

대기 분위기에서 ZnS의 산화에 의해 생성된 야구 배트 형상의 ZnO 결정과 음극선형광 특성

이근형^{1,a}

¹ 동의대학교 융합부품공학과

Synthesis and Cathodoluminescence of ZnO Crystals with Baseball Bat Shape Through Oxidation of ZnS in Air Atmosphere

Geun-Hyoung Lee^{1,a}

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

(Received January 9, 2012; Revised January 24, 2012; Accepted January 24, 2012)

Abstract: ZnO crystals with a baseball bat shape were synthesized without any catalysts through a simple thermal oxidation of ZnS powder in alumina crucible under air atmosphere. SEM images demonstrated that the bat structure was composed of two pieces of ZnO crystals, i.e hexagonal-shaped rod and inverted cone-shaped rod. X-ray diffraction (XRD) pattern revealed that the ZnO crystals had wurtzite hexagonal structure. Energy dispersive X-ray (EDX) spectrum showed that the ZnO was of high purity. A strong green emission peak at 510 nm was observed in cathodoluminescence spectrum.

Keywords: ZnO crystals, ZnS, Thermal oxidation, Air atmosphere, Bat shape

1. 서론

ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 60 meV의 강한 여기자 결합에너지 때문에 다양한 전자디바이스 또는 광전자디바이스를 제작할 수 있는 매우 유용한 II-VI 족 반도체 물질이다. 특히 상온에서도 낮은 문턱 전압으로 자외선 영역의 레이저 발진이 가능한 자외선 레이저 다이오드의 제작이 가능할 것으로 기대된다. 또한, 투명전극, 바이오 및 화학 센서, 광촉매, 전계효과 트랜지스터 등에의 응용도 기대된다. 최근에는 ZnO 나노 구조로부터도 자외선영역의 레이저 발진이 관찰되어 단파장 나노레이저로써의 응용 가능성이 보고되고 있고 [1], 나노구조의 큰 표면적으로 인해 반응성이 뛰어난 나노 센서로써도 사용될 수 있기 때문에 다양

한 형태를 보이는 ZnO 나노구조를 합성하려는 연구들이 큰 주목을 받고 있다. ZnO 나노구조는 분자선에 피탁시법, 화학기상증착법, 펄스레이저증착법, 열기화법 등 여러 가지 방법으로 제작되고 있다. 그중에서도 열기화법은 간단하면서도 효과적인 나노구조 제작 방법으로 rod, needle, wire 등의 일차원 나노구조를 포함한 다양한 형태의 ZnO 나노구조들이 제작되고 있다. 일반적으로 일차원 나노구조가 VLS (vapor-liquid-solid) 성장양식으로 성장할 때 균일한 직경을 갖는 나노선이 제작되고, VS (vapor-solid) 양식으로 성장하면 성장하는 방향으로 직경이 점차 줄어드는 뿔뿔형상의 나노선이 제작된다고 보고되고 있다. 그런데 ZnO와 흑연, In₂O₃의 혼합물을 열기화법의 원료로 사용하거나 [2], 구리 박판을 기판으로 사용한 경우에 역원뿔형상의 독특한 ZnO 나노구조가 제작되었다는 흥미로운

보고들이 있다 [3]. 그러나 흑연 등의 첨가물을 사용할 경우에는 나노구조에 첨가물로 사용된 물질이 불순물로 들어갈 가능성이 있다.

이에 본 논문에서는 기관이나 첨가물을 사용하지 않고 ZnS 분말만을 대기분위에서 기화, 산화시켜 생성한 야구 배트 형상의 ZnO 결정에 대해 보고한다. 배트형상의 결정은 역원뿔 형상의 아랫부분과 막대형상의 윗부분으로 구성되어 있다.

2. 실험 방법

ZnO 결정은 열기화법을 사용하여 제작하였다. 원료로서 Aldrich사의 순도 99.99%의 ZnS 분말이 사용되었다. 그림 1에 사용된 ZnS 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 분말의 형상은 구형이며 직경은 약 5 μm 이다. 0.5 g의 ZnS 분말을 알루미늄 도가니에 넣고, 원료분말의 기화와 산화 공정을 위하여 대기분위의 박스형 전기로의 중앙부에 알루미늄 도가니를 넣었다.

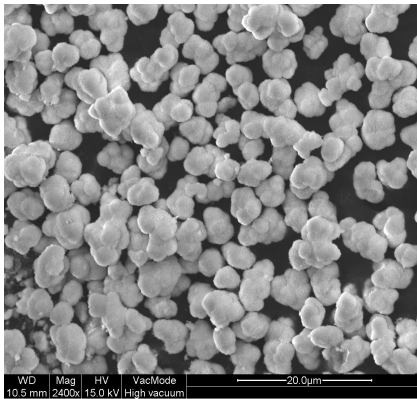


Fig. 1. SEM image of ZnS powder.

전기로 온도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 1,300 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올렸고, 1시간 동안 1,300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 유지한 후 전원을 끄고 상온까지 내렸다. 전기로를 상온까지 냉각한 후, 하얀색의 생성물이 알루미늄 도가니 내에서 관찰되었다. 생성물의 성분, 미세구조 및 음극선발광 등의 광학적 특성을 분석하였다.

생성물의 결정학적 구조는 X-선 회절 분석기(x-ray diffraction, XRD)를 사용하여 분석하였고, 생성물의 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하였다. 구성 성분은 주

사전자현미경에 부착된 에너지 분산 X선 분광분석기(energy dispersive x-ray, EDX)로 평가하였고, 음극선발광 특성은 주사전자현미경에 부착된 음극선 분광분석기(cathodoluminescence, CL)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

생성물을 확인하기 위하여 XRD 분석을 하였다. 그림 2(a)에 0.5 g의 ZnS 분말을 대기분위의 전기로에서 1,300 $^{\circ}\text{C}$, 1시간 산화시킨 후 생성된 산화 생성물의 XRD 분석 결과를 나타내었다. XRD 패턴의 모든 회절 피크들이 육방정의 wurtzite 구조를 갖는 ZnO에서 나타나는 피크들과 잘 일치하였다. 이로부터 생성된 물질은 ZnO임을 알 수 있다. 또한, ZnS로부터 기인한 회절피크가 관찰되지 않았다는 사실로부터 생성물은 고품질의 ZnO임을 알 수 있다. 대기분위에서 1,300 $^{\circ}\text{C}$, 1시간의 산화 공정으로 ZnS 분말이 ZnO로 완전히 산화되었다. 산화 생성물의 구성성분을 알아보기 위하여 EDX 분석을 하였다.

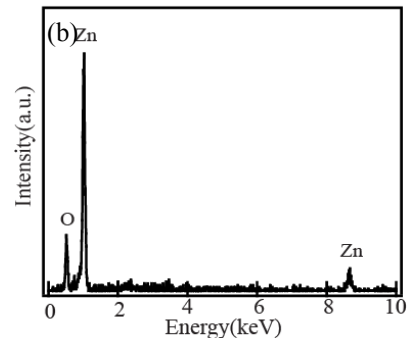
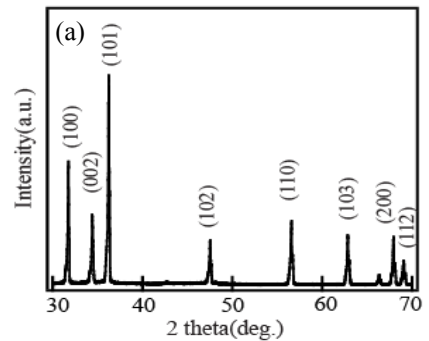


Fig. 2. XRD patterns and EDX spectra of the product synthesized by thermal oxidation of ZnS powder at 1,300 $^{\circ}\text{C}$ for 1 hr in air atmosphere.

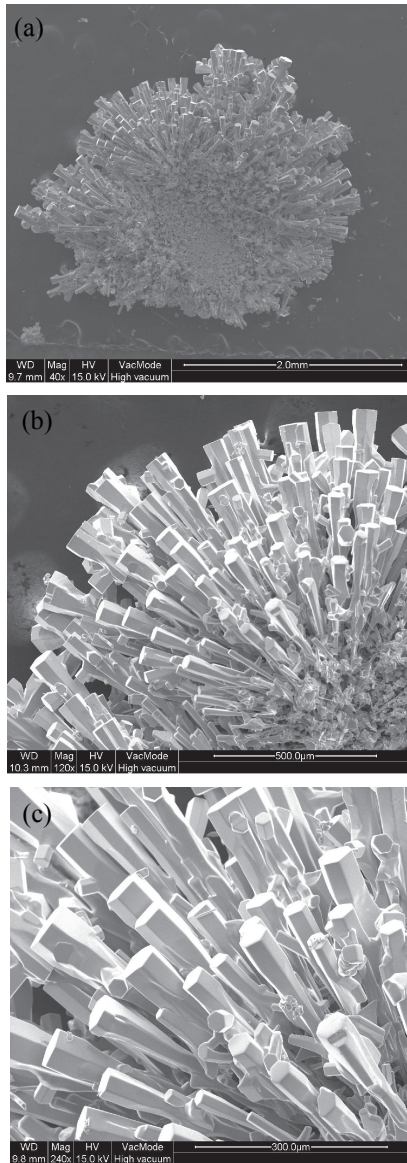


Fig. 3. SEM images of the ZnO crystals collected from the product which was synthesized via oxidation of ZnS powder at 1,300°C for 1 hr in air atmosphere.

그림 2(b)는 생성물의 EDX 패턴을 나타낸다. 생성물이 Zn과 O 원소로만 구성되어 있으며 S를 포함한 다른 어떤 성분도 검출되지 않았다는 사실로부터 생성물은 순도가 높은 ZnO 물질임을 알 수 있다. 이 결과는 XRD 결과와도 잘 일치한다.

산화 생성물의 형상을 SEM으로 관찰하였다. SEM 사진을 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)는 생성물의 저배율 SEM 사진이며, 그림 3(b)와 (c)는 고배율

SEM 사진이다. SEM 사진에서 생성물은 야구 배트 형상의 결정들로 이루어져 있음을 알 수 있다. 야구 배트 형상의 결정들은 다시 두 부분으로 구성되어 있다. 즉, 배트형상의 결정은 막대 형태의 윗부분과 역원뿔 형태의 아랫부분으로 구성되어 있다. 윗부분의 막대 형태 부분은 위아래의 직경이 균일하다. 반면에 역원뿔 형태 부분은 아래에서 윗부분으로 갈수록 직경이 점차 증가하고 있다. 다시 말해 역원뿔 부분은 성장이 진행될수록 결정의 직경이 증가하였음을 나타낸다. 역원뿔 부분의 결정 성장이 끝나면 직경의 변화가 없는 막대 형태의 결정으로 성장하였다. 그림 3(b)와 (c)로부터, 막대 부분은 육각형의 결정임을 알 수 있다. 이는 ZnO 결정이 c-축 [0001] 방향으로 성장하였음을 의미한다. 또한, 역원뿔 부분도 결정의 측면이 여섯 개의 결정면으로 이루어진 육각형임을 알 수가 있다. 역원뿔 부분도 c-축 방향을 따라 성장하였음을 나타낸다. 이는 막대 부분이 역원뿔 위에서 에피택시얼하게 성장하였음을 나타내며 배트 형상의 결정은 단결정임을 의미한다.

한편, 역원뿔 구조를 가진 결정의 성장 기구에 대해서는 확실히 규명되어 있지 않다. 일반적으로 ZnO 결정의 성장 양식에 의하면 결정면의 성장 속도는 $[0001] > [01-1-1] > [01-10] > [000-1]$ 순이라고 알려졌다 [4]. 즉, [0001] 방향으로의 성장 속도가 가장 빠르다. [01-10] 면과 비교하였을 때 약 2배 빠른 성장 속도를 나타낸다. 반면에 [01-1-1] 방향으로의 성장 속도는 상기 두 방향의 성장 속도의 사이에 있다. [000-1] 방향의 성장 속도가 가장 느리다. 그러므로 ZnO 결정은 [0001] 방향을 따라서 성장하며 측면은 여섯 개의 {01-10} 면족으로 구성되어 있다.

한편, 일반적인 결정성장이론에 의하면 가장 빨리 성장하는 면은 사라지는 경향이 있고 성장 속도가 느린 면은 사라지지 않고 남게 된다. 따라서 ZnO의 결정 성장에서 (0001) 면은 점차 줄어들어, [0001] 방향으로 결정이 성장함에 따라 직경이 점차 감소하는 원뿔형상을 나타내게 된다. 그러므로 [0001] 방향으로 결정의 직경이 점차 증가하는 역원뿔 형상을 한 결정의 성장 기구에 대해서는 아직 명확히 규명되고 있지 않다. 그러나 Zheng 등은 역원뿔형 결정의 성장에는 Zn 증기압의 변화가 영향을 주었으리라 추론하고 있다 [2]. Zheng 등의 실험결과에 의하면 ZnO 나노구조를 제작하기 위하여 ZnO+In₂O₃+C 혼합물을 열기화법의 원료로 사용하였을 때 원료 내의 In₂O₃ 때문에 Zn의 증기압이 높아졌고 이는 ZnO 결정의 [0001] 방향

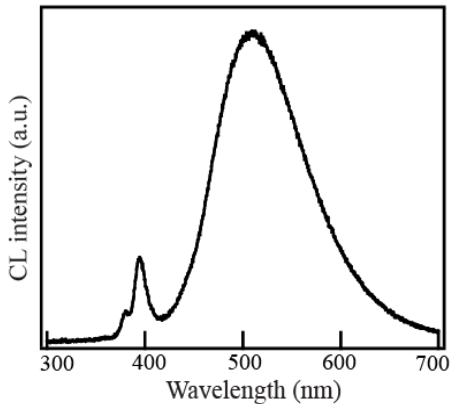
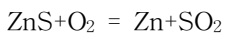


Fig. 4. Room temperature CL spectra of the ZnO nanostructures collected from the product synthesized by thermal oxidation of ZnS powder at 1,300°C for 1 hr in air atmosphere.

으로의 성장을 억제하고 [10-10], [1-100], [01-10] 방향으로의 성장을 촉진했다. 그로 인해 ZnO 결정이 c-축 [0001] 방향으로 성장함에 따라 결정의 직경이 증가하는 역원뿔 형상으로 성장하였다. 따라서 역원뿔 형상의 ZnO 결정은 Zn의 증기압이 높은 조건에서 성장한다고 주장하였다. 본 실험조건에서도 ZnS 분말을 공기 중에서 산화시킬 경우, 다음과 같은 탈황반응으로 인해 Zn의 증기압이 높아지게 된다.



그러므로 ZnS 분말을 1,300°C의 고온에서 산화시켰을 경우, Zn의 높은 증기압이 역원뿔 형상을 한 ZnO 결정의 성장에 영향을 미쳤을 것으로 추론된다.

이상의 실험결과로부터 결정성장 중의 증기압이 ZnO 결정의 형상에 영향을 미치는 중요한 인자임을 알 수 있고, 또한 원료분말과 성장온도를 적절히 선택함으로써 증기압을 조절할 수 있음을 알 수 있다. 특히, 본 실험에서는 ZnO 원료분말에 흑연이나 In_2O_3 같은 다른 금속 산화물을 혼합하는 기존의 방법과 달리 ZnS 분말만을 사용해도 Zn의 증기압을 쉽게 증가시킬 수 있었고 그로부터 ZnO 결정의 형상을 변화시킬 수 있었다.

그림 4는 배트 형상의 ZnO 결정들의 상온에서 측정된 CL 스펙트럼을 나타낸다. 약 510 nm 부근에서 중심파장을 갖는 강한 녹색 영역의 발광피크와 낮은

발광 강도를 나타내는 380 nm에서 중심파장을 갖는 자외 영역의 발광피크가 관찰되고 있다. 380 nm 부근의 자외 영역 발광은 여기자 결합에 기인하는 것으로 알려졌고 510 nm 부근의 녹색 영역의 발광은 ZnO 결정 내에 존재하는 산소 결합에 기인하는 것으로 알려졌다 [5,6]. 그러므로 녹색 영역의 발광 강도가 높을수록 ZnO 결정 내에 산소 결합이 많이 존재하고 있음을 나타낸다. 그림 4로부터 알 수 있듯이 녹색 발광의 강도가 높다는 사실로부터 생성된 ZnO 결정은 산소결합이 많다고 생각된다. 이는 원료분말인 ZnS의 황 성분으로 인해 환원성 분위기에서 ZnO 결정이 성장하였기 때문으로 추론된다.

4. 결론

열기화법을 이용하여 공기 중 대기압 분위기에서 ZnS 분말을 1,300°C, 1시간 동안 산화시킴으로써 야구 배트 형상의 ZnO 결정을 제작할 수 있었다. 배트 형상의 결정은 역원뿔 부분과 막대 부분으로 구성되어 있으며 [0001] 방향으로 성장한 단결정이었다. 역원뿔 형상의 결정 성장은 성장 중의 Zn의 높은 증기압과 관련이 있을 것으로 추론된다.

감사의 글

이 논문은 2011학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(2011AA189).

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] K. Zheng, C. X. Xu, G. P. Zhu, X. Li, J. P. Liu, Y. Yang, and X. W. Sun, *Physica E*, **40**, 2677 (2008).
- [3] A. Umar, S. H. Kim, E. K. Suh, and Y. B. Hahn, *Chem. Phys. Lett.*, **440**, 110 (2007).
- [4] W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong, and Z. W. Yin, *J. Cryst. Growth*, **304**, 47 (2007).
- [5] M. H. Huang, Y. Wu, H. Ferick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang, *Adv. Mater.*, **13**, 113 (2001).
- [6] K. S. Park, J. S. Lee, M. I. Kang, M. Y. Sung, and S. S. Kim, *J. KIEEME*, **15**, 651 (2002).