

수열법에 의한 산화아연(ZnO) 단결정 성장

이영국 · 유영문 · 정석종 · 이혁희 · 박로학
한국화학연구소

Growth of zincite(ZnO) single crystal by hydrothermal method

Young-Kuk Lee, Young-Moon Yu, Suk-Jong Jung, Huk-Hee Lee and Ro-Hak Bak
Korea Research Institute of Chemical Technology

요 약

수열법을 이용하여 은(Ag)이 내장된 고온고압용 autoclave에서 KOH를 광화제로 하여 ZnO 단결정을 성장하고, LiOH 및 NH₄OH의 첨가에 따른 결정외형의 변화에 대해 고찰하였다.

성장된 단결정은 연한 녹색을 띠고 있었으며 최대크기는 30x30x20mm³였다. KOH 광화체에 1.0-2.0M 의 LiOH를 첨가하면 (0001)면의 flaw의 수가 감소하였다. 또한 NH₄OH를 첨가한 결과 Vc/Va(c축 방향의 성장속도/a축 방향의 성장속도)가 증가함을 확인하였고, 이 방법을 응용하여 판상형의 종자 결정 대신 침상형의 종자결정으로도 등방주상(Equant hexagonal prism)형의 ZnO 단결정을 성장할 수 있었다.

Abstract

Single crystals of ZnO were grown hydrothermally with KOH solution in silver lined autoclave. The effect of LiOH and NH₄OH on the morphology of as-grown crystals was studied.

As-grown crystals were pale green and the maximum size was 30x30x20mm³. Addition of LiOH reduced the density of flaws on the (0001) face of as-grown ZnO crystals.

In highly concentrated KOH solution, ZnO had a strong tendency to grow along the c-axis. When 1.0-2.0 M of NH₄OH was added into mineralizer, growth rate along the direction of a-axis increased. From this result, ZnO single crystals of equant-faced hexagonal prism could be grown with acicular seeds.

1. 서 론

ZnO는 전형적인 n-형 산화물 반도체로서 단

결정, 박막 및 소결체의 형태로 제조되어 여러 가지 전자소자에 응용되고 있는 무기소재이다. 이 재료는 단결정의 경우 표면탄성과 소자, 레 이저 파장변환기, 통신파장 조절소자 및 액튜에

이터 등에 응용되며, 박막의 경우 마이크로파 대역에서 표면탄성과 소자로 응용되고 있다.

결정구조는 육방정계로 공간군이 $P6_3mmc$ 이고 wurtzite 구조를 가지며, $a=3.2427\text{\AA}$, $c=5.1948\text{\AA}$ 로 보고되어 있다. Zn layer와 O layer가 교대로 적층되어 있으며, effective ionic charge의 비가 1대 1.2인 polar c축을 갖고 있다. 또한 에너지 금지대 폭(band gap)이 3.2eV인 II-VI족 n-type 화합물 반도체로서 c축 방향으로의 압전성이 크며, 광투광성이 좋은 다양한 특성을 갖는 재료이다.

ZnO 단결정은 수열법 및 용제법으로 성장되며 각각은 서로 상반되는 장단점을 가진다.

용제법¹⁰⁻¹¹⁾의 경우 KOH를 용제로하여 400-500°C의 온도범위에서 5-10°C/hr의 냉각속도로 서냉하여 단결정을 성장한다. 성장속도는 0.05-1.0mm/day이며 성장된 단결정의 외형은 육각 판상과 침상형으로 최대 약 15mm까지 성장하는 것으로 보고되었다.¹¹⁾ KOH 용제내에 용해된 ZnO는 자발핵생성 경향이 강하여 단결정을 얻기가 비교적 용이하나 성장방향의 이방성이 크기 때문에 성장된 단결정의 각형비(aspect ratio)가 10-30으로 매우 커서 벌크 단결정을 성장하기가 어렵다.

또한 용제가 불순물로 혼입되기 때문에 결정의 물성이 일정하지 않아 전자소자에 응용이 어렵다. 수열법^{1-3,7,9)}의 경우 용제법과 같은 KOH를 광화제로 하여 300-400°C의 온도범위, 10-30°C의 온도구배로 단결정을 성장한다. 성장속도는 0.1-0.2mm/day이며 성장된 단결정의 외형은 c축 방향이 긴 육각주상이다. 이 방법으로 성장된 ZnO 단결정의 각형비는 2-5로 벌크 단결정의 성장이 가능하나, 성장된 단결정의 c면의 단면적은 거의 증가하지 않기 때문에 압전소자로의 응용이 어렵다. 본 논문에서는 NH_4OH 를 소량 첨가한 광화제를 이용하여 a축 및 c축의 성장속도를 조절함으로써 육각판상형의 각형비가 1.0-1.5인 등방주상의 ZnO 단결정을 얻는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

고온고압용 수열 autoclave를 이용하여 ZnO 단결정을 성장하였다. 사용된 autoclave는 스테인레스 321 재질로 내압은 약 1200kg/cm^2 이고, 규격은 내경 40mm, 높이 500mm와 내경 28mm, 높이 400mm의 두가지를 사용하였다. 광화제가 강알칼리이므로 내부를 2mm 두께의 은(Ag) 튜브로 내장하였다. Autoclave 내부는 하단의 원료 용해부와 상단의 결정육성부로 구분되며 온도구배의 유지를 위하여 개공도 5%의 원판형 baffle을 설치하였다. 열선은 칸탈선 매물히터로 하였으며 상단부와 하단부 두 곳에서 가열하였다. Autoclave의 상단부와 하단부의 외부에서 온도를 측정하여 SCR방식으로 제어하였다.

Autoclave에 소결된 ZnO 덩어리를 충전할 때 내벽에 직접 충전시키면 결석 현상이 일어나 재사용이 어렵다. 이것을 해결하기 위해 은 재질의 바스켓을 사용하여 결석현상에 수반되는 문제점을 해결하였다.

Autoclave의 상단부에 종자정을 매달기 위해 KOH계 용제에 내식성이 강한 은 재질의 종자 결정 홀더를 사용하였다.

Baffle은 원료 용해부와 결정육성부의 중간에 위치하는 개공도 5% 정도의 은으로 제작된 원판으로 그 기능은 수열용액의 대류를 조절하여 하단부(원료용해부)와 상단부(결정육성부)간에 온도구배가 발생하도록 하는 것이다. Baffle의 가장 중요한 요소는 개공도 및 구멍의 크기인데 개공도가 작으면 온도구배는 커지나 원료의 이동이 자유롭지 못하여 수열용액의 균질성이 떨어져서 성장된 결정에 결함이 발생하기 쉬워진다. 반면 개공도가 커지면 온도구배가 작아져서 육성속도가 작아진다.

원료는 Aldrich사제 순도 99%의 ZnO 분말을 산소분위기에서 900-1000°C에서 20시간 소결하여 사용하였다. 원료의 크기는 6-8mm의 덩

어리었고 사용 전에 증류수로 세척한 후 실험 하였다.

(0001) 방향의 ZnO 단결정을 종자결정으로 사용하였다. 크기는 가로 15mm, 세로 15mm, 두께는 2.0mm의 판상형과 가로 2mm, 세로 2mm, 높이 30mm의 침상형 이었으며 묽은 HCl 용액에 수분간 에칭하여 사용하였다. 종자결정은 용제법으로 제조하거나 육성된 단결정을 박편으로 절단하여 사용하는데 본 연구에서 사용된 종자결정을 제조하려면 1년 정도가 소요된다. 본 연구에서는 러시아 광물합성연구소에서 구입한 수열법으로 성장된 단결정의 박편을 사용하였다.

소결된 ZnO 덩어리를 6-8mm 크기로 분쇄한 후 증류수로 세척하였다. 세척한 원료의 무게를 잰 후 바스켓에 80% 정도 채워 autoclave의 하단부에 설치하였다.

바스켓 윗부분에 앞에서 언급한 개공도 5% 정도의 원판을 설치하였다.

ZnO 단결정 중 (0001)면에 평행한 면을 채취하여 적당한 크기로 가공하여 종자결정 홀더에 1-2개 매단 후 autoclave 상단에 설치하였다.

먼저 autoclave 내부 부피를 측정하고 내부에 투입된 여러 장치 및 원료 등의 총 부피를 측정하여 내부 부피를 구한다. 다음, 압력-충진율-온도 자료를 참고하여 충진율을 결정하고 이 충진율에 해당하는 만큼의 광화제 용액을

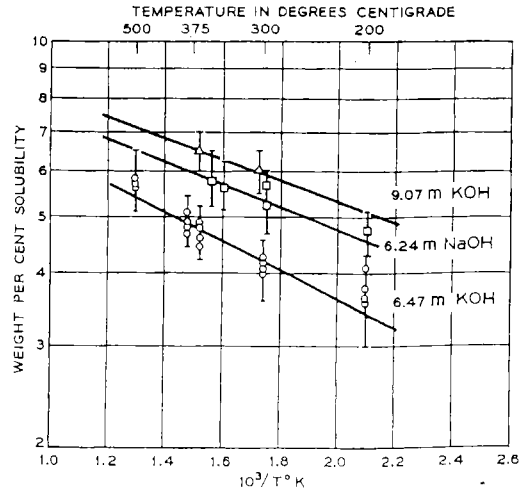


Fig. 1 Wt. % solubility of ZnO vs. temperature in 6.47 M KOH at 1380, 550bars and in 9.07 M KOH and 6.24 M NaOH at 550 bars¹²⁾.

투입하였다. 광화제는 KOH와 KOH 및 LiOH의 혼합용액 2가지를 사용하였으며 실험조건을 Table 1, 2에 수록하였다.

충전이 끝난 autoclave를 밀봉한 후 가열로에 넣고 육성온도까지 승온한 후 일정한 온도구배를 유지하여 결정을 성장하였다. 성장온도는 용해도와 관계가 있으며 본 연구에서는 Laudise¹²⁾ 등이 보고한 KOH용액에 대한 ZnO 용해도 곡선을 참고로 하여 결정하였다. Fig. 1에 150-500 °C에서 KOH에 대한 ZnO의 용해도 곡선을 수

Table 1. Experimental data of ZnO growth by KOH mineralizer

No	mineralizer	seed orientation	seed shape	T _{growth} (°C)	temperature gradient(°C)	P (atm)	% fill
1	3.0 M KOH	(0001)	plate	350	20	600	80
2	3.0 M KOH	(0001)	plate	370	20	750	80
3	3.0 M KOH	(0001)	plate	390	20	910	80
4	6.0 M KOH	(0001)	plate	350	20	560	80
5	6.0 M KOH	(0001)	plate	370	20	710	80
6	6.0 M KOH	(0001)	plate	380	20	850	80

Table 2. Experimental data of ZnO growth by KOH+LiOH mineralizer

No	mineralizer	seed orientation	seed shape	T _{growth} (°C)	temp. grad. (°C)	P (atm)	% fill
6*	6.0 M KOH	(0001)	plate	380	20	850	80
7	6.0 M KOH	(0001)	plate	380	20	820	80
8	1.0 M LiOH	(0001)	plate	380	20	810	80
9	6.0 M KOH	(0001)	plate	380	20	780	80

* Same condition to the experiment #6 listed in talble 1

록하였다.

성장이 끝난 후 50°C/hr의 냉각속도로 상온까지 서냉한 후 결정을 회수하였다. 회수한 결정의 무게를 달고 autoclave벽면 위에 자발핵생성으로 성장한 ZnO 단결정을 회수하여 무게를 재서 서로 비교하였다. 성장한 단결정을 분쇄하여 X-선 분말회절도를 구하여 동정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. KOH 광화제의 농도와 성장속도 등의 관계

Table 3은 KOH만을 광화제로 하여 ZnO 단결정을 성장한 실험 결과이다.

1회 실험기간은 15일이고 광화제의 농도는 3.0M과 6.0M이었으며 성장온도를 350-390°C에서 변화시키며 실험한 결과, 광화제의 농도가 일정할 경우 성장속도는 성장온도에 비례하였다. 또한 성장온도가 같을 때 성장속도는 광화제의 농도에 비례함을 관찰하였다. 성장 압력은 Kennedy⁴⁾가 보고한 순수한 물의 온도-압력-충진을 곡선과는 상이한 거동을 보였다. 1회 실험과 4회 실험에서 압력은 각각 600기압과 560기압으로 측정되었으며 이 온도에서 순수한 물의 압력은 1200기압으로 보고되어 있다.⁴⁾ 순수한

Table 3. Result of ZnO growth by KOH mineralizer

No	growth period (days)	seed wt. (g)	crystal wt.(g)	wt. gained (g)	wt. S.C* (g)	V ₍₀₀₀₁₎ (mm/day)
1	15	1.9	7.9	6.0	11.0	0.15
2	15	1.8	10.2	8.4	13.5	0.17
3	15	1.9	12.9	11.0	15.5	0.19
4	15	1.7	10.5	8.8	14.0	0.17
5	15	2.0	12.7	10.5	17.0	0.19
6	15	1.7	15.5	13.8	22.1	0.22

* : Spontaneous crystallized ZnO crystals on the wall of autoclave

물과 수용액의 온도-압력-충진을 관계에 대해서는 현재까지도 완전하게 규명되지는 않고 있으며 저자 등이 여러 가지 수열계에서 실험한 결과, 광화제의 농도가 높을 수록 이 현상이 현저하게 나타남을 확인하였다.

성장된 단결정은 연한 녹색을 띠고 있었으며 프리즘면과 피라미드면이 잘 발달한 외형을 가지고 있었다. 성장된 단결정의 모식도와 사진을 각각 Fig. 2, 3에 나타내었다.

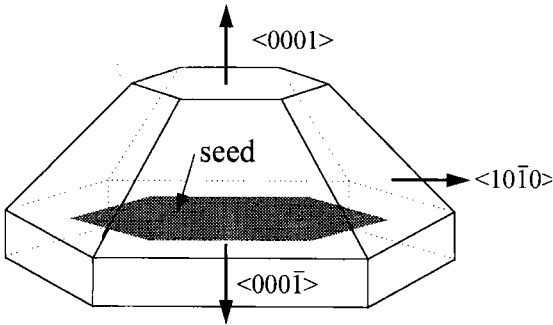


Fig. 2 Schematic drawing of ZnO single crystal by hydrothermal method

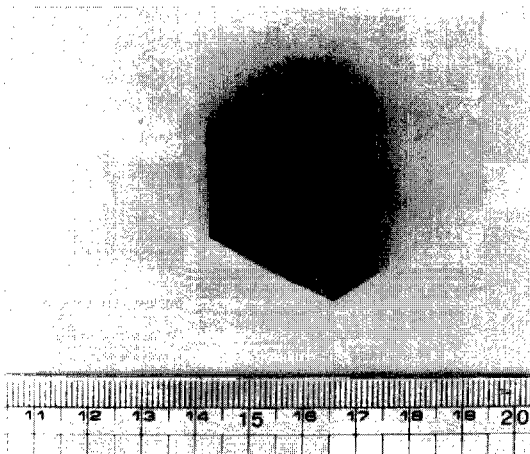


Fig. 3 Photograph of ZnO single crystal grown by hydrothermal method

3-2. autoclave 상단의 결석현상

결석 현상의 원인은 두 가지의 해석이 가능하다.

첫째는 온도분포인데 본 실험에서 사용된 autoclave의 가열부위는 바닥에서 cover 바로 밑 부분까지이며 cover는 가열되지 않기 때문에 autoclave 최상단부의 온도는 결정성장부의 중앙보다 10°C 정도 낮아 이 부근에서 다량의 ZnO가 재결정화하여 석출되는 현상이 관찰되었다. 실험기간이 15일로 비교적 짧아 결석현상이 결과에 미치는 영향이 미소했지만 대형 ZnO 단결정 육성시 육성기간은 50~100일 정도이며 이 경우 종자결정위에서 성장되어야 할 원료마저 모두 결석화할 수 있기 때문에 cover 부위도 가열하여 전체적으로 고른 온도분포를 유지시켜야 할 것으로 판단된다.

둘째는 자유에너지의 차를 들 수 있다. 수열육성시 결정성장속도는 식(1)로 주어진다.

$$R = g \cdot \exp \left(- \frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (1)$$

여기서 g 는 성장방위와 관련된 상수이고 ΔG 는 계면간 자유에너지의 차, R 은 기체상수이다. (1)식에서 성장속도 R 에 가장 큰 영향을 주는 것은 ΔG 이며 KOH의 경우 autoclave 벽면 ZnO간의 자유에너지차(ΔG_{Hetero})보다는 seed(ZnO)-ZnO간의 자유에너지차(ΔG_{Home})가 상대적으로 높기 때문에 autoclave 벽면에서 쉽게 결정화가 발생한다.

Fig. 4는 autoclave 상단에 재결정한 ZnO 단결정 입자의 사진이다.

3-2. LiOH 첨가에 따른 성장거동의 변화

Table 4는 KOH에 LiOH를 첨가하여 ZnO 단결정을 성장한 실험결과이다.

순수한 KOH만을 광화제로 하였을 경우 성장된 단결정의 (0001)면상에 존재하는 flaw의 밀도는 9.1개/cm²였으나 1.0 - 2.0M LiOH를 첨

Table 4. Result of ZnO growth by KOH+LiOH mineralizer

No	growth period (days)	$V_{(100)}$ (mm/day)	area* (cm^2)	number of flaws	flaws per unit area (/ cm^2)
6	15	0.22	3.5	32	9.1
7	15	0.22	4.0	8	2.0
8	15	0.21	3.8	6	1.6
9	15	0.23	2.9	5	1.7

* : area of (0001) face of as grown crystal

가하였을 경우 flaw의 밀도는 1.6-2.0개/ cm^2 였다. Flaw가 발생하는 원인에 Kolb⁷⁾ 등은 step의 nucleation과 movement로 설명하였다(Fig. 5 참조). KOH 용액내에서 ZnO가 성장할 때 주 성장면인 (0001)면의 경우 step nucleation이 step movement 보다 우세하기 때문에 요철형의 flaw가 발생한다고 설명할 수 있으며 본 실험에서도 이것을 확인하였다. 또한 Laudise²⁾ 등은 H 나 Li 이온과 같이 +1가의 작은 양이온은 알칼리 수열용액에서 step movement를 증가시키는 효과가 있다고 보고한 바 있다.

Fig. 6에 flaw가 발생한 단결정의 모식도를

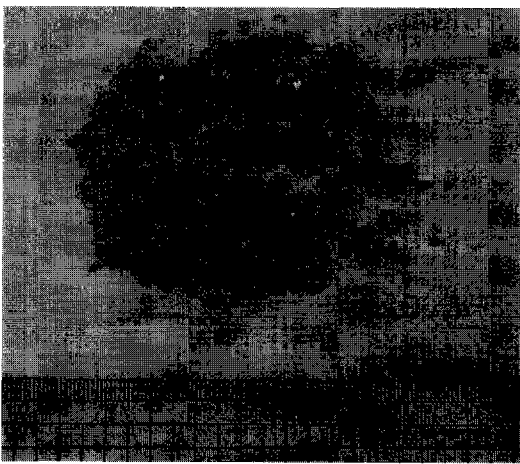


Fig. 4 Photograph of ZnO crystal recrystallized on the wall of autoclave

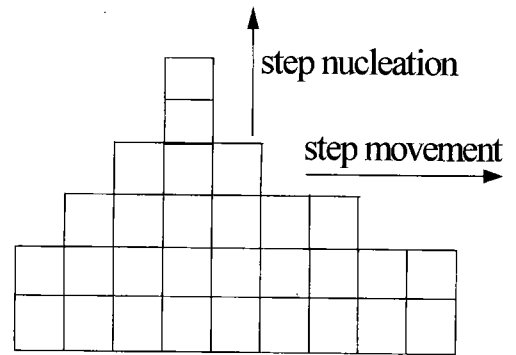


Fig. 5 Step nucleation and step movement of ZnO crystal

나타내었다.

3-3. NH_4OH 첨가에 따른 성장거동의 변화

Table 5는 KOH+LiOH에 NH_4OH 이 첨가된 혼합수열용액으로 ZnO 단결정을 성장한 실험 조건이고 Table 6은 실험결과이다.

Table 5. Experimental data of ZnO growth by KOH+LiOH+NH₄OH mineralizer

No	mineralizer	seed orientation	seed shape	T _{growth} (°C)	temp. grad. (°C)	P (atm)	% fill
7*	6.0 M KOH 1.0 M LiOH	(0001)	plate	380	20	820	80
10	6.0 M KOH 1.0 M LiOH	(0001)	plate	380	20	780	80
11	0.5 M NH ₄ OH 6.0 M KOH 1.0 M LiOH 1.0 M NH ₄ OH	(0001)	plate	380	20	750	80

* Same condition to the experiment #7 listed in talble 2

Table 6. Result of ZnO growth by KOH+LiOH+NH₄OH mineralizer

No	growth period (days)	V ₍₀₀₀₁₎ (mm/day)	V ₍₁₀₀₎ (mm/day)	V ₍₁₀₀₎ /V ₍₀₀₀₁₎
7	15	0.22	0.04	5.5
10	15	0.21	0.16	1.3
11	15	0.24	0.18	1.3

0.5-1.0M 의 NH₄OH가 첨가된 경우 <100> 방향의 성장속도가 4배 이상 증가하였고 V₍₁₀₀₎/V₍₀₀₀₁₎가 5.5에서 1.3으로 변화하였다. 그런데 NH₄OH의 첨가가 ZnO 단결정 성장에 미치는 영향에 대해서는 현재까지 보고된 바 없으며 저자 등도 현재까지 원인을 규명하지는 못하였다. 11회 실험조건과 같은 조건으로 판상형의 (0001) 종자결정대신 침상형의 종자결정으로 성장한 결과 각형비가 1.5인 등방주상의 ZnO 단결정을 성장할 수 있었다.

결론

고온고압용 autoclave에서 KOH를 광화제로 하여 수열법으로 ZnO 단결정을 성장하였다. 광

화제가 철(Fe)제 autoclave에 대해 부식성이 강한 알칼리 용액이므로 은(Ag)이 내장된 autoclave를 사용하였다. 성장속도는 6.0M KOH + 1.0-2.0M LiOH + 0.5-1.0M NH₄OH의 혼합수열 용액, 육성온도 380°C, 온도구배 20°C, 육성압력 600-850기압의 성장조건에서 0.15-0.24 mm/day였다.

ZnO는 KOH 수열용액(350°C, 900기압)에 대해 큰 용해도를 가지며 KOH만을 광화제로 하였을 경우 step movement보다는 step nucleation 효과가 우세하여 성장된 단결정의 표면에 많은 flaw가 발생하였다. KOH에 1.0-2.0M의 LiOH를

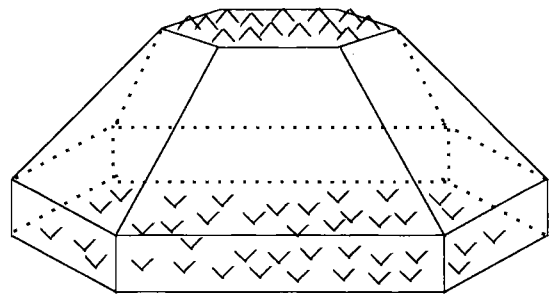


Fig. 6 Schematic drawing of flaws on the (0001) and (001) faces.

첨가하여 단결정을 성장한 결과 flaw의 밀도가 9.1개/cm²에서 1.6-2.0개/cm²으로 감소하였다.

또한 KOH 광화제로 ZnO 단결정을 성장할 경우 c축 방향의 성장속도가 a₁, a₂방향의 성장속도보다 5배 이상 크기 때문에 c축 침상형의 종자결정으로는 등방형의 ZnO 단결정을 성장할 수 없었으나 0.5-1.0M의 NH₄OH를 첨가함으로써 c축 방향의 성장속도는 유지하며 a₁, a₂방향의 성장속도를 4배 이상 증가시켜 침상형의 종자결정으로도 각형비가 1.5인 ZnO 단결정을 성장하였다.

참 고 문 헌

1. D. F. Croxall et al, J. of Cryst. Growth, 22, 117-124 (1974).
2. R. A. Laudise et al, J. of Am. Ceram. Soc., 47(1), 9-12 (1964).
3. E. D. Kolb et al, J. of Am. Ceram. Soc., 48(7), 342-345 (1965)
4. G. C. Kennedy, Am. J. Sci., 248, 540 (1950).
5. N. Sakagami, J. of Cryst. Growth, 99, 905-909 (1990).
6. R. A. Laudise et al, J. of Am. ceram. Soc., 64, 688-691 (1960).
7. K. Matsumoto, J. of Cryst. Growth, 102, 137-140 (1990)
8. H. Iwanaga et al, J. of Cryst. Growth, 134, 275-280 (1993)
9. N. Sakagami et al, Japanese J. of Applied Physics, 20, 201-205 (1981)
10. H. Hashimoto et al, J. of Cryst. Growth, 60, 159-162 (1982)
11. H. Hashimoto et al, J. of Cryst. Growth, 60, 207-211 (1982)
12. R. A. Laudise et al, Am. Miner., 48, 642-648 (1963)