

무기화합물의 나노와이어 (Inorganic nanowires)

한국에너지기술연구원
이승재

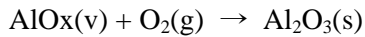
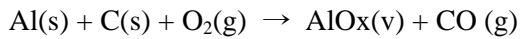
탄소 나노튜브가 발견된 이래로, 다른 일차원 물질에 대한 합성과 특성에 대한 관심이 높아 지고 있다. 다양한 무기 화합물질들은 수 나노 미터의 지름과 수 마이크로 미터 길이를 가지는 나노 와이어로 제조될 수 있다. 이러한 나노 와이어를 제조하기 위해서는 증기-성장 (vapor-growth)과 용액-성장 (solution-growth)의 공정을 통해 만들어진다. 열적 기화와 레이저 마모와 같은 물리적 방법 외에도 solvothermal, 수열 (hydrothermal), carbothermal과 같은 화학적인 방법이 사용되고 있다. Rao 등이 2003년 Progress in Solid Chemistry 31에 발표한 리뷰 논문에서는 다양한 무기물질에 대한 나노와이어의 합성, 구조, 성질 등이 다루어지고 있다. 또한 무기물질로는 원소, 산화물, 질화물, 탄화물, chalcogenide 등이 언급되고 있으며, 나노벨트와 같은 관련 일차원 물질에 대한 정보도 포함하고 있다. 따라서 이들 광범위한 내용들 중 촉매와 관련이 많은 금속산화물인 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 등에 대해 살펴보고자 한다.

1. Al_2O_3

단결정의 $\alpha-Al_2O_3$ 섬유를 만들 수 있는 방법이 비교적 싸고, 용이한 원료물질로부터 저온에서 개발되었다. 증기-액체-고체 (vapor-liquid-solid: VLS) 성장 메커니즘에 기반한 이 방법에서는 Al과 SiO_2 를 알루미늄 도가니에 넣고 1300-1500 °C의 온도에서 알곤 가스를 흘리면서 2-4 시간 동안 가열한다. 0.1-10 %의 소량의 Fe_2O_3 를 SiO_2 분말에 첨가하였다. 알루미늄 결정의 나노와이어와 나노트리 (nanotree)를 얻기 위해서는 알루미늄과 철, SiC 분말을 적절한 비율로 섞어 1700 °C에서 가열한다. 이때, 알곤 가스를 약 한 시간 동안 흘려준다.

나노기둥 형태의 알루미늄 배열은 알루미늄 표면에 정렬된 다공성 알루미늄막을 화학적으로 식각하여 얻을 수 있다. 배열된 나노기둥 사이의 간격과 지름, 길이가 조절될 수 있다. 이같이 조절되는 자기-정렬 공정은 단순하고 리소그라피가 아닌 방법이다. 이 공정을 이용하면 이차원의 주기적인 나노 구조를 제조할 수 있다. 알루미늄 나노와이어에 대한 고수율을 얻기 위해서는 실온에서 수산화나트륨 용액으로 다공성 알루미늄 막을 식각한다. 열적으로 안정한 나노구조의 알루미늄을 합성하는데 다른 유기 용매의 첨가하지 않는 방법이 보고되기도 하였다. 이 공정에서 눈에 띄는 점은 나노섬유와 나노막대와 같은 단일 방향의 나노구조물이 생성될 수 있다는 점이며, 계면활성제의 성질에 따라 생성된 나노구조물이 독특한 형태를 나타낸다.

나노와이어와 그물 형태의 다른 구조들을 포함하는 Al_2O_3 나노구조물들이 carbothermal 공정을 통해 제조될 수 있다. 이 공정에서는 지르코니아 보트에 담겨진 알루미늄과 graphite 분말을 알콘의 흐름 상에서 6 시간 동안 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 온도로 가열한다. 제조된 나노와이어는 높은 중형비를 가지며, 이외에도 하나의 줄기 구조에서부터 반경 방향으로 성장한 그물 형태의 구조도 관찰된다. 이같이 특이한 나노구조는 다른 산화물에서도 관찰되고 있다. 나노와이어는 단결정으로 (104) 격자면에 해당하는 0.253 nm 의 간격을 가지고 있다. 나노와이어에 대한 HREM 사진을 살펴보면, 나노와이어는 (104) 면을 가지고 35 ° 의 정확한 각도로 성장하였다. 나노와이어의 성장 메커니즘은 아래와 같은 반응과 같이 증기-고체 메커니즘에 기반하는 것으로 알려져 있다.



첫 단계에서는 증기 형태의 아산화물이 형성되고 다시 산소 존재 하에 아산화물이 Al_2O_3 로 산화된다. 여기서 산소는 시스템 자체 내에 존재하거나 반응물을 위해 사용되었던 보트로부터 얻어질 수 있다. 증기-고체 반응 조건에서는 Al_2O_3 나노와이어가 (104) 격자면에서 형성되는 경향이 있으며, 이는 일어나는 반응이 열역학적으로 평형 조건에서 멀리 떨어져 있기 때문인 것으로 보인다.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 나노와이어와 나노벨트는 Al 조각과 SiO_2 나노입자를 각각 알콘 분위기에서 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하여 얻을 수 있다. 얻어진 나노와이어의 지름은 $20\text{-}70\text{ nm}$ 이었으며, 길이는 $15\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$ 이었다. 나노벨트는 길이가 수 마이크로 미터이었으며, 폭은 $0.1\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$ 이고 두께는 $10\text{-}50\text{ nm}$ 이었다. 나노벨트는 두개의 나란한 평면으로 구성되어 있으며, 단결정으로 이루어져 있다. 격자 무늬는 0.347 nm 간격으로 떨어져 있으며, 이는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 (012)면의 특성에 해당한다. 나노와이어의 성장이 VLS 성장 공정에 조절되는 반면, 나노벨트는 VS 공정에 따라 성장이 조절되는 것으로 보인다.

Al_2O_3 나노와이어와 나노벨트의 IR 스펙트라를 살펴보면, 분말에서와 같이 세계의 피크가 나타나는 것이 관찰되었다. 그러나 나노와이어에서는 이들 세계의 피크 중 두개는 장파장 쪽으로 이동하였으며, 다른 하나는 단파장 쪽으로 이동하는 것으로 나타났다. 나노벨트의 경우에는 세계 피크 중 두개가 단파장 쪽으로 이동하는 반면, 세번째 피크가 장파장 쪽으로 이동되는 것으로 나타났다.

Al_2O_3 의 나노와이어와 다른 나노구조물들은 380 nm 에서 방출을 보인다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 나노와이어와 나노벨트에 대한 PL (photoluminescence) 스펙트라는 393 nm 에서 피크를 보인다. F^+ center (oxygen vacancy with one electron)인 산소와 관련된 결점에서의 광학적 전이가 관찰되는 방출 현상의 원인으로 생각되고 있다.

2. SiO₂

무정형의 실리카 나노와이어는 Si 기판 위에 있는 금 나노입자를 통해 ~850 °C의 온도와 SiH₄와 He 혼합가스 사태에서 합성될 수 있다. 생성된 나노와이어의 지름과 길이는 각각 20 nm와 10 μm 정도였으며, 성장은 VLS 메커니즘을 통해 일어난다. α-SiO₂ 나노와이어의 PL 스펙트럼은 2.8과 3.0 eV에서 두개의 폭넓은 밴드를 나타낸다. 이는 oxygen vacancy의 존재로 인한 단파장 빛의 방출로 보인다.

실리콘 산화물의 나노와이어에 gold silicide 나노결정이 자기 정렬된 사슬 형태로 생성된 일차원의 나노복합체 (Au₂Si@SiONW)가 합성될 수 있다. 여기에서는 Si(100) 기판 위에 Si 박막이 이온빔 스퍼터링 방법에 의해 형성되고, 그 Si 박막 위에 Au가 dc 스퍼터링된다. 만들어진 Au₂Si@SiONW 샘플의 PL 스펙트럼을 관찰하여 보면, 683 nm에서 방사선 재결합 (radiative recombination) 과정에 해당하는 선명한 피크가 나타난다. 이는 결점 상태를 가지고 있는 무정형의 SiONW에 생성된 gold silicide 나노입자들에서의 내부 밴드 전이와 관련된다. 퀴츠 튜브 전기로에서 금/무정형 실리콘 이중층을 1030 °C 온도와 질소 분위기에서 10-30 분 동안 열처리하면, 나노와이어에 입자들이 붙어있는 형태가 생성된다. 대부분의 나노와이어는 부드러우면서 직선으로 곧게 뻗은 형태를 가지고 있다. 잘 정렬되어 뾰족히 뭉쳐있는 SiO₂ 나노와이어는 용융된 Ga를 촉매로 사용하고 실리콘의 원천으로 실리콘 기판을 사용하여 얻을 수 있다. VLS 공정을 통해 1150 °C의 온도와 알곤 분위기에서 5시간 동안 처리하면 수율이 매우 높아진다. SiO₂의 형성은 시스템 내에 항상 존재하는 소량의 산소 때문인 것으로 보인다. 당근 모양의 막대 형태에서는 벽이 매우 정렬이 잘된 실리카 나노와이어로 구성되어 있으며, 지름은 15-30 nm 정도이며, 길이는 10-40 mm 정도로 나타났다. 지름이 50-100 nm이고 길이가 10-50 mm인 실리카 나노와이어가 잘 정렬되어 있는 혜성 모양도 있다. 이와 같이 다양한 형태의 실리카들이 얻어질 수 있다. 당근 모양의 막대 (carrot-shaped rods: CSRs) 경우 수십개의 CSR이 반경 방향의 위쪽으로 성장하여 마치 용설란과 같은 구조를 나타내고 있다. 각각의 CSR에서 꼭대기 쪽의 끝은 연결된 막대의 지름과 유사한 크기의 구형으로 이루어졌다. 이러한 형태는 VLS 과정을 거쳐 성장한 나노와이어의 경우와 유사하여, CSR의 성장도 이러한 메커니즘에 의해 이루어졌을 것으로 예측된다. 그러나 기존의 VLS 공정과는 달리, 구형으로 끝나는 부분은 상온에서도 아직 액상으로 남아있다. EDX (energy dispersive x-ray spectroscopy)의 분석에 따르면, 끝의 구형은 Ga와 O로 구성된 얇은 산화막과 소량의 Si으로 덮여있는 Ga로 이루어져 있는 것으로 나타났다.

실리콘 산화물의 나노와이어가 CVD의 방법으로도 생성될 수 있다. 이 경우에는 실리콘 기판에 용융된 Ga를 ~920-940 °C의 온도와 수소의 분위기에서 1-3 시간 동안 가열하여 얻어진다. 얻어진 생성물은 공의 형태로 색깔은 하얗고, 지름은 ~10 nm 정도이다. 내부를 살펴보면, 용융된 Ga이 중심에 있고 매우 잘 정렬된 수 밀리미터 길이의 와이어들이 Ga로부터 뻗어 나온다. 잘 정돈된 형태의 나노와이어들은 SiO_x

형태이며, 순도가 매우 높고 지름이 12 nm, 길이는 수 밀리미터에 이른다. 또한 생성된 나노와이어에는 Si의 심지가 없이 균일한 무정형의 형태로 이루어져 있다.

SiO_x의 나노꽃과 SiO_x로 둘러 싸인 Si나 SiC 나노와이어를 합성하기 위한 간단한 방법이 개발되었다. 이러한 물질을 얻기 위해서는 Co나 Fe의 미세 분말이나 ferrocene을 이용하여 CO 존재 하에서 SiC를 ~1500 °C로 가열한다. 서로 다른 촉매가 사용됨에 따라 다른 형태의 나노구조물이 형성된다. 증기 이송 반응 (vapor transport reaction)을 이용하여 실리콘 기판에 무정형의 SiO_x 나노와이어를 합성할 수도 있다. 여기에서는 금 촉매 존재 하에서 순수한 실리콘 분말을 Ar/O₂ 가스를 흘리면서 1100 °C로 가열한다. 생성된 나노와이어는 ~20 nm의 균일한 지름과 수십 마이크로 미터 길이를 가지는 것으로 나타났다.

잘 정렬된 Si/SiO_x 나노결정의 복합체 나노와이어를 촉매가 없는 기판에서 합성하기 위해서는 고온 필라멘트의 화학적 증착 (hot-filament chemical vapor deposition) 반응기와 SiCl₄/H₂가 사용된다. 생성된 나노와이어의 평균 지름은 약 80 nm이고 길이는 약 3.5 μm이었다. Si/SiO_x 나노 결정의 복합체 나노와이어에 대한 PL 스펙트럼을 살펴보면, 420-585 nm의 영역에서 폭넓은 밴드가 나타난다.

나노와이어 뭉치와 솔 같은 배열로 이루어진 다양한 실리카 나노구조물은 같은 몰비로 혼합되어 있는 Si/SiO₂ 혼합물을 알곤/질소 분위기와 ~1400 °C의 온도에서 12 시간 동안 가열하여 얻어진다. 이들 구조는 잘 정렬된 실리카 나노섬유로 이루어져 있으며, 대칭형의 원기둥들이 나란히 묶여있는 형태로 나노섬유들이 존재한다. 이러한 배열로 인해 합성된 실리카 나노구조물이 다용도로 쓰일 수 있다.

실리콘 분말과 20 wt% 실리카 분말로 이루어진 복합 타겟 물질을 8 wt% Fe 분말과 함께 레이저로 마모시키면 지름이 ~15 nm이고 길이가 100 μm 정도가 되는 무정형의 실리카 나노와이어가 생성된다. 실리콘 산화물은 VLS 메커니즘을 통해 성장하는 것으로 보이며, 벌크의 SiONW에 대한 라만 스펙트라를 살펴보면 무정형의 실리카에 해당하는 특성 밴드가 관찰된다.

3. TiO₂

마이크로와 나노 세공의 템플레이트 막을 이용하여 반도체 산화물에 대한 마이크로와 나노 구조물질을 합성하는 데는 졸-겔 합성법이 사용되고 있다. 이러한 방법을 이용하여 합성되는 산화물에는 TiO₂ (anatase), V₂O₅, MnO₂, Co₃O₄, ZnO, WO₃, SiO₂ 등이 있다. 사용되는 막에는 다공성 알루미나와 track-etched polycarbonate가 있다. TiO₂ 나노구조물은 가지고 있는 특성에 따라 다양한 응용이 가능하다. 예를 들어, 구조물은 비표면적이 높아, 햇빛으로 salicylic acid를 분해하는 속도를 높일 수 있다.

정렬이 잘되어 있는 TiO₂ 나노와이어를 제조하기 위해, 육각 구조의 close-packed 나노채널을 가지는 알루미나를 이용하여 TiCl₃를 양극산화적으로 가수분해시킨다. 500 °C의 온도에서 열처리를 함으로써 얻어진 단결정의 TiO₂ anatase 나노와이어는

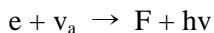
지름이 15 nm이고 길이가 6 μm으로 나타났다. 정렬이 잘되어 있는 TiO₂ 나노와이어가 AAO 막을 이용한 졸-겔 방법으로 합성될 수 있다. 생성된 anatase 나노와이어는 약 50 nm의 균일한 지름을 가지고 있으며, 상온에서의 PL 측정에서는 425, 465, 525 nm에서 세개의 폭넓은 밴드가 관찰된다.

AAM 템플레이트 기반의 방법을 이용하여 잘 정돈된 단결정의 티타니아 나노와이어가 제조될 수 있다. 여기서는 수용액상의 Ti 전구체를 이용하여 음극에서 유도된 졸-겔 방법이 적용된다. 생성된 나노와이어의 지름은 10 혹은 20 nm이며, 상대적으로 곧게 뻗은 형태로 부드러운 표면을 가지고 있다. 40 nm의 TiO₂ 나노와이어의 SAED 패턴을 살펴보면, 사변형 TiO₂의 004, 200, 103에 해당하는 회절점이 관찰된다. 또한 나노채널의 알루미늄으로 제조된 TiO₂ 나노와이어에 대한 라만 스펙트라에서는 158, 410, 626 cm⁻¹에서 폭넓은 밴드가 관찰된다. 500 °C에서 가열한 후에는 이러한 밴드들이 145, 195, 399, 516, 640 cm⁻¹에서 나타나며, 이는 anatase의 특성 피크에 해당한다. 구부러진 O-Ti-O의 형태에 대한 피크가 145 cm⁻¹에서 나타난다.

새로운 spin-on 공정이 티타니아 나노와이어를 제조하는 데 성공적으로 수행되었다. 이 방법에서는 나노와이어가 패턴화된 azobenzene-functionalized polymer의 흡을 따라 생성된다. 따라서 위의 고분자가 겔 크래킹을 통해 템플레이트로 작용한다. 이러한 방법은 특히 졸 전구체 농도가 낮을 때 가능하다. 평평한 고분자 기판 위에 놓여진 점도성 졸을 겔화하면, 나노와이어가 생성된다.

졸-겔 방법을 전기 영동법 (electrophoretic deposition)과 결합시키면, 이중 금속 산화물 (TiO₂, SiO₂)와 복합성 산화물 (BaTiO₃, SrNb₂O₇, Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48}O₃))에 대한 나노막대를 얻을 수 있다. 이때 생성된 나노막대는 단일 방향으로 정렬되어 있으며, 지름과 길이가 각각 45-200 nm와 10 μm인 것으로 나타났다. SiC 주형을 이용하여 TiO₂ 단결정을 직접 제조하고, 황산 전해질에서 광전기화학적으로 식각하면, 제조된 패턴에 따라 나노기둥이 잘 정렬된 형태로 얻어질 수 있다.

Anatase의 TiO₂ 단결정 나노와이어가 수열 방법을 통해 TiO₂ 입자로부터 얻어질 수 있다. 생성된 나노와이어는 지름이 30-45 nm이며, 길이는 수 마이크로미터에 이른다. 따라서 제조된 티타니아 나노와이어는 487 nm에서 청록빛의 photoluminescence를 방출하게 된다. 이러한 방출 현상은 결점 자리에 의해 나타나는 것으로 보이며, 특히 음이온 공극 (anion vacancy)이 다음의 반응을 통해 일어나는 것으로 생각된다.



(v_a: anion vacancy, F: color center)

또한 유사한 수열 방법으로 두께가 수 나노미터이고 폭이 30-200 nm인 나노리본이 제조되기도 하였다. 끝이 말린 형태의 나노리본도 관찰되며, 말려진 부분에서의 리본 두께는 ~5 nm 정도로 얇은 것으로 나타났다. 티타니아 나노리본은 [001]의 방

향으로 성장하며, 두 종류의 격자 무늬가 관찰된다. (001) 면인 리본 축에 평행한 격자 무늬는 약 0.75 nm의 간격으로 이루어져 있으며, 이러한 무늬는 [001] 방향의 anatase 구조가 갖는 특성인 cis-skewed chain 구조에 해당한다. 리본의 축에 대해 비스듬하게 나아가는 무늬는 0.35 nm의 간격을 갖고 있으며, 이는 anatase 구조의 (101) 면에 해당한다. TiO₂ 입자를 NaOH 용액에서 초음파 처리하면, 길이가 약 1 μm이고 폭이 60 nm인 티타니아가 얻어진다.

TiO₂ 나노입자들이 KOH 용액과 수열 반응하면, K₂Ti₆O₁₃의 나노와이어가 생성된다. 생성된 나노와이어의 지름과 길이는 각각 10 nm와 1-2 μm이다. 먼저 anatase 입자의 구조 안에 K₂Ti₆O₁₃ 결정입자들이 생성되고 [010] 방향으로 성장하여 일차원의 나노와이어가 형성된다. 이러한 티타니아의 나노와이어는 폭넓은 band gap ($E_g \sim 3.45$ eV)을 가지는 반도체 성질을 나타낸다.

참고문헌

- C.N.R. Rao, F.L. Deepak, G. Gundiah and A. Govindaraj, "Inorganic nanowires", Progress in Solid State Chemistry 31 (2003) 5-147.