

마이크로파 수열합성법을 이용한 알루미늄이 도핑된 산화아연 합성 및 그 광학적 특성

현미호¹, 강국현¹, 이동규^{1*}

¹충북대학교 공과대학 공업화학과

Synthesis of Al-Doped ZnO by Microwave Assisted Hydrothermal Method and its Optical Property

Mi-Ho Hyun¹, Kuk-Hyoun Kang¹, Dong-Kyu Lee^{1*}

¹Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University

요약 금속 산화물 반도체는 독특한 전기·광학적 특성, 높은 표면적 등으로 인해 태양전지, 센서, 광소자 및 디스플레이 등 여러 분야에 걸쳐 응용되고 있다. 금속 산화물 가운데 우수한 물리·화학적 특성을 가지는 산화아연은 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지와 60 meV의 큰 엑시톤 결합에너지를 갖는 n-형 반도체로서 산화아연에 양이온을 도핑하여 전기·광학적 특성을 보완하는 연구가 진행되고 있다. 본 연구는 알루미늄이 도핑된 산화아연을 마이크로파 수열합성법으로 합성하였다. 전구체의 종류와 몰 비 등의 반응 변수를 조절하여 최적의 결정형상과 광학적 특성을 갖는 산화아연을 합성하였으며, 알루미늄을 도핑하여 광학적 특성 변화를 시도하였다. 합성된 입자는 SEM, XRD, PL, UV-Vis 분광기 및 EDS 등의 기기분석을 통해 광학적, 물리·화학적 특성을 확인하였다.

Abstract Metal oxide semiconductors have been applied in several areas, such as solar cells, sensor, optical elements and displays, due to the high surface area, unique electrical and optical characteristics. Zinc oxide among the metal oxide has excellent physicochemical properties. Zinc oxide is a n-type semiconductor with a wide direct transition band gap of 3.37 eV at room temperature and large exciton binding energy of 60 meV. Cation-doped zinc oxide studies were conducted to complement the electrical and optical characteristics. In this paper, Al-doped ZnO was synthesized by hydrothermal synthesis using microwaves. ZnO was synthesized by adjusting the precursor ratio and using different dopants. The optimal ZnO synthesis conditions for crystal shape and optical properties were determined. The optical properties of aluminum doped zinc oxide were then examined by SEM, XRD, PL, UV-vis absorbance spectrum, and EDS.

Key Words : Al-doping, Microwave, Optical property, ZnO

1. 서론

최근 전자·정보통신 산업의 급속한 발달로 금속 산화물 반도체의 광학적, 전기적 특성의 응용기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 금속 반도체 중 산화아연은 무독성, 물리적·화학적 안정성 및 광학적 특성 등으로 인해 안료, 촉매, 의약품 및 고무산업 등에 사용되어 왔으며, 최근에는 가스·바이오·화학센서 및 단파장 광학 기기와 같은 다

양한 기능성 소재로 활용되고 있다. 특히 결정학적 특성이 이미 상용화된 질화갈륨(GaN)과 유사하여 LED의 소재 및 투명 전도성 산화물의 형태로 값비싼 투명전극재료의 대체물질로서 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2].

산화아연은 3.3 eV의 넓은 밴드갭 에너지와 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지를 가지므로 상온에서 안정하고 효율이 높은 레이저를 방출할 수 있다. 또한 $a = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 5.21 \text{ \AA}$ 인 육방정계 우르자이크 결정구조로 아연

*Corresponding Author : Dong-Kyu Lee(Chungbuk National Univ.)

Tel: +82-10-3191-5522 email: dkleee@cbnu.ac.kr

Received September 3, 2014 Revised (1st October 28, 2014, 2nd November 17, 2014, 3rd December 5, 2014)

Accepted February 12, 2015

이온이 사면체 침입 자리에 위치하고 산소이온이 육방정계 자리에 위치하며, 아연층과 산소층이 교대로 이온결합과 공유결합을 통해 결합하고 있다[3,4].

산화아연은 자외선 영역에서 관찰되는 방출에 의해 광학적 특성이 나타나며 이러한 발광특성은 밴드갭 에너지의 차이에 의하여 나타나게 된다. 자외선 외의 관찰되는 가시광선 영역의 방출은 산화아연 내의 결정결합에 의한 것으로, 결정결합은 구조 내 이온의 결핍이나 불순물의 첨가로 발생한다. 결합의 원인에 따라 방출하는 가시광선의 영역이 변화하며, 각각의 결합 원인은 산소 공극, 아연 침입, 아연 원자 결합, 산소 원자 결합, 산소 원자 침입 등에 의한 것으로 알려져 있다[5].

산화아연은 반응 조건에 따라 로드, 디스크, 꽃, 구형 등의 여러 가지 형태로 합성이 가능하며 형태에 따라 광학적 특성이 변화한다[6,7]. 합성법은 열 증발법(thermal evaporation), 졸-겔법(sol-gel method), 수열합성법(hydrothermal method) 등 다양한 방법이 이용되고 있으며, 수열합성법은 첨가제의 용해가 쉽고 비교적 저온에서 산화아연을 합성 할 수 있다는 장점을 지닌다. 가열 방법으로는 가스로나 전열로, 마이크로파 등을 이용하는 방법이 있다. 마이크로파를 이용한 합성법은 진동하는 극성 분자를 이용하여 에너지를 전달하는 것으로 마이크로파 에너지는 분자구조의 결합 에너지보다 낮기 때문에 구조에는 영향을 미치지 않고 금속 산화물 입자 형성을 촉진한다는 장점이 있어 연구가 활발히 진행되고 있다 [8,9]. Liu[10]등은 수열합성법으로 에틸렌디아민을 이용하여 로드형상의 산화아연을 합성하였고, Hamedani[11]등은 마이크로파를 이용하여 합성된 산화아연 나노클러스터를 연구하였으며, Zhu[12]등은 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 이용하여 꽃 형태의 산화아연을 합성하였다.

도핑은 전기적 물성의 변화를 효과적이고 손쉽게 유도 할 수 있는 방법으로 소량의 외부 물질을 기질에 첨가하는 것이다. 이는 본래 규칙적으로 배열 되어있는 결정 격자에 불순물 원자가 침투해 전자를 이동시키거나 정공을 형성함으로써 전기적 물성을 변화시킨다[13,14].

산화아연에 음이온을 도핑 시키는 경우 음이온이 산소 자리에 위치하여 가시광선에서의 반응성이 적고 안정성이 떨어지므로, 보통 금속 양이온을 도핑시켜 산화아연의 단점을 보완하며 대체로 III족 원소인 알루미늄, 갈륨, 인듐 등을 첨가하여 전기전도도를 증가시키는 방법이 연구되고 있다. 특히 알루미늄은 무독성의 값이 싸고,

산화아연의 단점인 산소 흡착에 의해 전도성이 감소하는 문제를 보완하는 물질로 알려져 있다. 또한 알루미늄이 도핑 될 경우 산화아연의 고유물성 이외에 비저항이 감소하고 밴드 갭 에너지가 조절되며 전도성이 증가하고, 광학적 특성이 향상된다는 장점이 있다[15,16].

본 논문에서 마이크로파 수열합성법을 이용하여 알루미늄이 도핑 된 산화아연 입자를 합성하였다. 전구체로 질산아연과 아세트산아연을 이용하였으며 수산기의 제공과 침전제로 헥사메틸렌테트라민을 사용하여 합성하였다. 합성된 입자를 자외선 가시광선 분광기와 광루미네선스를 사용하여 분석 한 뒤 자외선 영역에서 가장 높은 값을 갖는 입자의 조건을 찾고, 이 조건에서 알루미늄을 도핑하여 광학적 특성 변화를 확인하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료 및 방법

광학적 특성을 갖는 알루미늄이 도핑 된 산화아연을 합성하기 위해 사용된 시약은 다음과 같다. 산화아연 합성 전구체로 질산아연 육수화물 (Zinc nitrate hexahydrate, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 96%, Samchun Pure Chemical. Co., Ltd., Korea)과 아세트산아연 이수화물 (Zinc acetate dihydrate, $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, 98%, Samchun Pure Chemical. Co., Ltd., Korea), 그리고 헥사메틸렌테트라민 (Hexamethylenetetramine, $(CH_2)_6N_4$, 99%, Junsei Chemical Co., Ltd., Japan)을 사용하였으며, 첨가되는 알루미늄의 전구체로 질산알루미늄 구수화물 (Aluminum nitrate nonahydrate $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98%, Samchun Pure Chemical. Co., Ltd., Korea)을 사용하였다.

마이크로파 수열합성법을 이용한 알루미늄이 도핑 된 산화아연의 입자 합성은 다음과 같이 진행하였다. 전구체로 질산아연 육수화물과 아세트산아연 이수화물 중 하나를 각각 증류수와 혼합하여 0.0025 ~ 0.035 mol이 첨가된 용액 50 mL을 만들고, 헥사메틸렌테트라민 0.005 mol 이 포함된 50 mL의 용액을 각각 준비한다. 전구체 용액과 헥사메틸렌테트라민 용액을 혼합하여 30분간 상온에서 교반 후, 마이크로파 장치 (Microwave Oven, Model MWO-1000S, Tokyo Rikakikai Co., Ltd., Japan)에 넣고 150 W의 전력으로 95°C에서 20분 동안 반응을 진행하였다. 생성물은 에탄올과 증류수로 수 회 수세한

후 원심 분리하였다. 건조는 60°C에서 24시간 동안 실시하여 산화아연 입자를 얻을 수 있었다.

알루미늄이 도핑된 산화아연은 동일한 실험방법 하에서, 질산알루미늄 구수화물을 아연대비 1, 3, 5, 7, 10 wt%가 되도록 조절하고 아연 전구체 용액에 헥사메틸렌테트라민과 동시에 첨가하여 합성하였다.

2.2 분석

알루미늄이 도핑된 산화아연 입자의 형상을 확인하기 위해 주사 전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope, Model LEO-1530FE, Hitachi Co., Japan)을 이용하였다. 합성된 물질의 결정성은 X선 회절 분석기 (X-Ray Diffractometer, Model D8 Discover with GADDS, Bruker AXS., USA)로 분석하였고 그 결과는 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드를 이용하여 확인하였다. 합성물의 구성 원소를 확인하기 위해 원소분석기(Energy Dispersive Spectroscopy Mapping, S-2500C, hitachi Co., Japan)를 이용하고, 광 흡수 특성을 확인하기 위해 자외선 가시광선 분광기 (UV-vis Spectrophotometer, PDA UV 3100, SCINCO, Korea)를 사용하여 각각의 흡수 파장과 흡광도를 측정하였다. 발광 특성을 알아보기 위해 광루미네선스 (Optical Spectrum Analyzer, Optical Spectrum Analyzer, Fluoro Mate FS-2, SCINCO, Korea)를 통해 분석을 실시하였다.

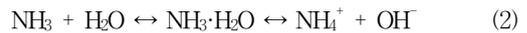
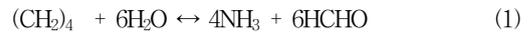
3. 결과 및 고찰

3.1 전구체에 따른 입자 특성

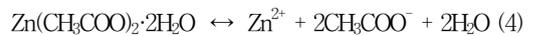
3.1.1 전구체의 비율에 따른 형상

아연전구체와 헥사메틸렌테트라민의 물비를 이용하여 합성한 산화아연 입자의 SEM 분석 결과 Fig. 1에 나타내었다. (a) ~ (c)는 질산아연, (d) ~ (f)는 아세트산아연을 전구체로 사용한 결과로 (a)에서 (c)로, (d)에서 (f)로 갈수록 아연 전구체의 양을 증가하였다. (a)는 길이 0.3 ~ 2 μm, 직경 0.2 ~ 0.3 μm의 로드형으로 성장하였고, (b)는 길이 0.5 ~ 1.5 μm, 직경 1 ~ 1.5 μm으로 (a)에 비해 길이가 짧고 두꺼운 육각 기둥형이 나타났다. (c)는 길이 0.4 ~ 0.5 μm, 직경 1.2 ~ 1.6 μm으로 (b)까지 나타난 입자에 비해 매우 두껍고 길이가 짧은 디스크형이 나타났다. 이는 아연이온의 양과 헥사메틸렌테트라민에 의한 결과

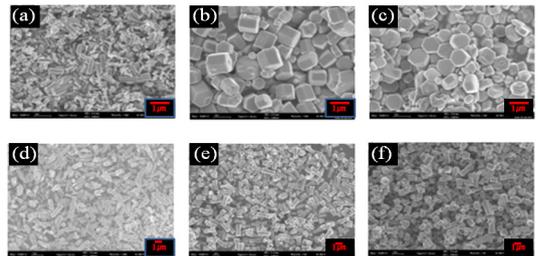
로 추측된다. 일반적으로 산화아연은 아연이온과 수산기가 만나 꺾을 형성하고, 이를 가열하면 c축으로 성장하여 로드형의 산화아연이 합성된다. 침전제로 헥사메틸렌테트라민을 물에 용해하여 사용하면 식 (1)과 (2)를 통해 수산기를 생성하며, 식 (3)과 같이 4개의 양전하를 갖는 착체 이온을 형성한다. 양전하의 착체이온은 음전하를 갖는 [0001]면에 흡착하여 로드형의 성장을 방해한다 [17]. 이온의 양이 늘어날수록 흡착되는 착체이온이 증가하게 되므로 입자는 길게 성장하지 못하고 옆으로 퍼져 직경이 커지게 된다.



아세트산아연의 결과를 보면, (d)는 길이 1 ~ 2.5 μm, 직경 0.5 ~ 0.8 μm로 성장하였고, (e)는 길이 0.8 ~ 2 μm, 직경 0.6 ~ 1 μm, (f)는 길이 0.7 ~ 1.5 μm, 직경 0.8 ~ 1.2 μm으로 모두 로드형이 나타났다. 전구체의 양이 늘어날수록 0.1 ~ 0.2 μm의 평균 직경의 증가와 길이 감소를 알 수 있었으나, 디스크 형이 나온 질산아연과 비교하여 헥사메틸렌테트라민의 영향이 적은 것을 확인 할 수 있다. 이는 아세트산 아연이 물에 용해되면 식 (4)와 같이 아연이온으로만 분해되는 것이 아니라 식 (5)와 식 (6)을 거쳐 산화아연이 형성되므로 착체양이온의 영향이 줄어들기 때문에 나타나는 현상이다[18,19].



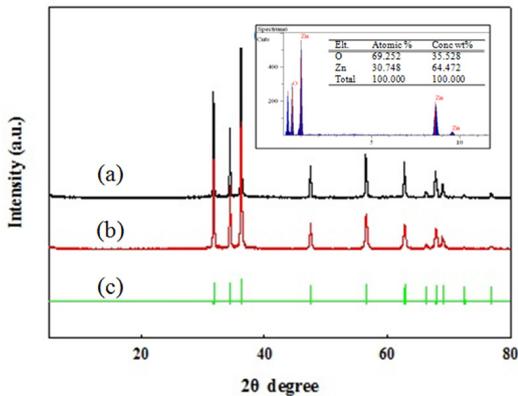
이를 통해 헥사메틸렌테트라민을 사용하면 아연 이온의 양이 증가 할수록 입자의 직경이 증가하고, 길이가 감소하는 경향이 나타나며, 질산아연 전구체가 아세트산 아연보다 이온농도의 영향이 크다는 것을 알 수 있었다.



[Fig. 1] SEM images of ZnO with different precursors and molar ratio; (a-c: zinc nitrate (a) 0.005, (b) 0.015, (c) 0.025), (e-f: zinc acetate (d) 0.005, (e) 0.015, (f) 0.025 mol)

3.1.2 전구체에 따른 입자의 결정성 및 원소분석

질산아연과 아세트산아연을 전구체로 사용하고 헥사메틸렌테트라민을 이용하여 합성한 산화아연 입자의 XRD 분석과 원소분석인 EDS 결과를 Fig. 2에 함께 나타내었다. (a)는 질산아연 (b)는 아세트산아연을 사용해 얻은 그래프로, 두 전구체의 결과를 JCPDS No. 36-1451와 비교하여 우르자이크 육방정계형 결정 구조가 형성됨을 확인하였다.



[Fig. 2] XRD pattens of ZnO with different precursors (a) zinc nitrate, (b) zinc acetate, (c) JCPDS No.36-1451 and EDS spectrum of zinc nitrate.

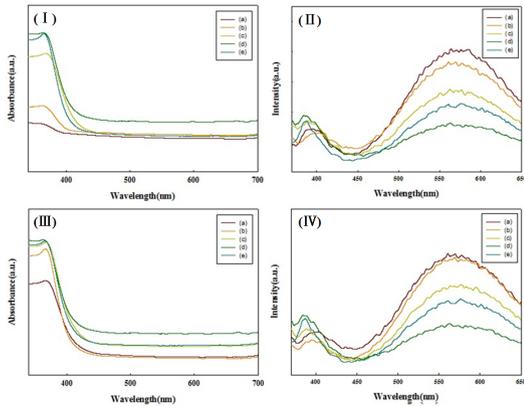
질산아연 전구체를 사용한 산화아연의 원소분석 결과를 보면 아연 64.5 wt%, 69.3 wt%의 질량비를 가지며, 원자비는 아연 30.7 atom%, 산소 69.3 atom%이다. 산화아연의 이론적 원자 비는 1:1이지만 합성한 입자의 아연과 산소의 비는 1:2.26으로 상대적으로 산소의 양이 많은 비 양론적인 값을 갖는다. 이는 산소이온과 아연이온의 반지름 차이가 크기 때문에 결정 구조 내에서 프랭켈 결함이 일어나 아연 공공이나 산소 침입이 발생하여 나타나는 결과이다[20].

3.1.3 전구체의 비율에 따른 광학적 특성

아연전구체와 헥사메틸렌테트라민을 이용하여 합성한 산화아연 입자의 자외선 가시광선 분광법 분석과 광발광 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 질산아연의 가시광선 분광법 분석(I)을 보면, (a) ~ (e) 모두 약 360 nm에서 최대 흡수 피크를 보였고 아연이온의 비율이 0.5인 (a)에서 5인 (d)까지 흡수 피크가 증가한다. 몰 비율이 5인 (d)에서 가장 높은 피크가 나타난 뒤, 비율이 7인 (e)

에서 감소한다. 이는 아연이온의 비율이 증가할수록 광학적으로 우수한 특성이 나타나지만 7:1 이상에서는 아연이 과량 공급 되어 입자의 형성이 잘 이루어지지 않아 광학적 특성이 저하되는 것으로 보인다. 질산아연의 발광 특성을 확인하기 위하여 광루미네선스 분석을 통하여 발광 영역과 세기의 변화를 확인하였으며, (a) ~ (e) 모두 두 개의 방출 스펙트럼을 갖는다. 하나는 산화아연의 밴드 갭에 의한 380 nm 부근의 자외선 영역이다. 두 번째는 산소 침입 또는 아연 공공에 의해 발생하는 550 ~ 580 nm의 가시광선 영역의 방출[21]이며, Fig. 2의 EDS 분석의 비 양론적인 원자비와 일치하는 결과이다. 가시광선 영역의 방출피크는 결합에 의해 나타나기 때문에 자외선 영역의 방출 피크가 높을수록 가시광선 방출피크는 낮아지는 경향이 보였다.

아세트산 아연의 자외선 가시광선 결과(III)를 보면 (a) ~ (e) 모두 약 360 nm에서 최대 흡수 피크가 나타났고, 아세트산아연 옥수화물과 헥사메틸렌테트라민의 몰 비율이 5:1인 (d)에서 가장 높은 피크가 나타난 뒤, (e)인 7:1에서 감소한다. 이것은 전구체로 질산아연 옥수화물을 사용했을 때와 같은 경향성을 갖고 있는 결과이다. 흡광도의 변화 폭이 질산 아연 옥수화물과 비교하여 작으므로 아연이온의 증가에 따른 영향력이 작은 것을 확인하였다. 아세트산 아연의 광 발광 측정 결과(IV)를 확인하면 (a) ~ (e) 모두 380 nm부근의 자외선과 550 ~ 580 nm부근의 가시광선의 방출이 확인 할 수 있었으며, 380 nm부근의 자외선의 방출 피크가 높을수록 550 ~ 580 nm부근의 가시광선 방출 피크는 낮아지는 경향이 보였다. 아세트산아연 옥수화물과 헥사메틸렌테트라민의 몰 비율이 5:1인 (d)에서 380 nm부근의 방출 피크가 가장 높았고 550 ~ 580 nm 부근의 방출 피크는 가장 낮았다. 이는 질산 아연의 결과와 같으며 입자의 형성이 좋을수록 산화아연이 갖는 자외선 영역의 방출 피크가 강해지고, 결합에 의한 가시광선 영역의 방출 피크가 낮아지기 때문에 나타난다. 광 발광 측정 분석 결과 역시 자외선 가시광선 분광법 분석과 마찬가지로 아연이온의 비율이 증가할수록 광학적 특성이 우수해지나, 과량 공급되면서 광학적 특성이 낮아졌다.



[Fig. 3] UV-Vis absorption(I - zinc nitrate, III - zinc acetate) and PL(II - zinc nitrate, IV - zinc acetate) of ZnO with different molar ratio (a) 0.5:1, (b) 1:1, (c) 3:1, (d) 5:1, (e) 7:1.

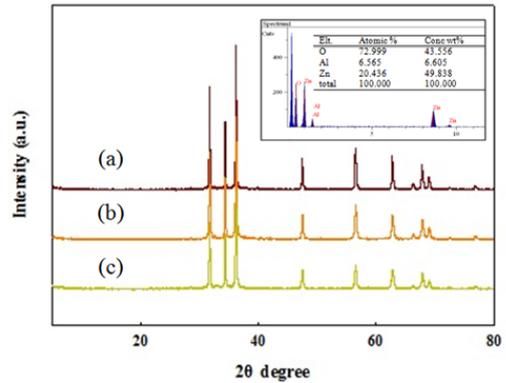
3.2 알루미늄이 도핑 된 산화아연의 특성

3.2.1 결정성 및 결정구조

질산아연 육수화물 0.025 mol과 헥사메틸렌테트라민 0.005 mol에 질산알루미늄 구수화물을 첨가하여 합성한 입자의 XRD 분석과 원소분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. JCPDS No.36-1451와 합성된 산화아연의 주 피크가 일치함에 따라 알루미늄 도핑 후 결정구조가 변화하지 않은 것을 알 수 있다. (a)는 산화아연 대비 알루미늄의 양이 1 wt%로 가장 높은 강도의 피크가 나타나고, (b)는 5 wt%, (c)는 10 wt%로 도핑 된 알루미늄의 양이 증가 할수록 피크의 강도가 약해지는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 도핑 된 알루미늄의 양이 증가 할수록 구조에는 영향을 끼치지 않으나, 산화아연의 결정성이 낮아지는 확인하였다.

알루미늄이 5 wt% 도핑 된 입자의 원소 분석 결과 아연이 20.4 atom%, 산소가 73.0 atom% 그리고 알루미늄이 6.6 atom%이며 무게로 환산하면, 아연 49.8 wt%, 산소 43.6 wt%, 알루미늄 6.6 wt%으로 나타났다. 이를 Fig. 2의 EDS 결과와 비교하면, 아연이 10.348 atom% 감소하고 산소가 3.7 atom% 증가 한 것을 알 수 있다. 알루미늄의 양이 6.6 atom% 첨가되었으나 결정 구조에는 변화가 없으며, 이는 아연 이온 위치에 부분적으로 알루미늄이 치환되어 나타나는 결과이다. 아연과 알루미늄의 합이 27.0 atom%로 도핑 전과 비교하여 3.7 atom%의 차이가 발생하고 이 부분은 산소가 차지한다. 알루미늄이 도핑 되면 격자 내 아연 공공과 산소 침입량이 증가하는 것을

알 수 있다. 알루미늄은 첨가한 양보다 1.6 wt% 높은 수치가 나오며, 알루미늄의 반응성이 아연보다 높아 첨가해준 대부분의 알루미늄이 반응에 먼저 참가하여 상대적으로 반응성이 낮은 아연이 미 반응물로 남아있을 것으로 추측된다.

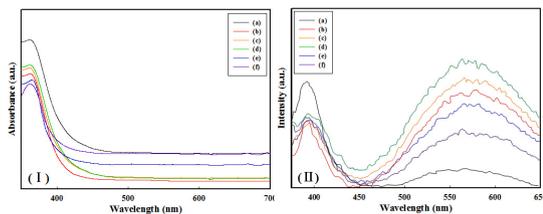


[Fig. 4] XRD patterns of ZnO with different amount of Al (a) 1, (b) 5, (c) 10 wt% and EDS spectrum of 5 wt% Al-doped ZnO.

3.2.2 도핑농도에 따른 광학적 특성

합성한 산화아연과 산화아연 대비 알루미늄의 양이 1, 3, 5, 7 그리고 10 wt%가 되도록 질산알루미늄 구수화물을 첨가하여 합성한 입자의 자외선가시광선 분광법과 광루미네선스 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 자외선 가시광선 분광법의 그래프를 보면, 알루미늄 도핑 량이 변화하여도 비슷한 경향의 흡수 피크 형태를 볼 수 있고, 최대 흡수 피크 역시 360 nm부근에서 측정되었다. (a)는 순수한 산화아연의 결과로 알루미늄이 도핑 된 산화아연과 비교 할 때, 상대적으로 높은 강도의 흡수 피크를 나타낸다. 일반적으로 산화아연에 금속이온이 치환되면 고유 흡수 피크 강도가 낮아지며, 이는 (a)와 알루미늄이 도핑 된 (b) ~ (f) 결과 값을 비교하여 확인 할 수 있었다. 도핑함량이 1에서 5 wt% 까지 증가할수록 흡수 피크가 증가하는 경향을 보이며 7 wt% 이후 10 wt% 까지 흡수 피크는 감소하는 것이 분석되었다. 알루미늄이 도핑 된 산화아연의 흡수 피크가 증가하는 이유는 결정격자 사이에 치환된 알루미늄이 산화아연의 광활성을 향상시키기 때문이며, 감소하는 이유는 치환된 금속 양의 증가로 구조 내 결함이 발생하여 알루미늄의 효과가 상쇄되기 때문이다[22].

합성된 입자의 광루미네선스 결과(II)를 보면 (a) ~ (f) 모두 380 nm부근의 자외선과 550 ~ 580 nm부근의 가시광선을 방출 피크가 분석된다. 먼저 자외선 영역의 결과 값을 보면 순수 산화아연인 (a)가 알루미늄이 도핑된 산화아연보다 상대적으로 높은 강도를 보이며, (b) ~ (f)는 비슷한 강도의 피크가 나타난다. 다음으로 가시광선 영역의 방출 피크를 확인하면, 순수 산화아연이 가장 낮은 피크 강도를 보이며, 5개의 알루미늄 도핑 산화아연의 피크는 (I)의 결과와 같은 경향성이 나타났다. 1에서 5 wt% 까지 방출 강도가 증가하는 이유는 Fig. 4의 EDS 결과에서 확인한 바와 같이 알루미늄이 도핑된 경우 산소 침입에 의해 결함이 증가하여 발생하고, 7 wt% 이상 도핑 한 경우 강도가 감소하는 것은 치환되는 알루미늄의 수가 늘어나 격자 내 존재하는 아연 공공이 상대적으로 줄어들었기 때문이다.



[Fig. 5] UV-Vis absorption(I) and PL spectra(II) of Al doped ZnO different amount of Al. (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, (e) 10 wt%

4. 결론

마이크로파를 이용한 수열합성법으로 알루미늄이 도핑된 산화아연 입자를 합성하였고, 합성에 사용된 전구체의 종류와 전구체의 비율, 도핑된 알루미늄 양 등의 변수에 따른 특성에 따라 분석된 결과를 통해 다음과 같은 결론을 낼 수 있었다.

1. 합성한 입자의 SEM 분석 결과 아연이온이 증가할수록 헥사메틸렌테트라민의 영향이 커져 입자의 길이가 짧아지고 직경이 넓어지는 경향이 나타났으며, 질산아연이 아세트산아연보다 영향이 큰 것을 확인 하였다.
2. 알루미늄이 도핑된 산화아연은 6.6 atom%의 알루미늄이 격자 내 아연 위치에 존재하여 결정구조의 변함이 없으며, EDS 분석 결과 아연의 양이 감소하고 산소의 양이 증가한 것을 확인 할 수 있었다.

3. 산화아연은 자외선 발광 피크가 높으면 결함에 의한 가시광선 피크가 낮아지나, 알루미늄이 5 wt% 도핑된 경우 자외선 영역과 가시광선 영역의 피크가 모두 높은 것을 확인 할 수 있었다.
4. 마이크로파 수열합성법을 통하여 짧은 시간에 간단한 방법으로 알루미늄이 도핑된 산화아연 입자를 합성하였다. 자외선 가시광선 분광법과 광 발광측정 분석 결과 광학적 특성의 최적 조건은 질산아연 옥수화물과 헥사메틸렌테트라민의 비율이 5:1 일 때, 알루미늄이 5 wt%가 되도록 첨가하는 것이다.

References

- [1] D. C. Look, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, "Residual Native Shallow Donor in ZnO", Physical Review Letters, 82, pp. 2552-2555, 1999.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.2552>
- [2] Q. Zhang, T. P. Chou, B. Russo, S. A. Jenekhe, G. Cao, "Aggregation of ZnO Nanocrystallites for High Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells", Angew. Chem. Int Ed, 120, 13, pp. 2436-2440, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200704919>
- [3] H. Zhang, D. YangT, S. Li, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, D. Que, "Controllable Growth of ZnO Nanostructures by Citric Acid Assisted Hydrothermal Process", Materials Letters, 59, 13, pp. 1696-1700, 2005.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.056>
- [4] Z. Liu, Q. Zhang, Y. Li, H. Wangb, "Solvothermal synthesis, photoluminescence and photocatalytic properties of pencil-like ZnO microrods", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 73, 5, pp. 651-655, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.01.003>
- [5] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, "Microstructural and photoluminescence properties of Co-doped ZnO films fabricated using a simple solution growth method", Materials Sciencein Semiconductor Processing, 14, 2, pp. 179-183, 2011.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2010.11.001>
- [6] T. Sahoo, S. K. Tripathy, Y. T. Yu, H. K. Ahn, D. C. Shin, I. H. Lee, "Morphology and crystal quality investigation of hydrothermally synthesized ZnO micro-rods", Materials Research Bulletin, 43, 8, pp. 2060-2068, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.09.011>

- [7] M. K. Tsai, C. C. Huang, Y. C. Lee, C. S. Yang, H. C. Yub, J. W. Lee, S. Y. Hud, C. H. Chene, "A study on morphology control and optical properties of ZnO nanorods synthesized by microwave heating", *Journal of Luminescence*, 132, 1, pp. 226-230, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.08.008>
- [8] K. H. Kang, D. K. Lee, "Synthesis and Characteristics of Magnesium Hydroxide using Microwave", *K. J. Met. Mater.*, 51, 1, pp. 77-82, 2012.
- [9] S. Makhluf, R. Dror, Y. Abramovich, R. Jelinek, A. Gedanken, "Microwave-Assisted synthesis of Nanocrystalline MgO and its use as a bactericide", *Adv. Funct. Mater.*, 15, 10, pp. 1708-1715, 2005.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200500029>
- [10] B. Liu, H. C. Zeng "Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm", *J. of American Chemical Society*, 125, 15, pp. 4430-4431, 2003.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja0299452>
- [11] N. F. Hamedani, F. Farzaneh, "Synthesis of ZnO Nanocrystals with Hexagonal (Wurtzite) Structure in Water Using Microwave Irradiation", *J. Sci. I. R. Iran*, 17, 3, pp. 231-234, 2006.
- [12] Z. Zhu, D. Yang, H. Liu "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO rod-assembled microspheres and their photocatalytic performances", *Advanced Powder Technology*, 22, 4, pp. 493-497, 2011.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2010.07.002>
- [13] B. O. Park, K. H. Ko, and J. H. Lee, "Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method", *J. Cryst. Growth*, 247, 1, pp. 119-125, 2003.
- [14] K. H. Kang, J. S. Choi, J. H. Lee, D. K. L, "Synthesis and Characterizations of Manganese and Iron Doped Titania Pigment", *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 29, 3, pp. 393-401, 2012.
- [15] R. Romeo, D. Leinen, E. A. Dachiele, J. R. Ramos-Barrado, F. Martin, "The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, 515, 4, pp. 1942-1949, 2006.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.152>
- [16] M. Mazilua, N. Tigaua, V. Musata "Optical properties of undoped and Al-doped ZnO nanostructures grown from aqueous solution on glass substrate", *Optical Materials*, 34, 11, pp. 1833-1838, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.05.010>
- [17] W. W. Guo, T. M. Liu, L. Huang, H. J. Zhang, Q. Zhou, W. Zeng, "HMT assisted hydrothermal synthesis of various ZnO nanostructures: Structure, growth and gas sensor properties", *Physica E*, 44, 3, pp. 680-685, 2011.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2011.11.008>
- [18] Z. Chen, L. Gao, "A facile route to ZnO nanorod arrays using wet method", *Journal of Crystal Growth*, 293, 2, pp. 522-527, 2006.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.05.082>
- [19] R. Elilarassin, G. Chandrasekaran, "Microstructural and photoluminescence properties of Co-doped ZnO films fabricated using a simple solution growth method", *Mat. Sci. Semicon. proc.*, 14, 2, pp. 179-183, 2011.
- [20] M. H. Carlberg, V. Chirita, E. P. Münger, "Defects and energy accommodation in epitaxial sputter deposited Mo/W superlattices studied by molecular dynamics", *Thin Solid Films*, 317, 1, pp. 10-13, 1998.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00653-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00653-6)
- [21] R. Elilarassin, G. Chandrasekaran, "Microstructural and photoluminescence properties of Co-doped ZnO films fabricated using a simple solution growth method", *Mat. Sci. Semicon. proc.*, 14, 2, pp. 179-183, 2011.
- [22] M. Wanga, K. E. Lee, S. H. Hahn, E. J. K, S. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, C. Park "Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films" *Materials Letters*, 61, 4, pp. 1181-1121, 2007.

이 동 규(Dong-Kyu Lee)

[정회원]



- 1981년 2월 : 충북대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1989년 2월 : 충북대학교 화학공학과 (공학박사)
- 1991년 3월 ~ 현재 : 충북대학교 공업화학과 교수

<관심분야>

형광체, 초음파분무 열분해, sol-gel, 필 안료

강 국 현(Kuk-Hyoun Kang)

[정회원]



- 2010년 2월 : 충북대학교 공업화학
과 (공학석사)
- 2010년 3월 ~ 2013년 8월 : 충북
대학교 공업화학과 박사
- 2013년 9월 ~ 2014년 12월 : 충북
대학교 시간강사 박사 후 과정
- 2014년 12월 ~ 현재 : 신용보증기
금 재직 중

<관심분야>

무기물 합성, 무기첨가제, 디스플레이 소재

현 미 호(Mi-Ho Hyun)

[정회원]



- 2013년 2월 ~ 현재 : 충북대학교
공업화학과 석사 과정

<관심분야>

무기물 합성, 마이크로파 수열합성, 열 차폐 소재