

Mn 분말을 환원제로 사용하여 열증발법에 의해 생성된 ZnO 마이크로/나노결정

소호진¹ · 이근형^{1,2†}

¹동의대학교 대학원 신소재공학과, ²동의대학교 신소재공학부 전기전자소재공학전공

ZnO Micro/Nanocrystals Synthesized by Thermal Evaporation Method using Mn Powder as the Reducing Agent

Ho-Jin So¹ and Geun-Hyoung Lee^{1,2†}

¹Department of Advanced Materials Engineering, Graduate School, Dong-eui University, 176 Eomgwangno, Busanjin-gu, Busan 47340, Republic of Korea

²Electrical & Electronic Materials Engineering Major, Division of Advanced Materials Engineering, Dong-eui University, 176 Eomgwangno, Busanjin-gu, Busan 47340, Republic of Korea

(Received May 20, 2019 : Revised June 23, 2019 : Accepted June 28, 2019)

Abstracts Zinc oxide(ZnO) micro/nanocrystals are grown via thermal evaporation of ZnO powder mixed with Mn powder, which is used as a reducing agent. The ZnO/Mn powder mixture produces ZnO micro/nanocrystals with diverse morphologies such as rods, wires, belts, and spherical shapes. Rod-shaped ZnO micro/nanocrystals, which have an average diameter of 360 nm and an average length of about 12 μm , are fabricated at a temperature as low as 800 °C due to the reducibility of Mn. Wire- and belt-like ZnO micro/nanocrystals with length of 3 μm are formed at 900 °C and 1,000 °C. When the growth temperature is 1,100 °C, spherical shaped ZnO crystals having a diameter of 150 nm are synthesized. X-ray diffraction patterns reveal that ZnO had hexagonal wurtzite crystal structure. A strong ultraviolet emission peak and a weak visible emission band are observed in the cathodoluminescence spectra of the rod- and wire-shaped ZnO crystals, while visible emission is detected for the spherical shaped ZnO crystals.

Key words zinc oxide crystals, manganese powder, thermal evaporation, reducing agent.

1. 서 론

ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지와 60 meV의 큰 여기자 결합에너지로 인하여 자외선 발광 다이오드와 자외선 레이저 다이오드에 응용이 가능한 재료로 주목을 받고 있다. 또한 투명 전도성 재료로 평판디스플레이와 태양전지 등의 광전자 소자에 투명전극으로 사용되거나 투명 박막 트랜지스터, 표면 탄성파 소자, 가스 센서를 포함하는 다양한 전자소자의 응용이 기대된다. 최근에는, 작은 크기에서 기인하는 독특한 물성 때문에 ZnO

의 마이크로/나노결정도 큰 주목을 받고 있다. 지금까지, 다양한 형상의 ZnO 마이크로/나노결정들이 열증발법,¹⁾ 화학 기상 증착법,²⁾ 금속 유기 화학 기상 증착법,³⁾ 수열 합성법,⁴⁾ 졸-겔 법⁵⁾, 전기 화학 증착법⁶⁾과 같은 여러 가지 합성 방법에 의해 합성되고 있다. 그중에서도, 열증발법이 낮은 비용과 공정의 용이성 때문에 산화물의 마이크로/나노결정을 합성하는데 널리 사용되고 있다.^{7,8)} 열증발법을 이용한 ZnO 마이크로/나노결정의 합성에는 일반적으로 Zn과 ZnO 분말이 원료로서 사용된다. ZnO 분말을 원료로 사용하는 경우에는 ZnO의 용융 온도(1,975

[†]Corresponding author

E-Mail : hplee@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.

°C)가 높기 때문에 용융 온도를 낮추기 위해서 탄소와 같은 환원제를 원료 분말과 혼합하여 사용하고 있다. ZnO 분말에 탄소를 첨가함으로써 1,000 °C~1,100 °C의 온도에서 ZnO 마이크로/나노결정들이 제작되고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 그러나, 탄소의 사용으로 CO와 CO₂ 가스가 발생하기 때문에 특별한 경우에는 이런 가스들의 발생이 문제가 될 수도 있다. 그러므로, 열증발법의 활용 범위를 확대하기 위해서는 탄소 이외의 새로운 환원제의 필요성이 높아지고 있다.

본 연구에서는 새로운 환원제로 Mn 분말을 사용하여 ZnO 마이크로/나노결정의 생성에 미치는 Mn의 영향을 살펴보고, 또한 ZnO 마이크로/나노결정의 형상 변화와 발광 특성에 미치는 영향도 살펴보았다. 특히, 공정의 용이성을 높이기 위하여 실험은 대기압의 공기 분위기에서 수행되었다.

2. 실험 방법

ZnO 분말(고순도화학, 99.999%)과 Mn 분말(시그마 알드리치, ≥99%)을 각각 0.5 g씩 원통에 넣고 불밀 장치

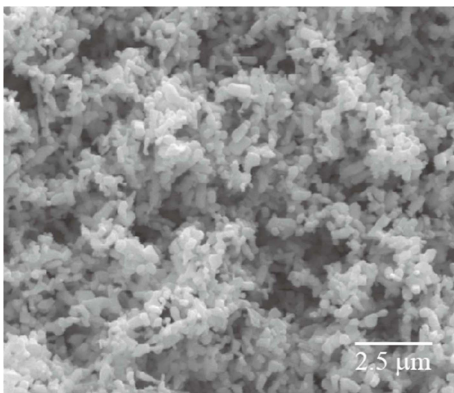


Fig. 1. SEM image of ZnO source powder.

를 이용하여 5시간 동안 혼합하였다. Fig. 1은 평균 직경이 260 nm인 ZnO 원료 분말의 SEM 사진이다. 혼합한 원료 분말을 알루미늄이나 도가니에 넣은 후 박스형 전기로의 중심에 놓았다. 그리고, 전기로의 온도를 5 °C/min의 속도로 공정온도까지 올린 후, 1시간 동안 유지하였다. 온도에 따른 생성 산화물의 형상 변화와 발광 특성을 관찰하기 위하여 공정 온도를 800 °C, 900 °C, 1,000 °C, 1,100 °C로 하여 실험을 진행하였다. 1시간의 공정이 끝난 후에 전기로의 전원을 끄고 시료를 실온까지 냉각하였다. 냉각된 알루미늄 도가니 안에서 하얀색과 검은색 분말의 산화 생성물이 생성되었다. 하얀 생성물을 위주로 분석을 행하였다.

생성된 산화물들의 형상은 주사전자현미경(SEM, Quanta 200 FEG, 가속 전압 15 kV)으로 관찰하였고 구성 성분 및 조성은 에너지 분산형 X선 분석기(EDX, Quanta 200, 가속 전압: 15 kV)로 측정하였다. 발광 특성은 음극선 발광 분석기(CL, MonoCL4)로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 대기압의 공기 분위기에서 ZnO와 Mn의 혼합 분말을 각각 800 °C, 900 °C, 1,000 °C, 1,100 °C의 온도에서 1시간 동안 열 증발시켜 생성한 산화 생성물의 XRD 패턴이다. 모든 시료에서 주로 ZnO의 회절 피크들이 관찰되고 있다. Fig. 2에서 관찰되는 ZnO의 회절 패턴은 격자 상수가 $a = b = 0.324$ nm, $c = 0.520$ nm인 육방정 wurtzite 결정 구조를 가진 ZnO의 회절 패턴과 잘 일치하고 있다. ZnO의 회절 피크 이외에도 약한 회절 강도를 가지는 ZnMn₂O₄와 Mn₂O₃ 산화물의 회절 피크도 관찰되고 있다.

Fig. 3은 대기압의 공기 분위기에서 ZnO와 Mn의 혼합 분말을 각각 800 °C, 900 °C, 1,000 °C, 1,100 °C의 온도에서 1시간 동안 열 증발시켜 생성한 산화 생성물의

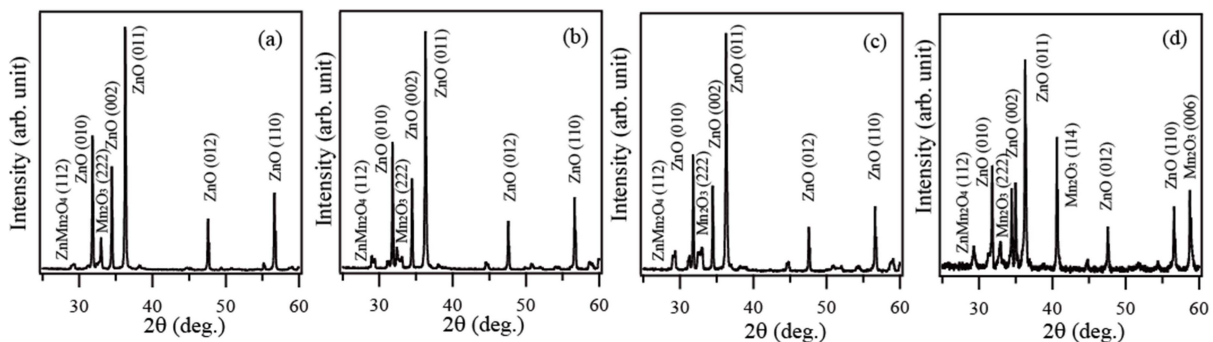


Fig. 2. XRD patterns of the products prepared through thermal evaporation of ZnO/Mn powder mixture at (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1,000 °C and (d) 1,100 °C for 1 h in air.

형상을 관찰한 SEM 사진이다. 800 °C, 900 °C, 1,000 °C에서 생성된 산화 생성물에서 막대 형상과 선 형상 같

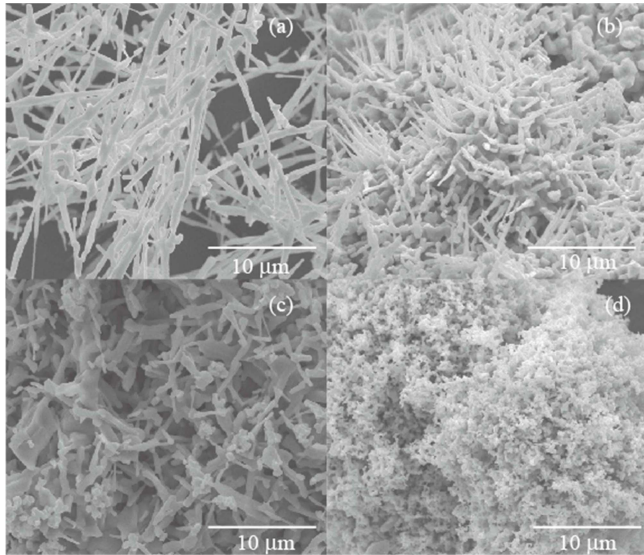


Fig. 3. SEM images of the white-colored products prepared through thermal evaporation of ZnO/Mn powder mixture at (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1,000 °C and (d) 1,100 °C for 1 h in air.

은 1차원 구조의 ZnO 입자가 관찰되었고, 1,100 °C에서 생성된 산화물에서는 구형의 ZnO 결정이 관찰되었다. 800 °C에서 형성된 막대 형상의 ZnO 결정은 11.84 μm의 평균 길이와 360 nm의 평균 직경을 나타내었다. 온도가 900 °C로 증가함에 따라, 1차원 구조의 결정은 크기가 줄어들어 선 형상이 되었고, 약 2.97 μm의 평균 길이와 약 210 nm의 평균 직경을 나타내었다. 1,000 °C에서는 선 형상의 입자의 길이가 2.87 μm, 직경이 약 360 nm를 나타내었고, 900 °C에서 생성된 선 형상의 입자와 비교하면 길이는 줄어들고 직경은 증가하였다. 선 형상의 입자 이외에도 1.3 μm의 평균 폭을 가진 벨트 형상의 결정들도 일부 관찰되었다. 온도를 1,100 °C까지 더욱 증가시키면, ZnO 결정의 형상은 평균 직경이 150 nm인 구형으로 변화하였다. 이상의 SEM 관찰로부터 ZnO의 용융 온도보다도 매우 낮은 800 °C에서도 1차원 구조인 막대 형상의 ZnO 결정이 생성되었음을 확인 할 수 있었다. 이것은 Mn 첨가의 영향으로 생각된다. ZnO 원료 분말은 Mn 분말에 의하여 용융 온도가 낮은 Zn과(또는) ZnOx(X < 1)로 환원되고, Zn과 ZnOx는 증발한다. Zn와 ZnOx 기체는 공기 중의 산소와 반응하여 성장 물질인 ZnO를 형성하고, 핵생성과 성장을 통하여 ZnO 결정을

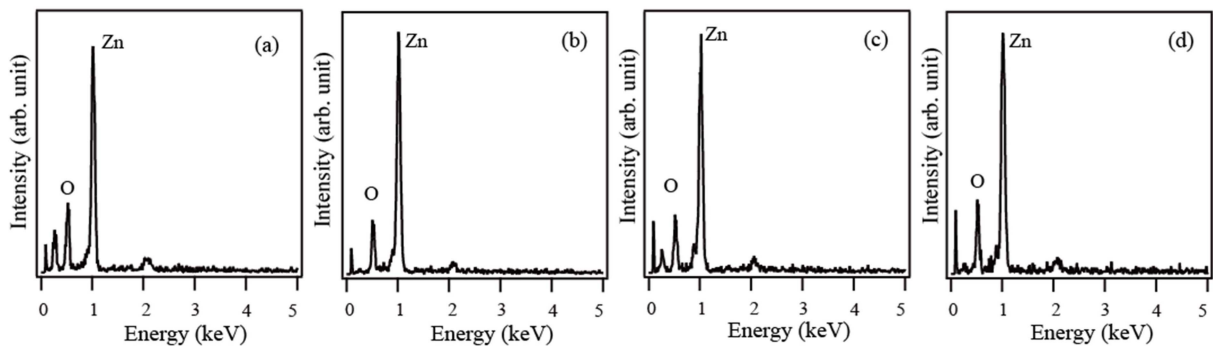


Fig. 4. EDX spectra of the white-colored products prepared through thermal evaporation of ZnO/Mn powder mixture at (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1,000 °C and (d) 1,100 °C for 1 h in air.

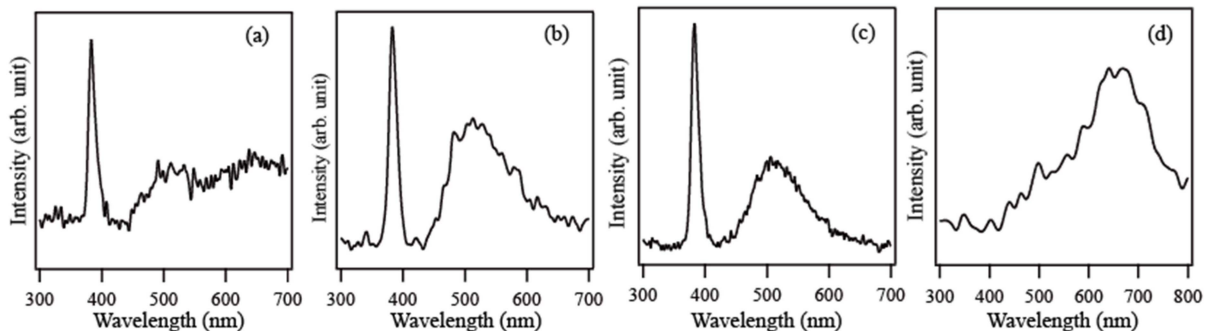


Fig. 5. Room temperature CL spectra of the ZnO crystals prepared through thermal evaporation of ZnO/Mn powder mixture at (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1,000 °C and (d) 1,100 °C for 1 h in air.

형성하였을 것으로 판단된다. 일반적으로 환원제는 ZnO를 Zn 또는 ZnOx($X < 1$)로 환원한다.¹⁰⁻¹²⁾ Zn과 ZnOx의 용융 온도는 약 419 °C로 ZnO의 용융 온도(1,975 °C)보다 매우 낮다. 따라서, ZnO의 용융 온도보다 낮은 온도에서도 기화된 Zn과 ZnOx가 산소와 반응하여 ZnO 마이크로/나노결정의 핵생성과 성장이 일어난다. 환원제의 환원성은 이온화 에너지와 관계가 있다. ZnO를 환원시키기 위해서는 환원제의 이온화 에너지가 Zn의 이온화 에너지(2,640 kJ·mol⁻¹)보다 작아야 한다. Zn의 이온화 에너지보다 작은 이온화 에너지를 가진 Si와 Ge을 ZnO를 환원시키는 환원제로 사용하여 낮은 온도에서도 ZnO의 마이크로/나노결정을 합성한 연구 결과가 보고되고 있다.¹²⁾ Mn의 경우도 이온화 에너지가 2,227 kJ·mol⁻¹로서 Zn의 이온화 에너지보다 작기 때문에 ZnO를 Zn 또는 ZnOx($X < 1$)로 효율적으로 환원시킨 것으로 판단된다.

한편, ZnO 결정의 형상에 대한 온도의 영향은 성장 물질의 과포화도와 관련이 있다고 생각된다. ZnO 결정의 핵이 생성되어 성장할 때, 성장 물질의 과포화도가 낮은 경우에는 결정 성장이 유리하고 과포화도가 높은 조건에서는 핵생성이 유리하다고 알려져 있다.¹³⁾ 온도가 높을수록 성장 물질의 농도는 증가하고 과포화도는 높아질 것이다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이, 육방정 wurtzite 결정구조를 가진 ZnO 결정에서, 1차원 구조의 막대 형상을 가진 ZnO 결정이 과포화도가 낮은 조건에 형성되고 있다.⁶⁾ 과포화도가 낮은 조건에서는 기체 상태의 성장 물질이 핵의 표면에 흡착하면 확산 거리가 길기 때문에 표면에서 에너지적으로 가장 안정한 결합 위치까지 확산하여 결정 표면과 결합하는 경향이 있다. 육방정 wurtzite 결정구조를 가진 ZnO 결정에서, ZnO 핵의 표면에 흡착된 성장 물질인 ZnO 분자들이 표면에너지가 낮은 (0001) 면까지 확산하여 결정 표면과 비가역적으로 결합하게 된다. 따라서, 육방정 wurtzite 결정구조를 가진 ZnO 핵은 [0001] 방향으로 성장하여 1차원 구조인 막대 형상이나 선 형상의 결정 모양을 형성하게 된다. 또한, 비극성 표면에서는 흡착 원자의 확산 거리가 극성 표면에서의 확산 거리보다 수십 마이크로미터 이상 길다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 따라서, 육방정 wurtzite 결정구조를 가진 ZnO 결정에서 비극성 표면으로 구성된 결정의 측면인 각통면에 흡착된 ZnO 분자들은 긴 확산 거리로 인해 (0001) 면까지 확산할 수 있기 때문에 결정의 각통면보다는 (0001) 면에서 ZnO 분자들이 표면과 결합하게 된다. 그러므로, ZnO 결정은 [0001] 방향으로 성장하여 1차원 구조의 형상을 갖게 된다. 과포화도가 클수록 결정 측면인 각통면에 흡착된 ZnO 분자의 확산 거리가 짧게 되어 각통면 표면에서도 결합하는 ZnO 분자의 수가 증가하기 때문에 결정의 폭방향으로의 성장속도

도 증가한다. 그래서, 벨트 형상의 결정도 관찰되고 있다.

한편, 매우 높은 과포화도 조건에서는 3차원 성장이 지배적이다. 따라서, 결정이 구형의 형상을 가지게 된다. 본 실험에서도, 1,100 °C의 조건에서 구형의 ZnO 결정들이 관찰되었다.

Fig. 4는 SEM으로 형상을 관찰한 ZnO 결정들의 EDX 스펙트럼이다. Zn과 O만 측정되었고 그 외에는 어떤 원소도 측정되지 않았다. 이로부터 SEM으로 관찰된 결정들은 순수한 ZnO 물질임을 알 수 있었다.

Fig. 5는 800 °C, 900 °C, 1,000 °C, 1,100 °C의 온도에서 생성한 ZnO의 발광 특성을 나타내는 CL 스펙트럼이다. 800 °C, 900 °C, 1,000 °C에서 제작된 시료에서는, 중심 파장이 380 nm이며 높은 강도를 가진 자외선 영역의 발광 피크와 강도는 낮고 중심 파장이 500 nm인 가시광 영역의 발광 밴드가 관찰되었다. 380 nm 파장의 자외선 발광은 여기자의 결합에 기인하는 것으로 알려져 있으며^{15,16)} 400~700 nm의 가시광 영역 발광은 결정 내의 침입형 산소 원자, 산소 공공 또는 아연 공공 등의 결합에 기인한다고 알려져 있다.^{17,18)} 일반적으로 나노결정은 높은 비표면적으로 인해 표면 결합의 농도가 높다. ZnO 나노결정에서도 표면의 산소 결합의 농도가 높아 가시광 영역의 발광 피크가 자주 관찰되고 있다. 1,100 °C에서 생성된 ZnO 결정에서는 자외 발광은 관찰되지 않았고 가시광 영역의 발광만 관찰되었다. SEM 사진으로부터 알 수 있듯이, 1,100 °C의 온도에서 생성된 ZnO 결정은 평균 직경이 150 nm인 구형의 형상을 가지고 있다. 다른 온도에서 생성된 ZnO 결정들보다 비표면적이 매우 높다는 사실을 알 수 있다. 그러므로, 표면 결합의 농도가 매우 높기 때문에 가시광 영역의 발광만이 관찰되었을 것으로 판단된다.

4. 결 론

ZnO 분말과 Mn 분말을 혼합한 원료 분말을 대기압의 공기 분위기에서 열 증발시켜 막대 형상, 선 형상, 구형과 같은 다양한 형상을 가진 ZnO 결정을 형성하였다. ZnO 결정들은 ZnO의 용융 온도(1,975 °C)보다 훨씬 낮은 온도인 800 °C에서도 형성되었고, 이것은 이온화 에너지가 Zn의 이온화 에너지보다 작은 Mn이 ZnO 원료 분말을 낮은 용융 온도를 가진 Zn과 ZnOx($X < 1$)로 환원시킨 결과라고 추론된다. 이로부터 Mn이 환원제로 작용하였다고 판단된다. 특히, ZnO 마이크로/나노결정의 열 증발 합성 공정에서 환원제로 Mn을 사용하면, 탄소 환원제를 사용할 때 일어나는 CO와 CO₂ 가스의 발생을 방지할 수 있게 되어 열증발법의 활용 범위를 넓힐 수 있다. 한편, 막대 형상과 선 형상의 ZnO 결정에서는 380

nm의 자외 발광과 500 nm의 가시광 영역의 발광이 관찰되었으나 구형의 ZnO 결정에서는 가시광 영역의 발광만 관찰되었다. 이러한 발광 특성의 차이는 형상에서 기인한 표면 결함의 농도 차이 때문이라고 추론된다.

Acknowledgement

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. 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).
2. A. Cheng, Y. Tzeng, Y. Zhou, M. Park, T. Wu, C. Shannon, D. Wang and W. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 092113 (2008).
3. J. L. Yang, S. J. An, W. I. Park, G.-C. Yi and W. Choi, *Adv. Mater.*, **16**, 1661 (2004).
4. J. S. Na, B. Gong, G. Scarel and G.N. Parsons, *ACS Nano*, **3**, 3191 (2009).
5. J. Lee, A.J. Easteal, U. Pal and D. Bhattacharyya, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 792 (2009).
6. B. N. Illy, B. Ingham and M. P. Ryan, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 1189 (2010).
7. D. Calestani, M. Z. Zha, L. Zanotti, M. Villani and A. Zappettini, *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 1707 (2011).
8. A. Johari, V. Rana and M. C. Bhatnagar, *Nanomater. Nanotechnol.*, **1**, 49 (2011).
9. C. X. Xu, X. W. Sun, Z. L. Dong and M. B. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3878 (2004).
10. B. D. Yao, Y. F. Chan and N. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 757 (2002).
11. M. Biswas, E. McGlynn, M. O. Henry, M. McCann and A. Rafferty, *J. Appl. Phys.*, **105**, 094306 (2009).
12. H. Lv, D. D. Sang, H. D. Li, X. B. Du, D. M. Li and G. T. Zou, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 620 (2010).
13. Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos and D. Y. Goswami, *J. Nanomater.*, **2012**, 624520 (2012).
14. D. S. Kim, U. Gosele and M. Zacharias, *J. Cryst. Growth*, **311**, 3216 (2009).
15. U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morloc, *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005).
16. D. F. Wang and T. J. Zhang, *Solid State Commun.*, **149**, 1947 (2009).
17. A. B. Djuricic, W. C. H. Choy, V. A. L. Roy, Y. H. Leung, C. Y. Kwong, K. W. Cheah, T. K. Gundu Rao, W. K. Chan, H. F. Lui and C. Surya, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 856 (2004).
18. X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2285 (2001).