

논문 21-11-7

Al-Zn 합금의 직접용융산화법을 이용한 ZnO 나노와이어의 제작

Fabrication of ZnO Nanowires by Direct Melt Oxidation of Al-Zn Alloy

이근형^{1,a}, 김일수¹, 신병철¹, 이원재¹

(Geun-Hyoung Lee^{1,a}, Il-Soo Kim¹, Byoung-Chul Shin¹, and Won-Jae Lee¹)

Abstract

ZnO nanowires with tetrapod shape were formed on the surface of the sample by direct melt oxidation of Al-Zn alloy at 1000 °C in air. X-ray diffraction (XRD) pattern revealed that the ZnO nanowires had wurtzite structure of hexagonal phase. Any other element except Zn and O was not detected in energy dispersive X-ray spectrum. The c- and a-axis lattice constants estimated from the XRD pattern were 0.520 and 0.325 nm, respectively. These are in well accordance with those of bulk ZnO single crystal, indicating high quality crystallinity. The green light emission at a wavelength of 510 nm was observed from the nanowires at room temperature, which was ascribed to high density of oxygen vacancies in nanowires.

Key Words : Direct melt oxidation, Al-Zn alloy, ZnO nanowires, Green emission

1. 서 론

나노재료는 나노미터 크기로부터 기인하는 독특한 물성들로 인하여 나노전자 소자, 또는 나노광전자 소자에 응용될 수 있는 무한한 잠재력을 가지고 있다. 지금까지 Si, Ge, GaAs 등을 포함하는 많은 반도체 나노재료들이 개발되어 오고 있으나 최근에는 ZnO 나노재료의 개발이 활발하게 이루어지고 있다.

ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 가지며 상온에서 60 meV의 강한 여기자 결합에너지를 가지고 있다. 이러한 특성들로 인하여 자외선 영역의 발광특성을 나타낼 수 있는 광학소자용 재료로 주목을 받고 있다. 최근에는 ZnO 나노와이어로부터 레이저 발진도 보고되어 다양한 ZnO 나노구조 합성을 위한 공정개발 뿐 아니라 합성된 ZnO 나노구조들의 물리적·화학적 특성 평가에 많은 연구들이 이루어지고 있다.

ZnO 나노와이어의 합성법으로는 스퍼터링법[1],

화학기상증착법[2], 촉매성장법[3], 열증착법[4,5] 등이 알려져 있으나 대부분 진공 중에서 행하여야 하므로 복잡한 공정으로 이루어져 있다.

본 연구에서는 Al-Zn 합금의 직접용융산화법을 이용하여 대기압 공기 중에서도 간단한 공정으로 ZnO 나노와이어를 합성할 수 있는 방법을 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료제작

8 wt% Si, 0.25 wt% Zn, 0.4 wt% Fe이 함유된 상업용 Al 주조합금이 원재료로 사용되었다. 표 1에 사용된 Al 주조합금의 성분을 나타내었다. ZnO 나노와이어의 합성을 위하여 Al 주조 합금에 Zn 분말을 3 wt%로 첨가한 시료를 준비하였다. 시료 제작 순서는 다음과 같다. 알루미늄 도가니에 Al 주조합금과 Zn 분말을 혼합하여 전기로에 넣는다. 전기로를 10 °C/min의 속도로 700 °C까지 승온시킨 후 700 °C에서 도가니를 꺼내어 알루미늄 막대로 Al 주조합금과 Zn 분말이 고루 섞이도록 잘 저어준 후 다시 전기로에 넣어 10분간 유지 후 상온으로 냉각시킨다. 상온으로 냉각시킨 시료위에 SiO₂ 분말을 깔고 다시 전기로에서 넣어 900 °C에

1. 동의대학교 나노공학과
(부산시 부산진구 엄광로 995)
a. Corresponding Author : ghl@deu.ac.kr
접수일자 : 2008. 9. 11
1차 심사 : 2008. 10. 21
심사완료 : 2008. 10. 24

서 1150 °C의 온도범위까지 승온시켜 공기 중에서 1시간에서 6시간까지 산화시킨다. 산화 공정이 끝난 후 상온까지 냉각시킨 시료의 표면에 백색 물질이 생성되었다. 단, 900 °C의 산화온도에서는 백색 생성물이 생성되지 않았다. 그림 1은 산화 공정 후 시료의 표면에 생성된 백색 물질을 보여주는 사진을 나타낸다.

2.2 분석

생성물의 미세구조는 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 시료의 표면에서 백색 생성물의 일부를 떼어내어 Au 코팅을 한 다음, SEM안에 넣고 관찰하였다. 생성물의 성분은 SEM에 장착된 에너지분산X-선분광기(EDX)를 사용하여 조사되었다.

생성물의 결정구조는 X-선회절분석기(XRD)를 사용하여 관찰되었고, 형광특성은 여기광으로 325 nm의 파장을 갖는 He-Cd 레이저를 사용하여 상온에서 측정되었다.

표 1. Al 주조합금의 조성.

Table 1. Composition of Al cast alloy (bal. Al).

Si	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	Ti	Cr
8.0	0.35	0.3	<0.40	<0.25	<0.25	<0.2	<0.15
10.0	0.60	0.6					



그림 1. Al-Zn 합금의 직접용융산화법으로 생성된 백색 생성물.
Fig. 1. White product formed by direct melt oxidation process of Al-Zn alloy.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 1000 °C에서 생성된 백색 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다. 950 °C에서 1100 °C의 산

화온도에서 생성된 생성물들도 같은 XRD 패턴을 나타내었다. XRD 패턴은 wurtzite구조를 가진 ZnO의 패턴과 잘 일치하고 있고, ZnO 이외의 어떠한 회절 피크도 관찰되고 있지 않는 사실로부터 생성물은 불순물이 없는 양질의 ZnO임을 알 수 있다. XRD패턴으로부터 계산된 c축과 a축의 격자상수값들은 각각 0.526과 0.324 nm였고, 이들 값들은 벌크 ZnO의 격자상수값들과 잘 일치하였다.

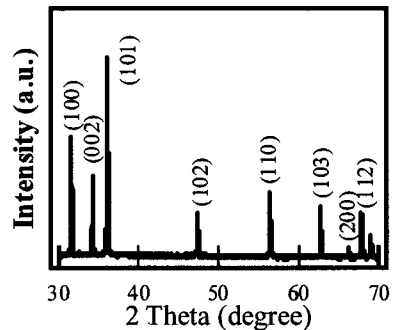


그림 2. Al-Zn 합금의 직접용융산화법으로 생성된 백색 생성물의 X 선 회절 패턴.
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the white product formed by direct melt oxidation of Al-Zn alloy.

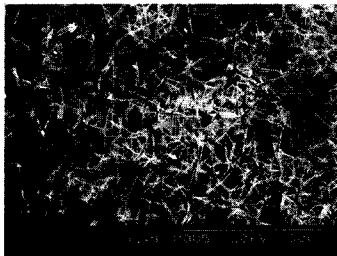
생성물의 미세구조와 성분은 에너지분산X-선분광기(EDX)가 장착된 주사전자현미경(SEM) 장치로 관찰하였다. 그림 3은 산화온도 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C에서 생성된 생성물의 미세구조를 나타낸다. 950 °C에서 생성된 생성물은 직전상의 와이어 형상을 나타내고 있으나 1000 °C 이상에서는 중심에서 뿔어 나온 4개의 발을 가진 tetrapod 구조의 와이어 형상을 나타내고 있다. tetrapod를 구성하는 각각의 발의 직경과 길이는 산화온도에 비례하여 증가하고 있음을 알 수 있다. 와이어의 직경은 최소 80 nm, 길이는 20 μm까지 제어할 수 있었다. 와이어의 생성시간은 산화온도가 증가함에 따라 감소하였다. 표 2에 산화온도에 따른 와이어의 생성시간과 형상에 대하여 정리하였다. 그림 4는 나노와이어의 EDX 스펙트럼을 나타낸다. 나노와이어가 Zn과 O로만 구성되어 있음을 알 수 있다. XRD와 EDX 결과로부터 Al-Zn 합금의 직접용융산화법에 의해 생성된 백색 생성물은 ZnO이며 산화온도 950 °C에서는 직전상의 나노와이어들로, 1000 °C이상의 산화온도에서는 tetrapod 형상



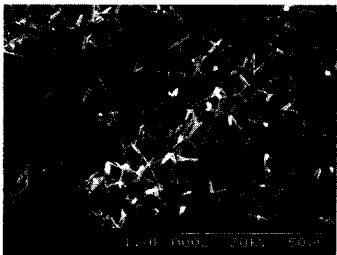
950 °C



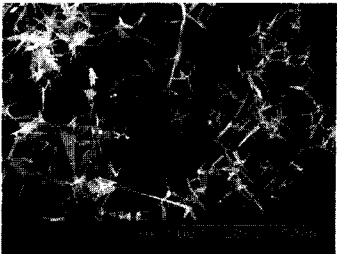
1000 °C



1050 °C



1100 °C



1150 °C

그림 3. 산화온도에 따른 ZnO 나노와이어의 형상.
Fig. 3. Variation of the morphology of ZnO nanowires with oxidation temperatures.

표 2. 산화온도에 따른 ZnO 나노와이어의 생성 시간과 형상.

Table 2. Time taken for the formation and morphology of the ZnO nanowires with oxidation temperature.

산화온도(°C)	생성시간(hr)	형상
950	6	straight
1000	4	tetrapod
1050	3	tetrapod
1100	3	tetrapod
1150	2	tetrapod

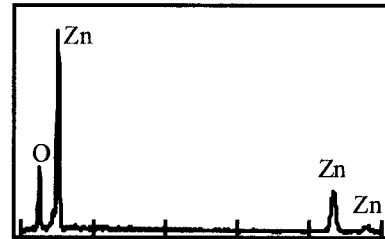


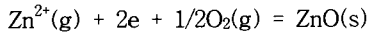
그림 4. Al-Zn 합금의 직접용융산화법에 의하여 생성된 나노와이어의 EDX 스펙트럼.

Fig. 4. EDX spectrum of the nanowires formed by direct melt oxidation of Al-Zn alloy.

의 나노와이어들로 구성되어 있음을 알 수 있다.

여기서 Al-Zn 합금의 직접용융산화법에 의한 ZnO 나노와이어의 생성기구에 대해 살펴보기로 하자. 950 °C 이상에서 Al-Zn 합금의 직접용융산화 과정 중에 용융상태의 Al-Zn 합금의 표면에서 Al의 산화가 먼저 일어나기 시작하여 표면에 고체의 Al₂O₃/Al층이 형성된다. 끓는점이 907 °C인 Zn은 950 °C 이상의 온도에서 높은 증기압으로 인하여 Al₂O₃/Al층 내의 미세한 채널들을 통하여 합금 내부에서 최표면층으로 이동하고 이 미세채널들 위에서 공기 중의 산소와 반응하여 ZnO로 산화된다. Zn의 산화는 Al₂O₃/Al층의 미세채널상에서 일어나기 때문에 나노와이어 형상의 ZnO가 형성된다고 사료된다. 900 °C의 산화온도에서 ZnO가 생성되지 않은 이유는 산화온도가 Zn의 끓는점보다 낮아 Zn 증기가 합금 내부에서 Al₂O₃/Al층 표면으로 효율적으로 이동하지 못했기 때문이다.

표면에서의 Zn의 산화반응은 다음과 같다,



한편, 반도체, 금속 등의 다양한 물질의 나노와이어를 제작하는데 있어서 vapor-liquid-solid (VLS) 성장 메커니즘이 일반적으로 많이 이용되고 있다 [3,6,7]. VLS 성장 메커니즘은 성장온도에서 구형 액상을 형성하는 촉매와 밀접한 관련이 있다. 성장과정 중에 형성된 구형의 액상촉매 속으로 원료 원자들이 확산되어 들어가고 액상촉매 내에서 원료 원자들의 과포화상태가 되면 핵이 생성되어 액상촉매로부터 나노와이어가 성장하기 시작한다. 따라서 나노와이어의 폭은 액상촉매의 크기에 의존하며 성장초기의 나노와이어의 폭과 성장후기의 나노와이어의 폭은 큰 차이가 없다. 그리고 나노와이어의 길이는 성장시간에 비례한다. 이상의 설명으로부터 알 수 있듯이 나노와이어가 VLS 메커니즘에 따라 성장하였는지는 나노와이어 팁 부분에서의 촉매물질의 존재 여부, 성장초기와 성장후기에서의 나노와이어의 두께 변화 여부 등을 통하여 알 수가 있다. 그럼, 본 실험에서 생성된 ZnO 나노와이어의 성장 메커니즘을 알아보도록 하자. 그림 3으로부터 알 수 있듯이 나노와이어의 팁 부분에서 구형의 촉매방울이 관찰되지 않았다. EDX 분석에서도 팁 부분에서 Zn과 O 이외에는 어떠한 물질도 검출되지 않았다. 또한 성장할수록 나노와이어의 폭이 좁아지고 있음을 알 수 있다. 성장초기 단계에서의 나노와이어 폭과 성장후기 단계에서의 나노와이어 폭에 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 이러한 결과들은 본 실험에서 생성된 ZnO 나노와이어가 VLS 메커니즘에 의하여 성장하지 않고 촉매 없이 성장하는 vapor-solid (VS) 메커니즘에 의하여 성장하였음을 의미한다. 한편 tetrapod 형태로의 성장 메커니즘을 규명하기 위해서는 보다 많은 실험적 검증이 필요하겠다.

그림 5는 1000 °C의 산화온도에서 생성된 나노와이어에 대해 상온에서 측정된 형광(PL) 스펙트럼을 나타낸다. 950 °C에서 1100 °C의 산화온도에서 생성된 나노와이어에 대해서도 같은 양상의 형광 스펙트럼이 관찰되었다. 510 nm의 중심파장을 갖는 형광스펙트럼이 산화온도와 관계없이 모든 샘플에 대해 관찰되었다. 일반적으로 ZnO에 있어서 510 nm의 형광피크는 결정내의 산소결함에 의해 나타난다고 알려져 있다[8,9]. ZnO 나노구조는 벌크 결정에 비하여 비표면적이 크기 때문에 많은 표면 산소결함을 가지고 있는 것으로 알려져 있고, ZnO 나노와이어의 형광특성에 대해 보고된 문헌

들에서도 510 nm 근방의 강한 녹색 형광특성이 관찰되고 있다[3,9]. 또한, 녹색형광은 산소결함이 외에 침입형 산소원자, 침입형 아연원자, 아연공공 등과 같은 격자결함과 불순물과도 관련이 있다고 보고되고 있다[10]. 본 실험에서 관찰된 형광 스펙트럼에 있어서 ZnO의 여기자에 의한 발광인 380 nm의 자외선 발광이 관찰되지 않고 강한 녹색 발광만 관찰되고 있는 점으로 미루어 생성된 ZnO 나노와이어가 표면 산소결함 뿐 아니라 많은 격자결함을 가지고 있는 것으로 사료된다. 녹색 형광의 정확한 원인을 규명하고, 나노와이어의 결정성을 향상시키기 위한 좀 더 많은 연구가 필요하다.

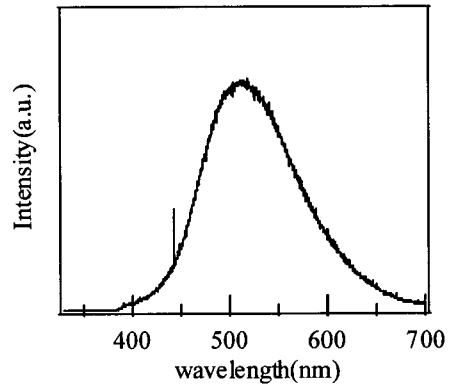


그림 5. ZnO 나노와이어의 형광 스펙트럼.

Fig. 5. PL spectrum of ZnO nanowires.

4. 결론

Al-Zn 합금의 직접용융산화법에 의해 공기 중 대기압에서 ZnO 나노와이어가 성장하였다. 950 °C의 산화온도에서는 직선 형상이, 1000 °C 이상의 산화온도에서는 tetrapod 형상으로 성장하였다. 나노와이어의 성장에는 산화과정 중에 형성된 표면의 Al₂O₃/Al층 내에 존재하는 미세채널들이 중요한 역할을 하는 것으로 추정된다. 나노와이어들은 VS 메커니즘에 따라 성장하였고, 상온에서 ZnO 나노와이어의 독특한 형광 특성인 510 nm의 강한 형광피크가 관찰되었다. 직접용융산화법을 이용한 ZnO 나노와이어 합성 방법은 진공분위기와 촉매를 필요로 하지 않기 때문에 복잡한 공정이나 장비가 필요 없으며, 산화온도와 시간을 조절하여 나노와이어의 형상과 크기를 제어할 수 있는 매우 유용한 합성 방법이다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 동의대학교 자체 학술연구 조성비의 지원을 받아 작성되었음.

참고 문헌

- [1] Y. S. Chang and M. J. Ting, "Growth of ZnO thin films and whiskers", *Thin Solid Films*, Vol. 398-399, No. 11, p. 29, 2001.
- [2] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, V. V. Mamedov, and A. K. Omaev, "Thermally stable, highly conductive, and transparent ZnO layers prepared in situ by chemical vapor deposition", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 65, No. 11, p. 159, 1999.
- [3] Y. W. Wang, L. D. Zhang, G. Z. Wang, X. S. Peng, Z. Q. Chu, and C. H. Liang, "Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties", *J. Cryst. Growth*, Vol. 234, No. 1, p. 171, 2002.
- [4] J. Q. Hu, X. L. Ma, Z. Y. Xie, N. B. Wong, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Characterization of zinc oxide crystal whiskers grown by thermal evaporation", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 344, No. 8, p. 97, 2001.
- [5] 공보현, 박태은, 조형균, "합성절차에 따른 1차원 ZnO 나노구조의 형태조절과 특성평가", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 1호, p. 13, 2006.
- [6] M. Lin, T. Sudhiranjan, C. Boothroyd, and K. P. Loh, "Influence of Au catalyst on the growth of ZnS nanowires", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 400, No. 12, p. 175, 2004.
- [7] S. Y. Li, C. Y. Lee, and T. Y. Tseng, "Copper-catalyzed ZnO nanowires on Si(100) grown by vapor-liquid-solid process", *J. Cryst. Growth*, Vol. 247, No. 1, p. 357, 2003.
- [8] 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. 5, p. 7983, 1996.
- [9] M. Y. Ge, H. P. Wu, L. Niu, J. F. Liu, S. Y. Chen, P. Y. Shen, Y. W. Zeng, Y. W. Wang, G. Q. Zhang, and J. Z. Jiang, "Nanostructured ZnO: From nanoparticles to nanorods", *J. Cryst. Growth*, Vol. 305, No. 7, p. 162, 2007.
- [10] U. Manzoor and D. K. Kim, "Synthesis and enhancement of ultraviolet emission by post-thermal treatment of unique zinc oxide comb-shaped dendritic nanostructures", *Scripta Mater.*, Vol. 54, p. 807, 2006.