.

다. TEM image에서 ZnO는 매우 우수한 1차원 나노와이어로 성장한 것을 알 수 있으며, 성장이 끝난 상태에서 ZnO 나노와이어의 끝이 육방정계를 나타낸 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 4(b)의 SAED pattern을 통해 성장한 ZnO 나노와이어는 [100]면 결정방향으로 높은 결정성을 가짐을 확인 할 수 있었다.

Fig. 5에는 HMTA의 농도를 0.015 M로 고정한 상태에서 ZN의 농도를 0.0075, 0.015, 0.030 M로 증가시키면서 90°C 1시간 성장시킨 나노와이어의 미세구조를 나타내었다. ZN의 농도가 0.0075 M일 때는 ZnO가 나노와이어 형태로 성장하지 못하고 섬(island) 모양으로 성장한 것을 알 수 있다. 이것은 OH⁻에 비해 상대적으로 적은 Zn²⁺ 이온 양 때문에 과포화가 이루어지지 않는 것으로 판단된다. 그러나 ZN의 농도가 각각 0.015 M 이상일 때는 Zn²⁺의 양이 충분하여 과포화가 더욱 빨리 일어나며, 따라서 나노와이어 형태로 성장하게 된 것을 알 수 있다. 이때, ZN의 농도가 0.015에서 0.030 M로 증가함에 따라 ZnO 나노와이어의 지름과 길이가 모두 늘어난 것을 알 수 있다. 이것은 증가한 Zn²⁺ 이온을 석출시킬 수 있는 OH⁻양이 증가함에 따라 ZnO가 모든 방향으로 성장이 일어난 것으로 생각된다. Fig. 6은 ZN농

Fig. 5. FE-SEM images of ZnO nanowire arrays grown for 1h with 0.015M HMTA; (a,d) 0.0075, (b,e) 0.015 and (c,f) 0.030 M Zn(NO₃)₂ concentration and. Planar view (a-c) and cross-sectional view (d-f).

Fig. 6. FE-SEM images of ZnO nanowire arrays grown for 1h with 0.015 M Zn(NO₃)₂; (a,d) 0.0075, (b,e) 0.015, and (c,f) 0.030 M HMTA. Planar view (a-c) and cross-sectional view (d-f).

도를 0.015 M로 일정하게 유지하고 HMTA의 농도를 0.0075, 0.015, 0.030 M로 증가시키면서 성장한 ZnO 나노와이어의 미세구조이다. HMTA의 농도가 0.0075, 0.015,

Fig. 7. FE-SEM images of ZnO nanowire arrays grown for 1h with (a,c) 0.015 and (b,d) 0.030 M of both $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and HMTA concentration. Planar view (a-b) and cross-sectional view (c-d).

0.030 M에서 ZnO 나노와이어는 1.29, 1.97, 1.14 μm 평균 길이를 나타냈으며, 평균 지름은 대략 0.07, 0.07, 0.06 μm 으로 큰 차이가 없었다. 나노와이어의 길이와 지름으로부터 계산한 종횡비는 ZN과 HMTA의 농도가 모두 0.015 M 일 때 최대값을 나타낸다. HMTA의 농도가 0.0075 M에서는 Zn^{2+} 에 비해 상대적으로 OH^- 이온이 적기 때문에 과포화가 이루어지는 시간이 길어져 길이 방향으로 성장이 느린 것으로 판단된다. 반면, HMTA의 농도를 0.030 M로 증가시킬 경우, 과량의 HMTA가 pH의 버퍼(buffer) 역할을 하고 OH^- 방출 속도를 조절하는 것으로 판단된다.^{11,12)} Fig. 7에는 ZN과 HMTA의 농도비를 동일하게 유지하면서, 절대적인 농도를 0.015에서 0.030 M로 증가하면서 성장한 ZnO 나노와이어의 형상이다. 농도가 0.030 M로 증가함에 따라 특정 부분에서 판상형태의 ZnO가 성장하고 나노와이어의 균일한 성장을 방해한 것으로 나타났다. 이것은 높은 농도로 인해 ZnO가 매우 빠른 속도로 성장하고 안정한 형태의 판상이 되었으며, 일정 정도의 판상이 형성된 후, 즉 농도가 일정정도 감소함에 따라 나노와이어 형태로 성장한 것으로 판단된다. 이때 성장한 나노와이어의 길이는 약 627 nm로 0.015 M보다 3배 정도 줄어들었으며, 지름 또한 0.043 μm 으로 0.07 μm 에 비해 절반가량 줄어 든 것을 알 수 있다.

ZnO 나노와이어에서의 발광은 일반적으로 UV영역에서 자유엑시톤에 의한 발광과 산소결함에 의해 발생한 가시광선 영역의($\sim 500 \sim 600 \text{ nm}$) 발광이 알려져 있다.^{1,2)} UV영역에서의 발광은 ZnO의 밴드갭에 의한 것으로 모든 ZnO 나노와이어에서 관찰된다. 그러나 가시광선에서의 발광은 ZnO의 물리적인 형상과 산소 결함구조에 매우 민감한 것으로 알려져 있다.^{1,2)} Fig. 8은 ZN과 HMTA의 농도가 0.015, 0.015 M에서 성장한 ZnO 나노와이어의 UV

Fig. 8. Optical spectra of ZnO nanowire arrays grown on AZO seed layer.

여기 발광특성을 측정한 결과이다. UV영역인 376.2 nm와 가시광선 750 nm파장에서 두 개의 피크가 관찰되었으며, 산소결함에 의한 피크는 관찰되지 않았다. UV 영역인 376.2 nm에서 측정된 피크는 ZnO의 NBE (near-band-edge emission) 피크로 ZnO의 여기 재결합인 자유엑시톤 방출(free exciton emission)에서 기인하며, 750 nm 부근 영역에서 관찰된 피크는 376.2 nm에서 발생한 피크의 주파수의 2배(2nd harmonic)로 생각된다. 한편, 본 연구에서 성장시킨 ZnO 나노와이어는 매우 결정성이 우수하여 가시광선 영역($\sim 500 \sim 600 \text{ nm}$)의 발광이 관찰되지 않는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 수열합성법에서 성장온도와 반응물의 농도에 따른 ZnO 나노와이어의 구조 및 광학적 특성을 관찰하였다. 성장온도가 60°C일 때는 Plate 모양으로 나노와이어가 성장하지 못하였으나, 성장온도가 70°C부터 90°C까지는 나노와이어로 성장하였다. ZN과 HMTA의 몰농도가 변화함에 따라 다양한 모양 및 서로 다른 종횡비를 가지는 나노와이어가 성장하였다. ZN과 HMTA의 농도가 모두 0.015 M일 때, 나노와이어의 길이와 지름은 각각 1.97 μm 과 0.07 μm 로 종횡비가 28.1인 우선 배향된 나노와이어가 성장하였다. XRD, TEM결과로부터 성장된 나노와이어는 $\langle 001 \rangle$ 방향으로 우선 배향되었으며, 결정성이 우수한 것으로 나타났다. 성장한 ZnO 나노와이어는 결정성이 우수하여 산소결함에 의한 가시광선 영역에서 발광을 나타내지 않았으며, ZnO의 밴드갭에 의한 376.2 nm에서 뚜렷한 UV여기발광피크를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부주관의 국가플랫폼개발사업(10033 707) 지원으로 명지대학교, 전자부품연구원에서 공동 연구 하였습니다. 또한, 본 연구는 한국연구재단(과제번호: 2011-0010905)에 의해 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. Y. J. Xing, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, X. D. Zhang and J. H. Song, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1689 (2003).
2. D. M. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, B. K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Munoz-Sanjose, T. Frank and G. Pensl, *Appl. Phys. A*, **88**, 147 (2007).
3. M. Y. Cho, M. S. Kim, G. S. Kim, H. Y. Choi, S. M. Jeon, K. G. Yim, D. Y. Lee, J. S. Kim, J. S. Kim, J. I. Lee and J. Y. Leem, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**(5), 262 (2010) (in Korean).
4. J. Q. Hu and Y. Bando, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1401 (2003).
5. M. Mo, J. C. Yu, L. Zhang and S. K. A. Li, *Adv. Mater.*, **17**, 756 (2005).
6. K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway and P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2575 (2004).
7. J. Qiu, X. Li, F. Zhuge, X. Gan, X. Gao, W. He, S. J. Park, H. K. Kim and Y. H. Hwang, *Nanotechnology*, **21**, 195602 (2010).
8. K. M. McPeak, M. A. Becker, N. G. Britton, H. Majidi, B. A. Bunker and J. B. Baxter, *Chem. Mater.*, **22**, 6162 (2010).
9. H. Zhou, G. Fang, L. Yuan, C. Wang, X. Yang, H. Huang, C. Zhou and X. Zhao, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 013503 (2009).
10. P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He and H. J. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 323 (2002).
11. B. Liu and H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4430 (2003).
12. K. W. Chae, Q. Zhang, J. S. Kim, Y. H. Jeong and G. Cao, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **1**, 128 (2010).
13. J. Liang, J. Liu, Q. Xie, S. Bai, W. Yu and Y. Qian, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9463 (2005).
14. B. Meyer and D. Marx, *Phy. Rev. B Condens. Matter*, **67**, 035403 (2003).
15. Y. Zhou, W. Wu, G. Hu, H. Wu and S. Cui, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 2113 (2008).
16. Z. Wang, X. Qian, J. Yin and Z. Zhu, *Langmuir*, **20**, 3441 (2004).