

## 열 증발법에 의하여 제작된 ZnO 나노 구조의 형상에 미치는 산소 압력의 영향

이정현<sup>1</sup>, 이근형<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 동의대학교 융합부품공학과

### Effect of Oxygen Pressure on the Morphology of ZnO Nanostructures Fabricated by Thermal Evaporation Technique

Jung-Hun Lee<sup>1</sup> and Geun-Hyoung Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials & Components Engineering, Donggeui University, Busan 614-714, Korea

(Received July 19, 2012; Revised October 15, 2012; Accepted October 19, 2012)

**Abstract:** The effect of oxygen pressure in the synthesis of ZnO nanostructures through thermal evaporation of Zn powder was investigated. The thermal evaporation process was carried out in oxygen ambient for 1 hr at 1,000°C under different pressures. The oxygen pressure was changed in range of 0.5 ~ 900 Torr. Any nanostructure was not formed on the specimens prepared at oxygen pressures lower than 10 Torr. When oxygen pressure was 100 Torr, ZnO nanowires were observed. With increasing the oxygen pressure to 500 Torr, the morphology of ZnO nanostructures changed from wire to tetrapod. For all the samples, room temperature photoluminescence spectra show a strong green emission peak at around 550 nm.

**Keywords:** ZnO nanostructures, Thermal evaporation, Oxygen pressure, Nanowire, Tetrapod

#### 1. 서 론

ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 60 meV의 큰 여기자 결합에너지의 특성 때문에 자외선 레이저와 같은 광전자 디바이스의 제작에 유용한 재료로 알려져 있다. 특히, 큰 여기자 결합에너지 때문에 상온에서도 낮은 문턱 전압으로 자외선 영역의 레이저 발진이 가능하다. 또한, 가시광 영역에서의 높은 투과도로 인해 투명 전자 디바이스, 집적 센서를 구현할 수 있는 재료로도 주목을 받고 있다.

한편, 나노 구조는 벌크와는 다른 물리 화학적 특성을 나타내기 때문에 반도체를 중심으로 다양한 형

상을 한 나노 구조를 합성하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그 중에서도 ZnO는, 일차원 나노선으로부터 자외선 레이저 발진이 보고된 이래 [1], 자외선 나노 레이저로서의 응용 가능성 때문에 다양한 형상의 일차원 나노 구조를 가진 ZnO의 합성에 관한 연구가 많은 관심을 받고 있다. 또한, 일차원 나노 구조가 갖는 큰 표면적으로 인해 반응성이 뛰어난 나노센서에서의 응용을 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다.

ZnO 나노 구조를 합성하는 방법은 몇 가지 유형으로 분류된다: 기상 성장법 (여기에는 열 증발법, 화학 기상 증착법, 유기화학 기상 증착법, 레이저 어블레이션법 등이 있다), 액상 성장법, 졸-겔법, 템플릿 기반 합성 방법이 있다. 이러한 방법 중에서 열 증발법이 가장 일반적으로 사용되고 있다.

a. Corresponding author; [ghl@deu.ac.kr](mailto:ghl@deu.ac.kr)

열 증발법은 원료 물질을 고온에서 증발시켜 기화된 물질을 일정한 조건에서 응축시킴으로써 나노 구조체를 제작하는 간단한 합성방법이다.

열 증발법에서는 반응 온도, 압력, 운반 가스 (가스의 종류, 유량 포함), 증발 시간과 같은 공정 변수들이 나노 구조의 형상과 조직에 큰 영향을 미친다고 알려져 있다. 또한, 반응물질의 농도도 나노 구조의 형상과 조직에 영향을 미치는 중요한 공정변수로 알려졌다. 따라서 ZnO 나노 구조의 합성에서도 분위기 가스 중의 산소 함량이나 산소 분압이 나노 구조의 형상에 영향을 미칠 것으로 생각한다. 그러나 지금까지 ZnO 나노 구조의 합성에 관한 연구에서 산소 분압의 영향에 대한 연구 결과가 거의 보고된 바가 없으며, 또한 합성 과정 중에 산소도 Ar와 질소 등의 운반가스에 미량을 함유시켜 공급하였기 때문에 순수한 산소 분위기가 ZnO 나노 선의 합성에 미치는 영향을 살펴보는 것도 흥미있는 연구가 될 것이다.

이에 본 연구에서는 산소가 ZnO 결정성장에 어떤 영향을 미치는가를 구체적으로 이해하기 위하여, 열 증발법을 이용한 ZnO 나노 구조의 합성 과정에서 분위기 가스로 산소만을 사용하여 산소 압력이 ZnO 나노 구조체의 생성 및 형상에 미치는 영향을 살펴보았다.

## 2. 실험 방법

ZnO 결정은 열 증발법을 사용하여 제작하였다. 실험은 튜브형 전기로를 사용하여 이루어졌다. 그림 1에 본 실험에서 사용된 실험 장치를 도식적으로 나타내었다. 실험 장치는 수평형 전기로 (길이 50 cm), 석영유리관 (직경 10 cm, 길이 120 cm), 저진공 로터리 펌프, 가스 공급계 및 유량계로 구성되어있다.

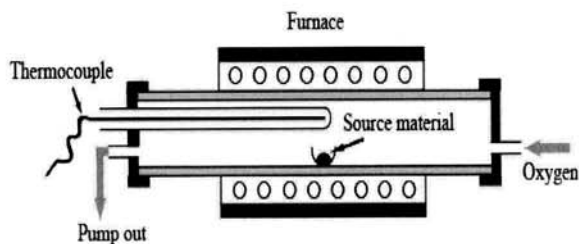


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

실험을 진행하기 전에 석영 유리관 내부를 로터리 펌프로  $\sim 1 \times 10^{-1}$  Torr까지 진공상태로 만든 후, 산소 가스를 주입하여 압력을 조절하였다. 압력은 0.5 ~ 900 Torr 범위에서 변화시키면서 실험을 하였다. 원료로는 Aldrich사의 순도 99.99%의 Zn 분말이 사용되었다. 분말의 형상은 구형이며 직경은 약 4  $\mu\text{m}$ 이다. 0.5 g의 Zn 분말을 알루미늄 도가니에 넣고, 원료 분말의 증발과 산화 공정을 위하여 전기로의 중앙부에 알루미늄 도가니를 넣었다. 전기로 온도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올렸고, 1시간 동안 유지한 후 전원을 끄고 상온까지 내렸다. 전기로를 상온까지 냉각한 후, 하얀색의 생성물이 알루미늄 도가니 내에서 관찰되었다. 생성물의 성분, 미세구조 및 광발광 등의 광학적 특성을 분석하였다.

X-선 회절 분석기 (XRD)를 사용하여 생성물의 결정학적 구조를 분석하였고, 생성물의 형상은 주사전자현미경 (SEM)으로 관찰하였다. 구성 성분은 주사전자현미경에 부착된 에너지 분산 X선 분광분석기 (EDX)로 평가하였고, 광발광 특성은 광발광 분광분석기 (PL)로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

산소 압력에 따른 산화 생성물의 형상을 SEM으로 관찰하였다. 그림 2에 SEM 사진을 나타내었다. (a) ~ (f) 사진은 각각 산소 압력 0.5 Torr, 1 Torr, 10 Torr, 100 Torr, 500 Torr, 900 Torr 조건에서 Zn 증기의 산화에 의해 생성된 생성물의 형상을 나타낸다. 0.5 Torr에서 10 Torr의 조건에서는 특정한 형상의 결정이 관찰되지 않았다. 그러나 100 Torr의 조건에서 생성된 산화물에서는 나노선 형상의 결정들이 관찰되고 있다. 선형상의 결정의 단면을 보면 육각형임을 알 수 있으며, 결정의 성장방향에 따라서도 직경의 변화가 없음을 알 수 있다. 한편, 500 Torr의 조건에서 생성된 산화물에서는 선형상의 결정이 관찰되지 않고, 결정의 중심으로부터 4개의 발이 뻗어 나온 전형적인 tetrapod 형상의 결정들이 관찰되고 있다. 4개의 발의 형상은 결정의 중심으로부터 결정이 성장할수록 직경이 점차 작아지는 원뿔형상을 나타내고 있다. 900 Torr의 산소 압력 조건에서 생성된 산화물에서는 다시 특정한 형상의 결정들이 관찰되지 않았다. 이상의 결과로부터 산소 압력은 ZnO 나노 구조의 생성뿐 아니라 형상에도 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

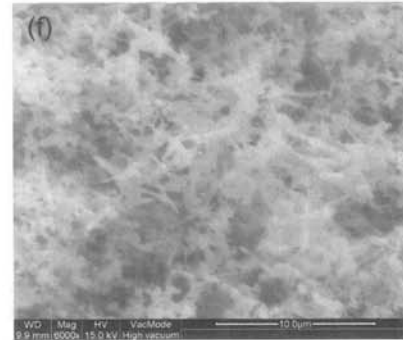
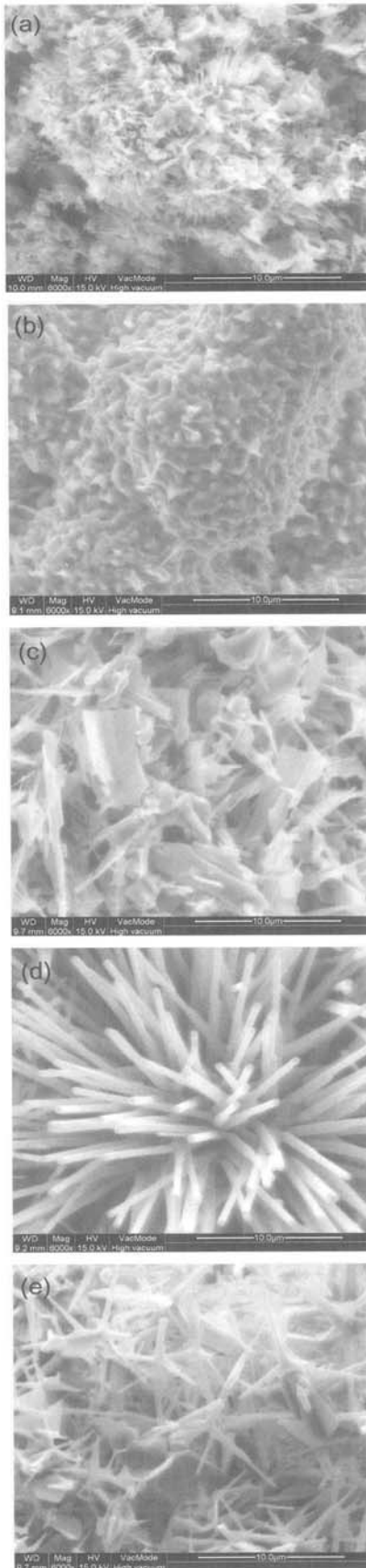


Fig. 2. SEM images of the products synthesized by thermal evaporation of Zn powder at different oxygen pressures.

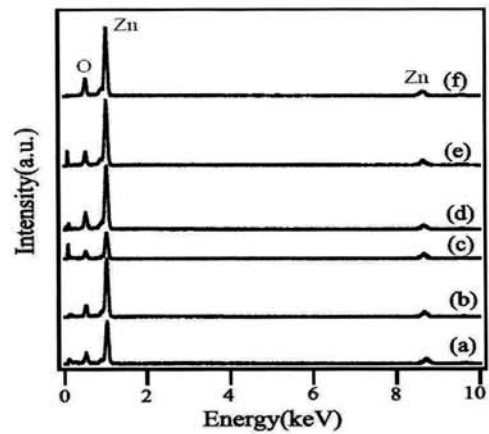


Fig. 3. EDX spectra of the products synthesized by thermal evaporation of Zn powder at different oxygen pressures.

그림 3에 생성물의 EDX 패턴을 나타내었다. 산소 압력에 상관없이 모든 생성물은 Zn과 O 원소로만 구성되어 있으며 그 외의 다른 어떤 성분도 검출되지 않았다는 사실로부터 생성물은 순도가 높은 ZnO 물질임을 알 수 있다.

산화 생성물의 결정학적 구조는 XRD 분석을 통하여 관찰하였다. 그림 4에 100 Torr의 산소 압력 분위기에서 생성된 ZnO의 XRD 패턴을 나타내었다. XRD 패턴의 모든 회절 피크들이 육방정의 wurtzite 구조를 갖는 ZnO에서 나타나는 피크들과 잘 일치하였다. 다른 산소 압력에서 생성된 ZnO에 대해서도 같은 양상의 XRD 회절 패턴이 관찰되었다.

0.5 ~ 10 Torr의 산소 압력 조건에서는 어떠한 형상의 나노 구조도 형성되지 않았으나 100 Torr 이상의

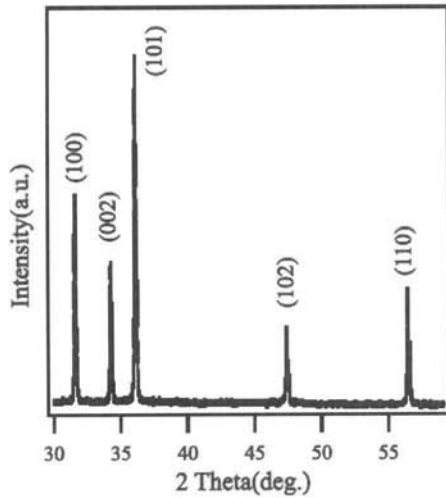


Fig. 4. XRD patterns of the product synthesized by thermal evaporation of Zn powder at an oxygen pressure of 100 Torr.

산소 압력 조건에서는 나노선과 tetrapod 등의 나노 구조들이 형성되었다. 이는 Zn 분말의 표면에 생성된 ZnO 산화물 층의 두께와 관련이 있을 것으로 생각된다.  $\text{Cu}_{0.62}\text{Zn}_{0.38}$  황동 박판에 열 증발법을 이용하여 ZnO 나노 구조를 형성한 Xu 그룹의 연구결과에 의하면 황동 박판 위에 생성되는 산화물 층의 두께가 얇을 경우에는 나노선이 형성되지 않았으나 산화물 층의 두께가 증가하면 나노선들이 높은 밀도를 가지고 생성되었다고 보고하였다 [2]. 산화가 진행됨에 따라 황동 박판의 표면에 형성된 산화물 층과 금속의 부피차로 인하여 산화물 층에 압축응력이 발생하고 산화물 층의 두께가 증가할수록 산화물 층 내의 압축응력이 증가하여 산화물 층 내에 미세 균열이 발생한다. 이 미세 균열들로 인해 나노선들이 형성되었다고 하였다. 본 실험에서도 100 Torr 이상의 산소 압력 조건에서는 두꺼운 산화물 층이 Zn 분말의 표면에 형성되고 표면 산화물 층과 내부의 용융 Zn의 부피 차에 의하여 높은 응력이 산화물 층에 발생하고 이로부터 산화물 층 내부에 미세한 균열이 발생했으리라 추론된다. 균열들을 통하여 Zn 증기가 산화물 층 밖으로 배출되어 산화물 층 표면에서 산소와 반응하여 ZnO 나노 구조가 형성되었으리라 생각된다. 산화물 층의 균열이 ZnO 나노 구조의 생성에 중요한 역할을 한다는 것은 우리 그룹에서 발표한 이전의 실험 결과에서도 알 수 있다 [3].

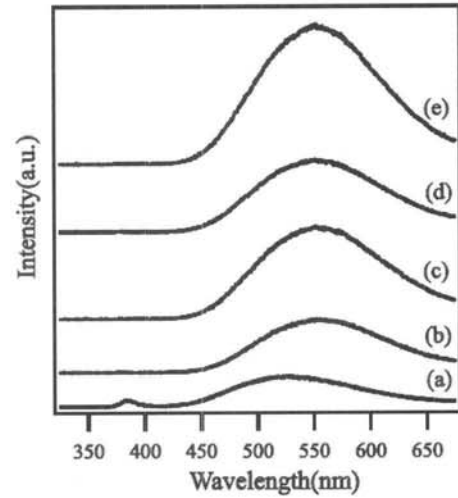


Fig. 5. Room temperature PL spectra of the products synthesized by thermal evaporation of Zn powder at different oxygen pressures.

100 Torr의 산소 압력 조건에서는 나노선들이 관찰되었으나 500 Torr의 산소 압력 조건에서는 tetrapod 형상의 나노 구조가 관찰되었다. 이는 Zn 증기의 농도와 관련이 있다고 생각된다. Al-Azri의 연구에 의하면 [4], ZnO 분말과 graphite 분말의 혼합물을 열 증발법의 원료로 사용하여 ZnO 나노 구조를 합성하는 실험에서 원료분말의 증발온도가 높을 경우, Zn 증기의 농도가 높아 과포화도가 높은 상태를 형성하였고 Zn 증기의 과포화도가 높은 성장 조건에서 Zn 나노선이 만들어졌다. 또한, 원료분말의 증발온도가 낮았을 경우에는 Zn 증기의 과포화도가 낮고 이 때문에 꽃 형태의 ZnO 결정이 생성되었다고 하였다. Zn 증기의 과포화도가 중간인 경우에는 tetrapod 형상의 ZnO 나노 구조가 형성되었다고 하였다. 따라서 본 실험의 100 Torr 산소 압력 조건에서는 Zn 증기의 높은 증기압으로 인하여 높은 과포화 조건이 형성되었고 이로 인해 ZnO 나노선들이 형성되었을 것으로 추론할 수 있다. 반면에 산소 압력 500 Torr의 조건에서는 높은 산소 압력으로 인해 Zn 증기의 농도가 낮아졌고, 낮은 Zn 증기의 과포화도로 인해 tetrapod 형상의 ZnO 나노 결정이 합성되었을 것으로 추론된다. 한편, 900 Torr의 산소 압력의 경우에는 나노 구조가 형성되지 않았다. 이는 높은 압력으로 인하여 Zn 원료 분말로부터 발생하는 Zn 증기의 농도가 너무 낮기 때문으로 추론된다. 우리 그룹에서 이전에 발표한 Zn 분말의 양이 ZnO 나노 구조의 형상에 미치는 영향에

대한 연구 결과에 의하면 Zn 분말의 양이 너무 적으면 발생하는 Zn 증기의 농도가 너무 낮아 ZnO 나노 구조가 형성되지 않았다 [5]. 따라서 산소 압력이 너무 높으면 Zn 증기의 농도가 너무 낮기 때문에 명확한 형상을 가진 나노 구조가 형성되지 못했을 것으로 생각된다.

그림 5에 산소 압력에 따라 생성된 ZnO 산화물들의 상온에서 측정된 광 발광 특성을 나타내었다. 산소 압력이 0.5 Torr인 조건에서 생성된 산화물로부터는 380 nm 부근의 자외 발광 피크와 550 nm 부근의 녹색 발광 피크가 관찰되었으나 0.5 Torr 보다 산소 압력이 높은 조건에서 생성된 산화물에서는 550 nm 부근에서 중심 파장을 갖는 강한 녹색 영역의 발광 피크만 관찰되고 있다. ZnO에서 380 nm 부근의 자외 영역 발광은 여기자 결합에 기인하는 것으로 알려졌으며 따라서 결정성이 우수한 ZnO에서 관찰된다.

녹색 영역의 발광은 Zn 공공, 산소 공공, 침입형 Zn 입자, 침입형 산소 입자와 같은 결정 내의 결합에 의해 발생한다고 알려져 있다 [6]. 0.5 Torr의 낮은 산소 압력 조건에서는 산화가 천천히 진행되어 비교적 결합이 적은 ZnO 산화물이 생성되었고 이 때문에 380 nm 부근의 자외 발광 피크도 관찰되었으나 이보다 높은 산소 압력의 조건에서는 산화 속도가 빨라 결합 농도가 높은 ZnO 산화물이 생성되어 녹색 영역의 발광 피크만 관찰되었을 것으로 생각된다.

본 실험에서는 분위기 가스로 산소만 사용하였기 때문에 비교적 높은 산소 농도 조건에서 ZnO가 형성되었다. 따라서 녹색 영역의 발광은 침입형 산소 입자에 의하여 발생한 것으로 추론된다. 이 실험 결과는 Wang 그룹의 실험결과와 비슷하다 [7]. 열 증발법을 이용하여 공기와 질소의 혼합가스 분위기에서 ZnO 나노 구조를 합성할 때, 질소에 대한 공기의 비가 높을수록, 즉 분위기 중의 산소 분압이 높아질수록 녹색 영역의 발광 강도가 급격히 증가하였다.

#### 4. 결론

열 증발법을 이용한 ZnO 나노 구조의 합성에 있어서 산소 압력에 따라 나노 선과 tetrapod 등의 다른 형상을 갖는 나노 구조가 형성되었다. 산소 압력이 낮은 공정 조건에서는 나노 구조가 합성되지 않았으나 산소 압력이 증가함에 따라 나노 구조의 형상이 나노선과 tetrapod 형상으로 변화하였다. 산소 압력에 따라 나노 구조의 형상이 다른 것은 Zn 증기의 과포화도가 다르기 때문으로 추론된다. 산소 압력이 너무 높으면 발생하는 Zn 증기의 농도가 낮아져서 나노 구조가 생성되지 않았다. 한편, 실온에서 측정된 광발광 스펙트럼에서는 모든 샘플에서 산소 결합으로부터 기인하는 녹색 발광이 관찰되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2012년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임 (2012-0002613).

#### 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] G. H. Lee, I. S. Kim, B. C. Shin, and W. J. Lee, *J. KIEEME*, 21, 995 (2008).
- [3] K. Al-Azri, R. M. Nor, Y. M. Amin, and M. S. Al-Ruqueishi, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 5957 (2010).
- [4] C. H. Xu, Z. B. Zhu, H. F. Lui, C. Surya, and S. Q. Shi, *Superlattice Microst.*, 49, 408 (2011).
- [5] G. H. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, 295, 562 (2012).
- [6] F. Xu, Y. Lu, Y. Xie, and Y. Liu, *J. Phys. Chem.*, C113, 1052 (2009).
- [7] D. F. Wang, L. Liao, J. C. Li, Q. Fu, M. Z. Peng, and J. M. Zhou, *Chin. Phys. Lett.*, 22, 2084 (2005).