

수용액에서 합성한 ZnO 나노구조체의 형상 및 발광특성
Morphology and luminescence characteristics of ZnO nanostructures grown in aqueous solution

장연익^{*1,2} 이승용¹ 박 훈^{1,2} 안재평¹ 김동환² 박종구¹

Yeon-Ik Jang, Seung Yong Lee, Hoon Park, Jae-Pyong Ahn, Dong-Hwan Kim, Jong-Ku Park

1. 한국과학기술연구원 나노재료연구센터, 서울시 성북구 하월곡동 39-1
2. 고려대학교 신소재공학과, 서울시 성북구 안암동 5가 1번지

산화아연(ZnO)은 넓은 띠 에너지(bandgap energy)를 갖는 산화물 반도체 물질이다. ZnO가 갖고 있는 반도체 특성은 각종 센서, 표시소재(형광체), 전계방출 소재 등의 다양한 분야에 응용될 수 있기 때문에 ZnO에 대한 연구가 대단히 활발하다. ZnO의 나노막대(nanorod) 혹은 나노선(nanowire)은 주로 기상합성법 및 액상중합성법으로 제작되어 다양한 형태의 분말을 얻는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 액상중 ZnO 나노막대를 합성할 때 형상 발달, 성장거동 및 발광특성에 미치는 합성조건의 영향을 조사하였다.

ZnO 나노막대 합성에 사용된 원재료(전구체)는 질산아연염(zinc nitrate, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, methenamine($C_6H_{12}N_4$))이었다. 용매로는 Milli-Q(중성물; neutral water)을 사용 하였다. 전구체의 농도는 항상 1:1로 유지하였으며 약 95°C의 오븐에서 1~8시간 유지한 후 상온에서 건조된 흰색 분말을 수거하여 X-선 회절법(X-ray diffraction method)을 써서 상(phase)을 조사하였으며 환경주사전자현미경(E-SEM), 투과전자현미경(TEM), PL(photo luminescence), CL(cathod luminescence)을 이용하여 형상 및 특성을 관찰하였다.

ZnO 나노막대 결정은 성장 시 먼저 육각판 형태의 결정핵이 형성되고 이 결정핵을 중심으로 양쪽의 [001] 방향으로 우선 성장함으로써 나타나는 모양임을 알았다. ZnO 나노막대의 형상은 {100} 결정면과 {001} 결정면의 상대성장속도에 의해서 결정되는 것으로 해석될 수 있다. FIB(Focused Ion beam)을 이용하여 나노막대의 결정핵이라 판단되는 부분을 샘플링한 후 TEM분석을 실시하였다. 나노막대의 주 성장 방향인 {001} 면에는 수많은 면 결함이 존재하는 것을 확인할 수 있었으며 2차원 핵생성 후 표면확산의 정도에 따른 결함으로 판단된다. 결정핵 부분의 나노막대간 계면의 표면에너지를 변화시킬 수 있는 여러 불순물을 EELS와 nano-probe EDS를 통해 확인한 결과 특별한 조성 차이는 확인할 수 없었다.

농도를 0.001~0.1M까지 변화시키면서 ZnO 나노막대의 형상 변화를 환경주사전자현미경(E-SEM)을 통해 관찰결과 농도에 따라 ZnO 나노막대의 형상이 변화하는 것을 알 수 있었다. 즉 전구체의 농도가 낮은 조건에서는 둥근 모서리를 갖는 ZnO 나노막대가 합성되었으며 전구체의 농도가 높은 조건에서는 중간이 잘록한 육각 나노막대 결정이 합성되었다. 면이 잘 발달한 ZnO 나노막대와 면이 잘 발달되지

못한 ZnO 나노막대의 발광 특성을 저온 PL(photo luminescence)을 측정하여 비교하였다. 면이 잘 발달한 경우 표면의 단일 산소 공공(oxygen vacancy)에 기인하는 녹색 영역의 강도가 적게 나타났다. 면이 잘 발달되지 못한 경우 산소 공공(oxygen vacancy)의 영향을 많이 받아 녹색 영역의 강도가 크게 나타났으며 상대적으로 400nm 부근의 청색 영역의 강도가 줄어든 것을 확인하였다. CL(Cathod luminescence)을 통한 분석에서도 형상에 따른 발광특성은 다른 경향을 나타내었으며 PL의 경우에서와 동일한 결과를 얻었다.

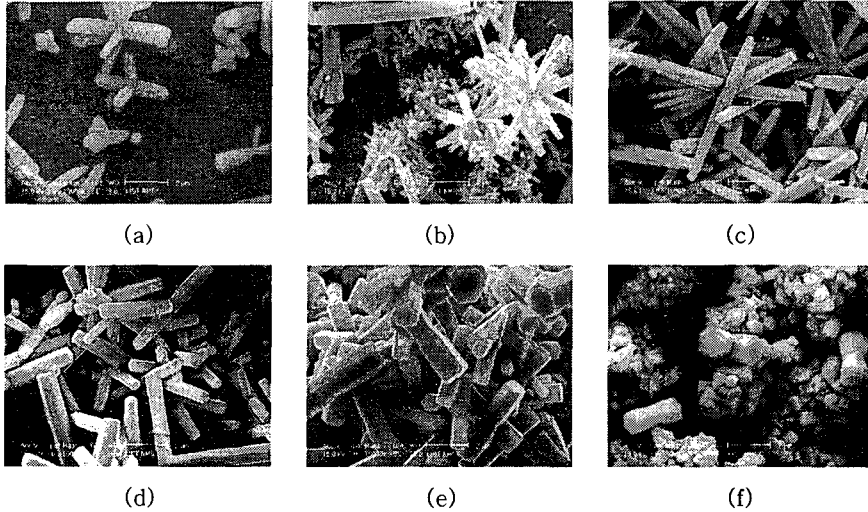


그림 1. 농도에 따른 SEM (a) 0.001M, (b) 0.005M, (c) 0.01M, (d) 0.03M, (e) 0.05M, (f) 0.1M



그림 2. TEM image (Interface between Center and Edge apart from center line)

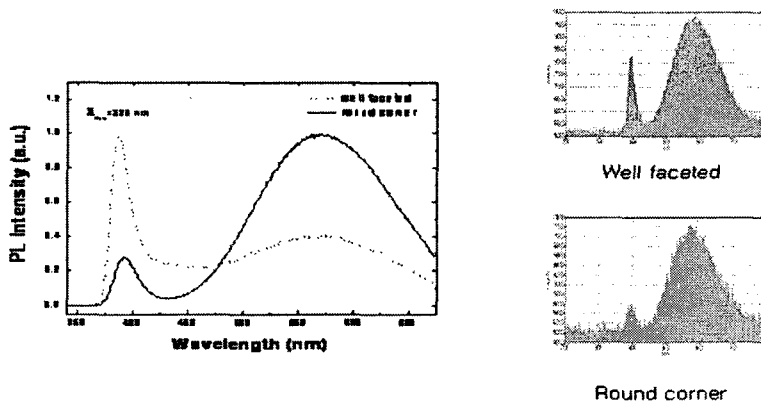


그림 3. PL / CL