

SnO₂ 나노물질의 합성 및 광전류 특성

심성규, 이종수, 조용민, 김경환, 김상식

고려대학교 전기공학과

Synthesis of SnO₂ nanomaterials and their Optoelectronic properties

Sung-Kyu Sim, Jong-Soo Lee, Yong-Min Cho, Kyung-Hwan Kim and Sangsig Kim

Department of Electrical Engineering, Korea University

Abstract

Two different SnO₂ nanomaterials (nanowires and nanobelts) were synthesized from the thermal evaporation of ball-milled SnO₂ powders at 1350°C without the presence of any catalysts, and their structural properties are then investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. This investigation reveals that the SnO₂ nanowires are single-crystalline and their growth direction is parallel to the [100] direction, and that the SnO₂ nanobelts are single crystalline and their shape is zigzag. In addition, photoresponse of a single SnO₂ nanowire was performed with light above-gap energy, and different characteristics of photoresponse were obtained for the nanowire at ambient atmosphere and in vacuum.

Key Words : SnO₂, Nanomaterial, Ball-milling, Photocurrent, Thermal evaporation

1. 서론

SnO₂는 넓은 밴드갭($E_g=3.6\text{eV}$, 실온)을 가지는 화합물 반도체로써 가스센서[1], 태양전지[2], 투명전극[3] 등 다양한 분야에서 응용되고 있는 물질이다. 특히, 1차원 구조의 나노 물질은 작은 사이즈로 인해 발생하는 양자구속효과와 높은 체적대비면적비를 등으로 인하여 기존 소재에 비해 화학적, 물리적 성질이 달라질 것으로 예상되고 있으며, 이에 대한 응용가능성이 크게 증가되고 있다.

최근에 SnO₂ 나노물질은 열화학 증착법[4], 촉매를 이용한 열처리 방법[5], 급속 산화[6] 등의 다양한 방법을 이용하여 합성되고 있다.

본 연구에서는 촉매를 사용하지 않고 기계적으로 연마된 SnO₂ 분말을 이용하여 간단한 열처리 방법을 통해 나노물질을 합성하였다[7]. 본 방법은 표면 특성이 우수하며 균일한 많은 양의 나노물질을 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있으며 특히, 공정이 매우 간단하고 촉매를 사용하지 않아 순수한 나노 소재를 얻을 수 있다.

이렇게 합성된 SnO₂ 나노물질은 가스센서 및 광검출기로 응용될 수 있는데 최근 보고된 논문은 나노벨트의 표면에 존재하는 끊어진 결합들이 기체를 흡착하며 그로 인해 생성된 공핍 영역이 나노벨트 전도 채널의 축소를 가져와 전류가 감소함을 보고하고 있다. 또한, 자외선 조사 시에 생성된

정공이 표면으로 이동하면서 표면에 흡착되어 있던 기체들을 탈착시키며 전류가 증가한다고 보고하였다[8].

따라서 본 연구에서는 합성 조건을 달리하여 나노선 및 나노벨트를 합성하였으며, SEM, TEM을 이용하여 구조분석을 하였고, 하나의 SnO₂ 나노선에 대한 광전류를 측정하고 광응답 반응과 그 원리에 대하여 논의하고자 한다.

2. 실험

SnO₂ 나노물질을 합성하기 위한 원료물질로는 순도 99.9% -325mesh 크기의 SnO₂ 분말(aldrich)과 볼밀장치(SPEX 8000 mixer/mill)를 사용하여 SnO₂ 분말과 스틸볼을 1:16의 무게비로 혼합하고 스틸바이알(SPEX 8001)에 넣어 20시간동안 기계적으로 연마하여 얻은 분말을 사용하였다.

본 연구에서는 알루미늄 튜브의 직경이 50mm, 길이가 540mm인 수평전기로를 이용하여 볼밀처리하지 않은 SnO₂분말과 볼밀처리된 SnO₂분말을 담은 알루미늄 보트를 전기로의 중앙에 위치시키고 배기쪽에 5×5mm의 실리콘 기판을 놓은 후 위 1350℃에서 1시간동안 220torr 및 대기압에서 열처리하였다. 캐리어 가스는 고순도의 Ar가스를 열처리과정 중 유량 500sccm으로 알루미늄 튜브내에 주입하였다. 열처리 후 상온까지 냉각한 후 알루미늄 튜브의 배기 쪽 내벽 및 실리콘 기판에서 흰색의 솜털과 같은 물질이 합성되었다.

합성된 물질은 XRD (RIGAKU, D/MAX-IIA), SEM (HITACHI, S-4700), EDS (energy dispersive X-ray spectrascopy) 및 TEM (JEOL, JEM-2010)를 이용하여 구조분석 및 성분분석을 행하였다.

또한 광전류 특성을 조사하기 위하여 합성된 나노물질을 메탄올에 희석한 후 이를 절연막 위에 간격3μm의 Au 전극이 형성된 실리콘 기판에 흘뿌리고 건조하여 준비하였다.

전극위에 올려진 나노선을 He-Cd laser(325nm, 10mW/cm²)를 사용하여 대기와 진공 중에서 광전류 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 실리콘 기판 및 알루미늄 튜브 내벽에

표 1. 합성 조건 및 합성된 물질.

샘플	진공도	원료물질	합성된 물질
#1	220torr	SnO ₂ 분말	마이크로로드
#2	220torr	ball-mill된 SnO ₂ 분말	마이크로로드 및 나노선
#3	대기압	ball-mill된 SnO ₂ 분말	나노선 및 나노벨트

서 수거된 솜털 모양의 물질을 SEM 및 EDX로 분석한 결과이다. 그림 1(a)은 볼밀처리 하지 않은 SnO₂ 분말을 이용하여 합성한 샘플#1의 사진으로써 수 마이크로의 두께를 가지는 4각형 마이크로 로드의 형태를 가지고 있으며, 볼밀처리된 SnO₂ 분말을 사용하여 합성된 그림 1(b)와 그림 1(c)의 샘플#2, 샘플#3과 비교하여 월등히 큰 두께를 가지고 있다. 이러한 결과는 같은 산화물 반도체인 ZnO의 경우에 보고된 경우가 있으며 본 연구에서도 ball-milling에 의한 기계적 연마가 나노물질의 합성을 더욱 용이하게 하고 있음을 확인할 수 있다[7].

한편, SnO₂ 나노선이나 나노벨트를 형성하는데 중요한 또 하나의 인자로 압력을 들 수 있는데 그림 1(b)는 220torr의 압력에서 합성된 나노선의 사진이며 그림 1(c)는 대기압상에서 합성된 나노선 및 나노벨트의 사진이다. 그림 1(b)는 사진에서 알 수 있듯이 상대적으로 큰 마이크로 로드의 끝에서 부분적으로 자라나고 있음을 알 수 있으며 이러한 경향을 보이는 부분은 전체 합성된 영역의 일부에

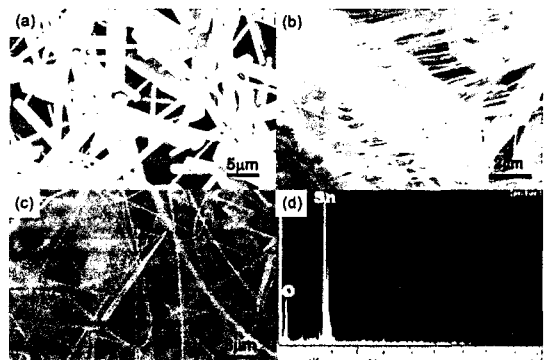


그림 1. 합성된 SnO₂의 SEM사진, 샘플#1 (a), 샘플#2 (b), 샘플#3 (c) 및 샘플#3의 EDS분석 (d).

불과하다. 이에 반하여 그림 1(c)의 나노선 및 나노벨트는 균일한 밀도로 존재하고 있으며 마이크로 로드는 나타나고 있지 않는다. 본 논문에서는 보이고 있지 않고 있지만 약 600torr 정도의 압력 하에서도 균일한 밀도의 나노선 및 나노벨트는 나타나지 않았다. 이와 같이 SnO₂ 나노물질은 대기압에서 최적의 합성조건을 가진다. 또한 합성된 나노선을 주사전자 현미경에 부착된 EDS로 분석한 결과 그림 1(d)와 같이 Sn의 L각과 O의 K 각에 관련된 피크 이외에는 다른 불순물 피크는 관찰되지 않았다.

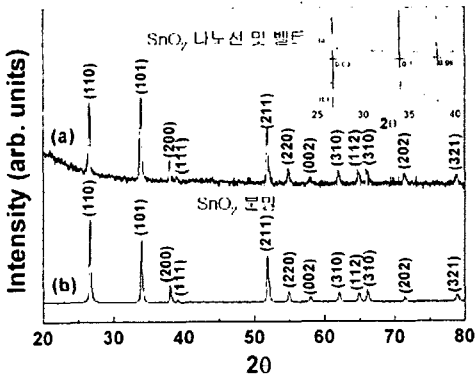


그림 2. 합성된 SnO₂ 나노선 및 벨트의 XRD 패턴, 삽입도는 SnO₂ 분말과 피크위치 비교.

그림 2는 XRD 분석 결과를 나타내고 있는데 rutile ($a = b = 4.740\text{\AA}$, $c = 3.196\text{\AA}$) 구조의 SnO₂ 와 일치하고 있음을 SnO₂ 분말과 비교 확인할 수 있다. 또한 SnO₂ 분말과 관련하여 약간의 피크위치의 차이를 볼 수 있는데 이는 더 낮은 Bragg angle을 갖는 것으로써 분말 형태보다 이웃하는 격자면 간격이 커진 것을 의미한다. 이는 나노선이 분말과 비교하여 tensile stress를 받고 있음을 의미한다.

그림 3은 샘플#3의 나노선과 나노벨트의 TEM사진이다. 그림 3(a)의 SnO₂ 나노선은 직경이 약 20nm이고, 끈은 모양을 확인할 수 있다. 또한 삽입도의 SAED 패턴을 통하여 나노선이 [100] 방향으로 성장하고 있고, 단결정임을 알 수 있다. 그림 3(b)의 SnO₂ 나노벨트는 직사각형의 단면을 가지는 전형적인 형태이나, 기존의 다른 많은 연구에서는 볼 수 없었던 다량의 지그재그형 나노벨트가 합성되었다. 이러한 나노벨트는 [110]과 $[1\bar{1}0]$ 방향

을 따라 지그재그형으로 성장하고 있음을 알 수 있다.

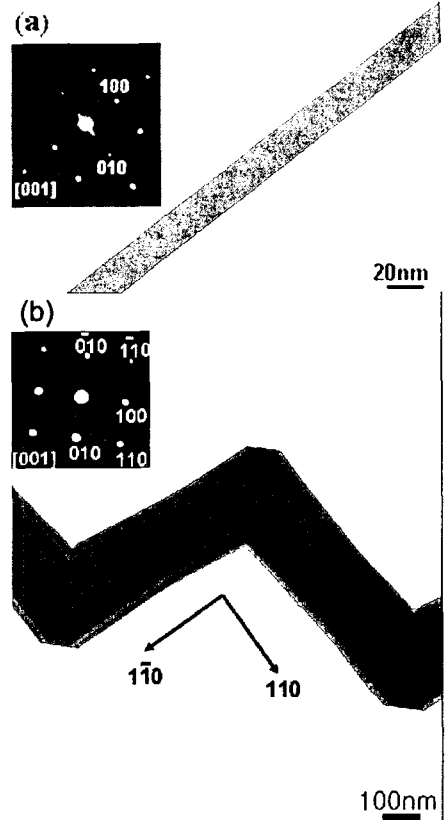


그림 3. 합성된 SnO₂ 나노선(a), 나노벨트(b)의 TEM사진, 삽입도는 각각의 SAED 패턴.

그림 4는 합성된 SnO₂ 나노선의 광전류를 측정 한 결과이다. 그림 4(a)에서 100초간 325nm 의 He-Cd 레이저를 조사하고 다시 300초간 조사하지 않는 과정을 3회 반복하였는데 레이저 조사시에 전류가 급격히 상승하는 것을 볼 수 있다. 광에 의해 전류가 포화되기까지 걸리는 시간은 약 10초정도이며 감쇠하기까지 걸리는 시간은 약 300초 정도로 나타났다. 이러한 광유도 전류의 발생은 산화물 반도체에서 일반적으로 광 여기된 자유 캐리어의 증가와 흡착된 가스와 광 여기된 정공의 재결합 ($h^+ + O_2^- \rightarrow O_2(\text{gas})$) 에 의한 전자 공핍층 감소와 그에 따르는 전도채널의 증가로 설명되고 있다[8]. 또한 그림 4(b)에서의 결과는 이를 뒷받침하고 있는데 진공상태를 유지하며 약하게 결합하

고 있던 기체분자가 빛을 받아 완전히 탈착되면서 대기압 중에서 보다 월등히 큰 크기의 전류증가를 가져오고 있다. 또한, 빛을 차단하고 수천초가 지난 후에도 일정한 전류가 남아있으며 이는 공기를 주입하면서 급격히 사라졌다. 이는 빛이 차단된 후에도 진공 중에서는 기체의 흡착이 이루어지지 않아 전자 공핍층이 감소하지 않다가 비로소 공기가 주입되면서 급격한 전자 공핍층이 형성되며 전류가 작아짐을 나타내고 있어 기체의 흡착 및 탈착이 전도현상에 큰 영향을 미치고 있음을 뒷받침하고 있다.

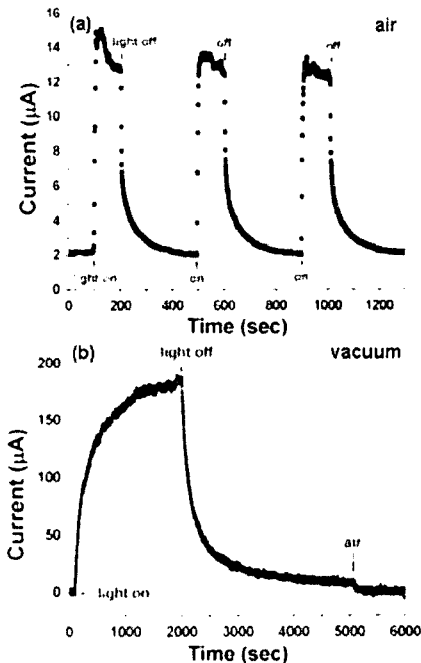


그림 4. SnO₂ 나노선의 광전류특성(전압:1V, 파장:325nm), 대기압(a) 진공중(b).

4. 결론

기계적으로 연마한 원료물질을 대기압에서 간단히 열처리하여 양질의 나노선 및 나노벨트를 얻을 수 있었다. 또한, 이들은 단결정으로 합성되며 특히, 나노벨트의 경우 일정한 길이의 지그재그형으로 성장하였다. 그리고 He-Cd 레이저를 사용하여 광전류를 측정하였다. 레이저조사에 의해 급격히 증가하는 광 유도전류가 측정되었는데 이는 생성

된 자유캐리어와 흡착되어 있던 가스의 탈착에 의한 것으로 설명된다. 이러한 특성은 빠르고 감도가 우수한 나노소재 가스센서 및 광 검출소자를 만드는 데 응용되리라 기대된다.

참고 문헌

- [1] E.R. Leite, I.T. Weber, E. Longo, J.A. Varela, "A New Method to Control Particle Size and Particle Size Distribution of SnO₂ Nanoparticles for Gas Sensor Applications", *Adv. Mater.*, Vol. 12, No. 13, p. 968, 2000.
- [2] S. Ferrere, A. Zaban, B.A. Gsegg, "Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 101, No. 23, p. 4490, 1997.
- [3] Y.S. He, J.C. Campbell, R.C. Murphy, M.F. Arendt, J.S. Swinnea, *J. Mater. Res.* Vol. 8, No. 12, p. 3131, 1993.
- [4] J. Hu, Y. Bando, Q. Liu, and D. Golberg, "Laser-Ablation Growth and Optical Properties of Wide and Long Single-Crystal SnO₂ Ribbons", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 13, No. 6, p. 493, 2003.
- [5] J.Q. Hu, Y. Bando, D. Golberg, "Self-catalyst growth and optical properties of novel SnO₂ fishbone-like nanoribbons", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 372, No. 6, p. 758, 2003.
- [6] X.L. Ma, Y. Li, Y.L. Zhu, "Growth mode of the SnO₂", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 376, No. 6, p. 794, 2003.
- [7] M. Kang, K. Park, S. Kim, "Selective synthesis of ZnO nanomaterials and their characteristic properties", *Proc. 2002 Autumn Conf. KIEEME*, p. 19, 2002.
- [8] M. Law and P. Yang, "Photochemical Sensing of NO₂ with SnO₂ Nanoribbon Nanosensors at Room Temperature", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 41, No. 13, p. 2406, 2002.