

Al-Zn 혼합물을 용융 산화시켜 생성되는 ZnO 나노선의 성장에 미치는 산소압력의 영향

이근형[†]

동의대학교 융합부품공학과

Effect of Oxygen Pressure in the Synthesis of ZnO Nanowires through Melt Oxidation of Al-Zn Mixture

Geun-Hyoung Lee[†]

Department of Materials & Components Engineering, Dong-eui University, 176 Eomgwangno, Busanjin-gu, Busan 614-714, Korea

(2014년 4월 27일 접수: 2014년 5월 22일 최종수정: 2014년 5월 22일 채택)

Abstract The effect of oxygen pressure on the synthesis of ZnO nanowires by means of melt-oxidation of an Al-Zn mixture was investigated. The samples were prepared in oxygen ambient for 1 h at 1000 °C under oxygen pressure ranging from 0.5 to 100 Torr. ZnO nanowires were formed at oxygen pressures lower than 10 Torr. As the oxygen pressure increased from 0.5 to 10 Torr, the width of the nanowires increased, but their length decreased. The ZnO nanowires had a needle shape, which became gradually thinner toward the tip. X-ray diffraction patterns showed that the nanowires had a hexagonal wurtzite structure. However, ZnO nanowires were not observed when the oxygen pressure increased from 10 Torr to 100 Torr. In room-temperature cathodeluminescence spectra of the ZnO nanowires, the intensity of ultra-violet emission at 380 nm increased with decreasing oxygen pressure, which indicated that the lower the oxygen pressure, the better the crystallinity of the ZnO nanowires.

Key words Al-Zn mixture, directive oxidation, ZnO, nanowires, oxygen pressure.

1. 서 론

나노소재는 벌크재료와는 다른 독특한 물리·화학적 특성 때문에 큰 주목을 받고 있다. 지난 수년 동안, Si, GaAs, GaP, GaN 등과 같은 반도체 나노구조들이 합성되었고, 최근에는 산화물 나노구조들이 전자·광디바이스에의 응용 가능성으로 인해 큰 관심을 받고 있다. 산화물 중에서도 ZnO는 투명전도성 박막, 태양 전지용 투명전극, 표면탄성과 소자, 가스 센서를 포함하는 많은 분야에서 응용이 기대되는 재료이다. 특히, ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 60 meV의 큰 여기자 결합에너지 때문에 자외선 발광 다이오드와 레이저 다이오드와 같은 자외 발광 소자에의 응용이 기대된다.¹⁾ 이러한 ZnO의 뛰

어난 광학 특성 때문에 ZnO 나노구조는 나노 광전자 소자에의 응용이 기대되고 있다. 최근에는 ZnO 나노선에서 자외선 레이저 특성이 관찰되었고²⁾ 이 때문에 ZnO 나노선의 합성과 특성 평가와 관련된 연구들이 활발하게 이루어지고 있다. 또한, 나노구조는 큰 표면적을 가지고 있기 때문에 감도가 매우 높은 가스 센서에의 응용도 기대된다.³⁾ 지금까지 나노선, 나노튜브, 나노벨트 같은 다양한 형상의 ZnO 나노구조들이 열증발법, 수열합성법, 화학 기상 증착법, 졸-겔법 등과 같은 여러 합성법에 의하여 합성되었다.

한편, 우리 연구팀은 Al-Zn 혼합물을 공기 중에서 용융 산화시켜 ZnO 나노구조를 합성한 결과를 발표한 적이 있다.⁴⁾ Al-Zn 혼합물의 용융 산화에서는 Al-Zn 혼합물 용

[†]Corresponding author

E-Mail : ghl@deu.ac.kr (G.-H. Lee, Dong-eui Univ.)

© Materials Research Society of Korea, 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.

체의 표면 상부에서 Al의 산화가 먼저 일어나기 시작한다. 그로 인하여 고체 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 층이 용체 표면에 형성된다. 액상 Zn은 표면에 형성된 고체 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 층 내에 생성된 미세한 채널들을 통하여 고체 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 층 표면 위로 올라오고, 표면층 위로 이동한 Zn은 높은 증기압 때문에 기화가 되며 산소와 반응하여 ZnO를 생성한다. Zn의 산화가 미세 채널 위에서 일어나기 때문에 미세 채널이 ZnO 나노선의 생성에 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다. 이처럼 원료 물질을 고온에서 증발시켜 기화된 물질을 일정한 조건에서 응축시켜 나노구조를 제작하는 방법들에서는 일반적으로 분위기 가스 중의 산소함량이나 산소분압이 나노구조의 생성과 형상에 영향을 미칠 것으로 생각한다.

이에 본 실험에서는 Al-Zn 혼합물을 용융 산화시켜 ZnO 나노선을 생성하는 과정에서 산소압력이 ZnO 나노구조의 생성 및 성장에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험 방법

ZnO 나노선을 합성하기 위한 원료로서 Al과 Zn 분말을 10:1의 질량비로 혼합한 혼합물을 사용하였다. Al과 Zn 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 공기 분위기의 박스형 전기로에 넣은 후 700°C 에서 용융시켜 알루미늄 막

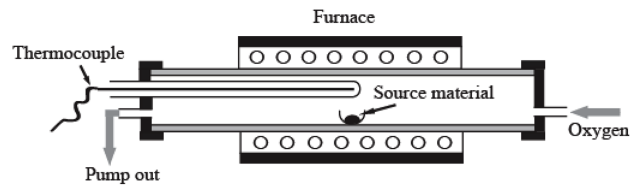


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

대로 용탕을 잘 제어 두 금속이 잘 혼합되도록 하였다. 상온까지 냉각한 후, 원료물질이 들어 있는 알루미늄 도가니를 튜브형 전기로에 넣어 산화 실험을 진행하였다. 실험을 진행하기 전에 석영유리관 내부를 로터리 펌프로 $\sim 1 \times 10^{-1}$ Torr까지 진공상태로 만든 후, 산소 가스를 주입하여 압력을 조절하였다. 산소압력의 영향을 살펴보기 위하여 산소압력은 0.5~100 Torr 범위에서 변화시키면서 실험을 하였다. 산소압력을 조정된 후 전기로의 온도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 1000°C 까지 올렸고, 1시간 동안 유지한 후 전원을 끄고 상온까지 내렸다. Fig. 1에 산화 실험에서 사용된 튜브형 전기로를 도식적으로 나타내었다. 실험 장치는 수평형 전기로(길이 50 cm), 석영유리관(지름 10 cm, 길이 120 cm), 저진공 로터리 펌프, 가스 공급계 및 유량계로 구성되어있다.

알루미늄 도가니 내부에 생성된 생성물의 형상, 구성 성분, 결정구조 및 음극선 발광 등의 광학적 특성을 분

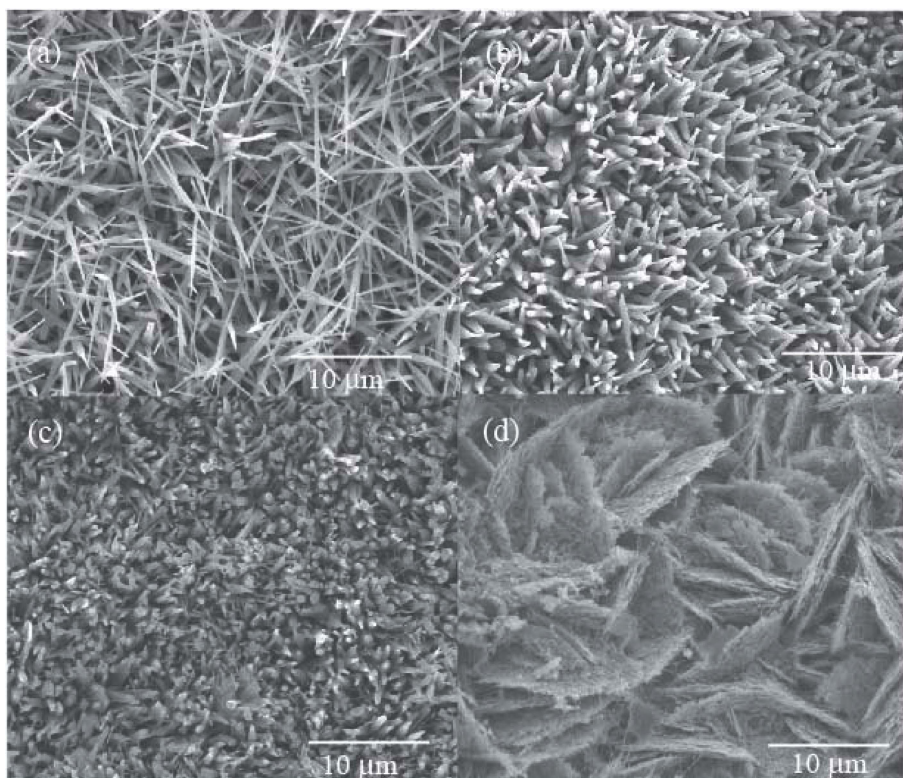


Fig. 2. SEM images of the products synthesized by thermal evaporation of Al-Zn mixture at oxygen pressures of (a) 0.5 Torr, (b) 1 Torr, (c) 10 Torr and (d) 100 Torr.

석하였다. 생성물의 형상은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였고 구성 성분은 주사전자현미경에 부착된 에너지 분산 X선 분광분석기(EDX)로 평가하였다. X-선 회절 분석기(XRD)를 사용하여 생성물의 결정학적 구조를 분석하였고, 음극선 발광 특성은 음극선 발광 분광분석기(CL)로 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 산소압력에 따른 산화 생성물의 형상을 나타낸 SEM 사진들이다. (a)~(d) 사진은 각각 산소압력 0.5 Torr, 1 Torr, 10 Torr, 100 Torr 조건에서 생성된 생성물의 형상을 나타낸다. 0.5 Torr에서 10 Torr의 조건에서는 나노선이 관찰되고 있다. 0.5 Torr의 산소압력 조건에서 생성된 나노선은 폭이 평균 200 nm, 길이는 5~15 μm 이며 끝은 직선의 형상을 나타낸다. 나노선은 성장할수록 폭이 작아져서 끝 부분의 폭은 평균 100 nm를 나타내고 있다. 폭이 성장할수록 작아지면서 나노선은 침상(needle)형상을 나타낸다. 이러한 형상은 빠른 성장 속도를 가진 결정면이 빨리 소멸한다는 결정 성장 이론을 잘 증명하고 있다.⁵⁾ 성장 속도가 빠른 면이 소멸하면서 나노선이 성장할수록 폭이 감소하여 침상형상을 만든다.

1 Torr의 산소압력 조건에서는 폭이 700 nm이고 길이가 2 μm 인 나노선이 생성되었다. 0.5 Torr 조건에서 생성된 나노선보다 폭은 증가하였고 길이는 상당히 감소하였다. 10 Torr의 산소압력 조건에서 생성된 나노선은 폭이 1 μm , 길이가 1.5 μm 로 1 Torr의 산소압력 조건에서 생성된 나노선보다 폭은 더욱 증가하였고 길이는 감소하였다. 1 Torr와 10 Torr의 조건에서 생성된 나노선들도 성장하면서 폭이 작아지는 형상을 나타내고 있다. 이상의 결과로부터 산소압력이 증가할수록 생성되는 나노선의 폭은 증가하고 길이는 감소함을 알 수 있다. 한편, 산소압력이 100 Torr로 더욱 증가하면 나노선이 생성되지 않고 거친 표면을 가진 flake 형상의 결정이 관찰되고 있다.

산화 생성물의 결정학적 구조를 살펴보기 위하여 XRD 분석을 하였다. Fig. 3(a)에서 (d)는 각각 0.5 Torr, 1 Torr, 10 Torr, 100 Torr의 산소압력 조건에서 생성된 산화 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다. XRD 패턴의 모든 회절 피크들이 육방정의 wurtzite 구조를 가지는 ZnO에서 나타나는 피크들과 잘 일치하였다. ZnO 이외의 다른 물질에서 기인한 회절피크는 관찰되지 않았다. XRD 결과로부터 산화 생성물은 wurtzite 구조를 가지는 ZnO임을 알 수 있다. Fig. 4는 생성물의 구성성분을 나타내는 EDX 패턴이다. 산소압력에 상관없이 모든 생성물은 Zn과 O 원소로만 구성되어 있으며 그 외의 다른 어떤 성분도 검출되지 않았다. 이런 사실로부터 생성물은 순도가 높은

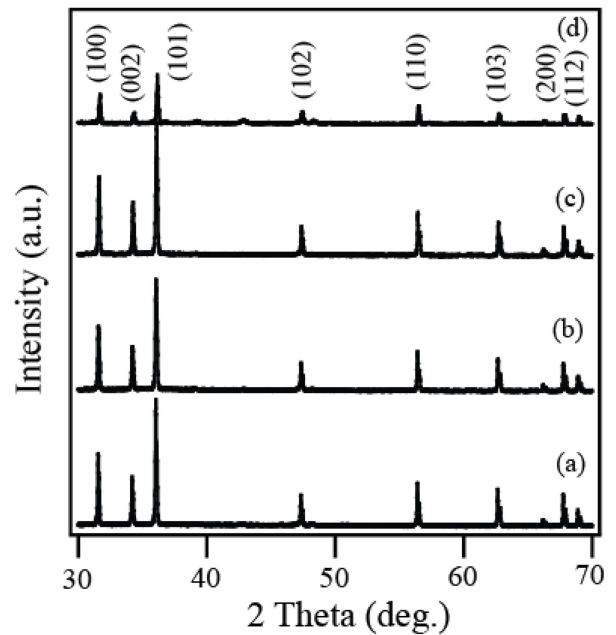


Fig. 3. XRD patterns of the products synthesized by thermal evaporation of Al-Zn mixture at oxygen pressures of (a) 0.5 Torr, (b) 1 Torr, (c) 10 Torr and (d) 100 Torr.

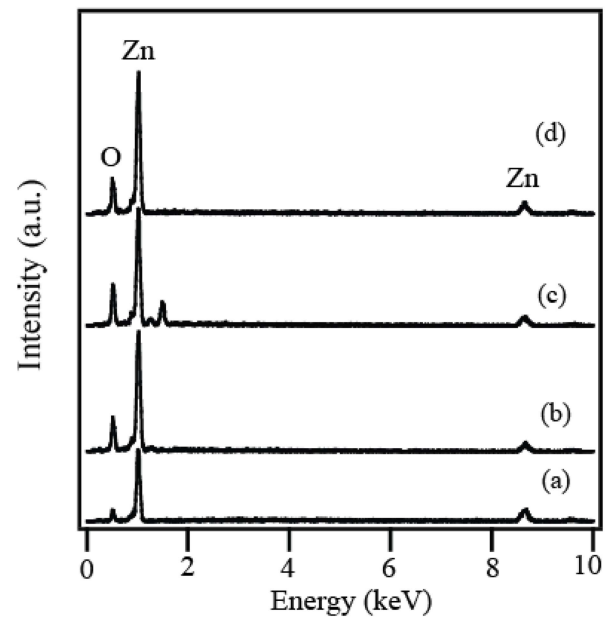


Fig. 4. EDX spectra of the products synthesized by thermal evaporation of Al-Zn mixture at oxygen pressures of (a) 0.5 Torr, (b) 1 Torr, (c) 10 Torr and (d) 100 Torr.

ZnO 물질임을 알 수 있다.

여러 산소압력 조건에서 생성된 ZnO의 음극선 발광 특성을 상온에서 측정하였다. Fig. 5(a)와 (b)는 각각 산소압력 0.5 Torr와 1 Torr 조건에서 생성된 ZnO의 음극선 발광 스펙트럼을 나타낸다. 10 Torr와 100 Torr의 산소압력 조건에서 생성된 ZnO로부터는 어떠한 발광 스펙트럼도 관

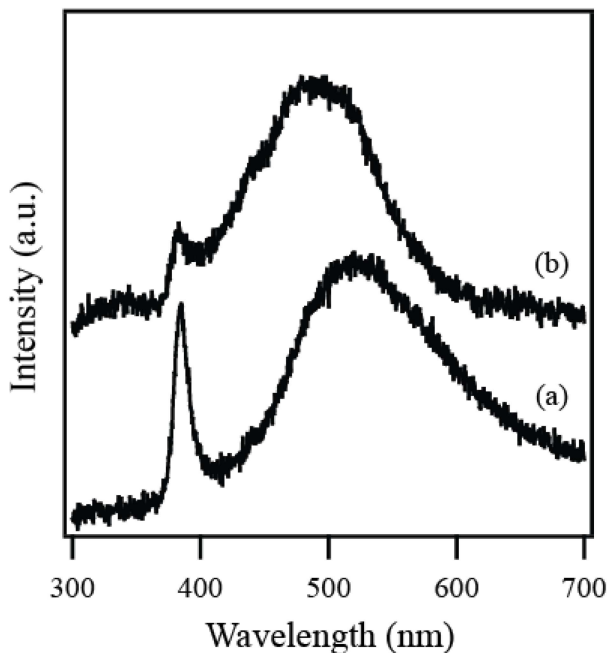


Fig. 5. CL spectra of the products synthesized by thermal evaporation of Al-Zn mixture at oxygen pressures of (a) 0.5 Torr, and (b) 1 Torr.

찰되지 않았다. 10 Torr와 100 Torr의 산소압력 조건에서는 Zn의 산화 속도가 빨라 ZnO의 결정성이 좋지 않았을 것으로 생각된다. 이런 추론은 산소압력 0.5 Torr와 1 Torr 조건에서 생성된 생성물의 음극선 발광 스펙트럼으로부터도 알 수 있다. 0.5 Torr의 산소압력 조건에서 생성된 ZnO로부터는 380 nm 부근의 자외 발광피크와 520 nm 부근의 녹색 발광피크가 관찰되었다. ZnO에서 380 nm 부근의 자외 영역 발광은 여기자 결합에 기인하는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 한편, 520 nm 부근의 녹색 발광은 산소 공공, 침입형 아연 원자 또는 아연 공공과 같은 다양한 격자 결함 등에 기인하는 것으로 알려져 있다.^{7,8)} 그러나, Lin 등에 의하면 높은 산소압력 조건에서 제작된 ZnO를 분석하여 Zn 원자 자리에 치환된 산소 원자가 520 nm의 녹색 발광에 중요한 역할을 한다고 설명하였다.⁸⁾ 본 실험에서도 높은 산소압력 조건에서 생성된 ZnO에서 녹색 발광 강도가 높다는 실험결과로부터 녹색 발광은 치환형 산소에 기인하는 것으로 생각된다. 0.5 Torr의 산소압력 조건에서 생성된 ZnO의 음극선 발광 스펙트럼과 비교하였을 때, 1 Torr의 조건에서 생성된 ZnO에서는 380 nm의 자외 발광의 강도가 매우 감소하였고 반면에 520 nm 부근의 녹색 발광의 강도는 매우 높다. 이는 치환형 산소의 농도가 높다는 것을 나타낸다. 산소압력이 높을수록 Zn 위치에 치환되는 산소 원자의 농도가 증가하여 결정성이 낮아진 것으로 생각된다. 이

런 이유로 인하여 10 Torr와 100 Torr의 산소압력 조건에서 생성된 ZnO는 상당히 높은 농도의 결정 결함을 가졌을 것으로 생각된다.

4. 결 론

Al-Zn 혼합물을 용융 산화시켜 ZnO 나노구조를 합성하는 방법에서 산소압력이 ZnO 나노구조의 생성과 형상 그리고 음극선 발광 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 산소압력이 낮을수록 ZnO 나노선의 폭은 작아지고 길이는 길어졌다. 산소압력이 나노선의 폭과 길이에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 또한, 산소압력이 10 Torr 이하에서는 나노선이 생성되었으나 100 Torr 조건에서는 나노선이 관찰되지 않았다는 실험결과로부터 나노선이 생성되기 위해서는 적절한 산소압력이 필요하다는 사실도 알 수 있었다. 실온에서 측정된 음극선 발광 스펙트럼으로부터는 산소압력이 낮을수록 생성된 ZnO 나노선으로부터 높은 강도의 자외 발광 강도가 관찰되었고 이로부터 결정성이 우수함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 동의대학교 자체 학술연구조성비의 지원을 받았고(2014AA020), 2014년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 것임(2011-0006947).

References

1. S. J. Pearton and F. Ren, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **3**, 51 (2014).
2. M. H. Hunag, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. weber, R. Russo and P. Yang, *Science*, **292**, 1897 (2001).
3. Y. Abdi, S. M. Jebreil Khadem and P. Afzali, *Curr. Appl. Phys.*, **14**, 227 (2014).
4. I. S. Kim and G. H. Lee, *Solid. State. Commun.*, **123**, 191 (2002).
5. G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials*, p.118, Imperial College Press, England (2004).
6. H. J. Ko, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, I. Kobayashi and H. Uchida, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1905 (2000).
7. K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7983 (1996).
8. M. Liu, A. H. Kitai and P. Mascher, *J. Lumin.*, **54**, 35 (1992).