

# Zn과 Cu 혼합 분말의 열 증발에 의하여 생성된 ZnO 결정의 형상 변화 및 발광 특성

이근형<sup>†</sup>

동의대학교 신소재공학부 전기전자소재공학전공

## Morphological Change and Luminescence Properties of ZnO Crystals Synthesized by Thermal Evaporation of a Mixture of Zn and Cu Powder

Geun-Hyoung Lee<sup>†</sup>

Electrical & Electronic Materials Engineering Major, Division of Advanced Materials Engineering,  
Dong-eui University, 176 Eomgwangno, Busanjin-gu, Busan 47340, Republic of Korea

(Received July 11, 2018 : Revised September 12, 2018 : Accepted September 13, 2018)

**Abstract** ZnO crystals with different morphologies are synthesized through thermal evaporation of the mixture of Zn and Cu powder in air at atmospheric pressure. ZnO crystals with wire shape are synthesized when the process is performed at 1,000 °C, while tetrapod-shaped ZnO crystals begin to form at 1,100 °C. The wire-shaped ZnO crystals form even at 1,000 °C, indicating that Cu acts as a reducing agent. As the temperature increases to 1,200 °C, a large quantity of tetrapod-shaped ZnO crystals form and their size also increases. In addition to the tetrapods, rod-shaped ZnO crystals are observed. The atomic ratio of Zn and O in the ZnO crystals is approximately 1:1 with an increasing process temperature from 1,000 °C to 1,200 °C. For the ZnO crystals synthesized at 1,000 °C, no luminescence spectrum is observed. A weak visible luminescence is detected for the ZnO crystals prepared at 1,100 °C. Ultraviolet and visible luminescence peaks with strong intensities are observed in the luminescence spectrum of the ZnO crystals formed at 1,200 °C.

**Key words** zinc oxide crystals, mixture of Zn and Cu, thermal evaporation, morphology change.

### 1. 서 론

ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지와 60 meV의 큰 여기자 결합에너지를 갖는 반도체 물질이다. 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지로 인하여 자외선 영역의 발광 특성을 나타내기 때문에 자외선 영역의 발광 다이오드에 응용이 가능하고, 또한 평판디스플레이와 태양전지 등의 광전자 소자에 투명전극으로도 사용할 수 있다. 이 외에도 투명트랜지스터와 가스 센서로 응용이 기대된다. 60 meV의 큰 여기자 결합에너지는 실온에서도 자외선 영역의 레이저 발진을 가능하게 하여 ZnO를 이용한 자외선 레이저 다이오드의 개발 가능성을 높였다. 이처럼 다양한 광·전자분야에의 응용이 가능한 ZnO는 마이크로

/나노결정에서 레이저 발진이 관찰된 이후에 더욱 큰 주목을 받고 있다.<sup>1,2)</sup>

지금까지, 다양한 형상의 ZnO 마이크로/나노결정들이 물리적/화학적 합성방법을 이용하여 합성되고 있다.<sup>3-6)</sup> 화학적 합성법보다는 물리적 합성법이 간단하고 편리하며 물리적 합성법 중에서도 원료 물질을 열로 기화시켜 증기상을 형성하고 증기상을 응축시켜 결정을 형성하는 열 증발법이 가장 간단하고 효율적인 방법으로 알려져 있다.

한편, 1차원 구조의 마이크로/나노결정의 성장 기구에는 vapor-solid(VS) 기구와 vapor-liquid-solid(VLS) 기구가 있다.<sup>7,8)</sup> VLS 성장 기구에서는 성장 온도에서 촉매에 의한 액상 방울이 형성되어야 하며 액상 방울은 성장 물질의 용해도를 가져야 한다. Zn-Cu의 경우, 전 조

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : [ghl@deu.ac.kr](mailto: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.

성 범위에서 고용체를 형성하므로 Zn과 Cu의 혼합물을 열증발법의 원료로 사용할 경우, 촉매 액상 방울이 형성되어 VLS 성장 기구에 의한 1차원 구조의 ZnO 마이크로/나노결정의 성장이 가능할 수 있다고 예측된다.

이에 본 연구에서는 Zn 분말과 Cu 분말을 혼합한 원료 물질을 열 증발시켜 생성된 ZnO 마이크로/나노결정의 형상과 발광 특성에 미치는 Cu의 영향을 살펴보았다.

## 2. 실험 방법

0.60 g의 Zn 분말(시그마알드리치, 20-30 mesh, ≥ 99.8%)과 0.15 g의 Cu(시그마알드리치, < 425 μm, 99.5%) 분말을 원통에 넣고 불밀 장치를 이용하여 5시간 동안 혼합하였다. 혼합한 원료 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 후 박스형 전기로의 중심에 넣고 전기로의 온도를 5 °C/min의 속도로 공정온도까지 올렸다. 온도에 따른 산화물의 형상 변화와 발광 특성을 관찰하기 위하여 공정온도는 각각 1,000 °C, 1,100 °C, 1,200 °C로 하였다. 열 증발 공정은 대기압의 공기 분위기에서 행하였고 공정시간은 1시간으로 하였다. 공정이 끝난 후 전기로의 전원을 끄

고 시료는 실온까지 공랭하였다. 기판은 사용하지 않았으며 도가니 안에서 하얀색과 검은색 분말의 산화 생성물이 생성되었고 분석을 위하여 채취되었다.

생성된 산화물들의 형상은 주사전자현미경(SEM, Quanta 200 FEG, 가속전압 15 kV)으로 관찰하였고 구성 성분 및 조성은 에너지 분산형 X선 분석기(EDX, Quanta 200, 가속전압: 15 kV)로 측정하였다. 발광특성은 음극선 발광 분석기(CL, MonoCL4)로 분석하였다. XRD 분석은 하얀색과 검은색 분말을 함께 분석하였고, SEM, EDX, CL 분석은 하얀색 산화 생성물 분말에 대해 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 공기 중에서 각각 1,000 °C, 1,100 °C, 1,200 °C에서 1시간 동안 Zn-Cu 원료를 열 증발시켜 생성한 산화 생성물의 XRD 패턴이다. 모든 분석 시료에서 동일한 X선 회절 패턴을 보여주고 있다. ZnO와 CuO의 회절 패턴이 관찰되고 있다. ZnO의 회절 패턴은 격자 상수가  $a = b = 0.324 \text{ nm}$ ,  $c = 0.520 \text{ nm}$ 인 육방정 wurtzite 결정 구조를 가진 ZnO의 회절 패턴과 잘 일치하고 있

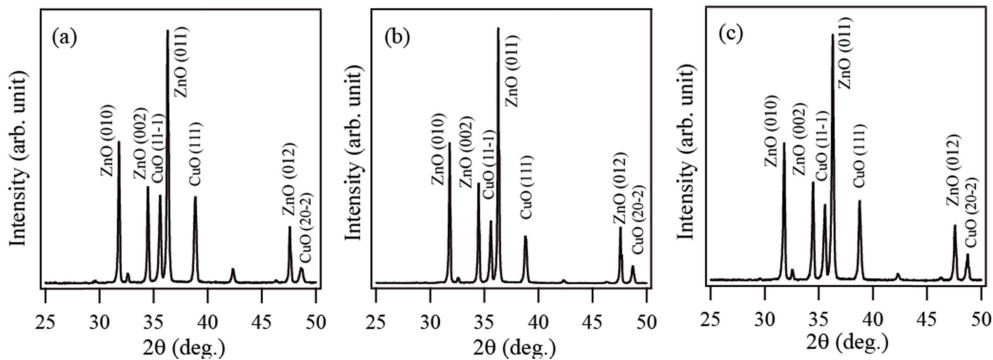


Fig. 1. XRD patterns of the products prepared through thermal evaporation of Zn/Cu powder mixture at (a) 1,000°C, (b) 1,100°C and (c) 1,200°C for 1 h in air.

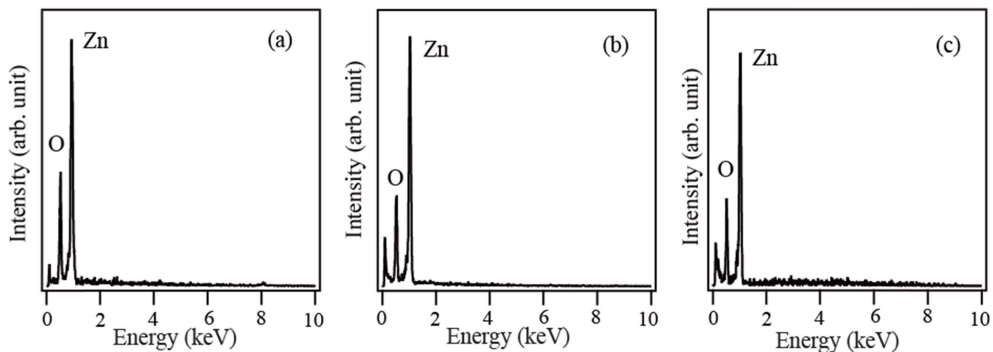
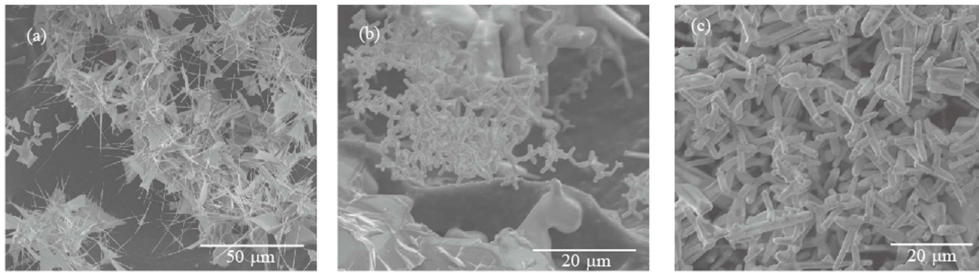
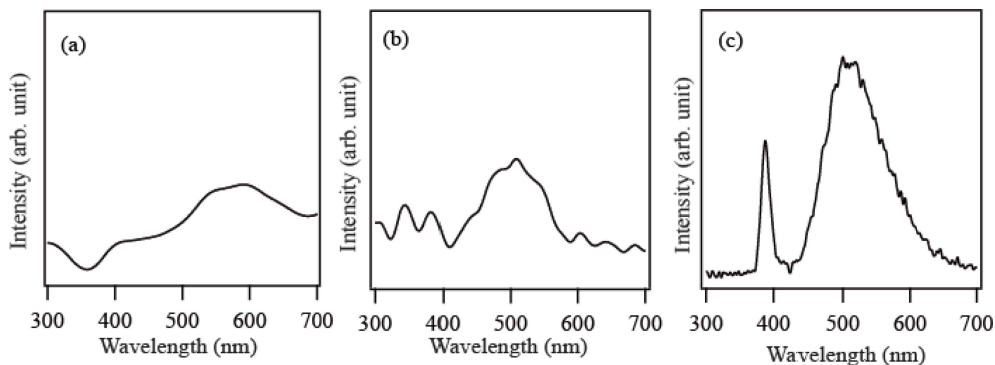


Fig. 2. EDX spectra of the white-colored products prepared through thermal evaporation of Zn/Cu powder mixture at (a) 1,000°C, (b) 1,100°C and (c) 1,200°C for 1 h in air.



**Fig. 3.** SEM images of the ZnO crystals prepared through thermal evaporation of Zn/Cu powder mixture at (a) 1,000°C, (b) 1,100°C and (c) 1,200°C for 1 h in air.



**Fig. 4.** Room temperature CL spectra of the ZnO crystals prepared through thermal evaporation of Zn/Cu powder mixture at (a) 1,000°C, (b) 1,100°C and (c) 1,200°C for 1 h in air.

다. CuO의 회절 패턴은 격자 상수가  $a = 0.469 \text{ nm}$ ,  $b = 0.343 \text{ nm}$ ,  $c = 0.513 \text{ nm}$ 인 단사정계 결정구조를 가진 CuO의 회절 패턴과 잘 일치하고 있다.

Fig. 2는 공기 중에서 각각 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C에서 1시간 동안 Zn-Cu 원료를 열 증발시켜 생성한 하얀색 산화 생성물의 구성 성분과 조성을 측정된 EDX 스펙트럼이다. 모든 생성물은 Zn과 O로 구성된 산화아연임을 알 수 있다. Zn과 O 원소 외에는 어떤 원소도 측정되지 않았기 때문에 불순물이 없는 순수한 산화아연임을 알 수 있다. 특히 Cu 원소도 측정되지 않았다. EDX 스펙트럼으로부터 계산된 산화아연의 Zn과 O의 원자비는 1,000°C일 때 21.1at% : 78.9at%, 1,100°C일 때는 45.7at% : 54.3at%, 그리고 1,200°C일 때는 50.2at% : 49.8at%였다. 공정온도가 높아짐에 따라 Zn과 O의 원자비가 거의 1:1이 되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 공기 중에서 각각 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C에서 1시간 동안 Zn-Cu 원료를 열 증발시켜 생성한 ZnO의 형상을 나타낸 SEM 사진이다. 1,000°C에서 생성된 ZnO는 나노선으로 구성되어 있다. 나노선의 직경은 평균 200 nm이며 길이는 20~30 μm이다. 1,100°C에서는 tetrapod 형상의 ZnO 결정이 성장하기 시작한다. 막대 형상의 결정뿐만 아니라 결정의 중심으로부터 4개

의 막대 형상의 결정이 성장한 tetrapod 형상이 명확히 관찰된다. 막대 결정의 직경은 평균 0.8 μm이며, 길이는 평균 2 μm이다. 결정의 중심에서 뻗어 나온 막대 형상 결정의 직경이 결정의 성장 방향에 따라 일정하다. 결정이 성장함에 따라 결정의 직경이 변하지 않았음을 알 수 있다. 1,200°C의 공정 온도에서는 매우 많은 양의 tetrapod 형상의 ZnO 결정들이 생성되었고 결정의 중심으로부터 뻗어 나온 막대 형상 결정의 크기도 증가하였다. 막대 형상 결정의 직경은 평균 2 μm이며, 길이는 평균 6 μm를 나타낸다. 막대 결정의 직경은 결정 성장이 진행되어도 성장 초기의 직경 크기를 유지하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 1차원 구조의 마이크로/나노 결정이 VLS 성장 기구에 의해 성장할 경우에는 1차원 구조의 마이크로/나노결정의 직경은 성장이 진행되더라도 변화가 없다. 성장 초기의 결정 직경과 성장이 완료될 때의 결정 직경에 차이가 없다는 것이 VLS 성장 기구의 특징 중 하나이다. 또한, 일반적으로 VLS 성장 기구에 의해 성장한 1차원 결정의 끝부분에 촉매가 관찰된다. 그러나 본 실험에서는 1차원 결정의 끝부분에 Cu를 포함한 어떠한 촉매 물질도 관찰되지 않았다. EDX 측정 결과에서도 Cu 원소가 관찰되지 않았기 때문에 1차원 구조의 ZnO 마이크로/나노결정의 성장에 Cu가 촉

매의 역할을 하지 못했음을 알 수 있다. 이로부터 본 실험에서 성장한 ZnO 마이크로/나노결정은 Zn이 촉매 역할을 한 자기 촉매(self-catalytic) VLS 성장 기구에 의해 성장한 것으로 판단된다. 한편, Cu는 1차원 ZnO 결정의 성장을 위한 촉매의 역할을 하지는 못했으나 환원제 역할을 하여 1,000 °C에서도 나노선을 성장할 수 있게 하였다고 추론된다. 1,000 °C에서, 환원제를 사용하지 않고 공기 분위기에서 Zn 분말만을 열 증발시킬 경우에는 Zn 증기와 공기 중의 산소가 반응하여 ZnO의 핵을 생성하며 주로 tetrapod 형상의 ZnO 결정으로 성장한다.<sup>9)</sup> Zn과 산소의 기상 반응으로 생성된 ZnO의 농도가 높은 경우에는 팔면체 형상의 ZnO 결정핵이 생성되며 표면 에너지가 높은 4개의 Zn 종단면에서 결정의 성장이 일어나서 tetrapod 형상의 결정이 된다.<sup>10)</sup> 열증발법에서 탄소를 환원제로 사용하여 ZnO 결정을 합성하는 경우에는 성장하는 ZnO 결정은 선 형상 또는 막대 형상의 1차원 구조를 주로 나타낸다.<sup>11)</sup> 환원 분위기에서는 생성되는 ZnO의 농도가 낮기 때문에 팔면체 형상의 ZnO 결정핵이 생성되기 어려워 tetrapod 형상의 ZnO 결정이 형성되기 어렵다고 생각된다. 본 실험에서는 1,000 °C에서도 ZnO 나노선이 형성되었고 1,200 °C에서도 tetrapod 형상 이외에 막대 형상의 ZnO 결정이 생성되었기 때문에 Cu도 환원성 분위기를 형성한 환원제의 역할을 한 것으로 판단된다.

Fig. 4는 공기 중에서 각각 1,000 °C, 1,100 °C, 1,200 °C에서 1시간 동안 Zn-Cu 원료를 열 증발시켜 생성한 ZnO의 발광 특성을 나타내는 CL 스펙트럼이다. 1,000 °C에서 생성된 ZnO 결정에서는 500~700 nm 범위의 파장을 가진 매우 약한 강도의 발광 피크가 관찰되었다. 결정성이 우수하지 못하기 때문이라고 생각된다. EDX 스펙트럼 분석으로부터 산화아연의 Zn과 O의 원자비는 21.1at% : 78.9at%이었다. 상당히 높은 농도의 Zn 결함이 있음이 관찰되었다. 따라서 결정성이 우수하지 못한 결정이 생성되었음을 알 수 있다. 1,100 °C에서 생성된 ZnO 결정으로부터는 500 nm에서 중심 파장을 가진 발광 피크가 관찰되었다. 일반적으로 ZnO에서 400~700 nm 영역에서의 발광은 결정 내의 침입형 산소 원자, 산소 공공 또는 아연 공공 등의 결함에 기인한다고 알려져 있다.<sup>12)</sup> 1,100 °C에서 생성된 ZnO 결정의 EDX 스펙트럼 분석으로부터 Zn과 O의 원자비가 45.7at% : 54.3at%이었다. 따라서 500 nm에서의 발광 피크는 Zn 공공 또는 침입형 O 원자에 기인한 것으로 생각된다. 1,200 °C에서 생성된 ZnO 결정의 CL 스펙트럼에서는 강한 강도의 500 nm 파장의 발광 피크 외에 380 nm의 중심 파장을 가진 자외선 영역의 발광 피크도 관찰된다. 380 nm 파장의 자외선 발광은 여기자의 결합에 기인하는 것으로 알

려져 있다.<sup>13)</sup> 따라서 380 nm 파장의 자외 발광은 결정성이 우수한 ZnO 결정에서 관찰되고 있다. 1,200 °C에서 생성된 ZnO 결정의 EDS 스펙트럼 분석으로부터 Zn과 O의 원자비는 거의 1:1 이었다. 1,200 °C에서 생성된 ZnO 결정은 1,000 °C, 1,100 °C에서 생성된 결정에 비하여 결정성이 향상되었음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Zn-Cu 혼합분말을 열증발법의 원료로 사용하여 나노선 형상과 tetrapod 형상의 ZnO 마이크로/나노결정을 합성할 수 있었다. 1,000 °C의 온도에서는 ZnO 나노선이 성장하였으나 결정성이 우수하지 못하여 발광 강도가 아주 약했다. 1,100 °C의 온도부터는 tetrapod 형상의 ZnO 결정이 성장하기 시작하였으나 여전히 결함의 농도가 높았기 때문에 500 nm에서 중심 파장을 가진 발광 피크가 관찰되었다. 1,200 °C의 온도에서는 막대 형상 이외에 tetrapod 형상의 ZnO 결정이 다량 생성되었다. 또한 380 nm의 중심 파장을 가진 자외선 발광이 관찰되었다. 이는 ZnO 결정의 결정성이 향상되었음을 나타낸다. Cu는 1차원 구조의 ZnO 결정 성장을 위한 촉매 역할을 하지는 못했으나 환원성 분위기를 형성하는 환원제의 역할을 하여 1차원 ZnO 나노선과 막대 형상의 결정 성장에 영향을 미쳤다.

#### Acknowledgment

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Education(NRF-2018R1D1A1B07047440).

#### References

1. M. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang, *Science*, **292**, 1897 (2001).
2. J. Johnson, H. Yan, P. Yang and R. Saykally, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8816 (2003).
3. J. W. Kim, D. H. Kim, T. H. Ki, J. H. Park and J. M. Myoung, *Korean J. Mater. Res.*, **27**, 658 (2017).
4. S. H. Hwang, K. J. Moon, T. I. Lee and J. M. Myoung, *Korean J. Mater. Res.*, **23**, 255 (2013).
5. N. R. Kim, J. S. Kim, D. J. Byun, D. H. Rho and J. W. Yang, *Korean J. Mater. Res.*, **13**, 668 (2003).
6. W. Thongsuksai, G. Panomsuwan and A. Rodchanarowan, *Mater. Lett.*, **224**, 50 (2018).
7. R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).

8. E. I. Givargizov, *J. Cryst. Growth*, **31**, 20 (1975).
9. G. H. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **259**, 562 (2012).
10. Y. Dai, Y. Zhang and Z. L. Wang, *Solid State Commun.*, **126**, 629 (2003).
11. M. Biswas and E. McGlynn and M. O. Henry, *Microelectron. J.*, **40**, 259 (2009).
12. X. Wang, J. Song and Z. L. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **424**, 86 (2006).
13. S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, H. W. Shim, E. K. Suh and C. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 134 (2002).