Al과 SnO₂ 혼합 분말을 사용한 일차원 Al과 Al₂O₃ 나노/마이크로구조의 저온 성장

이근형*

동의대학교 신소재공학부

Low Temperature Growth of One-Dimensional Al and Al₂O₃ Nano/Micro-Structures Using Al and SnO₂ Powder Mixture

Geun-Hyoung Lee*

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

Abstract: One-dimensional Al and Al₂O₃ nano/microstructures were fabricated via thermal oxidation of Al and SnO₂ powder mixtures at temperatures below the melting point of Al (660 °C). Furthermore, the synthesis process was carried out in air at atmospheric pressure, which made the process very simple and easy. Sn metal particles with spherical shape were observed on the tips of the Al and Al₂O₃ nano/microstructures, suggesting that the nano/microstructures were grown via a catalyst-assisted growth mechanism. The Sn acted as a catalyst for growing the Al and Al₂O₃ nano/microstructures. The Sn with low melting point (232 °C) was produced via the reduction of SnO₂ by Al, and formed catalyst droplets at the growth temperatures. Al atoms diffused and dissolved into the Sn liquid droplets, leading to the nucleation and then the growth of the Al and Al₂O₃ nano/microstructures. At 400 °C, the diffusion of Al atoms into the Sn liquid droplets was associated with high stress generated at the Al₂O₃/Al interface. At 600 °C close to the melting point of Al, Al atoms were diffused from the thin Al liquid layer, which was formed on the surface of the Al powder, to the Sn liquid droplets. Simultaneously, the Al atoms reacted with oxygen in air and formed solid Al₂O₃ nuclei. A relatively strong ultraviolet emission band centered at 330 nm was observed in the sample prepared at 600 °C.

(Received May 5, 2021; Accepted June 2, 2021)

Keywords: aluminum oxide, nano/microstructures, tin, catalyst, low temperature growth.

1. 서 론

금속산화물은 초전도체, 반도체, 도체에서 절연체에 이르기까지 다양한 전기적 물성을 나타낸다. 다양한 물성 때문에 촉매, 연료전지, 가스센서, 태양전지, 전계효과트랜지스터, 자기기록소자, 자외발광소자, 투명전자소자, 압전소자 등의 다양한 분야에 활용되고 있다. 최근에는 일차원 금속산화물 나노/마이크로구조가 벌크 재료에서는 존재하지 않는 독특한 전기적·광학적 물성을 나타내고, 이러한 독특한 물성을 이용한 신기능 소자의 개발 가능성이 높기 때문에 다양한 금속산화물의 일차원 나노/마이크로구조를 합성하

기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다 [1-3]. 금속산화물 중에서도 Al₂O₃는 발광다이오드, 리튬이온전지, 태양전지, 고온용 전기절연체, 반도체 분야에 폭넓은 용도로 사용되기 때문에 일차원 Al₂O₃ 나노/마이크로구조도 다기능 전자소자를 실현하는 데 큰 역할을 할 것으로 기대된다 [4-9]. 또한, Al₂O₃의 우수한 기계적 성질과 열적 안정성으로 인해 일차원 Al₂O₃ 나노/마이크로구조는 고온과 같은 극한 환경에서도 안정적으로 작동할 수 있는 나노소자의 개발을 가능하게 할 것이다.

일차원 금속산화물 나노/마이크로구조를 제조하는 데는 열증발법, 스퍼터링법, 분자선에피택시법, 화학기상증착법, 레이저증착법 등의 기상합성법이 널리 사용되고 있다. 기상합성법 중에서 일차원 나노/마이크로구조를 제조할 수 있는 확실한 방법이 기상-액상-고상(VLS) 성장 기구를 이용하는 방법이다 [10,11]. VLS 성장 기구는 나노/마이크로구

- 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

조의 성장 온도에서 액상 방울을 형성할 수 있는 촉매를 필요로 한다. 일차원 Al_2O_3 나노/마이크로구조도 Fe [12], Ge [13], Al [14], Co [15], SiO_2 [16], TiO_2 [17] 등의 촉매를 사용하는 VLS 성장 기구를 이용하여 제조되고 있다. VLS에 의한 성장을 위해서는 Al의 기체상을 형성해야 하기 때문에 1000 °C 이상의 고온에서 제조 공정이 수행되고 있으나 고온에서의 공정은 복잡하고 상당히 긴 시간이 필요하며 비용이 많이 드는 단점이 있다. 따라서 Al의 용융점보다 낮은 온도에서 Al_2O_3 의 일차원 나노/마이크로구조를 성장시킬 수 있는 방법을 개발할 필요가 있다.

이에 본 연구에서는 용융점이 Al보다 낮은 Sn을 촉매로 이용하여 Al의 용융점보다 낮은 온도에서 Al_2O_3 의 일차원 나노/마이크로구조를 성장시킬 수 있는 가능성을 보여주고자 한다.

2. 실험 방법

0.5 g의 Al 분말과 0.5 g의 SnO_2 분말을 혼합하여 원료로 사용하였다. 분말들을 균일하게 혼합하기 위해 볼밀 장치를 사용하여 10시간 동안 혼합하였고 혼합한 원료 분말을 알루미늄 도가니에 장입하여 머플 전기로를 사용하여 열처리하였다. 분당 5 °C의 상승 속도로 공정 온도까지 온도를 올린 다음, 원료가 들어 있는 알루미늄 도가니를 전기로의 중앙에 놓고 공정 온도에서 1시간 유지하였다. 열처리 공정은 대기압의 공기 분위기에서 수행되었으며 열처리 공정이 끝난 후, 전기로의 전원을 끄고 실온까지 냉각하였다. 공정온도가 나노/마이크로구조의 성장에 미치는 영향을 연구하기 위하여 400 °C, 600 °C, 800 °C의 온도에서 실험을 수행하였다.

다양한 분석기구를 이용하여 생성물을 분석하였다. 주사 전자현미경(SEM)으로 생성물의 형상을 관찰하였고, 에너

지 분산형 X선 분광분석기(EDS)로 생성물의 구성 성분을 분석하였다. X-선 회절분석기(XRD)는 생성물의 결정상을 분석하기 위해 사용하였고, 음극선 분광 분석기(CL)를 이용하여 생성물의 실온 발광 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 400 °C, 600 °C, 800 °C의 대기압 공기 분위기에서 1시간 동안 열처리한 시료의 XRD 패턴을 나타낸다. SnO_2 와 Al의 회절 피크 이외에 Sn과 Al_2O_3 의 회절 피크가 관찰되었다. XRD 패턴을 분석하여 Al_2O_3 는 육방정계 결정구조를 가진 α 상임을 알 수 있었다. 400 °C 온도에서 열처리한 시료에서도 높은 강도를 가진 Sn 회절 피크가 관찰되었다. 이와 같은 결과로부터 400 °C에서도 Al 분말이 SnO_2 를 Sn으로 환원시켰다는 사실을 확인하였다. 600 °C 이상의 온도에서 열처리한 시료에서는 Al_2O_3 의 회절 피크가 더욱 많이 관찰되었고 피크의 강도도 증가하였기 때문에 많은 양의 Al_2O_3 가 생성되었음을 알 수 있었다.

그림 2는 400 °C, 600 °C, 800 °C의 대기압 공기 분위기에서 1시간 동안 열처리한 시료의 SEM 사진이다. 400 °C에서 열처리한 시료에서는 길이는 7.4 μm 이며 폭은 2.5 μm 인 마이크로미터 크기의 막대 형상의 결정이 관찰되었다. 막대 형상 결정의 끝부분에는 직경이 10 μm 인 구형의 입자가 존재하고 있었다. 이런 막대 형상의 결정은 매우 드물게 관찰되었다. 열처리 온도를 600 °C로 증가했을 때, 길이는 1.5~3.0 μm 이며 폭은 0.2~0.8 μm 인 막대 형상의 결정들이 관찰되었다. 600 °C에서 성장한 막대 형상 결정의 끝부분에도 구형의 입자들이 관찰되었으며 직경은 0.6~2.2 μm 범위의 크기를 가지고 있었다. 800 °C의 열처리 조건에서는 막대 형상의 결정이 관찰되지 않았고 구형 입자도 관찰되지 않았다. 그림 3은 600 °C에서 열처리한

Fig. 1. XRD patterns of the products prepared using Al and SnO_2 powder mixtures with a mass ratio of 1:1 at (a) 400 °C, (b) 600 °C and (c) 800 °C in atmospheric air.

Fig. 2. SEM images of the products prepared using Al and SnO₂ powder mixtures with a mass ratio of 1:1 at (a) 400 °C, (b) 600 °C and (c) 800 °C in atmospheric air.

Fig. 3. Low-magnification SEM image, EDS spectrum and size distribution of the product prepared using Al and SnO₂ powder mixture with a mass ratio of 1:1 at 600 °C in atmospheric air.

시료의 지배를 SEM 사진으로 끝부분에 구형 입자를 가진 막대 형상의 결정이 상당히 많이 생성되었음을 보여준다. 또한, 그림 3에 600 °C에서 성장한 막대 형상을 가진 결정의 크기 분포를 나타내었다. 100 nm~1.0 μm의 직경 분포를 가지고 있었으며 평균 직경은 200~300 nm였다.

400 °C와 600 °C의 조건에서 성장한 막대 형상을 가진 결정의 구성 성분을 분석하였다. 그림 4는 400 °C의 조건에서 성장한 막대 형상의 결정을 길이 방향 (화살표 방향)에 따라 구성 성분을 분석한 EDS 분석 결과를 나타낸다. 막대 형상의 끝부분에 존재하는 구형 입자에는 Sn 성분만 관찰되었고 막대 형상의 결정 부분에는 Al 성분만 관찰되었다. 산소는 구형 입자 부분에도 막대 결정 부분에도 관찰되지 않았다. 분석 결과로부터 구형 입자의 성분은 Sn이고 막대 결정은 Al임을 알 수 있었다.

그림 5는 600 °C의 조건에서 성장한 막대 형상의 결정을 길이 방향 (화살표 방향)에 따라 구성 성분을 분석한 EDS 분석 결과를 나타낸다. 막대 형상 결정의 끝부분에서 형성된 구형 입자는 Sn으로만 구성되어 있으나 막대 결정 부

Fig. 4. EDS line-scan profile of a one-dimensional microstructure grown using Al and SnO₂ powder mixture with a mass ratio of 1:1 at 400 °C in atmospheric air.

분은 Al과 O로 구성되어 있었다. 분석 결과로부터 막대 형상의 결정은 Al₂O₃임을 알 수 있었다. 또한, 400 °C의 조건에서는 Al의 막대 결정이 산화되지 못하였으나 600 °C의 조건에서는 Al의 막대 결정이 산화되었음을 알 수 있었다. 한편, 400 °C와 600 °C에서 Al 막대 결정과 Al₂O₃ 막대 결정이 성장하기 위해서는 Sn의 구형 입자가 큰 역

Fig. 5. EDS line-scan profile of an one-dimensional microstructure grown using Al and SnO₂ powder mixture with a mass ratio of 1:1 at 600 °C in atmospheric air.

할을 하고 있음을 알 수 있었다. 일차원 나노/마이크로구조의 성장 기구 중의 하나인 VLS 성장 기구와 유사하게 Sn이 Al과 Al₂O₃ 나노/마이크로구조의 성장에 필요한 촉매 역할을 한 것으로 판단된다. 그러나 Al의 용점(660.3 °C)보다 낮은 400 °C와 600 °C에서 일차원 막대 형상의 Al과 Al₂O₃ 결정이 성장하였기 때문에 일반적인 VLS 성장 기구와는 다른 성장 기구에 의해 막대 형상의 결정이 성장하였을 것으로 생각된다. VLS 성장 기구에서는 성장 물질의 기체상이 형성되어야 하므로 원료 물질의 용융점보다 높은 공정 온도가 요구된다. 그러나 Yuan의 보고에 의하면 Zn의 용융점보다 낮은 온도에서도 Zn 기관에서 ZnO 나노선의 성장이 관찰되었다. Zn 기관의 표면에서 ZnO층이 생성되고, ZnO층과 Zn 기관의 계면에서는 ZnO와 Zn의 부피차에 의해 높은 응력이 발생한다. ZnO/Zn 계면에서 발생한 높은 응력 때문에 Zn 이온들이 응력이 낮은 최외각 표면층으로 확산하여 ZnO 나노선이 성장한다는 응력 유기 성장 기구로 나노선 성장을 설명하였다 [18]. 본 연구에서도 Al의 용융점보다 낮은 온도에서 Al 분말 입자의 표면에 Al₂O₃층이 생성되어 Al₂O₃/Al의 계면에서 발생한 높은 압축응력 영역으로부터 응력이 거의 없는 Al₂O₃층 최표면으로 Al 이온들이 확산하였다고 생각된다. 동시에, Al에 의해 SnO₂가 환원되어 생성된 Sn은 용융점(231.9 °C)이 낮아 400 °C와 600 °C에서 액체상이 되어 구형의 액상 방울을 형성한다. Al₂O₃/Al의 계면에서 발생한 압축응력으로 인해 표면으로 이동한 Al 이온들은 우선적으로 Sn 액상 방울 내로 확산하여 액상 방울 내에서 과포화 상태를 형성하게 되면 Al의 핵이 생성되고 성장하면서 막대 형상의 결정이 되었다고 추론된다. 400 °C에서는 Al 분말 입자의 표면이 우선 산화하여 Al₂O₃층이 생성된 후에 막대 형상의 Al 결정이 성장하기 때문에 Al 결정의 성장이 시작되기까지 오랜 시간이 걸리고, 또한 낮은 온도로 인한 느린

Fig. 6. Schematic of the growth mechanisms for one-dimensional Al and Al₂O₃ rods grown using Al and SnO₂ powder mixture with a mass ratio of 1:1 at (a) 400 °C and (b) 600 °C in atmospheric air.

산화 속도 때문에 막대 형상의 Al 결정이 Al₂O₃로 충분히 산화되지 못했다고 생각된다. 한편, 600 °C의 조건은 Al의 용융점에 가까워 Al 분말 입자의 표면에도 얇은 Al 액상층이 형성되었을 것으로 생각된다. Al 액상층에서 Sn 액상 방울 내로 Al 원자들이 쉽게 확산하며, 또한 공기 중의 산소와도 쉽게 반응하여 Al₂O₃ 핵을 생성하고 성장하여 막대 형상의 Al₂O₃ 결정이 성장하였다고 생각된다. 그림 6에 400 °C와 600 °C에서 막대 형상의 Al 결정과 Al₂O₃ 결정이 성장하는 성장 기구를 도식적으로 나타내었다. 800 °C에서는 촉매 역할을 하는 Sn 구형 입자가 관찰되지 않았다. 따라서 막대 형상의 Al₂O₃ 결정이 성장하지 못하였다고 판단된다. Sn의 용융점보다 상당히 높은 온도인 800 °C에서는 많은 양의 Sn이 증발하여 액상 방울을 거의 형성하지 못하였을 것으로 생각된다.

그림 7은 600 °C에서 열처리한 시료의 CL 스펙트럼을 나타낸다. 600 °C에서 열처리한 시료는 많은 Al₂O₃의 일차

Fig. 7. Room temperature CL spectrum of the product prepared using Al and SnO₂ powder mixture with a mass ratio of 1:1 at 600 °C in atmospheric air.

원 나노/마이크로구조로 구성되어 있었다. 330 nm에서 중심 파장을 가진 강한 강도의 발광 피크와 415 nm가 중심 파장인 약한 강도의 발광 피크가 관찰되었다. 일차원 Al_2O_3 나노/마이크로구조에서도 실온에서 330 nm의 자외선 발광이 강한 강도를 가지고 발생할 수 있음을 알 수 있었다. 330 nm 파장의 발광과 415 nm 파장의 발광은 각각 산소 공공과 연관이 있는 F^+ center와 F center에 기인한다고 알려져 있다 [19,20].

4. 결 론

Al 과 SnO_2 를 혼합한 분말을 대기압의 공기 분위기에서 열처리하여 Al 의 용융점보다 낮은 600°C 이하의 온도에서도 육방정계 결정 구조를 가진 Al_2O_3 의 일차원 나노/마이크로구조를 성장시킬 수 있었다. 일차원 막대 형상 Al_2O_3 결정의 끝부분에 Sn 의 구형 입자가 관찰되었고, Sn 입자가 Al_2O_3 의 일차원 나노/마이크로구조의 성장에 중요한 역할을 한 것으로 판단된다. 공정 온도에서 Al 이 SnO_2 를 환원시켜 생성된 Sn 이 액상 방울을 형성하고 Sn 액상 방울 속으로 Al 이 확산하면서 과포화 상태를 형성한다. 과포화 상태가 되면 핵이 생성되고 액상 방울이 존재하는 방향으로만 일방향 성장을 하게 되어 일차원 막대 형상이 된다. Al 의 용융점보다 낮은 400°C 에서는 산화에 의해 Al 분말의 표면에 생성된 Al_2O_3 층과 Al 의 계면층에서 발생한 압축 응력에 의해 Al 이온이 Sn 액상 방울로 확산한다고 생각되며, Al 의 용융점과 가까운 온도인 600°C 에서는 Al 분말의 표면에 액상층도 형성되어 Al 액상층으로부터 Sn 액상 방울 속으로 Al 원자들이 확산하였을 것으로 생각된다. 600°C 에서는 Sn 액상 방울 속으로 확산한 Al 과 공기 중의 산소가 반응하여 Al_2O_3 핵이 생성되어 일차원 Al_2O_3 막대 결정으로 성장하였다. 일차원 Al_2O_3 막대 결정으로 구성된 600°C 의 시료에서는 330 nm의 중심 파장을 갖는 강한 강도의 자외 발광 피크가 관찰되었다.

REFERENCES

1. Y. Yang and K. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 67 (2020).
2. D. S. Lee and D. J. Min, *Mat. Mater. Int.* **25**, 982 (2019).
3. G. H. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 353 (2020).
4. A. Friesen, S. Hildebrand, F. Horsthemke, M. Börner, R. Klöpsch, P. Niehoff, F. M. Schappacher and M. Winter, *J. Power Sources* **363**, 70 (2017).
5. X. Liu, Y. Ji, Z. Lu, Y. Sun, H. Yang, J. Liu, Y. Zhang, D. Li, Y. Cao, W. Li, J. Xu and K. Chen, *Physica E* **120**, 114048 (2020).
6. S. Venkatesan, Y. Chen, C. Chien, M. Tsai, H. Teng and Y. Lee, *Electrochim. Acta* **380**, 137588 (2021).
7. M. Schubert, N. Leupold, J. Exner, J. Kita and R. Moos, *J. Therm. Spray Techn.* **27**, 879 (2018).
8. H. P. Zhu, Z. S. Zheng, B. Li, B. H. Li, G. P. Zhang, D. L. Li, J. T. Gao, L. Yang, Y. Cui and C. P. Liang, *Semicon. Sci. Tech.* **33**, 115010 (2018).
9. L. He, L. Li, F. Yang, Y. Zheng, J. Zhang, T. Que, Z. Liu, J. Zhang, Q. Wu and Y. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **546**, 148710 (2021).
10. K. Nagashima, T. Yanagida, K. Oka, H. Tanaka and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 153103 (2008).
11. Z. Zhu, M. Suzuki, K. Nagashima, H. Yoshida, M. Kanai, G. Meng, H. Anzai, F. Zhuge, Y. He, M. Boudot, S. Takeda and T. Yanagida, *Nano Lett.* **16**, 7495 (2016).
12. J. Zhou, S. Z. Deng, J. Chen, J. C. She and N. S. Xu, *Chem. Phys. Lett.* **365**, 505 (2002).
13. Z. Gu, F. Liu, J. Y. Howe, M. P. Paranthaman and Z. Pan, *Nanoscale* **1**, 347 (2009).
14. S. H. Oh, M. F. Chisholm, Y. Kauffmann, W. D. Kaplan, W. Luo, M. Rühle and C. Scheu, *Science* **330**, 489 (2010).
15. Y. Z. Jin, Y. Q. Zhu, K. Brigatti, H. W. Kroto and D. R. M. Walton, *Appl. Phys. A* **77**, 113 (2003).
16. X. S. Peng, L. D. Zhang, G. W. Meng, X. F. Wang, Y. W. Wang, C. Z. Wang and G. S. Wu, *J. Phys. Chem. B* **106**, 11163 (2002).
17. X. Fang, C. Ye, X. Xu, T. Xie, Y. Wu and L. Zhang, *J. Phys.-Condens. Mat.* **16**, 4157 (2004).
18. L. Yuan, C. Wang, R. Cai, Y. Wang, and G. Zhou, *J. Cryst. Growth* **390**, 101 (2014).
19. N. Kristianpoller, A. Rehavi, A. Shmilevich, D. Weiss and R. Chen, *Nucl. Instrum. Meth. B* **141**, 343 (1998).
20. Z. Wang, C. Li, L. Liu and T. Sham, *J. Chem. Phys.* **138**, 084706 (2013).