

용액성장법에 의한 ZnS 나노 박막의 제작과 광학적 특성

Chemical Bath Deposition and the Optical Properties of Nanostructured ZnS Thin Films

이현주*, 전덕영*, 이수일**

(Lee Hyun Joo*, Jeon Duk Young*, Lee Soo Il**)

Abstract

Nanostructured ZnS thin films were grown on the slide glass substrate by the chemical bath deposition using an aqueous solution of $ZnSO_4$ and CH_3CSNH_2 at 95°C.

The average grain sizes of the ZnS thin film estimating from the Debye-Scherrer formula are 4.8 nm. The optical transmittance edge of the ZnS thin films (4.0 eV) was shifted to the shorter wavelength compared with that of the bulk ZnS (3.67 eV) due to the quantum size effects.

The ZnS thin films showed a strong photoluminescence intensity and a sharp emission band from 410 to 480 nm at room temperature. The FWHM of photoluminescence peak was about 40 nm. For the violet(410 nm) and blue(480 nm) emission of the ZnS thin films, the temperature dependence can be described by an Arrhenius equation with an activation energy of 168 and 157 meV, respectively.

Key Words(중요용어) : CBD, ZnS, nanoparticle, thin film.

1. 서 론

ZnS는 II-VI족 화합물 반도체로서 zincblend 결정 구조를 가지며 에너지 띵 간격이 3.67 eV로서 넓은 밴드갭을 가지고 있어^[1] 광전 소자의 창으로 이용되며, 광 발광 특성이 우수하여 발광 다이오드(LED), 전장발광(EL), 반도체 레이저 소자(LD), 등의 재료로서 유망한 물질이다. 또한 ZnS 결정에 전이금속 이나 희토류 금속 이온을 불순물로 주입한 경우에는 전 파장용 발광 소자를 제작할 수 있음을 여러 연구자들에 의해 보고된 바 있다^[2,3]. 그러나 최근에는 청색 발광에 대해 관심이 높아 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는데 GaN의 출현으로 ZnS계는 그 연구가 주춤한 상태이었다. 그러나 II-VI계

반도체는 나노 구조를 갖는 물질의 등장으로 새로운 국면을 맞이하게 되었다^[4]. 이는 제작된 물질의 입자크기가 Bohr 반경(5.2 nm)보다 작아서 양자크기효과 때문에 발광의 밴드 또는 휘도가 이와 밀접한 관계를 갖는다^[5]. 최근에는 나노 구조를 갖는 II-VI족 화합물 반도체의 제조와 표시장치에 대한 연구가 활발하여 많은 논문이 발표되고 있는 실정이다^[6].

이들 물질로 표시장치를 제작하기 위해서는 박막으로 만들어 사용하는데, 박막제작 방법에는 스퍼터링, 유기금속화학증착(MOCVD), 분자선 증착(MBE), 그리고 원자층 에피택시(ALE), 등이 있고 화학성장법으로는 dipping, 화학분무, 전기분해, 그리고 용액 성장법^[7] 등이 있다. 이들 방법들 중에서 용액성장법은 저온과 대기압 분위기에서 박막을 성장하고, 대면적화가 가능하며, 화학적 당량조성이 만족되므로 양질의 박막을 얻을 수 있고, 장비 또한 간편하

*한국과학기술원 재료공학과

E-mail: ihyun@sorak.kaist.ac.kr

**조선대학교 사범대학 과학(물리)교육학부

다. 그리고 성장 조건(농도, 온도 및 촉매)과 기판의 종류에 따라 비정질 및 나노결정 뿐만 아니라 단결정 박막 성장이 가능한 기술이다^[8]. 본 연구에서는 용액성장법으로 나노 구조를 갖는 ZnS 박막을 저온에서 성장하였다. 그리고 박막의 표면과 몇가지 광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. ZnS 박막 제작

0.5 mole ZnSO₄ 수용액과 0.5 mole CH₃CSNH₂ 수용액을 비이커에 적정량 취하여 자석교반기로 서서히 잘 저은 후 반응 용기에 부어 넣었다. 여기에 초음파 세척과 화학 세척과정을 거친 다음 증류수로 여러번 행군 유리기판을 혼합용액 속에 잠기도록 수평으로 놓고 온도조절기가 부착된 반응장치에 설치한다. 그리고 온도를 상온에서 95 °C 까지 서서히 상승시키면서 1.5시간 반응시키면 유리기판 위에 청색 반사광택을 띤 균질한 박막이 성장된다.

2.2. 측정

2.2.1 광투과도

ZnS 박막의 광투과도를 측정하기 위하여 시료를 적절한 크기로 잘라 분광 광도계(Hitachi, U-3501)의 시료 홀더의 벽에 표준시료와 측정용 시료를 장착하였다. 측정 범위는 250-900 nm이었으며 5 nm/min의 속도로 측정하였다.

2.2.2 x-선 회절

박막의 결정구조와 입자의 크기를 산출하기 위해서 x-선 회절기(Rigaku-Denki, Geiger Flex, Japan)의 시료 홀더에 적당한 크기로 자른 박막을 고정하고 2θ를 10에서 90° 까지 분당 2°의 속도로 측정하였다.

2.2.3 Photoluminescence의 온도의존성

시료의 온도에 따른 광발광 특성을 측정하기 위하여 여기광원은 파장이 325 nm인 He-Cd 레이저(Liconix 3650N, USA), 분광기는 double spectrometer(Spex 1403, USA), 그리고 온도조절용 저온장치는 closed cycled cryogenic system (APD CSW-202)로 구성된 표준형 photoluminescence spectrometer system (Spex, double monochromator, USA)으로 10 K에서 300 K 까지 5도 간격으로 온도를 상승 시키

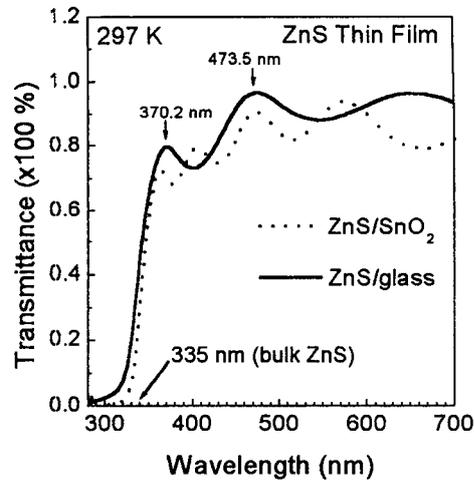


그림 1. 유리와 SnO₂-전도성 유리기판 위에 성장한 ZnS 박막의 광투과도.

Fig. 1. Optical transmittance of ZnS thin films deposited on the SnO₂-coated glass and the slide glass substrate.

면서 20 mW 강도의 여기광을 조사하여 발생한 발광을 검출기 (R934-02 GaAs PMT)로 받아 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광투과 특성

그림 1은 유리기판과 전도성 유리기판 위에 성장한 ZnS 박막의 광투과도이다. 유리기판 위에 성장된 ZnS 박막의 투과단은 310 nm로서 이를 에너지 값으로 환산하면 4.0 eV 이다. 이 값은 결정 ZnS의 띠 간격 3.67 eV 보다 0.33 eV 정도 더 커진 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 ZnS 결정 입자의 크기가 작아져서 나타나는 양자크기효과(quantum size effect)로 설명 된다. 그리고 광투과도에 나타난 간섭 봉우리 파장 값을 다음 식^[9]

$$d = \left[\frac{2n(\lambda_\nu)}{\lambda_\nu} - \frac{2n(\lambda_{\nu+1})}{\lambda_{\nu+1}} \right]^{-1} \dots\dots\dots (1)$$

에 대입하여 얻은 박막의 두께는 302 nm 이다. 여

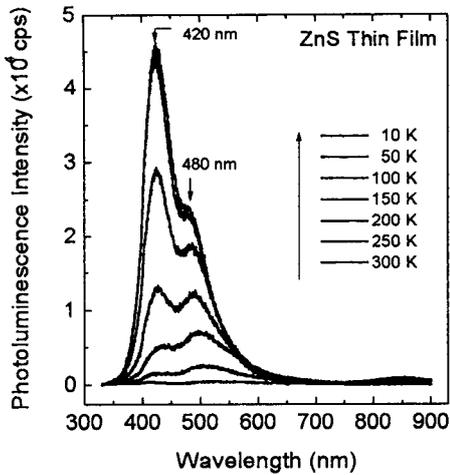


그림 2. 온도에 따른 ZnS 박막의 광발광.
 Fig. 2. Temperature dependence of photoluminescence of ZnS thin film.

기서 370.2 nm 위치의 굴절률은 2.8025 이고, 473.5 nm 파장 위치의 굴절률은 2.801 이었다.

3.2. X-선 회절 특성

X-선 회절에서는 (111), (220), 그리고 (311)면의 위치에서 전형적인 나노구조 특성을 갖는 broad한 봉우리를 관측하였다. 각 봉우리의 2θ 와 FWHM를 Debye-Scherrer 식^[10]

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \dots\dots\dots (2)$$

에 대입하여 구한 입자의 크기는 4.8 nm 이다. 이 식에서 D는 입자의 직경, B는 FWHM, 그리고 λ 는 $\text{CuK}\alpha$ 선의 파장이다

3.3. 광발광 특성

그림 2는 유리기판 위에 성장한 ZnS 박막의 온도에 따른 발광 스펙트럼이다. 420과 480 nm의 두 파장 위치에서 발광 봉우리가 관측되었다. 그러나 전도성 유리기판 위에 성장한 박막에서는 상온에서

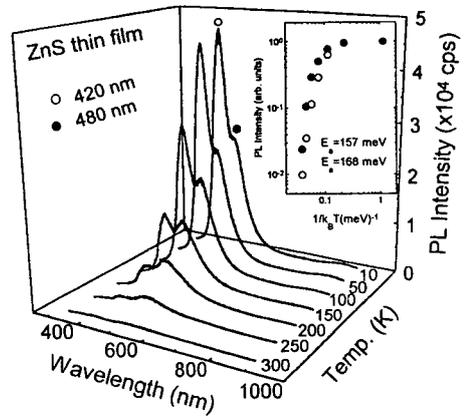


그림 3. ZnS 박막에 대한 온도와 광발광 봉우리의 Arrhenius 그래프.
 Fig. 3. Arrhenius plot of the temperature versus photoluminescence intensities for ZnS thin film.

발광이 관측되지 않았으나 유리기판 위에 성장한 박막에서는 상온에서 발광을 관측할 수 있었다. 이것 또한 입자 크기가 작을수록 발광효율이 증가하는 양자크기효과(quantum size effect)로 생각되어진다. 그리고 그림 3은 ZnS 박막을 상온에서 10 K까지 50도 간격으로 측정된 발광 스펙트럼의 봉우리 강도를 찾아 온도에 따른 발광의 세기를 log-log 그래프에 옮겼다. 발광의 세기와 온도와의 관계는^[11]

$$I = \frac{I_0}{(1 + \beta e^{-E_a/k_B T})} \dots\dots\dots (3)$$

로 주어진다. 여기서 E_a 는 활성화 에너지이다. 윗 식을 이용해 Arrhenius plot한 결과 420과 480 nm 파장 위치의 발광 봉우리의 활성화 에너지는 각각 157과 168 meV 이었다.

3.4 나노구조를 갖는 ZnS 박막의 에너지 준위

광투과도, photoluminescence, PL 온도의존성 측정에서 구한 에너지 갭, 발광봉우리 에너지, 그리고

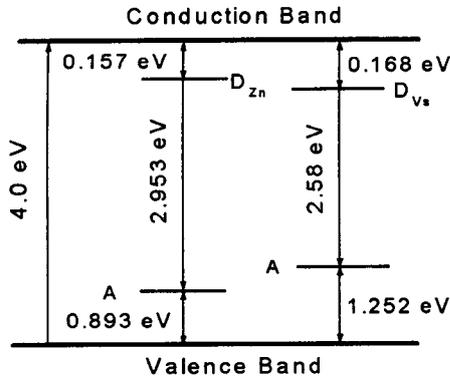


그림 4. 나노 구조를 갖는 ZnS 박막의 에너지 준위.
Fig. 4. Energy level of the ZnS nanostructured thin film.

활성화 에너지를 이용하여 나노 구조를 갖는 ZnS의 에너지 준위를 그림 4에 표시하였다. 여기서 전도대 바로 아래 0.157 eV와 0.168 eV의 위치에 두 개의 주계 준위가 존재하며, 이들 값과 광투과도와 광발광 봉우리 에너지 값으로부터 가전자대 위 0.893 eV와 1.252 eV의 위치에 두 개의 받게 준위가 존재하는 것을 추정해 볼 수 있다. 본 연구에서는 이들의 origine은 밝히지 않았으나, 이들은 Zn 원자와 S vacancy에 의한 것으로 추정된다^[12].

4. 결 론

용액성장법으로 ZnS 박막을 저온에서 성장하였다. 열처리하지 않는 상태에서 조사한 이들의 기본 물성은 다음과 같다.

1. 박막의 결정구조는 나노구조로서 입자의 크기는 4.8 nm이었다.
2. 나노구조를 갖는 ZnS 박막의 에너지 갭은 4 eV로서 bulk ZnS의 값 3.67 eV 보다 0.33 eV 정도 큰 것은 양자크기 효과때문이다.
3. 410 nm와 480 nm의 파장 위치에서 두 개의 봉우리를 갖는 예리한 photoluminescence을 상온에서 관측하였다.
4. 광발광의 온도의존성으로부터 구한 활성화 에너지는 157 meV와 168 meV이었다.

참고 문헌

- [1] M. Aven and J. S. Prener, "Physics and Chemistry of II-VI Compounds", North-Holland, Amsterdam, p.67, 1967.
- [2] D. Curie, "Luminescence in Crystals", Methuen, London, p.114, p.123, 1963.
- [3] S. I. Lee, D. B. Lee, H. S. Kang, and C. H. Chung, Bull. Kor. Phys. Soc. **101**, 122 (1996).
- [4] L. Banvai, S. W. Koch, "Semiconductor Quantum Dots", World Scientific, Singapore, p.14, 1990.
- [5] Y. Kayanuma, Phys. Rev. **B38**, 9797 (1988).
- [6] Y. Yang, S. Xue, and S. Liu, Appl. Phys. Lett. **69**, 377 (1996).
- [7] K. L. Chopra and S. R. Das, "Thin Film Solar Cells", Plenum, New York, p.195, 1983.
- [8] D. Lincot, R. O. Borges, and M. Froment, Appl. Phys. Lett. **64**(5), 569 (1994).
- [9] M. Bass, "Hand Book of Optics Vol. 2", McGraw-Hill, New York, p.33-67, 1995.
- [10] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed.", Addison-Wesley, New York, p.101, 1978.
- [11] H. Lee, R. L. Webb, T. J. Johnson, W. Yang, and P. C. Sercel, Appl. Phys. Lett. **73**, 3556 (1998).
- [12] M. O'Neil, J. Marohn, and G. McLendon, J. Phys. Chem. **94**, 4356 (1990).