

폴리올법을 이용한 전이금속 도핑 ZnO 나노입자의 합성 및 특성화

김현중*, 신치호, 이호년, 한명근, 신태욱¹, 임병태¹
 한국생산기술연구원, ¹SBC(주)
 (hjkim23@kitech.re.kr*)

Polyol Syntheses and characterizations of transition metal-doped ZnO

Hyun-jong Kim*, Chiho Shin, Hoyun Lee, M.K. Han, T.U. Shin¹, B.T Lim¹
 Korea Institute of Industrial Technology, ¹SBC Chemical co.,LTD
 (hjkim23@kitech.re.kr*)

1. 서론

ZnO는 3.37eV의 넓은 밴드갭과 60meV의 exciton 에너지를 가지게 됨에 따라 UV흡수제, 광촉매, 트랜지스터등의 다양한 분야에 응용되어져 왔다. 또한 투명 산화물 반도체 소자로서 FET소자, SET소자, SAW 소자, 발광소자, 태양전지, 압전소자, 센서, 광도파로, 광스위치, 스피너 소자 등으로 연구가 이루어지고 있다. ZnO의 넓은 밴드갭은 도펀트를 도핑하면 조절이 가능하다. 최근의 ZnO 도핑에 관한 연구는 Zn²⁺ 이온보다 높은 결합가를 가지고 있는 Ga, Al 그리고 In과 같은 전이금속 도펀트가 이용되고 있다. 본 실험에서는 ZnO를 폴리올법으로 합성하는 과정에서 Al과 Co를 도핑하여 물성을 관찰하고 광학적 특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

아연 전구체로 Zinc acetate dihydrate(Zn(CH₃(COO)₂·2H₂O)를 사용했으며, 용매로는 DEG(diethylene glycol)를 이용하였다. DEG에 Zn(CH₃COO)₂·2H₂O를 100℃에서 30분간 용해시켰다. 그 후 반응물로 H₂O를 첨가하여 160℃에서 한 시간 동안 반응을 진행하였다. 100℃에서 DEG용매에 도펀트를 용해시킨 용액을 반응의 일정시점에 넣어 도핑을 하였다. 도펀트로는 AlCl₃·6H₂O와 Co(CH₃COO)₂·4H₂O등 다양한 도펀트를 이용하였다. 합성된 시료는 XRD 분석을 통해 ZnO의 결정성을 확인하였으며, 입자의 크기를 계산하였다. 또한 UV-vis spectroscopy를 이용하여 가시광 영역에서의 광학적 특성을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 합성에 이용된 반응의 조건이다. #1은 ZnO를 합성한 실험이며 #2 ~ #4는 도펀트의 투입시점을 달리하여 Al 도핑을 실험한 조건이다. #2는 반응전 아연전구체를 용매에 용해시키는 단계에서 알루미늄 전구체를 넣어 반응을 진행한 것이다. #3은 한 시간의 반응시간이 지나 ZnO가 합성된 후 알루미늄 전구체를 투입한 것이다. #4는 한 시간의 반응시간 중간에 알루미늄 전구체를 투입하였다. #5는 #4와 같은 조건에서 Co전구체를 이용해 도핑을 실시하였다.

표 1. 합성에 사용된 반응조건

sample number	아연전구체 (mmol)	도펀트 (mmol)	도펀트 투입시점	용매 (ml)	반응시간 (시간)
#1	5			200	1
#2	5	0.5(Al)	반응초기	200	1
#3	5	0.5(Al)	1hr	220	2
#4	5	0.5(Al)	0.5hr	220	1
#5	5	0.5(Co)	0.5hr	220	1

그림 1은 각 합성조건에서의 ZnO 및 전이금속이 도핑된 ZnO의 XRD패턴을 보여주고 있다. 모든 합성시료는 (0 0 2) 피크가 가장 큰 hexagonal wurtzite 구조임을 알 수 있으며, 입자의 크기는 (1 0 2) 피크의 FWHM을 기준으로 계산하였다. #2는 전구체와 도펀트가 초기 반응에서 H₂O에 경쟁적으로 반응이 진행되는 것으로 판단된다. #3 실험은 총 반응시간이 2시간이 되면서 입자의 크기가 ZnO에 비해 2배 이상 커지게 되었다. 아연아세테이트와 알루미늄 크로라이드의 경쟁적 반응(#2)과 긴 반응시간(#3)의 단점을 보완하여 #4와 같이 1시간의 반응시간 중간에 알루미늄 크로라이드를 투입하여 도핑을 하였다. 입자의 크기로는 ZnO와 유사한 경향을 보였으며, 코발트 아세테이트를 이용해 같은 방법으로 실험(#5)을 실시한 결과에서도 같은 경향을 찾을 수 있었다.

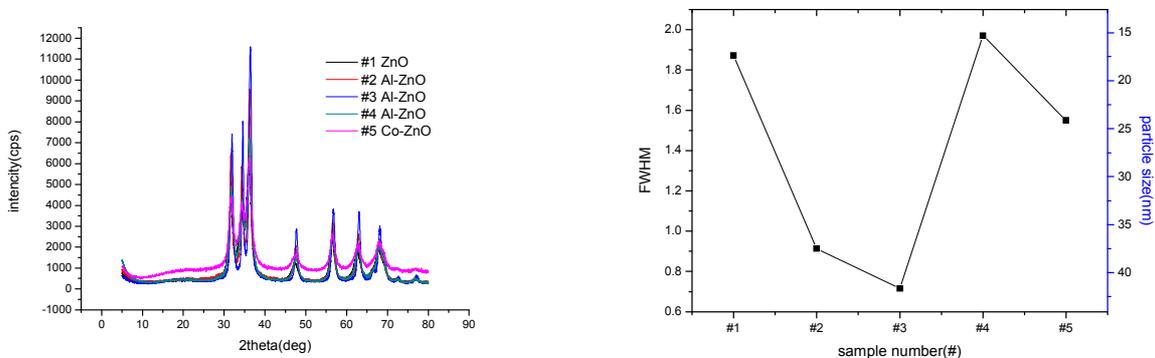


그림 1. ZnO 및 Al, Co가 도핑된 ZnO의 XRD 패턴 및 입자크기

그림 2.는 ZnO와 Al-ZnO의 UV스펙트럼이다. ZnO의 자외선영역의 흡수영역이 Al을 도핑함으로 확대되었음을 알 수 있다. 370nm의 흡수영역이 #1은 390nm, #2의 경우 420nm로 확대되었다.

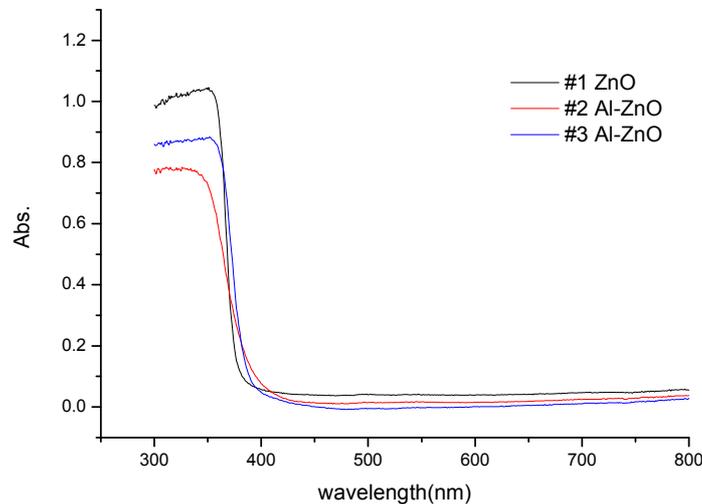


그림 2. ZnO 및 Al-ZnO의 UV 스펙트럼

4. 결론

본 연구에서는 ZnO 나노입자를 합성하였으며, Al, Co와 같은 전이금속을 함께 도핑하였다. 반응시간, 반응온도 이외의 도펀트의 투입시점에 따라 물성이 달라짐을 확인하였다. 반응 전 전구체와 도펀트를 함께 용매에 넣어 반응을 진행하는 것보다 ZnO의 핵이 성장하는 시간을 주어진 뒤 도펀트를 넣어 주는 것이 물성 향상에 기여하는 바가 크게 되었다.

5. 참고문헌

1. T. Izumi, K. Izumi, N.Kuroiwa, A. Senjuh, A. Fujimoto, M. Adachi, T. Yamamoto, "Preparation of electrically conductive nano-powder of zinc oxide and application to transparent film coating", Journal of alloy and Compounds, 480, 123-125(2009)
2. Y.Y. Tay, S. Li, F. Boey, Y. H. Cheng, M. H. Liang, "Growth mechanism of spherical ZnO nanostructures synthesized via colloid chemistry", Physica B, 394, 372-376(2007)
3. Nikolaos Bouropoulos, Ioannis Tsiaoussis, Panagiotis Pouloupoulos, "ZnO Controllable sized quantum dots produced by polyol method: An experimental and Theoretical study", Materials Letters, 62, 3533-3535(2008)
4. Xiaoqing Qiu, Liping Li, Jing Zheng, Junjie Liu, Xuefei Sun, and Guangshe Li, "Origin of the

- Enhanced Photocatalytic Activities of Semiconductors: A case study of ZnO Doped with Mg^{2+} , J.Phys. Chem. C, 112, 12242-12248(2008)
5. Claus Feldmann, "Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Material", Adv. Funct. Mater., 13, 101-107(2003)
 6. Kuo-Feng Lin, Hsin-Ming Cheng, Hsu-Cheng Hsu, Li-Jiaun Lin, "Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method", Chemical Physics Letters 409, 208-211(2005)
 7. J. Nayak, S. Kimura, S. Nozaki, "Enhancement of the visible luminescence from the ZnO nanocrystals by Li and Al co-doping", Journal of Luminescence 129, 12-16(2009)
 8. Dongwoon Jung, "Syntheses and characterizations of transition metal-doped ZnO", Solid State Sciences, 1-5(2010)