

Zinc-Lithium-Acetate System을 통한 ZnO 분말 크기제어 및 광학 특성 연구

유 리 · 김유진*

한국세라믹기술원, 엔지니어링 세라믹 센터

Size Control and Optical Properties of ZnO nanoparticles by Zinc-Lithium-Acetate System

Ri Yu and YooJin Kim*

Engineering ceramic center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 467-843, Korea

(Received September 30, 2013; Accepted October 21, 2013)

Abstract ZnO nanoparticles in the size range from 5 to 15 nm were prepared by zinc-lithium-acetate system. The morphologies and structures of ZnO were characterized by TEM, XRD and FT-IR spectra. UV-visible results shows that the absorption of ZnO nanoparticles is blue shifted with decrease in particles size. Furthermore, photoluminescence spectra of the ZnO nanoparticles were also investigated. The ZnO nanoparticles have strong visible-emission intensity and their intensities depend upon size of ZnO nanoparticles.

Keywords: Zinc-lithium-acetate system, Sol-gel method, Size control, ZnO nanoparticles, Photoluminescence

1. 서 론

Quantum dot(양자점)은 입자가 나노 크기일 때 전자, 광학, 화학적 물성을 변화시킬 수 있어 대표적으로는 LED(light emitting diodes), 반도체, 세라믹, 촉매 등의 디바이스로 응용가능성이 있다[1-3]. 대표적인 quantum dot인 CdSe, CdS 등은 흥미로운 형광체 소재로 50 Å미만에서 quantum 효과를 통해 셀 이미지, drug, delivery system 등에 응용가능성을 보였다[4]. 하지만, Cd계 quantum dot은 300°C 이상의 고온에서 열분해법으로 합성하며, 인체에 유해한 성분 때문에 사용에 제한을 받고 있다[5]. 반면 세라믹 소재인 ZnO는 Cd계 열 형광체에 비해 발광이 약하지만 3.37 eV의 direct band gap 에너지와 60 meV의 큰 exciton binding energy를 갖고 있으며, 10 nm 미만의 크기에서는 quantum confinement effect에 의해 광학 성질이 향상되어 반도체 분야에 이용이 유용하다[6]. 이미 많은 연구자들은 다양한 합성 방법을 통해 ZnO 합성 및 성장 연구를 진행해왔으며[7-10], 특히, Sakohara 연구팀은 sol-

gel법을 이용하여 나노 크기의 ZnO 분말 합성하였다[8]. Sol-gel법 이용시 quantum effect를 볼수있는 10 nm 이하로 입자 크기제어가 가능하다. Meulenkamp 연구팀은 전구체의 aging 시간과 반응에 따른 응집을 통해 2~7 nm 범위에서 ZnO를 성장 및 크기를 제어하였다[9]. 또한 표면을 제어하여 크기를 조절하기 위해 계면활성제인 TEA(triethanolamine)를 사용하여 3~4 nm 크기로 합성한 연구가 있다[10]. 이번 연구에서는 계면활성제 없이 zinc-lithium-acetate 시스템을 이용하여 5~15 nm 크기의 ZnO 분말을 합성하고 TEM, XRD, FT-IR을 이용하여 크기, 형태 분석을 확인하고 UV-vis기기와 PL기기를 통해 광학 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. ZnO 합성 및 특성평가

Sakohara 연구팀의 ZnO 합성 방법을 참고하여[8], 20 nm 이하의 크기를 갖는 ZnO를 ZnAc(Ac=acetate)와 LiOH를 이용한 sol-gel법으로 합성하였다. 그림 1은 전구체 농

*Corresponding Author : YooJin Kim, TEL: +82-31-645-1427, FAX: +82-31-645-1485, E-mail: yjkim@kicet.re.kr

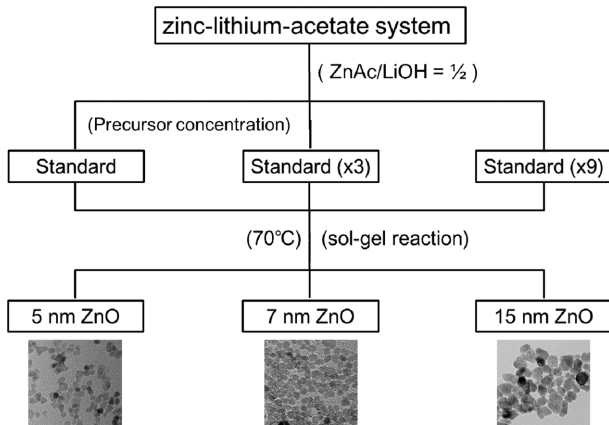


Fig. 1. Schematic diagram is synthetic ZnO nanoparticles by zinc-lithium-acetate system.

도 제어를 통해 크기를 제어한 나노 ZnO의 합성 모식도이다. ZnAc와 LiOH의 몰비율은 1/2으로 고정하고 전구체의 농도를 조절하여 합성하였다. 5 nm의 ZnO는 100 mL 바이알에 19 mM ZnAc(0.41 g)과 33 mM LiOH(0.14 g)를 ethanol 100 mL에 분산시킨다. 분산된 혼합용액을 오일중탕을 이용하여 70°C에서 1시간 30분 동안 교반시킨다. 반응이 끝난 후, 실온까지 냉각시키고, 합성된 생성물은 10,000 rpm에서 ethanol을 사용하여 원심분리기를 이용하여 수차례 세척하고 70°C 건조 오븐에서 24시간 건조하여 5 nm의 ZnO를 수득하였다. 7 nm, 15 nm 크기의 ZnO는 동일한 방법으로 ZnAc/LiOH 농도를 변화시켜 합성하였다. 다른 조건은 고정시킨 후, 5 nm ZnO의 ZnAc, LiOH의 농도와 비교하여 7 nm ZnO는 3배, 15 nm ZnO는 9배로 농도를 높여 ethanol에 분산시켜 이후 5 nm의 ZnO의 합성 방법과 동일하게 진행하였다. 합성된 ZnO의 구조 및 형상은 XRD(Rigaku D/Max 2500v/pc)와 TEM(Tecnai G2 F30 S-Twin)을 이용하여 분석하고, IR-absorption(Thermo scientific, KRP-1)기기를 사용하여 합성유무를 확인하고 UV-vis기기(Varian, Cary 100cone)와 PL 기기(PSI, darsa pro 5200, pro hipper 5200)로 ZnO의 광학 특성을 평가하

였다. PL은 340 nm에서 여기시켜 300~700 nm까지 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnO 합성

그림 2는 zinc-lithium-acetate system을 통해 합성된 ZnO의 TEM 사진이다. 기존 수열 반응과 sol-gel법으로 연구된 ZnO 분말은 100°C 이상에서 반응을 통해 400 nm 이상의 막대 형상을 얻을 수 있는데[6-7], 이번 연구에서는 100°C 이하에서 구형의 ZnO를 20 nm 미만으로 합성하였다. 그림 2에서도 볼 수 있듯이, 전구체 농도가 증가할수록 ZnO의 입자 크기가 5 nm에서 15 nm으로 증가하였다. 일반적으로 Zn 전구체는 zinc chloride, zinc nitrate, zinc acetate 형태로 존재하며, Zn 전구체 종류에 따라 생성된 ZnO의 형상이 달라진다[11]. 그 이유는 전구체마다 갖고 있는 고유의 산성 강도 차이에 의해서이다. 본 연구팀에서 사용된 ZnAc의 경우에는 다른 두 종류의 Zn 전구체에 비해 약산성을 띄고 있어 형상이 급격히 변화하지 않아 전구체의 농도 변화를 통한 입자 크기 변화를 확인할 수 있다. 전구체 농도가 1배일 때, 평균 5 nm인 구형의 ZnO 나노 입자들이 개별적으로 분산되어 있는 것을 볼 수 있다(그림 2(a)). 그림 2(a)에 비교하여 전구체 농도가 3배, 9배인 경우에는 각각 7 nm, 15 nm의 크기를 갖고 있으며, 입자 크기가 커질수록 응집체가 존재하는 것을 그림 2(b), (c)의 TEM 이미지에서 확인할 수 있다. 전구체 농도가 증가할수록 첨가되는 Zn 전구체 양이 상대적으로 많아 pH가 높아져, 가수분해 반응과 축합 반응이 빠르게 일어나 sol-gel 네트워크를 더 크게 형성되기 때문에 입자 크기가 증가하게 된다.

그림 3은 합성된 ZnO 나노 분말의 XRD 결정 구조 데이터 및 FT-IR spectra 그래프이다. 합성된 ZnO 나노 분말들은 전구체 농도와 무관하게 불순물 없이 ZnO 결정상을 얻음을 XRD에서 확인할 수 있다(그림 3(a)). 합성된 ZnO

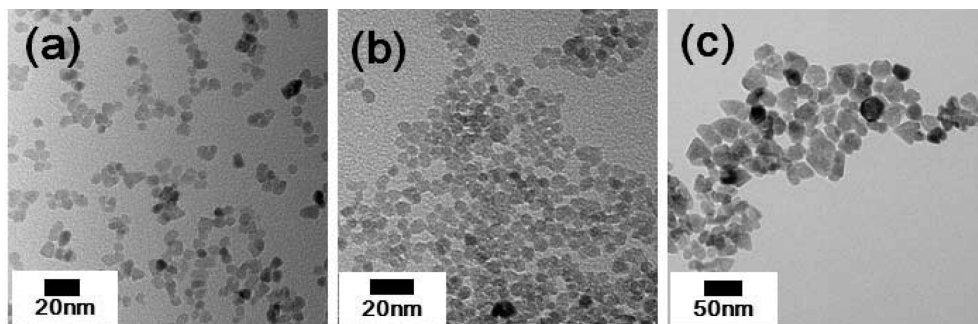


Fig. 2. TEM images of (a) 5 nm, (b) 7 nm and (c) 15 nm, ZnO nanoparticles with various precursor concentrations.

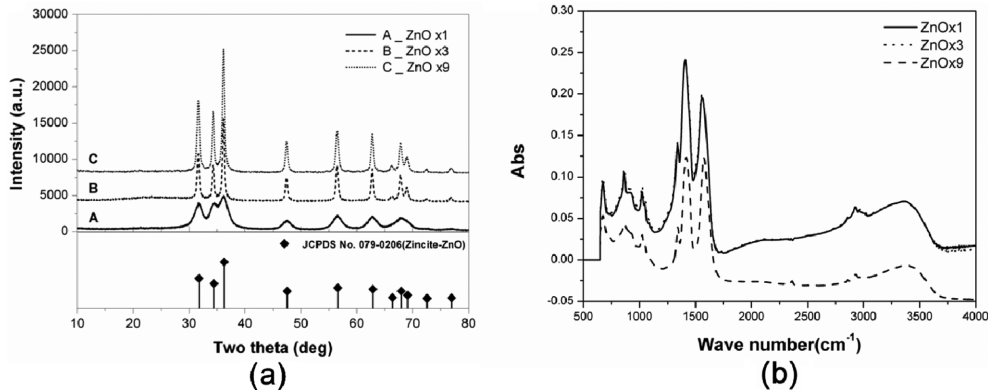
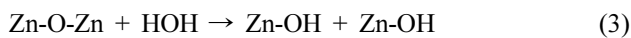
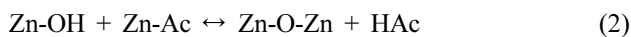


Fig. 3. (a) XRD patterns of ZnO nanoparticles for (A) precursor concentration of 1 times, (B) precursor concentration of 3 times, (C) precursor concentration of 9 times. (b) FT-IR spectra of ZnO nanoparticles. The concentrations of precursor are indicated above each spectrum (A: 1 times, B: 3 times, C: 9 times).

나노 분말은 wurtzite 구조로서 면 지수 (110), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201)인 JCPDS-No. 36-1451 과 일치한다. 전구체 농도가 3배 이상인 경우부터는 ZnO 의 결정성이 높아져 XRD 피크가 선명해지는 것을 볼 수 있다. TEM 이미지를 보면 전구체 농도가 증가할수록 ZnO의 입자 크기가 증가하며, 이에 따라 XRD 피크가 sharp 해진다. Acetate계열의 Zn 전구체는 좋은 Zn^{2+} 공급체로서, 다른 물질과의 복합화 능력이 우수하여 효과적으로 반응물과 생성물의 농도 균형을 유지하며 반응을 일으킬 수 있다. 전구체인 ZnAc으로부터 Zn^{2+} 를 LiOH에서는 OH를 공급받아 가수 분해 반응과 축합 반응을 통해 ZnO가 형성되며, 형성 메커니즘은 다음과 같은 반응식을 따른다(식 (1)~(3)).



Acetate계 전구체를 사용하여 합성된 ZnO 나노 분말은 FT-IR spectra 분석을 통해 확인할 수 있다. 그림 3(b)는 전구체 농도 변화에 따라 합성된 ZnO 분말의 FT-IR spectra 그래프이다. 합성된 ZnO들은 농도 변화와 무관하게 동일한 wave number에서 peak이 나타나는 것을 볼 수 있다. 1380 cm^{-1} 과 1565 cm^{-1} 에서 C=O stretch를 $3300\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 에서는 O-H stretch를 확인할 수 있었다[9-10].

3.2. ZnO 광학특성 평가

그림 4는 전구체 농도 변화에 따라 합성된 ZnO 나노 분말의 UV absorption spectra와 PL spectrum 분석 결과이다. 그림 4(a)는 전구체 농도 변화에 따른 UV-vis 분석 결과이다. 일반적인 bulk ZnO는 360 nm 부근에서 UV-vis 곡선을 확인할 수 있는데[12], 본 연구팀에서 합성한 나노 구조의 ZnO 역시 360 nm 부근에서 UV-vis 곡선을 확인할 수 있었다(그림 4(a)). 또한, 전구체 농도가 감소할수록 일부 흡수레벨이 소멸하고, 단파장 영역(blue)으로 shift됨을 UV-vis 곡선에서 볼 수 있다. 전구체 농도가 감소할수록

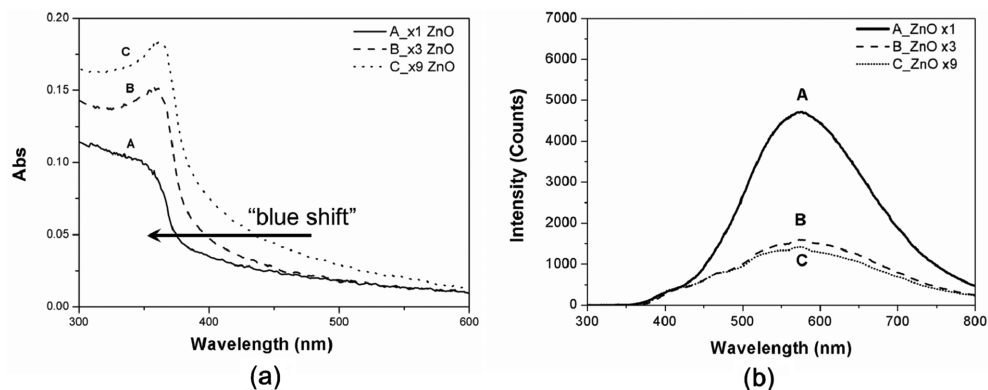


Fig. 4. (a) Absorption spectra of ZnO solution by precursor concentration, (b) Photoluminescence spectrum emission spectra of ZnO excited at 340 nm with various concentration of precursor (A: 1 times, B: 3 times, C: 9 times).

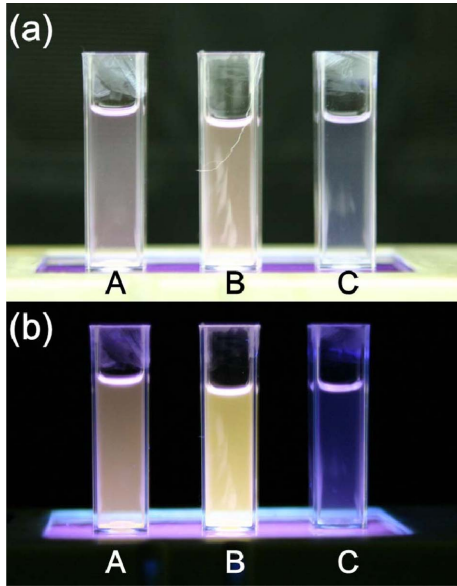


Fig. 5. Photographs of (a) no excitation and (b) excited by UV light at 365 nm (precursor concentration; A: 1 times, B: 3 times, C: 9 times).

단파장 영역에서 UV-vis 곡선이 나타나는 데는 ZnO의 입자 크기와 관련이 있으며, 이는 quantum size effect 때문이다[12]. Quantum size effect에 의해 입자 크기가 작을수록 excitation frequency가 작아져 ZnO의 band gap의 discretization에 영향일 미치게 되며, 결론적으로는 입자 크기가 감소할수록 blue shift 현상을 야기시킨다[12]. 최근까지의 연구된 문헌을 보면, 10 nm 미만의 입자 크기를 갖는 ZnO 분말은 흡광도 그래프는 변화하지 않고 가장 높은 edge 부분을 기준으로 입자 크기가 감소하면서 blue shift된다고 알려져 있다[12]. 즉, ZnO 나노 분말의 UV-vis 곡선은 입자 크기가 증가하면서 결정성이 향상된 XRD 결과와 마찬가지로 입자 크기에 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있다. 그림 4(b)에선 본 연구에서 합성한 ZnO은 크기와 무관하게 340 nm에서 빛을 조사하면 580 nm 부근에서 PL spectrum를 발광하는 것을 확인하였다. 전구체의 농도가 증가할수록 PL spectrum intensity가 감소하여 발광 세기가 약해짐을 확인하였다. 그림 2(b)~(c)를 보면, 전구체 농도가 증가할수록 ZnO의 입자 크기가 증가하게 되며, 일부 입자들이 응집된 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 응집된 입자들이 존재하게 되면서 상대적으로 5 nm의 ZnO 분말보다 7~15 nm의 ZnO분말의 PL spectrum intensity가 낮은 것이라고 판단된다. 즉, 입자 크기가 증가할수록 conduction band의 표면에 존재하는 전자가 감소하여 oxygen vacancy와 photo excited hole 생성량이 감소하기 때문에 visible emission의 상대 강도(relative intensity)가 감소하는 것이다[13].

그림 4(b)에서 확인한 바와 같이, 전구체 농도에 따라 나노 구조의 ZnO의 PL spectrum intensity 차이는 입자 크기 차이의 영향임을 확인할 수 있었다. 그림 5는 전구체 농도 차이에 따라 다른 크기별 ZnO 분말의 발광 사진이다. 그림 5(a)를 보면 ethanol에 분산된 각각의 ZnO 용액은 UV 빛을 조사하기 전에는 용액 색상만을 띄고 있지만, 암실조건에서는 365 nm에서 UV 빛을 조사했을 때, 크기가 서로 다른 ZnO 분산 용액은 그림 5(b)에서처럼 발광하였다(그림 5(b)). PL spectrum 상에서는 크기와 무관하게 동일한 파장대인 580 nm에서 발광하지만(그림 4(b)), ZnO 입자 크기에 따라 ZnO 내부에서 생성되는 oxygen vacancy에 의해 quantum size effect의 영향을 받아 intensity 강도 차이가 남을 확인할 수 있다[12-13].

4. 결 론

본 연구에서는 나노 크기의 ZnO 분말을 LiOH와 ZnAc의 농도만을 변화시켜 5~15 nm까지 크기를 제어하였다. ZnO 분말은 전구체의 농도가 낮을수록 단파장영역으로 blue shift되어 360 nm에서 흡수되었다. 합성된 ZnO 분말은 입자 크기와 무관하게 580 nm에서 발광하는 것을 확인하였다. 또한, ZnO 나노 입자 발광은 quantum size effect의 영향으로 크기에 따라 PL intensity가 차이가 남을 확인할 수 있었다. 향후, 본 연구에서 크기가 제어된 양자점 ZnO 분말은 실리카 코팅시스템을 도입하여 PL 특성을 향상시켜 광학 특성이 우수한 light emission device에 응용하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 산업통산자원부의 “전략적 핵심소재 기술개발사업(과제번호:10043783)”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] V. A. Fonoberov and A. A. Balandin: J. Nanoelectron. Optoe, **1** (2006) 19.
- [2] N. Scarisoreanu, D. G. Matei, G. Dinescu, G. Epurescu, C. Ghica, L. C. Nistor and M. Dinescu: Appl. Surf. Sci., **247** (2005) 518.
- [3] S. Y. Lee, E. S. Shim, H. S. Kang, S. S. Pang and J. S. Kang: Thin Solid Films, **473** (2005) 31.
- [4] S. S. Narayanan, S. S. Sinha and S. K. Pal: J. Phys. Chem. C, **112** (2008) 12716.
- [5] B. O. Dabbousi, J. R. Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi: J.

- Phys. Chem. B, **101** (1997) 9463.
- [6] Y. H. Hwang, S. J. Seo and B. S. Bae: J. Mater. Res., **25** (2010) 695.
- [7] P. M. Aneesh, K. A. Vanaja and M. K. Jayaraj: Nanophotonic Materials IV, **6639** (2007) 66390J-2.
- [8] S. Sakohara and M. Ishida: J. Phys. Chem. B, **102** (1998) 10169.
- [9] E. A. Meulenkamp: J. Phys. Chem. B, **102** (1998) 5566.
- [10] M. Vafaei and M. S. Ghamsari: Mater. Lett., **61** (2007) 3265.
- [11] O. Singh, N. Kohli and R. C. Singh: Sensor. Actuat. B, **178** (2013) 149.
- [12] D. Segets, J. Gradl, R. K. Taylor, V. Vassilev and W. Peukert: ACS Nano, **3** (2009) 1703.
- [13] J. Zhou, F. F. Zhao, Y. Wang, Y. Zhang and L. Yang: Luminescence, **122** (2007) 195.