

기상이동법에 의해 제조된 ZnO 결정의 형상 및 발광 특성에 미치는 TiO 첨가의 영향

이근형[†]

동의대학교 신소재공학부 전기전자소재공학전공

Effect of TiO Addition on Morphologies and Luminescence Properties of ZnO Crystals Fabricated by Vapor Transport Method

Geun-Hyoung Lee[†]

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

(Received August 10, 2018 : Revised September 27, 2018 : Accepted September 27, 2018)

Abstract ZnO micro/nanocrystals are formed by a vapor transport method. Mixtures of ZnO and TiO powders are used as the source materials. The TiO powder acts as a reducing agent to reduce the ZnO to Zn and plays an important role in the formation of ZnO micro/nanocrystals. The vapor transport process is carried out in air at atmospheric pressure. When the weight ratios of TiO to ZnO in the source material are lower than 1:2, no ZnO micro/nanocrystals are formed. However, when the ratios of TiO to ZnO in the source material are greater than 1:1, the ZnO crystals with one-dimensional wire morphology are formed. In the room temperature cathodoluminescence spectra of all the products, a strong ultraviolet emission centered at 380 nm is observed. As the ratio of TiO to ZnO in the source material increases from 1:2 to 1:1, the intensity ratio of ultraviolet to visible emission increases, suggesting that the crystallinity of the ZnO crystals is improved. Only the ultraviolet emission is observed for the ZnO crystals prepared using the source material with a TiO/ZnO ratio of 2:1.

Key words zinc oxide crystals, ZnO and TiO powder mixture, thermal evaporation, reducing agent.

1. 서 론

최근에, n-형 반도체 물질인 ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 60 meV의 높은 여기자 결합에너지 때문에 전자소자 및 광소자에의 응용 가능성이 높아 큰 주목을 받고 있다. 자외선 영역의 발광소자, 트랜지스터, 가스 센서, 태양전지, 촉매 등의 여러 분야에서 응용이 기대된다. 이처럼 다양한 광·전자분야에의 응용이 가능한 ZnO 물질의 마이크로/나노구조를 활용한 고성능 전자소자 및 광소자의 개발 가능성도 커짐에 따라 ZnO의 마이크로/나노결정에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다.

ZnO 마이크로/나노결정의 합성을 위하여 기상이동법이 널리 사용되고 있다. 기상이동법에는 다양한 원료가 사

용되고 있으나 흑연 같은 환원제를 ZnO 분말과 혼합한 원료를 사용하여 순도가 높은 ZnO 마이크로/나노결정의 합성이 보고되고 있다.¹⁻⁵⁾ 탄소 환원제의 사용으로 ZnO는 용점이 낮은 Zn 또는 ZnOx($X < 1$)로 환원되어 기화되고 산소와 반응하여 ZnO 마이크로/나노결정을 형성하게 된다. 최근에는 탄소족 원소들인 Si, Ge, Sn 등을 환원제로 사용하여 ZnO 마이크로/나노결정의 합성이 보고되고 있다.⁶⁾ 탄소족 원소 이외에도 Zn보다 상대적으로 이온화 에너지가 작은 원소들도 효과적인 환원제로써 사용할 수 있을 것으로 판단된다. Zn의 이온화 에너지(2,640 kJ·mol⁻¹)에 비하여 Ti의 이온화 에너지(1,968 kJ·mol⁻¹)가 작기 때문에 Ti 원소를 ZnO를 환원시킬 환원제로 사용할 가능성이 있다고 판단된다.

[†]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.

이에 본 연구에서는 Zn보다 이온화 에너지가 작은 Ti가 새로운 환원제로 사용할 수 있는지를 살펴보았다. ZnO 분말에 TiO 분말을 혼합한 원료를 사용하여 ZnO 마이크로/나노결정의 제작이 가능한지를 살펴보고 원료 분말의 ZnO/TiO 혼합비에 따른 마이크로/나노결정의 형상과 발광특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

ZnO 분말(제조사: 고순도화학, 순도: 99.999%, 입도: 1 μm)과 TiO 분말(제조사: 시그마 알드리치, 순도: 99.9%, 입도: -325 mesh)을 질량비가 각각 2:1 (0.5 g : 0.25 g), 1:1 (0.5 g : 0.5 g), 1:2 (0.5 g : 1.0 g)로 혼합한 분말을 원료로 사용하여 생성된 ZnO 마이크로/나노결정의 형상과 발광특성에 미치는 질량비의 영향을 살펴보았다. 비교를 위하여 ZnO 분말만을 원료로 사용한 시료도 준비하였다. 원료 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 알루미늄 도가니를 박스형 전기로의 중심에 놓는다. 전기로의 온도를 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올렸다. 합성 공정은 공기 분위기의 대기압 조건에서 행하였고 공정 시간은 1시간으로 하였다. 1시간의 합성 공정이 끝난 후 전

기로의 전원을 끄고 시료는 실온까지 공랭하였다. ZnO/TiO의 질량비가 2:1인 원료와 ZnO 분말만을 원료로 사용한 경우에는 분말 형태의 산화 생성물이 생성되지 않고 큰 덩어리 형태의 생성물이 생성되었으나, ZnO/TiO의 질량비가 1:1과 1:2인 원료의 경우에는 큰 덩어리 형태의 생성물 외에 하얀색의 분말도 관찰되었다. ZnO/TiO의 질량비가 2:1인 원료와 ZnO 분말만을 원료로 사용한 경우에는 큰 덩어리 형태의 생성물을, ZnO/TiO의 질량비가 1:1과 1:2인 원료의 경우에는 하얀색 분말의 생성물을 채취하여 분석하였다.

생성된 산화물들의 형상은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였고 결정구조는 X선 회절 분석기(XRD)로 분석하였다. 구성 성분 및 조성은 에너지 분산형 X선 분석기(EDX)로 측정하였다. 발광특성은 음극선 발광 분석기(CL)로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 ZnO 분말만을 원료로 사용한 경우와 ZnO/TiO 질량비가 각각 2:1, 1:1, 1:2로 혼합한 원료 분말을 사용하여 생성된 산화 생성물의 SEM 사진을 나타낸다.

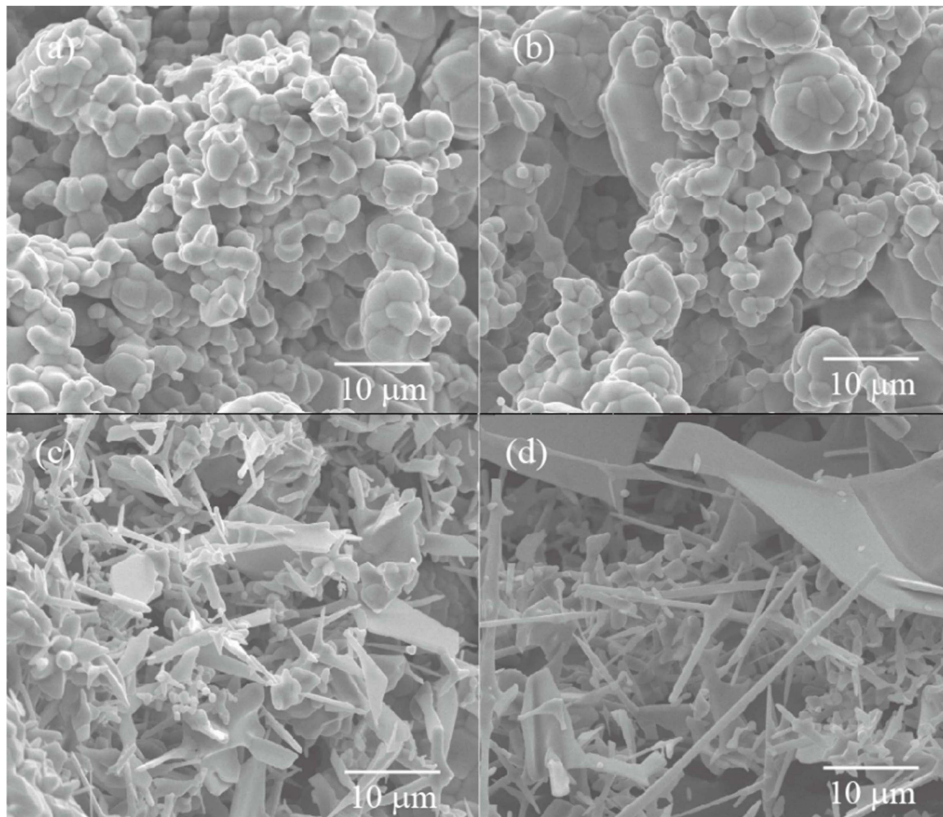


Fig. 1. SEM images of the products prepared through vapor transport method using (a) ZnO powder and ZnO/TiO powders mixed with weight ratios of (b) 2:1, (c) 1:1, and (d) 1:2.

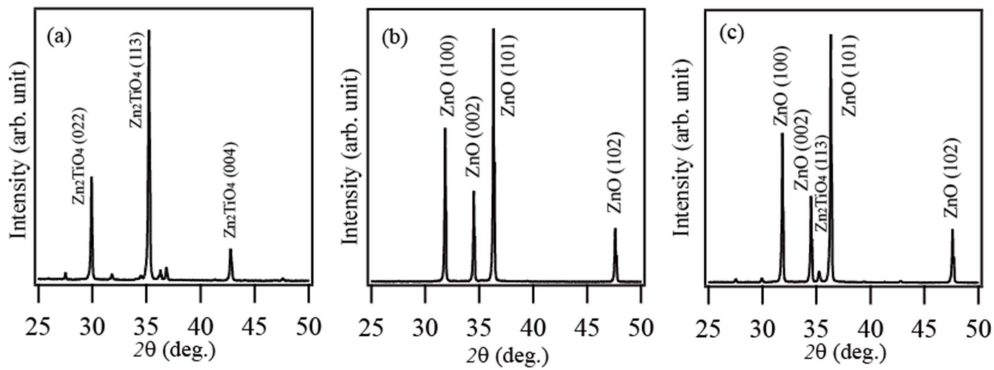


Fig. 2. XRD patterns of the products prepared through vapor transport method using ZnO/TiO powders mixed with weight ratios of (a) 2:1, (b) 1:1, and (c) 1:2.

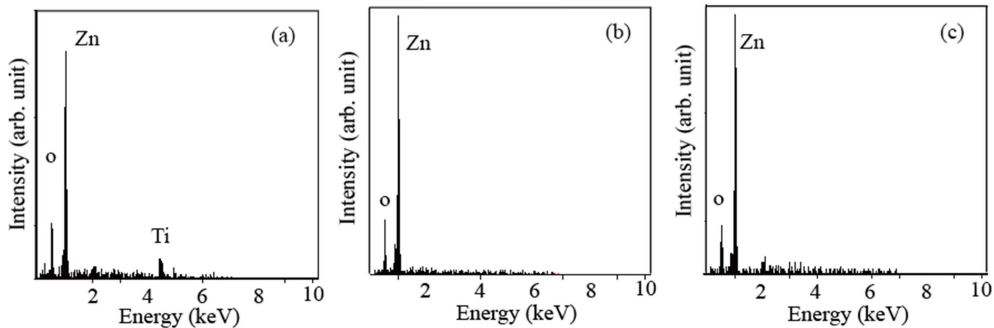


Fig. 3. EDX spectra of the products prepared through vapor transport method using ZnO/TiO powders mixed with weight ratios of (a) 2:1, (b) 1:1, and (c) 1:2.

ZnO 분말만을 원료로 사용한 경우와 원료 분말의 ZnO/TiO 질량비가 2:1인 경우에는 산화 생성물에서 구형의 결정 이외에는 특별한 형상의 결정이 관찰되고 있지 않다. ZnO/TiO 질량비가 1:1로 혼합된 원료 분말을 사용한 경우에는 산화 생성물에서 1차원 구조의 선 형상의 결정과 2차원 구조의 판상 형상의 결정들이 관찰되고 있다. 선 형상 결정의 직경은 약 200 nm에서 700 nm 범위이며 길이는 약 3 μm 에서 12 μm 범위이다. 원료 분말의 ZnO/TiO 질량비가 1:2인 경우에는 선 형상과 판상 형상의 결정들이 크게 성장하였음을 알 수 있다. 선 형상 결정의 직경과 길이는 각각 350 nm ~ 1 μm 와 5 μm ~ 40 μm 범위를 나타낸다.

산화 생성물을 확인하기 위하여 XRD 분석을 하였다. Fig. 2는 ZnO/TiO 질량비가 각각 2:1, 1:1, 1:2로 혼합한 원료 분말을 사용하여 생성된 산화 생성물의 XRD 패턴이다. ZnO와 TiO 분말을 질량비가 2:1로 혼합된 원료 분말을 사용하여 생성된 산화물인 경우에는 Zn_2TiO_4 피크가 주로 관찰되고 있다. 이로부터 ZnO와 TiO 분말들의 고상 반응으로 Zn_2TiO_4 생성물이 생성되었고, SEM 사진으로부터 알 수 있듯이 ZnO와 TiO 분말들이 소결

되어 큰 덩어리의 생성물로 형성되었다. ZnO의 마이크로/나노결정이 생성되지 않았기 때문에 TiO가 ZnO를 용접이 낮은 Zn 또는 ZnO_x 로 환원시키는 환원제 역할을 하지 못했음을 알 수 있다. 이는 TiO의 양이 ZnO를 환원시키기에 충분하지 않았기 때문으로 판단된다. ZnO/TiO 질량비가 각각 1:1, 1:2로 혼합된 원료 분말을 사용한 경우에는 하얀색 분말의 산화 생성물을 XRD로 분석하였다. 주로 wurtzite 결정구조를 가진 ZnO 피크가 관찰되었다. SEM 사진에서 보듯이 1차원 구조의 선 형상과 2차원 구조의 판상 형상의 결정은 wurtzite 결정구조를 갖는 ZnO 결정임을 알 수 있다. 원료 분말의 ZnO/TiO 질량비가 각각 1:1, 1:2인 경우에는 TiO의 양이 ZnO를 용접이 낮은 Zn과 ZnO_x ($X < 1$)로 환원시키기에 충분하여 ZnO에서 기상 상태의 Zn과 ZnO_x 가 발생하고 이들 기체가 공기 중의 산소와 반응하여 wurtzite 결정구조를 가진 ZnO 결정의 핵이 생성되었고 선 형상과 판상 형상의 결정으로 성장하였다. TiO가 TiO_2 로 산화되면서 ZnO는 Zn과 ZnO_x ($X < 1$)로 환원된다고 추론된다.

Fig. 3은 ZnO/TiO 질량비가 각각 2:1, 1:1, 1:2로 혼합한 원료 분말을 사용하여 생성된 산화 생성물의 EDX

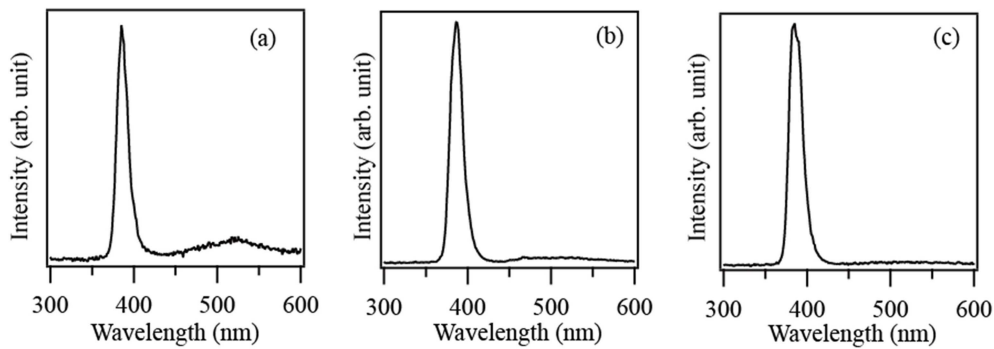


Fig. 4. Room temperature CL spectra of the products prepared through vapor transport method using ZnO/TiO powders mixed with weight ratios of (a) 2:1, (b) 1:1, and (c) 1:2.

패턴이다. ZnO/TiO 질량비가 1:1, 1:2로 혼합한 원료 분말을 사용하여 생성된 하얀색 분말 생성물에서는 Zn과 O 이외에는 Ti 피크가 관찰되지 않고 있다. 따라서, 1차원 구조의 선 형상과 2차원 구조의 판상 형상의 결정은 순도가 높은 ZnO임을 알 수 있다. 또한, Zn과 O 이외에는 어떠한 불순물도 관찰되지 않았기 때문에 1차원 구조의 선 형상의 ZnO 결정은 촉매에 의해서 성장하는 Vapor-Liquid-Solid(VLS) 성장기구에 의해 성장하지 않고 촉매가 없이 성장하는 Vapor-Solid(VS) 성장기구에 의해 성장하였다고 판단된다.^{7,8)} ZnO/TiO 질량비가 1:2인 원료 분말을 사용하여 생성된 산화물의 EDX 패턴에서는 Ti 원소가 관찰되지 않았으나 XRD 패턴에서는 약한 강도의 Zn_2TiO_4 (113) 피크가 관찰되었다. XRD 분석에 필요한 시료의 양이 EDX 분석에 필요한 시료의 양보다 많기 때문에 ZnO 분말 시료를 채취하는 과정에서 약간의 Zn_2TiO_4 시료가 함께 채취된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 ZnO/TiO 질량비가 각각 2:1, 1:1, 1:2로 혼합된 원료 분말을 사용하여 생성된 산화 생성물을 상온에서 측정된 CL 스펙트럼이다. 모든 생성물에서 발광 강도가 매우 높고, 중심 파장이 380 nm인 자외선 영역의 발광이 관찰되었다. ZnO 결정에서 380 nm 부근의 자외선 영역 발광은 여기자 결합에 기인하는 것으로 알려져 있기 때문에 자외 발광 강도가 높다는 것은 ZnO의 결정성이 우수하다는 것을 나타낸다.¹⁰⁾ 한편, ZnO/TiO 질량비가 각각 2:1, 1:1인 원료 분말을 사용하여 생성된 생성물에서는 발광 강도가 약하지만, 발광 피크의 중심 파장이 520 nm인 가시광 영역의 발광이 관찰되었다. 가시광 영역의 발광은 격자결함에 기인하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 원료 분말에서 ZnO에 대한 TiO의 질량비가 2:1에서 1:1로 증가할수록 가시광 영역의 발광 강도는 감소하고 있고, 질량비가 1:2로 더욱 증가하면 가시광 영역의 발광은 거의 관찰되지 않고 있다. ZnO 원료 분말

에 TiO의 첨가로 ZnO 결정의 자외 발광 특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 이로부터 원료 분말의 ZnO에 대한 TiO의 질량비가 증가할수록 생성되는 ZnO 결정의 결정성이 향상되었다.

4. 결 론

ZnO/TiO 혼합 분말을 기상이동법의 원료로 사용하여 1차원 구조의 선 형상과 2차원 구조의 판상 형상의 ZnO 결정을 합성할 수 있었다. TiO 분말은 ZnO를 용점이 낮은 Zn과 ZnO_x ($X < 1$)로 환원시키는 환원제 역할을 하였다. 용점이 낮은 Zn과 ZnO_x ($X < 1$)가 생성되어 1000 °C의 온도에서도 기상 상태의 Zn과 ZnO_x ($X < 1$)가 발생하였고 공기 중의 산소와 반응하여 ZnO 결정핵이 생성되어 마이크로/나노결정으로 성장하였다. ZnO에 대한 TiO의 질량비가 1:1 이상인 원료 분말인 경우에 선 형상과 판상 형상의 ZnO 결정이 생성되었다. 성장한 ZnO 결정에서 380 nm의 중심 파장을 가진 자외선 발광이 관찰되었다. 원료 분말에서 ZnO에 대한 TiO의 질량비가 증가할수록 가시광 영역의 발광은 관찰되지 않고 자외 광 영역의 발광만 관찰되었다. ZnO 원료 분말에 TiO의 첨가로 선 형상과 판상 형상의 ZnO 결정의 제작이 가능하였고 TiO 첨가량의 증가는 ZnO 결정의 결정성과 자외 발광 특성을 향상시켰다.

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. Z. Zhou, C. Zhan, Y. Wang, Y. Su, Z. Yang and Y. Zhang, *Mater. Lett.*, **65**, 832 (2011).
2. M. Biswas, E. McGlynn and M. O. Henry, *Microelectron. J.*, **40**, 259 (2009).
3. Y. S. Lim, J. W. Park, S. T. Hong and J. Kim, *Mater. Sci. Eng., B*, **129**, 100 (2006).
4. C. X. Xu, X. W. Sun, Z. L. Dong and M. B. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3878 (2004).
5. B. D. Yao, Y. F. Chan and N. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 757 (2002).
6. H. Lv, D. D. Sang, H. D. Li, X. B. Du, D. M. Li and G. T. Zou, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 620 (2010).
7. Z. Zhang, S. J. Wang, T. Yu and T. Wu, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17500 (2007).
8. P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He and H. J. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 323 (2002).
9. X. Wang, J. Song and Z. L. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **424**, 86 (2006).
10. 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).