

공기 중에서 열증발법에 의하여 제작된 튜브 형상의 ZnO 결정

이정현¹, 이근형^{1,a}, 남춘우²

¹ 동의대학교 융합부품공학과

² 동의대학교 전기공학과

Tubular-shaped ZnO Crystals by Thermal Evaporation Technique in Air

Jung-Hun Lee¹, Geun-Hyoung Lee^{1,a}, and Choon-Woo Nahm²

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

² Department of Electrical Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea

(Received February 5, 2014; Revised February 23, 2014; Accepted February 24, 2014)

Abstract: Tubular-shaped ZnO crystals were synthesized by thermal evaporation technique under air atmosphere. Mixture of Zn and Mg powder was used as the source material. The thermal evaporation and oxidation of Zn/Mg mixture were carried out for 1 hr at 1,000°C and 1,200°C under in air under atmospheric pressure. When only Zn powder was used as a source material, tetrapod-shaped ZnO crystals were synthesized. This provides that Mg played a key role in the formation of the tubular-shaped crystals. SEM images showed that the tubular-shaped ZnO crystals grew along [0001] direction. XRD spectrum revealed that the ZnO tubes had hexagonal wurtzite structure. Two emission peaks at 380 nm and 510 nm were observed in the room temperature cathodoluminescence spectrum.

Keywords: Tubular shape, ZnO crystals, Zn/Mg mixture, Thermal evaporation, Air atmosphere

1. 서 론

반도체 금속 산화물의 저차원 마이크로 및 나노구조는 그들의 작은 크기에서 기인하는 높은 비표면적으로 인하여 벌크와는 다른 독특한 광·전자 특성을 나타낸다. 지금까지 선, 막대, 벨트, 콘, 튜브와 같은 다양한 형상을 한 금속 산화물 마이크로/나노구조들이 제작되고 있다. 그중에서도 튜브 형상이 속이 비

어 있는 중공구조로 다른 저차원 구조보다 비표면적이 높기 때문에 가스 센서, 에너지 저장용 소자, 슈퍼커패시터, 이온 배터리, 태양전지 분야에 응용될 경우 소자들의 효율과 성능을 향상시킬 것으로 기대되어 높은 주목을 받고 있다.

ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 60 meV의 큰 여기자 결합에너지 때문에 자외발광소자 [1], 가스 센서 [2], 태양전지 [3] 등에서의 응용이 기대되는 반도체 산화물이다. 튜브 형상의 ZnO 결정들이 가스 센서, 태양전지 등에 응용되면 이들 소자의 성능이 크게 향상될 것으로 기대된다. 그래서 튜브 형상의 ZnO 결정을 합성하려는 노력들이 많이 이루어지고 있다. 그럼에도 불구하고 다량의 결정을 합성하는 것이 여전히 숙제로 남아있다.

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

본 실험에서는 Zn/Mg 혼합 분말을 열증발법의 원료로 사용하여 튜브 형상의 ZnO 결정을 다량으로 합성하는데 성공하였다. 열증발법은 간단하면서도 저비용으로 저차원 구조를 합성할 수 있는 방법이다. 특히, 본 실험에서는 진공 중이 아닌 공기 중 대기압 분위기에서 간단히 합성할 수 있었다.

본 논문에서는 Zn/Mg 혼합 원료 분말을 공기 중 대기압 분위기에서 기화, 산화시킴으로써 생성된 튜브 형상의 ZnO 결정의 결정 구조와 광학적 특성에 대해 보고한다.

2. 실험 방법

Zn과 Mg 분말을 혼합하여 원료로 사용되었다. 0.5 g의 Zn 분말과 0.5 g의 Mg 분말을 잘 혼합하여 알루미늄 도가니에 넣고, 원료의 증발과 산화를 위하여 대기 분위기의 박스형 전기로에 알루미늄 도가니를 넣었다.

그림 1에 실험 방법을 도식적으로 나타내었다. 생성된 산화물의 형상 및 특성에 미치는 온도의 영향을 조사하기 위하여 공정온도는 1,000°C와 1,200°C로 하였다. 전기로 온도를 10°C/min의 속도로 공정온도까지 올렸고, 1시간 동안 유지한 후 전원을 끄고 상온까지 내렸다. 알루미늄 도가니 내에 생성된 산화 생성물의 성분, 미세구조 및 음극선 발광 등의 광학적 특성을 분석하였다.

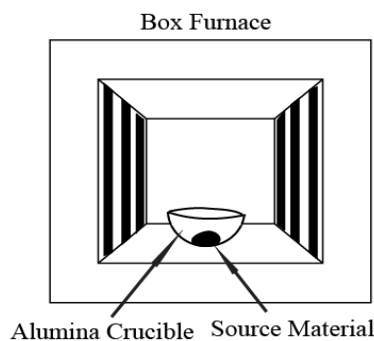


Fig. 1. A schematic of the experimental environment.

생성물의 결정학적 구조는 X-선 회절 분석기(XRD, X'Pert Pro Multi Purpose Diffractometer, PANalytical, Netherlands)를 사용하여 분석하였고,

생성물의 형상은 주사전자현미경 (SEM, Quanta 200 FEG, FEI Co., Netherlands)으로 관찰하였다. 구성 성분은 주사전자현미경에 부착된 에너지 분산 X선 분광분석기(EDX, Quanta 200, EDAX INC., USA)로 평가하였고, 발광 특성은 음극선 발광분석기(CL, Mono CL4, GATAN Co., United Kingdom)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

산화 생성물을 확인하기 위하여 X선 회절 분석을 하였다. 그림 2는 산화 생성물들의 XRD 패턴을 나타낸다. (a)와 (b)는 각각 1,000°C와 1,200°C에서 생성된 산화 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다. 31.8°, 34.5°, 36.3°, 47.6°, 56.6°에서의 피크들은 육방정의 wurtzite 결정 구조를 갖는 ZnO 결정의 (100), (002), (101), (102), (110) 결정면으로부터의 회절피크들과 정확히 일치한다. XRD 분석 결과로부터 생성된 산화 생성물은 ZnO임을 알 수 있다.

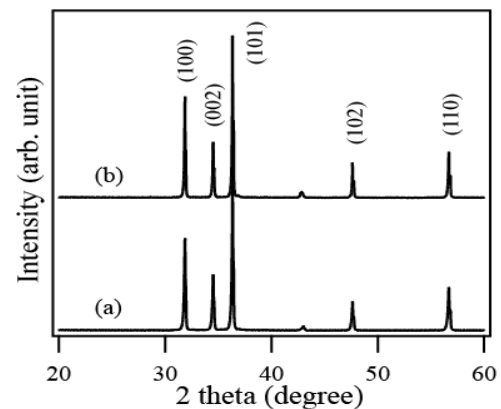


Fig. 2. XRD patterns of the products synthesized by thermal evaporation of mixture of Zn and Mg powders at (a) 1,000°C and (b) 1,200°C in air.

산화 생성물의 구성 성분을 살펴보기 위하여 EDX 분석을 행하였다. 그림 3(a)와 (b)는 각각 1,000°C와 1,200°C에서 생성된 산화 생성물의 EDX 패턴을 나타낸다. 생성물은 Zn과 O 원소로만 구성되어 있으며 Mg를 포함한 다른 어떤 성분도 검출되지 않았다. 이로부터 생성물은 순도가 높은 ZnO 물질임을 알 수 있다.

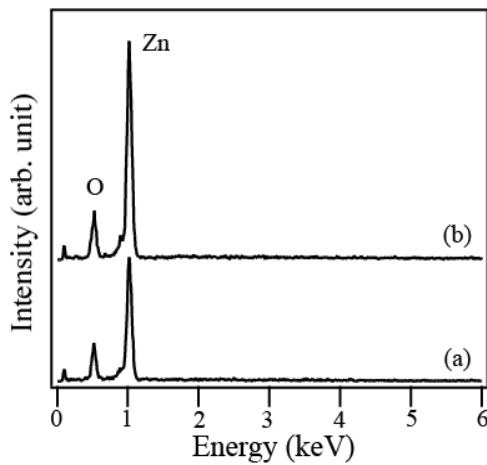


Fig. 3. EDX spectra of the products synthesized by thermal evaporation of mixture of Zn and Mg powders (a) 1,000°C and (b) 1,200°C in air.

산화 생성물의 형상은 SEM으로 관찰하였다. 그림 4(a)와 (b)는 각각 1,000°C와 1,200°C에서 생성된 산화 생성물의 SEM 사진을 나타낸다. 생성온도에 관계없이 ZnO는 튜브 형상을 한 결정들로 구성되어 있다. SEM 사진으로부터 튜브 형상을 한 결정의 단면이 육각형임을 명확히 알 수 있다. 이로부터 튜브 형상의 결정은 ZnO 결정의 [001] 방향으로 성장함을 알 수 있다. 1,000°C에서 생성된 ZnO 결정은 성장하면서 단면적이 커지는 역육각뿔 형태의 막대 모양을 나타내고 있으나 1,200°C에서 생성된 ZnO 결정의 경우에는 역육각뿔 형상으로 성장하다가 다시 단면적이 작아지는 육각뿔 형상으로 성장하고 있음을 알 수 있다. 1,000°C에서 생성된 ZnO 결정들은 500 nm~5 μm 범위의 폭과 수십 μm의 길이를 가지지만 1,200°C에서 생성된 ZnO 결정들은 1 μm~10 μm 범위의 폭과 수십 μm의 길이를 갖고 있다. 생성온도가 높을수록 생성된 결정의 폭과 길이가 커지고 있음을 알 수 있다.

튜브 형상을 하는 ZnO 결정의 음극선 발광특성을 상온에서 측정하였다. 그림 5(a)와 (b)는 각각 1,000°C와 1,200°C에서 생성된 ZnO 결정의 음극선 발광 스펙트럼을 나타낸다. 380 nm에서 중심파장을 갖는 자외 발광 피크와 510 nm에서 중심파장을 갖는 녹색 발광 피크가 관찰된다. ZnO에서 자외 발광은 여기자에 기인하고 녹색 영역의 발광은 산소 공공에 기인한다고 알려졌다 [4,5]. 따라서 녹색 발광 강도에 대한 자외

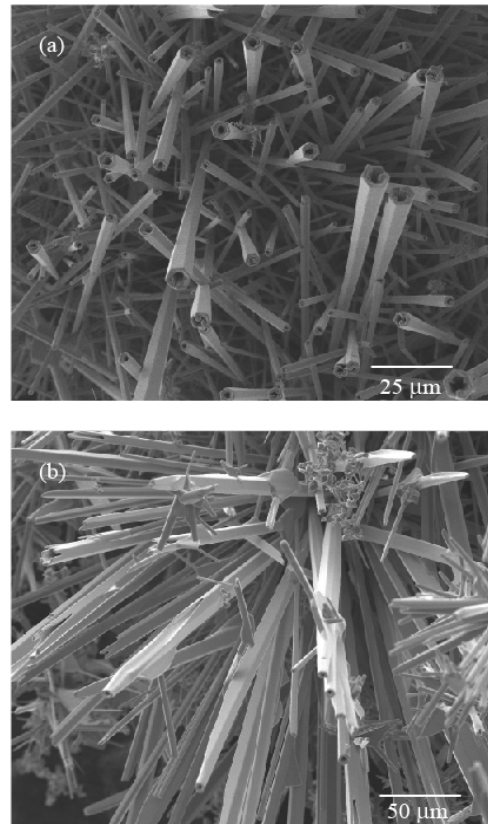


Fig. 4. SEM images of the products synthesized by thermal evaporation of mixture of Zn and Mg powders (a) 1,000°C and (b) 1,200°C in air.

발광 강도의 비가 클수록 ZnO 결정의 결정성이 높다는 것을 나타낸다. 1,000°C에서 생성된 ZnO의 녹색 발광 강도에 대한 자외 발광 강도의 비가 1,200°C에서 생성된 ZnO의 녹색 발광 강도에 대한 자외 발광 강도의 비보다 크다는 사실로부터 1,000°C에서 생성된 ZnO 결정의 결정성이 1,200°C에서 생성된 ZnO 결정의 결정성보다 우수하다는 것을 알 수 있다. 1,200°C에서 생성된 ZnO의 경우 녹색 발광의 강도가 매우 높다는 발광 분석 결과로부터 상당한 농도의 산소 공공이 ZnO 결정 내에 존재하고 있음을 알 수 있다. 이는 생성온도가 높을수록 결정 성장 속도가 빨라 내부 결함이 많이 생성되었기 때문으로 생각된다.

한편, 본 실험에서 생성된 튜브 형상의 ZnO 결정들은 Vapor-Solid (VS) 성장 기구에 의해 성장하였으리라 생각된다. SEM 사진으로부터 결정의 끝 부분에 어떠한 촉매 입자들도 관찰되지 않는다는 사실이

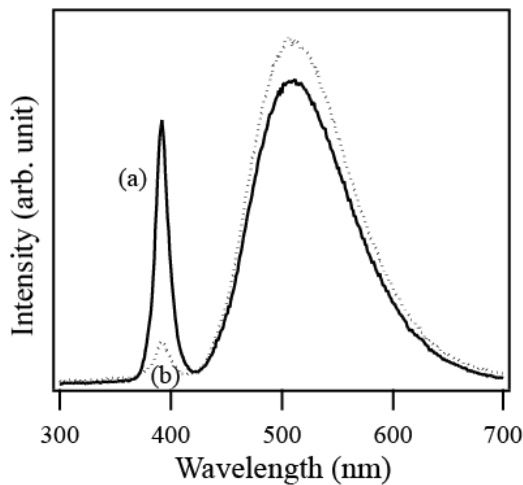


Fig. 5. Room temperature CL spectra of the products synthesized by thermal evaporation of mixture of Zn and Mg powders (a) 1,000°C and (b) 1,200°C in air.

ZnO 결정들이 Vapor-Solid (VS) 성장 기구에 의해 성장하였음을 나타낸다.

튜브 형상의 결정이 형성되는 이유에 대해 살펴보고자 한다. ZnO 결정에서 (001) 면이 가장 빠른 성장 속도를 가진다고 알려졌다 [6]. 그러므로 ZnO 결정의 성장초기에 결정들은 [001] 방향으로 성장하면서 육방정 형상의 막대 모양으로 성장하게 된다. 한편, ZnO는 조밀 충전 육방정(HCP) 구조로 기저면인 (001) 면이 가장 낮은 표면에너지를 갖게 된다. 따라서 (001) 면의 산화 속도가 다른 결정면들의 산화 속도보다 느리다. 결과적으로, 육방정 형상의 ZnO 막대의 옆면인 {100} 면들의 산화 속도는 빨라 ZnO를 형성하는 반면에 (001)면은 산화가 잘되지 않아 ZnOx($X < 1$)를 형성하게 된다. ZnOx는 ZnO보다 용점이 낮아서 육방정 막대의 내부에 있는 ZnOx는 Zn 증기로 승화되어 결정의 내부가 비어 있는 튜브 형상으로 되는 것으로 생각된다. 이런 가정을 입증하기 위하여 육방정 형상의 막대 모양을 가진 ZnO 결정들의 성장초기 단계에서의 형상을 관찰하고자 하였다. 마침 1,000°C에서 생성된 산화물 일부에서 성장초기 과정에 있다고 생각되는 작은 크기의 ZnO 결정들이 그림 6과 같이 관찰되었다. 그림에서 튜브형상의 ZnO 나노막대는 관찰되지 않았다. 따라서 튜브형상은 성장의 초기 단계에서부터 형성되는 것이 아니라 성장이 상당히 진행된 후에 형성되기 시작한다는 사실을 알 수 있었다.

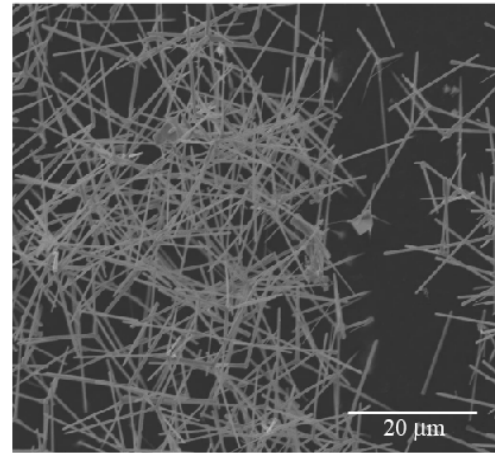


Fig. 6. SEM image of the ZnO crystals at the initial stage of crystal growth.

한편, Zn 분말을 원료 분말로 하여 열 증발시켜 산화시켰을 경우에는 tetrapod 형상의 ZnO 결정이 생성되었다 [7]. Zn/Mg 혼합 분말을 사용하였을 경우에는 튜브 형상의 ZnO 결정이 생성된 본 실험 결과로부터 Mg가 튜브 형상의 ZnO 결정의 생성에 매우 중요한 역할을 했다는 사실을 알 수 있었다. Mg의 역할에 대해 다음과 같이 추론해 보았다.

Mg의 용점은 650°C로 용점이 419°C인 Zn보다 높다. 따라서 Zn이 먼저 기화되어 산화될 것이다. 생성된 ZnO 핵들은 [001] 방향으로 성장하여 육방정 형상의 막대 모양을 형성한다. 앞서 설명하였듯이 ZnO 막대는 ZnOx/ZnO core-shell 구조를 형성한다. 온도가 Mg의 용점에 도달하면 Mg가 기화되어 Mg 증기가 산화하기 시작한다. 결과적으로 Mg 증기의 산화로 인하여 ZnO 결정 주위에는 환원성 분위기가 조성된다. 환원성 분위기로 인하여 결정 내부에 있는 ZnOx가 더욱 쉽게 Zn 증기로 환원되며 더욱 기화 속도가 빠르게 된다. 이 때문에 결정 내부에 중공의 형성을 촉진하는 것으로 생각된다.

4. 결론

Zn/Mg 혼합 분말을 열증발법의 원료로 사용하여 대기압의 공기 중에서 튜브 형상의 ZnO 결정들을 합성하였다. XRD 분석으로부터 튜브 형상의 ZnO 결정은 육방정의 wurtzite 결정 구조를 가지고 있고, [001]

방향으로 성장함을 알 수 있었다. 성장온도가 높을수록 결정이 역육각뿔 형상으로 성장하다가 다시 육각뿔 형상으로 성장하였다. 상온에서 측정된 음극선 발광 스펙트럼으로부터는 성장온도가 높을수록 생성된 ZnO 결정 내에 존재하는 산소공공의 농도가 높아짐을 알 수 있었다. 한편, Mg은 ZnO 결정 주위에 환원성 분위기를 형성함으로써 튜브 형상의 ZnO 결정 형성을 촉진하는 것으로 생각된다. Mg의 역할을 명확히 규명하기 위하여 더욱 많은 실험과 고찰이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 동의대학교 자체 학술연구조성비의 지원을 받아 작성되었음 (2013AA158).

REFERENCES

- [1] B. O. Jung, Y. H. Kwon, D. J. Seo, D. S. Lee, and H. K. Cho, *J. Cryst. Growth*, **370**, 314 (2013).
- [2] C. W. Na, S. Y. Park, and J. H. Lee, *Sensor. Actuat., B*, **174**, 495 (2012).
- [3] Y. T. Kim, J. Park, S. Kim, D. W. Park, and J. Choi, *Electrochem. Acta*, **78**, 417 (2012).
- [4] F. Xu, Y. Lu, Y. Xie, and Y. Liu, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1052 (2009).
- [5] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 403 (1996).
- [6] W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong, and Z. W. Yin, *J. Cryst. Growth*, **203**, 186 (1999).
- [7] G. H. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **259**, 562 (2012).