

온도와 산소함량에 따른 ZnO nano structure의 합성 및 PL 특성조사

박노국, 한기보, 이종대, 류시옥, 이태진*, 장원철¹
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정 연구실, ¹풍남반도체
 (tjlee@yu.ac.kr*)

A synthesis and photoluminescence properties of ZnO nano structures on the evaporation temperature and the oxygen content in carrier gas

No-Kuk Park, Gi Bo Han, Jong Dae Lee, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*, Won Chul Chang¹
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
 Yeungnam University, ¹Pung Nam Semicon Tech. Co.
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

ZnO는 넓은 bandgap(3.37 eV)과 실온에서 60 meV의 높은 exciton binding energy를 가지는 아주 중요한 반도체 재료로 잘 알려져 있다[1]. 이러한 ZnO의 반도체적 성질을 이용하기 위하여 촉매, 전자, 광전자 그리고 광화학과 같은 여러 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다[2, 3]. 예를 들면, 가스센스재료, 솔라 셀 재료, 디스플레이, photocell 내부의 전극 그리고 자외선 방출 다이오드 등으로 활용이 가능하다[4-9]. ZnO는 나노구조의 형태에 따라 다양한 물리화학적 특성을 나타내기 때문에 다양한 합성방법이 연구되고 있으며, 합성된 ZnO의 모양에 따른 물리화학적 특성들이 조사되고 있다. ZnO nano wire는 blue-ultraviolet(UV) laser 영역의 발광특성을 가지는데, 고온에서 vapor-phase growth방법에 의해서 합성된다. Vapor-phase growth방법에는 thermal evaporation, chemical vapor deposition 그리고 metal organic chemical vapor deposition 등이 있으며, 대부분 1000°C내외의 온도로 유지되는 반응기에서 합성하는 방법이다. 이와 같은 방법으로 합성되는 ZnO 나노구조의 모양은 nanowire, nanobelt 그리고 nanorod 등과 같은 다양한 모양이 있다. 이들 모양은 원료물질의 종류, 온도, 압력, 운반기체, substrate 그리고 합성시간에 의해서 결정될 수 있다 [10, 11].

본 연구에서는 thermal evaporation 방법으로 ZnO 나노구조를 합성하고자 하였으며, carrier gas에 함유된 미량산소의 함량과 온도를 조절하여 얻어진 ZnO nano structure의 모양을 관찰하고, 이들의 발광특성(PL)을 조사하고자 하였다. 지금까지 연구된 ZnO 나노와이어 합성에서 산소의 공급원은 운반기체로 사용된 Ar에 함유된 미량의 산소이거나 수증기를 함유시켜 산소를 공급하였으나, 본 연구에서는 질소로 희석한 공기를 직접 공급하였으며 미량산소농도를 조절하였다.

실험방법

ZnO 나노구조를 합성하기 위한 원료로는 80-100 mesh정도의 금속 아연(Aldrich)이 사용되었다. Thermal evaporation장치는 horizontal tube furnace에 석영재질의 1 inch 관형반응기를 설치하고 반응기의 중앙부분에 금속 아연을 담은 알루미늄 보트를 놓았다. 반응기 입구에서는 MFC(mass flow controller)를 설치하여 질소와 희석된 공기의 유량을 조절하여 운반기체의 산소함량이 0 - 5 vol%되도록 유지하였으며, 이 때 전체유량은 200 mL/min 정도였다. Evaporation 온도는 700, 800, 900 그리고 1000°C에서 각각 0.5 - 2.0 h동안 유지

시켰다.

합성된 ZnO 나노구조의 모양은 SEM(scanning electron microscope)으로 관찰하고 결정구조는 XRD로 분석되었다. 또한 PL(photoluminescence)분석으로 ZnO 나노구조의 발광특성이 조사되었다.

결과 및 고찰

[산소농도의 영향]

운반기체에 함유된 산소의 농도변화에 따른 합성된 ZnO의 모양을 Fig. 1에 나타내었다. 산소가 함유되지 않은 경우에는 Fig. 1(a)에 나타낸 것과 같이 구형의 금속아연이 제조되었으며, 산소농도를 1.6 - 2.0 vol%정도일 때 ZnO 나노구조가 합성되는 것으로 나타났다. 산소농도가 2.5 vol%이상에서는 나노구조로 생성되지 않았는데, 금속 아연의 원래 모양을 유지한 상태로 산화되어 ZnO로 전환된 것으로 나타났으며 금속 아연의 evaporation이 거의 일어나지 않았다. ZnO 나노구조는 VS(vapor-solid) growth mechanism에 의해서 합성되는데, 운반기체속의 산소함량이 아주 중요한 조건임이 확인되었다.

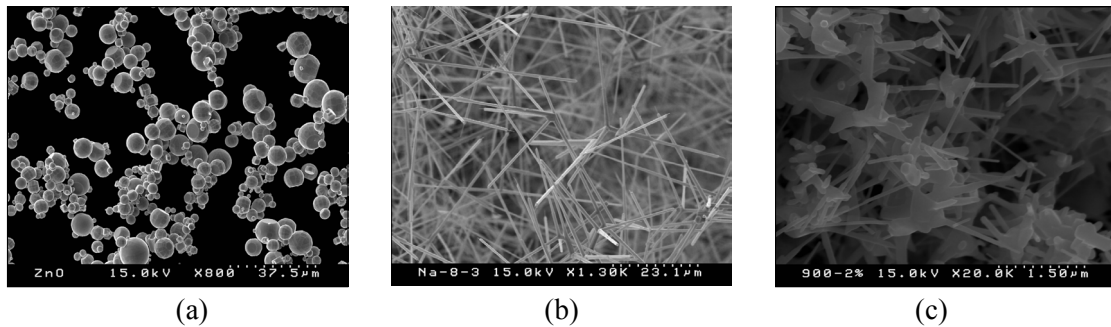


Fig. 1. SEM images of synthesized various ZnO with changed oxygen content at 900°C (a) non-oxygen content, (b) 1.6 vol%, (c) 2 vol%.

[온도의 영향]

산소농도를 1.6 vol%로 고정하고 합성온도를 조절하면서 ZnO 나노구조의 모양을 관찰하였으며, 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 합성온도에 따라 제조된 ZnO의 모양은 700°C에서 nano rod, 800°C에서 nano wire, 900°C이상에서 needle 모양이었다. 이 실험결과로부터 합성온도에 따라서 다른 모양의 나노구조의 ZnO가 제조됨을 확인할 수 있었다.

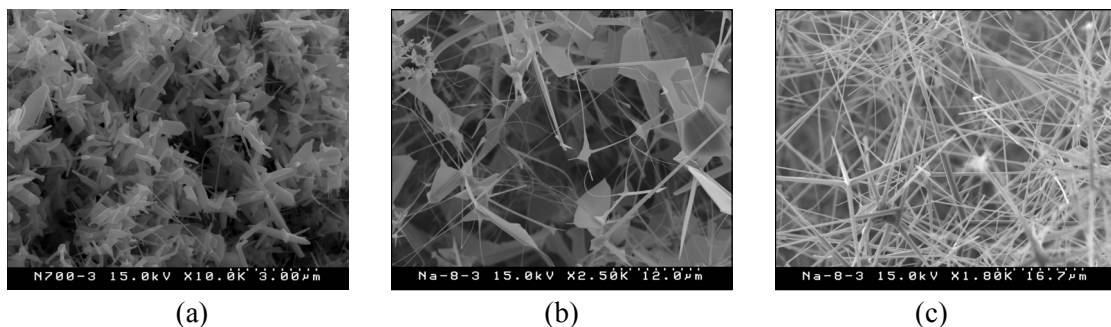


Fig. 2. SEM images of formulated ZnO nano wire with O₂ content of 1.6 vol% at various temperatures; (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C.

[XRD 분석]

ZnO 나노구조를 합성하기 위하여 온도와 운반기체의 산소함량을 변화시켰는데, 합성된 나노구조의 결정구조는 XRD로 분석되었다. Fig. 3은 합성온도를 달리하여 얻어진 ZnO 나노구조의 XRD pattern이다. 온도와 관계없이 모든 시료에서 2-theta 각(hkl 결정면)이 31.7(1 0 0), 34.4(0 0 2), 36.2(1 0 1)에서 ZnO의 XRD 특성피크가 확인되었다. 한편 온도가 증가할수록 XRD peak intensity는 감소하는 경향으로 나타났으며 700°C에서 합성된 시료와 800°C이상에서 합성된 시료의 peak intensity ratio가 다른 것으로 나타났다. 700°C에서 합성한 ZnO의 XRD peak intensity ration는 31.7(80), 34.4(26), 36.2(100)이었으며, 800°C에서 합성된 ZnO는 31.7(62), 34.4(39), 36.2(100)이었다. XRD peak의 intensity ratio가 온도 증가에 따라 2 theta의 31.7(1 0 0)은 감소되었으며 34.4(0 0 2)는 증가되었다. 즉 ZnO 나노구조의 모양이 rod에서 wire로 바뀌게 되면 ZnO 결정의 (1 0 0)plane의 길이가 짧아지고 (0 0 2)plane의 길이가 길어지는 것으로 추정된다. Yuan 등[12]이 제시한 ZnO nanowire의 XRD peak pattern에서도 (1 0 0)plane의 intensity가 (0 0 2)plane의 intensity보다 낮은 것으로 보고한 바 있다. 또한 nanowire의 모양이 분명할수록 전체적인 XRD peak intensity는 감소하는 경향을 나타내었다.

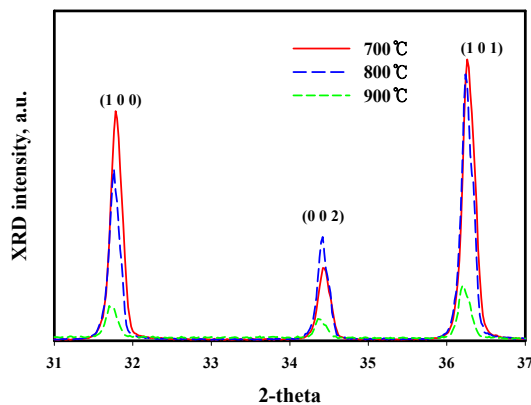


Fig. 3. XRD pattern of ZnO nano structures synthesized at various temperatures.

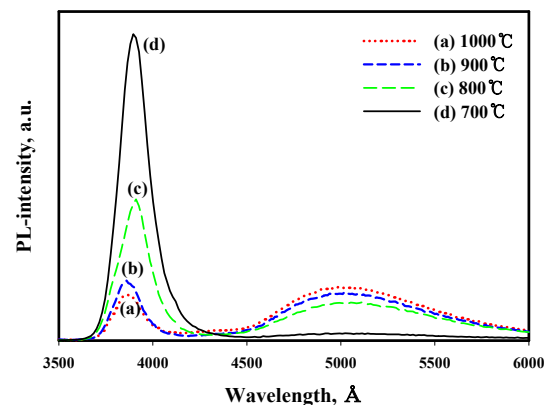


Fig. 4. Photoluminescence of ZnO nano wire synthesized with oxygen content of 1.6 vol% at various temperatures.

[PL 분석]

ZnO 나노구조를 합성하기 위하여 합성온도와 운반기체의 산소함량을 변화시켜 제조한 시료들의 PL특성이 조사되었다. Fig. 4는 산소함량을 1.6 vol%로 하여 합성온도를 700 - 1000°C로 변화시켜 합성한 ZnO 나노구조의 PL 분석결과이다. ZnO의 대표적인 PL은 3800 Å(blue ultraviolet)과 5100 Å(green visible)영역에서 나타난다. 700°C에서 합성한 시료는 3800 Å의 blue ultraviolet 영역에서 강한 빛이 방출되었으며 5100 Å의 visible 영역에서는 아주 약한 빛이 방출되었다. 800°C이상에서 합성된 시료들은 blue ultraviolet 영역의 빛은 약해지고 visible 영역은 빛이 강해지는 경향을 보였으며, visible 영역의 빛은 아주 넓은 영역에서 발생하여 낮은 파장 선택성을 나타내었다. 이러한 결과는 온도가 증가될수록 ZnO nano wire가 잘 만들어진 결과라 할 수 있는데, Wang 등[13]의 연구결과에서도 nanowire의 경우 blue ultraviolet영역이 약해지고 green visible 영역의 빛이 강해지며, nano

rod의 경우 반대의 경향이 있는 것으로 보고한 바 있다.

결론

본 연구에서는 thermal evaporation method에 의해서 금속 아연으로부터 나노구조의 ZnO를 합성하였으며, 특별히 운반기체속의 미량산소함량과 합성온도를 조절하여 나노구조의 모양을 조절하려고 하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 운반기체 속의 미량산소의 함량을 조절하면 다른 모양을 갖는 ZnO 나노구조를 합성할 수 있다.
- 적당한 산소함량에서 합성온도가 높을수록 wire 모양의 나노구조가 생성되며, 온도가 낮을수록 rod 모양의 ZnO 나노구조를 합성할 수 있다.
- ZnO 나노구조의 모양에 따라 PL 특성이 달라지는데, ZnO nanowire는 넓은 파장영역의 green visible light를 방출하는 특성을 가지며, ZnO nanorod는 blue ultraviolet light를 방출하는 특성을 가진다.

감사

본 연구는 과학기술부 및 한국과학기술기획평가원에서 지원하는 국가지정연구실사업비로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Hoelscher, R. E. Sherriff, M. T. Harris and M. J. Callahan, *J. Appl. Phys.*, **88**, 2152(2000).
- [2] C. R. Lee, H. W. Lee, J. S. Song, W. W. Kim and S. Park, *J. Mater. Synth. Process*, **9**, 281(2001).
- [3] Y. F. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraka, Z. Zhu and T. Yao, *J. Appl. Phys.*, **84**, 3912(1998).
- [4] T. Seiyama and A. Kato, *Anal. Chem.*, **34**, 1502(1962).
- [5] L. F. Dong, Z. L. Cui and Z. K. Zhang, *Nanostruct. Mater.* **8**, 815(1997).
- [6] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara and H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **64**, 115(2000).
- [7] D. S. Ginley and C. Bright, *Mater. Res. Bull.*, **25**, 15(2000).
- [8] K. Keis, L. Vayssieres, S. E. Lindquist and A. Hagfeldt, *Nanostruct. Mater.*, **12**, 487(1999).
- [9] R. F. Service, *Science*, **276**, 896(1997).
- [10] N. Audebrand, J. P. Auffredic and D. Louer, *Chem. Mater.* **10**, 2450(1998).
- [11] P. D. Cozzoli, M. L. Curri, A. Agostiano, G. Leo and M. Lomascolo, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4756(2003).
- [12] H. J. Yuan, S. S. Xie, D. F. Liu, X. Q. Yan, Z. P. Zhou, L. J. Ci, J. X. Wang, Y. Gao, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou and G. Wang, *Chemical Physics Letters*, **371**, 337(2003).
- [13] B. D. Yao, Y. F. Chan and N. Wang, *Applied Physics letters*, **81**(4), 757(2002).