

에어로솔-젤 법을 이용한 SiO₂에 분산된 ZnO 양자점의 합성과 그 특성

김상규 · Dudi Adi Firmansyah · 이광승 · 이동근*

부산대학교 기계공학부

(2010년 3월 2일 투고; 2010년 5월 6일 수정; 2010년 5월 9일 게재확정)

Aerosol-gel synthesis of ZnO quantum dots dispersed in SiO₂ matrix and their characteristics

Sang-Gyu Kim · Dudi Adi Firmansyah · Kwang-Sung Lee · Donggeun Lee*

School of Mechanical Engineering, Pusan Clean Coal Center, Pusan National University

(Received 2 March 2010; received in revised form 6 May 2010; accepted 9 May 2010)

Abstract

ZnO quantum dots embedded in a silica matrix without agglomeration were synthesized from TEOS:Zn(NO₃)₂ solutions in one-step process by aerosol-gel method. It was successfully demonstrated that the size of ZnO Q-dots could be controlled from 2 to 7 nm verified by a high resolution transmission electron microscope observation. The line scanning energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS) revealed that the Q-dots existed preferentially inside SiO₂ sphere when Zn/Si < 0.5. However, the Q-dots distributed homogeneously all over the sphere when Zn/Si > 1.0. Blue-shifted UV/Vis absorption peak observation confirmed the quantum size effect on the optical properties. The photoluminescence(PL) emission peaks of the powders at room temperature were consistent with previous reports in the following aspects: 1) PL characteristics are dominated by two peaks of deep-level defect-related emissions at 2.4 - 2.8 eV, 2) the first defect-related peak at 2.4 eV was blue shifted due to the quantum size effect with decreasing the concentration of Zn(NO₃)₂(decreasing the size of ZnO q dots). More interestingly, the existence of surface-exposed ZnO q dots affects greatly the second defect PL peak at 2.8 eV.

Keywords : ZnO quantum dots; aerosol-gel method; photoluminescence

* Corresponding author.

Tel : +82-51-510-2365, Email : donglee@pusan.ac.kr

1. 서 론

주기율표상의 II-IV족 반도체화합물인 아연산화물(Zinc oxide, ZnO)은 60 meV의 큰 엑시톤(exiton) 결합에너지를 가져서 상온에서 안정적인 엑시톤에 기인한 근접 밴드경계(Near band edge) 자외선 발광과 흡수 특성(Kim et al., 2004; Fonoberov et al., 2006)으로 보임과 동시에 우수한 화학적 전기적인 특성을 보여왔다. 이에 광전소자(Li et al., 2009; Lin et al., 2006), 압전 변환(piezo-electric transducers)(Zhou et al., 2007), 나노스케일 검출기(Kumar et al. 2006), 배리스터(Lee and Kang, 2006), 촉매(Wang et al., 2008)와 투명 박막 전극(Lee et al., 2009) 등의 광범위한 응용분야에 사용된다.

특히 ZnO 나노결정의 크기를 벌크 ZnO의 엑시톤 보어 반경(Excitonic Bohr radius, ~2 nm) 근처까지 줄일 경우, 이를 양자점(Quantum dots)이라 칭한다. 양자크기효과에 의해 더 향상된 강도와 더 높은 에너지의 발광(Blue-shifted luminescence)이 기대되었다. (Lu et al., 2006) 그런데, 양자점의 크기를 줄일수록 표면적/부피 비가 증가하여 표면결함상태(surface defect states)에 의한 가시광선대의 발광이 커져서, 결함의 치유를 위하여 200 ~ 500°C에서 소결하여 결함상태 발광을 현저히 줄일 수 있었다(Chakrabarti et al., 2003). 그런데 Carnes와 Klabunde(2000)에 의하면 ZnO 나노입자를 400°C로 가열하면 기본입자(Primary particle)의 크기가 약 1.4 배로 커져 비표면적이 130m²/g에서 70m²/g로 감소하여 양자크기효과가 상쇄되는 단점이 있다. 이러한 높은 소결 성장을 막기 위하여 ZnO 양자점을 투명한 SiO₂ 모체(matrix)에 솔젤반응(Sol-gel reaction) 또는 화염 분무열분해(Flame spray pyrolysis) 등을 이용하여 내포(embedding)시키는 방법이 대안으로 제시되었고 활발히 연구되었다(Carnes et al., 2000; Tani et al., 2002; Madler et al., 2002; Fu et al., 2003, Chakrabarti et al., 2003). 이는 기존의 ZnO 양자점의 적용분야에 직접 적용이 가능한 장점을 가진다. Pratsinis 그룹(Tani et al. & Madler et al., 2002)은 화염분무열분해를 이용한 단일공정의 SiO₂-내포 ZnO 양자점 제조법을 제안하여, Si 대비 Zn 원료의 몰분율(Zn/(Zn+Si))을 0~1까지 변화시켜 ZnO 양자점의 크기를 1.5~15nm까지 제어할 수 있음을 보고하였다. 그러나, SiO₂ 모체입

자뿐 아니라 ZnO 양자점들까지도 서로 응집한 큰 집합체(aggregates) 구조를 나타내어 응집도의 제어가 불가능하였고 발광특성을 밝히지 못하였다. Lu et al.(2006)의 기상공정으로 제조된 무응집의 ZnO 나노결정을 제외하면, SiO₂-ZnO 복합체의 경우 응집도의 제어가 가능한 제조법 또는 관련연구가 전무한 실정이다.

그러므로, 본 연구에서는 응집도를 액적내부로 제어할 수 있는 에어로솔젤법을 이용하여 SiO₂ 모체에 분산된 ZnO 양자점을 제조하여, 크기 및 분산도의 제어가능성의 확인 및 관련된 발광특성 조사를 그 목적으로 한다. 고해상도 전자현미경, 에너지 분산 분광을 이용한 원소 매핑 등을 사용하여 양자점의 크기와 분산도를 조사하였다. X-선 회절과 UV/VIS 분광기를 이용하여 양자크기효과를 확인하였으며, 광발광(Photoluminescence) 특성으로 양자점의 크기별 특성을 조사하였다.

2. 실험

SiO₂로 성장 억제된 ZnO 양자점은 Fig. 1에서 개략적으로 나타낸 에어로솔젤법을 이용하여 연속 제조된다. 먼저 2mℓ의 tetraethoxysilane(TEOS, Si[O(CH₂CH₃)₄])를 이온을 제거한 물, 염산(HCl), 에탄올에 녹인 후 아연질화물(Zinc Nitrate, Zn(NO₃)₂·6H₂O) 수용액과 섞어 60°C에서 계속 교반한다. 이때를 반응 시작으로 간주하여 적정시간(반응시간)이 지난 후 무화기에 넣어 분무를 시작한다. 위 네 물질의 혼합 몰비율(TEOS:H₂O:EtOH:Zn(NO₃)₂)은 1:231:68:1로 유지하고 이를 기본조건으로 한다. TEOS와 Zn(NO₃)₂의 몰비율을 1:0.1, 1:0.5, 1:1, 1:2로 변화하면서, 즉 Zn의 몰분율(Zn/(Zn+Si))을 0.09에서 0.67까지 증가시킨다. 또한 반응시간을 4시간에서 12시간까지 변화하여 다양한 크기의 솔을 제조한 후 초음속 무화기(nebulizer)에 넣어 고압 공기(게이지압력 30psi)로 분무한다. 액적을 운반하는 공기는 건조된 실리카 젤로 채워진 확산 건조기(diffusion dryer)를 거쳐 상대습도 10% 정도로 건조된 다음, 30cm길이의 튜브형 반응기로 공급된다. 이 때 액적의 건조/가열과정에서 부분반응된 SiO₂ sol의 gel화 과정과 TEOS의 가수분해 반응과 Zn(NO₃)₂의 열분해온도가 동시 또는 순차적

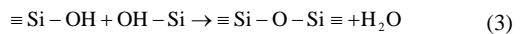
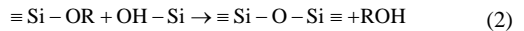
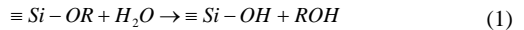
으로 발생한다. Zn(NO₃)₂에 대해 열중량 분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA, Q50)를 4°C/min로 동작시켜 Zn(NO₃)₂는 약 300°C에서 완전 열분해됨을 확인하여, 튜브형 반응기의 반응온도를 300°C에서 600°C까지 변화하였다. 공기의 유량은 1 lpm으로 유지하여 액적의 잔류시간은 약 1초에 해당되어 액적의 증발/열분해에 충분한 시간이 유지되게 한다. 이렇게 생성된 입자를 필터에 포집하여 향후 특성화에 사용한다.

주사 운동도 입자 크기 측정기(Scanning Mobility Particle Sizer)를 이용하여 기상중 에어로졸 입자의 크기 분포를 측정한다. 필터에 포집된 파우더를 30°~50°로의 2 범위에 대해 Cu-K X선 회절(X-ray diffraction, D/Max-2400, Rigaku) 분광을 측정하여 ZnO 양자점의 크기/결정상 등을 측정한다. ZnO 양자점과 SiO₂ 입자의 크기, 형상, 원소조성 및 배치 및 결정성 등을 고해상도 투과전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microprobe, HR-TEM, Hitachi H-7600, 200 keV)과 장착된 에너지 소산 분광기(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)를 이용하여 조사한다. 또한 자외선/가시광선 흡수 분광기(UV/Vis Spectrometry, SD 1000 UV-Vis Spectrophotometer, Scinco, Korea)로 ZnO 양자점의 광흡수특성과 양자크기효과를 관찰한다. 전자현미경 관찰용 샘플은 포집된 샘플을 에탄올에 분산시키고 탄소 코팅된 TEM 그리드에 용액을 피펫팅하여 건조 후 제작하여 사용한다.

3. 결 과

3.1 Aerosol-Gel 반응시간에 따른 ZnO 양자점의 크기 변화

알콕사이드 계열의 TEOS를 물과 에탄올의 혼합액에 섞어 교반하면, 다음의 가수분해(식1), 축알콜과정(식2) 또는 축수과정(식3)을 통하여 SiO₂ 솔 입자를 제조한다(Brinker and Scherer, 1989).



이때, 산성 촉매로서 HCl을 첨가하면 식1의 가수분해반응이 빨라져서 많은 Si-OH를 생성하게 되고, 식3에 의한 축수반응에 의한 SiO₂ 솔 생성 및 응집이 활발해지고 후속단계인 젤화(gellation)이 진행된다. 본 연구에서는 무화기내에서 전체 pH를 3.0으로 일정하게 유지하였다. 분무전 솔젤반응시간을 길어 할수록 분무한 액적내부에 미세한 솔입자가 부유하기 보다는 부분적으로 젤화된 SiO₂ 집합체(aggregate)가 존재하게 된다. 동적광산란법(Lee et al., 2006)을 이용하여 수용액상의 집합체 입자의 수력학적(hydrodynamic) 크기를 측정된 결과, 반응시간에 비례하여 100nm(4 hr)에서 270nm(12 hr)까지 지속적으로 성장하였다. 특히 SiO₂는 pH 2정도의 등전위점(Iso-electric point)을 가짐을 고려하면, pH 3.0의 강산성에서는 제타포텐셜이 -10 mV 이하이므로 솔의 활발한 응집이 예상되며(Kim et al., 2010; Lee, 2007),

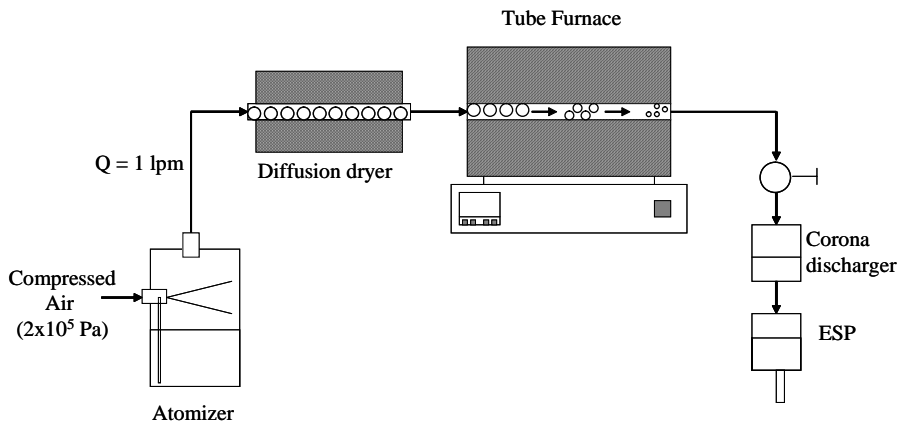


Figure 1. Experimental setup of aerosol-gel synthesis of ZnO quantum dots in SiO₂ matrix.

기본입자(< 10nm)보다 훨씬 큰 수력학적 직경과 반응시간에 따라 응집의 동적 성장결과를 설명한다. Rubio et al.(1997)은 H₂O/TEOS의 비율을 감소할 때 입자의 크기가 증가하는 것을 관찰하였다. 분무 후 솔벤트가 증발하여 액적의 크기가 작아질 때, SiO₂ 기본입자의 크기를 줄이게 되면 Zn(NO₃)₂와 ZnO가 생성될 것으로 예상되는 SiO₂ 입자간 기공을 줄일 수 있게 되고, 최종 ZnO 양자점의 크기를 감소할 수 있을 것으로 예상하여, 본 연구에서 231배로 높은 비율의 H₂O 조건을 선택하였다.

Zn(NO₃)₂의 반응온도를 파악하기 위하여 2장에서 설명한 방법에 따라 300, 500, 600℃의 세가지 반응로 온도에서 생성된 ZnO/SiO₂ 분체에 대해 X-선 회절패턴을 측정하였다. Fig. 2에서 600℃에서 Zn(NO₃)₂에서 ZnO로 완전한 열분해가 일어남을 확인할 수 있어, 향후 반응로 온도는 600℃로 고정하였다. 전술한 바와 같이 솔-겔 반응시간에 따라 SiO₂ 기본입자와 집합체 정도가 달라지므로, 두번째 실험변수로서 반응시간을 4시간과 12시간으로 달리할 때, 생성된 입자의 형상을 Fig. 3에서 나타내었다. 두 경우 모두 점선으로 표시한 바와 같이 약 5nm 전후의 결정화된 입자가 평균 100nm의 구형 비정질 입자에 포함되어 존재함을 확인하였다. Fig. 2의 600℃ XRD 결과에 대해 Scherrer 식을 적용한 결과, 약 5.6nm의

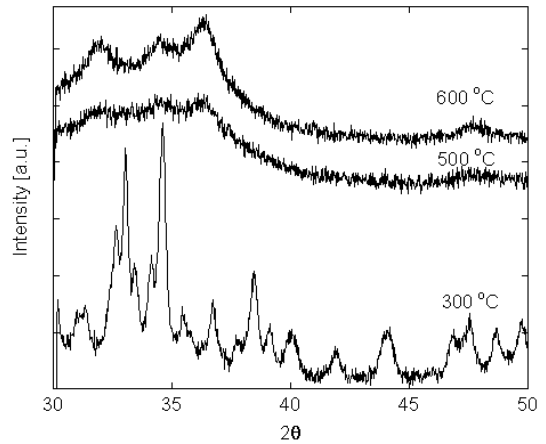


Figure 2. X-ray diffraction patterns of as-received SiO₂-ZnO powders at different reactor temperatures.

결정크기를 얻어 TEM의 결과와 유사함을 확인하였다. 4시간의 반응시간 결과에 비하여 12시간으로 반응시간을 길게 할 때, 구형 SiO₂ 모체의 표면이 거칠어짐을 확인할 수 있다. 반응시간이 길어짐에 따라 SiO₂ 솔의 집합체화(aggregation)화가 진행되어 더 큰 집합체가 액적내에 존재하므로, 액적의 증발과 가열 시 SiO₂의 소결이 늦어져서 표면이 거칠어지는 것으로 사료된다. 그러나 ZnO 양자점의 크기는 반응시간에 따라 거의 변화하지 않는 것으로 봐서 원래의

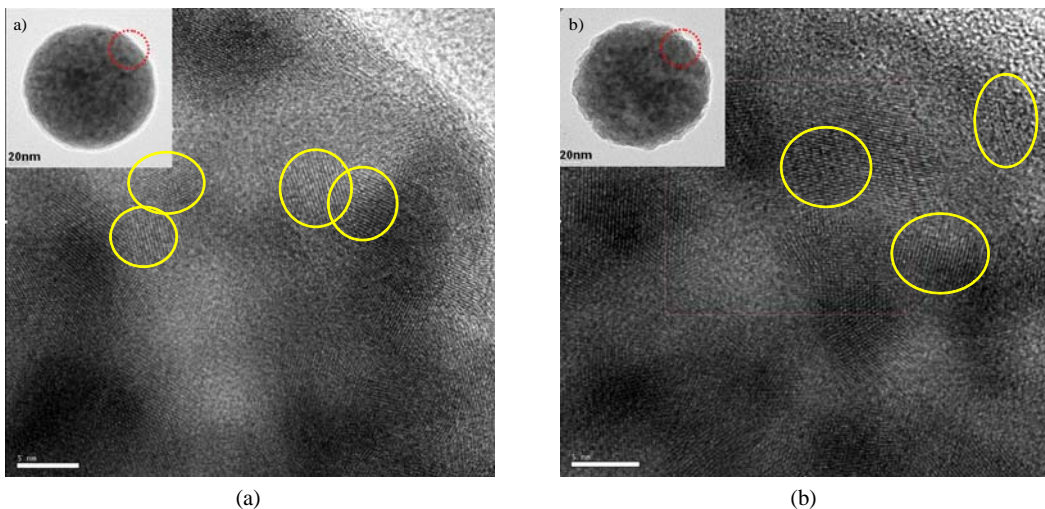


Figure 3. HR-TEM images of crystalline ZnO quantum dots in an amorphous SiO₂ sphere obtained at tubular reactor temperature of 600℃ after sol-gel reaction times of (a) 4 hr and (b) 12 hr. The inset is the low-magnification image of the pristine particle.

의도대로 SiO₂가 ZnO의 집합체화를 막는 장점을 제공하는 것으로 판단된다.

3.2 Zn(NO₃)₂ 농도에 따른 ZnO 양자점의 크기와 분산도 변화

ZnO 양자점의 크기와 분산도를 제어하기 위하여, TEOS와 Zn(NO₃)₂의 농도비를 1:0.1에서 1:2까지 증가시켰다. 이때 생성된 입자의 HR-TEM 사진을 Fig. 4에서 나타내었다. 최소 농도의 Zn(NO₃)₂의 경우 (1:0.1) Fig. 4a에서와 같이 1-3nm(CMD 2nm)로 무용

집의 ZnO가 비정질의 SiO₂ 모체에 분산되어 제조되었다. Zn(NO₃)₂의 농도를 증가함에 따라 ZnO의 크기가 3, 7nm로 증가함을 Figs 4b-4d에서 확인하였고, 1:1 이상으로 Zn가 Si보다 더 높은 농도로 투여되면, ZnO입자의 성장과 함께 증착이 발생함을 확인하였다. 특히 주목할 점은, ZnO 양자점이 저농도의 Zn(NO₃)₂에서는 SiO₂입자의 표면보다는 내부에만 분포하지만, Zn(NO₃)₂의 농도 증가에 따라 점차 표면까지 진출하여 1:2의 농도비에서는 SiO₂표면에 많은 ZnO 양자점이 분포하여 전체 입자의 표면을 거칠게

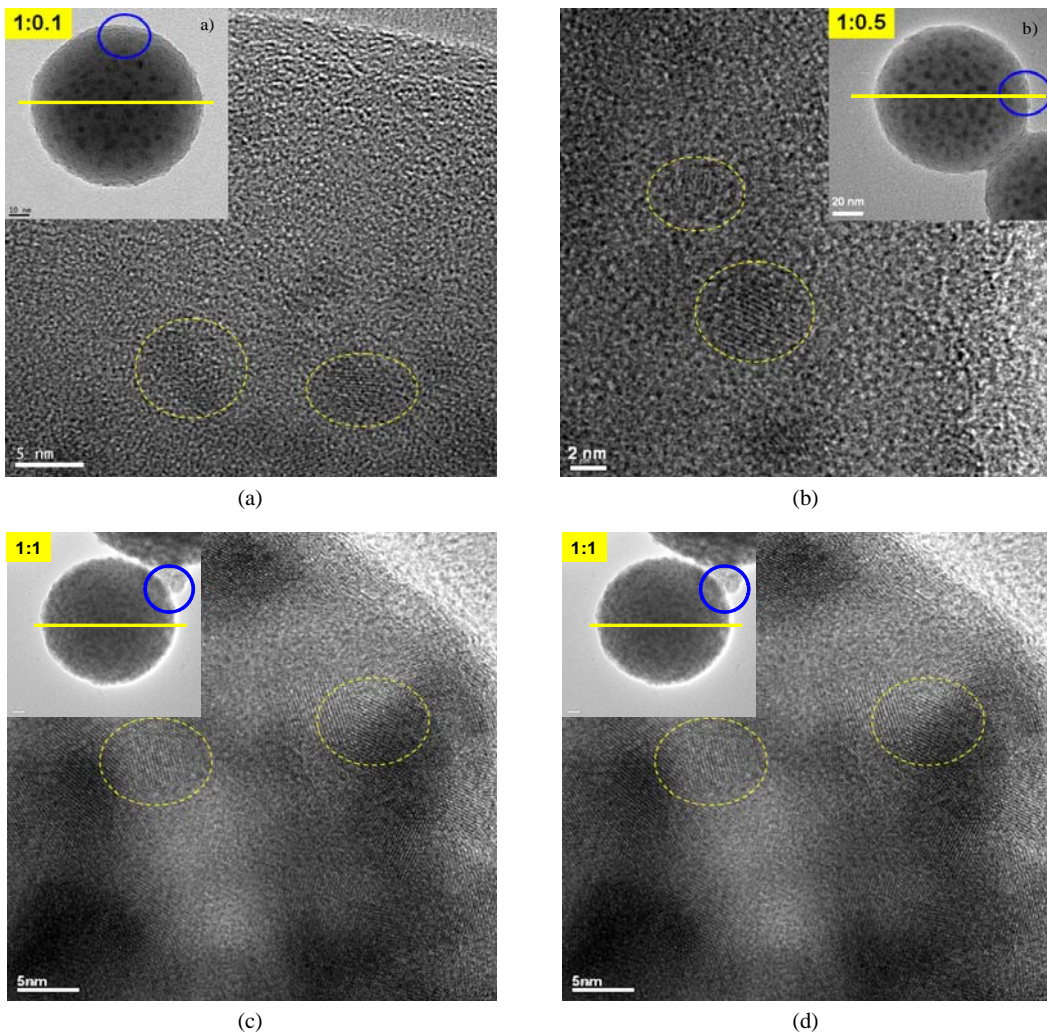


Figure 4. HR-TEM image of ZnO q dots in a SiO₂ sphere obtained at the precursor molar ratios of TEOS:Zn(NO₃)₂ of (a) 1:0.1, (b) 1:0.5, (c) 1:1, and (d) 1:2. The inset is the low-magnification image of the pristine particle.

만든다. Inset 그림의 점선을 따라 Zn, Si, O의 세 원소의 농도분포를 TEM에 장착된 EDS line scan을 통하여 측정하였고, 위의 관찰된 결과를 Fig. 5에서와 같이 재확인하였다. 즉 1:0.5이하의 저 농도 조건에서는 주로 SiO₂입자의 중심부에 Zn 원소가 분포하다가, 1:1 이상의 고농도 조건에서는 전체 SiO₂입자에 균일하게 분포하여, 분포도가 제어됨을 알 수 있다.

Jayanthi et al.(1993)에 의하면, 솔벤트가 액적으로부터 증발할 때, 용해된 염의 농도는 액적의 표면에서 국부적으로 증가하여 액적의 내부로 확산한다. 증발률이 확산율에 비해 더 높은 경우 용질의 확산이 상대적으로 낮아 표면근처에서 염의 재석출로 인하여 속이 빈 껍질구조를 가지며, 그 반대의 경우

액적 전체에서 고른 석출로 속이 찬 구조를 나타낸다. Figs 3-4의 속이 찬 입자형상은 현재의 실험조건이 빠른 확산조건에 해당됨을 지시하며, 이를 검증하기 위하여 용질의 확산과 솔벤트의 증발을 대표하는 두 특성시간을 다음과 같이 계산하였다. 용질 확산의 특성시간 τ_d 는 액적의 표면적(d_d^2)과 용질의 확산계수(D_s)의 비로 정의된다(Firmansyah et al., 2009). 여기서 수용액에서 이온으로 존재하는 이온성 용질인 Zn²⁺와 비이온성인 TEOS 분자의 확산계수는 달리 계산된다. 먼저 298 K의 희석용액에서 이온성 용질의 D_s 는 다음 식으로 계산된다.

$$D_s = 298 R_g [1/\nu^+ + 1/\nu^-] / F^2 [1/\lambda_+^0 + 1/\lambda_-^0] \tag{4}$$

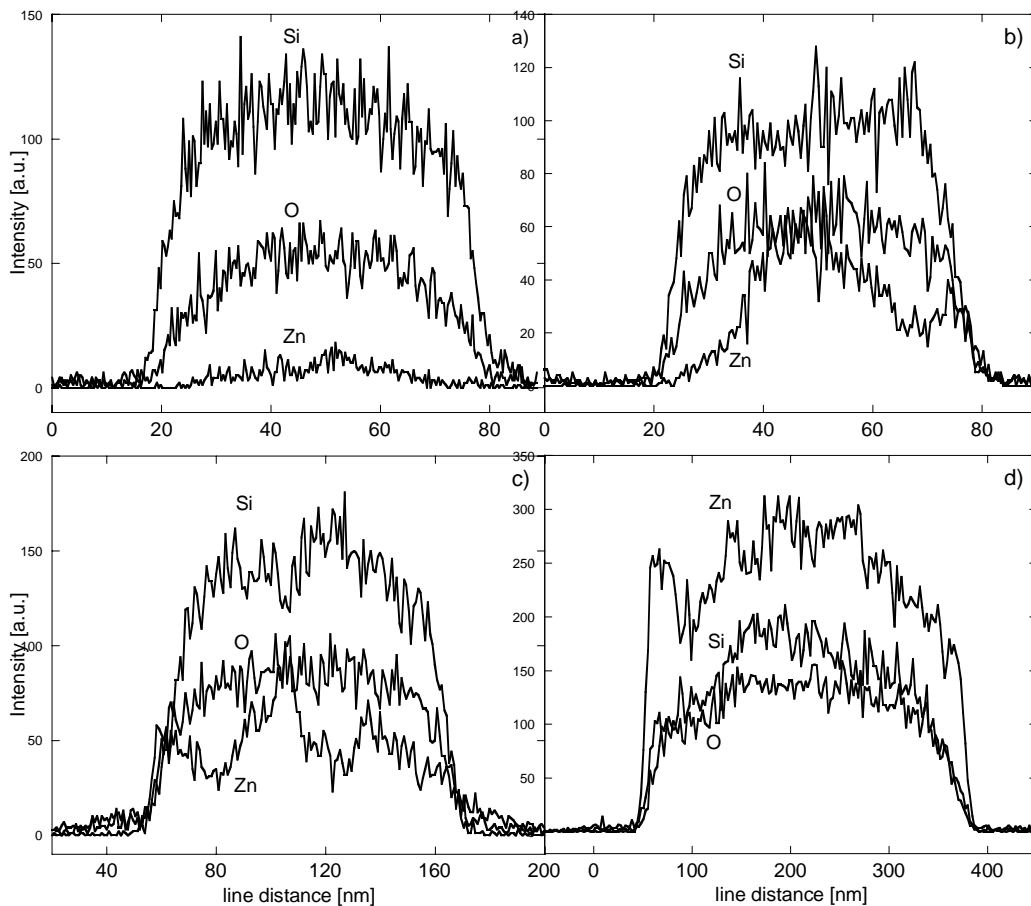


Figure 5. Elemental composition profiles of Si, O, and Zn along the dotted yellow lines in Fig. 4 for ZnO q dots embedded in a SiO₂ sphere that are obtained at four different precursor molar ratios of Si:Zn of (a) 1:0.1, (b) 1:0.5, (c) 1:1, and (d) 1:2.

여기서 R_g는 기체상수, F는 Faraday 상수, v⁺와 v⁻는 양이온과 음이온의 대전가수를 나타내고, ⁰는 제한적 이온전도도(limiting ionic conductance)를 나타낸다. 본 연구에서 에어로졸화 되는 용액인 298K의 0.25 M Zn(NO₃)₂-H₂O-EtOH 수용액에 대하여 v^{Zn²⁺} = 2, v^{NO₃⁻} = 1, ⁰_{Zn²⁺} = 54.0, ⁰_{NO₃⁻} = 71.4 ⁻¹cm² mol⁻¹임을 이용하여, Zn²⁺의 D_s는 1.2 x 10⁻⁵ cm²/s가 됨을 확인하였다. 또한 비이온성으로 액적에 잔류하는 TEOS의 D_s를 다음의 Wilke와 Chang의 수식(Reid et al., 1987)을 이용하여 다음과 같이 계산하였다.

$$D_s^0 = 7.4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T / [\eta_B V_A^{0.6}] \quad (5)$$

여기서 M_B는 솔벤트의 분자량(g/mol), B는 솔벤트의 점도(cP), V_A는 비등점에서 용질의 molar 부피(cm³/mol), 는 솔벤트의 결합계수(association factor)이다. TEOS에 대한 V_A는 Schroeder Additive 방법(Reid et al., 1987)을 이용하여 196cm³/mol로 계산되었다. TEOS의 물과 에탄올에 대한 확산계수는 6.2510⁻⁶ cm²/s 8.6510⁻⁶ cm²/s로 계산되어 혼합솔벤트의 점도 1.81 cP를 고려하면 혼합솔벤트에서 TEOS의 유효확산계수는 2.99 10⁻⁶ cm²/s가 된다. 위의 Zn²⁺이온과 TEOS의 확산계수를 이용하면, 두 용질의 확산특성시간 s_d는 1 m 액적에 대하여 8.33x10⁻⁴ s와 3.34x10⁻³ s로 각각 계산되어 TEOS의 확산이 약 4배 느리게 발생한다(Raghu et al., 2002).

솔벤트의 증발에 의한 액적의 수축을 나타내는 특성시간을 다음 식을 이용하여 계산하였다(Firman-syah et al., 2009).

$$s = R_g T_{pp} d_d^2 / (8D_v M_v P_{v,sat}(T_p)) \quad (6)$$

여기서 T_p와 p_v는 액적의 온도와 밀도를, M_v와 P_{v,sat}는 물분자의 분자량과 포화증기압을 나타낸다. 물분자의 기체확산계수(D_v = 0.26 cm²/s)(Willeke and Baron, 1993)를 고려하면 s_v는 2.1 x 10⁻⁴ s가 되어, Zn²⁺이온과 TEOS의 확산시간 s_d보다 각각 4배와 16배로 훨씬 작아져서, 솔벤트의 증발이 용질의 확산보다 더 빨리 발생하는 것을 알 수 있다. 온도가 증가하면 포화증기압의 지수함수적인 온도의존성에 의하여 s_v는 s_d보다 훨씬 더 빨리 감소한다. 이를 고려하면, 혼합액적의 증발시, 액적의 표면에서 TEOS의 농도가 Zn²⁺ 이온에 비해 훨씬 빨리 증가하고(4배 느린 내부확산에 의해) 추가 솔젤반응을 통해 새로운 SiO₂ 솔이 표면근처에서 형성될 것으로 예상된다. 또한

물에 비해 에탄올의 비등점이 낮아 더 빨리 증발하므로, 증발이 진행됨에 따라 에탄올에 주로 용해되는 TEOS는 표면으로, 물에 용해되는 Zn²⁺이온은 물과 함께 액적의 중심으로 이동하게 된다. 이는 Zn(NO₃)₂가 TEOS보다 더 적은 1:0.1, 1:0.5의 조건에서 관찰된 분산도의 변화 결과와 일치한다(Figs 4-5 참고).

3.3 ZnO 양자점의 광학적 성질

전절에서 독립된 ZnO 양자점의 크기가 2nm에서 7 nm까지 제어 가능하였으므로, 크기별로 제작된 ZnO/SiO₂ 복합체 입자에 대하여 UV/Vis 흡수분광을 측정하였다. 분광의 흡수계수는 광원의 에너지(h) 및 ZnO의 밴드갭에너지(E_g)와 다음 식(6)으로 관계되므로 분광패턴을(h)²와 h의 함수로 Fig. 6과 같이 도시하면 x절편이 E_g가 된다.

$$\alpha = A(hv - E_g)^{1/2} / (hv) \quad (6)$$

Fig. 6에서 Zn(NO₃)₂를 줄일수록, 즉 ZnO의 크기를 줄일수록, E_g가 Bulk값(3.35 eV)에 가까운 3.4 eV에서 3.7 eV까지 증가함을 관찰할 수 있고 이는 양자크기효과로 설명된다.

Zn:Si의 비율을 1:0.05에서 1:2까지 변화하여 제조한 다양한 샘플에 대하여 실온에서 광발광(Photoluminescence emission) 분광을 Fig. 7에 나타내었다. 측정된 모든 ZnO-SiO₂ 복합 입자들에게서 2.2~2.8 eV

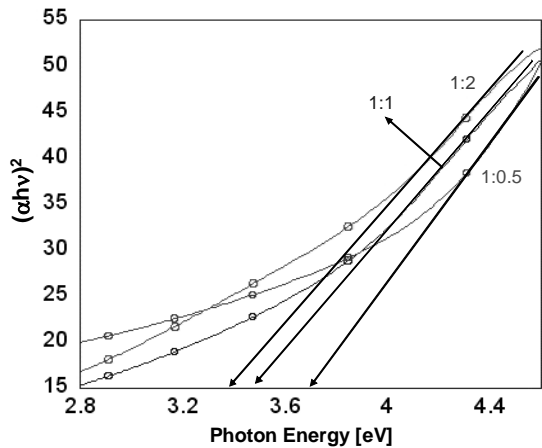


Figure 6. UV/VIS spectroscopy profiles of ZnO q dots in SiO₂ matrix synthesized at the four different precursor molar ratios.

의 넓은 녹색 발광이 관찰되었고, ZnO 입자의 크기가 작아질수록 녹색 피크의 위치가 더 높은 에너지 쪽으로 이동(Blue shift)하였다. 이는 Chakra-barti et al.(2003, 2004)의한 ZnO-SiO₂ 박막의 PL 특성과 유사하다. 또한, 그들이 제시한 바와 같이, 2.38-2.66 eV의 녹색발광은 산소부족과 관련된 결합에 고착된 ZnO의 전자 및 홀과 그 상대자(홀 및 전자)의 재결합에 기인하며(D1과 D2 emission), 입자의 크기가 작아질수록 결합의 에너지 준위가 커져 해당 피크가 더 높은 에너지로 이동하는 것으로 사료된다. 또한 1:0.5 이하의, 즉 ZnO 양자점이 SiO₂ 입자에 내포되는 경우의, 샘플의 녹색발광 피크는 아주 넓고 두 개의 2.3, 2.8 eV의 피크로 구성되어 D2, D1의 결합 관련 피크에 해당된다고 판단된다. 그런데, Zn의 농도가 1:1 이상 증가하여 SiO₂표면에 노출된 ZnO 양자점이 존재할 경우는, ZnO의 크기가 양자크기효과를 나타낼 정도로 여전히 작지만 확연히 다른 녹색 발광특성을 나타낸다. 즉 내포하는 ZnO의 경우(1:0.5 이하)에 비해, 2.8 eV의 D1 피크강도가 무시할 정도이다.

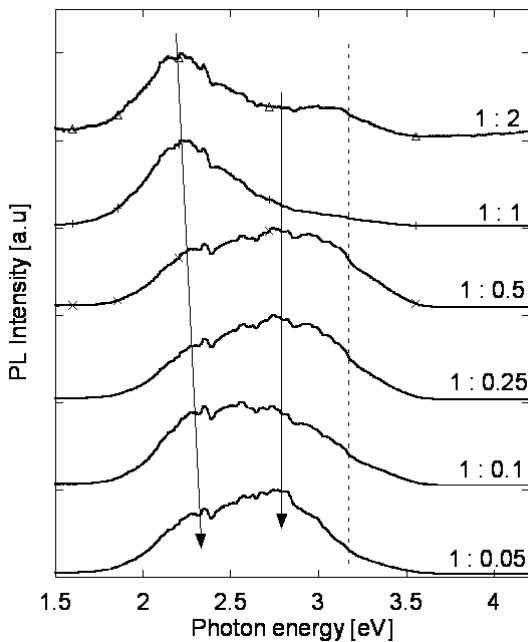


Figure 7. Photoluminescence emission spectra of as-received ZnO-SiO₂ samples made at different ratios of Si to Zn.

또한 ZnO가 가장 크고 입자 표면에도 존재하는 1:2 샘플의 경우에만, 3.1 eV의 엑시톤 발광이 명확히 보여 1:1 샘플의 경우 UV 흡수특성은 없지만 가시광선의 발광체로서의 가능성을 볼 수 있다. 그리고 3.1 eV의 엑시톤 발광은 기존의 3.25 eV에서의 bulk ZnO-SiO₂의 발광에 비해 상대적으로 적은 에너지에 위치하여, 양자크기효과로서는 설명이 불가능하다. 대신 ZnO가 SiO₂의 표면에 노출되어 OH기가 표면에 존재하여, 더 낮은 에너지로의 이동이 일어나는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 에어로솔젤법에 의하여 구형 SiO₂ 입자에 분산된 ZnO 양자점을 제조하였고, 기존의 화염 및 흡식법에 의해 제조된 ZnO 양자점에 비해, 무용집의 ZnO 양자점을 2~7nm로 크기 및 분포도의 제어가 가능함을 보였다. 특히, Zn 원료의 농도가 낮은 경우에는 SiO₂ 입자의 내부에 2nm 크기의 양자점이 균일 분산하다가, Si:Zn의 몰비율이 1:1 이상으로 커지게 되면 점차 표면까지 ZnO 양자점이 존재하여 표면을 거칠게 만드는 것을 관찰하였다. 입자의 크기에 의한 양자크기효과를 UV/Vis 흡수분광에서 확인하였고, 3.1 eV의 엑시톤 발광에 비해 훨씬 큰 녹색발광특성(2.4 - 2.8 eV)으로 기존의 나노스케일 ZnO-SiO₂ 입자 또는 박막의 특성과 일치하는 광학특성을 확인하였다.

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea(NRF) Grant funded by the Korea government(MEST)(No. 2009-0086170).

References

Brinker, C. J. and Scherer, G. W. (1989). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York.

- Chakrabarti, S., Ganguli, D., and Chaudhuri, S. (2003) *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, 36, 146-151.
- Chakrabarti, S., Ganguli, D., and Chaudhuri, S. (2004) *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201, 2134-2142.
- Carnes, C. L. and Klabunde, K. J. (2000) *Langmuir*, 16, 3764.
- Firmansyah, D. A., Kim, T., Kim, S., Sullivan, K., Zachariah, M. R., and Lee, D. (2009) *Langmuir*, 25, 7063-7071.
- Fonoberov, V. A., Alim, K. A., Balandin, A. A., Xiu, F., and Liu, J., (2006). *Phys. Rev. B*, 73, 165317.
- Fu, Z., Yang, B., Li, L., Dong W., Jia, C., and Wu, W. (2003) *J. Phys: Condens. Matter*, 15, 2867-2873.
- Jayanthi, G. V., Zhang, S. C., Messing, G. L. (1993) *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 478.
- Keis, K., Magnusson, E., Lindstrom, H., Lindquist, S. E., Hagfeldt, A. (2002) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 73, 51-58.
- Kim, K. K., Koguchi, N., Ok. Y. W., Seong, T. Y., and Park, S. J. (2004) *Appl. Phys. Lett.*, 84, 3810-3812.
- Kim, S., Lee, K. S., Zachariah, M. R., and Lee, D. (2010) *J. Colloid Interface Sci.*, in press.
- Kumar, N., Dorfman, A., and Hahm, J. (2006) *Nanotech.*, 17, 2875-2881.
- Lee, B. H. and Kang, S. M. (2006) *Curr. Appl. Phys.*, 6, 844-851.
- Lee, D., Kim, J. W., and Kim, B. G. (2006) *J. Phys. Chem. B*, 110, 4324-4328.
- Lee, D. (2007) *Langmuir*, 23, 6011-6018.
- Lee, J. M., Choi, B. H., Ji, M. J., Park, J. H., Kwon, J. H., and Ju, B. K. (2009) *Semicond. Sci. Technol.*, 24, 055008.
- Li, Y., Valle, F.D., Simonnet, M., Yamada, I., and Delaunay, J.-J. (2009) *Nanotech.*, 20, 044501.
- Lin, Y.-R., Yang, S.-S., Tsai, S.-Y., Hsu, H. C., Wu, S. T., and Chen, I-C. (2006) *Cryst. Growth Des.*, 6, 1951-1955.
- Lu, J. G., Ye, Z. Z., Huang, J. Y., Zhu, L. P., and Zhao, B. H., Wang, Z. L., and Fujita, S. (2006) *Appl. Phys. Lett.*, 88, 063110.
- Madler, L., Start, W. J., and Pratsinis, S. E. (2002) *J. Appl. Phys.*, 92, 6537-6540.
- Raghu, R., Lee, D., Sakurai, H., and Zachariah, M.R. (2002) *J. Phys. Chem. A*, 106, 11083-11092.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., and Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
- Rubio, F., Rubio, J., and Oteo, J. L. (1997) *J. Sol-Gel Sci, Technol.*, 8, 159-163.
- Tani, T., Madler, L., and Pratsinis, S. E. (2002) *J. Materials Sci.*, 37, 4627-4632.
- Wang, H., Li, G., Jia, L., Wang, G., and Tang, C. (2008) *J. Phys. Chem. C*, 112, 11738-11743.
- Willeke, K. and Baron, P.A. *Aerosol Measurement: Principle, Techniques, and Applications*; Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
- Zhou, H., Alves, H., Hofmann, D. M., Kriegseis, W., Meyer, B. K., Kaczmarczyk, G., and Hoffmann, A. (2002) *Appl. Phys. Lett.*, 80, 210.
- Zhou, Q. F., Sharp, C., Cannata, J.M., Shung, K. K., Feng, G. H., and Kim, E. S. (2007) *Appl. Phys. Lett.*, 90, 113502.