Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 24, No. 3, pp. 256-260, March 2011
DOI: 10.4313/JKEM.2011.24.3.256

공기 중 대기압 분위기에서 Zn의 산화에 의해 생성된 Tetrapod와 Multipod 형태의 나노구조와 음극선 발광 특성

이근형[1,a]
[1] 동의대학교 융합부품공학과

Synthesis and Cathodoluminescence of Tetrapod and Multipod-shaped ZnO Nanostructures by Oxidation of Zn in Air Atmosphere

Geun-Hyoung Lee[1,a]
[1] Department of Materials & Components Engineering, Dong-eui University, Busan 614-714, Korea

(Received October 11, 2010; Revised December 22, 2010; Accepted January 3, 2011)

Abstract: ZnO nanostructures with tetrapod, needle and multipod shapes were synthesized without catalysts through a simple thermal oxidation of metallic Zn powder in alumina crucible under air atmosphere. X-ray diffraction data revealed that the ZnO nanostructures had wurtzite structure of hexagonal phase. Energy dispersive X-ray (EDX) spectra showed that the ZnO was of high purity. After the oxidation of Zn powder, white colored product was mainly observed and yellow colored product was observed only a very little on the surface of the oxidized source materials. The white product consisted of tetrapods, while yellow product was composed of needles and multipods. Cathodoluminescece spectra showed that the crystalline quality of tetrapods was better that those of needles and multipods.

Keywords: ZnO, Thermal oxidation, Zn, Air atmosphere, Tetrapod, Needle, Multipod, Cathodoluminescence

1. 서 론

ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 물질로 자외영역의 발광특성을 나타내는 발광소자에의 응용 가능성으로 인해 큰 주목을 받고 있다. 특히. 60 meV의 강한 여기자 결합에너지 때문에 실온에서도 자외선 영역의 레이저 발진이 가능하다. 최근에는 나노와이어로부터도 자외영역의 레이저 발진이 관찰된 후 [1], 나노 광전자소자에의 응용에 대한 기대 때문에 다양한 형태를 갖는 ZnO 나노구조를 합성하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 지금까지 와이어를 포함하여 튜브 [2], 벨트 [3], 빗 [4], 침상 [5] 등 다양한 ZnO 나노구조들이 여러 합성법에 따라 제작되고 있다. 열증착법 [6], 화학기상증착법 [7], 스퍼터링법 [8], 유기화학기상증착법 [9] 등의 합성법들이 이용되고 있으나 나노구조를 합성하기 위해서는 진공분위기를 필요로 하기 때문에 복잡한 공정으로 이루어져 있다.

본 실험에서는 촉매와 기판을 사용하지 않고 공기 중 대기분위기에서 Zn 분말을 산화시키는 간단한 합성법을 이용하여 생성된 tetrapod, needle 그리고 multipod 형상의 ZnO 나노결정의 관찰을 보고하고, 또한 음극선 발광 특성을 분석하여 각각의 ZnO 나노결정들의 결정성을 비교분석하였다.

2. 실험 방법

Zn 원료로서 일본 Jusei사의 순도 99.9%, 직경 4

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

μm의 구형의 분말이 사용되었다. Zn 분말 이외에는 어떠한 원료도 사용되지 않았다. 각각 0.5 g과 1 g의 Zn 분말을 넣은 알루미나 도가니들이 산화를 위하여 대기분위기의 박스형 전기로에 넣어졌다. 전기로는 10℃/min의 속도로 930℃까지 승온되었고, 1시간 동안 유지한 후 전원을 끄고 상온으로 냉각되었다. 930℃에서의 산화 공정 후에 하얀색의 생성물이 알루미나 도가니 내에서 관찰되었고, 부분적으로 노란색의 생성물도 관찰되었다. 하얀색과 노란색의 생성물을 핀셋으로 채취하여 물질의 결정구조, 성분, 미세구조 및 음극선발광 등의 광학적 특성을 분석하였다.

결정구조는 X선 회절 장치 (XRD)로 분석하였고, 형상은 주사전자현미경 (SEM)으로 관찰하였다. 구성성분은 주사전자현미경에 부착된 에너지 분산 X선 분광분석기로 평가하였고, 음극선 발광 특성은 주사전자현미경에 부착된 음극선 분광분석기로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

산화 공정 후에 도가니 내에 생성된 하얀색과 노란색 생성물의 사진을 그림 1에 나타내었다.

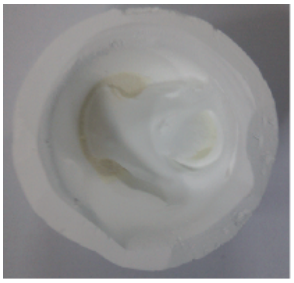

Fig. 1. Photograph of a crucible taken after thermal oxidation of Zn powder.

그림 2는 각각 0.5 g과 1.0 g의 Zn 분말을 공기 중 대기압 분위기의 전기로에서 930℃, 1시간 동안 산화시킨 후 생성된 산화물의 XRD 패턴을 나타낸다. Zn 분말의 양에 관계없이 모든 XRD 패턴의 피크들이 육방정의 wurtzite 구조를 갖는 ZnO에서 나타나는 피크들과 잘 일치하였다. Zn의 끓는점은 907℃이기 때문에 930℃의 산화 온도에서 공기 중의 산소와 반응하여 ZnO를 형성한 것으로 추론된다. 생성된 산화물의 형상을 SEM으로 관찰하였다.

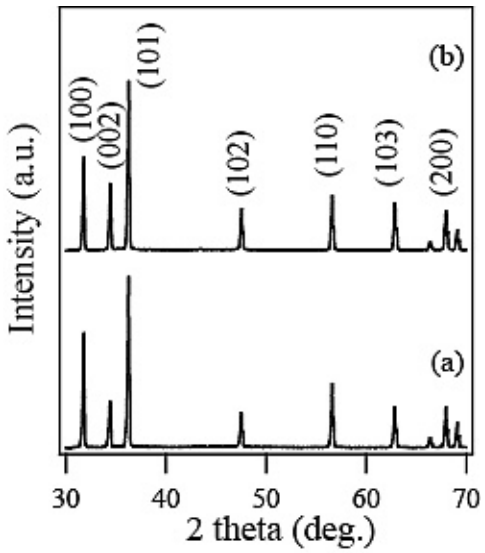

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the product synthesized by thermal oxidation of Zn powder with different amounts at 930℃ in air atmosphere: (a) 0.5 g, b) 1.0 g.

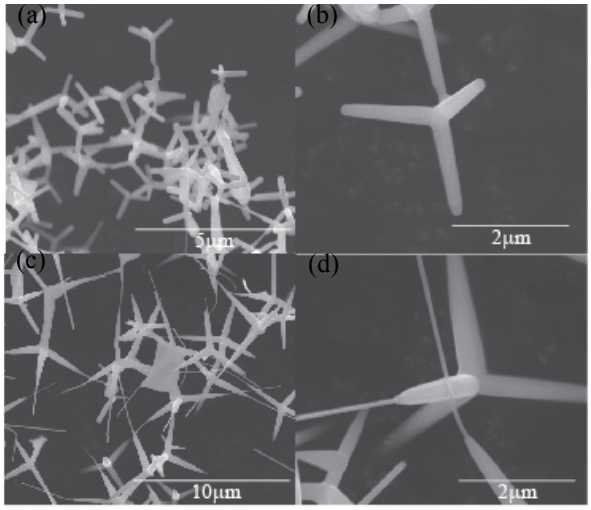

Fig. 3. SEM images of the ZnO nanostructures collected from the white products which were synthesized by thermal oxidation of Zn powder with different amounts in air atmosphere: (a) and (b) 0.5 g, and (c) and (d) 1.0 g.

그림 3(a)와 (b)는 0.5 g의 Zn 분말을 930℃에서 1시간 산화시킨 후 생성된 하얀색 산화물들의 저배율과 고배율 SEM 사진이고, (c)와 (d)는 1.0 g의 Zn 분말을 930℃에서 1시간 산화시킨 후 생성된 하얀색 산화물의 저배율과 고배율 SEM 사진이다. Zn양에 상관

없이 결정의 중심으로부터 4개의 와이어가 뻗어 나온 tetrapod 형상을 보이고 있다. 일반적으로 ZnO 결정의 tetrapod 구조의 성장은 octa-twin nucleus 모델로 설명되고 있다 [10]. ZnO의 octa-twin 핵은 8개의 면을 갖는 정팔면체 구조로 이루어져 있으며 기본 면은 {0001}면이다. 8개의 면 중 4개의 면은 Zn-(0001)면이고 (+c), 나머지 4개의 면은 O-(0001)면 (-c)이 되어 교대로 반대 극성을 띠고 있다. 최표면층이 Zn으로 구성된 +c면은 (0001) 방향으로 빠르게 성장하지만, 최표면층이 O로 이루어진 -c면은 성장을 하지 않는다. 그러므로 +c 면만 성장하여 4개의 와이어로 구성된 tetrapod 형상으로 되는 것이다. 한편, (c)와 (d) 사진으로부터 tetrapod를 구성하는 각각의 와이어들 위에 직경이 매우 가는 또 다른 와이어들이 성장하였음을 알 수 있다. 이는 이차 핵생성과 성장이 일어난 것으로 추론된다. Gong 등은 나노와이어가 일정한 임계크기 이상으로 성장하면 성장 면에서 이차 핵생성이 발생한다고 보고하였다 [11]. 본 실험에서도 Zn양이 많을수록 증기압이 높아 이차 핵생성이 쉽게 일어난 것으로 사료된다.

그림 4는 노란색 산화물의 형상을 나타내는 SEM 사진이다. (a)와 (b)는 각각 0.5 g과 1.0 g의 Zn 분말을 산화시킨 후 생성된 노란색 산화물의 형상을 나타낸다. 0.5 g의 Zn 분말을 산화시킨 경우에는 나노와이어 형상을 나타내고 있으나 1.0 g의 Zn 분말을 산화한 경우에는 많은 와이어들로 구성된 multipod 형상을 보이고 있다. Xie 등은 생성되는 핵의 밀도가 ZnO 나노구조의 형상에 영향을 미친다고 보고하였다 [12]. 핵의 밀도가 높을수록 일차원 와이어 형상으로부터 multipod 형상으로 변한다고 한다. 많은 ZnO 핵들이 생성되면 일부 핵들의 뭉침 현상이 발생하고 각각의 핵들로부터 c축 방향으로의 빠른 성장이 일어나 multipod 형상의 결정으로 성장한다고 알려져 있다. 따라서 multipod 형상의 결정들로 구성된 노란색 산화물은 국부적으로 Zn의 증기압이 높아 ZnO의 핵이 많이 발생한 영역에서 생성된 것으로 추론된다. Zn 금속을 사용하여 ZnO 나노구조를 합성하는 경우, Zn 금속의 표면으로부터 Zn 금속이 급속히 산화하여 ZnO 산화물층이 표면에 형성되고 산화물층 내에 생성된 결정입계 또는 균열을 통하여 내부의 Zn 증기가 산화물층의 표면으로 증발하여 산소와 반응함으로서 ZnO 나노구조체가 합성되리라 생각된다. 따라서 표면에서의 Zn 증기압은 표면산화물층의 두께와 결정입계나 균열의 밀도에 큰 영향을 받을 것으로 생각되기 때문에

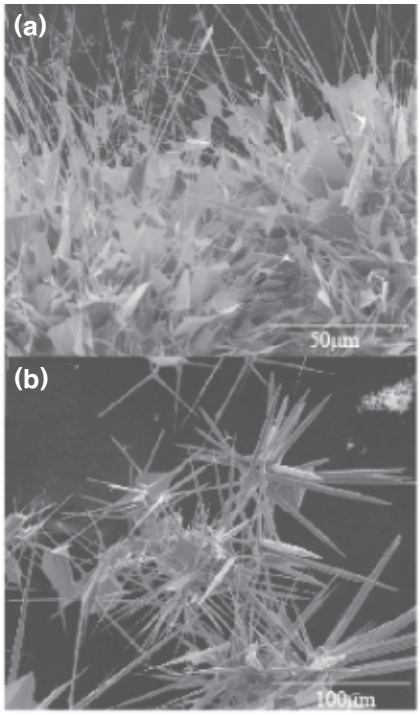

Fig. 4. SEM images of the ZnO nanostructures collected from the yellow products which were synthesized by thermal oxidation of Zn powder with different amounts in air atmosphere: (a) 0.5 g and (b) 1.0 g.

표면에서의 Zn 증기압은 국부적으로 다를 것으로 추론된다.

상기와 같이 본 실험에서는 금속촉매를 사용하지 않고 나노와이어를 성장시킬 수 있었다. 이처럼 촉매가 없는 나노와이어 성장의 경우에는, 금속촉매를 사용하는 vapor-liquid-solid (VLS) 성장이론이 아닌 vapor-solid (VS) 성장기구에 의해 성장이 일어나리라고 추론되고 있으나 정확한 성장기구를 설명하는 이론은 아직까지 정립되어 있지 않다. ZnO 결정의 tetrapod 구조의 성장도 octa-twin nucleus 모델로 설명하고 있으나 octa-twin nucleus의 생성조건에 대해서는 명확하게 설명하지 못하고 있다.

그림 5(a)는 0.5 g의 Zn 분말을 산화시킨 후 생성된 하얀색 산화물을, (b)는 노란색 산화물의 EDX 패턴을 나타내고 있고, (c)와 (d)는 1.0 g의 Zn 분말을 산화시킨 후 생성된 하얀색 산화물과 노란색 산화물의 EDX 패턴을 나타낸다. 그림으로부터 알 수 있듯이 똑같은 패턴 양상을 보이고 있으며 Zn과 O 이외에는 Zn을 포함한 다른 어떠한 성분도 검출되지 않았다. 이로부터 생성된 산화물은 순도가 높은 ZnO 물질임을 알 수 있다.

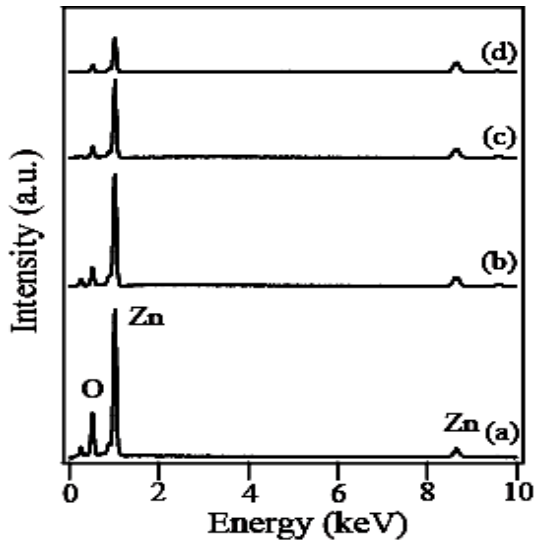

Fig. 5. EDX spectra taken from the ZnO nanostructures collected from the white (a and c) and yellow (b and d) products which were synthesized by thermal oxidation of Zn powder with different amounts in air atmosphere: (a) and (b) 0.5 g, and (c) and (d) 1.0 g.

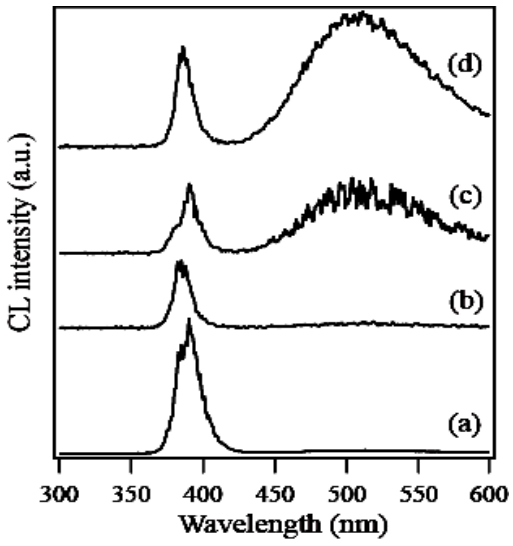

Fig. 6. Room temperature CL spectra of the ZnO nanostructures collected from the white (a and c) and yellow (b and d) products which were synthesized by thermal oxidation of Zn powder with different amounts in air atmosphere: (a) and (b) 0.5 g, and (c) and (d) 1.0 g.

EDX 스펙트럼으로부터 정량분석을 행하였다. (a), (b), (c), (d) 스펙트럼의 순서로 Zn와 O의 구성성분비율(atomic%)은 각각 50.53:49.47, 57.85:42.12, 66.57:33.43, 74.95:25.05 로 계산되었다.

그림 6은 산화 생성물들의 상온에서 측정한 CL 스펙트럼을 나타낸다. (a)는 0.5 g의 Zn 분말을 산화시킨 후 생성된 tetrapod 형상을 갖는 하얀색 ZnO 산화물의 CL 스펙트럼을, (b)는 0.5 g의 Zn 분말을 산화시킨 후 생성된 나노와이어 형상의 노란색 ZnO 산화물의 CL 스펙트럼을 나타낸다. (c)와 (d)는 1.0 g의 Zn 분말을 산화시킨 후 생성된 tetrapod 형상을 갖는 하얀색 산화물과 multipod 형상을 나타내는 노란색 생성물의 CL 스펙트럼을 나타낸다. (a)와 (b)에서는 약 380 nm 에서 중심파장을 갖는 강한 자외 영역의 발광피크가 보이고 있다. (c)와 (d)에서는 강한 자외 발광 피크 이외에 510 nm의 중심파장을 갖는 녹색 영역의 발광피크도 관찰되고 있다. 380 nm 부근의 자외 영역 발광은 여기자 결합에 기인하는 것으로 알려져 있고 따라서 발광강도가 높을수록 결정성이 우수한 ZnO임을 나타낸다. 510 nm 부근의 녹색 영역의 발광은 ZnO 결정 내에 존재하는 산소 결함에 기인하는 것으로 알려져 있으므로 녹색 영역의 발광 강도가 높을수록 ZnO 결정내에 산소 결함이 많이 존재하고 있음을 나타낸다. 그림 6으로부터 알 수 있듯이 0.5 g의 Zn을 산화시켜 생성한 ZnO로부터 측정한 CL 스펙트럼에서는 510 nm 의 녹색발광이 관찰되고 있지 않다는 사실로부터 0.5 g의 Zn을 산화시켜 생성한 ZnO의 결정성이 1 g의 Zn 을 산화시켜 생성한 ZnO의 결정성보다 우수함을 알 수 있다. 1 g의 Zn 분말을 산화시켜 생성한 ZnO의 CL 스펙트럼에서는 510 nm 부근의 녹색 발광이 관찰되고 있기 때문에 상당한 농도의 산소결함이 결정 내에 존재하고 있음을 알 수 있다. 이는 EDX 스펙트럼으로부터 계산한 ZnO의 Zn와 O의 구성성분비율의 결과와도 잘 일치한다. 한편, (c)와 (d)의 스펙트럼 결과로부터 하얀색 산화물의 결정성이 노란색 산화물의 결정성보다 우수함을 알 수 있다. 녹색 발광의 강도에 대한 자외 발광의 강도의 상대비가, 하얀색 산화물이 노란색 생성물에 비하여 높다. 이는 노란색 산화물 내에 존재하는 산소 결함의 농도가 더 높다는 사실을 의미한다. 이는 앞에서 기술하였듯이 노란색 산화물이 생성된 구역은 국부적으로 Zn의 증기압이 높았던 곳으로 추론되며 이 때문에 전기로 내의 정해진 산소농도와 결합하는 Zn 원자의 농도가 높아 산소 결함이 많은 ZnO 결정이 생성된 것으로 추론된다.

4. 결 론

공기 중 대기압 분위기에서 Zn 분말의 산화를 통하여 tetrapod, needle, multipod 형상 등의 다양한 형상을 갖는 ZnO 나노결정이 생성되었다. Zn 원료분말의 양과 결정의 형상이 CL 특성에 영향을 끼쳤다. 원료분말의 양이 많을수록 생성된 ZnO 결정은 강한 녹색 영역의 발광 특성을 나타내었고, tetrapod와 needle 형상보다는 multipod 형상의 결정에서 강한 녹색 영역의 발광이 관찰되었다. CL의 결과로부터 다양한 형상은 Zn 증기압의 차로 인하여 발생하는 것으로 생각하며 Zn의 증기압이 높을수록 multipod 형상의 ZnO 결정이 생성되는 것으로 추론된다.

감사의 글

이 논문은 2010학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(2010AA192).

REFERENCES

[1] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang, *Science* **292**, 1897 (2001).

[2] J. J. Wu, S. C. Liu, T. Wu, K. H. Chen and L. C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1312 (2002).

[3] Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang, *Science* **291**, 1947 (2001).

[4] Z. L. Wang, X. Y. Kong and J. M. Zuo, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 185502 (2003).

[5] T. K. Tseng, C. J. Huang, H. M. Cheng, I. N. Lin, K. S. Liu and I. C. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 811 (2003).

[6] Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 407 (2001).

[7] S. W. Kim, S. Fujita, H. K. Park, B. Yang, H. K. Kim and D. H. Yoon, *J. Cryst. Growth* **292**, 306 (2006).

[8] W. T. Chiou, W. Y. Wu and J. M. Ting, D*iamond Relat. Mater.* **12**, 1841 (2003).

[9] W. Lee, M. C. Jeong and J. M. Myoung, *Acta Mater.* **52**, 3949 (2004).

[10] Y. Dai, Y. Zhang and Z. L. Wang, *Solid State Commun.* **126**, 629 (2003).

[11] J. F. Gong, H. B. Huang, Z. Q. Wang, X. N. Zhao, S. G. Yang and Z. Z. Yu, *Mater. Chem. Phys.* **112**, 749 (2008).

[12] J. Xie, P. Li, Y. Wang and Y. Wei, *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 112 (2008).