

## 합성수용액의 Preheating 시간을 변화시켜 수열합성법으로 성장시킨 산화아연 나노선

노임준<sup>1</sup>, 신백균<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 인하대학교 전기공학부

### ZnO Nanowires Grown by Hydrothermal Synthesis Using Synthesis Solution Prepared with Various Preheating Time

Im-Jun No<sup>1</sup> and Paik-Kyun Shin<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received March 15, 2012; Revised April 8, 2012; Accepted April 27, 2012)

**Abstract:** ZnO nanowires were synthesized by hydrothermal technique. Prepared synthesis aqueous solutions were preserved by preheating in autoclave type synthesis equipment with various preheating time of 1 h difference. ITO-coated corning glass substrates deposited with AZO seed layers were then inserted in the preheated synthesis aqueous solutions and ZnO nanowires were grown for 180 min at 90°C. Density, length and aspect ratio of the grown ZnO nanowires were investigated. Composition, structural and optical properties of the grown ZnO nanowires were analyzed. Characteristics of the ZnO nanowires were comparatively studied in relation with Zn<sup>2+</sup> ion concentration measured directly after the preheating of synthesis aqueous solution.

**Keywords:** Hydrothermal synthesis, Nanowire, Preheating, ZnO, Ion concentration

#### 1. 서론

산화아연 (zinc oxide)은 우수한 전기적, 광학적, 구조적 특성 때문에 나노기술의 향후 전망과 실용화에 있어 매우 유망한 재료이며 [1-3], 넓은 광학적 밴드갭 (3.37 eV)과 높은 여기자 결합 에너지 (60 meV)를 가지고 있다 [4]. 특히 1차원 구조의 산화아연 나노선은 저렴한 가격, 발광특성, 넓은 밴드갭 때문에 중요한 반도체 재료로써 많은 관심을 받고 있다. 따라서 산화아연 나노선은 광촉매, 가스센서, 바리스터, 태양전지, 나노발전기, 전계방출소자 등 다양한 분야에서 널리 응용되어 왔고, 현재에도 이를 이용한 많은 연

구가 진행되고 있다 [5]. 1차원 나노구조체는 기존 박막형태의 2차원 구조체와는 또 다른 특성을 갖는다. 우수한 특성을 갖는 1차원 산화아연 나노선을 합성하는데 있어 서로 다른 여러 가지 방법이 연구되고 있으며, 이는 크게 기상합성법과 액상기반 합성법의 두 가지로 분류될 수 있다. 기상합성법은 열기상증착법 (thermal vapor evaporation), 화학기상증착법 (chemical vapor deposition), 펄스 레이저 증착법 (pulsed laser deposition) 등이 있다. 액상기반 합성법은 수열합성법 (hydrothermal synthesis method), 전기화학법 (electrochemical method), 전기증착법 (electro deposition method) 등이 있다. 이 중 액상기반 수열합성법은 산화아연 나노선을 합성함에 있어 가장 용이한 방법 중 하나이다. 액상기반 수열합성법은 공정조건이나 도핑 및 시약을 달리하여 나노로드,

a. Corresponding author: [shinsensor@inha.ac.kr](mailto:shinsensor@inha.ac.kr)

나노 휘스커, 나노와이어, 나노플라워, 나노튜브 등 다양한 형태로 구현이 가능하다 [6]. 특히 수열합성법은 공정의 간편성, 대면적 생산에 있어서의 신뢰성, 경제성 등의 이유 때문에 많은 연구그룹에서 선호되는 기술이기도 하다. 반면에, 액상기반 수열합성법에서는 나노선의 합성 시간이 비교적 길고 합성된 나노선이 길이의 한계를 가지고 있다. 또한 선택적 영역에서 단일 나노선을 합성하기 어려워 실질적으로 밀도 조절에 있어 많은 어려움을 가지고 있다 [7]. 본 연구에서는 산화아연 나노선을 성장시키기 위한 수열합성법에서 합성수용액의 preheating 시간을 변화시키고, 합성된 산화아연 나노선의 밀도, 길이, 직경을 주사현미경 (SEM)으로 조사하고, X선 회절분석법 (XRD)으로 그 성분을 분석하였다. 산화아연 나노선의 광학적 특성은 광발광분석 (photoluminescence: PL)으로 조사하였다. 또한, 시간 변화를 두어 preheating된 합성수용액 내  $Zn^{2+}$  이온 농도를 분석하여,  $Zn^{2+}$  이온농도의 변화량에 따라 합성된 ZnO 나노선의 특성을 비교 분석하였으며, 합성수용액 내 이온농도 변화가 수열합성법으로 성장된 산화아연 나노선의 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 산화아연 나노선의 수열합성법에 의한 성장을 위한 촉매층 제작

산화아연 나노선을 합성하기 위하여 수열합성법을 이용하였다. 본 연구는 산화아연 나노선을 기반으로 하는 전자소자에 응용을 목표로 하고 있으며, 이를 위해 나노선을 성장시킬 기판으로 ITO (indium-tin-oxide)가 200 nm 증착된 상용 코닝 글라스를 사용하였고, ITO는 투명전극의 역할을 한다. 먼저 기판을 초음파 세척법으로 각각 아세톤 (10분), 에탄올 (10분), 이소프로필알콜 (10분) 및 DI-water (10분)의 순서로 세척하고, 세척을 마친 기판은 질소가스로 건조시켰다. ZnO 나노와이어 성장을 위한 촉매층은 추후 응용소자 시 소자의 특성을 저하시키지 않도록 하기 위해 높은 전기전도성을 가지도록 알루미늄이 도핑된 산화아연 타겟 ( $Al_2O_3$  2 wt%, ZnO 98 wt%)을 스퍼터링으로 증착한 AZO 박막을 45 nm 두께로 증착하였다. 촉매층의 스퍼터링 공정은 분위기 가스 Ar (40 sccm)/ $O_2$  (0.5 sccm), 공정압력 5 mtorr, 기판온도

200°C, DC 펄스 파워 (100 W, 1.1  $\mu$ s, 350 kHz) 조건으로 수행하였다.

### 2.2 합성수용액의 Preheating과 수열합성법에 의한 산화아연 나노선의 성장

수열합성법을 위한 합성수용액은 zinc nitrate-hexahydrate [ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 0.015 M], hexamethylenetetramine [HMT;  $C_6H_{12}N_4$ , 0.015 M], polyethylenimine [PEI, 0.03 M] 및 ammonium chloride [AC, 0.09 M]를 7 L 탈이온수 (DI-water)에 넣고 실온에서 마그네틱바를 이용하여 6시간 혼합시켜 제조하였다. 혼합된 합성 수용액은 각각 400 ml를 6개의 밀폐형 배양병에 담고 항온수조형 나노구조체 성장장비에 넣어 preheating하였다. Preheating은 각각 1시간 차이로 1-6시간 수행하였으며, preheating 직후 합성수용액의  $Zn^{2+}$  이온농도를 유도결합 플라즈마 방출분광계 (inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)를 이용하여 측정하였다. ZnO 나노선은 preheating 시간을 변화시킨 합성 수용액에 AZO 촉매층이 증착된 ITO/corning glass 기판을 담고 90°C 온도로 180분 동안 성장시켰다. 수열합성된 ZnO 나노선이 성장된 기판은 합성 수용액에서 빼낸 후 탈이온수로 수차례 세척시키고 질소 가스를 이용하여 건조시킨 후 70°C 오븐에서 30분 동안 완전 건조시켰다.

### 2.3 촉매층 및 수열합성법으로 성장된 산화아연 나노선의 특성 분석

수열합성법에 의한 산화아연 나노선 합성에 사용된 AZO 촉매층의 구조적 특성은 X-선 회절분석기 (x-ray diffraction, XRD)를 이용하여 분석하였다. 합성된 산화아연 나노선의 표면 형태는 전계방출형 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 이용하여 밀도, 길이 및 직경을 분석하였다. 산화아연 나노선의 성분은 X-선 분광분석법 (energy dispersive spectrometer, EDS)을 이용해 분석하였고, 광학적 특성은 광발광분석 (photoluminescence, PL)으로 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 AZO 촉매층의 구조적 특징

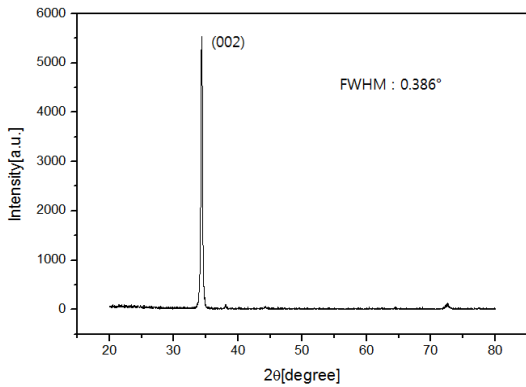


Fig. 1. XRD pattern and FWHM value of AZO seed layer.

촉매층은 나노선을 성장시키는데 필수적이다. 촉매층은 합성된 나노선의 특성 조절에 매우 중요한 역할을 하며, 나노선의 직경, 밀도, 길이 등이 촉매층으로부터 많은 영향을 받는다. 본 연구의 목적은 합성 수용액의 preheating 시간 변화에 따른 산화아연 나노선의 특성변화이므로, 촉매층의 제작은 한 가지 조건으로 고정하여 수행하였다. 촉매층의 구조적 특성을 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법 (XRD)을 이용하여 회절 패턴과 반폭치 (full width at half maximum, FWHM)를 분석하였다. 그림 1은 본 연구에서 산화아연 나노선의 수열합성법에 의한 성장을 위해 사용된 AZO 촉매층의 XRD 분석 결과이다. 그 결과, AZO 촉매층은 결정크기가 2.58 Å이고, 반폭치 값은 0.386°이면서 우세한 *c*-축 배향성을 갖는 것으로 분석되었다.

### 3.2 수열합성법으로 성장된 산화아연 나노선의 표면특성

수열합성법에 의한 성장 전에 합성수용액을 1시간 간격의 차이로 preheating시킨 후, 각기 다른 합성수용액에서 성장된 산화아연 나노선의 FE-SEM 이미지를 그림 2에 나타내었다.

SEM 이미지 분석결과, 수열합성법으로 성장된 산화아연 나노선은 합성 수용액의 preheating 시간 변화에 따라 뚜렷한 길이 변화를 보였다. 하지만 그 밀도 및 직경은 합성 수용액의 preheating 변화에 대해 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 합성 수용액의 preheating 시간 변화에 따른 이온농도의 감소에 의한 것으로 예측될 수 있다.

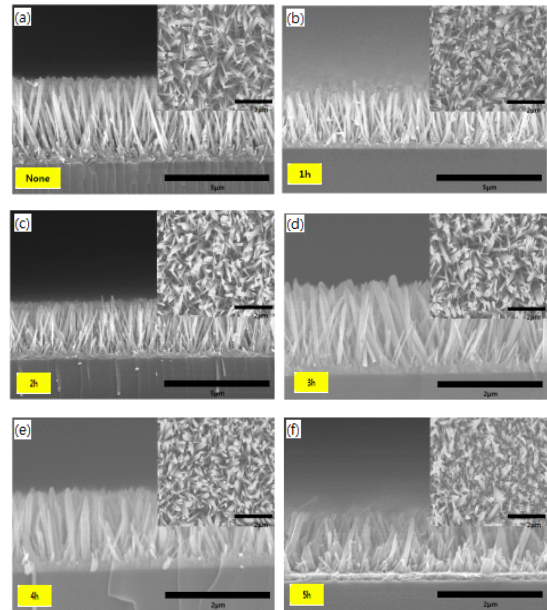


Fig. 2. FE-SEM images of ZnO nanowires prepared after various preheating time of synthesis aqueous solution.

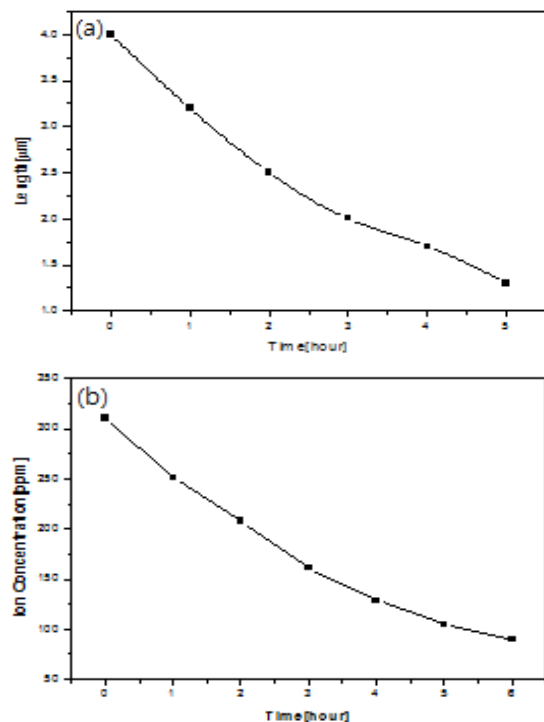


Fig. 3. Length variation of ZnO nanowires prepared by hydrothermal method (a) and Zn<sup>2+</sup> ion concentration variation according to preheating time of synthesis solution (b).

그림 3에 preheating 직후 유도결합 플라즈마 방출 분광계로 측정된 합성 수용액 내  $Zn^{2+}$  이온 농도와 preheating 시간을 변화시킨 합성 수용액으로 각각 수열합성법으로 성장된 산화아연 나노선의 길이 변화 추이를 나타내었다.

그림 3에서 볼 수 있듯이 합성 수용액의 preheating 시간이 변화함에 따라 수열합성법으로 성장시킨 산화아연 나노선의 길이 변화가 뚜렷하며, 합성 수용액의 preheating 시간이 길어지면 성장된 산화아연 나노선의 길이가 줄어든다. 이처럼 산화아연 나노선의 길이가 줄어드는 효과는  $Zn^{2+}$  이온농도 변화와 밀접한 관계가 있을 것으로 예측하여, preheating 직후 합성 수용액 내  $Zn^{2+}$  이온농도를 유도결합 플라즈마 방출분광계로 측정하였으며, 그 결과가 그림 3(b)에 나와 있다. Preheating 시간이 길어질수록 합성 수용액 내  $Zn^{2+}$  이온농도가 감소하는 것이 확연히 보인다. 수열합성법에서 합성 수용액에 열에너지가 가해지면 수용액 내  $Zn^{2+}$  이온과  $OH^-$  이온이 결합하여 나노선이 합성 되는데 합성시간이 길어지면 결과적으로 많은 화학반응이 일어나고, 합성시간의 경과에 따라 합성 수용액 내 결합에 참여할 이온농도는 감소하게 된다. 이러한 화학반응은 촉매층에서 더 많이 일어나겠지만 실질적으로 반드시 촉매층 위에서만 일어나는 것이 아니라 촉매층 외에서도 많이 일어난다 [1]. 그러므로 촉매층이 증착된 기판을 넣고 적절한 온도로 가열하면, 실질적으로 합성이 이루어지지 않더라도 열에너지가 가해짐에 따라 합성수용액 내에서 화학반응이 일어나기 시작하며, 그 결과 이온 농도는 감소하고 이온농도가 감소함에 따라 나노선의 길이도 감소한다 [8]. 본 연구에서는 이러한 합성 수용액 내 이온농도 변화가 나노선의 합성에 미치는 영향을 실제로 증명하고 있다. 산화아연의 경우 2개의 극성면 (0001)과 6개의 비극성면 (0110)을 가지고 있다. 이 중 특히 정극성으로 대전된 (0001)면의 표면 에너지는 다른 면에 비하여 높다. 결과적으로 나노선은 (0001)방향을 따라 더욱 빠르게 성장한다. 그림 2에 나타난 산화아연 나노선의 SEM 분석 결과를 보면, 그 끝이 합성 수용액의 preheating 시간이 길어짐에 따라 더욱 뾰족한 팁의 형상을 띄는 것을 확인할 수 있다 [1]. 이는 합성 수용액의 preheating 시간의 증가에 따른 이온농도의 감소에 따른 것이고, 특히 산화아연 나노선이 (0001)방향으로 우세하게 성장 하던 중 이온농도의 감소로 인하여 점점 나노선의 중심으로만 자라 결과적으로 보다 뾰족한 팁의 형상으로 되는 것으로 판단된다.

### 3.3 수열합성법으로 성장된 산화아연 나노선의 성분 및 광학적 특성

수열합성법으로 성장된 산화아연 나노선의 성분을 EDS (energy dispersive spectrometer) 분석법으로 조사하여 그림 4에 나타내었다. 분석 결과, 분석범위 내 원자비율의 경우 Zn: 61.17%, O: 38.83%로 구성되어 있었으며, 산화아연 외 또 다른 불순물의 성분은 분석되지 않았다. 그러므로 본 연구에서 합성된 산화아연 나노선은 순수한 산화아연 성분만을 함유함이 입증되었다.

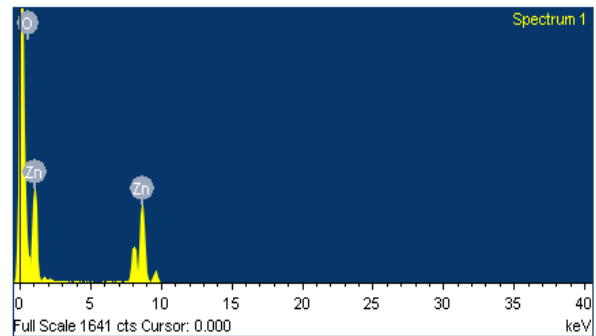


Fig. 4. Energy dispersive spectrometer spectra of ZnO nanowire.

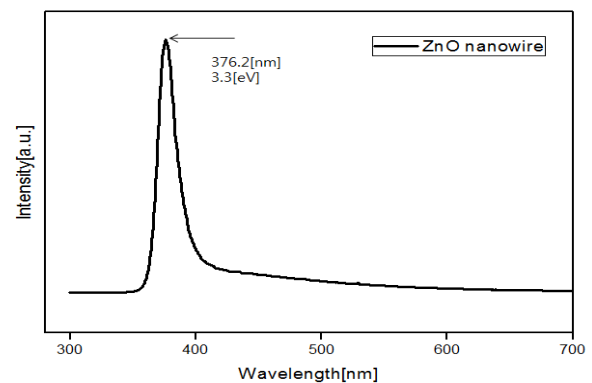


Fig. 5. Photoluminescence spectrum of ZnO nanowire.

수열합성법으로 성장된 산화아연 나노선의 광학적 특성은 광발광분석 (photoluminescence, PL)으로 조사하여 그림 5에 나타내었다. 광발광분석 결과 376.2 nm에서 강력한 피크가 발견되었고, 그 이외의 파장 영역에서는 별도의 피크는 발견되지 않았다. 이는 밴

드갭 내에 어떠한 전하도 존재하지 않는 것을 나타내며, 결과적으로 본 연구에서 수열합성법으로 성장시킨 산화아연 나노선 내부에 결함이 거의 존재하지 않는 것을 의미한다. 광발광분석에 따라 얻어진 피크가 발견된 파장을 식에 대입하여 밴드갭을 계산해 본 결과 본 연구에서 성장된 산화아연 나노선의 밴드갭은 약 3.3 eV인 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

수열합성법으로 산화아연 나노선을 합성할 때 합성 수용액의 preheating 시간을 변화시켰으며, 합성된 산화아연 나노선은 합성 수용액의 preheating 시간 변화에 따라 밀도와 직경에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 합성된 산화아연 나노선의 길이는 합성 수용액의 preheating 시간이 길어짐에 따라 확연히 줄어드는 경향성을 확인하였다. 이는 preheating 후 합성수용액 내에서 검출한  $Zn^{2+}$  이온 농도가 preheating 시간의 경과에 따라 감소하는 경향성과 일치하였고, 본 연구를 통해 합성 수용액 내 이온농도와 나노선 합성 반응 간에 밀접한 관련성이 있음이 입증되었다. 또한 수열합성법에 의해 성장된 산화아연 나노선은 양극으로 대전되어 표면에너지가 큰 (0001) 방향으로 성장하면서 제공되는 반응 이온의 감소에 따라 나노선이 텅 모형으로 변해가는 것이 확인되었다. 수열합성법으로 성장시킨 산화아연 나노선의 성분을 EDS 분석법으로 조사해본 결과, 본 연구에서 제작된 산화아연 나노선은 산화아연 성분 이외의 성분을 함유하지 않는 순수한 산화아연 나노선임이 확인되었다. 성장된 산화아연 나노선의 광발광분석 결과 376.2 nm 파장에서 강력한 피크가 발견되었고 그 이외의 파장영

역에서는 별도의 피크가 발견되지 않는 것으로 보아 본 연구에서 합성된 산화아연 나노선은 결함이 거의 존재하지 않는 우수한 광학적 특성을 가지고 있음이 확인되었으며, 약 3.3 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(No. 2012-0001596).

#### REFERENCES

- [1] J. Qiu, X. Li, F. Zhuge, X. Gan, X. Gao, W. He, S. J. Park, H. K. Kim, and Y. H. Hwang, *Nanotechnology*, **21**, 195602 (2010).
- [2] W. Wu, G. Hu, S. Cui, Y. Zhou, and H. Wu, *Cryst. Growth Des.*, **8**, 4014 (2008).
- [3] Y. Tak and K. Yong, *J. Phys. Chem.*, **B109**, 19263 (2005).
- [4] T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. Zhang, and X. Wang, *Nanotechnology*, **18**, 035605 (2007).
- [5] J. Song and S. Lim, *J. Phys. Chem.*, **C111**, 596 (2007).
- [6] L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, and P. Yang, *Nano Lett.*, **5**, 1231 (2005).
- [7] S. V. N. T. Kuchibhatla, A.S. Karakoti, D. Bera, and S. Seal, *Mater. Sci.*, **52**, 699 (2007).
- [8] Z. L. Wang, *Mat. Sci. Eng.*, **R64**, 33 (2009).