

ZnO 나노와이어의 합성 및 특성

Synthesis of ZnO Nanowires and their Characteristic Properties

박광수, 이종수, 강명일, 성만영, 김상식*

(Kwang-Sue Park, Jong-Su Lee, Myung-Il Kang, Man-Young Sung, and Sang-Sig Kim)

Abstract

Gray-colored materials were synthesized from ball-milled ZnO powders under a thermal annealing at 1380 °C with an argon carrier gas for 3 hours. The synthesized materials were identified to be wurtzitic hexagonal structured ZnO nanowires by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The ZnO nanowires have the long cylinder-like shape of which cross-section is a circle, and these nanowires are in the range 15~40 nm width and 10~70 μm length, respectively. Transmission electron microscopy revealed that these nanowires are single-crystalline and grow along [110] direction. The optical properties of the ZnO nanowires were investigated with photoluminescence. The analytic results revealed that ZnO nanowires have the singly ionized oxygen vacancies in the surface lattices, as they emit strong green light in room temperature PL. In addition, the growth mechanism of the ZnO nanowires can be described by the vapor-solid procedures.

Key Words : Nanowires, ZnO powders, Ball-mill, Photoluminescence

1. 서 론

1차원구조를 갖는 나노물질에 대한 합성 및 응용에 관한 연구는 탄소나노튜브의 발견이후 반도체 연구분야에서 새로운 주류로 폭넓은 연구가 진행되고 있다[1-2]. 이는 크기효과(size effect)에 따른 양자구속효과(quantum confinement effect)에 기인하며 전자들의 에너지 준위가 존재할 수 있는 공간적 구속으로 소자 효율의 극대화를 가져올 수 있는 양자소자의 출현에 보다 근접한 점에서 1차원구조의 잠재적 응용 가능성에 의미를 부여할 수 있다. 와이드 밴드 갭 화합물 반도체의 1차원구조 물질로의 연구는 나노광전자소자, 나노전자소자로

의 응용 가능성으로 많은 연구가 진행되고 있으며 지금까지 Si, Ge[3], GaN[4,5], MgO[6], SnO₂, ZnO[7-8], Ga₂O₃[9], TiO₂[10]같은 물질이 개발되었다. 그 합성 방법으로는 laser ablation, confined reaction, sublimation, vapor-solid (VS), vapor-liquid-solid (VLS), thermal evaporation 방법과 같은 다양한 연구가 보고되고 있다[3-11]. 한편, Ga₂O₃, TiO₂, ZnO등과 같은 산화물계 화합물 반도체 나노물질은 분말을 간단히 열처리하여 비교적 용이하게 합성한다는 점에서 많은 관심을 받고 있다. 본 그룹에서는 선행적으로 GaN 분말을 기계적으로 연마하고 이를 간단한 열처리 방법으로 β-Ga₂O₃ 나노벨트를 합성한 바 있다[12]. 기계적 연마를 하는 이유는 녹는점을 낮추어 합성온도를 낮추고 불안정 상태의 합성인자를 유도함으로써 나노물질의 합성이 가능하기 때문이다.

ZnO는 와이드 밴드갭 (상온에서 3.37 eV) 화합물 반도체로서 직접천이형 밴드갭 구조를 갖고 있

* : 고려대학교 전기공학과
(서울특별시 성북구 안암동 5-1)
Fax : 02-3290-3894
E-mail : sangsig@korea.ac.kr
2002년 4월 2일 접수, 2002년 4월 25일 1차 심사완료,
2002년 5월 2일 최종 심사완료

어 단파장 광전자소자로의 응용에 매우 적합한 물질이다. 또한 ZnO 반도체 물질은 낮은 여기 에너지로도 엑시톤 (exciton)에 의한 높은 발광 특성을 나타내는 광학적 우수성으로 인하여 청색 및 UV 용 발광소자 개발을 위한 많은 연구가 이루어지고 있다[13].

본 연구에서는 ZnO 분말을 기계적으로 연마한 후 비교적 간단한 열처리 과정으로 ZnO 나노와이어를 합성한다. 합성된 ZnO 나노와이어의 형태 및 성장방향을 분석하고 photoluminescence(PL)를 통한 광학적 분석으로 결정구조적 특성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

ZnO 합성물질의 원료로는 99.995 % 순도, 200 mesh 이하 크기의 ZnO 분말(CERAC, Z-2015)을 사용하였다. 준안정상태의 비정질에 가까운 분말 준비를 위해서는 ZnO 분말과 스틸 볼을 1:15 비율로 혼합하여 스틸바이얼(SPEX 8001)에 넣고 불밀 장치(SPEX 8000M mixer/mill)를 이용하여 20시간 동안 기계적 연마(불밀처리) 하였다.

열처리는 알루미늄 튜브의 직경이 50 mm, 길이가 540 mm인 수평 전기로를 사용하였고 ZnO 분말 및 불밀처리된 분말을 동일한 조건으로 각각 열처리하였다. 분말을 담은 알루미늄 보트를 전기로 튜브의 중앙에 위치시키고 5×5 mm 크기로 자른 실리콘 웨이퍼를 알루미늄 플레이트에 얹어 가스 배기구와 같은 높이로 하여 배기구 앞에 놓은 후 1380 °C에서 3시간동안 열처리한 후 냉각하였다. 알루미늄 플레이트 위에 얹은 실리콘 웨이퍼는 산화막(SiO₂)을 1.2 μm 두께로 습식산화(wet oxidation) 시킨 것을 사용하였으며, 열처리시에는 전기로의 알루미늄 튜브내 압력을 0.5 atm으로 일정하게 유지하면서 운반기체로 사용된 고순도 아르곤 가스를 500 sccm의 유량으로 주입하였다. ZnO 분말 및 불밀처리된 분말을 각각 열처리하여 합성한 물질은 두 경우 모두 실리콘 웨이퍼 표면 위의 균일하게 코팅된 모습으로 나타났다. 합성된 물질의 조성 및 미세구조 분석을 위하여 X선회절 분석기 (RIGAKU, D/MAX-IIA)와 전계방출전자현미경 (HITACHI, S-4300) 그리고 투과전자현미경 (JEOL, JEM 3000F)을 사용하였고 광학적 분석을 위하여 He-Cd 레이저 (여기파장: 325 nm)를

이용한 PL(photoluminescence)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

아르곤 가스를 운반기체로 하여 1380 °C에서 3시간 동안 열처리한 후, 전기로의 가스 배기구 앞에 놓은 실리콘 웨이퍼 위에는 ZnO 분말의 경우 흰색의, 불밀처리한 ZnO 분말의 경우 밝은 회색의 물질이 균일하게 코팅된 형태로 합성되었다. 합성된 물질을 규명하기 위하여 X선 회절분석기(XRD)를 이용하였고 그 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1(a)는 원료물질로 사용된 ZnO 분말에 대한 XRD 패턴이며 그림 1(b)는 20시간 동안 기계적 연마과정을 거친 분말의 XRD 패턴이다. 그림 1(a)와 그림 1(b)를 비교하면 ZnO 분말에서 보여지는 패턴의 피크들은 기계적 연마를 통해서 사라지거나 넓어졌고 그 세기 또한 매우 작아진 것을 확인할 수 있었다[14]. 그림 1(c)는 1380 °C에서 3시간동안 열처리한 후 실리콘 웨이퍼 위에 합성된 물질을 추출하여 분석한 XRD 패턴이다.

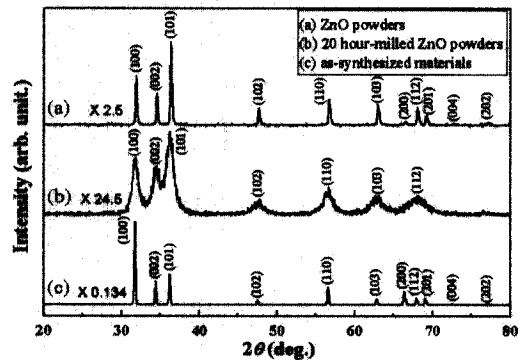


그림 1. ZnO 분말 및 합성물질의 X선 회절 패턴. (a) ZnO 분말, (b) 20시간 불밀처리된 ZnO 분말, (c) 불밀처리한 ZnO 분말을 1380 °C에서 3시간동안 열처리한 후 합성된 물질.

Fig. 1. The XRD patterns of ZnO powders and as-synthesized materials. (a) ZnO powders, (b) 20 hour-milled ZnO powders, (c) materials synthesized from the ball-milled ZnO powders by thermal annealing at 1380 °C for 3 hours.

그림 1(a)와 비교해보면 알 수 있듯이 열처리에 의하여 아르곤 가스분위기에서 합성된 물질은 $a=3.250 \text{ \AA}$, $c=5.205 \text{ \AA}$ 의 격자상수를 갖는 wurtzite 육방정계구조를 갖는 ZnO 분말의 X선 회절 패턴과 매우 잘 일치함을 볼 수 있다. 그러나 XRD 피크들의 세기에 있어서 분말 상에 비하여 3배정도 증가하였고 상대적으로 (100), (200) 격자면은 증가하였으나 다른 격자면들은 감소한 것으로 나타났다. 따라서 열처리에 의하여 합성된 물질은 그 결정구조에 있어서 원료 물질인 ZnO 분말과 같은 구조이지만 결정성은 보다 좋아졌으며 분말과는 다른 형태로 변화가 있었음을 XRD 패턴 분석결과로 예측할 수 있다.

그림 2에서는 원료물질로 사용한 ZnO 분말(그림 2(a))과 열처리하기 위하여 20시간동안 불밀처리된 ZnO 분말(그림 2(b)) 그리고 이들 분말을 열처리하여 합성한 각각의 ZnO 물질을 그림 2(c)와 그림 2(d)에 SEM 이미지로 나타내었다. 그림 2(a)와 (b)를 비교해보면, 불밀처리전과 후의 ZnO 분말 입자 변화를 볼 수 있는데 입자 크기뿐만 아니라 표면 및 형태에 있어서 많은 변화가 있었음을 알 수 있다. 불밀처리과정에서 기계적으로 높은 운동에너지를 받은 스틸볼들이 서로 충돌하면서 볼과 볼사이의 ZnO 분말 입자는 연속적으로 분쇄되어 미세화되고 이들 입자들이 다시 볼들의 충돌에 의해 재결합되어진 형태라는 것을 그림 2(b)를 통해서 확인할 수 있다[15]. ZnO 분말을 열처리한 후 합성된 물질(그림 2(c))과 불밀처리된 분말을 열처리한 후 합성된 물질(그림 2(d))은 모두 그림에서 보여지는 것과 같이 분말의 입자 모양과는 전혀 다른 형태의 물질로 합성된 것을 알 수 있다. 먼저 불밀처리를 하지 않은 ZnO 분말(그림 2(a))로부터 합성된 ZnO 물질은 그림 2(c)에서 보여지고 있는 것과 같이 면과 면이 이루는 모서리가 관찰되며 부분적으로 보이는 사각형 모양의 단면에서 판상형태라는 것을 알 수 있다. 그 크기는 폭이 $100 \sim 1000 \text{ nm}$, 두께가 $50 \sim 200 \text{ nm}$ 이고 길이가 $10 \sim 100 \text{ \mu m}$ 로 균일성을 갖지 못한 분포를 나타내고 있다. 하지만, 불밀처리된 ZnO 분말로부터 열처리한 후 합성된 물질은 그림 2(d)에서 보여지는 바와 같이 크기가 상대적으로 매우 균일한 나노와이어가 합성된 것을 확인할 수 있다. 합성된 ZnO 나노와이어는 실리콘 웨이퍼표면 위의 모든 영역에서 고밀도로 분포하고 있으며 열처리전 원료 물질로 사용된 불밀처리된 ZnO 분말입자의 형태는

그 어디에서도 찾아볼 수 없었다.

하나의 ZnO 나노와이어는 그림 3의 삽입도에서 보여지는 것처럼 단면이 원 모양인 원통형 구조인 것으로 확인하였으며 그 크기는 길이가 $10 \sim 70 \text{ \mu m}$, 직경이 $15 \sim 40 \text{ nm}$ 로 분포하였다. 그림으로 나타내지는 않았으나 측면 SEM 이미지를 통하여 확인한 결과, ZnO 나노와이어는 실리콘 웨이퍼의 표면으로부터 대략 70 \mu m 높이까지 분포하였고 전체적으로 수직 정렬된 형태와는 거리가 있으나 그림 3의 SEM 이미지에서 보여지는 것과 같이 실리콘 표면에 얇게 올려진 자리(site)를 중심으로 나노와이어가 수직 경향성을 갖고 성장한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 합성된 ZnO 나노와이어는 그 길이가 매우 길고 직경이 작기 때문에 초기 성장시 실리콘 웨이퍼 표면위에 수직으로 성장하였다

그림 2. ZnO 분말 및 열처리후 합성된 물질의 SEM 사진.

(a) ZnO 분말, (b) 20시간 불밀처리된 ZnO 분말, (c) (a)를 $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3시간동안 열처리하여 합성한 판상구조의 ZnO 물질, (d) (b)를 $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3시간동안 열처리하여 합성한 ZnO 나노와이어.

Fig. 2. The SEM images of ZnO powders and as-synthesized materials.

(a) ZnO powders, (b) 20 hour-milled ZnO powders, (c) ZnO materials synthesized from (a) by thermal annealing at $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 hours, (d) ZnO nanowires synthesized from (b) by thermal annealing at $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 hours.

라도 SEM 사진(그림 2(c))에서 보여지는 것처럼 모두 굵어 있거나 부러져서 무질서하게 분포하게 된 것으로 보여진다.

SEM 분석을 통하여 열처리를 동일한 조건으로 하였을때 불밀처리가 합성되는 물질에 영향을 준다는 사실을 확인하였다. ZnO 분말을 불밀처리하지 않고 열처리하여 합성한 경우, 판상구조의 비교적 큰 나노물질이 합성되기는 하였으나 그 모양 및 크기에 있어서 균일성은 없었다. 하지만 불밀처리로 비정질화시킨 ZnO 분말을 열처리하여 합성한 경우, 원통형 구조의 나노와이어가 비교적 균일한 크기로 합성된 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 실험에서 합성한 ZnO 나노와이어는 성장방향 및 격자구조에 있어서 일반적인 ZnO 물질과 비교해볼때 어떠한 특성을 나타내는지 분석할 필요가 있다.

그림 4는 20시간동안 불밀처리한 ZnO 분말을 1380 °C에서 3시간동안 열처리하고 이때 운반기체로 사용된 아르곤 가스를 500 sccm으로 하여 합성한 ZnO 나노와이어의 TEM 사진이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 선택한 ZnO 나노와이어의 폭은 20 nm이며 매우 균일하고 직선형태를 나타내고 있다. 또한 그림 4의 삽입도에 나타난 것과 같이 전자회절 패턴은 ZnO 나노와이어의 성장방향과 수직으로 일치하고 있는데, 이때의 정대축은 방

향은 [110]이었다. 따라서 ZnO 나노와이어는 [110] 방향을 따라서 성장하고 있는 것으로 분석되었으며 선택한 나노와이어 이외의 다른 시료들에 대해서도 회절패턴을 분석한 결과, ZnO 나노와이어의 직경은 달라도 모두 같은 성장방향을 갖는 것으로 분석되었다. 또한 회절 패턴에서 보이는 바와같이 ZnO 결정 이외의 다른 회절점은 나타나지 않는 것으로 보아 합성된 ZnO 나노와이어는 단결정임을 확인할 수 있었다.

합성한 ZnO 나노와이어의 광학적 특성을 분석하기 위하여 저온(8 K) 및 상온(300 K)에서 각각 PL 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 이때, 나노와이어의 특성과 비교를 위해서 Marketech International사로부터 구입한 10×10×0.5mm 크기의 ZnO 벌크 (bulk, (0001))를 사용하였다. 그림 5와 삽입도에서 보여지는 실선은 ZnO 나노와이어의 PL 스펙트럼이며 점선은 ZnO 벌크에 대한 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 5(삽입도)에서 보여지고 있는 스펙트럼은 상온에서의 PL 스펙트럼으로 ZnO 벌크의 경우, 문헌에서 보고된 Tang *et al.*[16]의 연구와 비슷한 결과를 보여주었는데 3.300 eV(375 nm)에서 강한 UV 발광 피크를 나타내었으며 이때의 FWHM은 93 meV이었다. 합성된 ZnO 나노와이어의 경우, ZnO 벌크와 유사하게 가장 강한 피크는 3.259 eV(380 nm)이었고 FWHM은 152 meV로 나노와이어의 발광 피크는 에너지가 낮은 쪽으로 41 meV 이동하였으며 더 넓어진 것을 알 수 있다[17]. 또한 ZnO 벌크에

그림 3. 실리콘웨이퍼 위에 합성된 ZnO 나노와이어의 SEM 사진 (삽입도-ZnO 나노와이어의 단면 사진).

Fig. 3. The SEM image of ZnO nanowires synthesized on a Si wafer. The inset exhibits the cross section image of a ZnO nanowire.

그림 4. ZnO 나노와이어의 TEM 사진.

Fig. 4. The TEM image of a ZnO nanowire.

서는 녹색 발광 피크가 2.379 eV에서 보이고 있으나 ZnO 나노와이어에서는 녹색 발광과 더불어 청색 발광 피크가 매우 강하게 보이고 있는데, 이 피크에 해당되는 에너지는 각각 2.389 eV(518 nm)와 2.563 eV(433 nm)이었다. 지금까지 ZnO 물질에서의 녹색 발광에 대해서 그 원인을 규명하기 위하여 많은 모델이 제시되었고 연구되었다.

Vanheusden *et al.*[18]이 보고한 바에 의하면, 2.39 eV에 해당하는 강한 녹색 발광의 원인은 ZnO 격자내에 존재하는 산소 원자(O)의 결핍(vacancy) 때문이며 이 결함으로부터 생성된 이온화된 전하(ionized charge state)와 포톤(photon)에 의해 생성된 홀(hole)과의 재결합에 기인한다고 하였다. 또한 Huang *et al.*[8]이 보고한 바에 의하면 ZnO 나노와이어의 굵기가 가늘어질수록 UV와 연관된 발광 피크들이 증가하는데 그 이유는 체적대비 표면적비가 증가하면서 산소 원자가 결핍된 표면에 의한 발광 특성이 두드러지게 나타나기 때문에 이에 해당되는 녹색 발광이 증가하는 것이라고 하였다. 따라서 그림 5의 삽입도에서 보이는 녹색 및 청색 PL 피크는 이러한 맥락에서 이해할 수 있으며 상온 PL 스펙트럼을 다음과 같이 분석할 수 있다. 본 연구의 SEM 및 TEM 분석에서 확인한 바와 같이 합성한 ZnO 나노와이어는 직경이 매우 작기 때문에 나노와이어의 단위 부피당 표면적이 차지하는 비율이 크므로 산소 원자들이 결핍되어 있는 높은 결함 특성이 나타낸다고 할 수 있다. 또한 ZnO 반도체는 격자내에서 산소 원자가 결핍되면 전기적으로 n형(n-type) 특성을 갖게 되므로 ZnO 나노와이어는 인위적인 불순물(imputity) 도핑(doping) 과정 없이 합성되면서 n형 반도체가 된다는 것을 예측할 수 있다.

8 K에서의 저온 PL 스펙트럼을 보면, near band-edge(NBE) 발광 특성이 ZnO 벌크와 나노와이어가 서로 다른 것을 볼 수 있다. 일반적으로 II-VI족 화합물반도체에서는 neutral acceptor bound 되는 엑시톤의 결합에너지가 neutral-donor-exciton complexes의 결합에너지보다 크므로 I_5-I_{11} 의 모든 발광 피크선은 acceptor-exciton complexes에 해당된다[19]. 따라서 그림 5의 점선으로 표시된 ZnO 벌크의 PL 스펙트럼인 경우, 3.355 eV에서 neutral acceptor(I_9)의 bound exciton(BE) 발광이 매우 강하게 나타나 자유엑시톤(free exciton, FE)에 의한 발광[20]이 이에 흡수되어 있는 것으로 보

인다. 그리고 2.376 eV 주위에 넓게 분포된 deep-level에 의한 녹색 발광 에너지 피크는 매우 작게 나타났다[21]. 그러나 그림에서 실선으로 나타낸 ZnO 나노와이어의 경우, NBE 발광 스펙트럼에서 FE 발광 피크가 3.355 eV에서 보이고 있으며 I_9 에 해당되는 피크는 3.315 eV에서 보여지고 있는데 이는 BE의 결합에너지가 약 40 meV이기 때문에 낮은 에너지 쪽으로 이동한 결과로 해석된다. 또한 3.242, 3.179, 3.112 eV에서 관측되는 피크들은 I_9 의 1LO, 2LO, 3LO phonon replica의 결과[22]로 보여지고 있는데 이들 사이의 간격은 각각 73, 63, 67 meV로 나타났다. 그리고 2.394 eV 주위에 넓게 분포된 deep-level 에너지 피크는 ZnO 벌크에 비하여 세기가 크지만 18 meV 낮은 곳에서 피크가 나타났다.

지금까지, 본 연구와 유사하게 열증착에 의한 방법으로 나노물질을 합성한 문헌들을 보면 크게 VLS(vapor-liquid-solid)와 VS(vapor-solid) 성장 기구(mechanism)로 설명되어지고 있다. VLS 성장 기구의 가장 큰 특징은 나노와이어의 끝부분에 droplet이 존재하는 것이다. 그러나 본 연구에서 합성된 나노와이어의 경우, 나노와이어 끝부분 그 어디에서도 droplet에 의한 흔적은 발견되지 않았

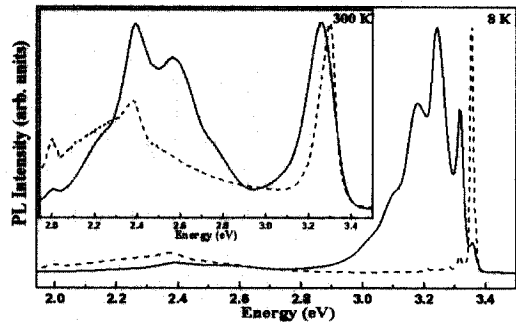


그림 5. ZnO 나노와이어 및 벌크의 저온 (8 K) PL 스펙트럼 (삽입도-상온 (300 K) PL 스펙트럼).

(실선: ZnO 나노와이어, 점선: ZnO 벌크)

Fig. 5. The low temperature PL spectra of ZnO nanowires and a bulk ZnO at 8 K.

The inset exhibits the room temperature (300 K) PL spectra.

(line : ZnO nanowires, dash: a bulk ZnO)

다. 따라서 과포화 증기와 밀접한 관련이 있고 VLS 방법에 의한 합성온도보다 상대적으로 매우 높은 온도에서 나노물질을 합성하며 핵생성을 유도하는 droplet이 기화되거나 기판에 증착된다고 설명하고 있는 VS 성장기구[6-11, 23]는 본 연구에서 합성한 ZnO 나노와이어의 성장기구 해석에 적합한 모델이라 할 수 있다.

VS 성장기구에서 언급된 반응물의 과포화는 나노와이어가 성장하는 자리(site)에 기화된 물질이 직접 고체 상태로 반응하여 성장한다고 설명할 수 있는데 이는 열처리에 의한 나노와이어 합성시, 압력을 대기압보다 낮추어 물질의 삼중점 이하로 유지시키면 기화된 불안정상태의 반응물이 액체상태를 거치지 않고 직접 기체에서 고체상태로 전이되면서 나노와이어가 합성된다고 가정할 수 있다. 이는 본 연구에서 합성한 ZnO 나노와이어의 합성 성장기구로 충분히 설명할 수 있다. 그 이유로 일련의 단서를 제시할 수 있는데, 앞서 보인 그림 3의 SEM 이미지에서 실리콘 표면에 얇게 올려진 자리(site)는 생성된 핵 또는 droplet이 실리콘 기판에 증착된 형태라 할 수 있는 점과 ZnO 나노와이어의 합성시 어떠한 촉매도 사용하지 않았고 합성된 나노와이어 다발에서도 성장에 관여 했으리라고 예상되는 droplet이 존재하고 있지 않은 점들을 들 수 있다. 마지막으로 가장 중요한 점은 열처리시에 전기로의 알루미늄 튜브내 압력을 0.5 atm까지 낮추지 아니하면 나노와이어가 합성되지 않았다는 사실이다. 따라서 VS 성장기구를 만족하는 ZnO 나노와이어의 합성은 충분히 높은 온도가 요구되지만 불밀처리에 의한 분말의 변화는 합성 온도를 낮추는 효과를 줄 수 있으며 SEM 및 TEM 이미지에서 보이는 바와 같이 비교적 매우 균일한 나노와이어를 합성할 수 있는 방법이라는 점에서 매우 효과적인 합성 방법이라 할 수 있다.

4. 결론

불밀처리한 ZnO 분말을 1380 °C에서 3시간동안 열처리하여 실리콘 웨이퍼 위에 ZnO 나노와이어를 합성하였다. XRD와 SEM, 그리고 TEM 분석을 통하여 합성한 물질은 wurtzite 육방정계구조를 갖는 ZnO 나노와이어이며 성장방향은 [110]방향이고 단결정이라는 사실을 확인하였다. ZnO 나노와이어는 원통형구조의 형태를 나타냈으며 그 크기

의 분포에서 직경이 15~40 nm, 길이가 10~70 μ m로 매우 균일한 것을 확인하였다. PL 측정을 통한 광학적 분석으로 ZnO 벌크와는 다른 물리적 특성을 갖고 있으며 격자내에서 산소 원자의 공핍으로 인한 결함으로 인하여 상온에서 강한 녹색발광을 나타내는 특성을 확인하였다. ZnO 나노와이어의 성장은 고온에서 기화된 불안정상태의 반응물들이 나노와이어로 성장하는 것으로 VS (vapor solid) 성장기구에 의해 잘 해석될 수 있음을 고찰하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연(R01-1999-00230)와 과학기술부에서 시행한 원자력기초사업 및 원자력연구개발사업(하나로 공동이용 활성화사업)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors: graphitic microtubules", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 68, p. 1579, 1992.
- [2] S. H. Jeong, G. E. Jang, and H. J. Ryu, "Growth of carbon nanotubes depending on etching condition of Ni-catalytic layer", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 14, No. 9, p. 751, 2001.
- [3] A. M. Morales and C. M. Lieber, "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires", *Science*, Vol. 279, p. 208, 1998.
- [4] W. Han, S. Fan, Q. Li, and Y. Hu, "Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction", *Science*, Vol. 277, p. 1287, 1997.
- [5] J. Y. Li, X. L. Chen, Z. Y. Qiao, Y. G. Cao, and Y. C. Lan, "Formation of GaN nanorods by a sublimation method", *J. Cryst. Growth*, Vol. 213, p. 408, 2000.
- [6] P. Yang and C. M. Lieber, "Nanostructured high-temperature superconductors: creation of strong-pinning columnar defects in nanorod/ superconductor composites", *J. Mater.*

- Res., Vol. 12, No. 11, p. 2981, 1997.
- [7] Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, "Nanobelts of semiconducting oxides", *Science*, Vol. 291, p. 1947, 2001.
- [8] 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.*, Vol. 13, p. 113, 2001.
- [9] H. Z. Zhang, Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, J. J. Wang, D. P. Yu, Y. Ding, Q. L. Hang, and S. Q. Feng, "Ga₂O₃ nanowires prepared by physical evaporation", *Solid State Commun.*, Vol. 109, p. 677, 1999.
- [10] Z. R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, "Ultra-long single crystalline nanoribbons of tin oxide", *Solid State Commun.*, Vol. 118, p. 351, 2001.
- [11] S. C. Lyu, T. J. Lee, and C. J. Lee, "Mass production of carbon nanotubes using Vapor Phase Growth", *Proc. 2001 Summer Conf. KIEEME*, p. 123, 2001.
- [12] B. C. Kim, K. T. Sun, K. S. Park, K. J. Im, T. Noh, M. Y. Sung, S. Nahm, Y. N. Choi, S. S. Park, and S. Kim, " β -Ga₂O₃ nanowires synthesized from milled GaN powders", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 3, p. 479, 2002.
- [13] R. F. Service, "Will UV lasers beat the blues?", *Science*, Vol. 276, p. 895, 1997.
- [14] B. C. Kim, K. T. Sun, K. S. Park, K. J. Im, T. Y. Noh, S. Nahm, M. Y. Sung, and S. Kim, "Synthesis of β -Ga₂O₃ nanobelts and nanoparticles from mechanically ground GaN powders with different thermal annealing atmospheres", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 14, No. 12, p. 965, 2001.
- [15] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress in Mater. Sci.*, Vol. 46, p. 1, 2001.
- [16] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, "Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, No. 25, p. 3270, 1998.
- [17] 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.*, Vol. 78, No. 4, p. 404, 2001.
- [18] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders", *J. Appl. Phys.*, Vol. 79, No. 10, p. 7983, 1996.
- [19] J. Gutowski, N. Presser, and I. Broser, "Acceptor-exciton complexes in ZnO: A comprehensive analysis of their electron states by high-resolution magneto-optics and excitation spectroscopy", *Phys. Rev. B*, Vol. 38, No. 14, p. 9746, 1988.
- [20] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, "Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization", *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, No. 7, p. 3912, 1998.
- [21] X. T. Zhang, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, G. Z. Zhong, X. W. Fan, and X. G. Kong, "Resonant raman scattering and photoluminescence from high-quality nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 34, p. 3430, 2001.
- [22] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, and T. Yao, "Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE", *J. Cryst. Growth*, Vol. 184/185, p. 605, 1998.
- [23] G. Jiang, H. Zhuang, J. Zhang, M. Ruan, W. Li, F. Wu, and B. Zhang, "Morphologies and growth mechanisms of aluminum nitride whiskers by SHS method-Part I, II", *J. Mater. Science*, Vol. 35, p. 57, 2000.