

## Optical properties of Al doped ZnO Nanofibers Prepared by electrospinning

Chan-Geun Song and Jong-Won Yoon<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials and science, Dankook University, Choeran, Chungnam 330-714, Korea

(Received September 20, 2011)

(Revised October 12, 2011)

(Accepted October 14, 2011)

**Abstract** Zinc oxide has semi-conductivity and super conductivity characteristics. It can be used optically and is applied on many areas such as gas sensor, solar cell and optical waveguide. In this paper, to improve optical characteristics of ZnO, aluminum was added on zinc oxide. Zinc oxide and aluminum zinc oxide was fabricated as nano fiber form. ZnO solution was created by mixing poly vinyl pyrrolidone, ethyl alcohol, and zinc acetate. An Al doped ZnO was created by adding aluminum solution to ZnO sol. By applying these sols on electro spinning method, nano fibers were fabricated. These fibers are heat treated at 300, 500, and 700°C degrees and were analyzed with X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) to examine the nano structures. TGA and DSC measurement was also used to measure the change of mass and calorie upon temperature change. The absorbance of ZnO and Al-doped ZnO was carried out by UV-vis measurement.

**Key words** ZnO, Electrospinning, Nanofiber, Al-doping, Optical properties

## 전기방사를 이용한 Al이 첨가된 ZnO 나노섬유의 제조 및 광학 특성평가

송찬근, 윤종원<sup>†</sup>

단국대학교 신소재공학과, 충남, 330-714

(2011년 9월 20일 접수)

(2011년 10월 12일 심사완료)

(2011년 10월 14일 게재확정)

**요 약** ZnO는 반도체성과 초전도성을 나타내며 광학적으로도 독특한 재료로 가스센서, 태양전지, 광학도파관 등 여러 방면에 널리 활용되고 있다. 본 논문에서는 이러한 ZnO에 Al을 첨가함에 따라 광학적 특성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 ZnO에 Al 첨가량 변화에 따른 나노구조체를 제작하여 특성을 비교하였다. ZnO 용액은 PVP, ethanol, zinc acetate를 이용하여 Sol의 형태로 제작하였으며, Al첨가용액을 넣어 Al이 첨가된 ZnO Sol을 제작하였다. 제작된 Sol을 전기방사법을 이용하여 나노구조체를 제조하였다. 제조된 섬유들을 각각 300, 500, 700°C로 열처리 한 후 나노 구조체를 XRD, XPS, SEM을 이용하여 분석하였다. 또한 TGA, DSC를 이용하여 온도변화에 따른 질량 및 열량의 변화를 측정하였다. UV-vis를 이용하여 ZnO와 Al이 첨가된 ZnO의 흡광도를 측정 비교하였다.

### 1. 서 론

ZnO는 플라즈마 상태에서 화학적 안정성이 우수하고, 가격이 저렴한 재료로서 wurtzite 구조를 가지며, 자체결합이 있는 비화학양론적 구조를 가진다. ZnO는 밴드갭 에너지가 3.2 eV인 n-type 화합물 반도체로서 다양한 범위의 비저항을 갖는 재료로, 압전재료 및 반도체를 이용한 가스센서나, 광학적 성질을 이용한 광학도파관, 태양

전지 등으로 응용이 기대되는 재료이다. ZnO박막 제조 방법으로는 CVD, RF magnetron sputtering, Sol-Gel, DC sputtering, Spray pyrolysis, Electrospinning 등이 있다[1]. 위의 방법 중 전기방사 방법은 간단한 실험장치를 이용하여 수백 nm 직경을 가지는 1차원 나노섬유 구조를 손쉽게 제작할 수 있다는 장점으로 인하여 1990년대부터 많은 연구들이 수행되어 왔다[2]. 전기방사된 나노섬유 웹은 매우 작은 기공들을 가지며, 필터나 센서, 보호 용 의복 등 다양한 용도로 적용이 가능하다. 전기방사의 장점은, 기능성 나노입자를 고분자 용액 또는 용융물에 첨가 하여 전기방사함으로써, 기능성 나노섬유를 단일공정으로 비교적 용이하게 제조할 수 있다는 점이다

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-41-550-3536

Fax: +82-41-569-2240

E-mail: jwyoonyoon@dankook.ac.kr

[3].

본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 ZnO 나노섬유와 Al이 첨가된 ZnO 나노섬유를 제조한 후 열처리 조건에 따른 미세구조 및 결정상의 변화를 FE-SEM 및 XRD 검증을 통하여 평가하였으며, XPS에 의한 화학양론 분석을 수행하여 최적의 합성조건 및 도핑조건을 찾는 것을 목적으로 하며 제작된 나노섬유의 광학 특성 평가를 목적으로 하고 있다.

## 2. 실험방법

Al이 첨가된 ZnO 나노섬유는, 졸겔법을 이용하여 폴리머 용액을 제조하고 그 용액을 전기방사를 이용하여 만든다. ZnO 용액의 제조는 Zinc acetate와 증류수를 이용하여 Sol을 제조하며, Poly vinyl pyrrolidone(PVP)과 ethanol을 이용하여 점도를 조절한다. 또한 Al 첨가 용액은 Aluminum acetate를 이용하여 위와 같은 방법으로 제작한다. 이후 Al 용액을 Zn 용액에 첨가하여 각각 24시간 교반한다.

제작된 Sol을 이용하여 10~12 kV의 전압과 10  $\mu$ l/min의 일정한 흐름율로 바늘의 끝에서 기판까지의 거리를

유지한 채 전기방사를 하였다. 알루미늄 호일 및 SUS기판 그리고 석영유리를 기판으로 사용하였다.

이러한 방사된 나노섬유들은 각각 10°C/min의 승온속도로 가열하여 300, 500 및 700°C로 열처리 하였다.

각각의 샘플은 주사전자 현미경(SEM) 분석을 통하여 각각의 형태와 직경을 측정하였으며, X선 회절(XRD) 분석을 통하여 각각 샘플의 결정구조를 분석하였고, X선 광전자 분광법(XPS) 분석을 통하여 Al의 첨가여부를 확인하였다. 그리고 열중량 분석기(TGA) 및 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 온도변화에 따른 질량 및 열량을 분석하였다. 또한 분광광도계(UV-VIS)를 이용하여 흡광도를 측정 및 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 열처리 온도의 변화에 따른 ZnO 나노섬유의 형상을 SEM으로 관찰한 것이다. 열처리를 하기전의 나노섬유는 표면이 매끄럽고 균일하게 직경 약 300 nm의 섬유상을 유지하고 있지만 열처리 온도가 각각 300°C, 500°C로 높아짐에 따라 직경이 약 200 nm, 150 nm로 얇아지고 표면이 거칠어지는 것을 알 수 있으며, 700°C

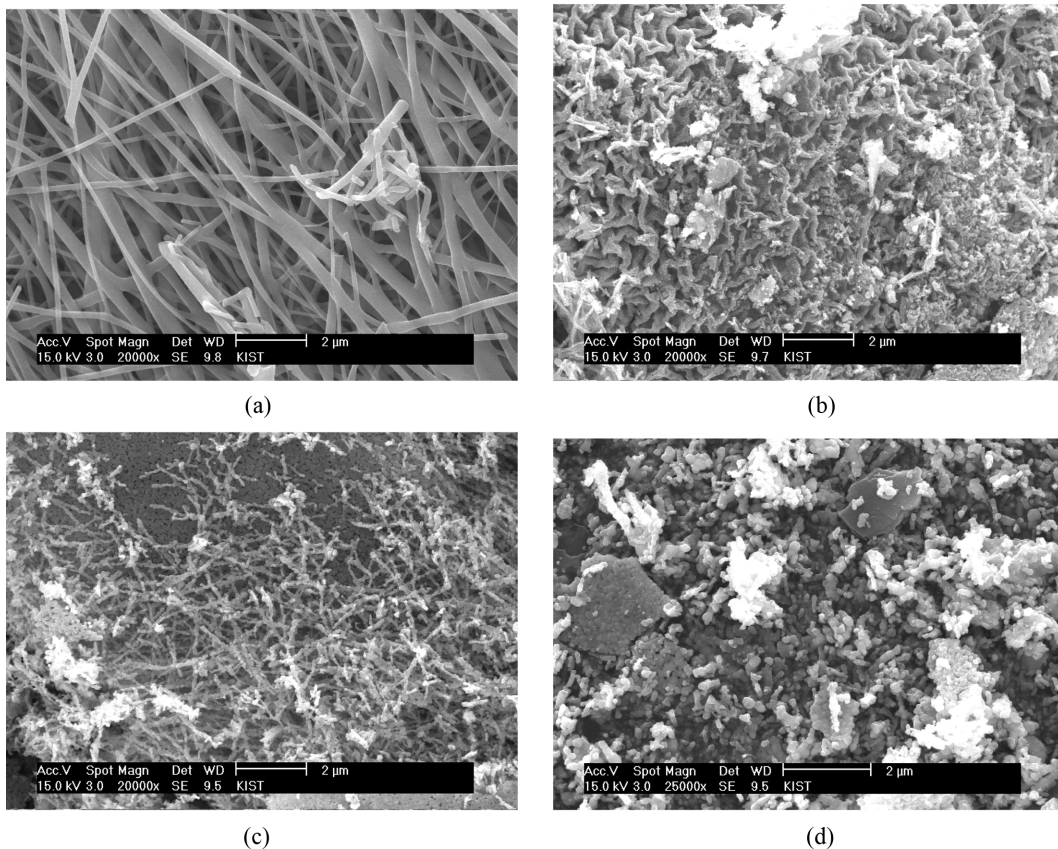


Fig. 1. SEM images of Al-doped ZnO nanofibers: (a) before and after heat treatment at (b) 300°C, (c) 500°C and (d) 700°C.

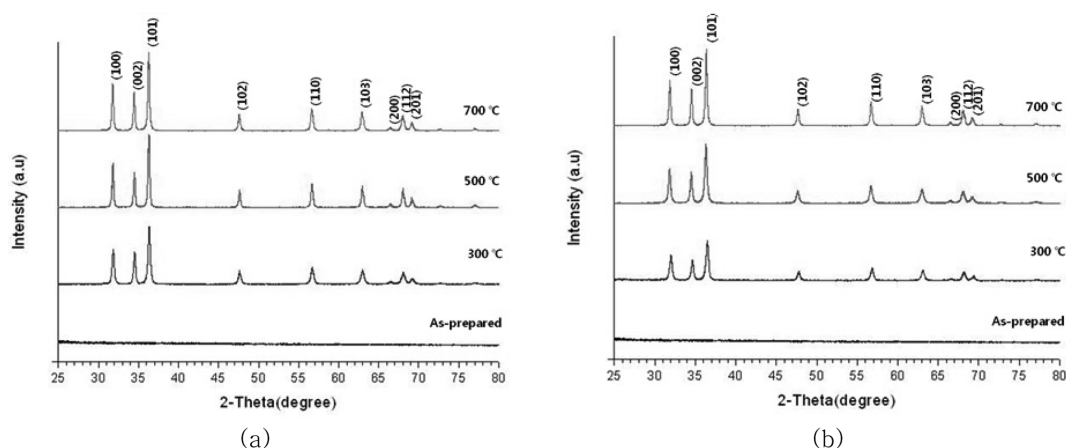


Fig. 2. XRD patterns of pure ZnO nanofibers (a) and 3 at% Al-doped ZnO nanofibers (b).

열처리 후에는 섬유의 형상을 유지하지 못하였다.

Fig. 2는 각각 ZnO 나노섬유와 Al이 3 at% 첨가된 ZnO 나노섬유의 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과이다. ZnO 나노섬유는 XRD 분석결과 Wurtzite 구조임을 알 수 있었으며, 각각의 샘플은 열처리 온도가 증가함에 따라 회절피크의 강도가 높아지는 것을 볼 수 있는데 이것은 온도가 증가함으로써 결정화가 많이 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 Al이 3 at% 첨가된 ZnO 나노섬유의 XRD 분석결과에서 Al의 피크가 따로 확인되지 않은 것으로 미루어 Al이 치환 고용된 것으로 추정된다.

Fig. 3에서는 700°C로 열처리한 ZnO 나노섬유와 Al이 3 at% 첨가된 ZnO 나노섬유의 XPS 분석 결과를 나타내고 있다. 피크 위치 보정을 위하여 C1s의 284.5 eV 보정 하였다. Fig. 3(a)~(c)는 각 Zn2p, Al2p, O1s의 결합에너지를 나타내고 있다. 순수 ZnO 및 3 at%의 Al이 첨가된 시편 모두 Zn2p의 결합 에너지는 1022.8 eV로 산화물 Zn의 피크 위치로 판명되었다. 3 at%의 Al이 첨가된 시편에서만 Al2p의 결합 에너지의 피크를 75.0 eV에서 확인 할 수 있었다. 따라서 3 at%의 Al이 첨가된 시

편의 경우 Al이 ZnO에 치환 고용 되어 도핑 된 것으로 판단된다. 본 결과는 Fig. (b)에 제시한 3 at%의 Al이 첨가된 시편의 XRD 분석 결과에서 Al 피크가 나타나지 않은 결과와 잘 일치 한다.

열처리 전의 ZnO 나노섬유를 TGA, DSC 분석 한 결과를 Fig. 4의 (a)와 (b)에 나타내었다. TGA 측정결과로부터 100°C 부근의 첫번째 하강곡선(Stage1)은 수분이 증발하며 질량이 감소한 것이고, 두번째 하강곡선(Stage2)은 나노섬유를 구성하고 있던 유기물질인 PVP의 탈리를 나타내며, 세번째 하강곡선(Stage3)은 잔존유기물의 탈리에 의한 질량감소로 예상된다. DSC 분석결과 또한 TGA의 결과와 마찬가지로 100°C 부근의 흡열피크는 수분의 증발을 나타내며, 330°C와 420°C 부근의 흡열피크는 PVP의 탈리를 나타내며, 460°C 부근의 흡열피크는 잔존 유기물의 탈리에 의한 것으로 판명되었다[5].

Fig. 5에서는 700°C로 열처리한 ZnO 나노섬유와 Al이 3 at% 첨가된 ZnO 나노섬유의 UV-vis 분석 결과이다. Al이 3 at% 첨가된 ZnO 나노섬유의 경우 Optical Band Gap 에너지에 해당하는 파장이 ZnO의 파장보다

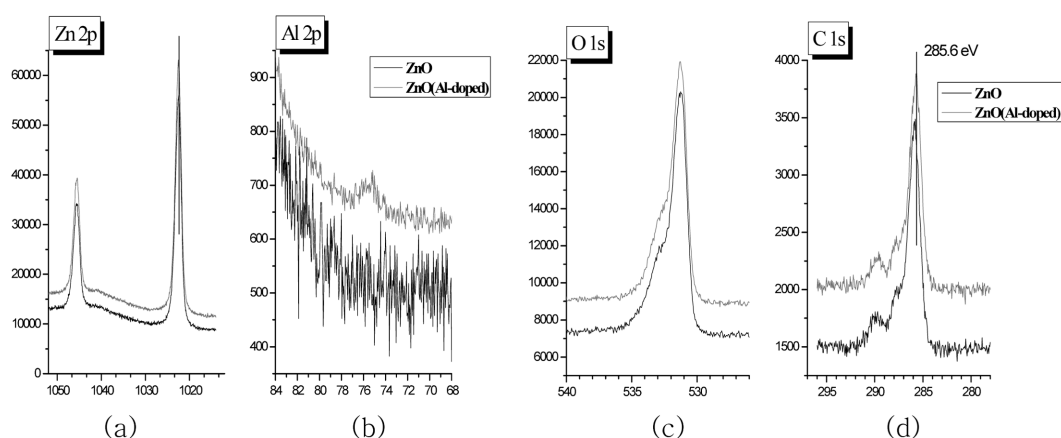


Fig. 3. X-ray photoelectron spectra: ZnO and 3 at% Al-doped ZnO.

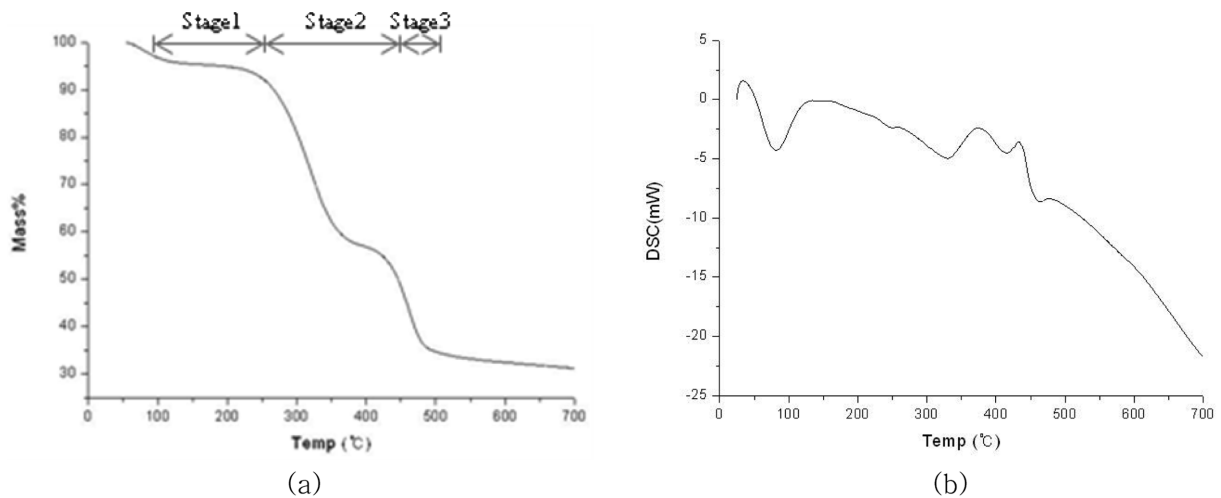


Fig. 4. TGA (a) and DSC (b) curves of ZnO nanofibers in the air.

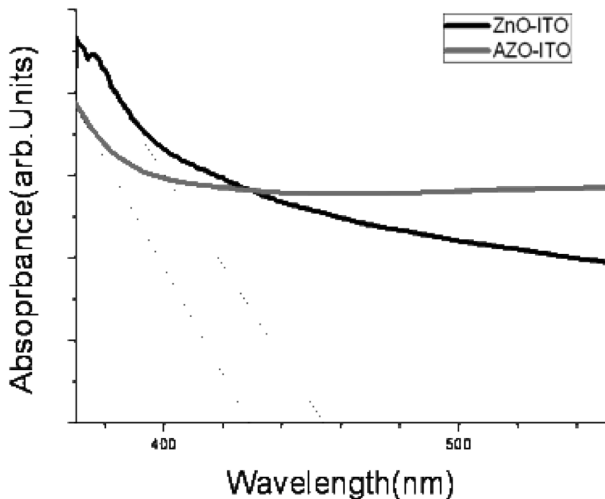


Fig. 5. Optical absorbance spectra of ZnO nanofibers with Al-doped ZnO nanofibers.

단파장으로 20 nm 이동이 된 것을 볼 수 있다. 이로써 Al이 3 at% 첨가됨으로써 밴드갭 에너지가 커지는 것으로 예상된다. Burstein 이론에 따르면, ZnO의 경우 donor 전자가 전도대의 하단에 위치하고 있으나, Al이 도핑된 경우 Pauli의 원리에 의해 donor 준위가 이중으로 존재하는 것을 허용하지 않으며, 또한 Optical Band Gap의 경우 Valence Band에서 Conduction Band로 직접 전이에 기인하므로 전도대에 위치한 전자는 더 높은 에너지를 필요로 한다. Sol-gel법에 의하여 제작한 Al이 첨가된 ZnO 박막에서도 같은 Al 첨가에 따라 Optical Band Gap 단파장 영역으로 쉬프트한 경향성을 나타내고 있어 [9, 10] 본 실험에서 전기방사법에 의하여 제작한 Al이 도핑된 ZnO 나노파이버의 결과와 잘 일치 하는 결과를 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

Zinc acetate, 물, PVP, ethanol, Aluminum acetate 등을 출발물질로 Sol을 제작하여 전 기방사법을 이용하여 ZnO 나노섬유 및 Al이 3 at% 첨가된 ZnO 나노섬유를 제작하였다. 각각 열처리 후 SEM분석을 한 결과 높은 온도에서 열처리 할 경우 고분자물질이 탈리되어 직경이 더욱 얇아지는 경향을 보였으며 또한 XRD 분석으로 열처리 온도가 높을수록 결정화가 충분히 이루어짐을 알 수 있었으며, XPS 검증을 통하여 Al의 첨가 유무를 밝혀내었고, TGA/DSC 측정을 통하여 각각 나 노섬유의 온도의 변화에 따른 질량 및 열량의 변화를 수분의 증발 및 고분자 물질의 탈리로 인한 것으로 판단하였다.

또한 UV-vis 분석을 이용하여 Al이 첨가됨으로써 밴드갭 에너지에 해당하는 파장이 단파장 쪽으로 이동하는 것으로 보아 밴드갭 에너지가 더욱 커지는 것으로 판단 되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2010년도 산학공동기술개발사업(No.00041871-1)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

#### 참 고 문 헌

[ 1 ] S.M. Hyun, K. Hong and B.H. Kim, "Preparation and characterization of Al-doped ZnO transparent conducting thin film by sol-gel processing", J. Kor. Ceramic Society. 33[2] (1996) 149.

- [ 2 ] D.K. Kim, S.Y. Park, J.B. Sim and Y.S. Kim, "Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanofiber by using electrospinning method", *J. Natural Science and Technology* 13 (2009) 7.
- [ 3 ] K. Lee and S. Lee, "Fabrication and evaluation of electrospun TiO<sub>2</sub> nanocomposite fibers for the development of UV-protective textile materials", *J. Kor. Society of Clothing and Textiles* 34[11] (2010) 1767.
- [ 4 ] B. Zhou, Y. Wu, L. Wu, K. Jou and H. Gai, "Effects of Al dopants on the microstructures and optical properties of ZnO nanofibers prepared by electrospinning", *Physical E*. 41 (2009) 705.
- [ 5 ] D.Y. Lee, J.E. Cho, N.I. Cho, M.H. Lee, S.J. Lee and B.Y. Kim, "Characterization of electrospun aluminum-doped zinc oxide nanofibers", *Thin Solid Film* 517 (2008) 1262.
- [ 6 ] A.F. Lotus, Y.C. Kang, J.I. Walker, R.D. Ramsier and G.G. Chase, "Effect of aluminum oxide doping on the structural, electrical, and optical properties of zinc oxide nanofibers synthesized by electrospinning", *Materials Science and Engineering B*. 15 (2010) 61.
- [ 7 ] N. Bhardwaj and S.C. Kundu, "Electro spinning: A fascinating fiber fabrication technique", *Biotechnology Advanced*. 28 (2010) 325.
- [ 8 ] N. Sankhaphrom, P. Supaphol and V. Pavarajarn, "Fibrous zinc oxide prepared by combined electrospinning and solvothermal techniques", *Ceramics International* 36 (2010) 357.
- [ 9 ] M. Wang, K.E. Lee, S.H. Hahn, E.J. Kim and S. Kim, "Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films", *Materials Letters* 61 (2007) 1118.
- [10] Z.Q. Xu, H. Deng, J. Xie, Y. Li and X.T. Zu, "Ultraviolet photoconductive detector based on Al doped ZnO films prepared by sol-gel method", *Applied Surface Science* 253 (2006) 476.