

## Zn-Mn 혼합물의 열 증발에 의한 ZnO 결정의 성장에 미치는 Mn의 영향

이근형<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 동의대학교 융합부품공학과

### Effect of Mn on the Growth of ZnO Crystals via a Thermal Evaporation of Zn-Mn Mixture

Geun-Hyoung Lee<sup>1,a</sup>

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

(Received April 24, 2014; Revised June 13, 2014; Accepted June 16, 2014)

**Abstract:** ZnO crystals with different morphologies were synthesized through a thermal evaporation of Zn-Mn mixtures in air. The morphology was dependant on the Mn content in Zn-Mn mixture. The morphology was changed from rod to tetrapod shape with decreasing Mn content in Zn-Mn mixture. The result indicates that the concentration of Mn might be responsible for the different morphologies of ZnO crystals. XRD spectra showed that the ZnO crystals had a hexagonal wurtzite crystal structures. For all the samples, room temperature cathodoluminescence spectra showed a ultra-violet emission at 380 nm and a green emission at around 500 nm. However, the intensity ratio of ultra-violet emission to green emission was significantly different with the Mn content in the source material.

**Keywords:** Zn-Mn mixture, Thermal evaporation, ZnO crystals, Mn content, Morphological change

#### 1. 서론

ZnO는 넓은 밴드갭과 큰 여기자 결합에너지를 가지고 있어 광전자 디바이스에 응용이 가능하다. 3.37 eV의 넓은 밴드갭은 디스플레이와 태양전지에서 투명전극으로의 활용을 가능하게 하고 또한 자외발광소자의 실현을 가능하게 한다. 60 meV의 큰 여기자 결합에너지는 상온에서도 여기자를 안정하게 하여 낮은 문턱 전압으로 레이저 발진을 가능하게 한다 [1].

한편, 나노구조는 벌크와는 다른 물리 화학적 특성을 나타내기 때문에 반도체를 중심으로 다양한 형상을 한 나노구조를 합성하려는 연구가 이루어지고 있다. 최근에 ZnO에서도 다양한 형상을 한 나노구조들이 합성되고 있다. 특히 ZnO 나노구조에서 레이저 발진이 관찰된 이후 [2], 여러 형상의 나노구조를 합성하려는 연구가 더욱 활발히 이루어지고 있다. 지금까지 나노선, 나노튜브, 나노빔, 나노벨트 등의 형상을 한 나노구조들이 합성되었다.

나노구조의 합성에는 VS (vapor-solid) 성장양식을 이용한 방법과 VLS (vapor-liquid-solid) 성장양식을 이용한 방법이 있다. VS 성장에서는 기화된 성장물질이 응축하여 결정핵을 만들고 연속적으로 성장하여 나노구조를 형성한다. VS 성장에서는 금속 촉매가 필

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

요 없다. 그러나 VLS 성장에서는 금속 촉매가 필요하다. 촉매는 나노구조가 성장하는 동안에 성장 물질과 합금을 형성하여 액상 방울을 만들어야만 한다. 촉매 액상 입자 속으로 성장 물질이 용해되면서 과포화 상태가 되면 성장 물질의 핵이 생성되고 성장하여 나노구조를 만들게 된다. 촉매의 조건으로는 성장 온도에서 성장 물질과 합금 용액을 형성할 수 있어야 한다. ZnO 나노구조를 합성하는데 있어서도 Zn과 합금을 형성할 수 있는 Au, Ni, Co, Sn 등의 금속이 촉매로 사용되고 있다 [3-5]. Zn과의 합금을 형성하는 금속으로 Mn도 있으나 Zn와 Mn의 혼합물 또는 합금을 이용하여 Mn이 ZnO 나노결정의 성장과 형상에 미치는 영향을 보고한 예가 없다.

본 연구에서는 Zn과 Mn의 혼합물을 원료로 사용하여 고온에서 열 증발과 산화시켜 나노결정을 성장시킬 수 있는지 살펴보고, 나노결정의 성장에 미치는 Mn의 영향을 살펴보았다.

## 2. 실험 방법

원료로는 Aldrich사의 순도 99.99%의 Zn 분말과 Mn 분말의 혼합물이 사용되었다. Zn과 Mn의 무게비가 각각 0.5/1.0, 0.5/0.5, 1.0/0.5로 혼합된 3종류의 원료 혼합물이 준비되었다. 원료를 알루미늄 도가니에 넣고, 열 증발과 증발된 기체의 산화 공정을 위하여 대기압 공기 분위기의 전기로에 넣었다. 전기로 온도를 10°C/min의 속도로 1,200°C까지 올렸고, 1시간 동안 유지한 후 전원을 끄고 상온까지 내렸다. 산화 생성물의 성분, 미세구조 및 음극선 발광 등의 광학적 특성을 분석하였다.

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

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 각각 다른 무게비로 혼합한 Zn-Mn 혼합물을 대기압 공기 분위기의 전기로에서 1,200°C, 1시간 열 증발과 산화를 시켜 생성한 산화 생성물의 형

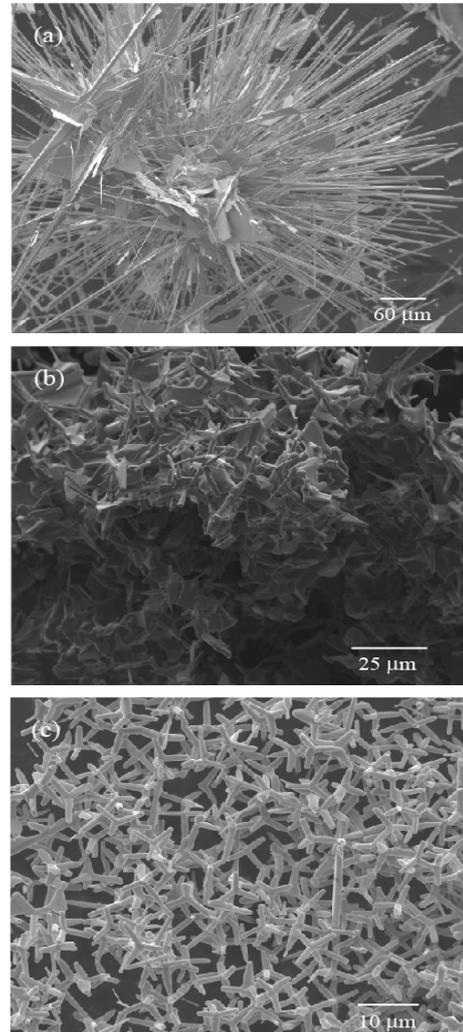
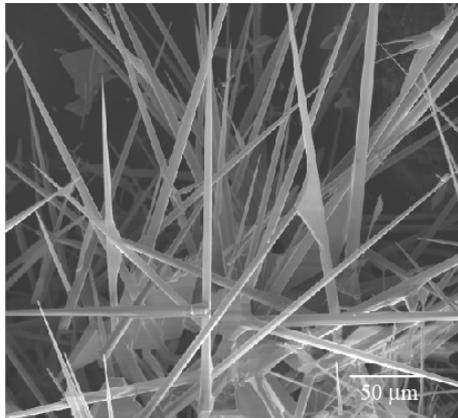


Fig. 1. SEM images of the products synthesized by thermal evaporation of Zn-Mn mixtures with Zn/Mn ratios of (a) 0.5/1.0, (b) 0.5/0.5, and (c) 1.0/0.5.

상을 나타낸 SEM 사진이다. 그림 1(a)~(c) 사진은 Zn/Mn의 무게비가 각각 0.5/1.0, 0.5/0.5, 1.0/0.5로 혼합된 원료를 사용하여 합성된 생성물의 형상이다. Zn/Mn의 무게비가 0.5/1.0인 Zn-Mn 혼합물을 원료로 사용한 경우에는 선 형상의 결정이 생성되었다.

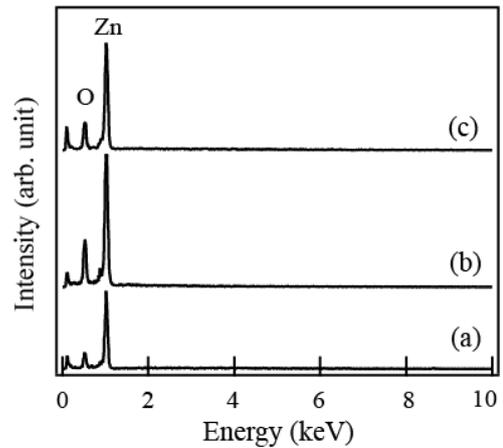
그림 2에 선 형상의 결정을 확대한 사진을 나타내었다. 결정의 끝 부분은 매우 뾰족하여 침상의 형상이다. 결정의 끝 부분에는 어떠한 촉매 입자도 관찰되지 않고 있으며 결정의 폭이 성장하면서 점점 작아지고 있다는 사실로부터 결정의 성장은 전형적인 vapor-solid (VS) 성장 기구를 따르고 있음을 알 수 있다. 선의 폭은 700 nm에서부터 4 μm의 것도 관찰



**Fig. 2.** High magnification SEM image of the product synthesized by thermal evaporation of Zn-Mn mixture with a Zn/Mn ratio of 0.5/1.0.

되었다. 길이는 평균 수백  $\mu\text{m}$ 이다. 선의 폭과 길이로부터 선 형상 결정의 종횡비 (aspect ratio)가 10 이상의 매우 큰 값을 나타내고 있다. Zn/Mn의 무게비가 0.5/0.5인 Zn-Mn 혼합물을 원료로 사용한 경우에는 특정한 형상의 결정이 생성되지 않았다. Zn/Mn의 무게비가 1.0/0.5인 Zn-Mn 혼합물을 원료로 사용한 경우에는 4개의 발이 결정의 중심으로부터 뻗어 나온 전형적인 tetrapod 형상의 결정이 관찰되고 있다. 발의 폭은 평균  $1\ \mu\text{m}$ , 길이는 평균  $4\ \mu\text{m}$ 를 나타내고 있다. 결정들의 크기가 거의 차이가 없어 크기 분포가 매우 좁다. tetrapod 형상 결정의 끝 부분에서도 촉매 입자들이 관찰되지 않고 있다는 사실은 tetrapod 형상의 결정도 vapor-solid 성장 기구에 의해 성장하였음을 의미한다. 이상의 실험 결과로부터 열 증발법에 의해 생성되는 결정의 형상이 원료 혼합물의 Zn/Mn 무게비에 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

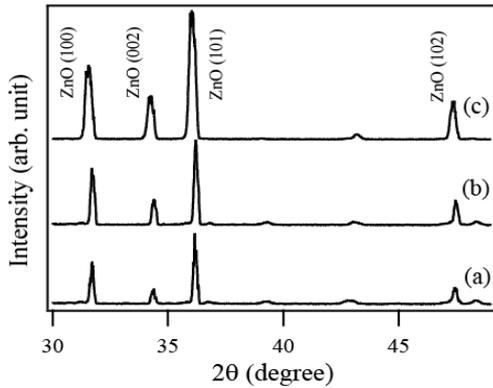
그림 3에 생성물들의 구성 성분을 분석한 EDX 패턴을 나타내었다. (a), (b), (c)는 각각 Zn/Mn의 무게비가 0.5/1.0, 0.5/0.5, 1.0/0.5로 혼합된 원료를 사용하여 합성된 생성물의 EDX 패턴이다. 원료 혼합물을 구성하는 Zn/Mn의 무게비에 상관없이 모든 생성물은 Zn과 O 원소로만 구성되어 있으며 Mn을 포함한 다른 어떤 성분도 검출되지 않았다. 이로부터 생성물은 순도가 높은 ZnO 물질임을 알 수 있다. 공정 온도인  $1,200^\circ\text{C}$ 에서, 끓는점이  $907^\circ\text{C}$ 인 Zn은 기체 상태로 산소와 반응하여 ZnO의 핵을 형성하고 나노결정으로



**Fig. 3.** EDX spectra of the products synthesized by thermal evaporation of Zn-Mn mixtures with Zn/Mn ratios of (a) 0.5/1.0, (b) 0.5/0.5, and (c) 1.0/0.5.

성장하였으나 녹는점이  $1,244^\circ\text{C}$ 인 Mn은 고체 또는 액체 상태였기 때문에 Zn과 Mn의 화합물로 이루어진 나노결정이 형성될 수 없었을 것으로 생각된다. 그러나 Mn은 산소와 반응하여 산화물을 형성하면서 Zn과 반응하는 산소 농도에 영향을 미쳤을 것이고 산소 농도의 변화가 ZnO 나노결정의 성장에 영향을 미쳤을 것으로 추론된다. 일반적으로 ZnO 나노구조의 형상은 분위기 내의 산소 농도에 영향을 받는다고 알려졌다 [6]. 공정 온도로 온도가 상승함에 따라 Zn이 먼저 기화하고 산화하여 ZnO 결정핵을 형성할 것이다. 온도가 더욱 상승하여 Mn의 녹는점에 도달함에 따라 Mn의 증기가 발생하고 산소와 반응하여 산소를 소비함으로써 Zn과 반응할 산소의 농도에 영향을 미쳤을 것이다. Zn/Mn 혼합물 내의 Mn의 양에 따라 소비되는 산소의 양도 달라서 Zn과 반응하는 산소의 농도도 달라지며 이는 ZnO 결정핵의 성장에 다른 영향을 미치게 되고 이는 다시 나노구조의 형상에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. 환원성 분위기를 만드는 물질인 C를 Zn 또는 ZnO와 혼합하여 다양한 형상의 ZnO 나노구조를 합성한 연구 결과들은 산소의 농도가 ZnO 나노구조의 형상에 영향을 미친다는 사실을 잘 증명하고 있다.

그림 4는 산화 생성물의 결정학적 구조를 분석한 XRD 패턴을 나타낸다. (a)~(c)는 각각 Zn/Mn의 무게비가 0.5/1.0, 0.5/0.5, 1.0/0.5로 혼합된 원료를 사용하여 합성된 생성물의 XRD 패턴이다. XRD 패턴에서

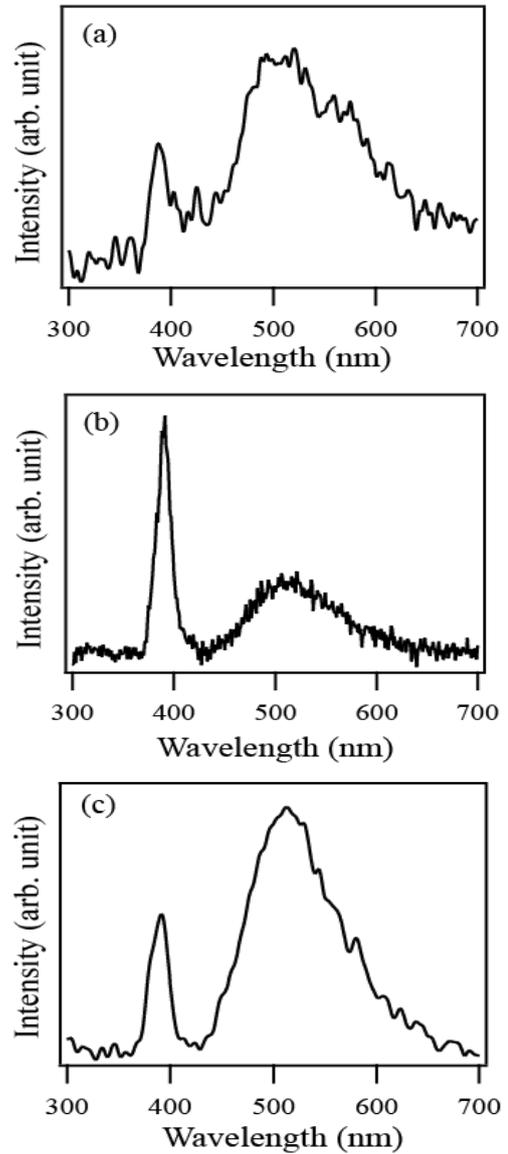


**Fig. 4.** XRD patterns of the products synthesized by thermal evaporation of Zn-Mn mixtures with Zn/Mn ratios of (a) 0.5/1.0, (b) 0.5/0.5, and (c) 1.0/0.5.

관찰되는 모든 회절 피크는 wurtzite 결정구조를 가지는 ZnO 결정에서 나타나는 회절 피크들과 일치한다. Zn-Mn 원료 혼합물의 Zn/Mn 무게비에 상관없이 XRD 패턴은 같은 양상을 보이고 있다. XRD 패턴에서는 Zn-Mn 화합물과 관련된 회절 피크는 관찰되지 않았다. XRD 패턴으로부터 생성된 산화 생성물은 wurtzite 구조의 ZnO임을 알 수 있다.

이상의 SEM, EDX, XRD 실험 결과로부터 Zn-Mn 분말 혼합물을 원료로 사용하여 열 증발을 시키고 발생한 기체를 산화시켜 결정을 생성시키는 경우에도 순도가 높은 ZnO 결정이 생성됨을 알 수 있었다. 원료 혼합물을 구성하는 Zn/Mn의 무게비에 따라 생성되는 ZnO 결정의 형상이 크게 다르다는 사실은 Mn이 ZnO 결정의 형상에 큰 영향을 미치고 있음을 의미하나 SEM 사진으로부터 Mn은 ZnO 결정의 성장 과정에서 어떠한 촉매 역할도 하지 않았음을 알 수 있었다.

그림 5(a, b, c)는 Zn/Mn의 무게비가 각각 0.5/1.0, 0.5/0.5, 1.0/0.5로 혼합된 원료를 사용하여 생성된 ZnO의 상온 음극선 발광 패턴을 나타낸다. 모든 샘플에서 380 nm 부근에서 중심파장을 가진 자외 발광 피크와 510 nm 부근에서 중심파장을 가진 녹색 영역의 발광이 관찰되고 있다. 자외 발광은 여기자 결합에 기인하는 것으로 알려졌으며 [7] 녹색 발광은 Zn 공공, 산소 공공, 침입형 Zn 입자, 침입형 산소입자와 같은 결정 내의 결함과 관련이 있는 것으로 알려져 있다 [8]. 따라서 380 nm 부근의 자외 발광의 발광 강도가 높을수록 ZnO 결정의 결정성이 우수함을 나타낸다.



**Fig. 5.** Room temperature CL spectra of the products synthesized by thermal evaporation of Zn-Mn mixtures with Zn/Mn ratios of (a) 0.5/1.0, (b) 0.5/0.5, and (c) 1.0/0.5.

그림 5로부터 알 수 있듯이 원료의 Zn/Mn 무게비가 0.5/1.0와 1.0/0.5인 경우에는 자외 발광의 발광 강도에 비해서 녹색 발광의 발광 강도가 매우 높다. 이는 ZnO 결정 내에 결정 결함의 농도가 높다는 것을 나타낸다. 반면에 원료의 Zn/Mn 무게비가 0.5/0.5인 경우에는 녹색 발광의 발광 강도에 비해서 자외 발광의 발광 강도가 매우 높다는 사실로부터 이 조건에서

생성된 ZnO는 결정성이 우수함을 알 수 있다. SEM 관찰 결과를 보면 원료의 Zn/Mn 무게비가 0.5/1.0와 1.0/0.5인 경우에는 선 형상 또는 tetrapod 형상의 특정한 형상을 가진 ZnO 결정이 성장하였으나 원료의 Zn/Mn 무게비가 0.5/0.5인 경우에는 특정한 형상의 ZnO 결정이 성장하지 않았다. 즉, Zn에 대한 Mn의 무게비가 높거나 낮은 경우에는 특정한 형상의 ZnO 결정이 생성되었다. 그러나 그런 조건에서 생성된 ZnO 결정에서는 결정 결함의 농도가 높았다. Zn에 대한 Mn의 무게비가 높으면 산화되는 Mn의 양이 많아 Zn 증기와 반응하는 산소의 농도가 낮아지고, 반대로 Zn에 대한 Mn의 무게비가 낮으면 산화되는 Mn의 양이 적어 Zn 증기와 반응하는 산소의 농도가 높아지게 된다. Zn에 대한 Mn의 무게비가 다르면 Zn 증기와 반응하는 산소의 농도가 달라지게 때문에 ZnO 결정의 형상이 달라졌을 것으로 생각된다. Zn 증기와 반응하는 산소의 농도가 낮은 조건에서는 ZnO 결정이 선 형상으로 성장하였다. 산소의 농도가 높은 조건에서는 특정한 형상의 결정이 성장하지 않았다. Park 등의 연구 결과에 의하면 분위기 가스 중의 산소의 양이 적으면 선 형상의 ZnO 결정이 성장하였으나 산소의 양이 많으면 특정한 형상의 ZnO 결정이 생성되지 않았다 [6]. 이는 우리의 실험 결과와 잘 일치한다. 따라서 Mn은 Zn 증기와 반응하는 산소 농도에 영향을 주고 이는 생성되는 ZnO 결정의 형상에 영향을 주는 것으로 생각된다. 한편, Zn 원료만을 공기 분위기에서 열 증발시켜 ZnO 나노구조를 합성한 연구 결과에 의하면 Zn 증기는 공기 중의 산소와 반응하여 tetrapod 형상의 ZnO 나노구조를 형성한다 [9]. 따라서 원료분말의 Zn/Mn의 무게비가 1.0/0.5인 경우에는 높은 Zn 증기 농도에 인하여 tetrapod 형상을 한 ZnO 결정들이 형성된 것으로 추론된다.

#### 4. 결론

Zn/Mn의 무게비가 다른 Zn-Mn 혼합물을 열 증발법의 원료로 사용하여 선형의 ZnO 결정과 tetrapod 형상의 ZnO 결정을 생성하였다.

Mn은 ZnO 결정의 성장에 촉매 역할을 하지는 않았으나 Zn 증기와 반응하는 산소의 농도에 영향을 주었을 것으로 생각한다.

Zn에 대한 Mn의 무게비에 따라 나노선과 tetrapod 형상의 ZnO 결정이 성장하였다. Zn에 대한 Mn의 무게비가 높거나 낮은 조건에서 성장한 ZnO 결정으로부터는 결정 결함에 기인하는 녹색 영역의 발광 강도가 높게 관찰되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2014년도 동의대학교 자체 학술연구조성비의 지원을 받았고 (2014AA021), 2014년도 정부 (교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임 (2011-0006947).

#### REFERENCES

- [1] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2230 (1997).
- [2] B. Zou, R. B. Liu, F. Wang, A. Pan, L. Cao, and Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12865 (2006).
- [3] Y. H. Kang, C. G. Choi, Y. S. Kim, and J. K. Kim, *Mater. Lett.*, **63**, 679 (2009).
- [4] T. Y. Kim, J. Y. Kim, M. Senthil Kumar, E. K. Suh, and K. S. Nahm, *J. Cryst. Growth*, **270**, 491 (2004).
- [5] C. Lan, J. Gong, Y. Su, K. Li, and S. Yang, *Physica E*, **44**, 791 (2012).
- [6] N. K. Park, G. B. Han, J. D. Lee, S. O. Ryu, T. J. Lee, W. C. Chang, and C. H. Chang, *Curr. Appl. Phys.*, **6**, e176 (2006).
- [7] H. J. Ko, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, I. Kobayashi, and H. Uchida, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1905 (2000).
- [8] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7983 (1996).
- [9] G. H. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **259**, 562 (2012).