

## Synthesis of free-standing ZnO/Zn core-shell micro-polyhedrons using thermal chemical vapor deposition

Min-Yeol Choi, Hyun-Kyu Park, Soon-Wook Jeong and Sang-Woo Kim<sup>†</sup>

*School of Advanced Materials and System Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea*

(Received July 7, 2008)

(Accepted July 31, 2008)

**Abstract** In this work, we report synthesis of free-standing ZnO/Zn core-shell micro-polyhedrons using metal Zn pellets as a source material by the thermal chemical vapor deposition process. Scanning and transmission electron microscopy measurements were introduced to investigate morphologies and structural properties of as-grown ZnO/Zn core-shell micro-polyhedrons. It was found that micro-polyhedrons were composed of inner single-crystalline metal Zn surrounded by single-crystalline ZnO nanorod arrays. The inner single crystalline metal Zn with micro-scale diameter has a hexagonal crystal structure. Diameter and height of ZnO nanorods covering the metal Zn surface are below 10 nm and 100 nm, respectively. It was also confirmed that c-axis oriented ZnO nanorods are single crystalline with a hexagonal crystal structure.

**Key words** ZnO, Zn, Coreshell, Polyhedron, Nanorod, Hexagonal, Free standing, Thermal CVD

## 열화학기상증착법을 이용한 프리스탠딩 ZnO/Zn 코어셸 마이크로 다면체 구조물의 합성

최민열, 박현규, 정순욱, 김상우<sup>†</sup>

금오공과대학교 신소재시스템공학부, 구미, 730-701

(2008년 7월 7일 접수)

(2008년 7월 31일 심사완료)

**요약** 본 연구에서는 금속 Zn 펠릿을 원료 물질로 이용하여 열화학기상증착법으로 마이크로 크기의 프리스탠딩 ZnO/Zn 코어셸 다면체 구조물을 합성하였다. 마이크로 크기로 성장된 ZnO/Zn 코어셸 다면체의 형태와 구조적인 특성을 분석하기 위해서 주사전자현미경과 투과전자현미경을 이용하였다. 성장된 마이크로 크기의 다면체는 단결정 ZnO 나노막대 배열에 의해 둘러싸인 단결정 금속 Zn로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 마이크로 크기의 단결정 Zn는 육방정 결정구조로 이루어져 있으며, 표면을 구성하고 있는 c-축 배향된 ZnO 나노막대가 10 nm와 100 nm 이하의 직경과 높이를 각각 가지며 육방정 결정구조의 단결정임을 확인하였다.

### 1. 서론

ZnO는 상온에서 자외선 영역 발광을 할 수 있는 3.37 eV의 직접천이형 밴드갭과 60 meV의 매우 큰 엑시톤 결합에너지, 빠른 전하의 이동도 그리고 압전 특성 등과 같은 우수한 물성을 나타낸다[1]. 최근 이러한 우수한 ZnO 물성을 기반으로 하여 ZnO 나노구조물의 제작, 물성평가 및 발광소자, 센서, 압전소자, 태양전지 등과 같은 소자응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 상황

이다[2-4].

특히, 튜브와 같이 내부가 빈 형태의 ZnO 나노구조물을 합성하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이러한 속이 빈 형태의 ZnO 나노구조물은 낮은 밀도와 큰 표면적을 가지므로 우수한 성능의 나노소자 제작을 가능케 할 것으로 보여진다[5, 6]. 뿐만 아니라 내부가 빈 구 또는 다면체형태의 ZnO 나노구조물이 가지는 형태학적인 장점으로 인해서 약물 전달체와 같은 분야에도 적용할 수 있는 장점이 있다[7]. 속이 빈 형태의 ZnO 나노구조물을 합성하기 위한 방법으로는 이중물질의 template를 이용하여 이중접합 구조를 형성하거나, Zn 전구체를 이용하여 ZnO/Zn 코어셸 구조를 형성시킨 후, ZnO와 Zn 간의 용점 차이를 이용하여 후열처리 공정을

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-54-478-7745

Fax: +82-54-478-7769

E-mail: kimsww@kumoh.ac.kr

통해 내부의 Zn만을 제거함으로써 속이 빈 형태의 ZnO 구조물을 얻는 방법들이 주로 이용되고 있다[8-10]. 따라서 ZnO/Zn 코어셸 구조물의 구조적 특성과 관련된 연구는 속이 빈 형태의 새로운 ZnO 나노구조물을 합성하기 위해 필요한 기본적인 자료를 제공해 줄 것으로 보여진다.

본 연구에서는 열화학기상증착법을 이용하여 프리스텐딩 방식의 ZnO/Zn 코어셸 구조를 갖는 다면체를 합성하여 구조적인 특성평가를 하였다. ZnO/Zn 코어셸 다면체 구조를 합성한 방법은 기존에 많이 사용하는 방법중의 하나인 탄소, 박테리아 등의 template를 필요로 하지 않으며, 또한 특정형태의 Zn 결정을 만드는 공정을 필요로 하지 않는다. 따라서 다른 공정에 비교해서 비교적 손쉽게 ZnO/Zn 코어셸 구조를 합성할 수 있는 매우 유용한 방법이다[10-12]. 합성물의 구조적인 특성평가 및 성장기구를 분석하기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM), Transmission Electron Microscopy(TEM), Energy Dispersive X-ray spectroscopy(EDX)를 사용하였다. 결과 분석을 통하여 성장기구 및 특성을 제시하였다.

## 2. 실험 방법

프리스텐딩 ZnO/Zn 코어셸 다면체는 수평의 알루미늄 튜브를 이용하여 합성하였다. ZnO/Zn 코어셸 다면체는 어떠한 기판도 사용하지 않고 알루미늄 튜브 내에서 직접 합성하였다. 원료물질로 금속 Zn 펠렛 0.8 g을 사용하였으며, 원료물질을 담은 알루미늄 보트를 수평 튜브로 중앙에 위치시켰다. 많은 양의 Zn vapor를 공급하기 위하여 2시간 30분 동안 상온에서 800°C까지 가열하였다. 이후 800°C에서 10분 동안 유지시킨 후 상온까지 냉각시켰다. 공정 중에 발생하는 Zn vapor를 배기라인이 연결된 튜브의 저온영역까지 운반하기 위하여 Ar 가스 800 sccm을 일정하게 흘려 주었다. 합성된 ZnO/Zn 코어셸 다면체의 형상은 FE-SEM을 이용하여 관찰하였으며, 결정구조 및 조성은 TEM과 EDX를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 성장된 구조물의 FE-SEM 이미지이다. Fig. 1(a)에 나타나듯이, 성장된 구조물의 최종 형상은 다면체 형태와 하나의 facet면을 가진 구형태를 가진다. Fig. 1(a)의 모서리 부분의 성장된 구조물은 또렷한 층을 이루고 있는 것을 알 수 있다. 이는 성장된 구조물이 6각

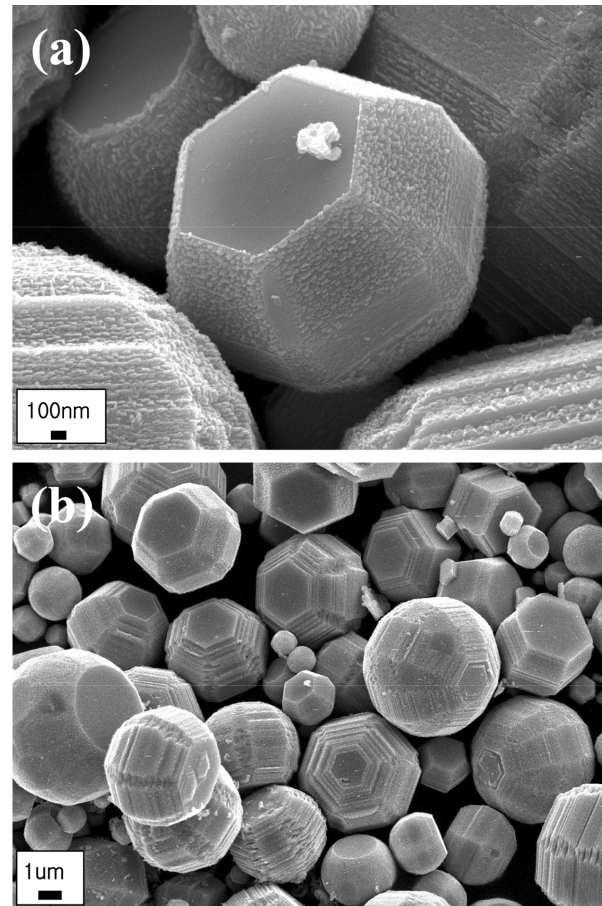


Fig. 1. FE-SEM images of ZnO/Zn core-shell polyhedrons grown at 800°C; (a) High-magnification and (b) Low-magnification.

형 형태의 면이 적층되어 최종적으로 facet면을 가진 다면체 형태로 성장한 것을 보여준다. 다면체 형태로 성장된 구조물의 적층면과 구형태 성장된 구조물의 facet면은 매끈한 반면 나머지 부분은 표면이 울퉁불퉁한 형태를 나타내고 있다. 이러한 성장된 구조물의 크기 및 입도분포는 Fig. 1(b)에 잘 나타나있다. 성장된 구조물은 1µm 이상의 직경과 넓은 입도 분포를 가지며 육각기둥, 다면체, 구형태와 같이 비교적 여러 가지 형상이 나타난다. 그 중 다면체 형태로 성장된 구조물이 가장 많은 비율을 차지한다. 또한 성장된 구조물의 대부분이 앞서 언급한 것과 같이 다면체의 적층면과 구 형태의 facet면을 제외한 다른 면은 울퉁불퉁하게 이루어져 있는 것 또한 확인할 수 있다.

성장된 구조물의 결정학적 구조를 분석하기 위하여 TEM을 측정하였으며, Fig. 2는 facet 면을 가진 다면체의 bright field-TEM(BF-TEM) 이미지를 나타낸다. 저배율의 BF-TEM 이미지인 Fig. 2(a)는 facet면을 가진 큰 결정과 그 표면에 작고 길쭉한 작은 결정들이 특정 방향으로 성장되어 있는 것을 보여준다. 이러한 작고 길쭉한 작은 결정은 Fig. 2(a) 내에서 타원으로 표기된 부

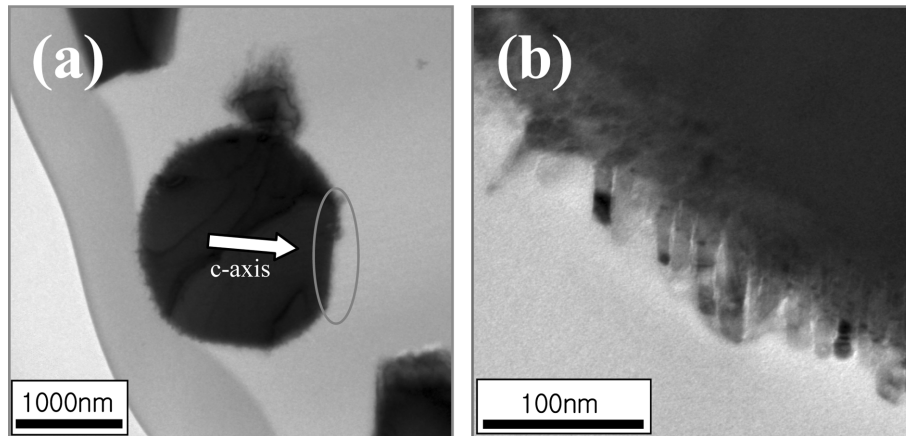


Fig. 2. BF-TEM images of as-grown sample at the interface between Zn and ZnO (a) Low-magnification and (b) High-magnification.

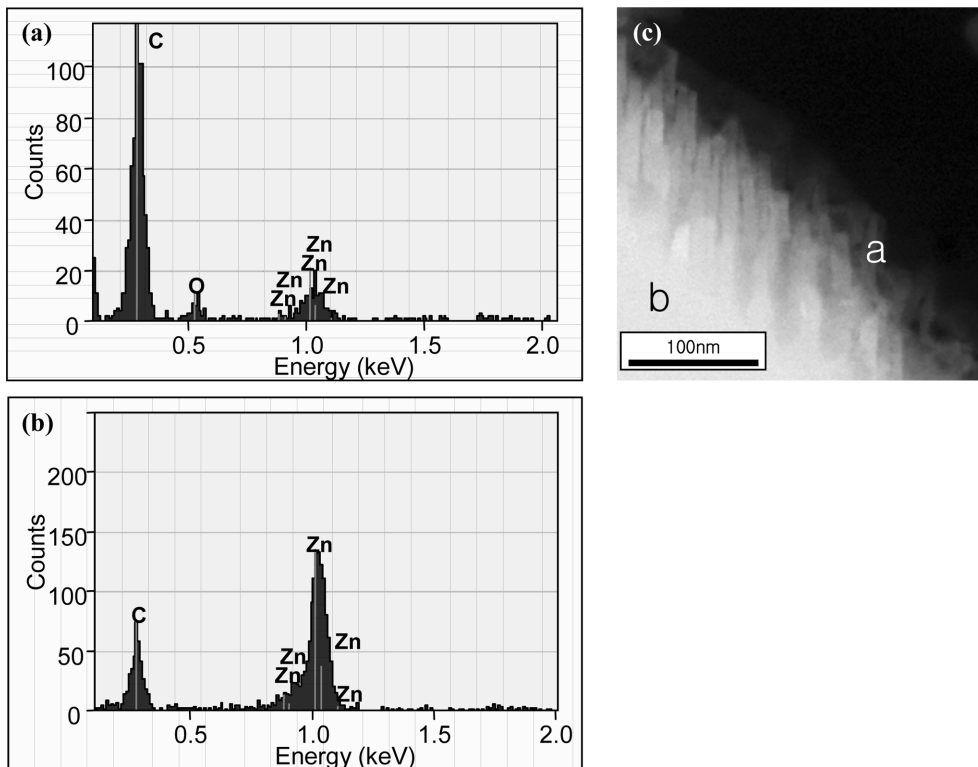


Fig. 3. (a) EDX spectrum at the core, (b) EDX spectrum at the surface and (c) DF-TEM image indicating measurement regions of EDX spectrum.

분인 적층면에는 성장하지 않은 것 또한 볼 수 있다. Fig. 2(b)는 큰 결정의 표면을 형성하는 작고 길쭉한 결정을 보여주는 고배율 BF-TEM 이미지이다. 울퉁불퉁한 표면은 직경 수 nm 이하 길이 100 nm 이하의 나노막대로 이루어져 있으며, 이러한 나노막대는 높은 밀도로 균일하게 분포한다.

큰 결정과 길고 작은 결정의 성분분석을 위해 측정된 EDX를 Fig. 3(a), (b)에 나타내었으며, Fig. 3(c)의 dark-field TEM (DF-TEM) 이미지 내에 표기한 a, b는 EDX의 측정부위를 설명하기 위해 표시하였다. Fig. 3(a)는

표면을 덮고 있는 작고 길쭉한 결정의 EDX 결과로 Zn와 oxygen의 peak이 관찰된다. 따라서 표면을 이루고 있는 작은 나노막대는 ZnO로 구성되어 있으며 자기 촉매에 의한 VS메커니즘에 의해 성장한 것을 알 수 있다. 반면, 큰 결정을 이루고 있는 부분의 EDX 결과인 Fig. 3(b)에서는 oxygen에 의한 peak은 관찰되지 않는다. 합성공정 중 유기물의 인위적인 주입이 없었음에도 불구하고 각각의 EDX spectrum에서 C peak이 관찰이 되며, 구조물의 표면 부근에서 더 강한 peak이 나타난다. 이러한 발생 원인에 대한 규명은 추가적인 연구를 더 진행할

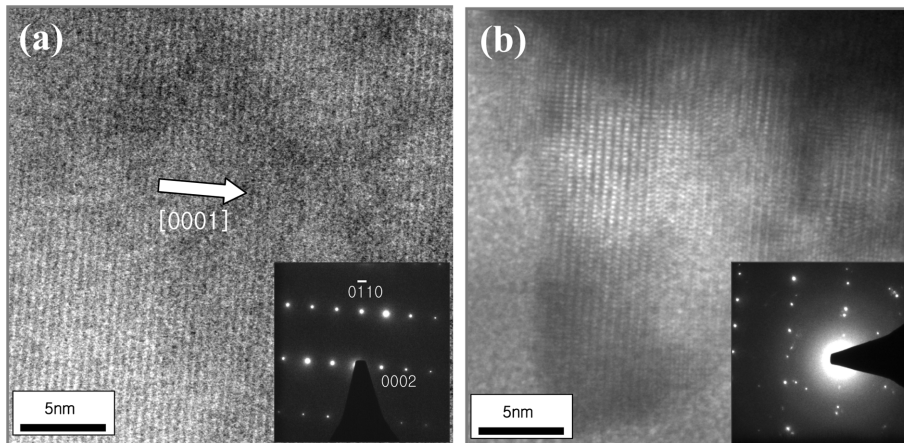


Fig. 4. HR-TEM images of (a) Zn core and (b) single ZnO nanorod (insets are SAED patterns).

것이다.

Fig. 4는 성장된 구조물을 구성하고 있는 큰 결정과 그 표면을 이루고 있는 ZnO 나노막대 대한 high resolution TEM(HR-TEM) 이미지와 selective area electron diffraction(SAED) 패턴을 나타낸다. Fig. 4(a)에 표기된 c-축 방향은 Fig. 2(a)에 표기된 c-축과 평행한 관계를 가진다. 이러한 결과와 앞서 언급한 성장된 적층형태 구조물의 FE-SEM 이미지는 내부의 Zn 결정이 (0002)면이 적층되면서 성장했음을 나타낸다. Fig. 4(a), (b)에 나타난 각각의 SAED 패턴은 내부를 구성하고 있는 큰 결정의 Zn와 그 표면을 덮고 있는 ZnO 나노막대가 단결정으로 이루어져 있음을 보여준다. Fig. 4(b)의 SAED 패턴은 (a)에 나타난 SEAD 패턴에 비하여 복잡한 형태를 나타낸다. 이러한 결과는 표면을 이루고 있는 ZnO 나노막대의 크기가 작음으로 인해서 주변부에 존재하는 단결정 Zn의 회절패턴이 같이 나타나기 때문이다. 그러나 성장된 ZnO/Zn 코어셸 다면체를 구성하고 있는 Zn와 ZnO 각각은 동일한 wurzite 결정구조를 가진 단결정으로 이루어져 있다. 하지만 Zn와 ZnO가 동일한 결정구조를 가지고 있음에도 불구하고 Zn의 결정격자의 크기는  $a = 2.66 \text{ nm}$ ,  $c = 4.94 \text{ nm}$  인 반면 ZnO의 결정격자 크기는  $a = 3.24 \text{ nm}$ ,  $c = 5.20 \text{ nm}$ 로 비교적 큰 차이를 나타낸다. 이는 Fig. 4(b)의 회절패턴에서 분명하게 나타나 있다.

앞의 결과를 바탕으로, ZnO/Zn 코어셸 다면체의 성장 기구를 정리하면 Fig. 5와 같이 나타낼 수 있다. 먼저 금속 Zn 펠렛을 용점보다 높은  $800^\circ\text{C}$ 로 가열하면 많은 양의 Zn vapor가 발생한다. 반면 공정 중에 튜브에 잔존하는 산소 가스의 양은 많지 않다. 그러므로, 산소가스와 반응하는 Zn vapor의 양은 매우 적을 것으로 보여지므로 산소 가스와 반응하지 않은 많은 양의 Zn vapor가 저온영역으로 이동되면서 과포화되어 응축이 발생한다. 응축된 Zn vapor는 액상의 클러스터를 형성한 후 나노 구조물 생성 영역의 낮은 온도로 인해서 빠르게 고상화

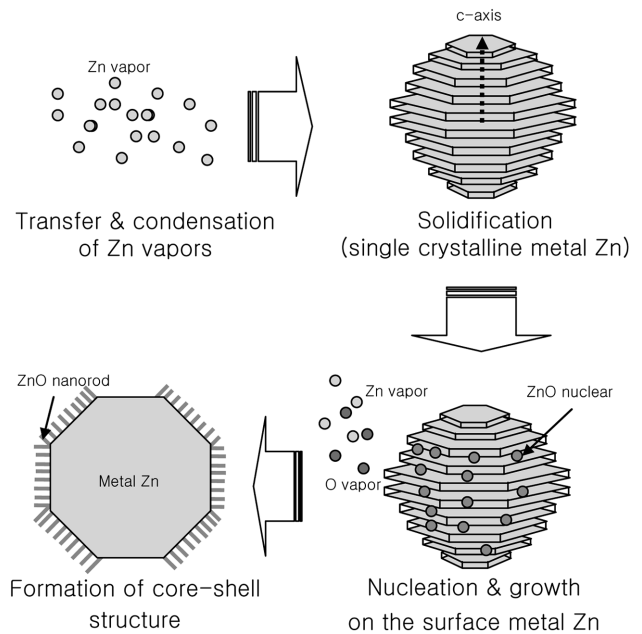


Fig. 5. Schematic diagram of the formation mechanism of the ZnO/Zn core-shell polyhedron.

가 이루어진다. 따라서 단결정 Zn가 형성되는 동안의 튜브 내 잔류하고 있는 산소의 영향은 매우 적으며 이는 이전의 연구 결과들과 잘 일치 함을 알 수 있다[13]. 형성된 액상의 클러스터들이 합성되는 영역의 낮은 온도로 인하여 빠르게 고상화 될 때, 고상화 반응이 보다 자발적으로 일어남으로 인해 비교적 낮은 에너지를 가진 (0002), (010), (101) facet 면에 의해 둘러싸이려는 경향이 나타난다. 따라서 (0002) 면이 적층된 형태의 단결정 Zn 다면체 형상이 생성된다[4]. 단결정 Zn가 생성된 후, 튜브 내에 잔류하는 oxygen은 단결정 Zn의 표면을 산화시킨다. 이때 다면체 Zn를 이루는 facet면에 따른 산화속도는 에너지가 낮은 (010), (101)면이 (0002)면에 비하여 빠르고, 또한 냉각공정 중에 발생하는 적은 양의

Zn vapor와 반응하여 ZnO 핵 형성을 한다. 이러한 핵의 형성은 Zn (0002)면의 적층으로 형성된 모서리 부분에서 잘 일어난다[13]. 따라서 ZnO/Zn 코어셸 다면체에서 ZnO 나노막대는 단결정 Zn의 (0002)면을 제외한 나머지 부분에서 성장하게 된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 ZnO/Zn 코어셸 다면체를 열화학기상증착 방법을 이용하여 합성하였다. 합성된 구조물의 FE-SEM 측정을 통하여 성장된 구조물의 크기가 1  $\mu\text{m}$  이상의 직경을 가진 다면체 형상을 나타내는 것을 확인하였으며 넓은 입도 분포를 가지는 것을 알 수 있다. TEM 분석과 EDX 분석결과는 단결정의 Zn가 core를 이루고 있으며, ZnO 나노막대가 단결정 Zn (0002)이외의 표면에서 성장한 것을 확인하였다. 이러한 결과는 Zn (0002)면이 다른 facet 면에 비해 산화속도가 느리고, (0002)면의 적층에 생성된 모서리에서의 용이한 핵 생성에 기인한다.

#### 감사의 글

본 연구는 2007년도 금오공과대학교 학술연구비 (2007-104-066)에 의하여 연구된 논문으로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Jp, Y.W. Heo and T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO", *Prog. Mater. Scie.* 20 (2005) 293.
- [ 2 ] J.E. Beek, M. Wienk and A.J. Janssen, "Effieient hybrid solar cells from Zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer", *Adv. Mater.* 16 (2004) 1004.
- [ 3 ] Z.L. Wang and J. Song, "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays", *Science* 312 (2006) 242.
- [ 4 ] X. Wang, J. Summers and Z.L. Wang, "Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays", *Nano Lett.* 4 (2004) 423.
- [ 5 ] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang and D.P. Yu, "Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth", *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1689.
- [ 6 ] M.C. Neves, T. Trindade, A.M.B. Timmons and J.D. Pedrosa de Jesus, "Preparation and characterization of CdS hollow spheres", *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1099.
- [ 7 ] C.E. Fowler, D. Khushalani and S. Mann, "Facile synthesis of hollow silica microspheres", *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1968.
- [ 8 ] A. Umar, S.H. Kim, Y.H. Im and Y.B. Hahn, "Structural and optical properties of ZnO micro-spheres and cages by oxidation of metallic Zn powder", *Superlattices & Microstructures* 39 (2006) 238.
- [ 9 ] C.E. Fowler, D. Khushalani and S.J. Mann, "Facile synthesis of hollow silica microspheres", *Mater. Chem.* 11 (2001) 1968.
- [ 10 ] X. Wang, P. Hu, Y. Fangli and L. Yu, "Preparation and characterization of ZnO hollow spheres and ZnO-carbon composite materials using colloidal carbon spheres as templates", *J. Phys. Chem.* 111 (2007) 6706.
- [ 11 ] Z. Deng, M. Chen, G. Gu and L. Wu, "A facile method to fabricate ZnO hollow spheres and their photocatalytic property", *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 16.
- [ 12 ] M. Agrawal, A. Pich, N.E. Zafeiropoulos, S. Gupta, J. Pionteck, F. Simon and M. Stamm, "Polystyrene - ZnO composite particles with controlled morphology", *Chem. Mater.* 19. (2007) 1845.
- [ 13 ] H.J. Fan, R. Scholz, F.M. Kolb, M. Zacharias and U. Gösele, "Growth mechanism and characterization of zinc oxide microcages", *Solid State Commun.* 130 (2004) 517.