



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2018년 2월

석사학위 논문

레이저 유도 수열합성과
후열처리 공정을 이용한 다공성
ZnO 나노와이어의 제조

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 소 진

레이저 유도 수열합성과
후열처리 공정을 이용한 다공성
ZnO 나노와이어의 제조

Fabrication of nano-porous ZnO nanowires using a
process combining laser-induced hydrothermal growth
followed by a post annealing process

2018년 2월 23일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 소 진

레이저 유도 수열합성과
후열처리 공정을 이용한 다공성
ZnO 나노와이어의 제조

지도교수 강 현 철

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2017년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 소 진

김소진의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이종국 (인)

위 원 조선대학교 교수 신동찬 (인)

위 원 조선대학교 교수 강현철 (인)

2017년 11월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	III
List of Figures	IV
ABSTRACT	VI
제1장 서론	1
제2장 이론적 배경	3
제2.1절 ZnO 구조 및 특성	3
제2.2절 ZnO nanowires	6
제2.3절 ZnO nanowires 합성방법	7
제2.3.1절 수열합성법	7
제2.3.2절 레이저 유도 수열합성법	9
제3장 실험 방법	10
제3.1절 ZnO seed layer 증착	10
제3.2절 Laser induced hydrothermal process	12
제3.3절 Post annealing process	13
제4장 결과 및 고찰	18

제4.1절 Laser synthesis 결과 분석	18
제4.1.1절 Seeds 분석	18
제4.1.2절 Dependence of molar fractions	23
제4.1.3절 Dependence of pH values	31
제4.1.4절 기판에 따른 Θ -rocking 분석	39
제4.2절 RTA 결과 분석	42
제4.2.1절 Gas 분위기에 따른 변화 분석	42
제4.2.2절 온도에 따른 변화 분석	45
제4.2.3절 TEM data 분석	48
제5장 결론	52
참고문헌	53

List of Tables

Table 1. Growth condition for ZnO seed layer	14
Table 2. Growth condition of ZnO nanowires by laser-induced hydrothermal process	14
Table 3. Annealing condition of ZnO nanowires	14

List of Figures

Fig 1. Crystal structure of ZnO	5
Fig 2. Energy levels as defect in ZnO	5
Fig 3. Laser induced hydrothermal system used in this study	15
Fig 4. Schematic of the laser system for the growth of ZnO nanowires	16
Fig 5. RTA equipment used in this study	17
Fig 6. Top-view SEM image of ZnO seed layer	20
Fig 7. (a)Surface AFM morphology of ZnO seed layer (b)Cross sectional line profile of ZnO seed layer	21
Fig 8. (a) XRD patterns of ZnO seed layer on sapphire(0006) substrate (b) Θ -rocking data at ZnO(0002)	22
Fig 9. XRD patterns of ZnO seed layer on Si_3N_4 substrate	22
Fig 10. Top and cross-section view SEM images of ZnO nanowires on sapphire substrate. (a, b) 0.05 M, (c, d) 0.1 M, (e, f) 0.15 M, (g, h) 0.2 M	25
Fig 11. XRD patterns of ZnO nanowires by molar fractions on sapphire substrate	26
Fig 12. Top and cross-section view SEM images of ZnO nanowires on Si_3N_4 substrate. (a, b) 0.05 M, (c, d) 0.1 M, (e, f) 0.15 M, (g, h) 0.2 M	29
Fig 13. XRD patterns of ZnO nanowires by molar fractions on Si_3N_4 substrate	30
Fig 14. Top and cross-section view SEM images of ZnO nanowires on sapphire substrate. (a, b) pH 7, (c, d) pH 8, (e, f) pH 9, (g, h) pH 10	33
Fig 15. XRD patterns of ZnO nanowires by pH values on sapphire substrate	34
Fig 16. Top and cross-section view SEM images of ZnO nanowires on Si_3N_4 substrate. (a, b) pH 7, (c, d) pH 8, (e, f) pH 9, (g, h) pH 10	37

Fig 17. XRD patterns of ZnO nanowires by pH values on Si ₃ N ₄ substrate	38
Fig 18. ZnO nanowires at 0.1 M, pH 9 condition. (a) Sapphire substrate (b) Si ₃ N ₄ substrate	40
Fig 19. θ -Rocking at ZnO(002) and XRD diffraction data of sapphire substrate	41
Fig 20. θ -Rocking at ZnO(002) and XRD diffraction data of Si ₃ N ₄ substrate	41
Fig 21. Post annealing at gas ambience. (a, b) As-grown, (c, d) Vacuum, (e, f) N ₂ , (g, h) Ar, (i, j) O ₂	44
Fig 22. Post annealing process at vacuum atmosphere. (a, b) 650 °C, (c, d) 750 °C, (e, f) 850 °C, (g, h) 950 °C	46
Fig 23. XRD patterns of annealing temperature at vacuum	47
Fig 24. (a) Low-magnification and (b) high-resolution TEM images of the interface region with its corresponding SAED pattern (inset of (b)), (c) high-magnification and (d) magnified images of the interface region (marked in (c)) of the as-grown ZnO nanowire.	49
Fig 25. (a) Low-magnification TEM image, (b) high-magnification TEM image of initial state, (c) high-magnification image of completely annealing progress and (d) magnified TEM images of the interface region (marked in (c)) of the porous ZnO nanowire.	51

ABSTRACT

Fabrication of nano-porous ZnO nanowires using a process combining laser-induced hydrothermal growth followed by a post annealing process

So-Jin Kim

Advisor : Prof. Hyon-Chol Kang, Ph.D.

Department of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Zinc oxide (ZnO) is a material of wurtzite structure with a wide direct band-gap of 3.37 eV. It has been studied in various fields due to exciton binding energy of 60 meV at room temperature and excellent optical properties. When grown as nanowires, they exhibit new electrical and optical properties due to their unique structural properties. Hydrothermal synthesis is one of the most widely used methods for manufacturing nanowires. It is economical because the process is simple and low-temperature process is possible. We report the fabrication of nano-porous ZnO nanowires (NWs) using a process combining laser-induced hydrothermal growth followed by a post annealing process. Initially, the ZnO nanowires are grown by laser-induced hydrothermal process. ZnO nanoparticles seeds are used to initiate the growth of ZnO NWs on substrates such as sapphire(0001) and Si₃N₄ wafers. As-prepared ZnO NWs show typical hexagonal basal planes with varying 50~200 nm in diameter and epitaxial characteristic with respect to the sapphire substrate. Post annealing process is carried out under nitrogen, argon, oxygen, and vacuum atmosphere. The nano-porous NWs are formed under vacuum ambient, while no significant morphological changes are observed in the samples annealed under the gas atmosphere. From the TEM

analysis, it was confirmed that the (002) plane of ZnO was grown. As the heat treatment progressed to long, it could be predicted that the nanowire would collapse due to the distorted atomic arrangement with increasing diameter and number of pores. The formation of pores might be attributed to desorption at the defect sites and the release of the trapped gas molecules during annealing process. The material in which pores exist is characterized by having few defects and large specific surface area. These nano-porous ZnO NWs grown in this way are expected to be applied to optical devices, sensors and LEDs with improved structure and optical properties.

ABSTRACT

레이저 유도 수열합성과 후열처리 공정을 이용한 다공성 ZnO 나노와이어의 제조

김 소 진

지도교수 : 강 현 철

조선대학교 첨단소재공학과

ZnO는 wurtzite 구조체로 3.37 eV의 넓은 band-gap을 갖는 물질이다. 상온에서 60 meV의 exciton binding energy와 우수한 광학적 특성으로 인해 다양한 분야에 걸쳐 연구되는 물질이다. 이를 나노와이어로 성장시키면 독특한 구조적 특성 때문에 새로운 전기적, 광학적 특성을 나타낸다. 나노와이어를 만드는 방법 중 수열합성법은 가장 많이 이용되는 방법으로 공정과정이 간단하고 저온 공정이 가능한 경제적인 장점이 있다. 본 논문에서는 레이저 유도 수열 성장과 후열처리 공정을 이용하여 nano-porous ZnO 나노와이어의 제조를 연구하였다. 처음 ZnO 나노와이어는 레이저 유도 수열공정에 의해 성장되었다. ZnO 나노입자의 seed는 sapphire와 Si₃N₄ 기판 위로 ZnO 나노와이어의 성장을 시켜주기 위해 사용하였다. 이렇게 만들어진 ZnO 나노와이어는 50~200 nm의 다양한 지름을 갖는 전형적인 육각형 기저면을 나타내었고, 사파이어 기판에서는 단결정 성장에 의한 에피택셜 특성을 보여주었다. 후 열처리 공정은 vacuum, N₂, Ar, O₂ 분위기에서 진행하였다. Nano-porous 나노와이어는 vacuum 분위기에서만 형성되었고, gas 분위기에서 열처리 된 샘플들에서는 중요한 형태학적 변화가 관찰되지 않았다. TEM 분석을 통해 ZnO의 (002)면으로 성장됨을 확인하였고, 열처리가 너무 오래 진행되면 pore의 지름 및 개수가 증가하면서 원자 배열이 뒤틀려 나노와이어가 무너질 것으로 예측할 수 있었다. Pore는 내부 에너지 변화에 따른 결합 부위의 이동 및 탈착, volatile gas들의 release로 인해 형성되어 pore가 존재하는 물질은 결합이 적고 비표면적이 큰 성질을 갖는다. 이러한 방법으로 성장된 nano-porous ZnO 나노와이어는 구조 및 광학 특성이 더욱 향상된 광소자, 센서, LED등에 응용이 될 것으로 기대된다.

제1장. 서론

나노 과학 및 나노 기술은 흥미로운 소재의 특성으로 인해 새로운 세대의 기술로 각광받고 있다. 이는 나노 미터 규모의 재료를 제어하여 재료의 원리 또는 활용을 이용한 장치 제조에 대한 연구로 지난 10년 간 화학, 생물학, 공학, 물리 등의 여러 분야에서 조명되었다[1-3]. 대부분의 물질이 마이크로미터 크기에서는 거의 벌크 상태의 물리적 특성이 유지되는 반면, 나노미터 크기로 작아지게 되면 표면 대 체적 비율이 급격히 변해 벌크 상태와는 다른 많은 흥미로운 특성과 현상이 나타난다[4]. 표면 에너지는 대부분의 기계적, 화학적, 물리적 성질을 지배하기 때문에 나노 물질의 내구성과 연성을 향상시킬 수 있으며 벌크로 만들어진 물질에서 볼 수 없는 새로운 전기적, 광학적 특성을 나타낼 수 있다[5-9]. 특히 1차원 나노구조체는 크기에 따른 양자구속효과(quantum confinement effect)에 의해 나타나는 새로운 특성들을 응용해 다양하고 유용한 디바이스를 만들 수 있다는 가능성이 있다. 이것은 결정이 한 방향으로만 성장한 것으로 나노선(nanowire), 나노막대(nanorod), 나노벨트(nanobelt), 나노침(nanoneedle) 등의 다양한 형태가 존재하고 이를 응용한 소자들의 개발도 다양하게 이루어지고 있다[10-14]. 이 중에서도 나노와이어는 박막에 비해 성장이 비교적 쉽고, 원하는 곳에 부분적으로 합성이 가능하며 공정이 간단해 최근까지 활발하게 연구가 진행되고 있다. 나노와이어를 이용한 기술에는 불순물 등을 첨가해 밴드갭 조절이 용이하고 높은 전자 친화도를 갖게 함으로 전계방출 및 광 발광효과 등에 적용 가능하여 발광다이오드 또는 반도체 소자에 응용이 가능하다. 나노와이어로는 Si 이외에 기존의 반도체 산업에 쓰이는 GaN, ZnO 등 다양한 물질이 사용된다. 그 중 ZnO는 II-VI족 화합물 반도체의 대표적인 물질로 넓은 band gap과 상온에서 60meV의 exciton 결합에너지로 자외선 영역에서의 발광 특성을 가지고 있다. ZnO 나노와이어의 합성은 Chemical Vapor Deposition(CVD)법, gas condensation(가스 응축방법), 수열합성법 등 다양한 방법으로 가능하다. 기존의 VLS growth 법을 이용한 성장메커니즘은 나노와이어의 합성에 있어 경제성과 용이성, 다양성 때문에 많이 활용이 되었지만 고온 공정이 필요하며 seed 처리 과정에서 Au라는 촉매를 사용하기 때문에 이 물질을 대체하고자 많은 연구가 진행되었다[15-17]. 최근에 보고된 사실 중 레이저를 이용해 나노물질을 가공하거나 재활용할 수 있는 기술이 개발되었다. 전극과 활성화 물질을 동시에 상온에서 쉽고 빠르게

원하는 모양으로 구현할 수 있어 금속산화물을 전자소자 제작에 바로 적용할 수 있게 하는 것이다. 본 연구에서는 laser를 이용한 수열합성을 통해 ZnO 나노와이어를 합성하였다. 레이저 유도 수열합성은 원하는 물질의 전구체 용액을 만들어 그 위에 레이저를 조사해 물질을 합성시키는 방법이다. 핵생성 사이트로는 Au 촉매 대신 chemical 합성을 통한 ZnO seed layer층을 사용하였고 2가지의 기판에 ZnO 나노와이어를 성장시켰다. 합성수용액의 농도 및 pH를 변화시켜 나노와이어가 가장 잘 만들어지는 조건을 찾고 RTA장비를 이용해 후 열처리 하여 결함이 줄어들고 표면적이 넓은 porous 나노와이어를 제조하였다. 이 실험의 결과로 vacuum 환경에서만 porous가 생기는 것을 알 수 있었다. 레이저 수열합성과 후 열처리를 통해 만들어진 ZnO 나노와이어의 특성을 분석하기 위해 SEM(scanning electron microscopy)와 XRD(X-ray diffraction), TEM(Transmission electron microscope)를 측정하였다. 이를 바탕으로 농도 및 pH에 따른 구조적 변화와 성장 메커니즘에 대해 알 수 있었고, ZnO의 결정구조 및 pore가 생기는 이유 또한 파악할 수 있었다.

제2장. 이론적 배경

제2.1절 ZnO의 구조 및 특성

ZnO는 II-VI족 화합물 반도체로, Zn이온이 사면체 격자 자리에 위치하고, O이온이 육방정계 자리에 위치하여 두 이온층이 c축 방향으로 교대로 구성되어 있는 hexagonal wurtzite 결정구조를 이루고 있다. 일반적인 격자 상수는 $a=3.245 \text{ \AA}$, $c=5.205 \text{ \AA}$ 이며, 상온에서 결정 성장 조건에 따라 비저항이 10^{-4} 에서 $10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ 까지 변하는 것으로 알려져 있다. 결정 성장 과정에서 Zn 침입형 원자나 O공공과 같은 결함들이 발생하여 Zn와 O의 비율이 1:1인 화학량론(stoichiometry)에서 벗어나 $\text{Zn}_x\text{O}_{x-1}$ 의 비 화학량론(non-stoichiometry)구조를 가지게 된다. Fig. 1은 ZnO 결정구조를 나타낸 것으로 Zn이온(0.74 \AA)과 O이온(1.40 \AA)의 큰 이온 반경차이로 인해 Frenkel 결함이 생긴다. Zn와 O의 직경차이로 인해 비교적 큰 사면체 간격이 형성되고 그 자리에 Zn 원자가 침입하는 Zn침입형과 산소공공같은 점 결함이 발생한다. 이로 인해 n-type의 전도 특성을 갖게 되고, ZnO의 전기적, 광학적 특성을 나타내는데 중요한 요인으로 작용하게 된다[18-20]. O 원자 자리에 산소 공공이 발생하면서 전자가 방출되어 이 공공 주위에 두 개의 트랩된 전자가 존재한다. 이 전자들은 이온화 반응에 의해 자유전자로 활성화되어 전도도에 기여한다. 침입형 Zn가 기체상으로 이동하면서 산소공공을 만드는 경우에는 산소공공이 이온화 되면서 전자를 방출하며 도너(donor)로써 작용한다. 이 때 정상격자에 있는 Zn가 침입형이 되고, 쉽게 이온화된다. 마찬가지로 이온화되면서 전자를 제공하고 이렇게 생긴 도너들로 인해 ZnO는 강한 n-type 반도체의 특성을 나타낸다. ZnO는 이종물질을 인위적으로 도핑하여 전기적 특성의 향상이 가능하다. 또, 여분의 전자가 전도적 특성에 기여할 수 있도록 Zn 격자점 자리에 Ga, Al, In과 같은 III족 물질을 치환시켜 n-type 특성을 향상시킬 수 있다. 반면 p-type ZnO는 N, P와 같은 V족 물질을 O 격자점 자리에 치환시킴으로 만들 수 있다. 하지만 일반적으로 ZnO 내부에 자연적으로 생성된 결함들이 도펀트(dopant) 역할을 하는데 도펀트 역할의 보상효과로 p-type의 도핑은 어렵다.

ZnO는 3.37 eV 의 넓은 직접 천이형 band-gap을 가지고 있어 가시광 영역에서의 투과도가 높다. 또한 상온에서의 열에너지인 23 meV 보다 큰 60 meV 의 엑시톤 결합에너지

지를 가져 안정적인 발광이 가능하므로 광소자의 효율을 극대화 할 수 있다. ZnO의 발광원리는 밴드갭 에너지 차이에 의한 UV 영역에서의 방출과 결정 결함에 의한 녹색발광으로 나눌 수 있다. UV 방출은 가전자대에 있던 전자가 에너지를 흡수하여 전도대로 여기되었다가 안정하지 못해 원래의 평형상태로 되돌아간다. 이 때 대역간 재결합에 의해 에너지가 광자 형태로 방출되어 발광하는 것이다. 녹색발광은 결함에 의해 결정구조가 변형되고 이로 인해 밴드 갭의 크기가 변하기 때문인데, 산소 공공(V_O) 과 Zn 침입에 의한 도너 준위와 Zn 공공(V_{Zn}), 산소 빈자리 결함(O_{Zn}), 산소 침입(O_i) 등에 의한 억셉터 준위가 형성되어 준위 사이의 전이로 인해 발광특성이 나타난다 [19,20,21]. ZnO의 band-gap에 따라 생성되는 여러 에너지준위에 의한 발광 에너지를 fig. 2에 나타내었다.

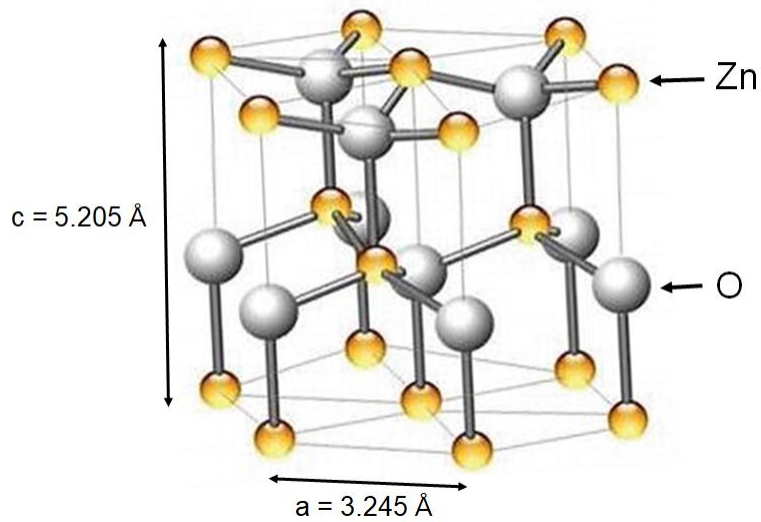


Fig. 1. Crystal structure of ZnO

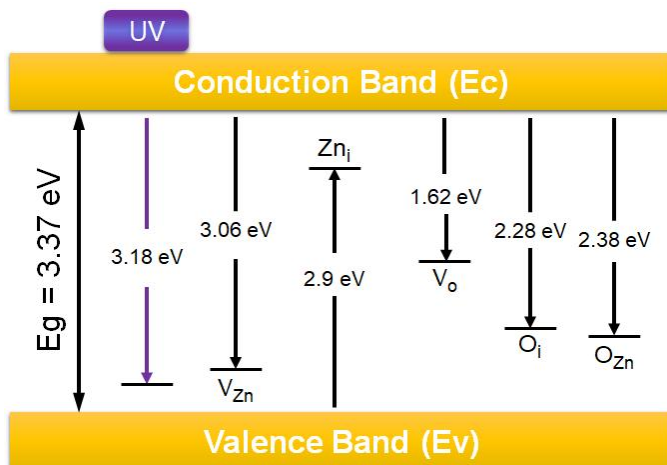


Fig. 2. Energy levels as defect in ZnO

제2.2절 ZnO 나노와이어

나노와이어는 길이와 직경의 비(Aspect ratio)가 매우 큰 1차원 나노구조체로 박막에 비해 성장이 비교적 쉽고 우수한 결정성을 가지고 있다. 또한 체적 대비 표면적이 매우 증가하면서 양자구속효과라는 중요한 물리적 성질이 나타나 독특한 특성을 갖게 된다. 일반적으로 입자의 크기가 작아질수록 표면원자가 차지하는 비율이 증가하고, 열역학적으로 내부에 위치한 원자보다 에너지가 높기 때문에 나노물질이 벌크 물질보다 단위원자당 높은 에너지를 가지게 된다. 그리고 많은 입자들로 이루어져 연속적인 에너지 준위를 갖는 벌크 물질과 몇 개의 원자 및 분자로 구성되어 불연속적 에너지 준위를 갖는 물질의 성질을 모두 가지고 있다. 이 때문에 나노물질은 또 다른 광학적, 전기적 특성이 나타난다[22,23]. 양자구속효과는 모든 나노물질에 대해서 발생한다. 0차원 나노구조에서는 모든 방향에 대해 양자구속효과가 나타나 높은 양자효율을 갖지만 점의 형태로 이루어져 있어 전하의 이동채널을 형성하지 못한다. 그리고 2차원 나노구조는 전하가 한 방향으로만 구속되어 상대적으로 양자효율이 떨어진다. 따라서 전하의 이동에 최적화된 1차원 나노구조가 단위전자소자의 구성에 매우 적합한 소재로 볼 수 있다.

일반적인 금속산화물 나노와이어는 보통 고온이나 고압 환경이 요구되는 VLS나 VS 법에 의해 성장되지만, ZnO 나노와이어는 고온이나 진공상태가 아닌 용액환경에서도 손쉽게 합성할 수 있다. ZnO 나노와이어는 이방성 성장(anisotropic growth)을 하는데, 불안정한 육각형의 윗면을 노출하는 것보다 옆면을 노출해 낮은 에너지를 가지는 것이 안정하기 때문이다. 따라서, 옆으로 넓어지는 박막과 다르게 길쭉한 형태의 나노구조가 상대적으로 용이하여 [0001]면으로 이방성 성장을 한다. 광학 특성에서 [0001]방향을 따른 성장은 거의 결함을 갖고 있지 않으므로 높은 발광 특성을 나타낸다. 예를 들어, [1-100] 방향의 측면 기저부 평면 성장은 불순물 및 기타 점 결함을 포함하고 있어 결과적으로 발광 효율을 감소시킨다. 따라서, 본 연구에서는 발광 특성이 좋은 [0001]면으로의 ZnO 나노와이어 성장을 연구하였다.

제2.3절 ZnO 나노와이어 합성방법

제2.3.1절 수열합성법

수열합성법은 물 또는 수용액을 auto clave 용기에 넣고 열을 가해줌으로 물질을 합성하는 방법이다. 금속염, 산화물, 수화물 등과 용매를 이용해 용액을 만들고 농도, 온도, 압력 등을 변화시켜 물질을 합성시키거나 결정을 성장하는 방법이다. 나노와이어를 제작하는 방법에는 CVD법, RF 스퍼터링, MO-CVD법, MBE법, Sol-gel법, 수열합성법 등 다양한 합성방법이 있다. 이 중에서 수열합성법은 다른 성장 기술에 비해 소재 합성의 용이성, 빠른 성장 속도, 공정과정의 단순성, 비용의 효율성이 좋다는 장점이 있다[24]. VLS법처럼 고온에서 나노와이어를 합성하는 방법은 합성하는 과정과 이를 set-up 하는 과정에 있어 비용이 많이 들고 금속 나노와이어를 만들 수가 없다. 온도가 증가하면 저항이 증가하고 상온이나 고온의 습한 환경에 장시간 노출되면 산화되는 금속의 고유한 성질 때문이다. 대표적인 것이 전기 전도성을 잃어버리게 된다. 따라서 저온공정이 가능하고 도핑 및 화학적 조성을 조절하기 용이하여 대량생산이 가능한 수열합성법이 나노와이어의 제작에 많이 이용된다. 또한 반응물질의 특성에 따라 저온 및 대기압에서 성장이 가능하다. 아래에 ZnO를 사용한 통상적인 수열합성에서 일어나는 반응식을 나타내었다.



위 반응식에서 NH_4OH 의 역할은 pH의 조절과 chemical agent로 작용하여 화학반응을 일으키는 매개체로 사용된다. 화학결합이 깨지면서 Zn와 OH의 반응으로 인해 ZnO가 형성된다[25]. 수용액은 합성과정에서 열과 압력을 전달해주는 매체로 사용한다. 수용액에서 ZnO의 성장은 용액의 농도, pH 값, 반응 온도 및 촉매, 계면 활성제 및 기질의 선택과 같은 외부 조건에 크게 영향을 받는다. 뿐만 아니라, growth 표면에서의 원

자 배열에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다[26]. 하지만 공정 과정에서 불순물이 첨가될 가능성이 높고, auto clave를 어떻게 제작하느냐에 따라 조건이 다양해지므로 변수의 고정이 힘들다. 그리고 성장 속도는 빠르지만 상온에서 온도를 낮춰주기 때문에 쿨링 시간이 굉장히 오래 걸린다. 또한 나노와이어간의 밀도 조절이 어렵고 넓은 영역에 걸쳐 대면적으로 증착되어 원하는 부분에만 선택적으로 나노와이어를 성장시키는 것이 어렵다는 단점이 있다.

제2.3.2절 레이저 유도 수열합성법

레이저 유도 수열합성법은 증착시키고자 하는 물질의 전구체 용액을 만들어 그 위에 레이저를 조사해 물질을 합성시키는 방법이다. 통상적인 수열합성과 같이 공정이 간단하고, 고온 환경이 아닌 상온에서도 물질을 합성할 수 있기 때문에 별다른 장치를 구비할 필요가 없다. 상온에서 실험을 진행하여도 beam이 노출되는 부분은 국부적으로 뜨거워져서 반응이 일어나기에 충분한 에너지를 갖게 된다. Laser beam을 focus하여 beam의 크기를 조절하면 원하는 범위만큼 성장시킬 수 있다. 에너지를 집중하여 많이 공급해주면 오랜 시간을 들이지 않고도 나노와이어를 성장시킬 수 있다. 최근 연구에는 ZnO 나노와이어의 신속한 선택적 부분 성장과 UV 센서에 대한 잠재적인 응용을 보여주었다. ZnO seed 기판에 열원으로서 집중된 레이저 빔을 조사함으로써, ZnO 나노와이어의 결정을 30분 동안 약 10 μm 의 길이로 성장시킬 수 있었다. 이것은 기존의 수열합성의 성장속도보다 현저히 빠른 결과를 나타내고 수열합성 성장에서 실현 가능한 성장률이 이전에 보고되었던 것보다 훨씬 높다는 것을 의미한다[27,28]. 이와 관련하여, 효율적인 레이저 성장의 성장 동력을 이해하고 기존의 수열합성 성장의 제한 요인을 확인하는 것이 중요하다. 이는 레이저 성장의 동력을 향상시킬 뿐 아니라 새로운 효율적인 대면적 합성 기술을 개발하는 데 가치가 있을 것이다.

제3장. 실험 방법

제3.1절 ZnO seed layer 증착

본 연구에서는 ZnO 나노와이어를 합성하기 위해 Sapphire와 Si₃N₄기판을 사용하였다. 먼저 기판을 acetone(CH₃COCH₃), methanol(CH₃OH), deionized(DI) water에 넣고 각 5 min씩 ultrasonic cleaner로 세척 후 air gun으로 건조시켰다. 나노와이어 성장을 위한 핵생성 사이트 역할을 해주는 ZnO seed solution을 준비한다. 깨끗이 세척한 vial에 Zinc acetate dihydrate[C₄H₆O₄Zn · 2H₂O] 분말 0.0549 g과 고순도 에탄올(Ethanol absolute) 50 ml을 정량하여 0.005 M의 seed solution을 만들어 교반기로 충분히 섞이게 한다. 준비해 두었던 기판을 만들어진 seed solution에 20 sec, 고순도 에탄올에 10 sec 씩 dip coating하여 air gun으로 건조시키는 과정을 5번 반복한다. Seed를 입힌 기판을 hot plate에 올린 후 250 °C에서 20 min 동안 baking 해 준다. 150 °C에서는 계에 존재하는 열에너지가 불충분해 (002)면의 분자 흡착이 효과적으로 일어나지 않는다. 반면, 더 높은 450 °C, 550 °C에서는 열에너지가 매우 많아 계의 운동 에너지까지 향상시키게 된다. 따라서 반응에 참여하는 Zn²⁺, O²⁻ 이온들이 (002)면 뿐 아니라 존재하는 결정면에 무작위로 흡착된다. 중간인 250 °C, 350 °C에서의 열에너지는 핵 결정과 흡착물 사이의 상호작용 및 조립이 잘 정렬되도록 하는 최적의 상태이다. 따라서 (002)면의 표면에너지가 최소화 되어 위로 성장하는 나노와이어를 만들기에 적합하다[29]. 다음은 몇몇 저자에 의해 설명된 zinc acetate dihydrate 용액이 가열 될 때 일어나는 반응식이다[29,30].



식 (1)은 baking되면서 seed layer가 형성되는 초기의 반응식이다. 열에 의해 zinc acetate dihydrate의 탈수 반응이 일어나 물이 없는 zinc acetate가 형성된다. 분해가

더 진행되면 Zn^{2+} 와 acetate이온이 생성된다(2). 두 개의 Zn^{2+} 이온 사이에서 Zn는 기판 위에 빠르게 정착하고 seed layer의 성장을 위한 핵생성 사이트로 작용한다. 화학적으로 활성화 된 Zn^{2+} 이온은 반응식 (3)에 의해 ethanol과 acetate 이온의 반응으로 생성되는 OH^- 음이온을 유도한다. 그래서 Zn^{2+} 이온과 결합하여 O^{2-} 이온을 생성한다. 다시 높은 음이온이 된 O^{2-} 이온이 Zn^{2+} 이온을 끌어당기는 process가 계속되어 안정된 ZnO 구조를 형성한다(4).

제3.2절 Laser induced hydrothermal process

Laser induced hydrothermal process는 기본적인 수열합성 공정과 같이 합성수용액을 만들고 레이저를 열원으로 하여 물질을 합성시키는 방법이다. Seed용액과 마찬가지로 zinc acetate dihydrate[$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$]를 사용한다. ZnO 나노와이어의 합성에 사용되는 powder는 zinc acetate dihydrate, zinc acetate, zinc nitrate hexahydrate, zinc nitrate 등 여러 종류들이 있다. 이 중 우리는 zinc acetate dihydrate를 사용하는데, 그 이유는 chemical적으로 가장 안전한 물질이기 때문이다. Nitrate가 들어간 물질은 화학 반응의 부산물로 질산염이 생성될 수 있는데, 이를 제거하려면 독성이 강한 화학물질이 필요하다. 유독성 물질을 사용하면 실험적으로는 더 좋은 결과가 나올 수 있으나 본 연구에서는 안전을 중요시하여 가급적 독성이 적은 물질을 사용하였다. 비커에 zinc 분말과 DI water를 정량하여 합성수용액을 만들고 마그네틱 바를 사용하여 잘 혼합시켜준다. 만들어진 용액에 암모니아수[NH_4OH]를 첨가해 pH를 맞춰준다. pH까지 맞춘 용액을 열을 가해도 잘 깨지지 않는 quartz beaker에 옮겨 담고 마그네틱 바의 stir속도는 50으로 설정한다. 샘플 홀더에 dip coating을 하여 만들어진 기판을 부착하고 비커에 최대한 가깝게 붙인다. ZnO seed layer가 있는 부분에 beam이 맞을 수 있도록 방향을 설정한다. 레이저 빛이 비커를 통과해야하기 때문에 가깝게 붙이는데, 너무 가깝게 붙이면 용액이 들어갈 수 있는 공간이 적어 반응할 물질이 충분하지 않다. 반대로 너무 띄어서 붙이게 되면 실험도중에 반응하면서 생기는 ZnO 석출물들이 용액 속에 돌아다니다 기판 위의 beam이 노출되는 위치에 붙어 나노와이어의 성장을 방해하게 된다. 따라서 이 점을 유의하여 위치를 설정하여야 한다. 준비가 끝나면 3 hr 동안 레이저에 용액을 노출시켜 ZnO 나노와이어를 합성한다. 레이저는 Nd:YAG가 포함된 CW(Continuous Wave) laser를 사용하였는데, 이것은 레이저 빛이 끊이지 않고 연속적으로 발생한다. 파워는 1 sec당 4 J의 에너지가 나오는 4W의 고출력이고, 눈에 보이는 가시영역 532 nm의 파장을 내어 녹색을 쬐다. 레이저 주사가 끝나면 기판을 꺼내고 고순도 에탄올에 rinse 후 air gun으로 건조 시키는 것으로 마무리한다. 실험 조건으로는 먼저 합성수용액의 Mol 농도를 변수로 하여 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 M 4가지의 실험을 진행하였다. 그 중 나노와이어가 가장 성장이 잘 된 0.1 M에서 다시 변수를 pH로 바꾸어 pH 7, 8, 9, 10으로 조절하여 실험하였다. Mol 농도와 pH의 변화를 통하여 ZnO 나노와이어가 가장 잘 만들어지는 조건을 확인하였다.

제3.3절 Post annealing process

Laser induced hydrothermal process를 통해 잘 만들어지는 조건의 ZnO 나노와이어 샘플을 열처리한다. 열처리에는 RTA(Rapid thermal annealing)장비를 사용하는데, 시편의 표면 온도를 급속하게 고온으로 올려 급속 열처리가 가능한 장비이다. 반사 효율을 높이기 위해 Au 코팅이 되 있으며, MFC를 이용해 다양한 gas를 흘려주어 RTA 내부의 환경도 조정할 수 있다. 우리가 사용하는 RTA의 특징은 샘플을 가운데에 넣어서 온도가 한쪽으로 치우치지 않고 균일하게 실험을 할 수 있다는 것이다. 또한, thermal couple이 샘플 바로 밑에 위치해 측정을 하기 때문에 실제 설정한 온도와 샘플의 온도가 비슷해 실험적인 오차를 줄일 수 있다. Thermal couple은 connector가 초록색인 R-type을 사용하였는데, 백금을 원료로 사용해서 만들어졌기 때문에 쉽게 산화되지 않아서 산소 분위기에서도 사용가능하기 때문이다. 보통 thermal couple에는 chromel/alumel로 만들어진 노란색의 K-type connector를 사용한다. 하지만 thermal couple자체가 산화가 잘 되어 사용할 때마다 끝이 점점 부식되어 없어진다. 지속적으로 교체해 주지 않으면 열원에서 떨어진 채로 사용하니 제대로 된 온도를 측정할 수 없다. 그래서 R-type을 사용하여 air, o₂, n₂ 등 다양한 gas분위기에서도 실험을 진행할 수 있도록 하였다. 우선, RTA 내부 가운데에 샘플을 위치시키고 rotary pump를 켜서 vacuum상태로 만들어 준다. 그리고 원하는 gas를 흘려주어 750 °C로 유지하고 5 min동안 annealing하였다. Gas로는 N₂, Ar, O₂를 사용하였고, 각각 10 Torr의 압력을 유지하여 실험을 수행하였다. 또 다른 조건으로, vacuum 환경에서 post annealing process를 진행하였다. 그리고 650, 750, 850, 950 °C에서 각 5 min씩 annealing하고 꺼내어 blow로 불순물을 제거하고 샘플을 확인하였다.

Condition	ZnO seed layer
Substrate	Sapphire, Si ₃ N ₄
Molar fraction	0.005 M
Coating	Dip coating
Growth temperature	250 °C
Baking time	20 min

Table 1. Growth condition for ZnO seed layer

Condition	Laser induced hydrothermal process
Molar fraction	0.05, 0.1, 0.15, 0.2 M
pH condition	7, 8, 9, 10
Stir	50 rpm
Exposure time	3 hr

Table 2. Growth condition of ZnO nanowires by laser-induced hydrothermal process

Condition	Post annealing process
Atmosphere	Vacuum, N ₂ , Ar, O ₂
Annealing time	5 min
Annealing temperature	650, 750, 850, 950 °C
Working pressure	10 Torr

Table 3. Annealing condition of ZnO nanowires

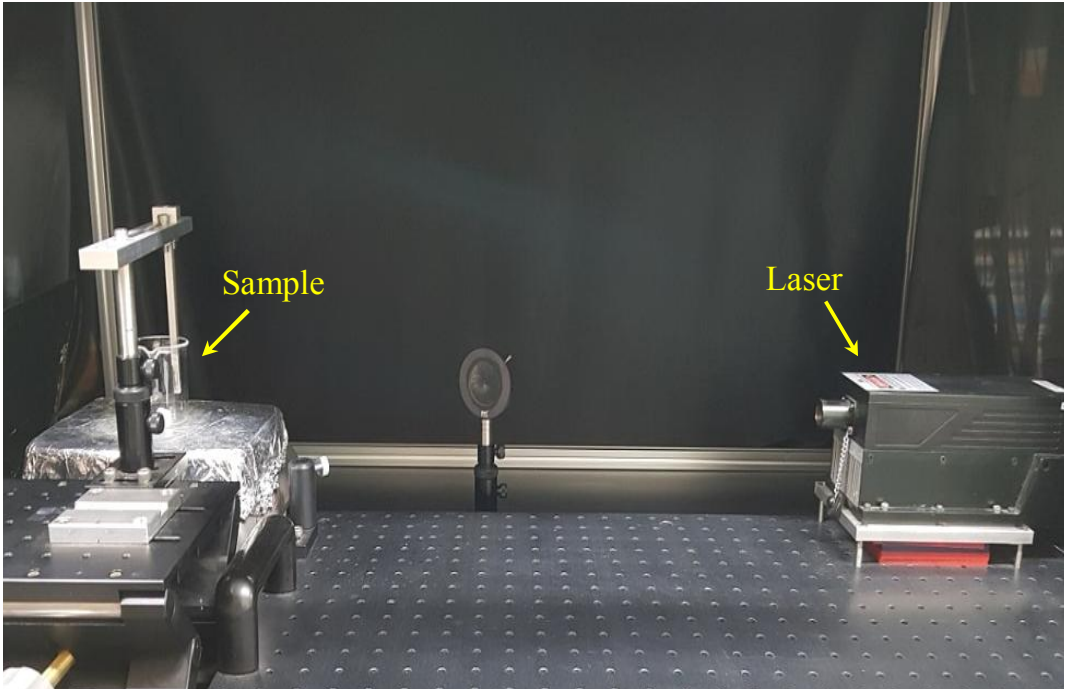


Fig. 3. Laser induced hydrothermal system used in this study

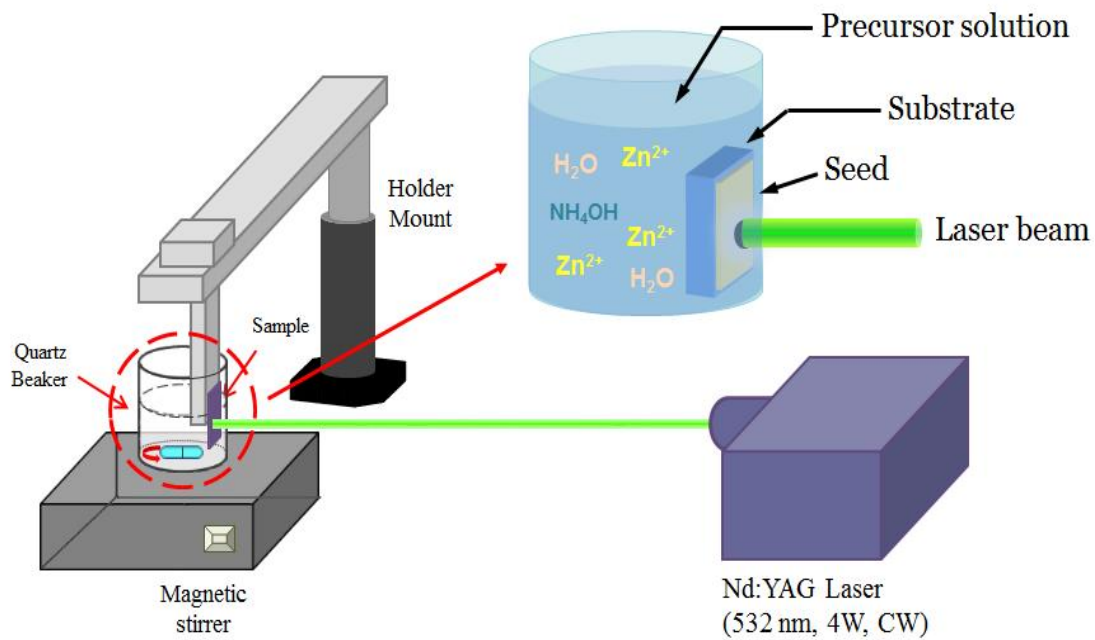


Fig. 4. Schematic of the laser system for the growth of ZnO nanowires

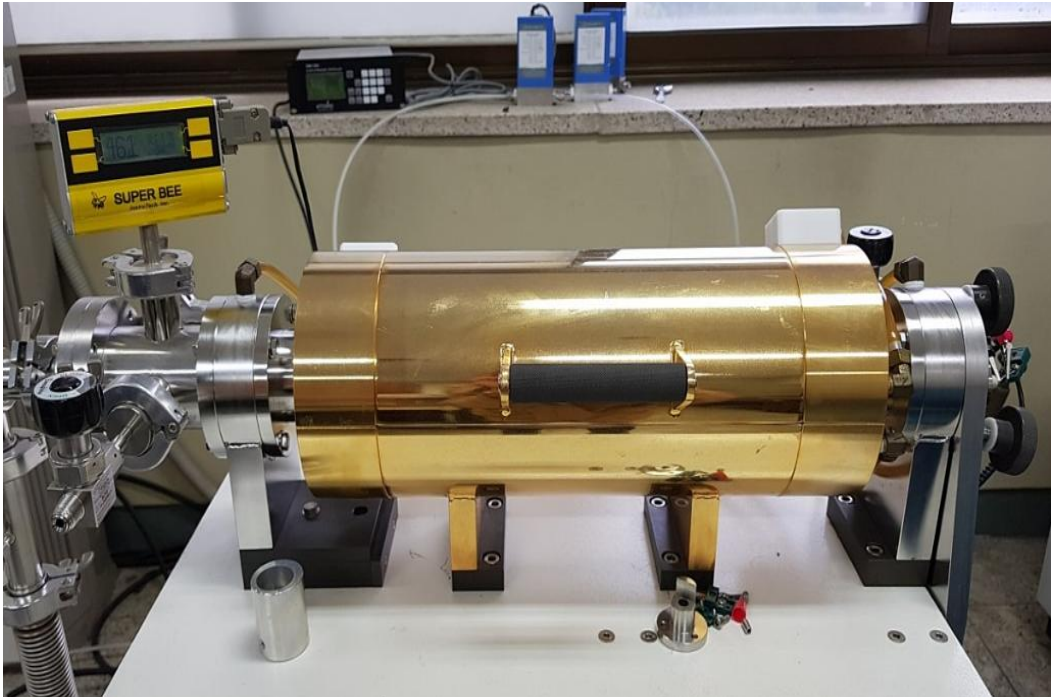


Fig. 5. RTA equipment used in this study

제4장. 결과 및 고찰

제4.1절 Laser synthesis 결과 분석

제4.1.1절 Seeds 분석

ZnO seed layer 증착은 나노와이어가 자랄 수 있게 nucleation site를 제공해주는 역할을 하므로 수열합성 공정에서 필수적이고 아주 중요한 요인이다. Seed layer의 역할을 알아보기 위해 일반적인 수열합성법으로 실험을 해 본 결과, seed layer가 없으면 나노와이어는 성장하지 않았다. 두 가지 기판 위에 증착된 seed layer의 표면 형상과 결정구조를 분석하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy)과 AFM(Atomic Force Microscopy), XRD(X-Ray Diffraction)를 측정하였다. 일반적으로 SEM의 측정은 표면 형상(top-view)과 단면 형상(cross-section view) 2가지가 있다. 그런데 seed layer의 경우에는 얇게 증착되어 있어 단면 형상으로 잘 관찰되지 않으므로 표면 형상만 측정하였다. Fig. 6을 보면 ZnO seed 알갱이들이 기판 위에 뭉쳐져 붙어있는 것을 관찰할 수 있다. Seed 용액을 만들어 기판에 입히고 250 °C에서 baking을 해줄 때, 수분은 날아가고 알갱이들만 남아 뭉치게 되어 nucleation site 역할을 할 수 있게 되는 것이다. SEM image를 통해 각각의 지름이 대략 5~10 nm정도이고, 이들이 뭉쳐져서 군데군데 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. Seed의 높이도 AFM을 통해서 측정하여 Fig. 7(a),(b)로 나타내었다. AFM은 probe와 물질 사이에 상호작용하는 인력 또는 척력에 의해 시료를 측정하는 장비로 물질이 도체이건 부도체이건 상관없이 측정이 가능하다. Seed layer를 측정할 때는 시료에 직접적인 손상을 줄이기 위해 semi-contact mode로 측정하였다. Image를 보면 seed의 높이가 평균적으로 5~6 nm이고 가장 높은 것은 12 nm정도 되는 것을 알 수 있다. Fig. 8은 XRD를 이용해 seed layer의 구조를 측정하여 결정학적 방위 관계 및 결정성을 확인하여 나타낸 것이다. 결정 표면에 x-ray를 θ 각도로 입사하면 원자에 의해 모든 방향으로 x-ray가 산란해 회절을 일으킨다. 회절된 x-ray가 간섭에 의해 강해져 회절현상이 일어나고 이 때 Bragg's law가 적용된다(1).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

입사 x-ray의 각도를 연속적으로 변화시키면서 회절 x-ray의 강도를 기록하면 강도가 다른 복수의 회절 peak로부터 pattern을 얻을 수 있다. 이 pattern으로 시료의 결정 구조를 유추해 낼 수 있다. Fig. 8(a)를 보면 기판에 의해 나타난 sapphire(0006) 면의 peak와 2.378의 $Q(\text{\AA}^{-1})$ 값을 갖는 peak가 관찰되었다. JCPDS card와 대조하여 비교해 본 결과 2.64 \AA 의 d-spacing값을 가지는 hexagonal 구조의 ZnO(002)면과 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 ZnO seed가 기판 위에 c-축 방향으로 성장되어 있음을 의미한다. Peak를 Gaussian 피팅하여 FWHM(Full Width at half maximum)값을 구해 domain size를 구하였더니 대략 6.34 nm로 AFM의 결과와 일치하였다. ZnO(002)면에서의 θ -rocking 그래프를 Fig. 8(b)에 나타내었는데, FWHM이 0.012° 로 기판과 epitaxial growth를 하여 결정성이 좋다는 것을 확인할 수 있다. Fig. 9은 Si_3N_4 기판 위에 증착한 seed layer를 XRD 분석한 것이다. Sapphire일 때와 다르게 peak가 나타나지 않는다. XRD는 결정성이 있는 물질에서 산란되는 x-ray의 강도로 peak를 관찰할 수 있는데, 비정질인 경우 모든 면으로 다 산란이 일어나므로 제대로 된 peak를 찾을 수가 없다. 이 차이로 인하여 후에 ZnO 나노와이어를 성장시킨 결과를 보면 결정성이 확연히 다르다는 것을 알 수 있다.

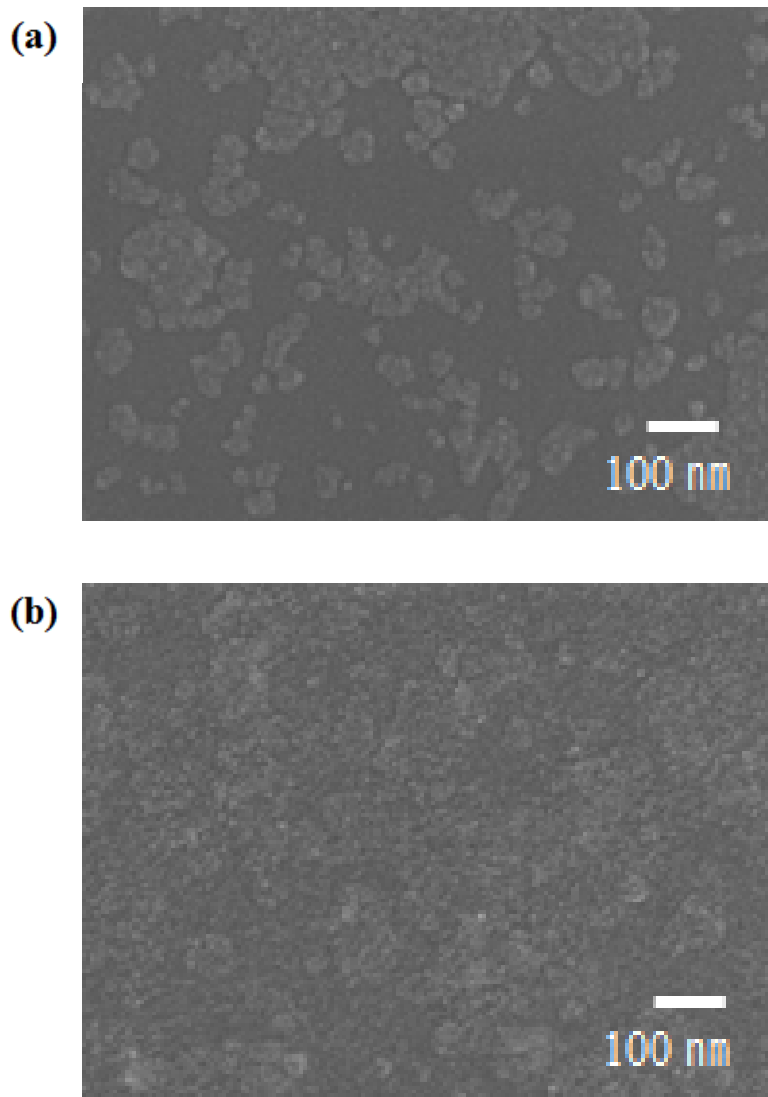


Fig. 6. Top-view SEM image of ZnO seed layer on substrate (a)Sapphire (b)Si₃N₄

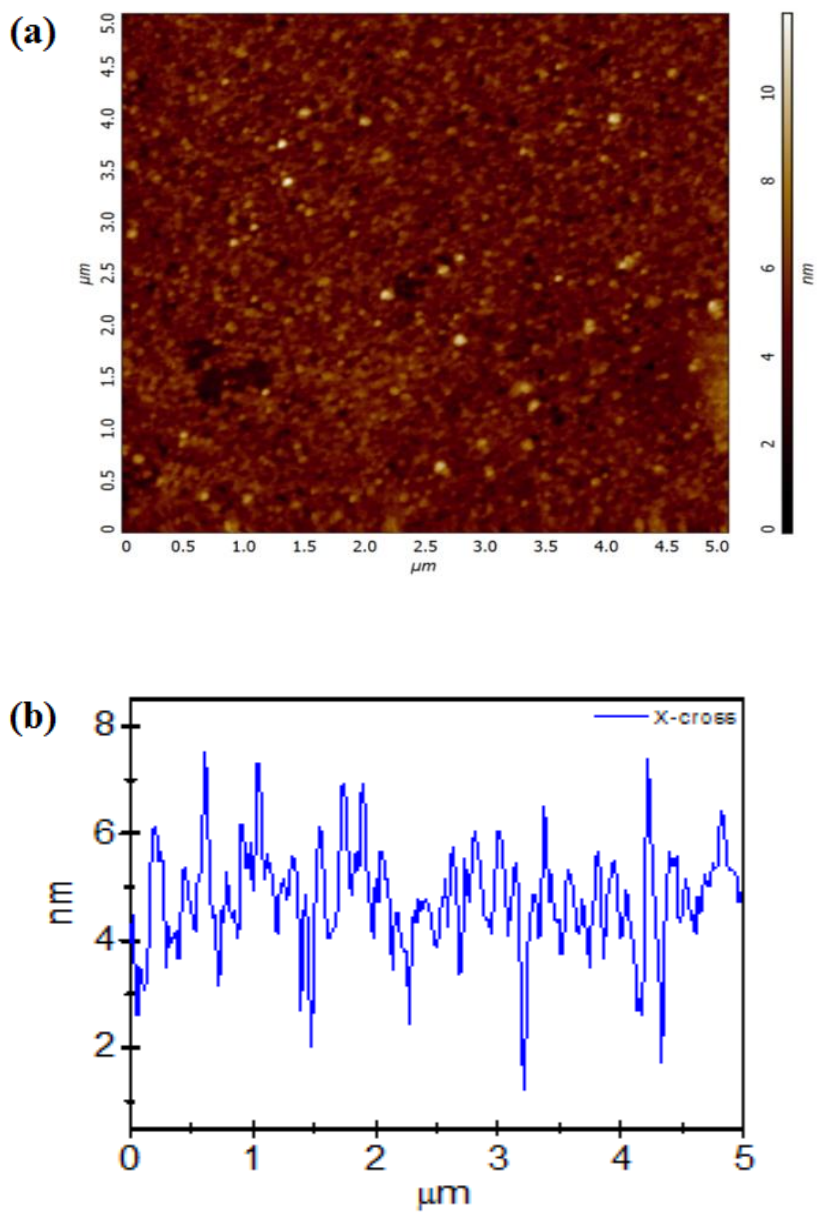


Fig. 7. (a) Surface AFM morphology of ZnO seed layer (b) Cross sectional line profile of ZnO seed layer

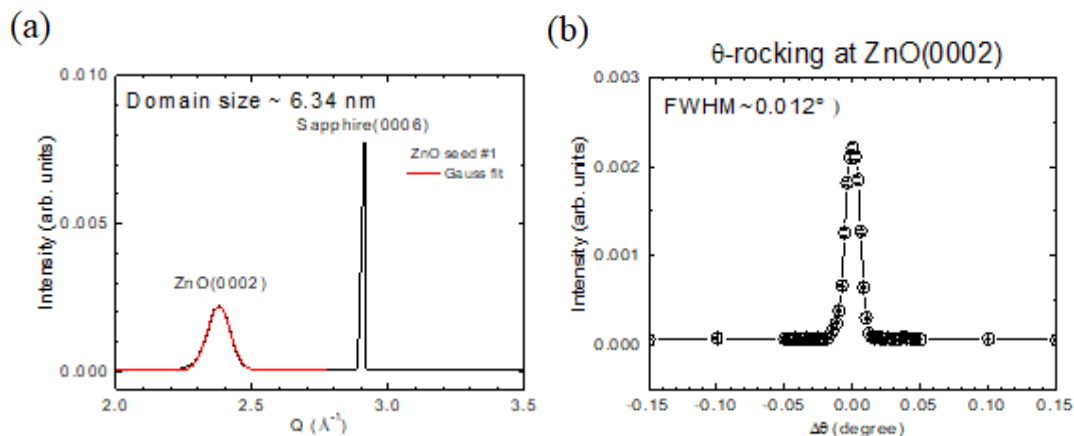


Fig. 8. (a) XRD patterns of ZnO seed layer on sapphire(0006) substrate (b) θ -rocking data at ZnO(0002)

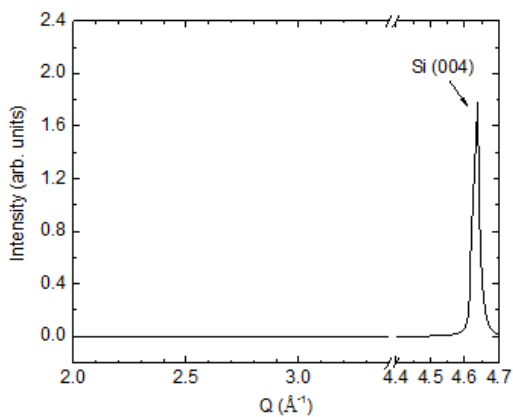


Fig. 9. XRD patterns of ZnO seed layer on Si_3N_4 substrate

제4.1.2절 Dependence of molar fractions

Laser beam은 파워는 강하지만 투과율이 낮다는 특징이 있다. 그래서 Laser를 이용한 수열합성에서는 molar fraction이 가장 중요하다고 판단하였다. 레이저 빛과 용액의 투과 관계에 따라 기여되는 성장 에너지의 차이를 관찰하기 위함이었다. 따라서, 가장 먼저 molar fraction을 변수로 설정하여 실험한 데이터를 SEM과 XRD로 측정하였다.

1) Sapphire substrate

Sapphire기판 위에 몰 수 별로 성장시킨 ZnO 나노와이어의 결과를 SEM으로 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. 몰 농도는 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 M 이렇게 4가지의 경우를 설정하였다. Fig. 10(a)는 0.05 M에서 성장시킨 것을 top-view로 관찰한 것이다. Laser beam이 투과되어 전반적으로 고르게 나노와이어가 성장되어 있음을 관찰할 수 있다. 삽입된 표면 이미지는 같은 sample을 고배율로 확대하여 측정한 것이다. 높낮이가 일정하지 않고 약간 들쭉날쭉하고 작은 것은 대략 20 nm, 큰 것은 40 nm 정도로 지름의 크기가 일정하지 않음을 알 수 있다. 그래도 각각 나노와이어의 끝부분이 육각 형태를 띄고 있음이 관찰된다. 이 샘플의 단면 사진(cross-section view)를 fig. 10(b)에 나타내었다. 몰 농도가 낮아 반응에 참여할 수 있는 개체 수 또한 적어 길이가 100 nm 정도로 그다지 길게 성장되지는 않았다. Fig. 10(c)는 0.1 M에서 성장시킨 것으로 마찬가지로 전체적으로 성장되었다. 확대한 이미지를 보면 지름의 크기가 대부분 30 nm 정도로 균일하다. 나노와이어가 한 가닥씩 형성되어 있고 육각 형태의 모양이 0.05 M일 경우보다 뚜렷하게 보인다. Fig. 10(d)는 0.1 M의 단면 이미지인데, 나노와이어의 길이가 179 nm 정도로 조금 더 길게 성장한 것을 볼 수 있다. 그리고 표면 이미지에서 본 것처럼 한 가닥씩 성장되어 있는 것을 단면으로도 관찰할 수 있다. 조금 더 몰 수를 올려서 0.15 M의 샘플을 fig. 10(e)의 이미지로 나타내었다. 전체적인 바탕은 앞선 2가지의 경우와 같이 성장 되었다. 그런데 확대되어 삽입된 이미지를 보면 0.1 M보다 농도가 더 전해져서 반응할 수 있는 개체수가 증가해 나노와이어가 자라다가 각 가닥이 점점 붙기 시작한다. 그래서 지름 size가 약간 커지고 좀 더 조밀하게 뭉쳐있는 것처럼 보인다. 그러나 fig. 10(f)에서 나노와이어의 전체적인 길이를 보면 145 nm로 0.1 M의 경우(fig. 10(d))보다는 작게 성장되었다. 이는 처음에 변수로 설정하였던 몰 농도가 전해짐

에 따라 용액 안으로의 laser beam 투과율이 다소 떨어짐으로 인해 성장할 수 있는 에너지가 부족해 충분히 길게 성장하지 못한 것으로 사료된다. 마지막으로 0.2 M의 경우이다. Fig. 10(g)에 보여지는 고배율 이미지를 보면 완벽히 가닥이 떨어져 뚜렷하게 경계가 구별되어 있는 것은 잘 관찰이 되지 않는다. ZnO 나노와이어가 과포화 상태가 되어 성장된 나노와이어끼리 서로 붙는 것이다. 마찬가지로 길이는 141 nm로 그다지 변화가 없고(fig. 10(h)), 조금 더 뾰뾰하게 붙어서 성장되어 있는 단면을 볼 수 있다. 물 농도의 변화를 주어 실험한 결과, 4가지의 경우 모두 성장이 된 것을 알 수 있다. 나노와이어가 비교적 짧게 성장되었는데, beam의 투과율이 물 농도가 증가함에 따라 줄어들어 충분한 에너지가 공급되지 않아 ZnO 성장에 약간의 영향을 받는 것을 확인할 수 있다. 기판을 sapphire로 사용하였다는 것도 나노와이어가 길게 성장하지 못한 이유 중 한 가지로 볼 수 있다. Sapphire는 투명하기 때문에 레이저의 빛이 투과해서 도달하더라도 기판에 열에너지가 잘 흡수되지 않기 때문이다. 기판의 에너지가 부족해 물질들이 움직이지 못해 ZnO의 길이변화가 거의 없이 성장되지 않은 것으로 볼 수 있다.

만들어진 샘플이 정말로 ZnO가 맞는지 확인하고, 결정성은 어떤지 알기 위해 XRD를 측정하여 fig. 11에 diffraction profile을 그려 나타내었다. 물 농도 0.05에서 0.2까지 샘플들의 결과에는 2.41 \AA^{-1} 의 Q값을 가지는 1개의 peak만 관찰되었다. 다른 불순물에 관한 peak는 전혀 관찰되지 않았다. 나타난 peak를 분석한 결과, 모든 peak가 hexagonal wurtzite구조의 (002)면을 갖는 ZnO의 peak으로 36-1451번의 JCPDS card와 일치하였다. Sapphire기판 위에 증착시켰기 때문에 profile에는 sapphire(006)면의 peak도 검출된다. Gaussian analysis를 해서 Xc값과 FWHM까지 분석하면 $c=5.2066 \text{ \AA}$ 값이 측정되어 ZnO물질이 맞는 것을 확인할 수 있다. FWHM 값은 ZnO 결정립의 크기와는 반비례 관계를 갖고, 작은 값을 가질수록 결정성이 좋은 샘플이라는 척도를 알려준다. 0.1 M일 경우가 그래프가 가장 sharp하여 FWHM이 0.00422의 가장 작은 값을 가지므로 결정성이 좋다는 결과를 도출할 수 있다. Intensity는 ZnO 결정의 양에 비례하는데 결정성이 좋은 0.1 M일 경우가 가장 많이 나노와이어가 성장된 것을 확인할 수 있다. SEM과 XRD데이터로 미루어 볼 때, sapphire기판의 0.1 M일 경우가 성장이 잘 되는 조건이라고 판단하였다.

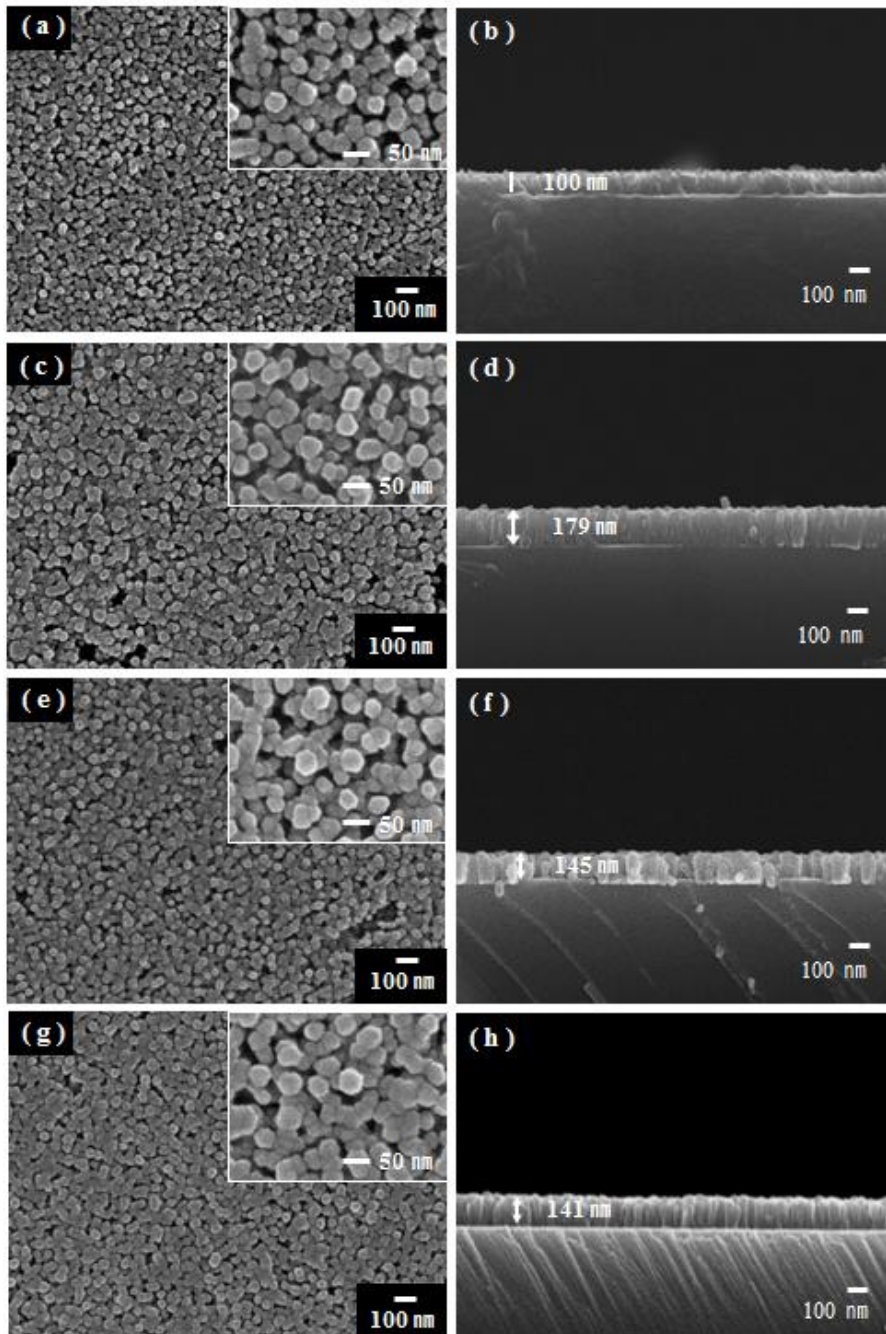


Fig. 10. Top and cross-section view SEM images of ZnO nanowires on sapphire substrate. (a, b) 0.05 M, (c, d) 0.1 M, (e, f) 0.15 M, (g, h) 0.2 M

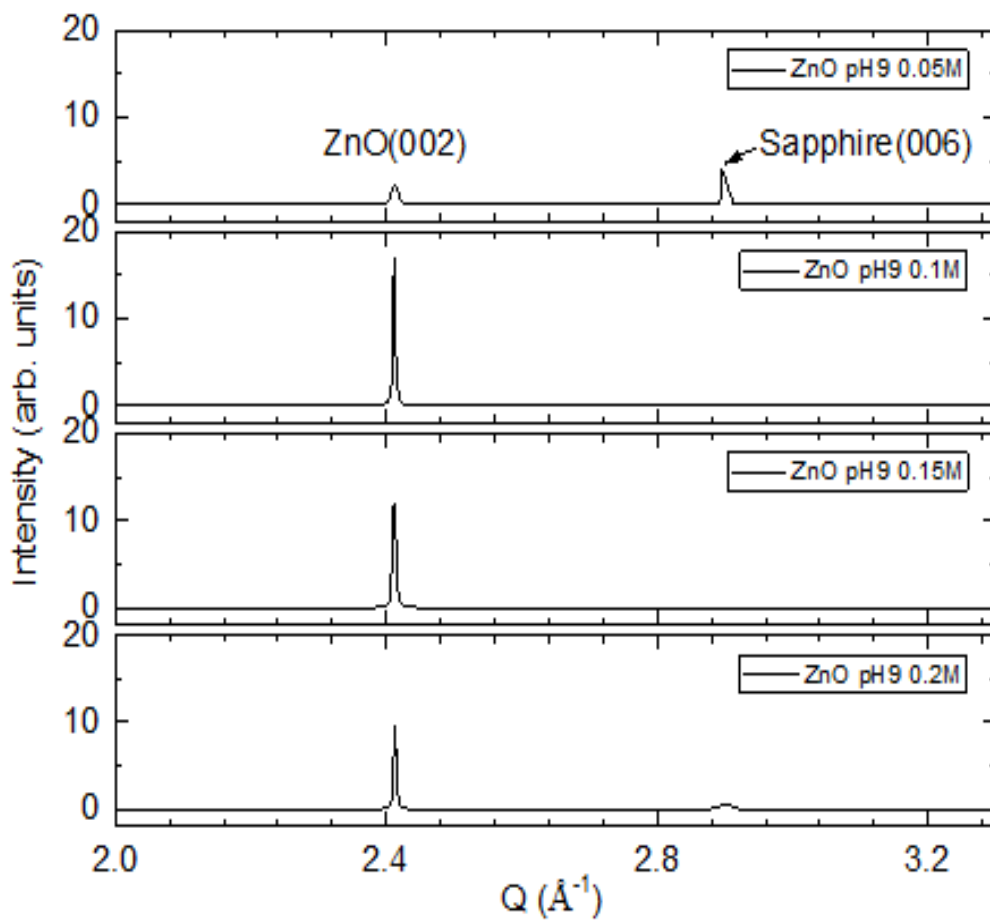


Fig. 11. XRD patterns of ZnO nanowires by molar fractions on sapphire substrate

제4.1.2절 Dependence of molar fractions

2) Si₃N₄ substrate

Si₃N₄ 기판 위에 몰 수 별로 성장시킨 ZnO 나노와이어의 결과이다. 먼저 fig. 13을 통해 SEM 이미지를 살펴보도록 하겠다. Fig. 12(a),(b)는 0.05 M에서 성장시킨 것을 측정 한 이미지이다. (a)는 표면 형상을 측정한 것인데, 사파이어 기판이었을 경우와 다르게 길이가 제법 긴 것들이 성장하여 있는 것을 볼 수 있다. 수용액의 농도는 동일하게 설정하여 laser beam의 투과율 또한 비슷하다. 그러나 Si₃N₄ 기판은 투명하지 않고 불투명하여 beam이 기판까지 투과하지 못해 열에너지가 그대로 흡수된다. 그래서 ZnO 물질들이 움직일 수 있는 에너지가 충분하여 더 잘 성장하게 된다. 확대한 이미지를 보면 나노와이어가 개별적으로 육각 형태가 드러나게 성장하여 있다. 지름은 평균 50 nm정도 되 보인다. Fig. 12(b)에 성장한 나노와이어의 길이가 나타나 있는데 0.98 μm 정도로 사파이어 기판일 경우보다 10배 이상 증가하였다. Fig. 12(c)는 0.1 M의 경우인데, 0.05 M일 때보다 나노와이어들 사이가 떨어져 있는 것으로 보아 길게 성장하였다는 것을 알 수 있다. 삽입된 이미지를 보면 큰 것은 100 nm, 작은 것은 30 nm 정도로 지름 size가 일정하지 않지만 대부분 증가하였다는 것을 알 수 있고, 이제는 각각의 끝부분이 육각형 모양으로 뚜렷하게 보인다. 길이도 1.53μm 정도로 1.5배 더 증가했다는 것을 fig. 12(d)를 통해 관찰할 수 있다. 몰 수가 증가함에 따라 반응에 참여할 수 있는 물질들이 많아져서 더 많이 성장한 것이다. 0.15 M로 몰 농도가 증가하게 되면 상당히 조밀하게 붙어서 성장되어 있는 것을 fig. 12(e)와 (f)를 통해 관찰할 수 있다. 지름의 크기는 약간 증가하였고, 나노와이어의 가닥들이 떨어져 있지 않고 거의 붙어 있다. 부분을 확대한 이미지를 보면 나노와이어가 성장하면서 주변의 wire들끼리 붙으면서 fusing process의 현상이 시작되는 것을 관찰할 수 있다. 육각형태 보다는 뭉쳐져서 하나의 다발들을 구성하고 있는 것으로 보인다. 단면 사진을 보면 길이가 4.19 μm로 매우 많이 성장한 것을 확인할 수 있다. 반응할 수 있는 물질과 에너지가 더 충분하여 옆으로도 붙고 위로도 더 자라는 것이다. 마지막으로 0.2 M의 경우를 살펴보면, fig. 12(g)로 알 수 있듯이 이제는 완전히 붙어서 성장하여 와이어 사이의 경계가 모호해진 상태이다. Fusing process가 진행되어 뭉쳐져 있는 다발의 지름 또한 100 nm이상으로 증가하였다. 표면 형상으로만 보았을 때는 와이어의 형태 보다는 박막 형태에 가깝게 보인다. 길이는 거의 5 μm에 다다르게 성장되었고, 표면 경계부분이 연결되어 있는 것처럼

보인다(fig. 12(h)). 사파이어와 마찬가지로, ZnO 나노와이어가 가장 잘 성장되는 조건은 0.1 M의 경우로 보여진다. 몰 농도의 변화도 똑같이 주었고, laser beam의 세기도 똑같이 하여 실험하였는데, 사파이어 기판일 경우와는 확연히 다르게 Si₃N₄ 기판일 경우에 ZnO 나노와이어가 훨씬 더 많이 성장한 것을 확인하였다. 두 기판의 차이는 투명도 차이인데, 앞서 설명한 것처럼 사파이어는 투명하기 때문에 laser에서 나오는 빛이 그대로 투과되어 에너지가 기판에 많이 흡수되지 못한다. 반면, Si₃N₄ 기판은 불투명하여 용액을 뚫고 들어온 laser 빛이 기판에 도달하면 에너지가 그대로 기판에 흡수되어 나노와이어가 성장하는 데 기여한다. 측정된 데이터들을 통해 레이저 빛이 0.2 M의 농도까지는 투과한다는 점과, 증착되는 위치에 존재하는 에너지가 물질의 성장에 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 13에 XRD로 diffraction profile을 측정하였다. 몰 농도의 변화와 상관없이 1개의 peak만 관찰되었는데 이 peak가 ZnO(002)라는 것을 JCPDS card 36-1451번을 사용하여 확인하였다. 이 때에도, 다른 불순물에 관한 peak는 전혀 관찰되지 않았다. 0.1 M의 경우, 서로 다른 기판 위에 증착한 ZnO를 SEM이미지로 비교해 보아도 Si₃N₄ 기판 위에 증착한 ZnO가 더 길고 빼곡해 보인다. 그러나 사파이어 기판에 증착한 ZnO를 측정한 Fig. 11의 XRD intensity값보다 작은 값이 측정되었다. 길이는 길게 자랐어도 (002)면으로 자란 ZnO의 개체 수는 사파이어 기판일 때보다 적은 것으로 보인다. 0.15와 0.2 M에서는 몰 수가 비교적 높아 용액 안에 반응할 수 있는 물질이 많이 존재한다. 표면 형상에서 볼 수 있듯이 fusing process가 일어나면서 (002)면으로 정렬되어 결정의 양에 비례하는 intensity가 매우 증가한 것을 볼 수 있다. Intensity값만 보면 0.15 M일 때 ZnO가 가장 많이 성장이 되었으나 sem으로 표면 형상을 관찰해 보았을 때, 나노와이어의 형상은 0.1 M일 경우가 더 가깝다. Gaussian profile로 FWHM값을 분석한 결과 결정성 또한 괜찮았다. 두 가지 장비를 이용하여 측정한 결과, Si₃N₄ 기판에 몰 농도 0.1 M로 ZnO를 성장시켰을 때, 우리가 원하는 나노와이어의 성장이 가장 잘 된다고 볼 수 있다.

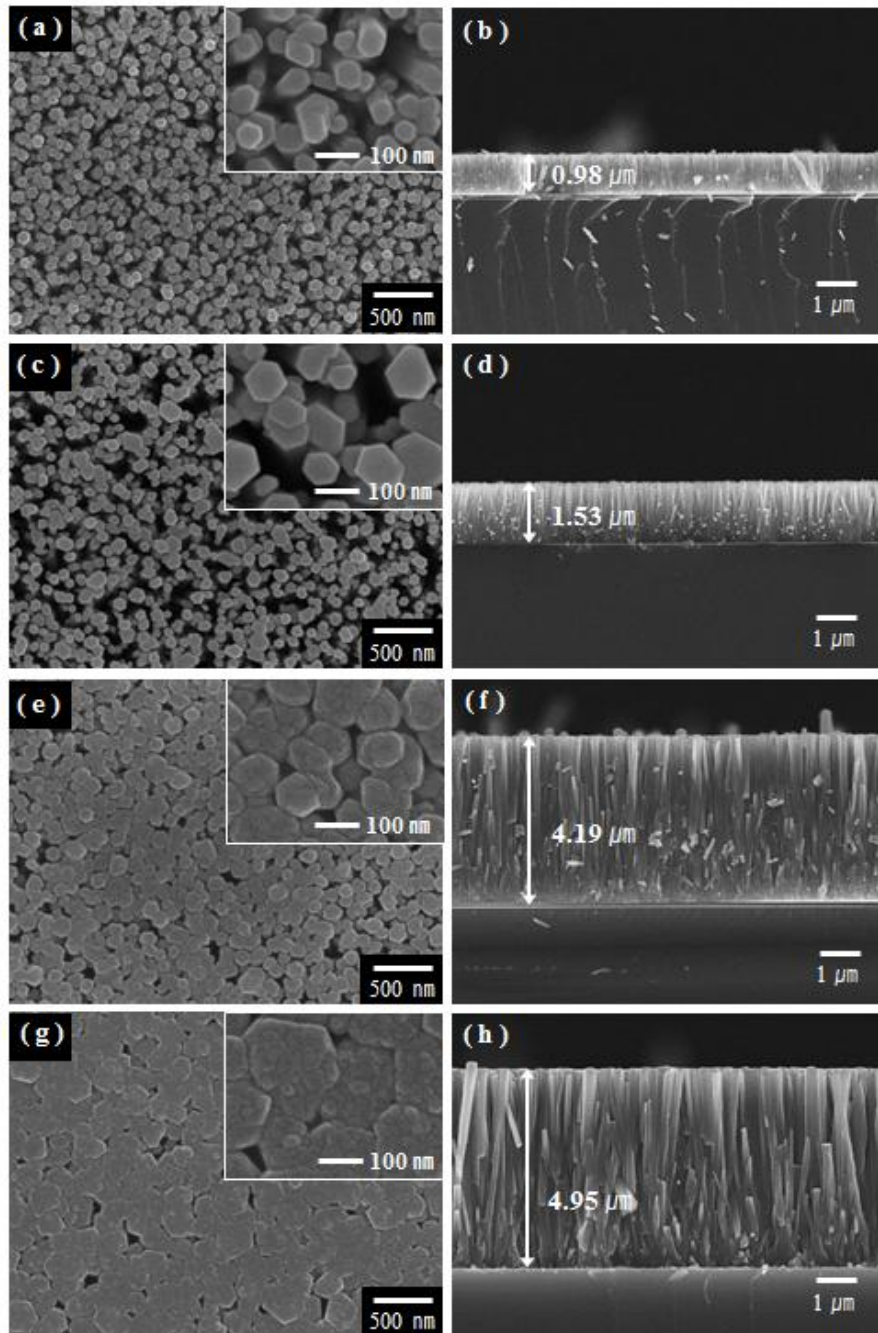


Fig. 12. Top and cross-section view SEM images of ZnO nanowires on Si₃N₄ substrate. (a, b) 0.05 M, (c, d) 0.1 M, (e, f) 0.15 M, (g, h) 0.2 M

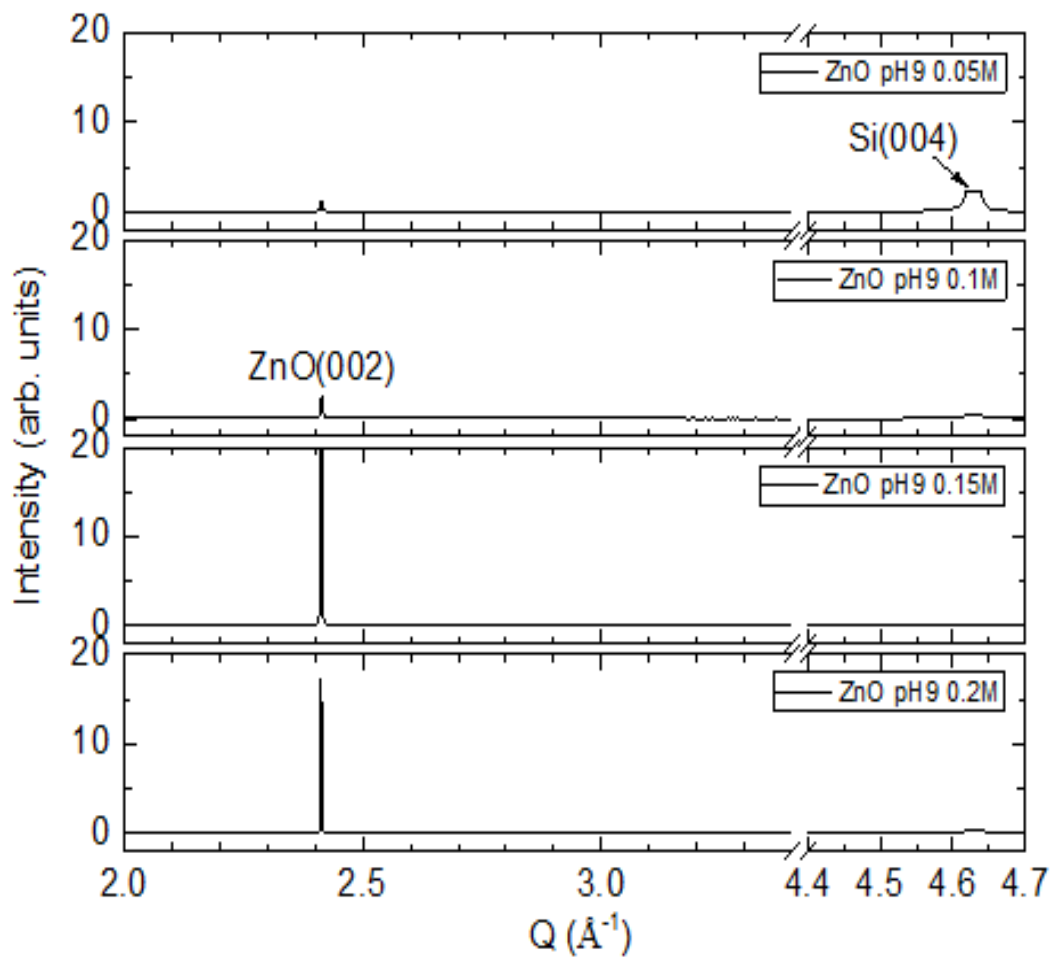


Fig. 13. XRD patterns of ZnO nanowires by molar fractions on Si_3N_4 substrate

제4.1.3절 Dependence of pH values

Molar fraction을 변수로 설정하여 실험 한 결과, 기판에 관계없이 0.1 M의 농도에서 우리가 원하는 ZnO 나노와이어의 성장이 가장 잘 이루어졌다. 이어서, ZnO의 성장에 영향을 주는 또 하나의 요인인 pH 값을 변수로 설정하였다. pH에 따라서 형상 변화가 어떻게 달라지는지, 가장 길게 자라는지 알기 위해서다. 가장 잘 된 0.1 M의 조건에서 pH를 7, 8, 9, 10, 4가지의 경우로 설정하여 실험한 결과를 SEM과 XRD로 분석하였다.

1) Sapphire substrate

Sapphire기판 위에 성장시킨 결과를 관찰하기 위해 SEM을 측정하였다. pH 7과 8의 경우에는 거의 성장이 되지 않은 것을 fig. 14(b),(d)를 보면 알 수 있다. 이 경우에는 육안으로 관찰했을 때, 용액이 비교적 탁한 것을 확인할 수 있었다. 용액의 점도 측정을 해본 결과, pH 7과 8은 점도 또한 비교적 진해서 레이저 빛 자체도 깊이 투과할 수 없다. 그나마 에너지를 받을 수 있는 부분은 레이저 빛과 가장 접해있는 용액이다. 그 점점 부근에서는 열이 어느 정도 발생할 수 있지만, 나노와이어로 성장하기엔 에너지가 충분하지 않을 수 있다. 시간이 경과 한 이후에 침전물이 생기게 되어 빛이 도달 하더라도, 기판 자체가 비교적 투명하기 때문에 레이저 빛이 투과되어 제대로 에너지를 받을 수 없다. cross-section view로는 나노와이어가 보이지 않지만, fig. 14(a),(c)의 표면 형상을 보면 약간씩 ZnO가 붙어 있는 것을 볼 수 있다. pH 7인 (a)의 image에는 ZnO가 부분적으로 덩어리 채로 뭉쳐져 있고 서로 붙어있는 것을 볼 수 있다. Fig. 14(b)를 보면 희미하게 부분적으로 덩어리들이 뭉쳐져 있는 것 같은 형상이 관찰된다. Fig. 14(c)는 pH 8의 표면 형상인데, 확대 된 image를 보면 ZnO 나노와이어 같은 형상이 보이는데, 지름은 평균적으로 약 20 nm정도 되 보인다. ZnO가 막 자라기 시작하는 초기 현상같이 관찰된다. 아주 작은 나노와이어들이 군데군데 존재하지 않고, 굉장히 뻑뻑하게 기판에 성장되어 있다. 이를 통해 나노와이어로 완벽히 성장하지는 못했지만, pH 7보다는 에너지가 조금 더 많이 전달되었을 것으로 여겨진다. Fig. 14(e)와 (f)는 pH 9일 경우를 관찰한 것이다. 이 때부터는 용액의 점도가 빛이 투과될 수 있는 정도가 되어 나노와이어가 성장한 모습을 관찰할 수 있다. Fig. 14(e)에서 볼 수 있듯이 나노와이어의 지름은 대략 평균적으로 30 nm정도로 조금 더 증가하였고, 한 가닥씩

분리는 되어 있지만, 아직은 오밀조밀하게 성장 해 있다. pH 8의 ZnO들이 서로 붙어서 성장하여 지름의 크기가 증가하고, 성장한 ZnO 가닥들이 서로 붙으면서 나노와이어들 사이가 약간씩 벌어지기 시작한 것처럼 보인다. 길이는 341 nm 정도로 나노와이어로 명백하게 성장한 형태가 관찰된다(Fig. 14(f)). 마지막으로 pH 10의 경우를 Fig. 14(g)와 (h)로 나타내었다. 앞선 경우에 비해서 나노와이어의 지름이 확연히 줄어든 것을 관찰할 수 있다. 또한, 와이어가 개별적으로 각각 다 떨어져서 존재하는 것이 보인다. Fig. 14(h)의 단면 형상을 보면 길이는 135 nm로 1/2로 줄어들었고, 방향도 일정하지 않고 약간씩 휘어져 있는 것처럼 보인다. 나노와이어가 자랐다는 것은 용액의 점도가 떨어져서 빛이 기판까지 도달할 수 있었다는 것을 증명한다. 그러나 암모니아가 더 많이 첨가되어 용액의 해리를 일으키게 되면 반응에 참여하는 이온들이 ZnO를 만들기 보다 다른 분자 형태로 존재하는 것이 더 안정해 와이어로 길게 성장시키기에는 충분하지 않았던 것으로 여겨진다. 몰 농도는 그대로 두고 pH를 바꾸어 실험한 결과, 사파이어 기판에서는 pH 9이상일 경우에만 나노와이어를 관찰할 수 있었다. 빛이 투과될 수 있는 용액의 점도가 몰 농도 뿐만 아니라 pH와도 관련이 있다는 것을 알 수 있었다. 그리고 첨가 된 NH_4OH 의 양이 증가함에 따라, 나노와이어의 성장 확률 또한 증가하는데 어느 정도 임계점에 다다르면 오히려 성장은 다시 줄어들게 된다는 것도 관찰할 수 있었다. 나노와이어의 성장에는 충분한 에너지와 적절한 용액 속의 이온 농도가 중요한 것으로 판단하였다.

SEM으로 형상을 확인하고 결정 특성을 알기 위해 XRD를 측정하여 fig. 15에 diffraction profile로 나타내었다. SEM결과에서 알 수 있듯이, pH 7에서는 거의 성장이 일어나지 않았으므로 그래프에서 peak도 나타나지 않았다. pH 8에서는 2.4 \AA^{-1} 부근이 약간 불룩 올라와 있는 것처럼 보이지만, 명확한 peak라고 할 수는 없다. pH 9와 10에서만 같은 위치에서 한 개의 peak가 관찰되었다. 마찬가지로 JCPDS card와 대조하여 Q값 2.41 \AA^{-1} 을 가지는 ZnO의 (002)면 peak과 일치하는 것을 확인하였다. 이 peak를 각각 gaussian analysis를 하고, Xc 값을 측정하여 두 가지 모두 $c=5.2066 \text{ \AA}$ 과 근사치의 결과로 ZnO 물질이라는 것을 확인하였다. 그리고 pH 9는 0.00382, pH 10은 0.00658의 FWHM 값이 구해졌다. 이 결과로 더 작은 값이 측정된 pH 9가 결정성이 더 좋다는 것을 알 수 있다. Intensity도 pH 9일 경우가 10일 경우보다 더 높게 측정되었다. SEM image로도 관찰하였듯이 더 많이 성장한 것은 pH 9로 XRD 데이터와 일치하였다. 이로서 sapphire기판에서는 pH 9일 때 나노와이어가 가장 성장이 잘 되는 조건으로 결론지었다.

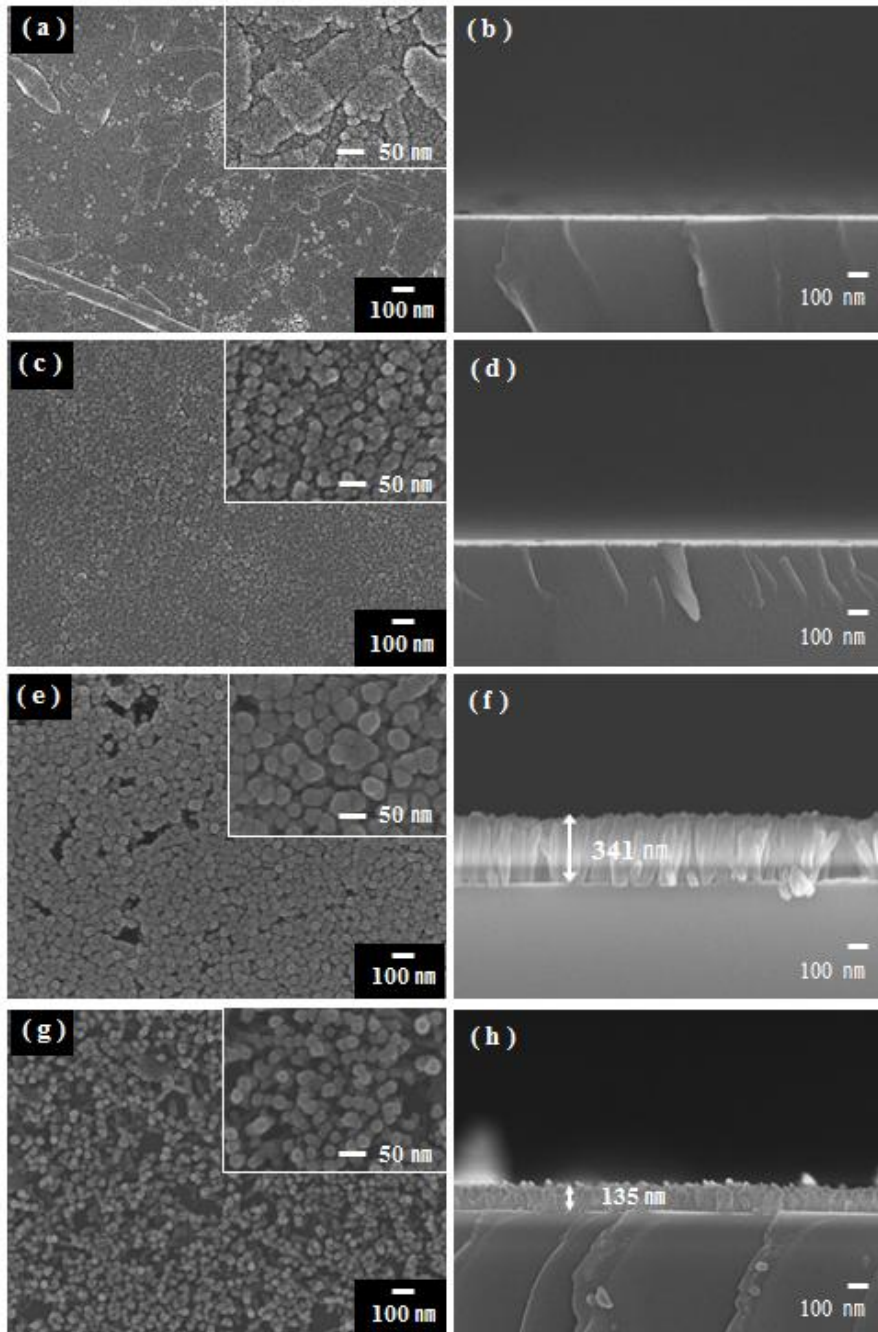


Fig. 14. Top and cross-section view SEM images of ZnO nanowires on Sapphire substrate. (a, b) pH 7, (c, d) pH 8, (e, f) pH 9, (g, h) pH 10

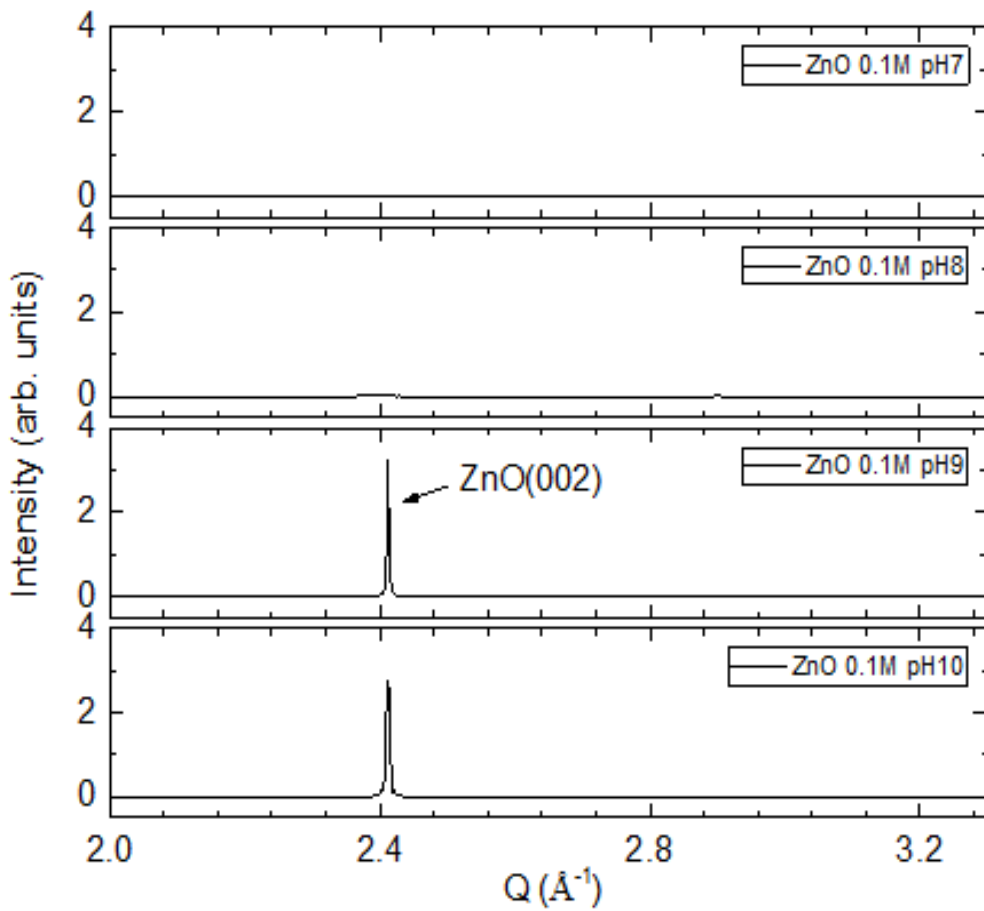


Fig. 15. XRD patterns of ZnO nanowires by pH values on sapphire substrate

제4.1.3절 Dependence of pH values

2) Si₃N₄ substrate

Si₃N₄ 기판 위에 pH 값을 다르게 하여 성장시킨 ZnO 나노와이어의 결과이다. Fig. 16의 SEM 이미지에서는 pH 값에 상관없이 나노와이어는 모두 성장한 것을 관찰할 수 있다. 여기서 한 가지 의문점이 있는데, 앞선 사파이어의 결과에서 pH 7과 8에서는 용액이 탁하고 점도 또한 진하다는 것을 알고 있다. 그러나 사파이어 기판과는 다르게 Si₃N₄ 기판은 불투명하여 에너지의 흡수가 상대적으로 더 많다. 레이저 빛이 용액 깊이에 투과할 수 없을지라도, 점점 부근에서 열이 흡수되어 발생하는 에너지가 나노와이어를 성장시키기에는 충분하다는 것을 알 수 있다. 그래서 같은 pH 조건이라도 성장은 다르게 진행된 것이다. 또, pH 7,8과 9,10으로 구분하여 봤을 때 약간 다르게 성장한 것을 볼 수 있다. Top image를 보았을 때, 우선 Fig. 16(a),(c)의 pH 7,8은 각각 분리되어 있지 않고 개체들이 굉장히 밀접하게 붙어 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 pH 9,10인 fig. 16(e),(g)를 보면 확연히 분리되어 나노와이어 형태로 길쭉하게 성장한 것이 보인다. 이는 pH와 밀접한 관련이 있는데, pH를 조절하기 위해 NH₄OH(25%)용액을 사용하면 용액 속에 존재하는 H⁺이온과 넣어준 OH⁻가 반응하게 된다. 그런데 NH₄OH를 조금 넣어 pH 값이 낮으면 용액 속에는 H⁺이 더 많이 존재한다. H⁺이온은 [0001]방향의 성장보다는 횡 방향 성장을 추구한다. 또한 pH 값이 낮은 반응식에서는 핵생성 속도가 상대적으로 높다. 반면 결정의 성장속도는 상대적으로 느리다. 따라서 pH 7,8에서는 H⁺이온이 상대적으로 많이 존재하므로 위쪽으로 자라기도 하지만 옆으로 자라는 성장이 더 잘 이루어진다. 앞서 설명한 것과 더불어 pH 7,8에서는 점도가 진해서, 원자들의 mobility 또한 떨어진다. 단위면적당 농도가 어느 정도 valance가 맞아야 만들고자 하는 나노와이어의 조건이 충족이 되는데 존재하는 원자들이 다 반응에 참여해 버린다고 볼 수 있다. 따라서, 확대되어 삽입된 이미지를 보면 여러 개의 입자가 동시에 뭉쳐서 성장한 것을 관찰할 수 있다. Fig. 16(a)의 pH 7 표면 형상에서 나노와이어의 지름의 크기는 평균 250 nm이상으로 서로 겹쳐서 성장되었다. 길이도 사파이어 기판일 때와는 다르게 약 2.55 μm나 성장하였다(Fig. 16(b)). pH 8에서는 지름 size가 평균 100 nm 정도로 1/2 이상 줄어든 것을 fig. 16(c)를 통해 알 수 있다. 반면, fig. 16(d)의 단면 사진에는 길이가 4.09 μm로 대략 2배 정도 증가하였다. NH₄OH의 양이 조금 더 첨가됨에 따라 H⁺이온이 줄어들게 되면서 (001)면으로 성장이 이루어진 것

을 확인할 수 있다. NH_4OH 의 양이 증가하면서 pH가 9로 염기성 용액이 되면 완전히 나노와이어의 형태로 떨어져서 존재하는 것을 fig. 16(e)를 통해 관찰할 수 있다. 지름의 크기는 확연히 줄어들어 대부분 100 nm이하의 크기를 가진다. 조각그림을 보면 와이어가 뚜렷하게 육각형 형태를 보이며 개별적으로 성장해 있음을 볼 수 있다. Fig. 16(f)의 단면 형상을 보면 길이가 4.83 μm 로 분명한 나노와이어의 형태로 길게 자랐다. Fig. 16(g)는 pH 10의 경우로 나노와이어들의 지름이 평균 50 nm정도로 훨씬 더 줄어들어 있고, 개체 사이의 간격도 더 멀어졌음이 보인다. 나노와이어의 형태는 유지하고 있지만 길이는 2.97 μm 로 줄어든 것을 확인할 수 있다(Fig. 16(h)). 이것은 사파이어 기판에서 설명했던 용액의 해리와 관련이 있다고 여겨진다. 이로써 H^+ 이온의 유효밀도는 낮은 pH값보다 높은 pH에서 낮다는 것을 알 수 있다. H^+ 이온의 양이 많을수록 가수분해 및 응축과정이 저해되어 중축합 반응이 끝날 때, 작은 응집체가 형성된다. 그러나 pH 9,10은 염기성 용액으로 이때는 OH^- 이온의 양이 더 많아 양전하인 Zn^{2+} 에 끌리게 돼서 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 로 존재하게 된다. 이 상태에서 강한 Zn-O 결합이 형성되어 구조 안의 Zn결합을 촉진시키고, 반응에 참여하는 OH^- 의 밀도는 용액의 pH가 증가함에 따라 증가한다. 결론적으로 ZnO를 만드는 반응은 OH^- 이온에 의해 좌우된다. 그래서 pH 9,10에서 길쭉한 모양의 나노와이어가 형성되는 것으로 여길 수 있다. SEM 이미지를 통해 분석한 결과, ZnO 나노와이어로 성장하는 가장 좋은 pH값은 9라고 결론지었다.

XRD 측정된 결과를 Fig. 17에 diffraction profile로 그려 나타내었다. 나노와이어가 전반적으로 모두 성장되어 4가지 경우 다 같은 위치에서 peak가 관찰되었다. 이 peak들은 모두 36-1451번의 JCPDS card와 일치하는 ZnO(002)면임을 확인하였다. 이 peak들을 gaussian profile을 하여 FWHM을 구하였더니 결정성 또한 나쁘지 않았다. pH 8일 때 와이어 한 개를 이루고 있는 개체 수가 가장 많기 때문에 intensity가 가장 높게 측정이 된 것으로 사료된다. 길이는 pH 9가 더 길게 성장이 되었으나, 실제로 나노와이어를 구성하고 있는 것은 pH 8이 더 많이 존재하는 것 같다. 그러나 SEM 이미지로 보았듯이 나노와이어의 형태로 보기는 힘들다. pH 9의 Si_3N_4 기판과 사파이어 기판 위의 intensity값은 비슷하게 나타났다. 이렇게 측정해 본 결과, Si_3N_4 기판에서도 우리가 원하는 나노와이어가 가장 잘 만들어지는 것은 pH 9일 경우였다.

몰 농도와 pH 값을 변수로 설정해서 실험한 결과, 기판에 관계없이 몰 농도는 0.1 M, pH 값은 9일 때가 나노와이어가 가장 잘 성장이 잘 되는 것으로 판단하였다.

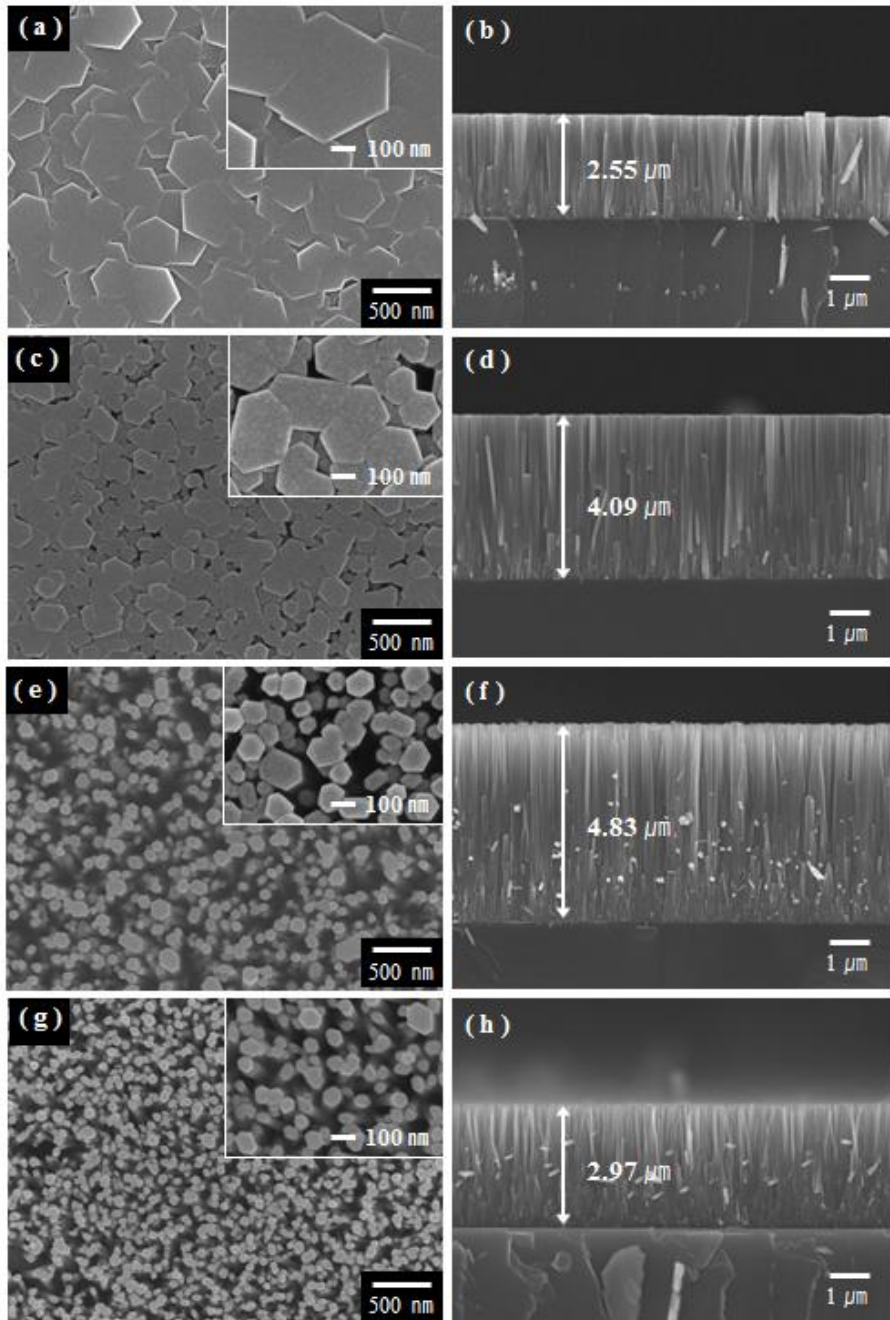


Fig. 16. Top and cross-section view SEM images of ZnO nanowires on Si_3N_4 substrate. (a, b) pH 7, (c, d) pH 8, (e, f) pH 9, (g, h) pH 10

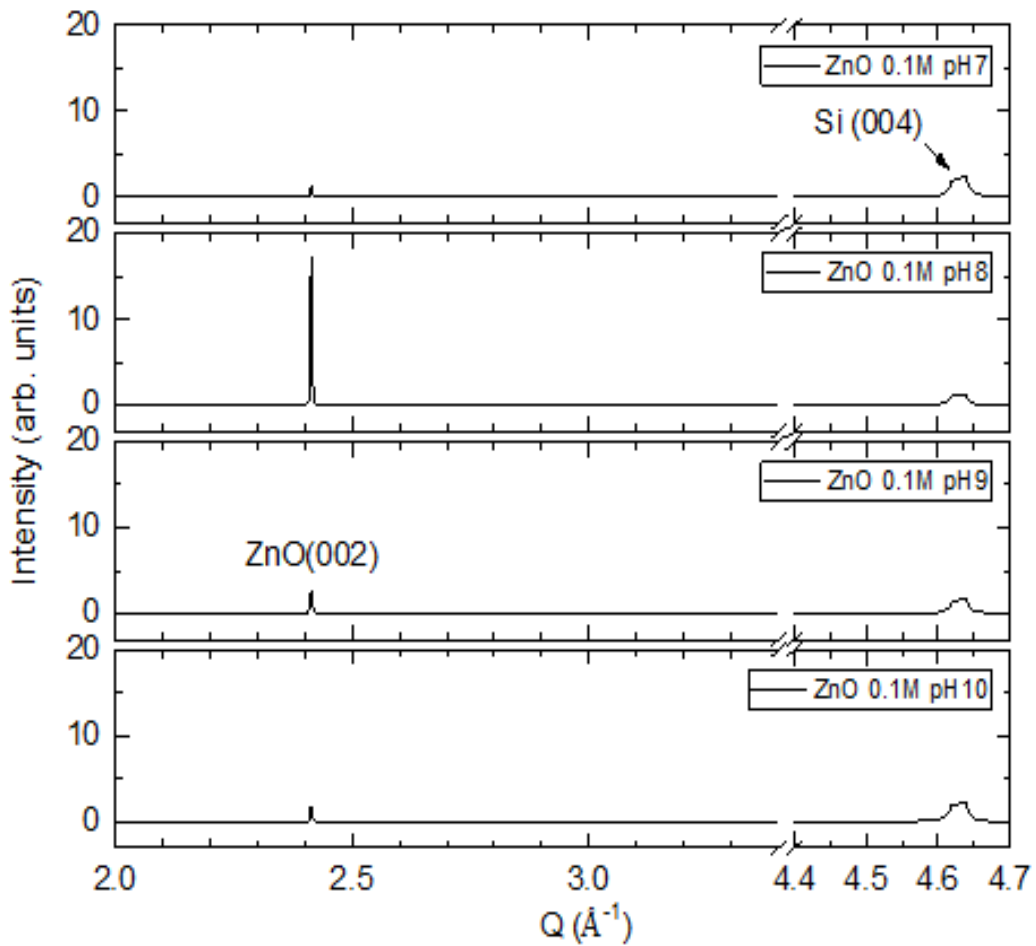


Fig. 17. XRD patterns of ZnO nanowires by pH values on Si₃N₄ substrate

제4.1.4절 기판에 따른 Θ -rocking 분석

레이저 수열합성의 실험 결과, ZnO 나노와이어의 성장은 기판에 상관없이 0.1 M, pH 9의 조건에서 가장 잘 이루어졌다. 그래서 두 가지 기판의 차이를 알아보기 위해 Θ (theta)-rocking을 진행하였다. 우선, fig. 18에 같은 조건에서 성장시킨 나노와이어 사진을 비교하였는데 서로 확연히 차이나는 것을 알 수 있다. Sapphire 기판일 경우에 성장된 나노와이어는 지름이 대부분 50 nm정도로 밖에 안 보이고 형태가 모호하며, 길이도 그다지 길게 성장하지는 않았다. 반면 Si_3N_4 기판에는 육각형태가 뚜렷하게 드러나는 지름이 평균 100 nm의 나노와이어가 성장되었다. 길이 또한 사파이어의 10배 이상으로 성장하였다. 그러나 결정의 퀄리티는 비교적 더 좋다는 것을 Θ -rocking 분석을 통해 알아낼 수 있다. Θ -rocking은 한 peak에서 $\pm 1 \sim 5^\circ$ 정도 각도를 바꾸면서 스캔하는데 만약 결정면이 한 방향으로 정렬되어 있으면 값이 측정되는 부분이 굉장히 작은 범위에 국한된다. 하지만 여러 개의 결정면이 존재하면 각도가 바뀔 때마다 값이 측정되어 그래프가 광범위하게 나타난다. 따라서 그래프가 sharp할수록 결정성이 좋다는 것을 의미하게 된다. Fig. 19에 사파이어 기판을 rocking한 그래프와 전 범위를 스캔한 XRD 그래프를 나타내었다. Rocking 데이터를 gaussian analysis하여 FWHM을 구하였더니 0.014° 의 굉장히 좋은 alignment가 측정되었다. 그 이유는 사파이어 기판은 단결정이므로 ZnO가 그 위로 epitaxial growth를 하여 결정성이 좋은 나노와이어가 성장되기 때문이다. 반면 fig. 20의 Si_3N_4 기판일 경우 그래프가 broad하게 그려지는 것을 볼 수 있는데, 비정질 기판이므로 epitaxial growth를 하지 못해 ZnO가 일정한 방향으로 성장하게 잡아줄 수 있는 힘이 부족하다. 그래서 (002)면이 아닌 다른 면으로도 성장해 결정성을 유지하기 어렵다. 그럼에도 불구하고 사파이어 기판만큼은 아니지만 3° 정도의 alignment를 가져 비교적 퀄리티가 나쁘지 않다. 나노와이어 또한 훨씬 길게 성장되었기 때문에 Si_3N_4 기판에 성장시킨 나노와이어를 이용해 열처리를 진행하였다.

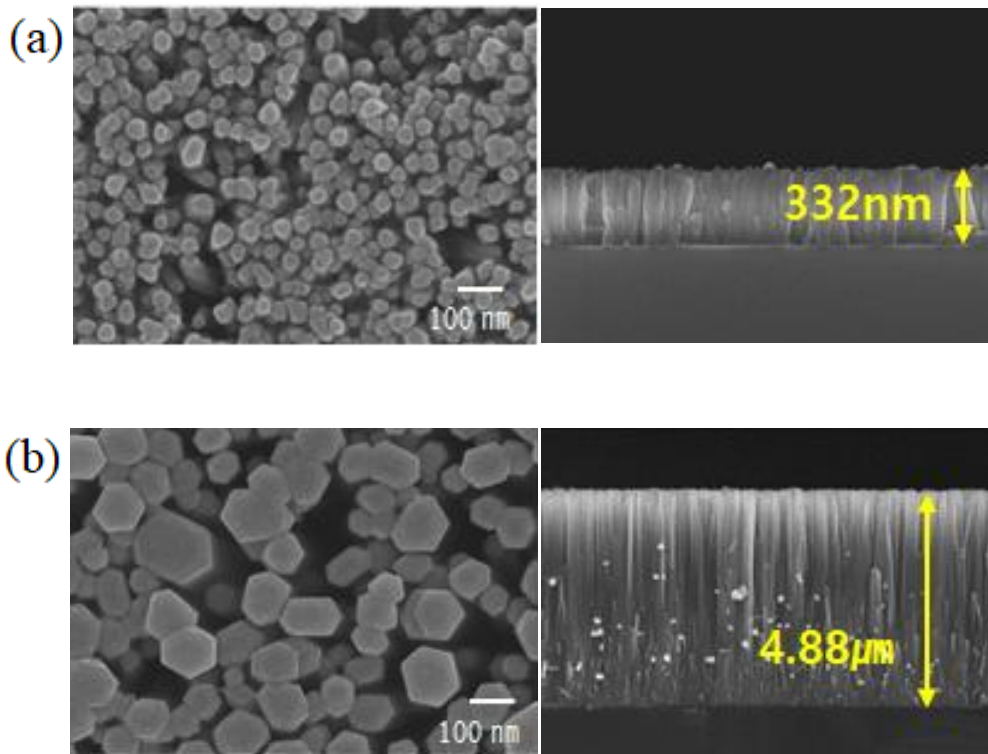


Fig. 18. ZnO nanowires at 0.1 M, pH 9 condition. (a) Sapphire substrate (b) Si₃N₄ substrate

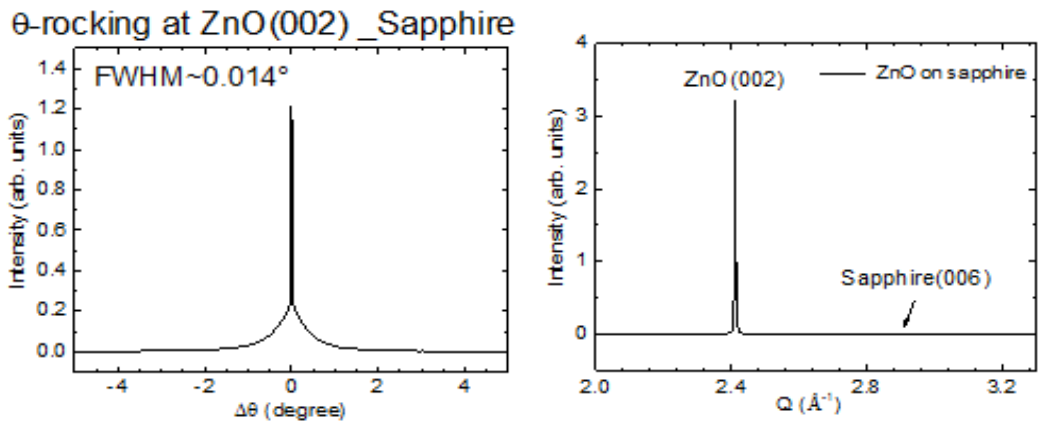


Fig. 19. θ -Rocking at ZnO(002) and XRD diffraction data of sapphire substrate

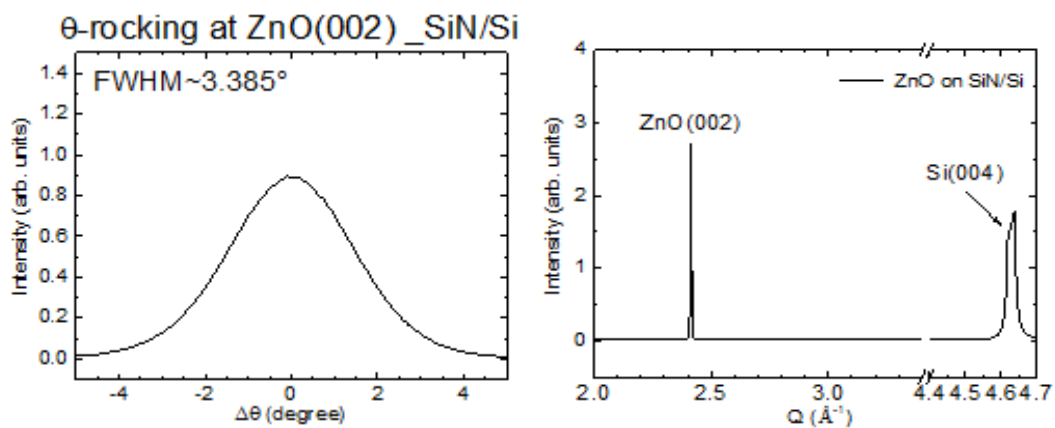


Fig. 20. θ -Rocking at ZnO(002) and XRD diffraction data of Si₃N₄ substrate

제4.2절 RTA 결과 분석

제4.2.1절 Gas 분위기에 따른 변화 분석

일반적으로 시료에 열처리를 하게 되면 내부의 결함이 줄어들고, 결정이 재조립되면서 결정성도 향상된다. 레이저 수열합성을 통하여 만든 ZnO 나노와이어의 결정성 향상 및 결함제거를 위해 RTA(Rapid Thermal Annealing)장비를 이용해 열처리를 진행하였으나, 표면에 기공이 형성되는 것을 확인하였다. 더 놀라운 것은 기공이 형성되었어도 나노와이어의 형태는 유지하고 있었다는 점이다. 연구 결과를 검색해 본 결과, 기공이 생기는 이유로는 2가지가 있었다. 첫 번째는 일반적으로 수열합성법을 이용하여 제조된 ZnO 나노물질에는 점 결함과 1:1 비율로 성장하지 않고 산소가 결핍된 비화학양론적인 결함 부위가 많이 존재한다. 이 물질을 annealing하는 과정에서 ZnO 내부의 결함 부위는 이동하게 되고 표면에서 탈착이 일어나므로 재료의 형태 및 화학양론적 비율이 변하게 된다. 또 한 가지는, Annealing 과정 중에 표면에서 volatile gas가 방출되거나 zinc acetate 또는 비정질 ZnO와 같은 미 반응 물질이 재구성 또는 증발되기 때문이다. 열처리를 하게 되면 ZnO 나노와이어의 내부에 가해지는 열에너지가 증가하기 때문에 volatile gas 및 미 반응 물질과 같은 분자는 에너지를 감소시키기 위해 표면으로 이동한다[31,32]. 따라서 reaction에 참여하지 않고 남아있는 $Zn(NH_3)_4^{2+}$, $Zn(OH)_4^{2-}$ 나 volatile gas로 trap될 수 있는 OH^- 나 $NH_3(\uparrow)$ 등이 열처리 과정 중에 빠져나가게 된다. 그래서 분자들이 빠져나간 그 자리가 기공이 되는 것이다. 만약 이렇게 다공성 물질을 만들 수 있다면 표면적이 크고, 표면 대비 부피비가 높아 작은 물질로도 굉장히 효율적인 반응을 기대할 수 있다. 그런데, 일반적인 수열합성 과정에서는 저렇게 존재하던 분자들이 gas 분위기에 상관없이 빠져나가면서 기공이 형성되는데, 레이저 수열합성에서는 vacuum상태에서만 기공이 형성되었다. Gas를 공급해주고 열처리를 진행하면 기공이 거의 형성되지 않았는데, 이는 분자가 빠져나간 자리를 공급해 준 gas molecule들이 채우는 것으로 보인다. 그래서 gas를 주입하였을 때는 pore가 형성되지 않았고 채워 줄 gas가 없는 vacuum 환경에서만 pore가 형성되었다. 그 결과를 fig. 21에 SEM image로 나타내었다. ZnO 나노와이어가 가장 잘 만들어지는 조건에서 Si_3N_4 기판 위에 성장시킨 샘플을 750 °C에서 5min 동안 annealing을 진행하였고, vacuum을 제외한 N_2 , Ar, O_2 gas의 압력은 각각 10 Torr로 유지하였다. Fig. 21(a)와

(b)는 열처리를 하지 않은 데이터로 나노와이어의 형상이 곧게 나타나 있음이 보인다. Vacuum 상태에서 열처리 한 결과를 fig. 21(c)와 (d)로 나타내었다. 우선 표면 형상을 보면 개별적으로 존재하던 것들이 서로 휘기 시작하면서 주변의 나노와이어들과 붙게 되는 현상이 관찰되었다. 지름의 크기도 약간씩 줄어드는 것처럼 보이고, 나노와이어의 표면에 기공이 생긴 것을 삽입된 이미지를 통해 관찰할 수 있다. Cross-section에는 변화가 더욱 뚜렷하게 관찰되는데, 윗부분부터 조금씩 무너져 가는 현상을 볼 수 있다. 이는 앞서 말했듯이, 반응에 참여하지 못한 물질들이 열처리가 행해짐과 동시에 빠져 나간 것으로 여겨진다. 그만큼 많은 ZnO가 완전한 결합을 이루지 못했다고 볼 수 있다. Fig. 21(e)와 (f)에는 N₂ 환경에서 annealing한 데이터를 나타내었다. (f)의 단면 형상에는 as-grown일 경우와 별다를 게 없어 보인다. 그런데 (e)의 표면 이미지는 나노와이어의 형태는 유지하고 있지만 끝 부분이 상당히 갈라져 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 N₂ gas 환경이었기 때문인데, 원래 N₂는 비활성기체로 대부분의 반도체 열처리 시 선호되는 gas이다. 그러나 일부 반도체에서는 높은 온도에서 복합체를 형성하기도 하고[33] GaN 와이드 밴드 갭 반도체의 경우와 같이, 일부 결합을 복잡하게 만들거나 표면을 에칭할 수 있다. 특정 환경에서 표면에 질화물을 형성할 수 있으며 특히 고 농도로 도핑 된 실리콘에서 증가 된 표면 거칠기를 유발할 수 있다. 그래서 표면 형상에서 ZnO 와이어의 끝부분이 약간 에칭이 된 것으로 판단할 수 있지만 pore가 형성되었다고 할 수는 없다. Ar gas를 주입하여 annealing시킨 결과는 fig. 21(g)로 알 수 있는데 전반적으로 아무런 변화가 없는 듯 보이나 삽입된 이미지를 보면 끝 부분이 약간 tower형처럼 변한 것을 확인할 수 있다. 약간의 pore가 군데군데 형성되긴 하였지만 (h)의 단면 관찰에서 보이듯이 뚜렷하게 pore가 생긴다는 것을 확인할 수 없었다. 마지막으로 O₂ 분위기에서 열처리를 진행한 결과를 fig. 21(i)와 (j)에 나타내었다. As-grown에서의 이미지와 비슷하게 원래의 형태를 유지하고 있었고 특별한 변화를 거의 관찰할 수 없었다. 이렇게 열처리를 해 본 결과, vacuum일 경우에만 변화가 가장 많이 일어난다는 것과 pore가 많이 형성될 수 있는 가능성이 있음을 도출할 수 있었다.

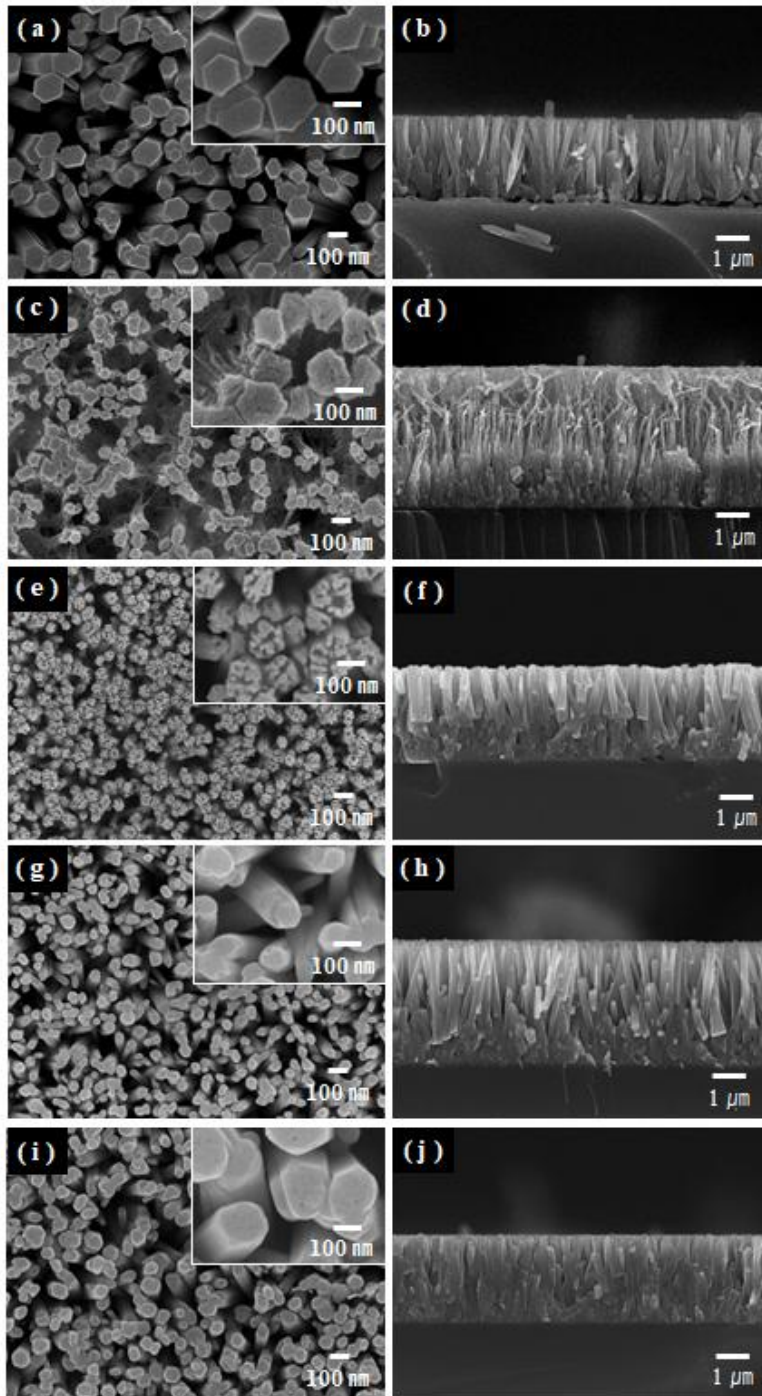


Fig. 21. Post annealing at gas ambience. (a, b) As-grown, (c, d) Vacuum, (e, f) N_2 , (g, h) Ar, (i, j) O_2

제4.2.2절 온도에 따른 변화 분석

Vacuum ambience에서 변화를 가장 많이 볼 수 있었기에 온도에 따라서는 어떤 변화가 있을지 SEM과 XRD를 이용해 분석하였다. 온도는 650, 750, 850, 950 °C의 4가지 경우에서 5 min씩 annealing 하였다. 먼저 650 °C의 경우를 fig. 22(a),(b)를 통해 관찰하면 표면 뿐 아니라 와이어의 기둥 부분에도 pore가 생긴 것을 볼 수 있었다. 그리고 나노와이어의 형태도 길고 얇게 유지하고 있음을 확인하였다. Fig. 22(c)의 750 °C에서는 나노와이어가 표면부터 무너지기 시작하는 것을 볼 수 있었다. 아직 와이어의 형태는 남아 있지만 표면의 molecule들이 점점 빠져나가면서 서로 붙게 되는 현상이 보인다. 중간에 보이는 stem부분에는 굉장히 기공이 많이 형성되어 있음이 관찰되었다. 단면 형상을 (d)에 나타내었는데 길이가 650 °C일 때보다 줄어들었고, 내부의 molecule들이 빠져나오면서 무너질듯한 모습을 보이고 있다. 온도를 더 올려서 850 °C에서는 윗부분을 형성하고 있던 분자들은 대부분 다 사라지고 stem부분이 보이기 시작한 것을 볼 수 있다(fig. 22(e)). Fig. 22(f)에도 마찬가지로 와이어의 길이가 더 줄어든 것을 확인할 수 있다. 마지막으로 950 °C인 fig. 22(g)와 (h)에서는 상당히 많이 변화가 일어나 와이어의 형태를 알아보기가 힘들 정도로 많이 무너져 있는 것을 볼 수 있다. 길이도 pore가 생기기 시작한 650 °C일 때보다 2.5배 이상 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과로 온도가 증가할수록 나노와이어가 점점 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이는 annealing 온도가 증가함에 따라 ZnO 나노와이어의 표면에서의 분자들의 이동 거리 또한 증가하여 volatile gas 및 미 반응 물질의 응집을 유도하기 때문이다. 이렇게 형태가 붕그러졌는데도 이 샘플들의 XRD를 측정한 data에는 여전히 ZnO peak가 나타나는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 23). 물론 SEM의 결과와 비례하게 온도가 증가할수록 intensity 값이 감소하는 형태를 보였지만 그래도 ZnO 나노와이어라는 것을 알 수 있다. 무너지는 것의 또 하나 다른 이유는 결정성의 차이로 생각해 볼 수 있다. 레이저 수열합성의 실험에서 Si₃N₄ 기판일 때 나노와이어가 가장 길게 성장을 하여 이 샘플로 annealing을 진행하였는데 만약 결정성이 더 좋은 Sapphire기판에 만든 나노와이어로 pore를 만들면 완전히 무너지지 않고 어느 정도 형태를 유지하고 있었을 것으로 사료된다.

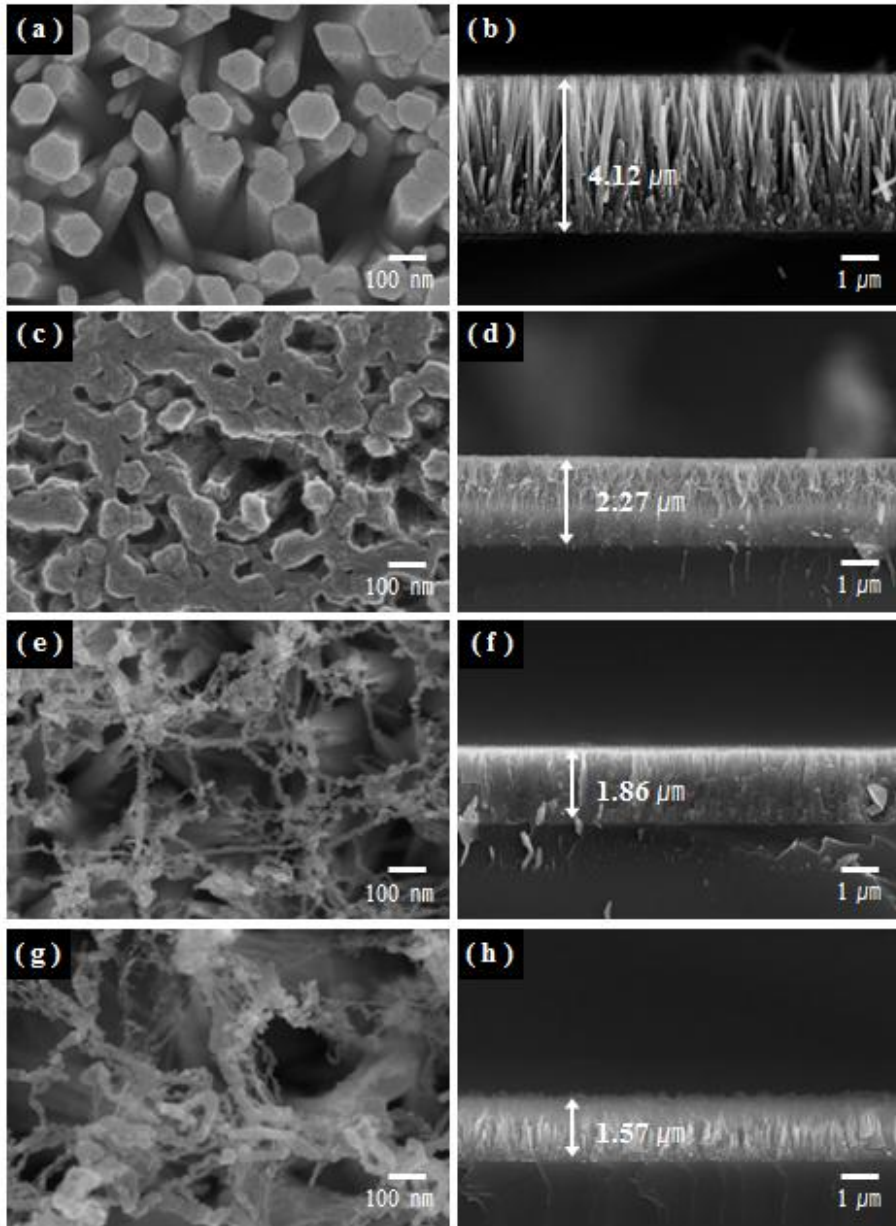


Fig. 22. Post annealing process at vacuum atmosphere. (a, b) 650 °C, (c, d) 750 °C, (e, f) 850 °C, (g, h) 950 °C

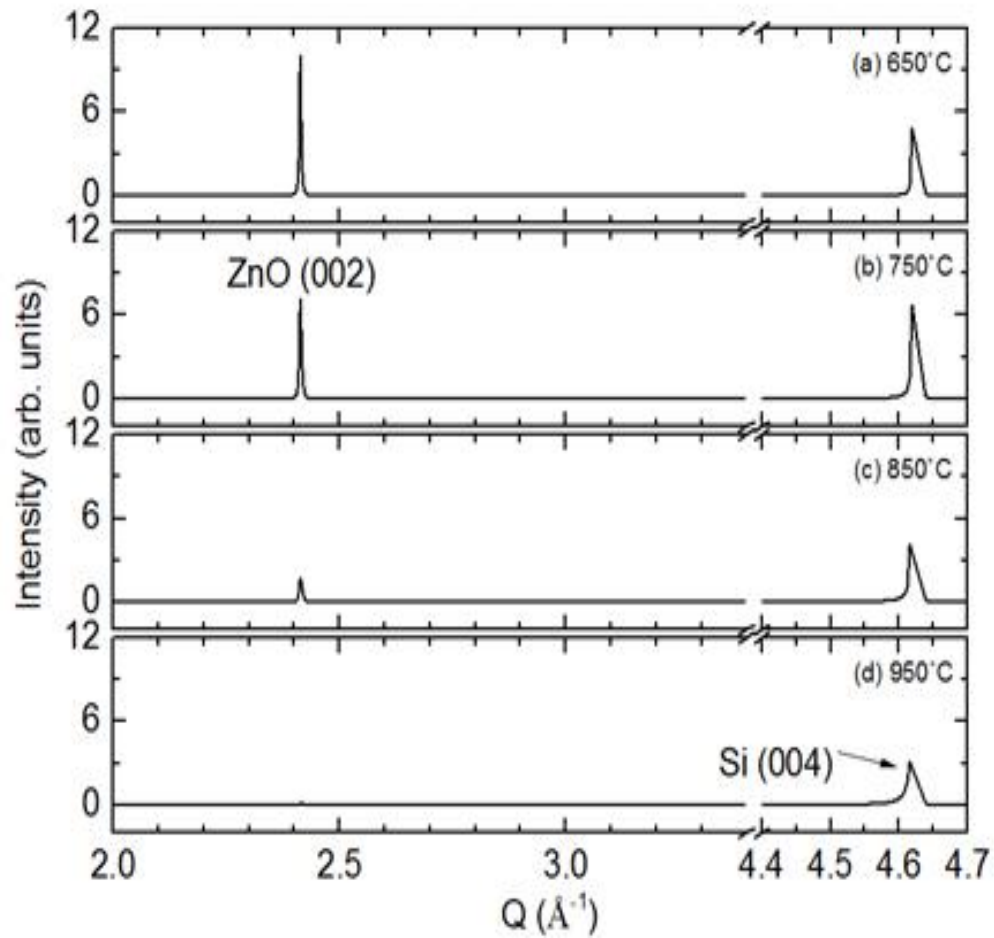


Fig. 23. XRD patterns of annealing temperature at vacuum

제4.2.3절 TEM data 분석

(1) As-grown ZnO nanowire

성장된 ZnO 나노와이어의 상세한 구조적 특성은 TEM(Transmission electron microscopy)에 의해 수행되었다. TEM은 전자 빔과 전자렌즈를 사용하여 물질의 결정학을 조사하는 기기로 해상력이 광학현미경에 비해 매우 뛰어나 물질의 내부, 즉 원자 구조 및 μm 이하의 국부적인 영역의 화학조성까지 정확하게 분석할 수 있다. 먼저 열처리하지 않은 ZnO nanowire 한 개를 TEM을 측정하여 fig. 25에 나타내었다. (a)는 저배율의 TEM image로 FE-SEM에서 관찰한 것과 형상이 비슷하다. Fig. 24(b)의 high-resolution TEM image에서는 인접해 있는 면의 격자 간격이 1.41 \AA 과 2.6 \AA 으로 이는 각각 (200)면, (002)면에 해당하는 것을 알 수 있었다. (b)에 삽입된 그림은 이 나노와이어의 SAED(Selected area electron diffraction) 패턴으로 이것을 인덱싱하면 나노와이어가 단결정이고 [200]과 [002]방향을 따라 성장한 것을 확인할 수 있다. Fig. 24(c)는 고배율로 측정된 나노와이어의 한 부분이고 표시된 부분을 확대하여 (d)에 나타내었다. 확대한 원자면 image에서 원자 사이의 면간거리를 측정하였더니 ZnO (002)면의 d-spacing 값에 해당하는 0.26 nm 였다. 이 결과들로 성장된 ZnO가 (002)면으로 연속적으로 배열되어 있어 좋은 결정성을 가진다는 것을 확인할 수 있다.

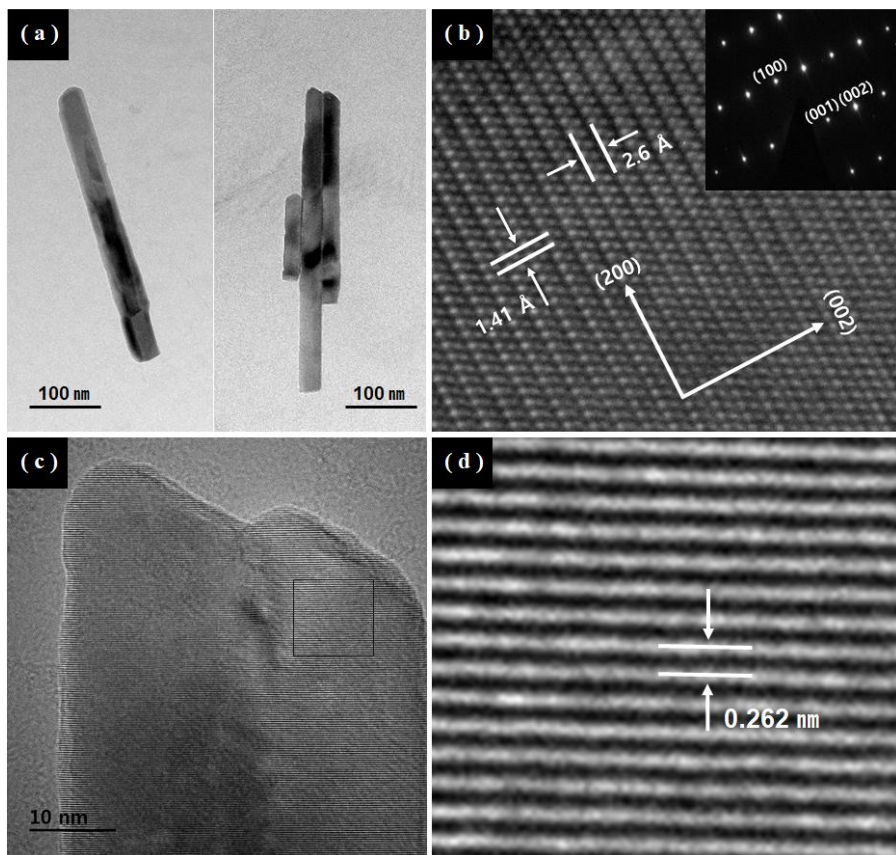


Fig. 24. (a) Low-magnification and (b) high-resolution TEM images of the interface region with its corresponding SAED pattern (inset of (b)), (c) high-magnification and (d) magnified images of the interface region (marked in (c)) of the as-grown ZnO nanowire.

제4.2.3절 TEM data 분석

(2) Porous ZnO nanowire

Fig. 25는 열처리를 시행한 개별적인 porous ZnO nano structure의 TEM image를 보여준다. 나노와이어의 TEM을 측정하여 분석한 data를 보여준다. 열처리를 하면 pore가 형성되는 것을 SEM을 통해 관찰할 수 있었던 것처럼 TEM 결과에서도 기공 구조가 명확하게 보였다. Fig. 25(a)는 porous ZnO nanowire를 저배율로 나타낸 것으로 이미지 상에서 명암이 뚜렷하게 구분된다. 여기서 밝게 보이는 부분이 pore자리이다. 이처럼 와이어의 형태는 유지하면서 기공의 크기가 다양한 pore가 불규칙적으로 형성되는 것을 확인할 수 있다. Fig. 25(b)는 초기 상태의 porous nanowire 샘플이다. 원자 사이의 거리가 0.26 nm로 ZnO의 (002)면에 해당하는 원자면이 일정하게 정렬되어 있음이 보인다. 그런데 중간에 pore가 생기면서 비어 있는 공간이 존재한다. 그럼에도 불구하고 기공 주변의 원자배열이 변함없이 그대로 유지되고 있는 것을 볼 수 있다. Annealing이 꽤 진행 된 ZnO nanowire의 고배율 TEM image를 fig. 25(c)에 나타내었는데 기공의 크기가 더 크게 형성된 것을 관찰할 수 있다. 표시한 부분을 확대하여 (d)에 명확하게 나타내었다. 원자 배열이 관찰되지만 초기 상태와 다르게 원자배열이 뒤틀려서 방향이 여러 군데로 존재하는 것이 보인다. Annealing이 진행되면서 pore가 점점 더 많이 형성되고, 크기 또한 증가하게 되면서 유지하고 있던 원자배열의 규칙성이 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이를 통해 열처리를 하면 pore가 생기지만 너무 오래 하게 되면 원자 배열이 뒤틀리면서 와이어가 무너질 것으로 예상할 수 있다.

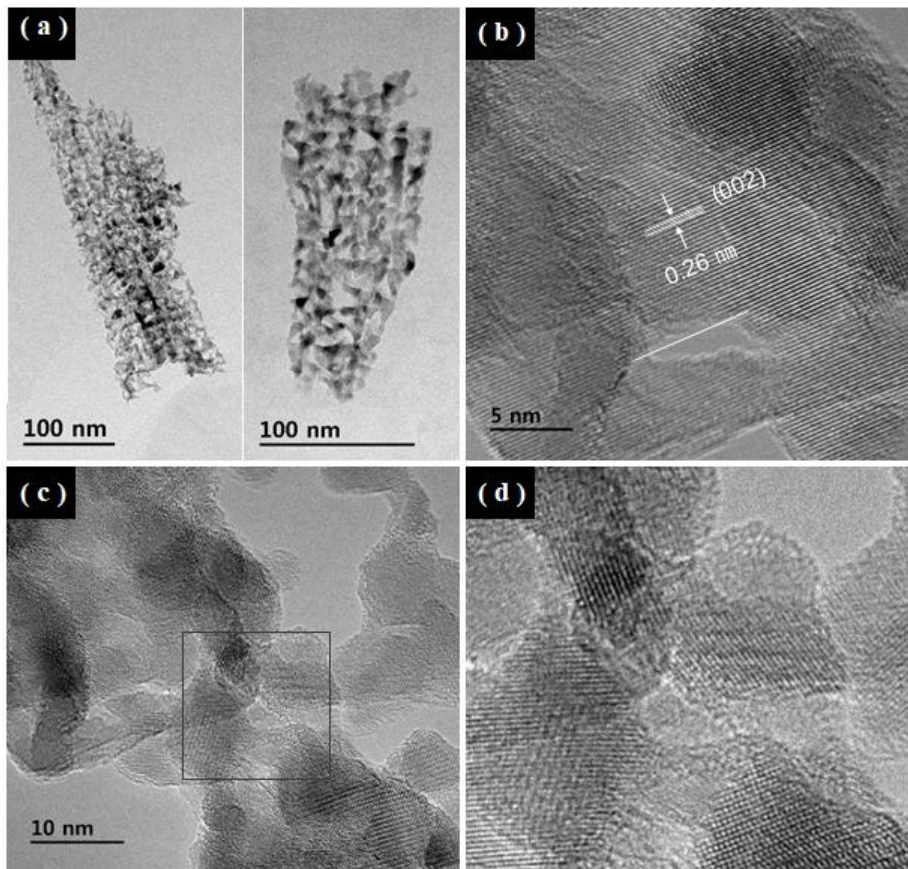


Fig. 25. (a) Low-magnification TEM image, (b) high-magnification TEM image of initial state, (c) high-magnification image of completely annealing progress and (d) magnified TEM images of the interface region (marked in (c)) of the porous ZnO nanowire.

제5장. 결론

본 연구에서는 ZnO를 레이저 유도 수열합성을 통해 nanowire로 합성시키고 후 열처리 공정을 통해 nano-porous ZnO 나노와이어를 제조하였다. Sapphire와 Si₃N₄ 기판 위에 ZnO 나노와이어를 각각 성장시키고 SEM과 XRD를 이용하여 데이터를 측정하였다. 가장 잘 성장하는 조건을 찾기 위해 우선 용액과 레이저 빛의 투과 관계에 따른 성장 에너지의 차이를 관찰하기 위해 농도를 달리하여 실험한 결과, molar fraction에 상관없이 레이저가 투과되었고 그 중에서도 0.1 M에서 성장이 제일 잘 되는 결과를 나타내었다. 또 한 가지, pH에 따른 형상변화를 관찰하기 위해 NH₄OH를 첨가하여 pH를 조절해 7부터 10까지 변수로 두고 실험하였더니 pH 7과 8에서는 용액의 점도가 진하고 핵생성 속도가 높은 반면, 결정의 성장속도는 상대적으로 느리다. 또한 H⁺이 많이 존재하여 [0001]방향의 성장보다 횡 방향 성장이 더 잘 이루어진다. 그러나 pH 9와 10부터는 OH⁻이온의 양이 더 많이 존재해 강한 Zn결합을 촉진시킴으로 [0001]면의 빠른 성장이 이루어진다. 이 실험의 결과로 ZnO를 합성하는 데 OH⁻이온이 많이 기여한다는 것과 pH값이 9일 경우 성장이 가장 나노와이어의 형태로 잘 성장함을 알 수 있었다. 또한, ZnO XRD peak의 θ -rocking을 통해 기판의 결정성에 따라 합성물질의 quality가 다르다는 것을 확인할 수 있었다. 단결정 기판에서는 epitaxial growth로 인해 결정성이 좋은 결과를 얻고, 비정질 기판에서는 non-epitaxial growth가 이루어져 비교적 결정성이 좋지 않는 것이다. 하지만 기판의 투명도에 따라 받아들여지는 에너지의 양이 달라 불투명한 Si₃N₄ 기판에서 나노와이어가 훨씬 길게 성장함을 확인하였다. 이 나노와이어를 간단한 열처리 공정을 통해 pore를 형성시킬 수 있었다. 열처리를 하게 되면 pore가 생기는 이유는 2가지가 있다. 첫 번째는 annealing 과정에서 나노와이어 내부에 존재하는 결함 부위들이 이동하게 되어 표면에서 탈착이 일어나기 때문이다. 두 번째로는 온도가 올라가면서 증가하는 에너지를 감소시키기 위해 volatile gas등이 빠져나간 자리에 기공이 형성되는 것이다. 이렇게 다공성 물질을 만들 수 있다면 결함이 줄어들고, 비표면적이 커져 작은 물질로도 향상된 효율을 기대할 수 있다.

이와 같이 길이가 길고 결정성도 좋은 나노와이어를 제조하여 annealing을 진행하면 더 완벽한 porous 나노와이어의 형성이 가능하다. 따라서, ZnO의 구조 및 광학 특성이 향상되어 광소자, 센서, LED등에 이용되는 연구도 활발히 진행 될 것이라고 예상된다.

참고 문헌

- [1] M.-C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293.
- [2] M. C. Hersam, N. P. Guisinger and J. W. Lyding, *Nanotechnology* 11 (2000) 70.
- [3] Y. F. Zhang, Y. H. Tang, N. Wang, D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, & S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1835.
- [4] V. Sudarsan, F. C. Van Veggel, R. A. Herring, & M. Raudsepp, *J. of Mater. Chem.* 15 (2005) 1332.
- [5] G. W. She, X. H. Zhang, W. S. Shi, X. Fan, J. C. Chang, C. S. Lee, S. T. Lee and C. H. Liu (2008) *Appl. Phys. Lett.*
- [6] S. Cuenot, C. Frétiigny, S. Demoustier-Champagne, & B. Nysten, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 165410.
- [7] I. A. Ovid'ko, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 10 (2005) 89.
- [8] L. Feng, Y. Yan, Y. Chen, & L. Wang, *Energy & Environmental Sci.* 4 (2011) 1892.
- [9] Rui Chen, G. Z. Xing, J. Gao, Z. Zhang, T. Wu,a and H. D. Sunb (2009) *Appl.*
- [10] M.Matsuu, S.Shimada, K.Masuya, S.Hirano, M.Kuwabara, *Adv. Mater.*, 18, 1617. (2006)
- [11] Y.K.Tseng, C.J.Huang, H.M.Cheng, I.N.Lin, K.S.Liu,I.C. C92004hen, *Adv. Funct. Mater.*, 13, 811 (2003).
- [12] X.Liu, X.H.Wu, H.Cao, R.P.H.Chang, *J.Appl.Phys.*, 95, 3141.(2004)
- [13] H.Zhang, D.Yang, Y.Ji, X.Ma, J.Xu, D.Que, *J. Phys. Chem.. B* 108, 3955.(2004)
- [14] B.Liu, H.C. Zeng,*J.Am.Chem.Soc.*, 125, 4430.(2003)
- [15] C. H. Liu, J. A. Zapien, Y. Yao, X. M. Meng, C. S. Lee, S. S. Fan, Y. Lifshitz, S. T. Lee, *Adv. Mater.* 15, 838 (2003).
- [16] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson¹, R. Saykally, P. Yang, *Nature Mater.* 4, 455 (2005).
- [17] L. E. Greene, B. D. Yuhas, M. Law, D. Zitoun, P. Yang, *Inorg. Chem.* 45, 7 (2006).
- [18] W. D. Yu, X. M. Li, X. D. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2658.
- [19] P. D. Cozzoli, M. L. Curri, A. Agostiano, G. Leo, M. Lomascolo, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4756.
- [20] T. Andelman, Y. Gong, M. Polking, M. Yin, I. Kuskovsky, G. Neumark, S. O'Brien, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14318.

- [21] R. Viswanatha, S. Sapra, G. S. Sen, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev, D. D. Sarma, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 6303.
- [22] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang (2001) *Science*, vol. 292, pp. 1897.
- [23] Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang (2001) *Science*, vol. 291, pp. 1947.
- [24] K. G. Yim, M. S. Kim, S. Kim, J.-Y. Leem, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 60, No. 10, (2012), pp. 1605-1610.
- [25] W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong, Z.-W. Yin, *Journal of Crystal Growth* 203, (1999), 186-196.
- [26] R. W, Y.-S. Kim, H.-S. Shin, *Materials Transactions*, Vol. 50, No. 8, (2009), pp. 2092-2097.
- [27] J. B. In, H.-J. Kwon, D. Lee, S. H. Ko, and C. P. Grigoropoulos. *Small*, No.4, (2014, 10) 741-749.
- [28] J. Yeo, S. Hong, M. Wanit, H. W. Kang, D. Lee, C. G, H. J. Sung, S. H. Ko, *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 3316-3323.
- [29] Khyati Gautam, Inderpreet Singh, P.K. Bhatnagar, Koteswara Rao Peta. *Superlattices and Microstructures* 93 (2016) 101-108.
- [30] C.-C. Lin, Y.-Y. Li. *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 334-337.
- [31] S. M. Jeon, M. S. Kim, M. Y. Cho et al., *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 57, No. 6, (2010, 12), pp. 1477-1481.
- [32] S. H. Lee, H. J. Lee, H. Goto, M. W. Cho and T. Yao, *Phys. Status Solidi C* 4, 1747 (2007).
- [33] C. Angelkorta, A. Berendes*, H. Lewaltera, W. Bockb, B.O. Kolbesena, *Thin Solid Films* 437 (2003) 108-115.
- [34] W.-K. Hong, J. I. Sohn, D.-K. Hwang, S.-S. Kwon, G. Jo, S. Song, S.-M. Kim, H.-J. Ko, S.-J. Park, M. E. Welland, and T. Lee, *Nano Lett.* 8, 950(2008).
- [35] J.-H. Lim, C.-K. Kang, K.-K. Kim, I.-K. Park, D.-K. Hwang, and S.-J. Park, *Adv. Mater.* 18, 2720 (2006).
- [36] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, and S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* 86, 243503 (2005).