

Fabrication of 2-Dimensional ZnO Nanowall Structure

Young Jung Kim,[†] Guozhong Cao,* Yeong-Cheol Kim,** Seung Joon Ahn,*** and Joon Won Min****

Department of Materials Systems Engineering, Sun Moon University, Chungnam 336-840, Korea

*Department of Materials Science and Engineering University of Washington, Seattle 98195-2120, WA, USA

**Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education, Chungnam 330-708, Korea

***Department of Physics, Sun Moon University, Chungnam 336-840, Korea

****KATECH, Chungnam 330-912, Korea

(Received April 23, 2005; Accepted June 17, 2005)

2차원 ZnO 나노벽 구조 제조

김영정[†] · Guozhong Cao* · 김영철** · 안승준*** · 민준원****

선문대학교 재료시스템공학과

*Department of M.S.E. University of Washington, USA

**한국기술교육대학교 신소재공학과

***선문대학교 신소재공학과

****자동차 부품연구원

(2005년 4월 23일 접수; 2005년 6월 17일 승인)

ABSTRACT

ZnO 2-D nanowall structure with around 100 nm thickness, which is composed of tens of nm scale ZnO single crystals, was fabricated through the low temperature chemical solution growth method. Electro Chemical Deposition (ECD) technique was applied to attach the ZnO seed crystals on ITO coated glass substrate. The ZnO nanowall structure was grown in the 0.015 mol% of aqueous solution of zinc nitrate and hexamethenamine at 60°C for 20 - 40 h. The nanowall structure depends on the ECD condition or the applied voltage and duration time. The nanowall shows a photoluminescence around 550 - 700 nm spectrum range.

Key words : ZnO nanowall, Electro chemical deposition, Low temperature chemical solution growth

1. 서 론

ZnO는 압전특성, 광학특성, 그리고 전기적 특성으로 인해 다양한 분야의 응용을 목적으로 연구되고 있다. ZnO는 과도 전압을 방지하는 바리스터의 주요 원료로 널리 사용되고¹⁾ 있으며, 특히 3.4 eV의 높은 밴드갭과 60 meV의 높은 exciton binding energy는 다른 전자 세라믹 등과 크게 대별되는 특징 중의 하나로 촉매, 가스센서, 압전소자, 그리고 태양전지와 같은 넓은 분야에 적용가능한 소재이다.²⁾ 최근 ZnO의 새로운 응용 분야를 개척하기 위해 나노구조물에 대한 광범위한 연구가 진행되고 있으며 나노로드, 나노 와이어 등에 대한 제조방법³⁻⁹⁾ 및 응용 연구결과³⁾가 보고되고 있다.

ZnO 나노로드는 anodic alumina template를 이용한 방법,³⁾ Vapor-Liquid-Solid(VLS) 성장법⁴⁾이나 MOVPE 성장

법,⁵⁾ 그리고 금속 Zn를 증발시켜 발생시킨 증기나 또는 ZnO를 환원시켜 생성시킨 Zn 증기로부터 성장시키는 방법등⁶⁻⁸⁾ 여러 가지 방법으로 제조되고 있다. 그러나 상기 방법들은 높은 성장온도를 필요로 하며 또한 넓은 적용 면적에서는 재현성있는 나노구조를 얻기 어려운 단점이 있다. 이러한 문제점들을 해결한 성장방법으로 수용액으로부터 성장시키는 soft chemical 방법이 있다.⁹⁾ 나노구조물의 형성은 통상적인 결정성장에서의와 마찬가지로 핵생성 및 성장이라는 기본적인 성장방법을 따르며, 성장되는 나노구조물의 형상 및 결정학적 특성은 종자정에 의존하게 된다. 즉 종자정의 크기에 따라 성장하는 나노로드의 최소 직경크기가 결정되며, 종자정의 결정학적인 방위가 성장되는 나노로드의 결정학적 방위를 결정짓게 된다.¹⁰⁾ 결국 종자정의 제반특성을 조절하는 경우 나노 구조체의 형상 또한 조절이 가능하게 된다. 나노로드 성장에 대한 연구는 많이 진행되었으나, 2-D 나노구조 즉 나노벽에 대한 연구는 저자가 파악하기로는 지금까지 두 건의^{11,12)} 연구가 보고되었을 뿐이다. 이들은 ZnO 나노벽 구조물을 ZnO와 그래파이트 분말을 탄소열분해(carbo-thermal) 공정

[†]Corresponding author : Young Jung Kim

E-mail : youngjk@sunmoon.ac.kr

Tel : +82-41-530-2362 Fax : +82-41-534-2370

을 이용하여 사파이어 기판 위에 금을 촉매로 성장시켰다. 그러나 탄소열분해 공정으로 나노벽 구조물을 성장시키는 경우, 사파이어 단결정 기판을 사용하여야 하며 또한 성장온도 및 분위기에 민감하여 넓은 면적에서 재현성을 확보하는데 문제가 있다.

이러한 나노구조의 전기적 및 광학적인 특성을 응용하기 위해서는 나노구조물이 전기적인 전도성을 가지며 광학적인 특성을 보장하는 기판 위에서 성장하여야만 한다. ITO 투명전도막이 코팅된 유리 기판이 이러한 목적으로 적합하며, 또한 단결정 기판에 비해 대면적화가 가능하다. 따라서 본 연구에서는 ITO 기판 위에 ZnO 나노구조를 성장시키기 위해 열적인 문제를 수반하지 않고 대면적화가 용이한 저온 수용액 성장법을 이용하여 나노벽 구조를 성장시켰다. 전기화학부착(electro-chemical deposition) 방법으로 종자정을 ITO 유리 기판 위에 성장시켰고, 이를 zinc nitrate 수용액 속에서 유지시키는 2단계 성장 방법을 적용하여 두께 100 nm의 ZnO 나노벽을 성장시켰다. ZnO 나노벽은 20 nm 크기의 단결정을 기본단위로 형성된 구조임을 주사 전자 현미경을 통하여 확인하였으며, 또한 이들 ZnO 결정의 성장방향이 ITO 기판에 평행인 것을 XRD를 통하여 확인하였다. 이는 ZnO 나노로드 성장의 경우 기판에 수직으로 성장하는 것과 대비되는 현상이다. 이러한 나노벽 구조의 경우 높은 비표면적과 나노로드 구조물 대

비 높은 기계적 안정성으로 인해 각종 가스 센서나, 약물 전달용 담체 등으로 사용될 수 있을 것으로 예상된다.

2. 실험 방법

ITO(Indium Tin Oxide) 코팅된 유리 기판에 ZnO 나노벽을 성장시키기 위해 먼저 ZnO 종자정을 형성한 후 나노벽을 성장시키는 2단계 방법을 적용하였다. ITO 기판 위에 종자결정을 부착시키기 위해 전기화학증착법을 사용하였다. 0.1 M% 농도의 zinc nitrate 수용액 속에서 ITO 코팅된 유리기판을 음극으로하고, 백금판을 양극으로하여 전극간 2.5 volt의 직류전압을 인가하였다. 이때 전극 간격은 1.5 mm로 하였고 40분간 유지시켰다. 종자정이 부착된 ITO 코팅된 기판을 이온교환수로 세척한 후 건조하고 다시 500°C에서 30분간 열처리하여 종자정과 ITO간의 화학적 결합을 유도시켜 형성되는 나노벽과 기판간의 결합을 강하게 할 수 있도록 하였다. 60°C로 유지되는 0.015 mol% zinc nitrate ($Zn(NO)_3 \cdot 6H_2O$)와 0.015 mol% hexamethenamine ($C_6H_{12}N_4$, HMT) 혼합 수용액 중에서 종자정이 부착된 ITO 기판을 종자정 부착면이 아래로 향하도록 위치시키고 이를 20-40시간 유지시켜 나노구조를 성장시켰다. 성장된 기판을 이온교환수로 세척하였고 이를 120°C로 유지되는 건조기에서 건조시켰다.

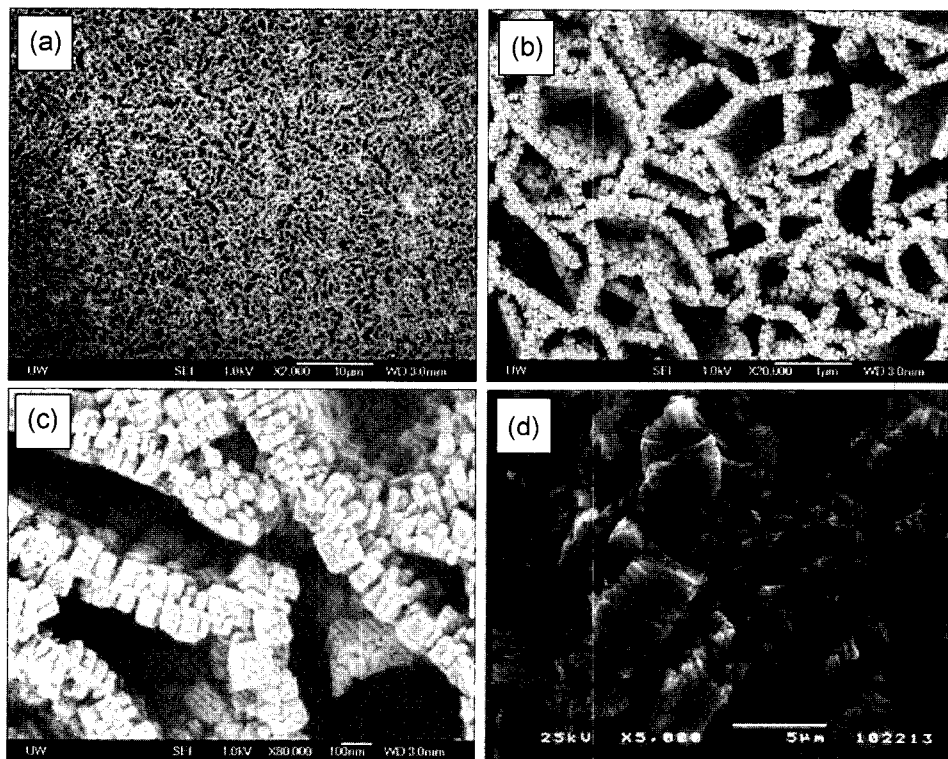


Fig. 1. SEM photographs of ZnO nano wall structure, (a), (b), (c), grown at 60°C for 20 h with different magnification, and (d) grown for 40 h.

표면을 FE-SEM을 이용하여 관찰하였고, 결정상 및 결정등의 배향을 확인하기 위해 X선 회절분석을 행하였다. 또한 결정내 결함등에 관한 정보를 얻기 위해 375 nm의 입사광을 이용하여 상온에서 포토루미네선스(Photo Luminescence) 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

저온수용액 성장법으로 20시간 성장시킨 ZnO 나노벽 구조물의 미세구조 사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)와 (b)를 통하여 알 수 있듯이 구조물은 넓은 영역에 걸쳐 균일함을 확인할 수 있었다. 나노벽의 두께는 약 100 nm이고 20-30 nm 크기의 미세결정으로 이루어진 것을 Fig. 1(c)를 통하여 확인할 수 있다. 또한 이러한 미세 단결정은 벽에 수직으로, 즉 ITO 유리기판에 평행으로 성장하는 것을 볼 수 있었다. Fig. 1(d)에 동일 조건에서 40시간 성장시킨 미세구조의 전자현미경 사진을 나타내었다. 벽 중앙을 중심으로 나노로드들이 벽에 수직하게 성장한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2에 성장된 나노벽 구조물에 대한 X선 회절분석 결과를 나타내었다. (100)면에 의한 회절 강도가 가장 강하게 나타나 표준 분말의 회절과 상이함을 알 수 있다. 즉 표준 시료의 회절강도는 (101)면에서 최대 회절 강도를 나타내나, 나노벽 구조물의 경우 (100)면에서 가장 강한 회절 강도를 나타내고 있다. 이로부터 이들 나노벽 구조물들이 우선 배향하는 것을 알 수 있었으며, 이들을 다음 수식을 이용하여 (100)면으로 배향한 정도(texture coefficient)를 정량화하였다.¹³⁾

$$TC_{100} = (I_{100}/I_{100}^0) / [(I_{100}/I_{100}^0) + (I_{101}/I_{101}^0)]$$

위 식에서 I_{100} 과 I_{101} 은 (100)면과 (101)면에서 얻은 회절강

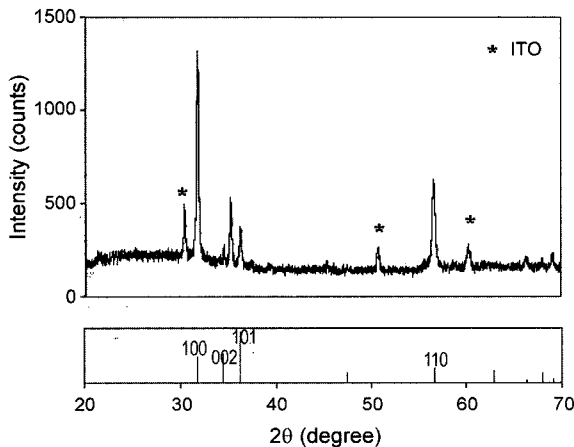


Fig. 2. XRD of ZnO nano wall, which shows (100) preferred orientation. The lower part histogram shows the ZnO standard XRD pattern (JCPDS #800075).

도이며, I_{100}^0 과 I_{101}^0 은 JCPDS에 나타나는 Wurtzite ZnO의 표준 회절 강도이다. 계산된 TC_{100} 은 0.86로 분말의 경우인 0.5와 비교하여 비교적 큰 값을 알 수 있고, 이로부터 이들이 (100)면에 수평인 방향으로 성장이 이루어진 것을 확인할 수 있다. 이러한 사실은 나노벽 구조물에 대한 고배율 주사 전자현미경 사진인 Fig. 1(c)를 통하여도 확인할 수 있으며, 또한 수십 나노 크기의 단결정들이 벽 중앙을 중심으로 벽면에 수직으로 성장하는 것을 확인할 수 있다. 나노벽을 이루는 구성단위인 육각 기둥 형상의 ZnO 나노 결정립들이 (100)면간 접촉하면서 쌓여서 나노벽을 형성한 것을 확인할 수 있다. 나노벽 구성단위인 이들 결정립들은 성장시간을 늘리는 경우 Fig. 1(d)에 나타난 바와 같이 벽중앙을 경계로 마주보고 쌓여 있는 결정립들이 c 축 방향으로 성장하여 나노벽의 두께를 늘리게 된다. 따라서 이러한 구조의 경우 나노로드 성장조건의 조절을 통하여 성장되는 나노벽 두께 조절이 가능하게 되고, 결국 비표면적의 조절이 가능할 것으로 예상된다. 이러한 구조는 Hou et al.¹¹⁾ Lao et al.¹²⁾ 나노벽 구조와는 상이한 구조임을 알 수 있다. 이들이 제조한 나노벽의 벽면은 평탄한 것으로 확인되며, 본 연구에서 제조한 나노벽의 경우 작은 ZnO 결정립들이 벽돌 쌓듯이 쌓여 있는 구조로 이들 연구결과에 비해 상대적으로 높은 비표면적을 가질 것으로 예상된다. 저자들은 앞선 연구에서 전기화학법을 이용하여 종자정을 부착하는 경우 전극 간 전압을 1.2-1.5 V로 하여 c 축으로 배향된 ZnO 나노로드 구조를 얻을 수 있었다.¹⁰⁾ 본 연구에서는 전극 간 전압을 2.5 V로 하여 ZnO 나노벽 구조물을 얻었다. 따라서 종자정 부착조건의 변화 및 수용액 중 성장조건을 변화시키는 경우 다양한 ZnO 나노구조를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

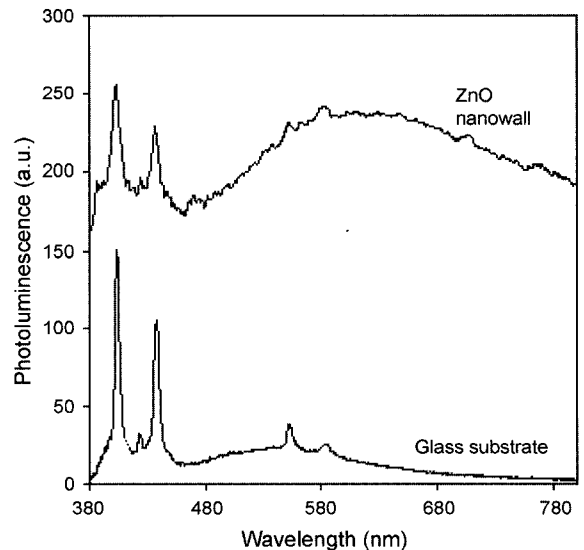


Fig. 3. Photoluminescence of ZnO nanowall.

Fig. 3에 상온에서 375 nm의 투입광원으로부터 얻은 포토루미네선스(PL)를 나타내었다. 550 nm와 700 nm 구간에서 약한 노란색 및 녹색의 형광을 확인할 수 있었으며, 이는 photogenerated hole과 singly ionized defect의 재결합 시 발생하는 발광¹⁴⁾으로 알려져 있다. 따라서 결정내에 결함의 농도가 낮은 경우, 즉 결정성이 뛰어난 경우, PL의 강도 또한 낮다.¹⁴⁾ 본 연구에서 얻은 저온 용액 성장법으로부터 성장된 ZnO 나노벽 구조물의 PL 결과로부터 결정내 결함의 농도가 낮은 것을 추정할 수 있다. 이로부터 60°C의 온도로 유지되는 0.015 mol%의 zinc nitrate와 HMT 혼합 수용액 농도의 성장 조건이 낮은 결함농도를 갖는 ZnO 나노구조물 성장에 적합한 것으로 추론할 수 있다.

4. 결 론

ZnO 나노벽 구조물을 수용액 성장법을 통하여 성장하였다. 나노벽 구조물을 성장시키기 위해 종자정이 나노벽 구조물 성장에 적합하도록 전기화학적증착법(ECD)을 통해 종자결정을 부착시키고, 60°C인 zinc nitrate 수용액 속에서 20시간 유지시켜 결정성이 뛰어난 20-30 nm 크기의 단결정으로 이루어진 나노벽 구조물을 성장시켰다. 나노벽 구조물은 벽면에 수직으로 배향하여 성장하였으며 이들은 (100)면으로 우선 배향한 것을 XRD를 통하여 확인하였다. 550 nm에서 700 nm의 넓은 범위에서 약한 PL을 확인하였고 이러한 결과를 바탕으로 나노 단결정내에 결함의 농도가 낮을 것으로 추정할 수 있다. 나노로드의 성장과 마찬가지로 종자정의 결정방위를 조절할 경우, 나노구조물을 목적에 맞도록 재단할 수 있음을 확인하였다.

REFERENCES

1. M. Matsuoka, T. Masuyama, and Y. Ida, "Voltage Non-linearity of Zinc Oxide Ceramics Doped with Alkali Earth Metal Oxide," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8** 1275-76 (1969).
2. K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, and H. Arakawa, "Highly Efficient Photon-to-Electron Conversion with Mercurochrome-Sensitized Nanoporous Oxide Semiconductor Solar Cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **64** [2] 115-34 (2000).
3. K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, and H. Arakawa, "Highly Efficient Photon-to-Electron Conversion with Mercurochrome-Sensitized Nanoporous Oxide Semiconductor Solar Cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **64** [2] 115-34 (2000).
4. M. H. Haung, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Webber, and P. Yang, "Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport," *Adv. Mater.*, **13** [2] 113-16 (2001).
5. J.-J. Wu and S.-C. Liu, "Low-Temperature Growth of Well Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition," *Adv. Mater.*, **14** [3] 215-18 (2002).
6. B. D. Yao, Y. F. Chan, and N. Wang, "Formation of ZnO Nanostructures by a Simple Way of Thermal Evaporation," *Appl. Phys. Lett.*, **81** [4] 757-59 (2002).
7. Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, "Nanobelt of Semiconducting Oxides," *Science*, **291** [5510] 1947-49 (2001).
8. Y. Dai, Y. Zhang, Q. K. Li, and C. W. Nan, "Synthesis and Optical Properties of Tetra-Pod Like Zinc Oxide Nanorods," *Chem. Phys. Lett.*, **358** [1] 83-6 (2002).
9. C.-H. Hung and W.-T. Whang, "A Novel Low-Temperature Growth and Characterization of Single Crystal of ZnO Nanorods," *Mater. Chem. and Phys.*, **82** [3] 705-10 (2003).
10. Y. J. Kim, H. Shang, and G. Cao, "Growth and Characterization of [001] ZnO Nanorod Array on ITO Substrate with Electric Field Assisted Nucleation," Submitted to MRS 2005 Spring Meeting (2005).
11. H. T. Ng, J. Li, M. K. Smith, P. Nguyen, A. Cassell, J. Han, and M. Meyyappan, "Growth of Epitaxial Nanowires at the Junctions of Nanowalls," *Science*, **300** 1249 (2003).
12. J. Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, D. Steeves, B. Kimball, and W. Porter, "ZnO Nanowalls," *Appl. Phys. A*, **78** 539-42 (2004).
13. Z. R. Tian, J. A. Voigt, B. Mckenzie, M. J. Mcdermott, and J. Liu, "Biomimetic Arrays of Oriented Helical ZnO Nanorods and Columns," *J. Am. Chem. Soc.*, **124** [44] 12954-55 (2002).
14. K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, "Mechanisms Behind Green Photoluminescence in ZnO Phosphor Powders," *J. Appl. Phys.*, **79** [10] 7983-90 (1996).