

반도체 ZnO 나노물질의 선택적 합성 및 특성

강명일, 박광수, 이종수, 김상식
고려대학교 전기공학과

Selective synthesis of ZnO nanomaterials and their characteristic properties

Myungil Kang, Kwangsue Park, Jong-Soo Lee, and Sangsig Kim
Department of Electrical Engineering, Korea University

Abstract

Three different ZnO nanomaterials (nanobelts, nanorods, and nanowires) were synthesized at three different substrate temperatures from the thermal evaporation of ball-milled ZnO powders at 1380 °C. Transmission electron microscopy (TEM) revealed that the ZnO nanobelts are single crystalline with the growth direction perpendicular to the (010) lattice planes, and that the ZnO nanorods and nanowires are single crystalline with the growth directions perpendicular to the (001) and (110) lattice planes, respectively. In photoluminescence (PL), the peak energy of near band-edge (NBE) emission was determined for nanobelts, nanorods, and nanowires.

Key Words : ZnO, nanomaterial, ball-milling, (TEM), photoluminescence

1. 서 론

21세기에 들어서면서 반도체업계에는 높은 고집적도와 고속도를 요구하면서 세계 인류의 이목이 나노기술에 집중되었다. 1991년 나노튜브가 Iijima에 의해 처음으로 발견된 이후 1998년 Martel등에 의해 1.6nm직경의 단일벽과 다중벽 탄소나노튜브를 이용한 실험에서 나노튜브가 일종의 FET(Field Effect Transistor)에서의 채널처럼 동작하는 것이 보고 됨에 따라 나노물질에 관한 연구가 본격적으로 이루어졌다[1,2]. 이것은 작은 사이즈에 따라 발생하는 양자구속효과(quantum confinement effect)와 그에 의한 전자들의 에너지 준위가 존재할 수 있는 공간적 구속 때문이다. 1차원 구조를 갖는 나노물질은 이런 이유로 인하여 무한한 응용 가능성을 갖고 있다고 할 수 있다. 와이드 밴드 갭을 갖는 화합물 반도체는 나노 광 및 전자소자로써의 응용가능성이 높기 때문에 많은 연구가 진행되고 있고, GaN[3,4], MgO[5,6], InP[7], TiO₂[8], ZnO[9,10], B₄C[11], AlN[12] 같은 물질에 대한 연

구가 진행되고 있다.

ZnO는 와이드 밴드 갭 (실온 : 3.37eV), 직접천이형, 높은 바인딩 에너지(실온 : 60meV)를 갖는 화합물 반도체로써 낮은 전압을 요구하면서 단파장 영역인 녹색, 청색 및 UV의 발광 소자로써 응용되고 있고 또한, 투명한 UV 방지 필름과 화학 센서로써 사용되고 있다[13,14].

본 연구에서는 ZnO와 관련된 나노물질인 나노와이어, 나노벨트, 나노로드를 선택적으로 합성하고, 합성된 각각의 물질에 대해 성장 방향과 Photoluminescence(PL)을 통해 결정학적, 광학적 분석을 고찰하고자 한다.

2. 실험

ZnO 합성물질의 원료로 순도 99.995%, -200mesh 크기의 ZnO 분말(CERAC, Z-2015)을 불밀장치(SPEX 8000M mixer/mill)를 사용하여 ZnO분말과 스틸 볼을 무게 비로1:15 비율로 혼합하여 스틸 바이얼(SPEX 8001)에 넣고 20시간동안 기

계적 연마를 하였다.

기계적으로 연마한 ZnO분말을 알루미늄 튜브의 직경이 50mm, 길이가 540mm인 수평 전기로를 사용하여 열처리 하였다. 분말을 담은 알루미늄 보트를 전기로 중앙에 위치시켰다. 5×5mm의 크기로 자른 실리콘 웨이퍼를 알루미늄 플레이트에 얹고, 가스 배기구 쪽에 놓았다. 1380℃에서 3시간동안 열처리 하였고, 캐리어 가스로 고순도의 Ar가스를 열처리 과정 중 유량 500sccm으로 알루미늄 튜브 내에 주입하였다. 또한 알루미늄 튜브 내에 진공도를 0.5atm으로 일정하게 유지했다. 실리콘 웨이퍼는 산화막(SiO₂)이 1.2um 두께로 습식산화(Wet Oxidation)시킨 것을 사용하였다.

열처리 결과 후 얻어진 나노물질을 scanning electron microscope (HITACHI, S-4700), transmission electron microscope(JEOL, JEM 300F)을 이용하여 결정구조를 분석하고, 325nm의 파장을 갖는 He-Cd laser를 사용하여 photoluminescence(SPEX 1000M) 통해 광학적 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

기계적 연마를 통해 얻은 ZnO 분말을 3시간 동안 열처리한 후 얻어진 실리콘 웨이퍼위의 물질은 그림 1.에서 보여 지는 SEM 사진과 같이 각각의 영역 A, B, C에서 서로 다른 모양을 갖는 나노물질로 합성된 것을 알 수 있었다.

그림 1(a)에서는 흰색을 띠는 micro chips(막대모양)를, 그림 1(b)에서는 그림 1(a)에서 합성된 micro chips와 색이 같은 나노벨트, 나노로드를, 그림 1(c)에서는 밝은 회색의 나노와이어를 얻을 수 있었다. 영역A에서 얻는 micro chips는 두께와 길이가 수백 나노에서 수백 마이크로 나노물질이라 하기에는 사이즈가 큰 물질이 합성되었다. 하지만 영역 B에서 합성된 나노벨트, 나노로드의 두께는 70~300nm를 갖고 있었고, 영역 C에서 합성된 나노와이어는 15~40nm의 두께를 갖고으며, 10~70um의 길이를 갖고 있었다.

또한 같은 영역 B에서 합성된 나노벨트와 나노로드의 단면의 모양은 각각 직사각형과 육각형이었지만, 나노와이어의 경우는 원형의 단면을 갖고 있었다.

그림2는 합성한 ZnO 나노물질((a) 나노벨트, (b) 나노로드, (c)나노와이어)에 대한 TEM 사진들이다. 각각의 그림에서 보여지는 바와 같이 모든 나노물질들은 직선형태를 갖고 있었으며, 전자회절 패턴에서 나타나듯이 나노벨트는 [010](그림2(a)), 나노로드는 [001](그림 2(b)), 나노와이어는 [110](그림 2(c))이 각각의 성장 방향이었다. 또한 각각의 나노물질은 ZnO 결정 이외의 다른 회절점이 나타나지 않는 것으로 보아 합성된 ZnO 나노물질들은 단결정임을 확인할 수 있었다.

상온(300K)에서 측정된 나노물질들의 PL 스펙트럼(그림 3(a))에서 보는 바와 같이 ZnO 벌크에서 나오는 NBE(near band-edge)발광피크는 376.7nm (3.292eV) 인데 반해 나노벨트와 나노로드에서 나오는 NBE 발광피크는 385.3nm (3.217eV)에서 발광피크가 나타났고, 나노와이어는 381.3nm (3.251eV)에서 NBE 발광피크가 나타났다.

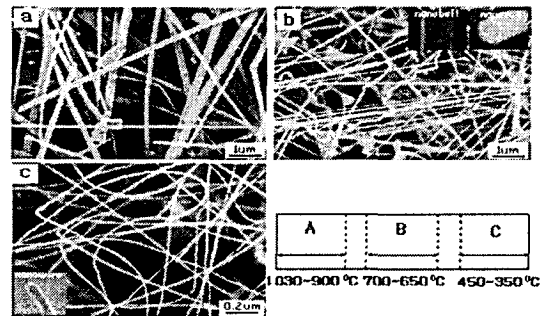


그림 1. (a)영역 A(1030℃~900℃), (b)영역 B(700℃~650℃), (c)영역 C(450℃~350℃)에서 합성된 ZnO 나노물질의 SEM 사진 (삽입도-(b) 나노벨트, 나노로드 단면사진, (c) 나노와이어 단면사진)

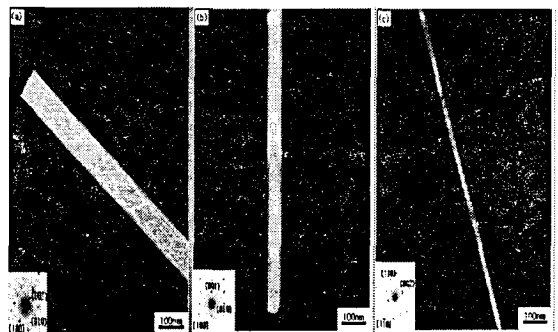


그림 2. ZnO 나노벨트(a), 나노로드(b), 나노와이어(c)의 TEM 사진

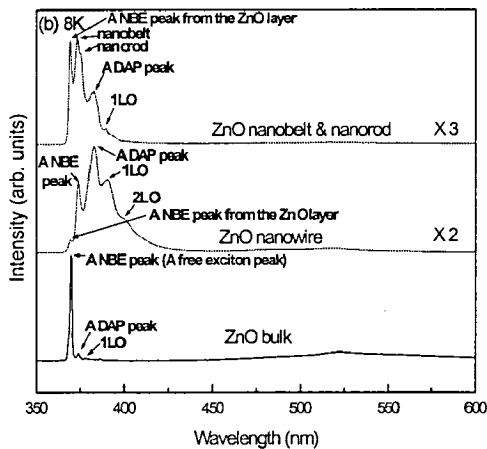
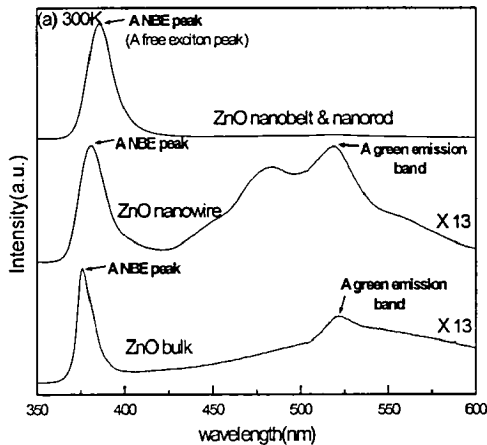


그림 3. ZnO 나노물질의 PL 스펙트럼((a)300 K, (b) 8 K)

이러한 NBE 발광피크는 free excitons의 재결합에 의한 것이다. 그리고 ZnO 벌크의 NBE 발광피크보다 나노벨트와 나노로드의 NBE 발광피크가 74meV 더 낮은 에너지 쪽으로 이동하였고, 나노와이어의 NBE 발광피크는 ZnO 벌크보다 40meV 더 낮은 에너지 쪽으로 이동한 것을 알 수 있었다. 또한 녹색발광(1.9eV~2.9eV)은 나노벨트와 나노로드보다는 나노와이어에서 나오는 발광 크기가 더 크다는 것도 확인하였다. 이것은 ZnO 격자내에 존재

하는 산소 원자의 결핍 때문이며, 이 결함으로부터 생성된 이온화된 전자와 포톤(photon)에 의해 생성된 홀(hole)과의 재결합에 의한 것이다[15].

저온(8K) PL 스펙트럼(그림 3(b))에서는 ZnO 벌크, 나노벨트와 나노로드, 나노와이어의 NBE 발광피크가 모두 동일한 373nm (3.324eV)로 나타났다. 이 글에서는 자세히 언급하지는 않았지만, 이것은 합성과정 중 모든 나노물질이 생성되기 전에 실리컨 웨이퍼위에는 ZnO 다결정 물질이 생성된 이후 나노물질이 생성되기 때문이다. 다시 말하자면 저온 측정시 나온 모든 NBE 발광피크는 ZnO 다결정에서 나온 피크이다.

4. 결론

기계적 연마를 통한 ZnO 분말을 1380°C에서 3시간동안 열처리하여 온도의 구배에 따른 서로 다른 영역에서 ZnO 나노벨트, 나노로드, 나노와이어를 함께 얻을 수 있었다.

나노물질 각각의 결정구조를 살펴보면 나노벨트는 [010]의 성장방향을 갖고 있으며, 두께는 70~300nm이었다. 나노로드의 성장방향은 [001]이고, 두께가 나노벨트와 비슷하였다. 나노와이어는 [110]의 성장방향을 갖고, 15~40nm의 두께를 갖고 있으며, 10~70um의 길이를 갖고 있었다.

PL을 통한 광학적 분석으로 나노물질들은 ZnO 벌크와 다른 물리적 특성을 갖고 있으며 특히, 나노와이어는 ZnO 벌크, 나노벨트와 나노로드에 비해 상온에서 강한 녹색발광을 하였다. 이것의 원인은 격자 내에 존재하는 산소 원자의 결핍에 의한 것임을 고찰하였다.

참고 문헌

- [1]. S. H. Jeong, G.E. Jang, and H. J. Ryu, "Growth of carbon nanotubes depending on etching condition of Ni-catalytic layer", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 14, NO. 9, pp.751, 2001
- [2]. R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T.Hertel, and Ph. Avouris, "Single-and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors", Applie Physics Letters, Vol. 73, pp. 2447-2449, 1998

- [3] W. Han, S. Fan, Q. Li, Y. Hu, "Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction", *Science*, Vol. 277, pp. 1287-1289, 1997.
- [4] J. Y. Li, X. L. Chen, Z. Y. Qiao, Y. G. Cao, Y. C. Lan, "Formation of GaN nanorods by a sublimation method", *J. Cryst. Growth*, Vol. 213, pp. 408-410, 2000.
- [5] P. Yang, C. M. Lieber, "Nanostructured high-temperature superconductors: Creation of strong-pinning columnar defects in nanorod/ superconductor composites", *J. Mater. Res.*, Vol. 12, No. 11, pp. 2981-2996, 1997.
- [6] Jun Zhang, Lide Zhang, "Intensive green light emission from MgO nanobelts", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 363, pp. 293-297, 2002
- [7] Xiangfeng Duan, Yu Huang, Yi Cui, Jianfang Wang and Charles M. Lieber, "Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscales electronic and optoelectronic devices", *Nature*, Vol. 409, pp. 66-69, 2001
- [8] Z. R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, "Ultra-long single crystalline nanoribbons of tin oxide", *Solid State Commun.*, Vol. 118, pp. 351-354, 2001.
- [9] Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, "Nanobelts of semiconducting oxides", *Science*, Vol. 291, pp. 1947-1949, 2001.
- [10] Jun Zhang, Wenying Yu, Lide Zhang, "Fabrication of semiconducting ZnO nanobelts using a halide source and their photoluminescence properties", *Phys. Lett. A.*, Vol.299, pp.276-281, 2002
- [11] Renzhi Ma, Yoshio Bando, "High purity single crystalline boron carbide nanowires", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 364, pp. 314-317, 2002
- [12] Hongtao Cong, Hongbo Ma, Xiangcheng Sun, "Synthesis of aluminum nitride nanowires", *Phys. B.*, Vol.323 pp.354-356, 2002
- [13] R. F. Service, "Will UV Lasers Beat the Blues?", *Science*, Vol. 276, pp. 895, 1997.
- [14] J. Y. Li, X. L. Chen, H.Li, M.He, Z. Y. Qiao, "Fabrication of zinc oxide nanorods", *Journal of Crystal Growth*, Vol.233, pp. 5-7, 2001
- [15] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders", *J. Appl. Phys.* Vol. 79, No. 10, pp. 7983-7990, 1996.