나노조작기를 이용한 ZnO 나노막대 굽힘 물성 평가

전상구† · 장훈식* · 권오헌** · 남승훈*

Bending Properties of ZnO Nanorod using Nano-Manipulator

Sang-Gu Jeon†, Hoon-Sik Jang*, Oh-Heon Kwon**, Seung-Hoon Nahm*

Key Words : Bending Properties(굽힘특성), Nano-Manipulator(나노조작기), Nanorod(나노막대)

Abstract

The bending test of an individual ZnO nanorod was performed with a nano-manipulator and a force sensor inside the scanning electron microscope (SEM), and the bending properties of ZnO nanorod were also discussed. The ZnO nanorod used in this experiment was fabricated by means of solution base process. The force sensor used for bending test of ZnO nanorod was typed with cantilever. The force sensor was mounted on the nano-manipulator. The nano-manipulator was controlled and manipulated by a personal computer. The each end of an individual ZnO nanorod was attached on the rigid support and the tip of the force sensor with an electron beam exposure, and then the bending test was carried out by controlling of the nano-manipulator. The bending modulus of a ZnO nanorod was calculated at 69.35GPa after the bending test.

1. 서 론

ZnO 나노막대는 높은 밴드 갭 (3.37eV), 높은 piezoelectric coefficient 등의 장점을 가지는 반도체로 광전자소자[1,2], 바이오센서[3], 공명기[4], 나노레이저[5]분야에 많은 활용 가능성이 있다. 또한 차세대 전자재료로 exciton 결합에너지(60 meV)가 크고 exciton Bohr 반경이 1.4~3.5 nm 에 이르는 등 다양한 응용성이 높은 물리적 특성을 가진 물질이며, 1 차원 특성이 특이하며 2 차원에서의 “quantum confinement 효과”를 가지므로 이를 이용하여 Field-Effect Transistor[6], Light-emitting diodes[7], UV light detector[8]에도 활용이 가능하다.

격자 내에 불순물을 도핑시켜 유전성 및 전기적 특성을 변화시킬수 있고, 전이금속을 도핑한 ZnO 나노막대는 dilute magnetic semiconductors 를 위한 재료이기도 하다.

† 전상구, 부경대학교 대학원 안전공학과
E-mail : sangku39@hanmail.net
TEL : (051)629-6461 FAX : (051)629-6463
* 한국표준과학연구원 에너지인프라 연구단
** 부경대학교 안전공학부

이와 같이 다양한 활용분야에 적용되는 ZnO 나노막대는 나노소자의 신뢰성과 효율적인 운영을 위해 기계적 물성 측정 연구가 중요하게 요구된다. 최근 ZnO 나노막대에 기계적 물성에 관한 연구는 계속적으로 보고 되어지고 있으나[9], 아직 ZnO 나노막대에 대한 역학적 물성에 대한 이해가 부족하다고 하겠다.

본 실험에서는 전자주사현미경(SEM) 내부에서 ZnO 나노막대에 대하여 실시간으로 굽힘시험을 실시하여, ZnO 나노막대의 기계적 물성에 대한 특성을 말하고자 한다. 한 가닥의 ZnO 나노막대의 양쪽 끝을 강체로 이용된 투과전자현미경(TEM) 그리드 와 힘센서의 tip 에 각각 고정하고 나노조작기 앞에 부착되어 있는 외팔보 형태의 힘 센서를 이용하여 컴퓨터 프로그램에 의해 제어되는 나노조작기로 ZnO 나노막대에 굽힘력을 가하였으며, 굽힘시험에서 힘 센서와 나노조작기에 의해 ZnO 나노막대의 선형적인 굽힘하중을 측정하였다. 측정한 하중-변위 그래프를 이용하여 굽힘탄성계수를 구할 수 있었다.

2. 실험방법

분말상태로 존재하는 ZnO 나노막대를 한 가닥에 대하여 굽힘물성을 측정하기 위해 에탄올에 넣고 초음파처리를 통하여 나노막대간의 인장력을 최대한 배제시킨다. 굽힘시험을 위해 ZnO 나노막대의 한 쪽 끝 부분을 고정하는 방법으로 TEM 그리드를 이용하였으며, 이를 절반으로 자른 후 그 위에 ZnO 나노막대 용액을 흩뿌리고, 충분한 시간을 가지고 건조를 시킨다. 이렇게, ZnO 나노막대들이 흩뿌려진 TEM 그리드를, 전자현미경 내부의 시편 홀더에 장착을 하였다. Fig. 1 은 TEM 그리드 위 ZnO 나노막대들의 모습을 나타낸다. 그 중에서 ZnO 나노막대의 굽힘시험에 적합한 ZnO 나노막대를 Fig. 1b)와 같이 찾을 수 있다.

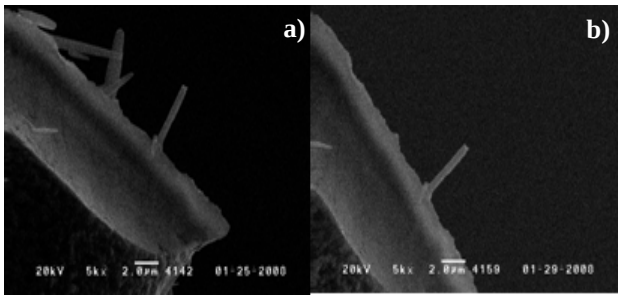

Fig. 1 a) The SEM image of dispersed ZnO nanorod on the TEM grid. b) The ZnO nanorod selected for bending test

나노조작기(Klocke nanotechink)는 X,Y,Z 3 축으로 구성되어 있으며, X,Y 축은 최대 120 mm, Z 축은 150 mm 의 이동이 가능하며, 각 축의 최소단위 구동은 약 2 nm 이내이다. 힘 센서는 외팔보 형태를 하고 있으며, 힘 센서를 이용한 실험결과는 나노조작기를 거쳐 컴퓨터에서 수치화 된다.

본 실험에 사용된 ZnO 나노막대는 Si 기판위에 화학적 반응으로 통해 얻는 sol-gel 방법으로 성장된 나노막대를 사용하였고, 지름은 100 nm ~ 500 nm 까지 다양하다. Fig. 2 는 성장된 ZnO 나노막대이다.

일반적으로 3 점 굽힘시험을 주로 수행하지만, 시험편의 크기와 구축된 시스템의 한계로 인하여 외팔보 굽힘시험을 행하였다. 굽힘시험방법은 일반적인 방법과 유사하지만, 세부적으로 보면 약간의 차이를 보인다. ZnO 나노막대를 고정하는 방법은 SEM 내부에서 전자빔을 사용하였다.

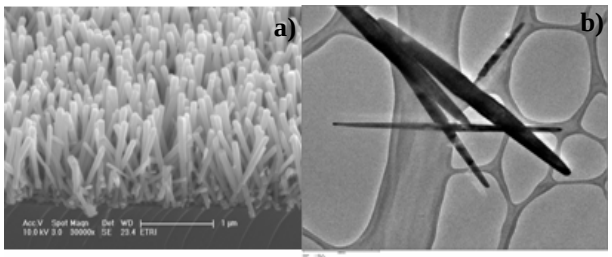

Fig. 2 The image of the Sol-geled ZnO nanorods a) The SEM image of ZnO nanorods grown on the substrate, and b) The TEM image of ZnO nanorods

Fig. 3 은 전반적인 실험 절차를 나타내고 있다. Fig. 3a)는 TEM 그리드 절단면과 수직으로 놓여있는 ZnO 나노막대를 전자빔에 의해 TEM 그리드 위에 접착한 상태이다. 나노조작기를 이용하여 힘 센서를 나노막대에 근접시킨 후(Fig. 3b)) 나노막대가 파단이 일어나지 않는 일정부분까지 굽힘을 수행한다(Fig. 3c 와 3d)).

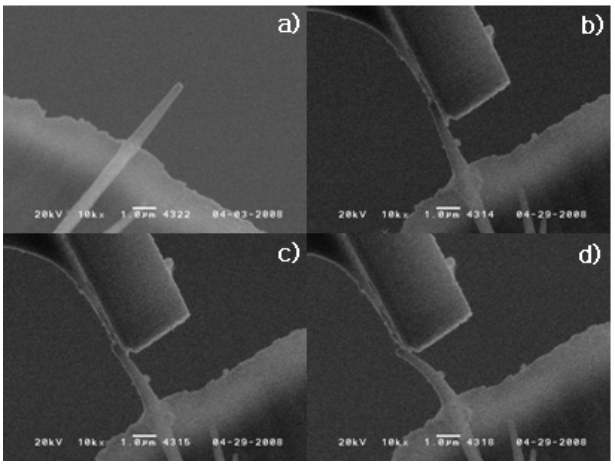

Fig. 3 The procedure of bending test

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnO 나노막대의 굽힘시험

나노막대의 굽힘시험을 계속 진행하면, 힘 센서의 미끄러짐이 발생하기 때문에 미끄러짐이 발생하지 않는 범위까지만 굽힘시험을 진행하여 Fig. 4 와 같은 하중-변형량(F-s) 선도를 얻었다. 변형량(s)은 나노막대의 굽힘에 의해 휘어진 변위를 나타내며, 하중은 힘 센서를 통하여 얻은 ZnO 나노막대의 굽힘하중을 나타내며, 측정된 최대굽힘하중은 2.4 μN이다.

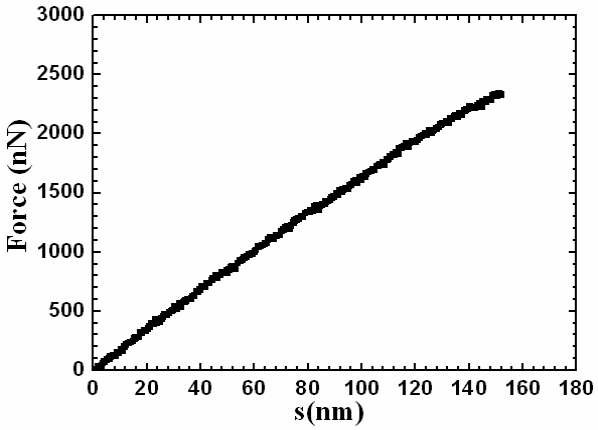

Fig. 4 The F-s curve of a ZnO nanorod during the bending test

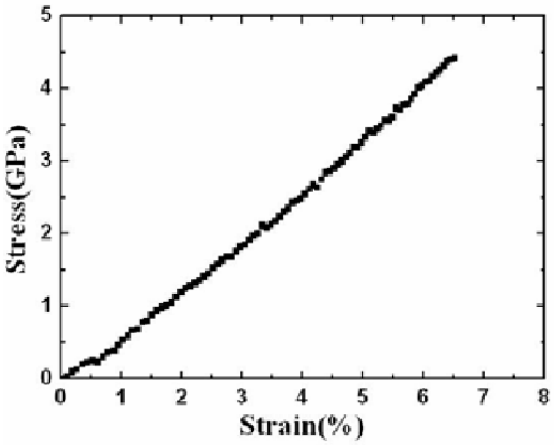

Fig. 5 Stress-Strain curve of a ZnO nanorod

3.2 ZnO 나노막대의 굽힘계수

ZnO 나노막대의 굽힘계수는 Fig. 4 의 F-s 선도와 단면계수(Z)를 계산하여 굽힘계수를 계산할 수 있다. 여기서 단면계수를 계산하기 위해 앞의 SEM 과 TEM 사진에서 나타냈듯이 ZnO 나노막대의 단면을 원으로 간주하였다. 최대굽힘강도와 변형율은 다음 식(1)과 식(2)으로 계산되고, 그 결과 ZnO 나노막대의 최대굽힘강도와 변형율은 각각 4.4 GPa 와 6.5 %으로 나타났다. 여기서 l 은 나노막대의 길이이며, d 는 나노막대의 지름이다.

$$\sigma = \frac{Fl}{Z} = \frac{32Fl}{\pi d^3} \qquad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{3}{2}\frac{d}{l^2}s \qquad (2)$$

이 값을 이용하여 응력-변형율(Stress-Strain)선도를 Fig. 5 로 나타낼 수 있다. 응력-변형율 그래프에서 기울기는 굽힘계수를 나타내고, 또한 굽힘탄성계수는 응력-변형율선도에서 식(3)으로 계산되어진다. 여기서 σ 는 Stress 이고, ε 은 Strain 이다. 아래의 식(3)으로부터 계산된 ZnO 나노막대의 굽힘탄성계수는 69.35GPa 이다.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \qquad (3)$$

4. 결론

본 연구에서는 외팔보 주사전자현미경 내부에서 나노조작기를 이용하여 ZnO 나노막대의 역학적 물성을 측정하는 외팔보 나노굽힘실험이다. ZnO 나노막대의 실시간 굽힘실험을 통하여 굽힘강도 2.4 μN이였으며, 굽힘탄성계수를 계산하기 위해 굽힘실험은 선형적인 구간에서만 고려하였다. 실험 후 ZnO 나노막대의 단면계수를 계산한 값을 바탕으로 굽힘강도 4.4 GPa 과 굽힘계수 69.35 GPa 를 구하였다. 또한 본 실험에서 구축된 시스템을 통하여 다른 종류의 나노막대, 나노와이어의 굽힘시험을 수행 할 수 있을 것이며, 더불어서 나노막대와 나노와이어등의 소재들에 대해서 굽힙시험뿐만 아니라 인장시험등을 통해서 나노소재의 역학적 물성을 평가 및 분석을 할 수 있을 것으로 예상된다.

후 기

This research was supported by a grant(04-K14-01-013-00) from Center for Nanoscale Mechatronics & Manufacturing, one of the 21st Century Frontier Research Programs, which are supported by Ministry of Education, Science and Technology, KOREA

참고문헌

(1) M. Willander, Y. E. Lozovik, Q. X. Zhao, O. Nur, Q. H. Hu, and P. Klason, 2007, "Excitonic effects in ZnO nanowires and hollow nanotube," *Proc. SPIE*, pp. 648614.

(2) L. Greene, M. Law, D. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, and P. Yang, 2007, "General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using ZnO Seeds," *Nano Lett*, Vol. 5, No. 7, pp. 1231~1236.

(3) S. M. Al-Hilli, P. Stralfors, Willander, 2007, "ZnO nanorods as an intracellular sensor for pH measurements," *J. Appl. Phys*, Vol. 102, No. 8, pp. 084304.

(4) X. Bai, G. Zhang, 2002, "Comment on Tungsten nanowires and their field electron emission properties," *Appl. Phys. Lett*, V. 88, No. 22, pp. 226101.

(5) H. Zhou, M. Wissinger, J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, C. Klingshirn, H. Kalt, 2007, "Order, uniform-sized ZnO nanolaser arrays," *Appl. Phys. Lett*, Vol. 91, No. 18, pp. 181112.

(6) Ju, S, K. Lee, D. B. Janes, M. H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, 2005, "Low operating voltage single ZnO nanowire Field-effect Transistors enabled by self-assembled organic gate nanodielectrics, " *Nano Lett*, Vol. 5, No. 11, pp. 2281-2286.

(7) R. Konenkamp, R. C. Word, M. Godinez, 2005, "Ultraviolet electroluminescence ZnO/Polymer Heterojunction Light-Emiiting Diodes," *Nano Lett*, Vol. 5, No. 10, pp. 2005-2008.

(8) M. Liu, H. K. Kim, 2004, "Ultraviolet detection with ultrathin ZnO epotaxial films treated with oxygen plasma" *Appl. Phys. Lett*, V. 84, No. 2, pp. 173-175.

(9) M. Riaz, O. Nur, M. Willander, P. Klason, 2008, "Buckling of ZnO nanowires under uniaxial compression," *Appl. Phys. Lett*, Vol. 92, No. 10, pp. 103118.