

Fabrication and characteristics of ZnO nanorods grown on Zn substrates by the hydrothermal method

Ji Hye Sung^{***}, Jin-Ho Kim^{*†}, Jong-Hee Hwang^{*}, Tae-Young Lim^{*}, Deuk Ho Yeon^{*} and Yong Soo Cho^{**}

^{*}Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Electronic & Optic Materials Center, Seoul 153-801, Korea

^{**}Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received July 5, 2011)

(Revised August 1, 2011)

(Accepted August 5, 2011)

Abstract ZnO nanorods fabricated on a Zn substrate pre-coated with ZnO as a seed layer by the hydrothermal method were studied mainly as a function of ZnO precursor concentration. Characteristic features by using field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD) were investigated to define the changed micro-structure and crystalline phase of the ZnO nanorods according to the experimental conditions. The nanorod morphology strongly depended on the precursor concentration. For example, ZnO nanorods vertically aligned with a hexagonal (002) oriented structure with a diameter of 600~700 nm and length of 6.75 μm were clearly observed at the highest concentration of 0.015 M. The strong hexagonal structure was believed to be associated with the highest photoluminescence (PL) intensity and a promising voltage value of ca. 6.069 V at 1000 μA .

Key words ZnO, Nanorod, Hydrothermal method

수열합성법에 의해 Zn 기판 위에 제조된 ZnO 나노로드의 특성

심지혜^{***}, 김진호^{*†}, 황종희^{*}, 임태영^{*}, 언득호^{**}, 조용수^{**}

^{*}한국세라믹기술원 전자·광소재 센터, 서울, 153-801

^{**}연세대학교 신소재공학과, 서울, 120-749

(2011년 7월 5일 접수)

(2011년 8월 1일 심사완료)

(2011년 8월 5일 게재확정)

요약 수열합성법에 의해 ZnO 씨앗층이 코팅된 Zn 기판 위에 제조된 ZnO 나노로드는 주로 ZnO 전구체 농도에 따라 연구되었다. 주사전자현미경과 X 선 회절분석기를 사용하여 얻은 그림은 실험 조건에 따라 변화되는 ZnO 나노로드의 미세구조와 결정상을 밝혀내기 위해 측정되었다. 나노로드의 형태는 전구체 농도에 강하게 결정된다. 예를 들어, 600~700 nm의 직경과 6.75 μm 의 길이를 갖는 육방정계 구조의 수직 성장된 ZnO 나노로드는 0.015 M의 가장 높은 농도에서 명확하게 관찰되었다. 강한 육방정계 구조는 가장 높은 PL 강도와 1000 μA 에서 약 6.069 V의 우수한 전압 값과 관련이 있다고 생각된다.

1. 서 론

ZnO는 wurtzite 구조의 II-VI족 화합물 반도체로서 3.37 eV의 비교적 큰 밴드갭과 60 meV의 높은 엑시톤 결합 에너지(exciton binding energy) 때문에 UV(ultraviolet) 및 LED(light emitting diode) 와 같이 단 파장의 광전

자소자용 재료로 사용되고 있다[1]. 또 전기적, 광학적 및 압전소자로서 ZnO 나노 박막에 관련된 연구가 활발하게 진행되고 있다[2]. ZnO는 합성하는 방법과 조건에 따라 나노벽(nanowall)[3, 4], 나노튜브(nanotube)[5], 나노로드(nanorod)[6-8] 그리고 나노와이어(nanowire)[9, 10] 등 다양한 형태(Morphology) 로의 합성이 가능하다. 이러한 다양한 형태의 ZnO나노구조를 제조하기 위하여 스퍼터링(sputtering)[11], 화학기상증착법(chemical vapor deposition)[12], 열증착법(thermal evaporation)[13, 14], 펄스레이저증착법(pulsed laser deposition)[15], 방법 등

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2435

Fax: +82-2-3282-7814

E-mail: jhkim@kicet.re.kr

이 연구되어 왔다. 하지만 이러한 합성 방법들은 복잡한 공정과 높은 온도와 압력을 필요로 하며 기판 선택의 제한이 있으며 대량생산의 어려움과 비싼 장비 가격 등의 단점이 있다. 이를 보완하기 위하여 다양한 방법들이 고안되고 있는 가운데, 공정이 간단하며 비교적 낮은 온도에서 대면적화가 가능한 수열합성법(hydrothermal method)이 많은 주목을 받고 있다[16, 17].

본 연구에서는 Zn 기판 위에 sol-gel spin coating으로 ZnO 씨앗층을 성장시킨 후, 그 위에 ZnO 전구체 용액 농도를 변화시켜 수열합성법으로 ZnO 나노로드를 성장시켰다. 전구체 농도 변화에 따른 ZnO 나노로드의 미세구조, 광학적 특성, 결정 배향성, 전기적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 진행된 실험 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 zinc 기판 substrate(15 mm in diameter, 0.25 mm in thickness, purity 99.99 %, Good Fellow Co.) 위에 씨앗층을 생성시키기 위하여 2-methoxyethanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Wako Co., 99.0 %)에 zinc acetate dehydrate($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Wako Co., 98 %)와 monoethanolamine($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Wako Co., 99.0 %)을 혼합하여 씨앗층 용액을 제조하였다. Zn기판의 친수 처리를 위해 증류수와 에탄올을 2 : 3의 부피비로 섞은 후 KOH를 1.0 wt% 첨가한 용액에 기판을 담근 후 5~10분 초음파 처리를 하고 증류수로 10분간 3회 세정하였다. 질소가스로 건조한 zinc 기판 위에 제조한 씨앗층 용액을 떨어뜨린 후 500 rpm으로 5초, 3000 rpm으로 30초 동안 spin coating 한 후 상온에서 1시간 건조시킨 후 400°C에서 1시간 열처리하였다.

ZnO 나노로드를 제조하기 위하여 증류수에 zinc nitrate hexahydrate($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Wako Co., 99.0 %)와 ammonium chloride(NH_4Cl , Wako Co., 99.9 %), urea ($\text{Co}(\text{NH}_2)_2$, Wako Co., 99.0 %), $\text{NH}_3(\text{aq})$ (Wako Co., 25 %)를 넣어 용액을 제조하였다. ZnO 전구체 용액 농도를 조절하여 0.005 M, 0.0075 M, 0.01 M, 0.015 M 농도의 용액을 제조하고, Zn 기판을 실리콘 홀더에 끼운 후 제조한 전구체 용액에 침적시켜 100°C에서 2시간 ZnO 나노로드를 성장시켰다. ZnO 나노로드가 성장된 기판을 증류수로 세정한 후 질소가스로 건조하였다. 전구체 용액 농도에 따른 ZnO 나노구조의 표면 미세구조와 결정 구조 분석을 위해 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, JSM 6700, JEOL)와 X-ray diffraction(XRD, KFX-987228-SE, Mac Science)를 사용하였다. 또 광학적 특성평가를 위하여 photoluminescence

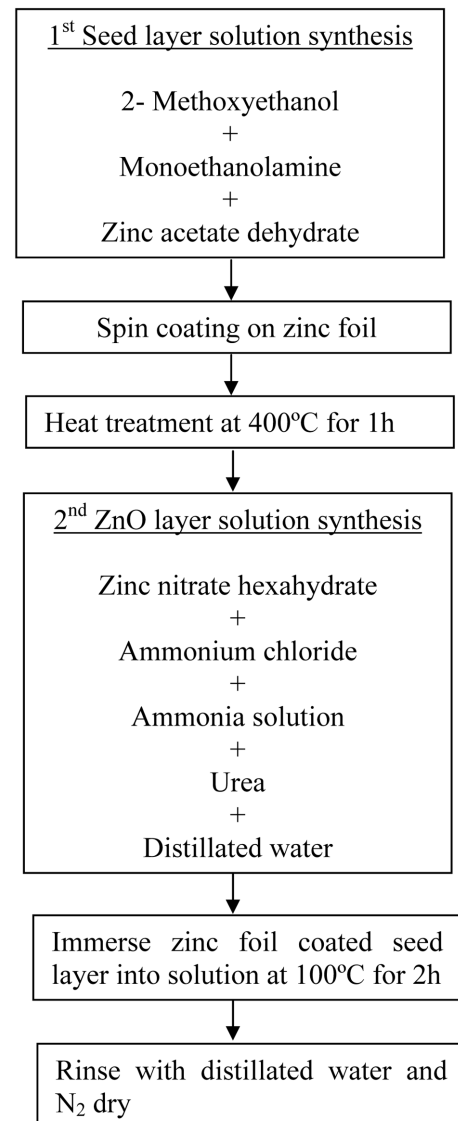


Fig. 1. Schematic diagram for fabricating ZnO nanorods thin film.

(PL, PRO5000, Darsa)와 전기적 특성을 평가하기 위하여 IV-curve(high voltage source measure unit 237, KEITHLEY)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 ZnO 씨앗층이 코팅된 Zn 기판 위에 전구체 용액 농도에 따라 제조된 ZnO 나노로드의 FE-SEM 표면사진이다. 각 농도에서 제조된 ZnO 나노로드를 보면 0.005 M에서는 입경 50 nm 정도 구성된 cluster로 존재하였으며, 0.0075 M에서는 직경 30~50 nm의 불완전한 육각형의 각기둥, 0.010 M에서는 직경 200~300 nm인 육각형 나노로드, 0.015 M에서는 직경 600~700 nm의

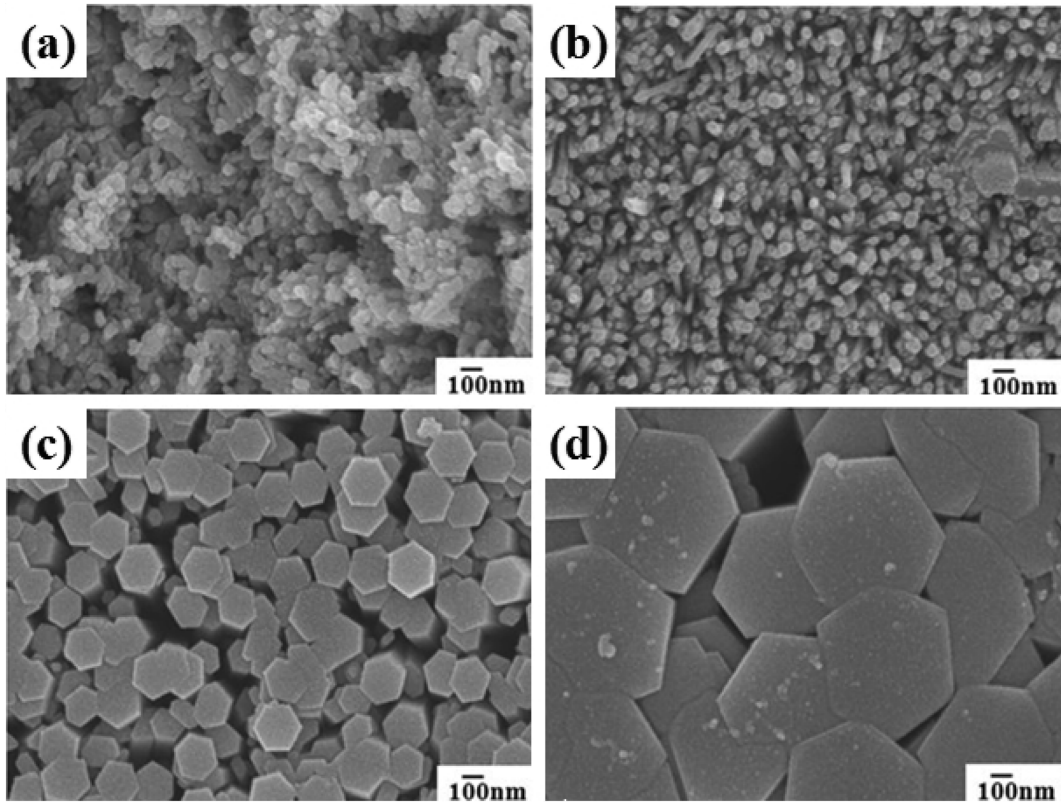


Fig. 2. FE-SEM images of ZnO rods on Zn substrate as a function of different precursor concentration: (a) 0.005 M, (b) 0.0075 M, (c) 0.010 M and (d) 0.015 M.

판상형태의 나노로드를 확인할 수 있었다. 또 FE-SEM으로 ZnO 나노구조의 막 두께를 측정된 결과 농도에 따라 0.26 μm , 0.81 μm , 3.52 μm , 6.75 μm 로 성장하였다. 위의 결과에 알 수 있듯이 사용된 전구체 용액의 농도가 증가됨에 따라 각 농도에서 제조된 나노로드 직경과 길이가 증가하였다. 그 이유는 아래 두 가지 ZnO 나노로드 제조 공정에 의해 설명된다. 첫 번째 단계는 ZnO 씨앗층 생성이고 두 번째 단계는 씨앗층에서 ZnO 나노로드 성장하는 단계이다. 식(1), 식(2), 식(3)와 같이 ZnO의 출발 물질로 사용된 zinc nitrate hexahydrate를 증류수에 용해시키면 이온화 되어 아연 이온(Zn^{2+})과 질산 이온(NO_3^-)이 생성되고, 암모니아(NH_3)와 증류수가 반응하여 수산화 이온이 생성된다. 아연 이온과 수산화 이온의 농도가 일정농도 이상이 되면 핵이 생성되기 시작한다. 핵이 생성되고 나서 결정성장이 된다. 이때 성장되는 결정의 형태는 전구체 용액 농도에 많은 영향을 받는다. 식(4), 식(5)와 같이 전구체 용액 속에서 zinc salts acetate, nitrate가 알칼리 sodium hydroxide와 반응하면, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 와 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 의 형태로 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 가 생성된다 [18, 19]. ZnO 결정의 성장을 결정하는 단위(growth unit)는 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 이며 농도가 높아짐에 따라 반응하는 아연 이온과 질산염 이온의 반응이 많아지기 때문에 생성되는 핵의 수가 많아지고 이에 따라 밀도가 높은 나노구조가

형성된다.

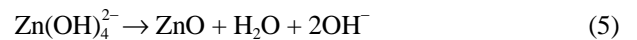
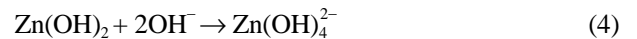
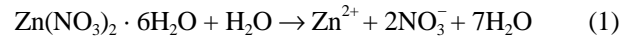


Fig. 3는 씨앗층이 코팅된 Zn 기판 위에 서로 다른 농도의 전구체를 사용하여 제조한 ZnO 나노로드의 PL 스펙트럼이다. 일반적으로 ZnO PL 스펙트럼은 항상 UV 영역과 가시광 영역에서 PL peak가 나타나며, 상온에서 370~390 nm의 범위에서 강한 UV 발광을 보여준다[20-23]. ZnO 나노로드의 PL 스펙트럼에서는 ZnO의 여기 재결합인 자유 엑시톤 방출로 인한 380 nm 부근 자외선 영역의 near-band-emission(NBE)의 강한 피크와 495 nm에서 산소공공(oxygen vacancy) 결함에 의한 deep-level-emission(DLE)의 약한 피크가 측정되었다. 전구체 농도가 증가함에 따라 NBE 피크는 위치는 변하지 않고 크기는 증가하였다. ZnO 나노로드의 결정성과 광특성을 평가하는 방법으로 DLE에 대한 NBE 비율이 알려져 있다[24, 25]. 이를 통해 전구체 농도 0.01 M에서 성장된

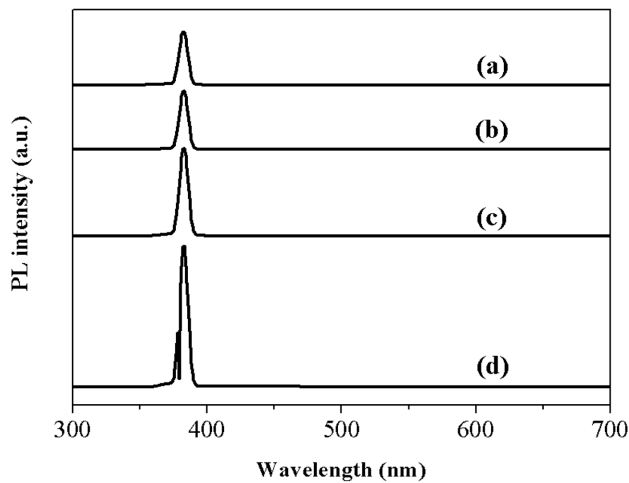


Fig. 3. Photoluminescence of ZnO rods on Zn substrate as a function of different precursor concentration: (a) 0.005 M, (b) 0.0075 M, (c) 0.010 M and (d) 0.015 M.

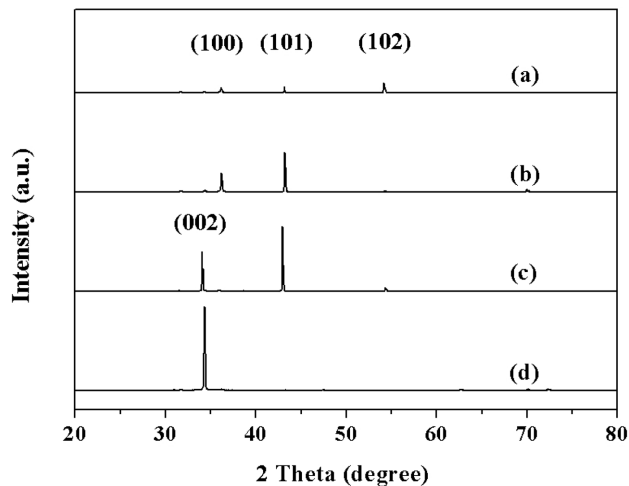


Fig. 4. XRD patterns of ZnO rods on Zn substrate as a function of different precursor concentration: (a) 0.005 M, (b) 0.0075 M, (c) 0.010 M and (d) 0.015 M.

ZnO 나노로드의 결정성과 광특성이 가장 우수하다는 사실을 확인하였다. 또 전구체 농도에 따른 막 두께의 증가가 laser source에 의해 여기된 전자의 재결합에 의한 발생한 빛의 양이 더 많았기 때문에 발광세기가 증가한 것으로 보인다.

씨앗층이 코팅된 Zn 기판 위에 전구체 용액 농도에 따라 제조한 ZnO 나노로드의 XRD 회절패턴을 Fig. 4에서 확인해보면, 전구체 용액 농도에 따라 다른 결정상과 배향성을 관찰할 수 있다. 0.005 M와 0.0075 M 농도에서 성장된 ZnO 나노구조는 각각 ZnO (100), ZnO (101), ZnO (102) 피크가 나타났다. 0.01 M에서는 ZnO (002) 피크와 ZnO (101) 피크가 나타났지만 가장 높은 농도인 0.015 M에서는 ZnO (002) 피크만 뚜렷하게 관찰되었다. 이는 성장된 ZnO 나노구조가 wurtzite 구조

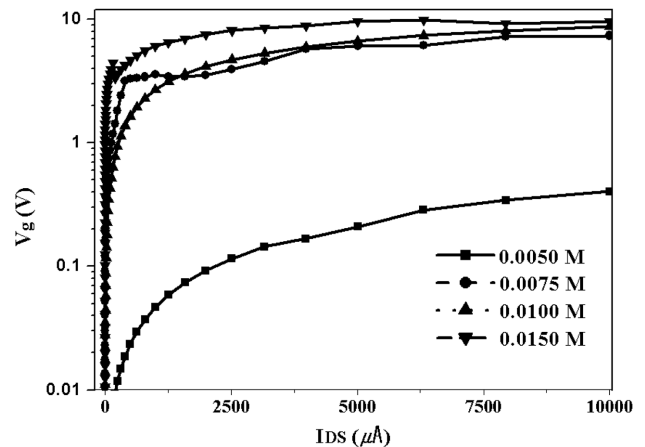


Fig. 5. IV Curve properties of ZnO rods on Zn substrate as a function of different precursor concentration: (a) 0.005 M, (b) 0.0075 M, (c) 0.010 M and (d) 0.015 M.

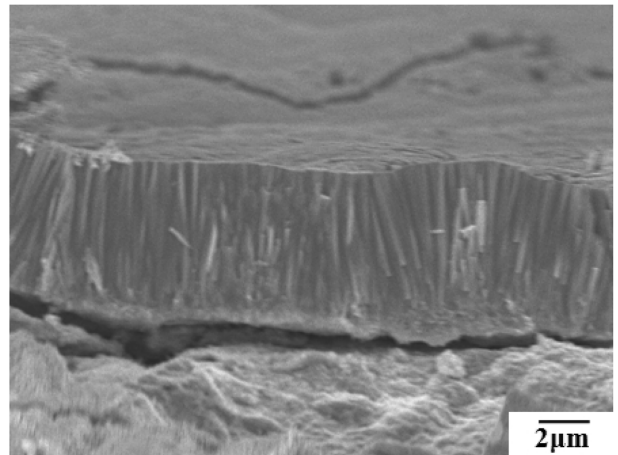


Fig. 6. Cross-section image of ZnO rods fabricated using the ZnO precursor of 0.015 M on a Zn substrate.

로 성장되었음을 의미한다. ZnO 전구체 용액 농도가 증가함에 따라 주된 결정 배향성 피크도 이동되었다. 또, PL 강도가 결정성이 우수할수록 높은 강도를 갖는다고 알려져 있는데[26], Fig. 3에서의 PL 강도가 가장 우수한 0.01 M에서 성장된 ZnO 나노로드가 Fig. 4에서 결정 배향성이 가장 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 ZnO 전구체 용액 농도에 따라 제조된 ZnO 나노로드의 전기적 특성 평가를 확인하기 위하여 IV 특성을 평가한 결과이다. 0.005 M, 0.0075 M, 0.010 M, 0.015 M의 전구체 용액을 사용하여 제조한 ZnO 나노로드에 전류 1000 μ A를 인가했을 때 측정된 전압의 값은 각각 농도에 따라 0.047 V, 2.689 V, 3.575 V, 6.069 V로 측정되었다. 0.015 M에서 제조된 ZnO 기판이 인가 전류에 대한 측정된 전압의 값이 가장 높은 이유는 나노로드의 성장이 우수하며 관상형태로 접촉면도 많고 가장 높은 PL intensity와 ZnO (002)의 뚜렷한 결정배향성을

갖고 있기 때문이다. 반면에 인가 전류에 대한 측정된 전압의 값이 가장 낮은 0.005 M 농도에서 성장된 ZnO의 나노로드의 성장이 잘 되지 않고 빈 공간이 많기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6은 Zn 기판 위에 0.015 M의 전구체 용액을 이용하여 제조한 ZnO 나노로드의 단면 사진이다. 측정된 ZnO 로드 길이가 약 6.75 μm 의 치밀하게 수직 배향된 로드 형태를 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 수열합성법으로 ZnO 전구체 용액 농도를 조절하여, ZnO 나노로드 제조 하였으며 구조적, 광학적, 전기적 특성을 평가하였다. 전구체 용액 농도가 증가함에 따라 입경이 약 50 nm인 입자에서 직경이 약 600~700 nm의 완전한 육방정계 ZnO 나노로드로 성장하였고, PL intensity 및 인가된 전류에서 측정 전압값도 증가하였다. 또 전구체 용액 농도가 증가에 따라 ZnO 나노로드의 결정 배향성도 이동하였다. 0.015 M에서 제조된 ZnO 나노로드는 약 600~700 nm의 직경과 6.75 μm 의 길이로 수직 배향되었으며, 뚜렷한 ZnO (002) 결정 배향성을 갖는다. 또 PL intensity도 가장 우수하며 인가 전류 1000 μA 에 6.069 V 전압으로 가장 우수하였다. 위의 결과로부터, 전구체 용액의 농도가 전기적 특성을 조절할 수 있는 주요한 변수임을 확인하였고, 수열합성법으로 제조된 나노로드 기판은 향후 전기적 디바이스, 반도체 및 센서에 활용될 수 있는 좋은 재료로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] Y.I. Alivov, E.V. Kalinina, A.E. Cherenkov, D.C. Look, B.M. Ataev, A.K. Omaev, M.V. Chukichev and D.M. Bagnall, "Fabrication and characterization of n-ZnO/p-AlGaIn heterojunction light-emitting diodes on 6H-SiC substrates", *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2003) 4719.
- [2] Z.L. Wang and J. Song, "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays", *Science* 312 (2006) 14.
- [3] J.Y. Lao, J.Y. Huang, D.Z. Wang, Z.F. Ren, D. Steeves, B. Kimball and W. Porter "ZnO nanowalls", *Appl. Phys. A* 78 (2004) 539.
- [4] Y.J. Kim, G. Cao, Y.C. Kim, S.J. Ahn and J.W. Min, "Fabrication of 2-dimensional ZnO nanowall structure", *J. Ceram. Soc.* 42 (2005) 521.
- [5] L. Vayssiers, K. Keis, S.E. Lindquist and A. Hagfeldt, "Purpose built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO", *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3350.
- [6] B. Liu and H.C. Zeng, "Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm", *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4430.
- [7] X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang and D. Zhu, "Reversible super-hydrophobicity to super hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films", *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 62.
- [8] Y.J. Kim, H. Shang and G. Cao, "Growth and characterization of [001] ZnO nanorod array on ITO substrate with electric field assisted nucleation", *J. Sol-gel Sci. Tech.* 38 (2006) 79.
- [9] A. Sugunam, H.C. Warad, M. Boman and J. Dutta, "Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrate: role of hexamine", *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 39 (2006) 49.
- [10] T. Hou, Li Jun, K.M. Smith, P. Nguyen, A. Cassell, J. Han and M. Meyyappan, "Growth of epitaxial nanowires at the junction of nanowalls", *Science* 300 (2003) 1249.
- [11] Y. Zhou, P.J. Kelly, A. Postill, O. Abu-zeid and A.A. Alnajjar, "The characteristics of aluminium-doped zinc oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets", *Thin Soild Films* 33-39 (2004) 447.
- [12] T.M. Barnes, J. Leaf, C. Fry and C.A. Wolden, "Room temperature chemical vapor deposition of c-axis ZnO", *J. Cryst. Growth* 274 (2005) 412.
- [13] Y. Yang and H. Chen, "Size control of ZnO nanoparticles via thermal decomposition of zinc acetate coated on organic additives", *J. Cryst. Growth* 263 (2004) 447.
- [14] P. Saravanan, S. Alam and G.N. Mathur, "Synthesis of ZnO and ZnS nanocrystals by thermal decomposition of zinc (II) cupferron complex", *Mater. Lett.* 58 (2004) 3528.
- [15] Y.E. Sun, G.M. Fuge and M.N.R. Ashfold, "Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods," *Chemical Physics Lett.* 396 (2004) 2126.
- [16] J.H. Lee, K.H. Ko and B.O. Park, "Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method", *J. of Crystal Growth* 247 (2003) 119.
- [17] R. Ghosh, G.K. Paul and D. Basak, "Effect of thermal annealing treatment on structural electrical and optical properties of transparent sol-gel ZnO thin films", *Materials Research Bull.* 40 (2005) 1905.
- [18] Y.T. Yin, W.X. Que and C.H. Kam, "ZnO nanorods on ZnO seed layer derived by sol-gel process", *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 53 (2010) 605.
- [19] R. Wahab, Y.S. Kim and H.S. Shin, "Effect of refluxing time on the morphology of pencil like zinc oxide nanostructures prepared by solution method", *Met. Mater. Int.* 16 (2010) 767.
- [20] S.A. Studenikin, M Cocivera, W. Kellner and H. Pascher, "Band-edge photoluminescence in polycrystalline

- ZnO films at 1.7 K”, *Journal of Luminescence* 91 (2000) 223.
- [21] X. Wang, J. Song and Z.L. Wang “Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices”, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 711.
- [22] S.C. Lyu, Y. Zhang, C.J. Lee, H. Ruh and H.J. Lee, “Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires”, *Chem. Mater.* 363 (2002) 134.
- [23] D. Chu, Y. Masude, T. Ohji and K. Kato, “Formation and photocatalytic application of ZnO nanotubes using aqueous solution”, *Langmuir* 26(4) (2010) 2811.
- [24] Y. Zhang, G. Du, B. Liu, H.C. Zhu, T. Yang, W. Li, D. Liu and S. Yang, “Effects of ZnO buffer layer thickness on properties of ZnO thin films deposited by low-pressure MOCVD”, *J. Crystal Growth* 262 (2004) 456.
- [25] A. Chatterjee, C.H. Shen, A. Ganguly, L.C. Chen, C.W. Hsu, J.Y. Hwang and K.H. Chen, “Strong room-temperature UV emission of nanocrystalline ZnO films derived from a polymeric solution”, *Chem. Phys. Lett.* 391 (2004) 278.
- [26] P.T. Hsieh, Y.C. Chena, K.S. Kao, M.S. Lee and C.C. Cheng, “The ultraviolet emission mechanism of ZnO thin film fabricated by sol-gel technology”, *J. European Ceramic Society* 27 (2007) 381.