

공기 중 대기압 분위기에서 ZnS의 산화에 의해 생성된 벨트형상과 빗 형상의 ZnO 결정

이근형^{1,a}

¹ 동의대학교 융합부품공학과

ZnO Crystals with Belt and Comb Shapes Synthesized by Oxidation of ZnS in Air Atmosphere

Geun-Hyoung Lee^{1,a}

¹ Department of Materials & Components Engineering, Donggeui University, Busan 614-714, Korea

(Received September 7, 2011; Revised September 20, 2011; Accepted October 1, 2011)

Abstract: ZnO crystals with belt and comb shapes were synthesized without any catalysts through a simple thermal oxidation of ZnS powder in alumina crucible under air atmosphere. X-ray diffraction (XRD) pattern revealed that the ZnO crystals had wurtzite structure of hexagonal phase. Energy dispersive x-ray (EDX) spectra showed that the ZnO was of high purity. In the cathodoluminescence spectra obtained for the ZnO crystals with belt and comb shapes, a strong ultraviolet emission centered at 380nm was observed, which indicates the ZnO crystal has high crystalline quality.

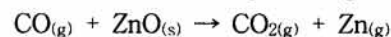
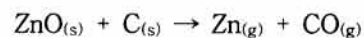
Keywords: ZnO crystals, ZnS, Thermal oxidation, Air atmosphere, Belt shape, Comb shape

1. 서론

ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 60 meV의 강한 여기자 결합에너지 때문에 실온에서도 자외영역의 발광특성을 나타내는 발광소자에의 응용 가능성으로 인해 큰 주목을 받고 있다 [1]. 최근에는 나노와이어로부터도 자외영역의 레이저 발진이 관찰된 후, 나노광전자소자에의 응용에 대한 기대 때문에 다양한 형상을 갖는 ZnO 결정을 합성하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 지금까지 wire, rod, spring, tetrapod, tube, needle, comb을 포함한 다양한 형상의 ZnO 결정들이 여러 합성법에 의해 제작되고 있다 [2-6]. 이런 결정형상들 중에서도 빗 형상은 cantilever [7], UV laser array [8], optical grating [9] 등에서의 응용

을 위하여 많은 연구들이 이루어지고 있다.

한편, ZnO 벨트와 빗 형상은 graphite carbon과 ZnO 분말을 이용한 탄소열분해법 (carbothermal reduction process)에 의해 주로 합성되고 있다. 그러나 Zn의 높은 증기압이 필요하고, 또한 높은 공정온도 (1,350~1,500°C)와 정밀한 가스 제어 시스템을 필요로 한다 [10,11]. 높은 Zn 증기압을 형성하기 위하여 환원제인 graphite carbon이 ZnO 분말과 혼합하여 원료분말로 사용되고 있다 [12,13]. Carbon으로 인해 ZnO가 환원되어 Zn의 증기압이 높아지게 된다. 그 화학반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.

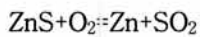


그러나 이러한 합성방법은 주로 진공상태에서 행해

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

지기 때문에 반응 챔버를 진공상태로 만들기 위하여 복잡한 공정을 필요로 한다. 또한 환원제를 사용하기 때문에 불순물이 함유된 ZnO가 생성될 가능성이 크다. 그러므로, 환원제를 사용하지 않으며 진공상태에서의 공정이 필요없는 간단한 공정을 통하여 빗 형상을 합성할 수 있는 방법의 개발이 주목을 받고 있다.

이에 본 실험에서는 ZnS 분말을 공기 중에서 연소 시킴으로써 다음과 같은 탈황반응으로 환원성 분위기를 만들어 Zn의 증기압을 높이는 방법을 사용하였다.



특히, graphite carbon과 같은 어떠한 환원제도 사용하지 않고 순수하게 ZnS 분말만 원료로 사용하였으며, 또한 어떠한 촉매와 기판도 사용하지 않았다. 따라서 불순물도 함유되지 않으며, 더욱이 공기 중 대기 분위기에서 ZnS 분말을 산화시키는 간단한 합성법을 이용하여 벨트 형상과 빗 형상의 ZnO 결정을 합성하였다.

2. 실험 방법

ZnS 원료로써 Aldrich社의 순도 99.99% 구형의 분말이 사용되었다. ZnS 분말 이외에는 어떠한 원료도 사용되지 않았다. 각각 0.5 g의 ZnS 분말을 넣은 알루미늄 도가니들이 산화를 위하여 대기 분위기의 박스형 전기로에 넣어졌다. 산화는 1,000°C~1,300°C의 온도범위에서 이루어졌다. 전기로는 산화온도까지 10°C/min의 속도로 승온되었고, 1시간 동안 유지한 후 전원을 끄고 상온으로 냉각되었다. 산화 공정 후에 하얀색의 생성물이 알루미늄 도가니 내에서 관찰되었고 물질의 성분, 미세구조 및 음극선발광 등의 광학적 특성을 분석하였다. 생성된 생성물의 결정학적 구조는 X-선 회절 분석기 (XRD)를 사용하여 분석하였고, 생성물의 형상은 주사전자현미경 (SEM)으로 관찰하였다. 구성 성분은 주사전자현미경에 부착된 에너지 분산 X선 분광분석기 (EDX)로 평가하였고, 음극선 발광 특성은 주사전자현미경에 부착된 음극선 분광분석기 (CL)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 ZnS 분말을 1,000°C~1,300°C의 온도범위에서 산화시킨 후 생성된 생성물의 SEM 사진들이다.

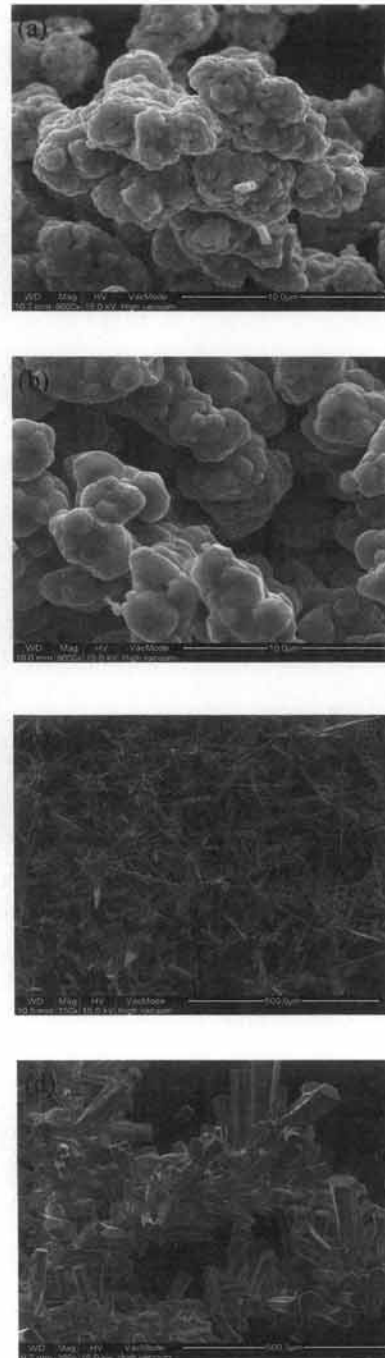


Fig. 1. SEM images of the product synthesized through oxidation of ZnS powder at oxidation temperatures of (a) 1,000°C, (b) 1,100°C, (c) 1,200°C, and (d) 1,300°C.

1,000°C와 1,100°C의 온도에서 산화시킨 후 생성된 생성물에서는 분말들의 소결현상이 관찰되고 있으나 형상의 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 EDX로 생성물의 성분을 분석한 결과, Zn과 O 원소는 검출되었으나

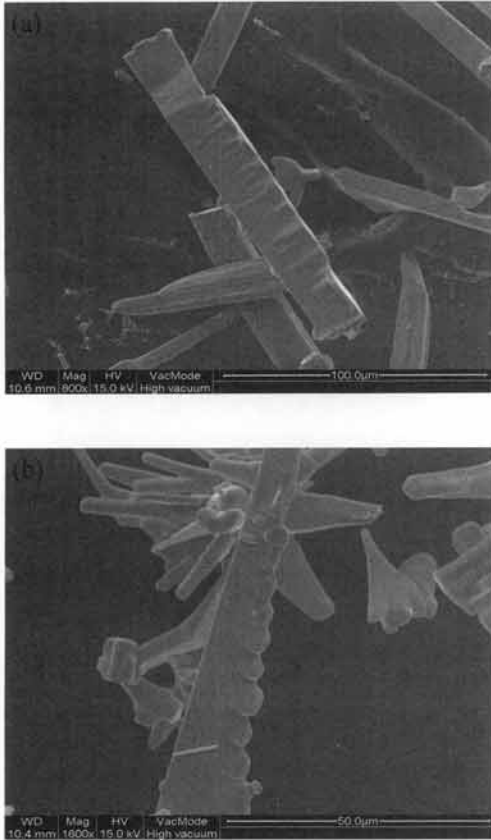


Fig. 2. SEM images of the product synthesized through oxidation of ZnS powder at 1,200°C for 1 hr in air atmosphere. (a) high-magnification image of belt shape, and (b) high-magnification image of comb shape.

S 원소는 검출되지 않았다. 따라서 ZnS 분말이 ZnO로 변화하였음을 알 수 있었다. 산화온도가 1,200°C일 경우, 원형 형상이 사라지고 새로운 형상을 갖는 결정들이 생성되었다. 1,300°C에서 산화를 행한 경우에는, 결정의 단면이 육각형인 와이어 형상의 결정들이 생성되었다. 새로운 형상의 결정이 관찰된 1,200°C의 산화온도에서 생성된 결정들의 형상과 형광특성에 대해 자세히 관찰하였다.

그림 2는 0.5 g의 ZnS 분말을 공기 중 대기압 분위기의 전기로에서 1,200°C, 1시간 산화시킨 후 생성된 생성물의 고배율 SEM사진이다. (a)사진은 벨트 형상의 결정을 보여주고 있으며 (b)사진은 빗 형상의 결정을 보여주고 있다. (a)와 (b)사진으로부터 알 수 있듯이 생성물들은 벨트 형상의 결정들과 빗 형상의 결정들로 이루어져 있다.

이미 앞서 발표하였듯이 Zn 분말을 원료로 사용하여

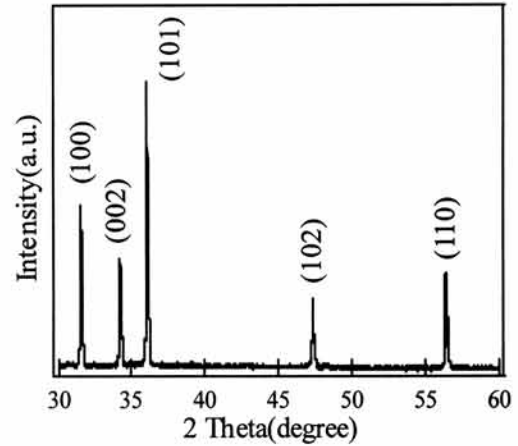


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the product synthesized through oxidation of ZnS powder at 1,200°C for 1 hr in air atmosphere.

공기 중에서 산화시켰을 경우에는 주로 tetrapod 형상을 갖는 ZnO 결정들이 형성되었으며, 산화가 충분히 되지 않았을 경우에는 multipod 형상의 ZnO 결정들이 형성되었다 [14]. 그러나 본 실험에서는 ZnS를 원료로 사용함으로써 벨트 형상 또는 빗 형상을 갖는 ZnO 결정들을 형성할 수 있었다. 특히, 빗살 부위도 육방정의 형상을 갖는 새로운 형상의 빗 결정을 합성할 수 있었다

그림 3은 생성물의 XRD 패턴을 나타낸다. XRD 패턴의 피크들이 육방정의 wurtzite 구조를 갖는 ZnO에서 나타나는 피크들과 잘 일치하였다. 회절피크로부터 계산된 a-축과 c-축 격자상수 값은 각각 0.3249 nm와 0.5201 nm이었다. 이 값들은 벌크 ZnO의 격자상수 값들과 잘 일치하였고, 이로부터 생성된 ZnO의 결정성은 매우 우수함을 알 수 있다. ZnS로부터 기인된 회절피크가 없다는 사실로부터 생성물은 고품질의 ZnO임을 알 수 있다.

그림 4는 생성물의 EDX (energy-dispersive x-ray spectroscopy) 패턴을 나타낸다. Zn과 O 이외에는 S를 포함한 다른 어떠한 성분도 검출되지 않았다. 이로부터 생성된 산화물은 순도가 높은 ZnO 물질임을 알 수 있다. 이 결과는 XRD 결과와도 잘 일치하고 있다.

본 실험에서는 금속촉매를 사용하지 않고 ZnO 결정들이 성장하였기 때문에, 금속촉매를 사용하는 VLS (vapor-liquid-solid) 성장이론이 아닌 VS (vapor-solid) 성장기구에 의해 성장이 일어나리라고 추론되고 있으나

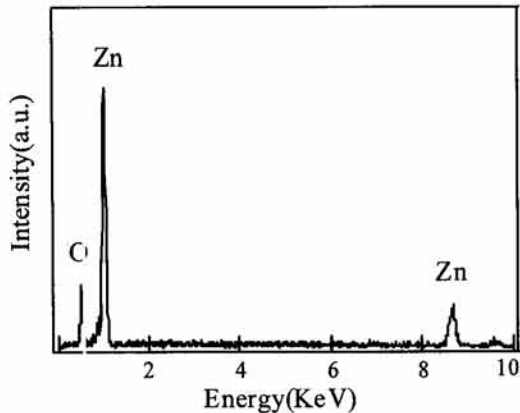


Fig. 4. EDX spectrum taken from the product which was synthesized through thermal oxidation of ZnS powder at 1,200°C for 1 hr in air atmosphere.

정확한 성장 기구를 설명하는 이론은 아직까지 정립되어 있지 않다.

본 실험에서 주목할 점은 ZnS 분말을 공기 중에서 산화시킬 경우, 황 성분이 먼저 산화하여 주위의 산소를 소비함으로써 Zn와 반응하는 산소의 농도를 줄여 환원성 분위기를 만들게 된다. 환원성 분위기에서 ZnO 결정체를 형성하는 경우에는 벨트 형상 또는 빗형상의 결정들이 성장할 수 있음을 알 수 있었다.

그림 5는 0.5 g의 ZnS 분말을 공기 중 대기압 분위기의 전기로에서 1,200°C, 1시간 산화시킨 후 생성된 생성물의 상온에서 측정된 CL 스펙트럼을 나타낸다. 약 380 nm에서 중심파장을 갖는 강한 자외영역의 발광피크와 510 nm 부근에서 중심파장을 갖는 녹색 영역의 발광피크가 관찰되고 있다. 380 nm 부근의 자외영역 발광은 여기자 결합에 기인하는 것으로 알려져 있기 때문에 380 nm 부근의 자외 발광 강도가 높을수록 결정성이 우수한 ZnO임을 나타낸다. 510 nm 부근의 녹색 영역의 발광은 ZnO 결정 내에 존재하는 산소 결합에 기인하는 것으로 알려져 있으므로 녹색 영역의 발광 강도가 높을수록 ZnO 결정 내에 산소 결합이 많이 존재하고 있음을 나타낸다. 그림 5로부터 알 수 있듯이 녹색 발광의 강도에 대한 자외 발광 강도의 상대비가 높다는 사실로부터 산소 결합이 적은 고품질의 ZnO 결정이 생성된 것으로 추론된다. 일반적으로 ZnS는 470 nm에서 중심파장을 갖는 발광 피크가 관찰된다고 보고되고 있다 [15]. 그림 5의 CL 스펙트럼에서 ZnS에서 기인한 발광피크가 관찰되지

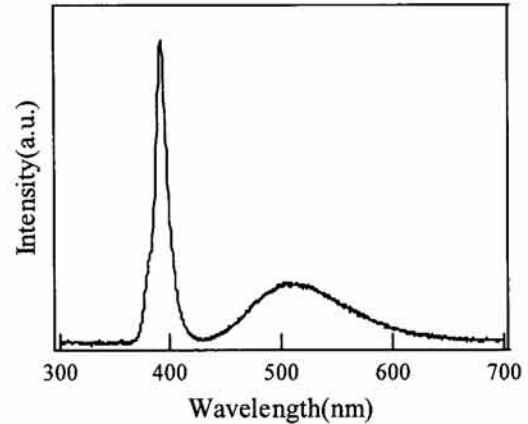


Fig. 5. Room temperature CL spectrum of the ZnO nanostructures collected from the product synthesized through thermal oxidation of ZnS powder at 1,200°C for 1 hr in air atmosphere.

않았다는 사실로부터도 생성된 ZnO는 고품질의 결정임을 알 수 있다.

4. 결론

공기 중 대기압 분위기에서 ZnS 분말의 산화를 통한 간단한 합성방법에 의해서도 벨트와 빗형상 등의 다양한 형상을 갖는 고품질의 ZnO 결정들을 합성할 수 있었다. Zn분말을 사용했을 경우와 생성된 ZnO 결정의 형상이 다른 이유는 ZnS를 사용함으로써 형성된 환원성 분위기로 인하여 높은 Zn의 증기압 분위기가 조성되었기 때문으로 추론된다. 특히 빗살 부위도 육방정의 형상을 갖는 독특한 빗형상의 ZnO 결정이 형성되었다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2011-0006947).

REFERENCES

- [1] M. H. Hunag, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, *Science*, 292, 1897 (2001).
- [2] J. Q. Hu, X. L. Ma, Z. Y. Xie, N. B. Wong, C. S. Lee, and S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 344, 97 (2001).
- [3] Y. S. Chang and J. M. Ting, *Thin Solid Films*, 398, 29 (2001).
- [4] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, V. V. Maedov, and A. K. Omaev, *Mater. Sci. Eng.*, B65, 159 (1999).
- [5] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, and W. Z. Shen, *Chem. Phys. Lett.*, 363, 123 (2002).
- [6] G. H. Lee, I. S. Kim, B. C. Shin, and W. J. Lee, *J. KIEEME*, 21, 995 (2008).
- [7] Z. L. Wang, X. Y. Kong, and J. M. Zuo, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 185502 (2003).
- [8] H. Yan, R. He, J. Johnson, M. Law, R. J. Saykally, and P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 4728 (2003).
- [9] Z. W. Pan, S. M. Mahurin, S. Dai, and D. H. Lowndes, *Nano Lett.*, 5, 723 (2005).
- [10] J. Zhang, W. Yu, and L. Zhang, *Phys. Lett.*, A299, 276 (2002).
- [11] J. H. Park, H. J. Choi, Y. J. Choi, S. H. Sohn, and J. G. Park, *J. Mater. Chem.*, 14, 35 (2004).
- [12] C. X. Xu, X. W. Sun, Z. L. Dong, and M. B. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 3878 (2004).
- [13] B. D. Yao, Y. F. Chan, and N. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 757 (2000).
- [14] G. H. Lee, *J. KIEEME*, 24, 256 (2011).
- [15] X. D. Wang, Y. Ding, C. J. Summers, and Z. L. Wang, *J. Phys. Chem.*, B108, 8773 (2004).