

공기 중에서 열증발법에 의하여 제작된 정팔면체 ZnO 결정

이근형^{1,a}

¹ 동의대학교 융합부품공학과

ZnO Octahedron Fabricated by Thermal Evaporation Technique in Air

Geun-Hyoung Lee^{1,a}

¹ Department of Materials & Components Engineering, Dong-eui University, Busan 614-714, Korea

(Received February 8, 2013; Revised March 24, 2013; Accepted March 24, 2013)

Abstract: ZnO crystals with octahedral shape were synthesized by thermal evaporation technique. ZnF₂ powder was used as the source material. The thermal evaporation and oxidation of ZnF₂ powder was carried out for 1 hr at 1,000°C in air under atmospheric pressure. SEM images showed that the ZnO crystals produced by oxidizing ZnF₂ vapor possessed a characteristic octahedral shape. XRD spectrum revealed that the ZnO octahedron had hexagonal wurtzite structure. In the room temperature photoluminescence spectrum, a strong green emission peak at around 510 nm was observed.

Keywords: ZnO octahedron, ZnF₂ powder, Thermal evaporation, Air atmosphere

1. 서 론

반도체 나노결정은 높은 비표면적으로 인하여 벌크와는 다른 독특한 광·전자 특성을 나타낸다. 반도체 재료 중에서도, ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 60 meV의 큰 여기자 결합에너지 때문에 자외발광 소자에의 응용이 기대되는 재료로 주목을 받고 있다.

ZnO 나노결정의 합성에는 주로 금속촉매를 사용하여 VLS (vapor-liquid-solid) 성장양식을 이용한 방법이 이용되고 있으나, 금속촉매가 불순물로 작용할 수 있다는 단점이 있다. 그래서 최근에는 촉매를 사용하지 않고 직접 나노결정을 합성하는 VS (vapor-solid) 성장양식을 이용한 합성방법이 이용되고 있다. 금속

촉매를 사용하지 않고 합성되는 ZnO 나노결정의 형상은 주로 반응온도와 반응분위기에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 ZnO 나노결정의 합성에 관한 대부분의 연구도 반응 온도와 반응 분위기에 초점을 맞추어 이루어지고 있다. 그러나 여러 연구 결과에 의하면 원료재료도 나노결정의 형상에 상당히 중요한 영향을 미치며, 우리의 연구에서도 원료재료에 따라 다양한 ZnO 나노결정들이 합성되었다 [1,2]. 나노결정은 형상에 따라 새로운 물리화학적 특성을 나타낼 수 있기 때문에 다양한 분야에서 응용될 수 있다. 따라서 다양한 형상의 나노결정을 합성하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 지금까지 whisker [3], nanowire [4], nanobelt [5], nanotube [6], nanocomb [7], tetrapod [8]를 포함하는 다양한 형상의 ZnO 나노결정들이 제작되고 있으나 높은 대칭성을 가진 정사면체, 정팔면체와 같은 형상의 결정을 합성하기는 여전히 어렵다. 독특한 정팔면체 형상의 결정은 그 형상에서 기인하는 높은 비표면적으로 인하여 다양한

a. Corresponding author; ghl@deu.ac.kr

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

응용이 기대되고 있으나 정팔면체 형상을 가진 ZnO 결정의 합성에 대한 연구 보고는 거의 없다. 이론적으로는 tetrapod 형상을 가진 ZnO 결정의 성장 초기에 정팔면체 형상의 핵이 생성되어 tetrapod 형상으로 성장한다고 알려졌으나 [9,10], tetrapod 형상의 ZnO 결정의 성장 초기 단계에서도 정팔면체 형상의 결정이 관찰되었다는 보고가 없다. 그러나 본 실험에서 ZnF_2 분말을 원료재료로 사용함으로써 공기 중 대기압 분위기에서 열증발법이라는 간단한 방법으로 정팔면체 형상의 ZnO 결정의 합성에 성공하였다. 또한, 어떠한 금속 촉매도 사용하지 않았기 때문에 높은 순도의 ZnO 결정을 합성할 수 있었다.

본 논문에서는 ZnF_2 원료분말을 공기 중 대기압 분위기에서 기화, 산화시킴으로써 생성된 정팔면체 ZnO 결정의 결정구조와 광학적 특성에 대해 보고한다.

2. 실험 방법

ZnO 결정은 열증발법을 사용하여 합성하였다. Aldrich사의 순도 99%의 ZnF_2 분말이 원료로 사용되었다. 0.5 g의 ZnF_2 분말을 알루미늄 도가니에 넣고, 원료분말의 증발과 산화 공정을 위하여 박스형 전기로의 중앙부에 알루미늄 도가니를 넣었다. 전기로 온도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 $1,000^\circ\text{C}$ 까지 올렸고, 1시간 동안 유지한 후 전원을 끄고 상온까지 내렸다. 상온까지 냉각된 알루미늄 도가니 내에서 백색의 생성물이 관찰되었고, 생성물의 성분, 미세구조 및 광발광 등의 광학적 특성을 분석하였다.

생성물의 결정학적 구조는 X-선 회절 분석기(XRD)를 사용하여 분석하였고, 생성물의 형상은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 구성 성분은 주사전자현미경에 부착된 에너지 분산 X선 분광분석기(EDX)로 평가하였고, 광발광 특성은 광발광 분광분석기(PL)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 산화 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다. 모든 회절 피크들이 육방정의 wurtzite 구조를 갖는 ZnO에서 나타나는 피크들과 잘 일치하였다. 이로부터 산화 생성물은 ZnO임을 알 수 있다. 또한, XRD 패턴

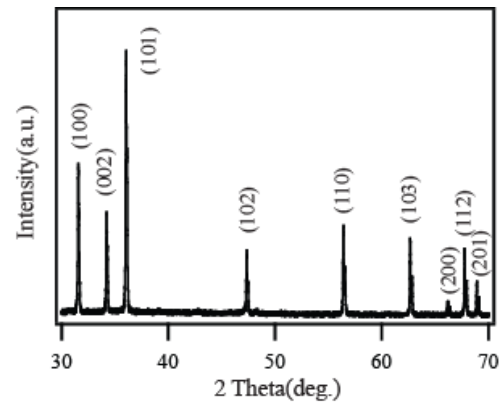


Fig. 1. XRD patterns of the product synthesized by thermal evaporation of ZnF_2 powder in air.

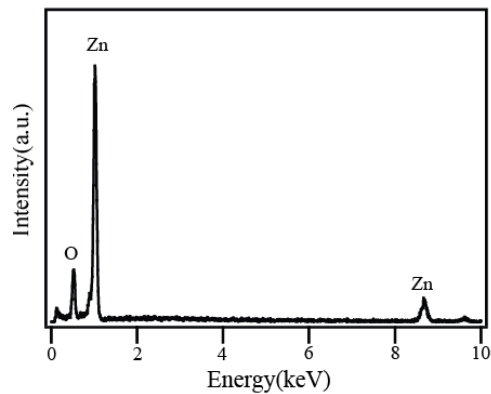


Fig. 2. EDX spectrum of the product synthesized by thermal evaporation of ZnF_2 powder in air.

에서는 원료재료 또는 불순물과 관련된 다른 어떤 회절 피크는 관찰되지 않았다. 이는 산화 생성물이 순수한 ZnO임을 나타낸다. 산화 생성물의 구성 성분을 살펴보기 위하여 EDX로 분석하였다.

그림 2는 산화 생성물의 EDX 패턴을 나타낸다. 생성물은 Zn과 O 원소로만 구성되어 있으며 그 외의 다른 어떤 성분도 검출되지 않았다는 사실로부터 생성물은 순도가 높은 ZnO 물질임을 알 수 있다.

산화 생성물의 형상은 SEM으로 관찰하였다. 그림 3에 산화 생성물의 SEM 사진을 나타내었다. 산화 생성물인 ZnO는 정팔면체 형상을 한 결정들로 구성되어 있다. 그림 4(a)는 고배율 SEM 사진으로 정팔면체 결정 형상이 더욱 분명하게 보인다. 지금까지 정팔면체 형상의 ZnO 결정을 합성한 연구가 보고된 적

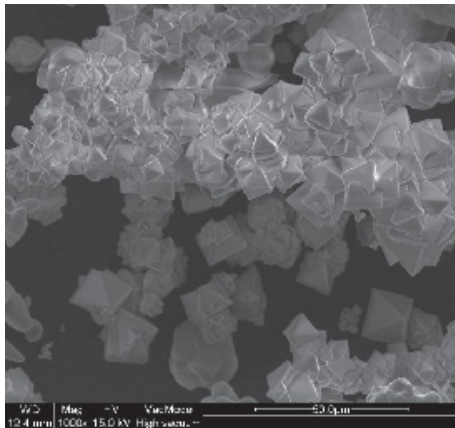


Fig. 3. SEM image of the product synthesized by thermal evaporation of ZnF_2 powder in air.

은 거의 없다. 정팔면체 형상의 ZnO 결정과 관련된 연구로는 tetrapod 형상을 가진 ZnO 결정의 성장모델에서 찾을 수 있다. tetrapod 형상을 가진 ZnO 결정의 성장모델에서는 정팔면체 형상의 ZnO 핵이 생성되고 tetrapod 형상으로 성장한다고 한다. 일반적으로 tetrapod 형상을 한 ZnO 결정의 성장에는 두 가지 성장모델이 제시되고 있다. 첫 번째 모델에서는 성장의 초기 단계에서 zinc-blende 결정구조를 갖는 정팔면체 형상의 ZnO 핵이 생성되고 $\{111\}$ 표면에서 wurtzite 구조를 갖는 ZnO 결정이 $[0001]$ 방향으로 성장하여 tetrapod 형상으로 된다는 것이다 [9]. 또 다른 성장 모델로는 octa-twin 핵 생성 모델이 있다. octa-twin 핵은 8개의 정사면체로 구성이 되어있고 각각의 정사면체는 3개의 $\{11\bar{2}\}$ 면과 한 개의 (0001) 면으로 구성되어 있으며 8개의 정사면체들이 3개의 $\{11\bar{2}\}$ 면들을 공유하면서 결합하여 wurtzite 결정구조를 가지는 정팔면체 핵을 형성한다. 따라서 정팔면체의 octa-twin 핵은 8개의 표면을 가지게 되며 표면은 Zn 원자로만 구성된 4개의 $\text{Zn}-(0001)$ 면들과 O 원자로만 구성된 4개의 $\text{O}-(000\bar{1})$ 면들로 구성되어 있다. 한편, wurtzite 결정구조를 가진 ZnO 결정에서는 $[0001]$ 방향으로의 성장 속도가 가장 빠르고 $[000\bar{1}]$ 방향의 성장 속도가 가장 느리다. 그러므로 정팔면체의 핵에서 4개의 $\text{Zn}-(0001)$ 면들이 빠르게 성장하여 tetrapod 형상을 만든다고 설명하고 있다 [10]. 두 성장모델을 비교해 보면, 정팔면체의 ZnO 핵이 생성되고 그로부터 4개의 다리가 성장하여 tetrapod 형상으로

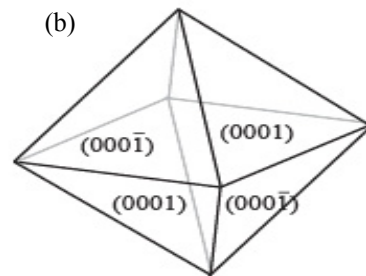
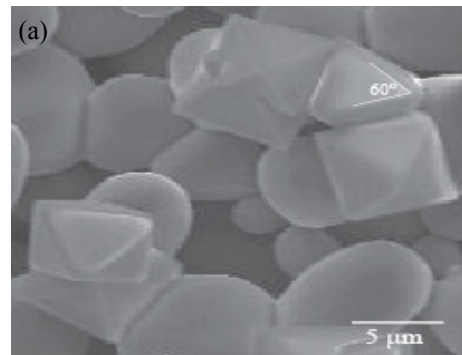


Fig. 4. (a) High-magnification SEM image of the product and (b) schematic diagram of octahedral ZnO crystal.

된다는 점에서는 공통점이 있으나 정팔면체 핵의 결정구조가 각각 zinc-blende 구조와 wurtzite 구조라는 점에서는 차이가 있다. 그러나 본 실험에서 합성된 정팔면체 형상의 ZnO 결정의 XRD 분석 결과로부터 ZnO 정팔면체는 wurtzite 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. 따라서 tetrapod 형상의 ZnO 결정의 성장에서도 wurtzite 결정구조의 ZnO 정팔면체 핵이 생성될 가능성이 높을 것으로 생각된다. 그림 4(b)에 wurtzite 결정구조를 갖는 정팔면체 ZnO 결정을 도식적으로 나타내었다.

그림 5에 상온에서 측정된 정팔면체 ZnO 결정의 광 발광 특성을 나타내었다. 광 발광 측정에서는 여기광으로 325 nm의 파장을 갖는 He-Cd 레이저를 사용하였다. 510 nm 부근에서 중심파장을 갖는 강한 녹색 영역의 발광피크만 관찰되고 있다. ZnO 에서 녹색 영역의 발광은 ZnO 내의 산소 공공에 기인한다고 알려져 있다 [11]. 그러므로 상당한 농도의 산소 공공이 정팔면체 형상의 ZnO 결정 내에 존재하고 있음을 알 수 있다.

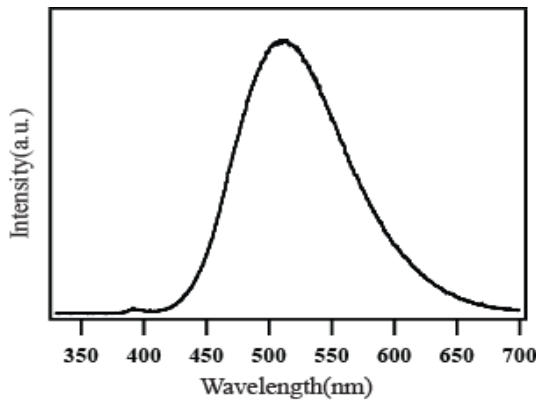


Fig. 5. Room temperature PL spectrum of the product synthesized by thermal evaporation of ZnF_2 powder in air.

4. 결론

ZnF_2 분말을 열증발법의 원료로 사용하여 대기압의 공기 중에서 정팔면체 ZnO 결정들을 간단히 합성하였다. XRD 스펙트럼으로부터 정팔면체 ZnO 결정은 wurtzite 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있었고, EDX 스펙트럼으로부터는 Zn 과 O 로만 구성된 순도가 높은 ZnO 물질임을 알 수 있었다. 상온에서 측정할 광 발광 스펙트럼으로부터는 510 nm의 중심파장을 갖는 녹색영역의 발광피크가 관찰되었고 이는 결정 내에 존재하는 높은 농도의 산소공공에 기인하는 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 동의대학교 자체 학술연구조성비의 지원을 받아 작성되었음 (2012AA190).

REFERENCES

- [1] G. H. Lee, *J. KIEEME*, **24**, 256 (2011).
- [2] G. H. Lee, *J. KIEEME*, **24**, 920 (2011).
- [3] O. Yilmazoglu, J. P. Biethan, A. Evtukh, M. Semenenko, D. Pavlidis, H. L. Hartnagel, and V. Litovchenko, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 4990 (2012).
- [4] X. H. Wang, R. B. Li and D. H. Fan, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 2960 (2011).
- [5] K. Bando, T. Sawabe, K. Asaka, and Y. Masumoto, *J. Lumin.* **108**, 385 (2004).
- [6] J. Yang, Y. Lin, Y. Meng, and Y. Liu, *Ceram. Int.*, **38**, 4555 (2012).
- [7] Y. S. Lim, J. W. Park, S. T. Hong, and J. Kim, *Mater. Sci. Eng. B*, **129**, 100 (2006).
- [8] H. F. Lin, S. C. Liao, and C. T. Hu, *J. Cryst. Growth*, **311**, 1378 (2009).
- [9] Y. Ding, Z. L. Wang, T. Sun, and J. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 153510 (2007).
- [10] Y. Dai, Y. Zhang, and Z. L. Wang, *Solid State Commun.*, **126**, 629 (2003).
- [11] F. Xu, Y. Lu, Y. Xie, and Y. Liu, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1052 (2009).