

Different morphologies of three dimensional ZnO structures synthesized by thermal evaporation method without a catalyst

Sin Young Bang, Tran Van Khai, Dong Keun Oh, Prachuporn Maneeratanasarn, Bong Geun Choi, Heon Ham*, Kyoung Hun Kim** and Kwang Bo Shim[†]

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Nanomaterial Research Center, H&H Co. LTD, Korea National University of Transportation, Chungju 330-702, Korea*

***Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea*

(Received September 14, 2012)

(Revised September 28, 2012)

(Accepted October 19, 2012)

Abstract ZnO with different morphologies can be used various application depending on their shapes. Different morphologies of ZnO structures were synthesized by a catalysis-free thermal evaporation process. Their morphologies were dependent on the distance from the source to substrate on the same processing condition; in the result were products morphologies of the hollow, cage and star. Their shapes and crystallinity were evaluated by SEM and XRD, respectively. This work demonstrates what kind of growth factors would be involved in the final structure morphologies.

Key words ZnO, Nanostructure, Hexagonal structure, Hollow structure, Thermal evaporation process

촉매를 사용하지 않는 열 기화법으로 다양한 형태의 ZnO 3차원 구조체 합성

방신영, Tran Van Khai, 오동근, Prachuporn Maneeratanasarn, 최봉근, 함현*, 김경훈**, 심광보[†]

한양대학교 신소재공학부, 서울, 133-791

*한국교통대학교 나노소재 연구센터 H&H, 충주, 330-702

**한국세라믹기술원, 서울, 153-801

(2012년 9월 14일 접수)

(2012년 9월 29일 심사완료)

(2012년 10월 19일 게재확정)

요 약 다른 형태의 ZnO는 형태에 따라 각각의 활용분야에 사용할 수 있다. 다양한 형태의 ZnO 구조체(structures)는 촉매를 사용하지 않는 열 기화법(thermal evaporation process)으로 합성되었다. ZnO 구조체의 형태들은 같은 실험 공정에서 기판과 소스간의 거리에 의존하였으며, 그 결과 합성물의 형태는 hollow, cage, star 이었다. ZnO 구조체의 형상과 결정성을 주사전자현미경(SEM)과 X선 회절분석(XRD)으로 각기 평가했다. 본 연구에서는 어떤 종류의 성장 요소가 최종 구조체의 형태에 관여하는지를 입증한다.

1. 서 론

세라믹 재료는 합성 시 구조체(structure)의 형태를 제어(morphology control)함으로써 물리화학적 특성을 변화시킬 수 있다[1-4]. 수많은 세라믹 중에서 ZnO는 다기능성 재료로서 상온에서 3.37 eV의 넓은 direct energy band gap과 large exciton binding energy(약 60 meV)를

갖고 있다. ZnO는 합성형태에 따라[5], nanowire[6, 7], nanotube[8], nanobelt[9], nanodisk[10], hollow structure [11] 등으로 구분되며, ZnO 구조체는 크기 및 형태의 변화에 따라 비표면적과 물리적, 화학적, 전기적, 기계적 특성이 크게 변하며 여러 분야에서 소재로 응용 가능하다[12].

그 중에서 ZnO의 hollow structure(HS) 형태(morphology)의 구조체는 비표면적이 매우 커서 catalysis, fillers, drug delivery, gas sensors, photonics 등에 잠재적으로 응용될 수 있어 많은 주목을 받고 있다[12-17]. ZnO HS 형태는 특징에 따라 sphere[18], tube[19], cage[11],

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

cup[20] 등으로 구분되며, template-dependent hydrothermal method[20-22]와 thermal evaporation process[11, 18, 19] 등 합성법으로 제도된다. Template-dependent hydrothermal method는 그 합성공정이 복잡하고 다양한 모양을 갖는 ZnO HS 구조체를 제작하기 어려운 반면, thermal evaporation process는 비교적 간단하게 다양한 모양의 ZnO HS 구조체를 효과적으로 합성할 수 있다[19].

본 연구에서는 HS 형태의 다양한 ZnO 구조체를 촉매 없이 Zn 금속의 열 기화법(thermal evaporation process)으로 합성하였다. 특히, HS 형태를 갖는 ZnO 구조체를 합성하는데 주요 인자인 Zn 금속 소스와 기판간의 거리를 변화시켜 서로 다른 형상의 ZnO 구조체가 합성되는 과정을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

ZnO HS 형태의 구조체를 합성하기 위해서 일반적인 2개의 온도영역을 갖는 석영 튜브식 전기로를 사용하였다[23]. 기판(substrate)으로는 1×1 cm Si (100) wafer를 사용하였고, ZnO 구조체 합성 시 촉매는 사용하지 않았다. 초기 원료로는 pure metal Zn powder(99.99%, Kojundo-Chemical Lab.)를 아연(Zn) 공급 원료로 사용하였다. 사용된 아연 분말은 $75 \mu\text{m}$ 크기의 구형 금속 분말로 비표면적이 커서 빠른 기화를 통한 저온 합성을 목적으로 선택하였다. 알루미늄 보트(boat)에 아연 분말을 0.1 g 넣었고, 다른 알루미늄 보트에 Si기판 3개를 5 mm 간격으로 넣었다. 아연 분말 및 3개의 기판을 담고 있는 2개의 알루미늄 보트를 3 cm 간격으로 반응로에 장입하였다. 아연 분말은 Ar gas 및 O_2 gas가 유입되는 방향 쪽에, 기판은 가스가 배기 되는 쪽에 위치하도록

하였다. Fig. 1에 ZnO HS를 합성하기 위한 반응로 과정을 그림으로 모식하였다. 반응로의 온도를 기화 온도 600°C (source temp)와 합성 온도 550°C (growth temp)까지 30분 동안 각각 승온시켰다. 각기 설정된 온도에 도달함과 동시에 O_2 gas 30 sccm과 Ar gas 500 sccm을 공급했으며, 석영관 내부의 기압이 7.5 torr가 되도록 유지시켰다. 20분간 ZnO 구조체를 합성하였고, 합성 종료 후 O_2 및 Ar gas의 공급을 중지했다. 튜브로 내부의 잔류 가스를 로터리 펌프를 사용하여 10분간 제거하였다. 그 후 상온까지 공냉하였다. 합성된 ZnO 구조물의 특성을 주사전자 현미경(SEM, JSM 5900 LV, JEOL, Japan), X선 회절 분석(XRD, Rigaku, Japan), 에너지 분광기(EDS, Oxford, UK)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 기판 위치에 따라 성장된 ZnO 구조체의 SEM 사진이다. Fig. 2(a)의 사진은 위치 A(성장영역 온도 550°C)에서 합성된 ZnO HS 형태의 구조체이다. 평균 크기는 $1\sim 3 \mu\text{m}$ 이며, 중앙이 비어 있는 육각(hollow hexagonal)의 3차원적(dimensional) 형태를 보이고 있다. 특히 Fig. 2(a)의 확대 사진으로부터 합성된 ZnO HS 구조체의 표면에서 여러 개의 층을 확인할 수 있다. 이것은 HS 형태가 단계적으로 성장하였음을 보여준다. 이 구조체는 cage[11]와 pagoda[24]의 혼합된 형상으로 보인다. Fig. 2(b)는 위치 B에서 합성된 평균 400 nm 크기의 육각별(hexagonal star) 형상을 갖는 ZnO HS 구조체의 SEM 사진이다. HS 구조가 아닌 중앙이 팽 찬, 또는 속이 빈 cage 형태의 구조체가 다수 보인다. 동일한 위치 B에서 발생한 형상의 차이는 기판위에 ZnO 떨어

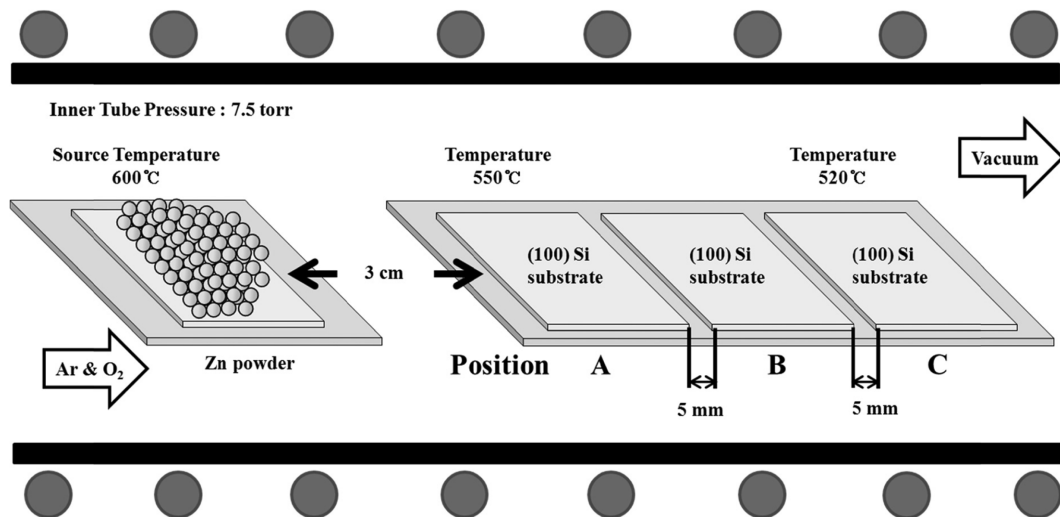


Fig. 1. A schematic diagram for the fabrication of ZnO nanostructures via a thermal evaporation of Zn metal.

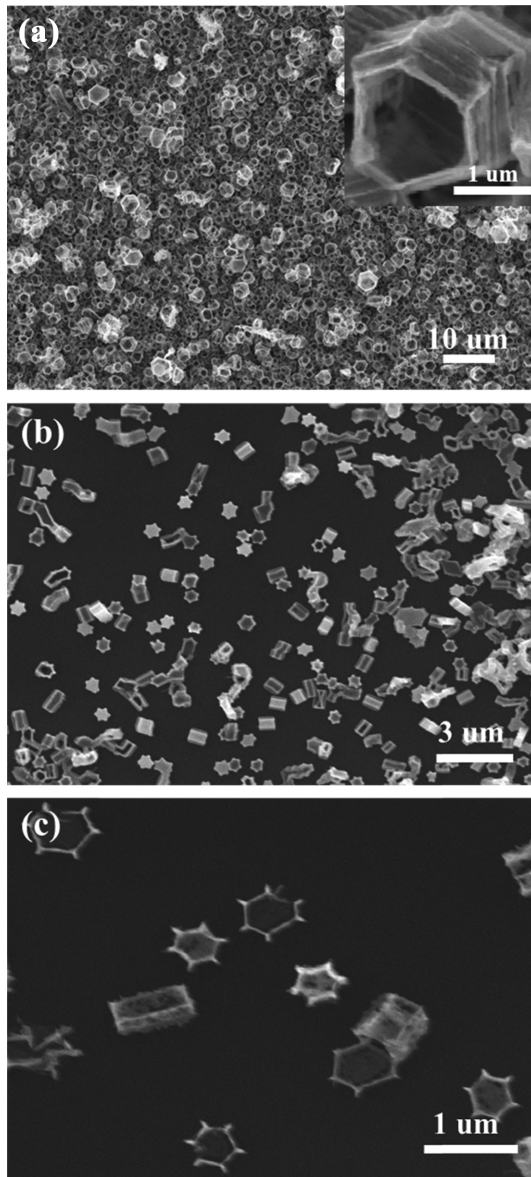


Fig. 2. SEM images of the grown ZnO nanostructures depending on substrate position. The (a-c) show plane-view images of ZnO hollow structures synthesized from different distance at the position of A to C, respectively.

진 입자의 형성 시간에 따른 것으로, 합성 초기 생성물은 HS 구조를 형성하고, 합성 후기 생성물은 내부의 Zn이 모두 기화되지 못하여 속이 찬 형상이 형성된 것이다. Fig. 2(c)는 기판위치 C(성장영역 온도 520°C)에서 합성된 육각별 형태의 ZnO HS 구조체이다. 이들의 평균크기는 200~400 nm이며, 막대형(stick shape)의 골격으로 이루어졌고, 중앙이 완전히 빈 육각별 형상을 갖고 있다. Fig. 2에서 알 수 있듯, 거리에 따라 합성된 ZnO HS 구조체들의 크기 및 형상의 변화는, 석영관 내부에서 부유 중인 ZnO 클러스터(cluster)들이 서로 자가결합(self-assembly)하고, 그 질량이 크고 작음에 따라 운반가스(Ar gas)에 의해 하강(downstream) 거리 차이, 및 주변

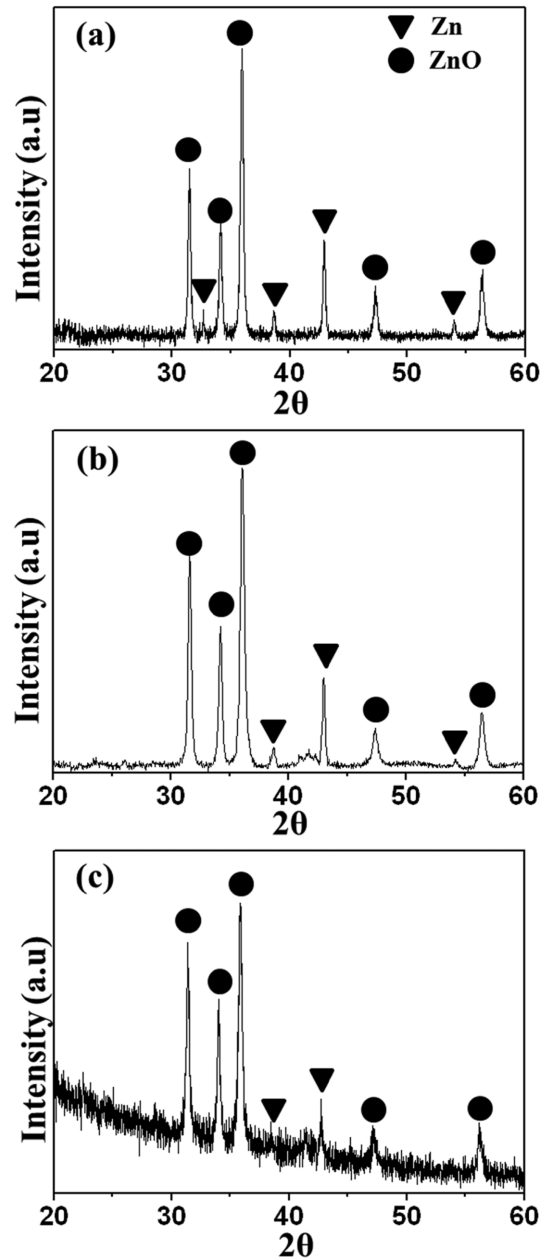
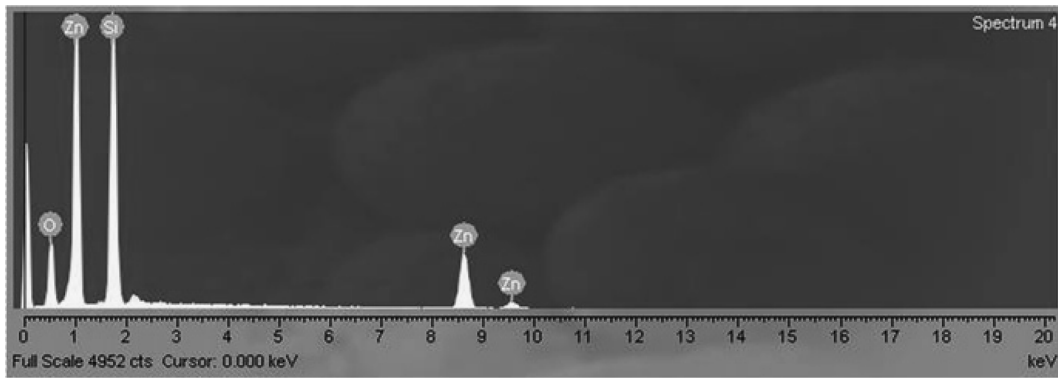


Fig. 3. XRD patterns of ZnO hollow structures synthesized from different distance at the position of A, B and C.

온도와 Zn, O₂ 농도에 의해 발생한다[11, 23, 25]. 또한 기상내 자가결합하여 생성된 ZnO HS는 기판과 무관하게 생성됨은 leung에 의해 밝혀졌다[26].

Fig. 3은 위치 A, B, C에서 각기 합성된 ZnO HS 구조체의 XRD 분석 결과이다. 모두 동일한 wurzite structure ZnO와 동일한 peak를 보임으로써 합성된 HS 구조체는 ZnO임을 확인할 수 있다. 그러나 미량의 Zn peak는 반응로 내부에 잔존한 부유 Zn metal에 의해 차후 증착 또는 HS 형성 중 미 기화된 Zn이 hollow 내부에 잔존하는 것으로 예상된다[11].

Fig. 4에서 위치 A에서 합성된 ZnO HS 구조체를



| | Average Weigh % | Average Atomic % | Atomic Ratio |
|----|-----------------|------------------|--------------|
| O | 15.886 | 32.92 | 1 |
| Si | 36.283 | 42.82 | 1.3 |
| Zn | 47.826 | 24.256 | 0.74 |

Fig. 4. The EDS result of ZnO hollow structures.

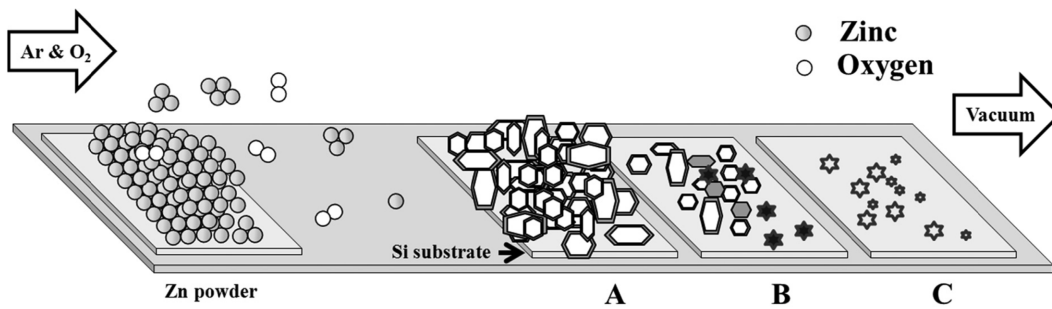


Fig. 5. Schematic diagrams representing growth processes for hallow structure depending on substrate position.

EDS로 분석하였다. 합성된 구조물 내에 다른 불순물 원소가 존재하지 않음을 보여준다. 비 화학론적 조성을 갖는 ZnO의 경우 다른 전하상태의(즉, 중성, 1가 혹은 2가) 산소 공공(oxygen vacancy)을 갖고 있다[27-31]. 그러나 Fig. 4의 결과에서는 산소(oxygen)와 아연(Zn)의 몰 비가 1:0.74로 더 높게 나타났다. 이것은 고온에서 Si 기판이 공급된 산소와 반응하여 산화막층을 형성하였고 이로부터 검출된 것으로 유추된다.

Fig. 5에서 합성된 ZnO HS 구조체의 성장 과정을 모식하여 표현하였다. 앞의 결과들로부터 합성된 ZnO HS 구조체는 원료(source : Zn, O₂) 공급원으로부터 멀어질수록 크기와 증착률이 감소하였고, 형태는 중앙이 비어있는 3차원 육각구조에서 육각별 형상으로 변화하였다. 일반적으로 알려진 ZnO의 형성과정은 다음과 같다. 600°C에서 기화된 아연이 공급되는 산소와 반응하여 ZnO 클러스터를 형성하고, 운반 가스인 Ar에 의해 성장영역으로 운반된다. 운반되는 과정에서 일부 ZnO 클러스터는 서로 결합되며, 그 질량에 따라 하강거리가 결정되어 기

판에 떨어진다. 기판에 증착된 ZnO 입자는 주변에 존재하는 ZnO 클러스터를 흡수하여 결정 성장한다. 이 과정이 무 촉매에 의한 VS(vapor solid) mechanism이다 [11]. 이 때 기판온도에 따라 ZnO는 육각 또는 구형으로 그 형태가 결정된다고 알려져 있다[11, 32]. 결정으로 성장한 ZnO 구조체의 산화층은, 입자 내부로의 산소공급을 차단한다[22]. 따라서 내부의 아연은 주변의 높은 온도(아연의 용융온도 419°C)에 의해 기화되어, 입자 내부가 빈 또는 뚫린 형태의 ZnO HS 구조체를 형성한다. ZnO HS의 형성 메커니즘은 Wang[11]의 보고서에서 제시되었다. 기판 위치 A의 온도는 550°C로서 ZnO가 결정 성장하기에 충분한 온도이며, 아연 공급원으로부터 가장 근거리에서 위치하여 높은 합성율과 크기가 큰 ZnO HS 구조체가 형성되었다. 반면 기판 위치 C의 온도는 520°C로서 ZnO HS를 형성하기엔 가능한 온도이었으나, 원료 공급원과 거리 차이에 의해 ZnO 클러스터들의 공급이 원활하지 못하여 ZnO HS 구조체의 생성율이 매우 적었다. 또한 원료(Zn, O₂)의 공급이 부족하고, A위

치 보다 상대적으로 낮은 온도에 의해 결정 성장하지 못한다[11, 18, 19]. 이러한 결과에 의해 영역 C에서는 막대로 구성된 형상의 ZnO HS 구조체가 형성되었다.

4. 결 론

촉매를 사용하지 않고, 순수한 아연 금속의 열 기화 공정을 통하여 ZnO HS 구조체를 합성하였다. 합성된 ZnO HS 구조체는 원료(Zn, O₂)의 공급원으로부터 멀어질수록 크기 및 증착률은 감소하였다. 또한 550°C에서 육각의 ZnO HS 구조체를 520°C에서 육각별 형상의 ZnO HS 구조체를 합성했다. 이러한 결과를 단순한 공정변수를 변화 함으로써 ZnO의 소자응용에 매우 중요한 형태를 제어할 수 있음을 제시한다. 즉 다양한 형태의 ZnO HS 구조체를 제조함으로써 전기광학적 소자 제작의 효율향상에 응용될 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] A.P. Alivisatos, "Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots", *Science* 271 (1996) 933.
- [2] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, "One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications", *Adv. Mater.* 15 (2003) 353.
- [3] J. Zhang, L. Sun, J. Yin, H. Su, C. Liao and C. Yan, "Control of ZnO morphology via a simple solution route", *Chem. Mater.* 14 (2002) 4172.
- [4] J. Geng, D. Lu, J. Zhu and H. Chen, "Antimony(III)-doped PbWO₄ crystals with enhanced photoluminescence via a shape-controlled sonochemical route", *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13777.
- [5] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen and T. Goto, "Optically pumped lasing of ZnO at room temperature", *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2230.
- [6] M.H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber and P. Yang, "Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport", *Adv. Mater.* 13 (2001) 113.
- [7] Z.L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications", *J. Phys.: Condens. Matter.* 16 (2004) R829.
- [8] J.J. Wu, S.C. Liu, T.C. Wu, K.H. Chen and L.C. Chen, "Heterostructures of ZnO-Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes", *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1312.
- [9] 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.
- [10] X.L. Zhang, R. Qiao, R. Qiu, J.C. Kim and Y.S. Kang, "Fabrication of hierarchical ZnO nanostructures via a surfactant-directed process", *Cryst. Growth & Design* 9 (2009) 2906.
- [11] P.X. Gao and Z.L. Wang, "Mesoporous polyhedral cages and shells formed by textured self-assembly of ZnO nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 11299.
- [12] 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 Microstruct.* 39 (2006) 238.
- [13] H.P. Liang, H.M. Zhang, J.S. Hu, Y.G. Guo, L.J. Wan and C.L. Bai, "Pt hollow nanospheres: facile synthesis and enhanced electrocatalysts", *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 1540.
- [14] M. Ohmori and E. Matijevic, "Preparation and properties of uniform coated colloidal particles. VII. Silica on hematite", *J. Colloid Interface Sci.* 150 (1992) 594.
- [15] E. Mathiowitz, J.S. Jacob, Y.S. Jong, G.P. Carino, D.E. Chickering, P. Chaturvedi, C.A. Santos, K. Vijayaraghavan, S. Montgomery, M. Bassett and C. Morrell, "Biologically erodable microspheres as potential oral drug delivery systems", *Nature* 386 (1997) 410.
- [16] Z. Miao, Y. Wu, X. Zhang, Z. Liu, B. Han, K. Ding and G. An, "Large-scale production of self-assembled SnO₂ nanospheres and their application in high-performance chemiluminescence sensors for hydrogen sulfide gas", *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 1791.
- [17] J.C. Johnson, H. Yan, P. Yang and R.J. Saykally, "Optical cavity effects in ZnO nanowire lasers and waveguides", *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 8816.
- [18] D.H. Fan, "Synthesis of ZnO hollow spherical structures with different surface-to-volume ratios", *Appl. Phys. A.* 96 (2009) 655.
- [19] S.L. Mensah, V.K. Kayastha, I.N. Ivanov, D.B. Geohegan and Y.K. Yap, "Formation of single crystalline ZnO nanotubes without catalysts and templates", *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 113108.
- [20] S.H. Jung, E.G. Oh, K.H. Lee, Y.S. Yang, C.G. Park, W.J. Park and S.H. Jeong, "Sonochemical preparation of shape-selective ZnO nanostructures", *Cryst. Growth & Design* 8 (2008) 265.
- [21] G.R. Li, S.H. Lu, W.X. Zhao, C.Y. Su and Y.X. Tong, "Controllable electrochemical synthesis of Ce⁴⁺-doped ZnO nanostructures from nanotubes to nanorods and nanocages", *Cryst. Growth & Design* 8 (2008) 1276.
- [22] J.Q. Hu, Q. Li, X.M. Meng, C.S. Lee and S.T. Lee, "Thermal reduction route to the fabrication of coaxial Zn/ZnO nanocables and ZnO nanotubes", *Chem. Mater.* 15 (2003) 305.
- [23] S.Y. Bang, W.S. Kim, J.H. Chung, B.G. Choi and K.B. Shim, "Structural characteristics of ZnO nanostructure synthesized by thermal evaporation method", *J. Korea Cryst. Grow. Cryst. Tech.* 18 (2008) 81.
- [24] Y.C. Chang, W.C. Yang, C.M. Chang, P.C. Hsu and L.J. Chen, "Controlled growth of ZnO nanopagoda arrays with varied lamination and apex angles", *Cryst. Growth & Design* 9 (2009) 3161.
- [25] T.W. Kim, T. Kawazoe, S. Yamazaki, M. Ohtsu and T. Sekiguchi, "Low-temperature orientation-selective growth and ultraviolet emission of single-crystal ZnO nanowires", *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3358.
- [26] D. Pradhan and K.T. Leung, "Template-free single-step electrochemical synthesis of ZnO hollow nanospheres:

- Self-assembly of hollow nanospheres from nanoparticles”, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 4902.
- [27] Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhang, W. Fang and S.Q. Feng, “Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach”, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 407.
- [28] Y.K. Tseng, C.J. Huang, H.M. Cheng, I.N. Lin, K.S. Liu and I.C. Chen, “Characterization and field-emission properties of needle-like zinc oxide nanowires grown vertically on conductive zinc oxide films”, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 811.
- [29] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.K. Tal-lant, J.A. Voigt and B.E. Gnade, “Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders”, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7983.
- [30] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee and S. Im, “Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition”, *Mater. Sci. Eng. B* 71 (2000) 301.
- [31] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He and H.J. Choi, “Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties”, *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002) 323.
- [32] W.I. Park, G.C. Yi, M. Kim and S.J. Pennycook, “Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods”, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1841.