

ZnS와 C의 혼합 분말을 열증발시켜 생성된 ZnO 나노/마이크로구조의 형상과 발광 특성에 미치는 ZnS/C 질량비의 영향

이근형*

동의대학교 신소재공학부

Effect of ZnS/C Mass Ratio on the Morphologies and Luminescence Properties of ZnO Nano/Microstructures Synthesized via Thermal Evaporation of ZnS and C Powder Mixtures

Geun-Hyoung Lee*

Division of Advanced Materials Engineering, Dong-eui University, Busan 47340, Republic of Korea

Abstract: ZnO nano/microstructures were grown via a simple thermal evaporation process in air at atmospheric pressure. Mixtures of ZnS and carbon powders were used as the sources. The effects of growth temperature and mass ratio of carbon powder to ZnS on the morphologies and luminescence properties of the ZnO nano/microstructures were investigated in this study. When the growth temperature was 1000 °C, ZnO nanowires with a hexagonal wurtzite crystal structure started to be formed and were preferentially grown along the [0001] direction. As the temperature increased to 1200 °C, the crystal growth in the lateral direction perpendicular to the [0001] direction was enhanced, which resulted in a decreasing aspect ratio of the one-dimensional ZnO nanowires. When source powders with different mass ratios of ZnS:C=2:1, 1:1 and 1:2 were used to grow ZnO nano/microstructures at 1200 °C, ZnO microrods with wurtzite crystal structure were formed in all the samples. As the mass ratio of carbon powder to ZnS increased, the aspect ratio of ZnO microrods was reduced, which suggests that the carbon powder enhanced the growth of ZnO microrods in the lateral directions. A strong ultraviolet emission band centered at 380 nm was observed in the ZnO nano/microstructures synthesized using the source powders with the mass ratios of ZnS:C=1:1 and 1:2, indicating that the ZnO nano/microstructures had a high crystalline quality.

(Received February 5, 2021; Accepted February 16, 2021)

Keywords: ZnO nano/microstructures, ZnS/C mass ratio, thermal evaporation, morphological variation, ultraviolet emission

1. 서 론

ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 가진 II-VI족 반도체로서 자외선 레이저, 자외선 발광 다이오드, 태양전지, 전계 방출 디스플레이 등의 광전자 분야에 응용이 기대되는 중요한 광학재료이며 [1-5], 특히 여기자 결합 에너지가 60 meV로 실온에서도 자외선 영역의 여기자 발광이 가능하다 [6]. 최근에는 나노기술의 발달과 더불어 나노레

이저와 나노센서와 같은 나노소자로서의 응용 가능성 때문에 ZnO 나노/마이크로구조가 큰 주목을 받고 있다 [7,8].

ZnO의 나노/마이크로구조를 제조하기 위하여 열증발법 [9], 화학기상증착법 [10], 레이저 어블레이션법 [11], 수열 합성법 [12], 졸-겔법 [13] 등의 다양한 방법들이 활용되고 있는데, 그중에서도 재현성이 우수하며 공정이 간단하고 제조 비용이 저렴한 열증발법이 많이 이용되고 있다. ZnO 나노/마이크로구조를 제조하기 위한 열증발법의 원료물질로는 Zn 또는 ZnO가 일반적으로 사용되고 있다. 열증발법에서 나노구조의 형상과 결정상은 원료물질에 영향을 받는다. 원료물질에 따라 기체상의 종류나 화학양론 조성비가 달라지고 그로 인해 기상 반응 과정이 달라지면 반응 생성

- 이근형: 교수

*Corresponding Author: Geun-Hyoung Lee

[Tel: +82-51-890-1722, E-mail: hplee@deu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

물의 형상이나 결정상이 달라질 수 있고 서로 다른 광학적 특성을 나타낼 수 있다. 최근에는 ZnS를 원료로 사용하여 벨트와 빗 형상 등의 다양한 ZnO 나노/마이크로구조의 제조가 보고되고 있다 [14]. 본 연구에서도 ZnO 나노/마이크로구조의 제조를 위하여 ZnS를 원료로 사용하였다.

한편, 열증발법을 이용하여 산화물 나노/마이크로구조를 제조할 때, 분위기 중의 산소의 농도도 기체상의 화학양론비와 원료물질의 휘발성에 영향을 끼치기 때문에 산화물 나노구조의 성장과 형상, 결정상에 영향을 미친다. 일반적으로 열증발을 이용한 산화물 나노/마이크로구조의 제조는 진공 분위기에서 수행되고 있으며 공정 중의 산소농도는 진공상태에서 유량으로 조절하고 있다. 진공상태를 만들기 위해서는 복잡한 장치 및 공정이 요구되기 때문에 빠르고 간단하게 열증발 공정이 이뤄지기 위해서는 대기압의 공기 분위기에서 나노/마이크로구조를 성장시키고 산소농도를 조절하여 나노/마이크로구조의 형상을 제어할 방법을 개발할 필요가 있다.

이를 위하여 본 연구에서는 대기압의 공기 분위기에서 원료 분말 주위의 산소농도를 조절하기 위해 환원력이 강한 탄소 분말을 ZnS 원료 분말에 다양한 질량비로 첨가하였으며, ZnS/C 질량비가 열증발에 의해 생성된 ZnO 나노/마이크로구조의 형상과 결정성, 발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 ZnS (99.9%)와 탄소 분말을 혼합한 분말을 원료로 사용하였다. 분말들을 균일하게 혼합하기 위해 볼밀 장치를 사용하여 10시간 동안 혼합한 후 원료 분말을 알루미늄 도가니에 담았다. 원료 분말이 담긴 알루미늄 도가니를 머플 전기로에 장입하고 공정 온도까지 온도를

올렸다. 승온 속도는 분당 5 °C였고 공정 온도에 도달하면 대기압의 공기 분위기에서 30분을 유지한 후 실온까지 공랭하였다. ZnO 나노/마이크로구조의 성장에 미치는 탄소 분말 첨가의 영향을 조사하기 위하여 ZnS와 C를 질량비가 각각 2:1, 1:1, 1:2로 혼합한 분말을 원료로 사용하였고 제조 공정은 1200 °C에서 수행하였다. 또한, ZnO 나노/마이크로구조의 성장에 대한 온도의 영향을 조사하기 위하여 800 °C, 1000 °C, 1200 °C의 온도에서 제조 공정을 수행하였다. 온도 변화 실험에서는 ZnS와 C의 질량비가 1:1로 혼합한 분말을 원료로 사용하였다. 생성물은 분말 형태였으며 분말 시료를 대상으로 분석을 하였다.

생성물의 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM)을 이용하였고, 생성물의 결정상과 구성 성분은 X선 회절 분석기와 에너지 분산형 X선 분광분석기(EDS)를 이용하여 분석하였다. 발광 특성은 음극선 분광 분석기(CL)를 이용하여 실온에서 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

ZnO 나노/마이크로구조의 성장과 형상에 미치는 온도의 영향을 살펴보았다. 그림 1은 ZnS와 C의 질량비가 1:1인 원료를 800 °C, 1000 °C, 1200 °C 조건에서 30분 동안 원료를 열증발시켜 제조된 생성물들의 XRD 패턴을 나타낸다. 모든 생성물에서 관찰된 회절 패턴은 $a = b = 0.324$ nm, $c = 0.520$ nm의 격자 상수를 가진 육방정계 wurtzite 결정구조의 ZnO 회절 패턴과 잘 일치하고 있다. XRD 분석 결과로부터 생성물은 ZnO이며 육방정계 wurtzite 결정구조로 되어 있음을 알 수 있다. ZnS와 관련된 회절 피크가 관찰되지 않기 때문에 ZnS가 공기 중의 산소와 반응하여 완전히 ZnO가 되었음을 알 수 있다.

그림 2는 온도 변화에 따른 생성물들의 EDS 분석 결과

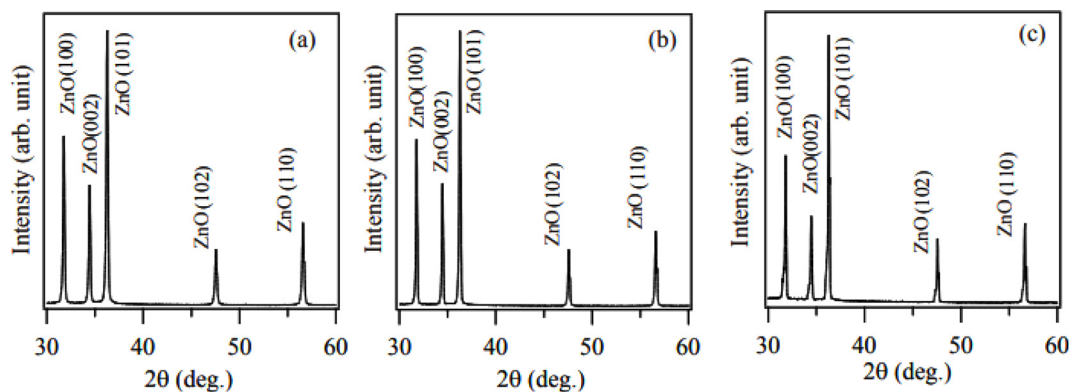


Fig. 1. XRD patterns of the products formed by thermal evaporation of ZnS and carbon mixtures with a mass ratio of 1:1 at different temperatures of (a) 800 °C, (b) 1000 °C and (c) 1200 °C.

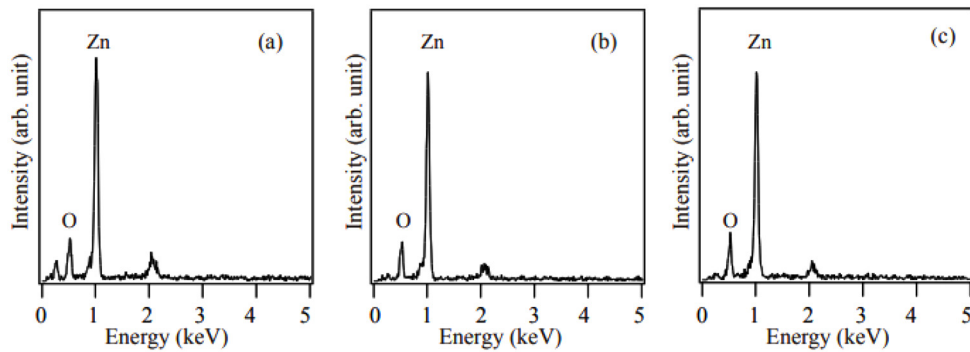


Fig. 2. EDS spectra of the products formed by thermal evaporation of ZnS and carbon mixtures with a mass ratio of 1:1 at different temperatures of (a) 800 °C, (b) 1000 °C and (c) 1200 °C.

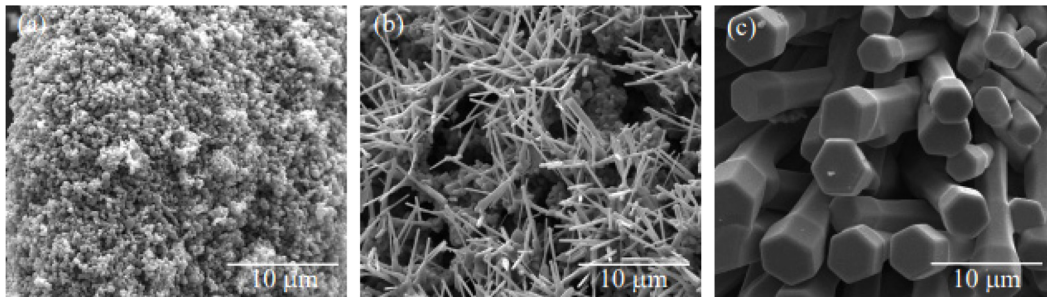


Fig. 3. SEM photographs of the ZnO formed by thermal evaporation of ZnS and carbon powder mixtures with a mass ratio of 1:1 at different temperatures of (a) 800 °C, (b) 1000 °C and (c) 1200 °C.

를 나타낸다. 모든 생성물이 Zn과 O 원소로만 구성된 ZnO임을 알 수 있었다. EDS 분석 결과로부터 모든 온도 조건에서 생성된 생성물은 ZnO이며 불순물이 거의 없다는 사실을 확인하였다.

그림 3에 800 °C, 1000 °C, 1200 °C에서 생성된 ZnO의 형상을 관찰한 SEM 사진을 나타내었다. 800 °C에서 생성된 ZnO에서는 나노/마이크로구조가 관찰되지 않았으나 1000 °C에서 생성된 ZnO에서는 직경이 80~150 nm이며 길이는 2.9~6.5 μm인 나노선이 관찰되었다. 나노선의 대부분은 단면이 육각형 형상을 보이며 삼각형 형상의 단면을 가진 나노선도 일부 관찰되고 있다. 이와 같은 결과는 ZnO 나노선이 육방정계 wurtzite 결정구조의 [0001] 방향으로 성장하였음을 나타낸다. 1200 °C에서 생성된 ZnO에서는 단면이 육각형인 마이크로미터 크기를 가진 막대 형상의 결정들이 관찰되었다. 육각형 형상의 단면으로부터 막대 형상의 결정들도 [0001] 방향으로 성장하였음을 알 수 있다. 막대 형상의 ZnO 결정은 2.3~4.2 μm 폭과 6.7~11.5 μm 길이의 크기 분포를 나타내었다. SEM 사진으로부터도 알 수 있듯이 나노선과 막대 형상 결정의 종횡비를 비교하면

막대 형상 결정의 종횡비가 작다. 이와 같은 결과는 [0001] 방향에 대해 수직인 방향으로의 성장 속도가 막대 형상 결정이 나노선보다 빨랐다는 것을 의미한다. 공정 온도가 증가함에 따라 [0001] 방향의 성장 속도보다 [0001] 방향에 수직인 방향으로의 성장 속도가 더욱더 빠르게 증가하였음을 알 수 있다.

육방정계 wurtzite 결정구조를 가진 ZnO 결정은 Zn 종 단면인 (0001) 면이 거칠기 때문에 성장 물질의 수용 계수 (accomodation coefficient)가 높아 [0001] 방향이 우선 성장 방향이 된다. 온도가 낮은 경우에는 성장 물질의 농도가 낮기 때문에 (0001) 면에 수직이며 육방정의 측면을 구성하는 {1010} 면에 흡착된 성장 물질들의 평균 확산 거리가 크다. 그래서 성장 물질들이 (0001) 면까지 충분히 확산하여 (0001) 면에서 결정과 비가역적인 결합을 하게 되어 [0001] 방향으로 우선 성장을 한다. 그러나 공정 온도가 높아지면 성장 물질의 농도도 증가하여 {1010} 면에 흡착된 성장 물질들의 평균 확산 거리가 짧아지기 때문에 {1010} 면에서도 결정과 결합을 하게 되어 [0001] 방향에 수직인 방향으로의 성장 속도가 증가하게 된다. 따라서 공

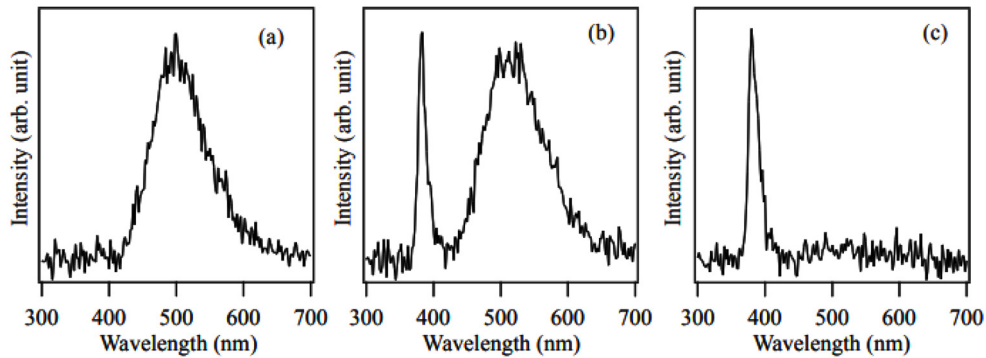


Fig. 4. Room temperature CL spectra of the ZnO formed by thermal evaporation of ZnS and carbon powder mixtures with a mass ratio of 1:1 at different temperatures of (a) 800 °C, (b) 1000 °C and (c) 1200 °C.

정 온도가 증가할수록 1차원 형상의 ZnO 결정의 종횡비가 작아지게 된다고 추론된다.

그림 4는 온도 변화에 따라 생성된 ZnO들의 CL 측정 결과를 나타낸다. 800 °C에서 생성된 ZnO에서는 500 nm의 중심 파장을 가진 녹색 영역의 발광이 관찰되었고, 1000 °C에서 생성된 ZnO 나노선에서는 500 nm의 녹색 영역의 발광이외에 380 nm의 자외 영역의 발광도 관찰되었다. 1200 °C에서 생성된 마이크로미터 크기의 막대 형상을 한 ZnO에서는 380 nm 부근의 강한 자외 영역의 발광이 관찰되었다. ZnO에서 380 nm 파장의 자외 발광은 여기자의 재결합 때문에 발생하며 [15,16], 500 nm의 녹색 발광은 결정 내의 산소 결함 때문에 발생한다고 알려져 있다 [17,18]. 따라서 500 nm의 녹색 발광에 대한 380 nm의 자외 발광의 강도비가 클수록 결정성이 우수하다는 것을 나타낸다. CL 결과로부터 1200 °C에서 생성된 ZnO 결정은 결함이 거의 없어 결정성이 매우 우수하다는 것을 알 수 있다. 1000 °C에서 생성된 ZnO 나노선은 산소 결함의 농도가 다소 높다고 판단되며, 이는 체적에 대한 표면적의

비가 큰 나노선의 특성도 기인한 것으로 추론된다. 결정의 표면에는 산소 결함 등의 결정학적 결함의 농도가 높기 때문에 나노선과 같이 표면적의 비율이 높으면 산소 결함의 농도도 높은 특성을 나타낸다. 800 °C에서 생성된 ZnO는 성장 온도가 낮아 결정 내에 산소 결함의 농도가 높다고 판단된다.

원료 분말을 구성하는 ZnS와 탄소의 질량비가 ZnO 나노/마이크로구조의 성장과 형상에 미치는 영향을 살펴보았다. 그림 5는 ZnS와 C를 2:1, 1:1, 1:2의 질량비로 혼합한 원료를 사용하여 공기 중 대기압 분위기의 1200 °C 조건에서 30분 동안 원료를 열증발시켜 제조된 생성물들의 XRD 패턴을 나타낸다. ZnS에 대한 탄소의 질량비와 관계 없이 모든 생성물에서 육방정계 wurtzite 결정구조를 가진 ZnO의 회절 패턴이 관찰되었다. ZnS에 대한 탄소의 질량비가 1:2까지 증가해도 ZnO가 생성됨을 알 수 있다. 생성물들의 EDS 측정 결과를 그림 6에 나타내었다. 생성물들은 Zn과 O가 1:1의 원자비로 구성된 고순도의 ZnO임을 알 수 있다.

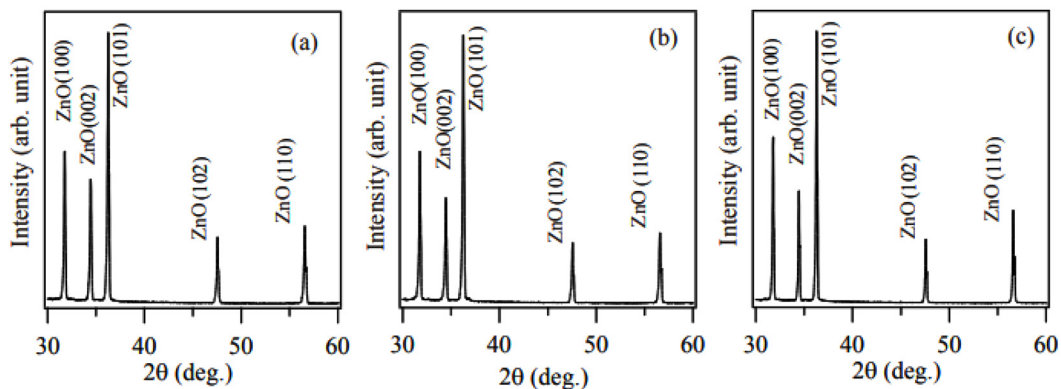


Fig. 5. XRD patterns of the products formed via thermal evaporation process using ZnS and carbon mixtures with different mass ratios of (a) 2:1, (b) 1:1 and (c) 1:2 at 1200 °C.

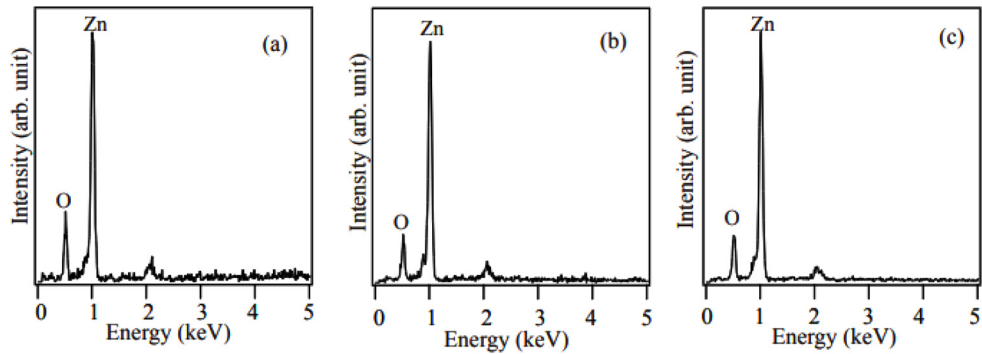


Fig. 6. EDS spectra of the products formed via thermal evaporation process using ZnS and carbon mixtures with different mass ratios of (a) 2:1, (b) 1:1 and (c) 1:2 at 1200 °C.

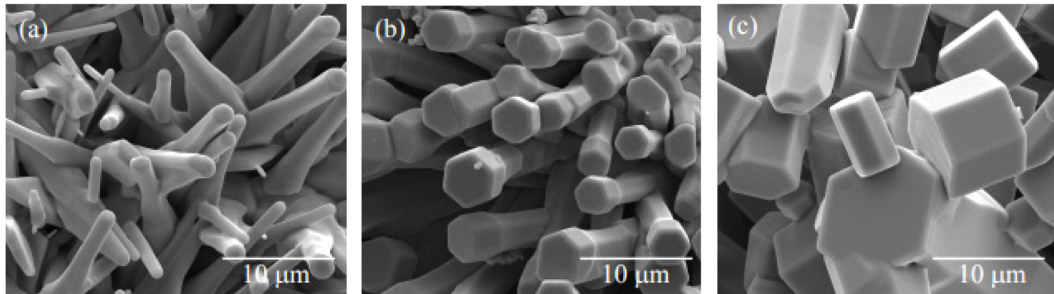


Fig. 7. SEM photographs of the ZnO formed via thermal evaporation process using ZnS and carbon mixtures with different mass ratios of (a) 2:1, (b) 1:1 and (c) 1:2 at 1200 °C.

그림 7은 다양한 ZnS/C 질량비를 가진 원료를 사용하여 생성된 ZnO의 형상을 관찰한 SEM 사진이다. 2:1의 ZnS/C 질량비를 가진 원료의 경우에도 마이크로미터 크기를 가진 막대 형상의 ZnO 결정들이 관찰되었다. ZnS/C의 질량비가 1:1, 1:2로 증가함에 따라 막대 형상 결정의 폭과 길이는 증가하였으나 종횡비는 작아지고 있으며, ZnS/C의 질량비가 1:2인 경우에는 종횡비가 1에 가까운 육각통 형상의 ZnO 결정들도 관찰되었다. 육각형 형상의 단면으로부터

ZnO 결정은 wurtzite 결정구조로 되어 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 탄소의 질량비가 1:2보다 큰 경우에는 종횡비가 1에 가까운 육각통 형상의 ZnO 결정들이 더욱 많이 생성될 것으로 추론된다. SEM 분석 결과로부터, ZnS에 대한 C의 질량비가 증가함에 따라 [0001] 방향에 대해 수직인 방향으로의 성장 속도가 빠르게 증가한다는 사실을 알 수 있었다. Zn가 공기 중의 산소와 반응하여 탈황 반응에 의해 Zn의 기체상이 발생한다. 또한

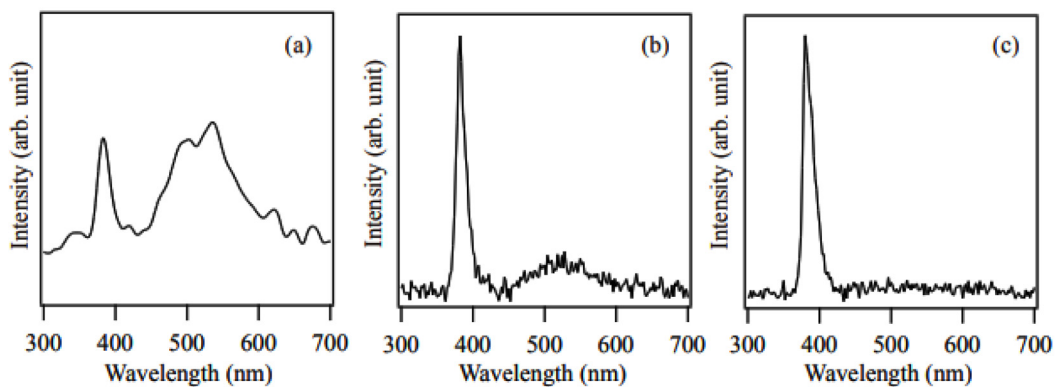


Fig. 8. Room temperature CL spectra of the ZnO formed via thermal evaporation process using ZnS and carbon mixtures with different mass ratios of (a) 2:1, (b) 1:1 and (c) 1:2 at 1200 °C.

탄소의 첨가량이 증가할수록 환원성이 강화되어 Zn 기체 상의 농도가 증가하게 된다. 앞에서 설명하였듯이 Zn 기체 상의 농도가 증가할수록 결정 표면에서의 평균 확산 거리가 짧아지게 되어 육방정 ZnO 결정의 측면인 {1010} 면의 성장 속도도 증가하게 된다고 추론된다.

그림 8은 다양한 ZnS/C 질량비를 가진 원료를 사용하여 생성된 ZnO의 발광 특성을 관찰한 CL 스펙트럼을 나타낸다. 2:1의 ZnS/C 질량비를 가진 원료를 사용하여 생성된 ZnO에서는 380 nm와 500 nm 부근에서 중심 파장을 가진 발광 피크들이 관찰되었다. 산소 결함에 의해 발생하는 500 nm 녹색 발광의 강도도 높은 것으로 보아 결정 내에 산소 결함의 농도도 비교적 높다고 판단된다. 반면에 1:1 과 1:2의 ZnS/C 질량비를 가진 원료를 사용하여 생성된 ZnO에서는 매우 높은 강도를 나타내는 380 nm의 자외 발광 피크만 관찰되고 있는데, 이는 ZnO의 결정성이 매우 우수함을 나타낸다.

4. 결 론

ZnS와 탄소 분말을 혼합한 원료 분말을 대기압의 공기 분위기에서 열증발시켜 육방정계 wurtzite 결정 구조를 가진 ZnO 나노/마이크로구조를 성장시킬 수 있었다. 800 °C의 성장 온도에서는 나노구조가 생성되지 않았으나 1000 °C부터 나노선이 성장하기 시작하였다. 온도가 1200 °C로 높아짐에 따라 [0001] 방향에 수직인 방향으로의 성장 속도가 증가하였고 1차원 형상을 한 ZnO 결정의 종횡비가 감소하는 경향을 나타내었다. 성장 온도가 높을수록 중심 파장이 380 nm인 자외 영역 발광만 관찰되었고 이는 결정성이 향상되었음을 나타낸다. 원료를 구성하는 ZnS와 탄소의 질량비가 2:1에서 1:1과 1:2로 증가함에 따라 막대 형상을 한 ZnO 결정의 [0001] 방향에 수직인 방향으로의 성장 속도가 증가하였고, 1:2의 ZnS/C 질량비를 가진 원료의 경우에는 종횡비가 1에 가까운 육각통의 ZnO 결정들도 관찰되었다. ZnS에 대한 탄소의 질량비가 1:1과 1:2인 원료를 사용하여 성장시킨 막대 형상의 ZnO 결정에서는 강한 강도를 가진 380 nm의 자외 발광이 관찰되었고, 이런 결과로부터 ZnS에 대한 탄소의 질량비가 증가함에 따라

ZnO의 결정성이 크게 향상된다는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. M. L. da Silva-Neto, M. C. A. de Oliveira, C. T. Dominguez, R. E. M. Lins, N. Rakov, C. B. de Araújo, L. de Souza Menezes, H. P. de Oliveira, and A. S. L. Gomes, *Sci. Rep.* **9**, 11765 (2019).
2. Y. Ryu and T.-S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 241108 (2006).
3. V. Consonni, J. Briscoe, Erki Kärber, X. Li, and T. Cossuet, *Nanotechnology* **30**, 362001 (2019).
4. M. A. Alvi, A. A. Al-Ghamdi, and M. Husain, *Physica B* **521**, 312 (2017).
5. E. Jo, D. Kim, and J.-Y. Leem, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 645 (2020).
6. C. Klingshirn, R. Hauschild, J. Fallert, and H. Kalt, *Phys. Rev. B* **75**, 115203 (2007).
7. X. Yao, Z. Li, C. Liu, L. Yang, H. Li, X. Liu, J. Liu, X. Huang, P. Zhu, T. Cui, and Y. Bao, *Opt. Express* **27**, 34454 (2019).
8. O. Lupan, V. Postica, T. Pauporte, B. Viana, M.-I. Terasa, and R. Adelung, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **299**, 126977 (2019).
9. K. B. Lee, H. S. Kang, and H. Kwon, *Met. Mater. Int.* **16**, 799 (2010).
10. W. I. Park, *Met. Mater. Int.* **14**, 659 (2008).
11. S. H. Seo and H. C. Kang, *Mater. Lett.* **94**, 34 (2013).
12. Y. Yang and K. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 67 (2020).
13. C. Rojas-Michea, M. Morel, F. Gracia, G. Morell, and E. Mosquera, *Surf. Interfaces* **21**, 100700 (2020).
14. G. H. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* **24**, 920 (2011).
15. Y. Wu and P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3165 (2001).
16. K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Allant, J. A. Voigt, and B. E. Grande, *J. Appl. Phys.* **79**, 7983 (1996).
17. J. Q. Hu, Y. Bando, J. H. Zhan, Y. B. Li, and T. Sekiguchi, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4414 (2003).
18. M. H. Huang, Y. Wu, H. Ferick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang, *Adv. Mater.* **13**, 113 (2001).