

Synthesis and characterization of SnO₂ nanowires on Si substrates in a thermal chemical vapor deposition process

Deuk-Hee Lee, Hyun-Kyu Park, Sam-Dong Lee, Soon-Wook Jeong and Sang-Woo Kim[†]

School of Advanced Materials and System Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received March 23, 2007)

(Accepted April 5, 2007)

Abstract Single-crystalline SnO₂ nanowires were successfully grown on Si(001) substrates via vapor-liquid-solid mechanism in a thermal chemical vapor deposition. Large quantity of SnO₂ nanowires were synthesized at temperature ranges of 950~1000°C in Ar atmosphere. It was found that the grown SnO₂ nanowires are of a tetragonal rutile structure and single crystalline by diffraction and transmission electron microscopy measurements. Broad emission located at about 600 nm from the grown nanowires was clearly observed in room temperature photoluminescence measurements, indicating that the emission band originated from defect level transition into SnO₂ nanowires.

Key words SnO₂, Nanowire, CVD, VLS, Catalyst, Single crystalline, Tetragonal structure, Photoluminescence, Free exciton, Defect level, Sensors

열화학기상증착법을 이용한 Si 기판 위의 SnO₂ 나노와이어 제작 및 물성평가

이득희, 박현규, 이삼동, 정순욱, 김상우^{*}

금오공과대학교 신소재시스템공학부, 구미, 730-701

(2007년 3월 23일 접수)

(2007년 4월 5일 심사완료)

요약 Vapor liquid solid 기구에 의한 열화학기상증착법을 이용하여 Si (001) 기판 위에 SnO₂ 나노와이어를 성장시켰다. Au 박막 (3 nm)을 성장을 위한 촉매로 사용하여 Si(001) 기판 위에 순수 SnO powder (purity, 99.9%)를 반응 원료로 대기압 하 950~1000°C 온도 범위, 750~800 sccm 아르곤 분위기에서 SnO₂ 나노와이어를 성장시켰다. X-ray diffraction 분석을 통해 성장한 SnO₂ 나노와이어가 tetragonal rutile 구조임을 확인하였고, transmission electron microscopy 분석을 통해 단일 나노와이어의 결정 특성을 분석하였다. 또한, 상온 photoluminescence 분석을 통해 나노와이어 샘플로부터 600 nm 부근에서 나타나는 defect level 천이에 의한 넓은 emission band를 확인함으로써 성장한 나노와이어가 SnO₂임을 확인하였다.

1. 서론

최근 들어 일차원 나노구조체(나노와이어, 나노벨트, 나노튜브, 나노로드, 나노팁 등)가 그 독특한 물리적 성질에 기초한 전자 및 광학 나노소재의 다양한 응용성으로 인해 많은 각광을 받고 있다. 이에 일차원 나노구조체에 대한 합성 및 물성 평가, 응용 소자화에 대한 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있다. SnO₂, GaN, ZnO 및 CdTe와 같은 반도체 재료의 일차원 나노구조체의 경우 저차원 양자구조효과에 의한 뛰어난 전기적 및 광학적 특성으로 인해 발광 소자, 태양 전지, 압전 소자

및 화학 센서 소재로의 응용성이 높아 상당한 이목이 집중되고 있으며 그에 따른 여러 연구 결과물들이 도출되고 있는 상황이다[1-4]. 특히 나노와이어는 size effect에 의한 뛰어난 물성과 용이한 합성법으로 인하여 다양한 일차원 나노구조체 중에서도 가장 많은 관심과 주목을 받고 있다. SnO₂는 상온에서 3.6 eV 밴드갭을 가지는 n-type 특성의 반도체 물질로서 가스 센서, 태양 전지 및 넓은 밴드갭에 의한 투명 전극에 응용되고 있다[5-7]. SnO₂ 나노와이어는 다양한 방법으로 합성되고 있는데, chemical vapor deposition(CVD), metal organic chemical vapor deposition, thermal oxidation, 그리고 solution method와 같은 합성법이 있다[8-12].

본 연구에서는 vapor-liquid-solid(VLS)법을 이용하여 p-type Si(001) 기판 위에 증착된 Au 박막(3 nm) 촉매를 사용하여 SnO₂ 나노와이어를 성장시켰다. 촉매로 사용

[†]Corresponding author

Tel: +82-54-478-7745

Fax: +82-54-478-7769

E-mail: kimsww@kumoh.ac.kr

된 Au 박막이 열에너지에 의해 island가 형성되어 핵 생성 자리를 제공하고, Sn vapor와 alloying 된 다음 과포화 과정을 거쳐 Sn이 석출된 이후 계속적인 Sn와 O vapor의 공급에 의해 SnO₂ 나노와이어 형태의 solid상으로 성장하게 된다. 성장된 SnO₂ 나노와이어의 물성 평가를 위해 field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) 분석을 통해 나노와이어의 morphology와 shape 관찰을 하였으며, 결정 구조 분석을 위해 X-ray diffraction(XRD)와 transmission electron microscopy (TEM) 분석을 하였다. 또한 광 물성의 측정을 위하여 photoluminescence(PL) 분석을 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 acetone, methanol 용액을 이용한 cleaning 공정을 거친 p-type Si(001) wafer를 기판으로 사용하였으며 촉매로 사용된 Au는 3 nm의 두께로 thermal evaporator를 사용하여 증착하였다. 나노와이어의 성장은 수평 튜브로에서 이루어졌으며 성장에 이용된 튜브는 알루미늄 튜브가 사용되었다. Heating zone 중앙에 기판과 순수 SnO 파우더(purity, 99.9%)를 담은 알루미늄 보트를 위치시켰으며 기판은 알루미늄 보트 내 파우더 아래 쪽으로 3 cm 부근에 놓은 후 실험을 진행하였다. 대기압 하에서 SnO 파우더의 기상화 및 촉매로 사용된 Au의 liquid상 형성을 위해 950~1000°C 온도에서 60~90분 유지하여 나노와이어의 성장을 유도하였으며 기상화된 반응 원료의 운반과 분위기 형성을 위해 순수 Ar 가스 750~800 sccm을 튜브 내로 주입하였다. 성장을 위한 유지 시간이 지난 후 냉각은 로냉으로 행해졌으며 Ar 가스의 주입은 300°C를 기점으로 shut on/off 하였다. 성장한 나노와이어의 morphology 분석 결과, 성장 온도 950°C Ar 유량 800 sccm 성장 시간 90분의 성장 조건에서 가장 균일하고 높은 밀도를 가진 SnO₂ 나노와이어가 성장하였음을 확인할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Si(001) 기판 위에 균일한 morphology를 가지며 높은 밀도로 성장된 SnO₂ 나노와이어의 FE-SEM 이미지이다. Fig. 1(a) 및 (b)는 950°C에서 90분 동안 성장한 나노와이어의 FE-SEM 이미지들로 random하게 성장된 SnO₂ 나노와이어의 길이는 약 10 μm이고 직경은 40~120 nm임을 확인할 수 있었다. Fig. 1의 이미지를 자세히 살펴보면 높은 밀도로 성장된 나노와이어 사이에 밀도는 낮지만 SnO₂ 나노벨트 구조도 함께 성장하였음

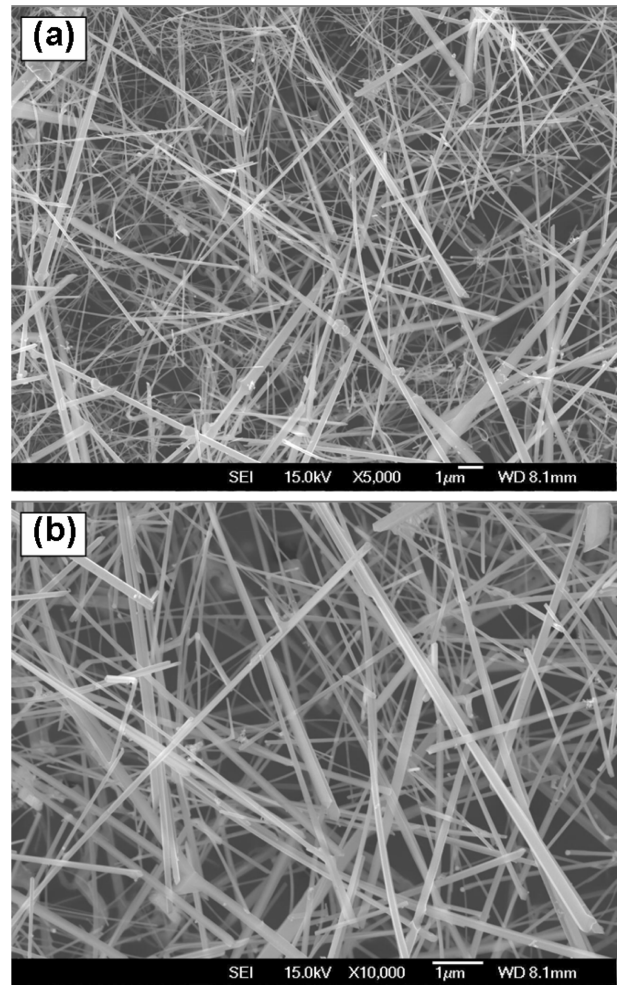


Fig. 1. FE-SEM images of SnO₂ nanowires grown at 950°C.

을 확인할 수 있다. Fig. 1(b)에서 성장된 일부 나노와이어의 팁 부근을 보면 Au 촉매가 없이 성장한 나노와이어를 확인할 수 있는데, 이는 Au 촉매에 의한 성장이 아닌 Sn의 자기촉매작용을 통한 VLS법을 통해 성장한 것으로 보인다. 이를 통해 본 연구에서 제작된 SnO₂ 나노와이어의 경우 Au 촉매작용 및 Sn에 의한 자기촉매작용이 복합적으로 작용하여 나노와이어의 성장을 구현하였음을 알 수 있다.

Fig. 2는 Fig. 1에서 제시한 SnO₂ 나노와이어의 XRD 패턴을 나타내고 있다. XRD 패턴은 강도가 가장 강한 피크인 2θ 값이 69.13° Si(001) 기판 peak를 기준으로 보정되었다. 보정된 2θ값을 Joint Committee on Powder Diffraction Standards 41-1445카드를 인용하여 peak 위치와 상대적 강도를 분석한 결과 성장된 SnO₂ 나노와이어는 격자 상수 a = 0.4738 nm, c = 0.3188 nm인 tetragonal rutile 결정 구조를 가짐을 알 수 있었다. 또한, 여러 논문에서 보고된 바 있는 SnO₂ 나노와이어의 성장 시 불안정한 중간상으로 고착되어 형성될 수 있는 다른 결정 구조를 가지는 Sn_xO_{1-x}계의 peak들이 관

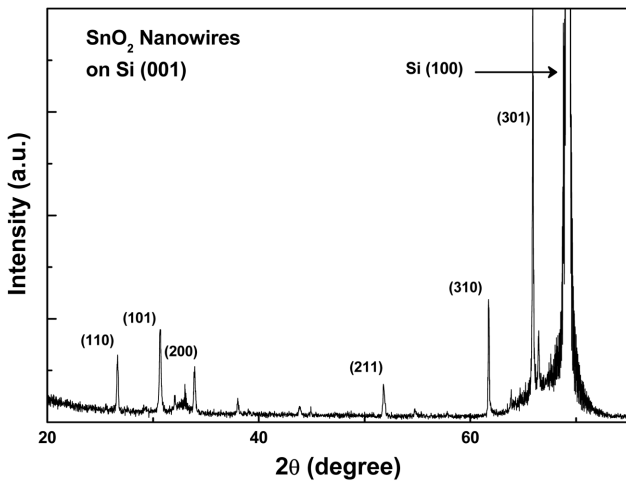


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of as-prepared SnO₂ nanowires on Si(001).

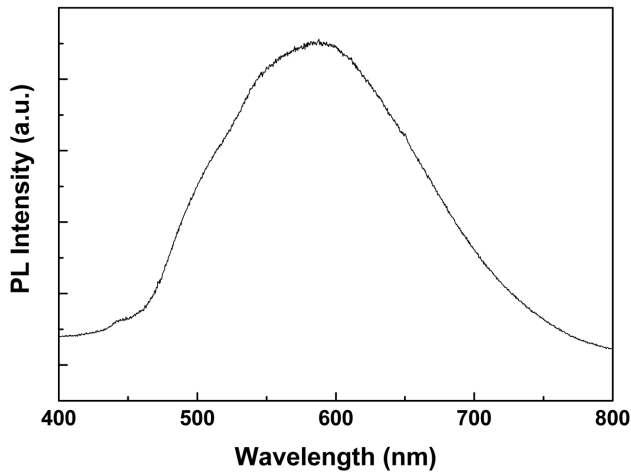


Fig. 3. Room-temperature PL spectrum of SnO₂ nanowires.

찰되지 않았는데 이 또한 제작된 SnO₂ 나노와이어가 순수한 tetragonal rutile 결정 구조를 가지고 있음을 의미한다.

Fig. 3은 상온 PL 측정을 통해 성장된 SnO₂ 나노와이어의 발광 특성을 보여주고 있다. SnO₂는 360 nm 영역에서 free exciton 방출을 하며 Sn 공공과 산소 공공 사이의 상호작용은 밴드갭 내에 매우 많은 수의 defect level을 형성하며, 이 defect level 천이에 의해 600 nm 영역에서 강한 PL 발광을 보이는 물질이다[13]. Fig. 3를 보면 600 nm 영역에서 가장 강한 PL 강도를 가진 넓은 defect level 방출 특성을 명확히 관찰할 수 있다. 이는 성장된 나노와이어가 SnO₂의 전형적인 광 특성을 나타내는 것으로서 제작된 샘플이 SnO₂임을 재차 확인할 수 있었다.

Fig. 4(a)는 저분해능 TEM 이미지로 metal Au가 나노와이어의 팁에 존재함을 보여주는데, 이는 SnO₂ 나노

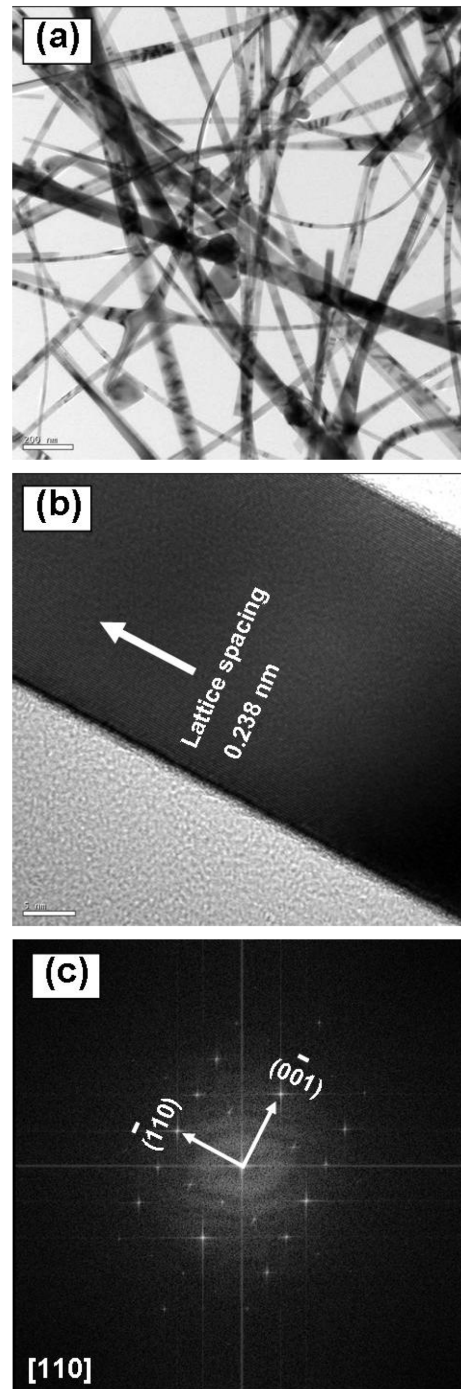


Fig. 4. TEM images of SnO₂ nanowires; (a) Low-magnification TEM image, (b) High-resolution TEM image of a single SnO₂ nanowire and (c) SAED pattern of the single SnO₂ nanowire shown in Fig. 4(b).

와이어의 성장이 Au 촉매작용을 통한 VLS법으로 성장되었음을 명확히 보여준다. 또한, 선명하게 나타난 검은색 가는 띠 모양의 이미지는 결정성이 매우 우수한 나노와이어의 성장이 이루어졌음을 의미한다. Fig. 4(b)는 [110]방향으로 성장한 단일 나노와이어의 tetragonal SnO₂ (110)면의 lattice spacing이 약 0.238 nm임을 선명하게

보여주고 있는 고분해능 TEM 이미지이다. Fig. 4(c)는 selected-area electron diffraction(SAED) 패턴으로 [110] 방향으로 주사된 전자의 회절 패턴을 통해 tetragonal 결정 구조를 가진 단결정 SnO₂ 나노와이어가 성장하였음을 잘 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 VLS법을 통해 p-type Si(001) 기판 위에 단결정 SnO₂ 나노와이어를 성장시켰다. Au 박막을 촉매로 사용하여 수평 튜브로에서 대기압 하 950~1000°C 온도에서 Ar 가스 유량 750~800 sccm을 튜브 내로 주입시키며 60~90분 동안 SnO₂ 나노와이어를 성장시켰다. 인위적 공정으로 형성된 촉매가 성장에 영향을 미치게 되는 VLS 메커니즘에 의한 성장이 일반적으로 이루어지나 고배율 FE-SEM 이미지 분석을 통해 Sn vapor의 자기촉매작용으로 인한 VLS 메커니즘을 통한 나노와이어의 성장도 확인할 수 있었다. 또한, 밀도는 낮지만 나노와이어 외에 국부적으로 나노벨트 구조도 함께 성장하였음을 볼 수 있었다. XRD, PL 및 HRTEM 분석을 통해 성장된 나노와이어가 SnO₂임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2006-331-D00312).

참 고 문 헌

- [1] Z.W. Pan, Z.R. Dai and Z.L. Wang, "Nanobelts of Semiconducting Oxides", *Science* 291 (2001) 1947.
- [2] Y.X. Chen, L.J. Campbell and W.L. Zhou, "Temperature-controlled growth of ZnO nanostructures: branched nanobelts and wide nanosheets", *J. Cryst. Growth* 270 (2004) 505.
- [3] J.S. Jeong, J.Y. Lee, C.J. Lee, S.J. An and G.C. Yi, "Synthesis and characterization of high-quality In₂O₃ nanobelts via catalyst-free growth using a simple physical vapor deposition at low temperature", *Chem. Phys. Lett.* 384 (2004) 246.
- [4] Z. Hu, M.D. Fischbein, C. Querner and M. Drndic, "Electrical-field-driven accumulation and alignment of CdSe and CdTe nanorods in nanoscale", *Nano Letter* 6 (2006) 2585.
- [5] G. Ansari, R.C. Aiyer, R.N. Karekar, S.K. Kulkarni and S.R. Sainkar, "Grain size effects on H₂ gas sensitivity of thick film resistor using SnO₂ nanoparticles", *Thin Solid Films* 295 (1997) 271.
- [6] X.Y. Zhang, L.D. Zhang, W. Chen, M.J. Zheng, G.W. Meng and L.X. Zhao, "Electrochemical fabrication of highly ordered semiconductor and metallic nanowire arrays", *Chem. Mater.* 13 (2001) 2511.
- [7] M.S. Arnold, P. Avouris, Z.W. Pan and Z.L. Wang, "Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts", *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 659.
- [8] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan., Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang., "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers", *Science* 292 (2001) 1897.
- [9] S.-W. Kim, Sz. Fujita and Sg. Fujita, "ZnO nanowires with high aspect ratios grown by metalorganic chemical vapor deposition using gold nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 153119.
- [10] J.-S. Lee, S.-K. Sim, B. Min, K. Cho, S.W. Kim and S. Kim, "Structural and optoelectronic properties of SnO₂ nanowires synthesized from ball-milled SnO₂ powders", *J. Cryst. Growth* 267 (2004) 145.
- [11] S. Luo, J. Fan, W. Liu, M. Zhang, I. Song, C. Lin, X. Wu and P.K. Chu, "Synthesis and low-temperature photoluminescence properties SnO₂ nanowires and nanobelts", *Nanotechnology* 17 (2006) 1695.
- [12] H.K. Park, M.H. Oh, S.W. Kim, G.H. Kim, D.H. Youn, S.Y. Lee, S.H. Kim, K.C. Kim and S.L. Maeng, "Vertically well-aligned ZnO nanowires c-Al₂O₃ and GaN substrates by Au catalyst", *ETRI J.* 28 (2006) 787.
- [13] Jr. H. He, Te H. Wu, C.L. Hsin, K.M. Li, L.J. Chen, Y.L. Chueh, L.J. Chou and Z.L. Wang, "Beaklike SnO₂ nanorods with strong photoluminescent and field-emission properties", *Small* 2 (2006) 116.