

Mg를 환원제로 사용하여 열증발법으로 합성한 SnO₂ 나노결정 및 발광 특성

소호진¹ · 이근형^{1,2†}

¹동의대학교 대학원 신소재공학과, ²동의대학교 신소재공학부 전기전자소재공학전공

Thermal Evaporation Synthesis and Luminescence Properties of SnO₂ Nanocrystals using Mg 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 18, 2020 : Revised June 15, 2020 : Accepted June 18, 2020)

Abstract Tin oxide (SnO₂) nanocrystals are synthesized by a thermal evaporation method using a mixture of SnO₂ and Mg powders. The synthesis process is performed in air at atmospheric pressure, which makes the process very simple. Nanocrystals with a belt shape start to form at 900 °C lower than the melting point of SnO₂. As the synthesis temperature increases to 1,100 °C, the quantity of nanocrystals increases. The size of the nanocrystals did not change with increasing temperature. When SnO₂ powder without Mg powder is used as the source material, no nanocrystals are synthesized even at 1,100 °C, indicating that Mg plays an important role in the formation of the SnO₂ nanocrystals at temperatures as low as 900 °C. X-ray diffraction analysis shows that the SnO₂ nanocrystals have a rutile crystal structure. The belt-shaped SnO₂ nanocrystals have a width of 300~800 nm, a thickness of 50 nm, and a length of several tens of micrometers. A strong blue emission peak centered at 410 nm is observed in the cathodoluminescence spectra of the belt-shaped SnO₂ nanocrystals.

Key words tin oxide nanocrystals, magnesium powder, thermal evaporation, reducing agent.

1. 서 론

산화물 반도체들이 전자 소자 분야와 광학 소자 분야 등 다양한 분야에서 활용되고 있다. 최근에는 산화물 반도체의 나노결정이 나노미터 크기에서 기인하는 특이한 물리적, 화학적 특성 때문에 큰 관심을 받고 있다. 산화물 반도체 중에서도 SnO₂는 300K에서 3.6eV의 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 중요한 반도체 물질로서 광전자 소자 분야에서 폭넓게 활용되고 있으며, 특히 SnO₂ 나노결정은 리튬이온 배터리,¹⁾ 가스 센서,²⁾ 자외선 검출 소

자,³⁾ 전계 방출 소자⁴⁾ 등에 매우 중요하게 활용되고 있다. SnO₂ 나노결정을 합성하는 방법에는 펄스 레이저 증착법,⁵⁾ 수열합성법,⁶⁾ 열증발법,⁷⁾ 화학 기상 증착법⁸⁾ 등이 있다. 가장 일반적으로 사용하는 방법은 공정이 간단하고 제조 비용이 적게 드는 열증발법이다. 열증발법의 원료로 SnO₂ 분말과 카본 블랙, 흑연, 활성탄소 등의 탄소계 분말을 혼합하여 사용함으로써 결정성이 우수한 SnO₂ 나노결정이 합성되고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 공정 온도에서 탄소계 분말이 SnO₂ 분말을 환원시켜 SnO₂ 보다 용점이 낮은 Sn 또는 SnO를 생성함으로써 낮은 온도에서 SnO₂

[†]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.

나노결정을 합성할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 합성 공정 중에 CO와 CO₂ 가스가 발생하기 때문에 특별한 경우에는 이런 가스로 인해 문제가 생길 수 있어 열증발법의 활용이 제약을 받는다. 그러므로, 환원제로서 탄소계 소재 이외에 새로운 소재를 모색하고, 합성된 나노결정의 형상, 결정상, 물성 등에 미치는 새로운 환원제의 영향에 대해 연구할 필요가 있다.

이에 본 연구에서는 SnO₂의 환원제로 Mg를 사용하여 SnO₂ 나노결정을 합성하는 공정을 개발하고자 하였고 합성한 나노결정의 형상, 결정상, 광학적 성질을 평가하였다. 특히, 합성공정의 용이성을 높이기 위하여 실험은 대기압의 공기 분위기에서 수행되었다.

2. 실험 방법

실험은 박스형 전기로를 사용하여 대기압의 공기 분위기에서 수행하였으며 온도 변화에 따른 나노결정의 형상과 광학 특성을 평가하였다. SnO₂ 분말(시그마 알드리치, 99.9%)과 Mg 분말(시그마 알드리치, ≥99%)을 각각 0.5g씩 혼합하였다. 혼합한 원료 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 박스형 전기로의 중앙에 위치한 후, 분당 5°C의 온도 상승 속도로 공정 온도까지 온도를 올렸다. 700°C, 900°C, 1,100°C의 공정 온도에서 실험을 진행하였고 공정 온도에서 1시간 유지하였다. 공정이 끝난 후에 전기로의 전원을 끄고 시료를 상온까지 냉각하였고 생성물을 채취하여 형상, 결정상, 구성 성분, 발광 특성을 분석하였다.

생성물의 결정상은 Cu 타겟을 사용하는 X선 회절 분석기(XRD, PANalytical, X'Pert PRO MPD, 전압 40 kV, 전류 30 mA)로 분석하였다. 형상과 구성 성분은 에너지 분산형 X선 분광분석기(EDS, Quanta 200, EDAX INC. 전압 15 kV)가 부착된 주사전자현미경(FESEM,

Quanta 200 FEG, FEI Co. 전압 15 kV)으로 관찰 및 분석하였다. 발광 특성은 음극선 분광 분석기(CL, Mono CL4, GATAN Co.)로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 각각 700°C, 900°C, 1,100°C의 온도에서 원료 분말을 열 증발시켜 제조한 생성물들의 XRD 분석 결과를 나타낸다. 700°C에서 제조된 생성물에서는 루타일형 결정구조를 가진 SnO₂와 입방정 결정구조를 가진 MgO 결정상 이외에 Sn 결정상도 관찰되었다. 이로 부터 700°C에서도 Mg에 의해 SnO₂가 Sn으로 환원될 수 있다는 사실을 알 수 있다. 공정 온도가 900°C로 증가하면 Sn 결정상은 관찰되지 않고 SnO₂와 MgO 결정상만 관찰되고 있다. SnO₂의 환원에 의해 발생한 Sn도 완전히 산화되었음을 알 수 있다. 1,100°C에서 생성된 생성물에서는 SnO₂와 MgO 결정상 이외에 스피넬 결정구조를 가진 Mg₂SnO₄ 결정상이 관찰되었다. 1,100°C에서는 SnO₂와 MgO가 반응하여 Mg₂SnO₄ 결정상이 생성되었음을 알 수 있다.

Fig. 2는 각각 700°C, 900°C, 1,100°C의 온도에서 원료 분말을 열 증발시켜 제조한 생성물들의 형상을 관찰한 SEM 사진을 보여준다. 700°C에서 제조된 생성물에서는 나노결정이 관찰되지 않았다. 그러나 900°C에서 제조된 생성물에서는 나노벨트 형상의 1차원 나노결정이 관찰되기 시작하였다. 온도가 1,100°C로 증가함에 따라 생성된 나노벨트의 양이 증가하는 경향이 관찰되었다. 900°C에서 생성된 나노벨트는 폭은 350~870 nm, 길이는 20~31 μm 범위의 크기를 가지며, 두께는 약 50 nm의 크기를 나타내었다. 1,100°C에서 생성된 나노벨트인 경우에는 폭과 길이가 각각 300~800 nm와 23~37 μm 범위의 크기를 가지며, 두께는 약 50 nm였다. SEM 분

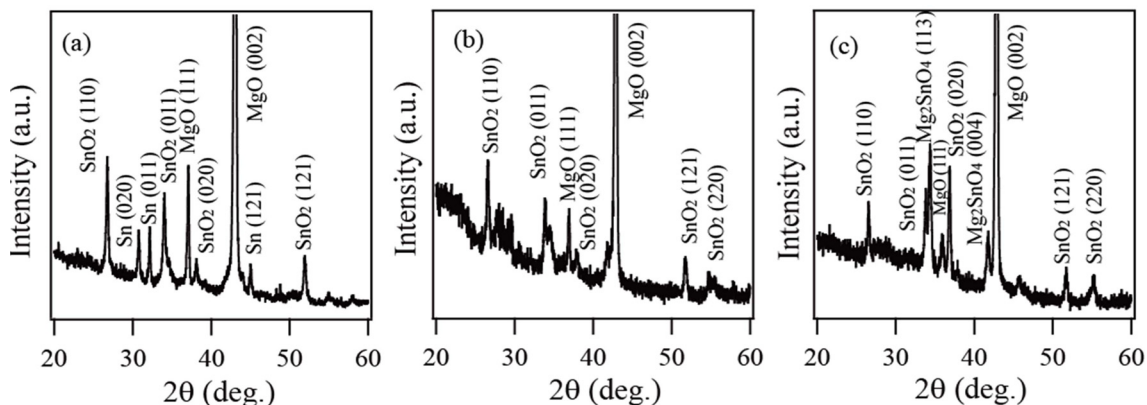


Fig. 1. XRD patterns of the products prepared through thermal evaporation of SnO₂ powder mixed with Mg powder at (a) 700°C, (b) 900°C and (c) 1,100°C for 1 h in air.

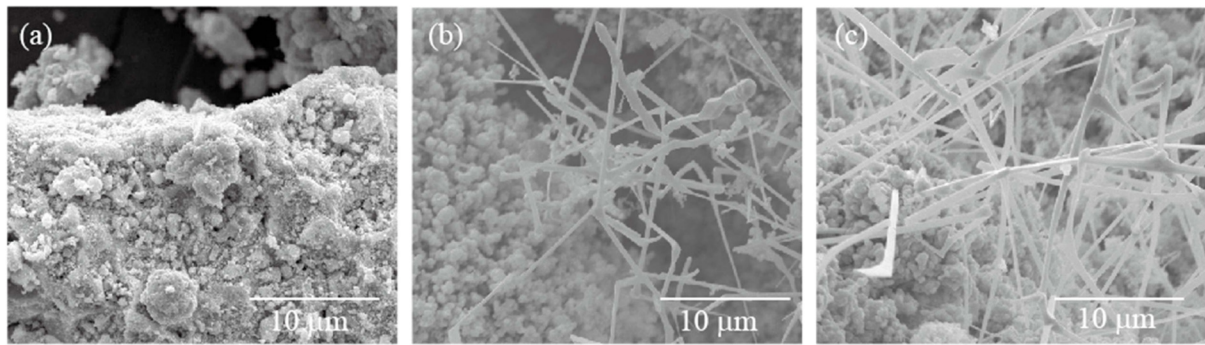


Fig. 2. SEM images of the products crystals prepared through thermal evaporation of SnO₂ powder mixed with Mg powder at (a) 700 °C, (b) 900 °C and (c) 1,100 °C for 1 h in air.

석 결과로부터 900 °C에서 1,100 °C로 온도가 증가함에 따라 나노벨트의 크기에는 큰 차이가 없고 생성된 나노벨트의 양만 증가함을 알 수 있다.

나노벨트의 구성 성분은 EDS 분석을 통해 확인하였다. Fig. 3은 900 °C와 1,100 °C에서 성장한 나노벨트의 EDS 분석 결과를 나타낸다. 주로 Sn과 O 원소로 구성되어 있음을 알 수 있다. XRD와 EDS 분석 결과로부터 나노벨트는 SnO₂로 판단된다. 이상의 실험 결과로부터 SnO₂ 분말에 Mg를 혼합한 원료 분말을 사용하여 SnO₂의 융점(1,630 °C)보다 낮은 온도에서 나노벨트 형상의 가진 1차원 SnO₂ 나노결정을 성장시킬 수 있었다. 특히, 900 °C에서도 SnO₂ 나노벨트의 성장이 관찰되었다. SnO₂ 나노결정의 성장은 Mg의 영향으로 판단된다. SnO₂는 융점보다 낮은 온도인 900 °C에서는 열분해에 의해 Sn 기체상이 발생한 가능성이 작다. Sn 기체상의 발생이 어렵기 때문에 Sn 기체상과 산소와의 기상 반응을 통한 SnO₂ 핵의 생성이 일어나지 못해서 나노결정으로의 성장도 일어나지 않는다. 그러나 SnO₂ 분말에 Mg 분말을 혼합한 원료의 경우에는, 700 °C에서 제조된 생성물에

서 Sn 결정상이 관찰된 XRD 분석 결과로부터 700 °C에서도 Sn 기체상이 발생한다는 사실을 알 수 있다. 이것은 Sn보다 이온화 경향이 큰 금속인 Mg에 의해서 SnO₂가 환원되어 Sn이 생성되었다고 판단된다. 700 °C에서도 Mg에 의해 SnO₂가 낮은 융점(231.9 °C)을 가진 Sn으로 환원되어 Sn 기체상이 발생할 수 있음을 알았다. 900 °C에서는 Mg에 의한 SnO₂의 환원에 의해 발생한 Sn 기체상이 공기 중의 산소와 반응하여 SnO₂의 핵을 생성하였고 핵이 성장하여 1차원 나노구조인 나노벨트 형상의 결정이 되었다고 추론된다. 1,100 °C에서는 더 많은 Sn 기체상이 발생하여 나노벨트의 양이 증가한 것으로 추론된다.

Mg가 SnO₂ 나노벨트의 생성에 영향을 미쳤는지를 확인하기 위하여 SnO₂ 분말만을 900 °C, 1,100 °C의 온도에서 열처리하여 제조한 생성물의 형상을 관찰하였다. 생성물의 형상을 Fig. 4에 나타내었다. SnO₂ 분말만을 원료로 사용한 경우에는, 900 °C와 1,100 °C에서 제조된 생성물에서는 어떠한 나노결정도 관찰되지 않았다. 이로부터 SnO₂ 원료 분말에 Mg를 혼합함으로써 SnO₂ 나노벨트가 생성되었다는 것을 확인하였다. 특히, 산소 분압이 낮은 성장 조건에서는 SnO₂ 결정핵이 1차원 나노구조인

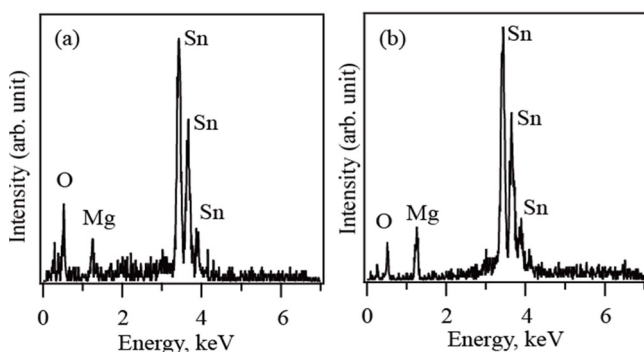


Fig. 3. EDX spectra of the belt-shaped SnO₂ nanocrystals synthesized through thermal evaporation of SnO₂ powder mixed with Mg powder at (a) 900 °C and (b) 1,100 °C for 1 h in air.

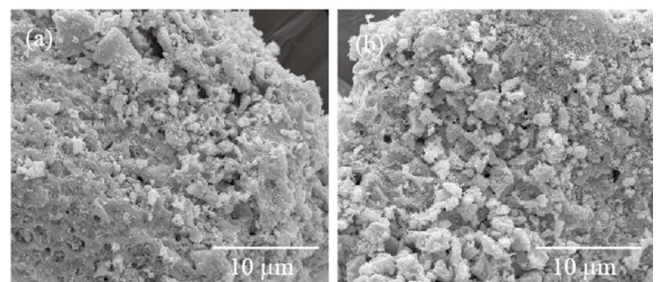


Fig. 4. SEM images of the products prepared through thermal evaporation of SnO₂ powder at (a) 900 °C and (b) 1,100 °C for 1 h in air.

나노선과 나노벨트로 성장하는 경향이 있다고 보고되었다.¹²⁾ 본 연구에서도 Mg에 의한 환원성 분위기로 인하여 SnO₂ 결정핵이 나노벨트로 성장하였다고 판단된다. 한편, 일반적으로 루타일형 결정구조를 가지는 SnO₂ 결정의 1차원 나노구조인 나노벨트는 [101] 결정 방향으로 성장한다고 알려져 있다.¹³⁾ [101] 결정 방향으로 성장하는 루타일형 결정구조의 SnO₂ 나노벨트에서는 성장 중에 성장 방향을 [101]에서 [10 $\bar{1}$]로, 또는 반대의 경우로 성장 방향이 바뀌어 지그재그 형상이 관찰되기도 한다.¹⁴⁾ 본 연구에서도 지그재그 형상의 나노벨트가 관찰되었고, 많은 나노벨트에서 성장 도중에 성장 방향이 바뀐 것이 관찰되었다. 이로부터 본 연구에서 관찰된 SnO₂ 나노벨트는 [101] 결정 방향으로 성장하였다고 판단된다.

1차원 나노결정의 성장 기구에는 기상-고상(VS) 성장 기구와 기상-액상-고상(VLS) 성장 기구가 있다.^{15,16)} 일반적으로 두 성장 기구를 구분하는 방법은 성장한 1차원 나노결정의 끝부분에 존재하는 촉매의 유무이다. VS 성장은 증발-응축 과정에 의해 일어나며 기체상의 성장물질의 농도가 증가하여 핵 생성에 필요한 과포화도에 도달하면 핵이 생성되고 성장하여 1차원 나노결정을 형성한다. VLS 성장의 경우에는 금속 촉매가 필요하다. 결정의 성장이 일어나는 동안 촉매가 액상 방울을 형성하며 기체상의 성장 물질이 촉매 액상 방울 속으로 용해가 된다. 용액 내에서의 성장 물질의 농도가 증가하여 과포화도가 핵 생성에 필요한 임계치에 도달하면 핵이 생성되고 성장 물질의 석출이 계속 일어나면서 핵은 1차원 나노결정으로 성장하게 된다. 성장 물질의 석출은 촉매 액상 방울 내에서만 일어나기 때문에 결정 성장은 액상 방울에 수직으로 일어나면서 1차원 나노구조 형상을 나타내게 된다. 그래서 VLS 방식으로 성장한 1차원 나노결정의 끝부분에는 촉매 입자가 관찰된다.^{17,18)} 본 실

험에서는 생성된 1차원 나노결정의 끝부분에서 촉매 입자가 관찰되지 않았다. 이로부터 1차원 나노결정은 VS 방식으로 성장하였다고 판단된다.

Fig. 5는 900 °C, 1,100 °C의 온도에서 성장한 SnO₂ 나노벨트의 음극선 발광 특성을 실온에서 관찰한 CL 스펙트럼이다. 나노벨트가 관찰되지 않았던, 700 °C에서 제조한 시료에서는 발광 피크가 관찰되지 않았다. 나노벨트 형상의 SnO₂ 나노결정에서 410 nm의 중심 파장을 가진 발광 피크가 관찰되었다. 온도가 900 °C에서 1,100 °C로 증가함에 따라 발광 강도도 증가하였다. SnO₂ 결정에서 가시광 영역의 발광은 산소 결함에 기인한다고 알려져 있다.¹⁹⁾ 본 실험에서 410 nm의 발광 피크가 나노벨트가 생성된 시료에서만 관찰된 것으로 보아 410 nm의 발광 특성은 나노벨트의 특성으로 추론된다. 산화물의 표면은 산소 결함의 농도가 높으며 나노결정의 경우에는 비표면적이 크기 때문에 표면 산소 결함의 농도가 매우 높다. 그러므로 본 실험에서 관찰된 410 nm의 발광 피크는 SnO₂ 나노결정의 표면 산소 결함에 기인한 것으로 판단된다. 1,100 °C에서는 900 °C에서 보다는 더 많은 양의 SnO₂ 나노결정이 성장하였다. 그로 인해 표면 산소 결함의 농도가 더욱 높아졌고 따라서 410 nm의 발광 강도가 더욱 증가한 것으로 판단된다.

4. 결 론

SnO₂ 분말과 Mg 분말의 혼합 분말을 열증발법의 원료로 사용하여 SnO₂의 용점보다 낮은 온도인 900 °C에서도 나노벨트 형상의 SnO₂ 나노결정을 제조할 수 있었다. SnO₂ 나노결정은 대기압의 공기 분위기에서 제조되었고 진공 분위기에서 제조되는 기존의 열증발법에 비해서 제조 공정이 매우 간단하였다. 900 °C에서도 SnO₂ 나노결정이 성장할 수 있었던 것은 Mg의 영향으로 판단된다. Mg가 SnO₂ 분말을 Sn으로 환원시켰고, 용점이 낮은 Sn은 900 °C에서 기체상을 발생한다. Sn 기체상은 공기 중의 산소와 반응하여 SnO₂ 핵을 생성하고 나노벨트 형상의 나노결정으로 성장하였다고 추론된다. Mg를 SnO₂의 환원제로 사용함으로써 대기압의 공기 분위기에서도 나노벨트 형상의 SnO₂ 나노결정을 제조할 수 있었다. 온도가 1,100 °C로 증가하면 생성되는 나노결정의 양이 증가하였다. 나노벨트 형상의 SnO₂ 나노결정에서 410 nm에서 중심 파장을 가진 발광 피크가 관찰되었다. 410 nm의 발광은 표면 산소 결함에 기인한 것으로 추론되므로 410 nm의 발광 특성은 넓은 비표면적으로 인해 표면 결함 농도가 높은 SnO₂ 나노결정의 특성이라고 판단된다.

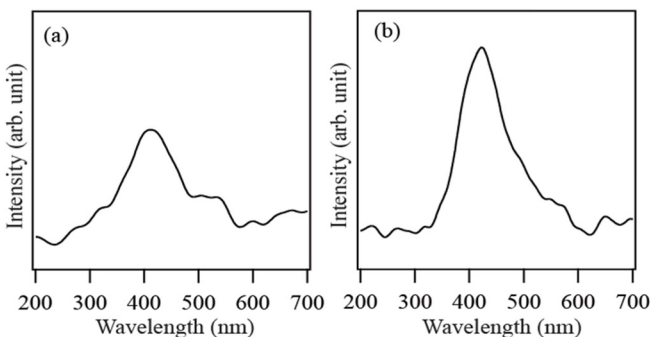


Fig. 5. Room temperature CL spectra of the belt-shaped SnO₂ nanocrystals synthesized through thermal evaporation of SnO₂ powder mixed with Mg powder at (a) 900 °C and (b) 1,100 °C for 1 h in air.

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) and Basic Science Research Capacity Enhancement Project through Korea Basic Science Institute (Core-facility for Converging Materials) grant funded by the Ministry of Education (2019R1A6C1010045).

References

1. H. Kim, D. S. Yang, J. H. Um, M. Balasubramanian, J. Yoo, H. Kim, S. B. Park, J. M. Kim and W. S. Yoon, *J. Power Sources*, **413**, 241 (2019).
2. J. H. Kim, Y. Zheng, M. Ali and S. S. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **26**, 741 (2016).
3. G. Marimuthu, K. Saravankumar, K. Jeyadheepan, P. M. Razad, M. Jithin, V. R. Sreelakshmi and K. Mahalakshmi, *Superlattices Microstruct.*, **128**, 181 (2019).
4. A. B. Bhise, D. J. Late, N. S. Ramgir, M. A. More, I. S. Mulla, V. K. Pillai and D. S. Joag, *Thin Solid Films*, **516**, 6388 (2008).
5. M. A. Gondal, Q. A. Drmosh and T. A. Saleh, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 7067 (2010).
6. H. J. Kim, J. H. Son and D. S. Bae, *Korean J. Mater. Res.*, **21**, 415 (2011).
7. S. Park, C. Hong, J. Kang, N. Cho and C. Lee, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, s230 (2009).
8. W. Jeong and H. C. Kang, *Ceram. Int.*, **44**, 9801 (2018).
9. L. D. Khanh, N. T. Binh, L. T. T. Binh, N. N. Long, D. H. Chi, K. Higashimine and T. Mitani, *J. Korean Phys. Soc.*, **52**, 1689 (2008).
10. N. Bhardwaj, S. Kuriakose and S. Mohapatra, *J. Alloys Compd.*, **592**, 238 (2014).
11. S. Budak, G. X. Miao, M. Ozdemir, K. B. Chetry and A. Gupta, *J. Cryst. Growth*, **291**, 405 (2006).
12. G. H. Lee, *Ceram. Int.*, **41**, 12058 (2015).
13. Z. R. Dai, Z. W. Pan and Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 9 (2003).
14. J. Duan, S. Yang, H. Liu, J. Gong, H. Huang, X. Zhao, R. Zhang and Y. Du, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6180 (2005).
15. R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
16. Y. J. Hsu and S. Y. Lu, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4398 (2005).
17. S. H. Nam and J. H. Boo, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 1559 (2012).
18. R. R. Kumar, M. Parmar, K. N. Rao, K. Rajanna and A. R. Phani, *Scr. Mater.*, **68**, 408 (2013).
19. M. O. Orlandi, *Tin Oxide Materials*, 1st ed., p.88, Elsevier, Oxford, United Kingdom (2019).

<저자소개>

소호진

동의대학교 대학원 신소재공학과 학생(석사과정)

이근형

동의대학교 신소재공학부 교수