

용액성장법의 성장조건이 ZnS 나노클러스터의 구조적, 광학적 특성에 미치는 영향

Effects of Growth Conditions on Structural and Optical Properties of ZnS Nanoclusters

이상욱, 이종원, 조성룡, 김선태, 박인용, 최용대*

(Sangwook Lee, Jongwon Lee, Sung Ryoung Cho, Seontai Kim, In Yong Park, Yong Dae Choi)

Abstract

In this study, the ZnS nanosized thin films were grown by the solution growth technique (SGT), and their structural and optical properties were examined. X-ray diffraction patterns showed that the ZnS thin film obtained in this study had the cubic structure (β -ZnS). With decreasing growth temperature and decreasing concentration of precursor solution, the surface morphology of film was found to be improved. In particular, this is the first time that the surface morphology dependence of ZnS film grown by SGT on the ammonia concentration is reported. The energy band gaps of samples were shown to vary from 3.69 eV to 3.91 eV, demonstrating that the quantum size effect of SGT grown ZnS is remarkable. Photoluminescence (PL) peaks were observed at the positions corresponding to the lower energy than that to energy band gap, illustrating that the surface states were induced by the ultra-fineness of grains in ZnS films.

Key Words : ZnS, SGT, Quantum Size Effect, Nanocluster

1. 서론

ZnS는 II-VI족 화합물반도체 중 에너지밴드갭이 가장 큰 ($E_g=3.65$ eV) 직접천이형 반도체로서 청색 발광다이오드, Mn 도핑된 전계발광소자, 광전 모듈레이터, 태양전지의 n형 창문층 등 매우 넓은 응용 분야를 가지는 중요한 물질이다.

수십 nm 이하의 nano 사이즈를 갖는 ZnS nano입자는 양자사이즈 효과를 나타내며, 단위체적 당 표면적의 비율이 높은 특성을 가지므로 광학스위치 소

자, 광촉매, 화학센서 등의 광전소자에 응용될 수 있는 매우 중요한 분야이지만 아직 연구가 매우 부족한 분야이다.

지금까지 박막형 ZnS는 주로 진공열증착법 [1], 분자선증착법 [2], 유기금속기상증착법 [3] 등의 방법을 통해 성장되어 왔다. 최근에는 박막형 화합물반도체의 성장방법으로 용액성장법 (solution growth technique)이 개발되었는데 이 용액성장법은 성장온도를 비교적 낮게 할 수 있어서 (<90 °C) 입자성장을 재현성이 있게 제어할 수 있고, 비교적 적은 비용으로 대면적의 nano입자 박막을 성장시킬 수 있는 방법이다 [4].

한밭대학교 신소재공학부,

* 목원대학교 광전자물리학과

본 연구에서는 nano입자 박막형 ZnS를 용액성장법에 의해 성장하기 위한 최적의 성장조건을 확립하고, 이를 토대로 입자사이즈와 막두께를 조절함에 따라 에너지밴드갭 및 발진파장을 재현성이 있게 조절할 수 있는 기틀을 마련한다.

2. 실험방법

ZnS 박막은 용액성장법에 의하여 슬라이드 유리 기판에 성장되었다. 기판세정은 먼저 염산에 30분간 세정한 후 탈이온수로 세정하였고 그 후 아세톤에 30분간 초음파세정 하였다. 용액성장법에 대해서는 많은 문헌에 소개된 바 있으며 [5] 이를 토대로 본 연구에서는 다음과 같은 절차로 성장을 수행하였다. Zinc acetate dihydrate (ZAD), 암모니아 용액, triethanolamine (TEA)를 자력교반기를 사용하여 상온에서 혼합한 후, 이 혼합수용액에 슬라이드 유리기판을 수직으로 세우고 이를 기설정된 성장온도로 향온 유지된 수조 (water bath)에 장입한 후, 혼합수용액의 온도가 성장온도에 이르면 thiourea 용액을 혼합수용액에 첨가하였다. 성장시간은 5분, 15분, 40분, 80분, 120분으로 하였고, 성장온도는 75 °C, 80 °C, 85 °C, 88 °C로 하였다. 막의 결정구조와 결정질은 x-선 회절분석장치로 측정하였다. 성장시간, 성장온도, 혼합수용액 농도, 암모니아 농도 등의 변화에 따른 ZnS nano입자의 에너지밴드갭, 광투과도 및 흡수계수의 변화를 측정하기 위해서 UV-spectrophotometer를 사용했으며 입사광의 파장은 200 ~ 800 nm로 하였다. ZnS 박막을 형성하고 있는 nano입자의 입도와 표면상태를 평가하기 위해서 주사전자현미경을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

그림 1에는 본 연구에서 성장한 ZnS 박막의 XRD 스펙트럼을 실었다. 그림에 나타났듯이 3개의 주요 피크가 관측되었는데 회절각 2θ 가 각각 28.22°, 48.13°, 57.5°에 위치하였다. XRD 회절 스펙트럼에서 관측된 회절피크는 대부분 cubic상의 피크위치와 일치하고 있음을 알 수 있다. 더욱이 hexagonal 구조만이 나타낼 수 있는 고유의 피크인 100 피크 (26.9°), 101 피크 (30.56°), 102 피크 (39.64°), 103 피크 (51.85°) 등이 본 연구의 XRD 스펙트럼에는 전혀 관측되지 않은 점 등을 고려할 때 본 용액성장법으로 성장한 ZnS 박막은 cubic 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

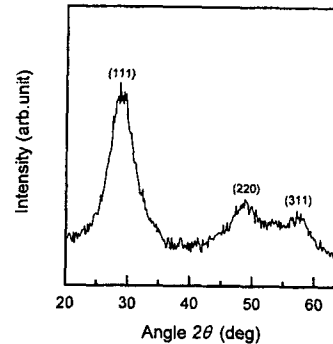


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of ZnS precipitates obtained from the mixed solution.

본 연구와 같은 용액성장법에 의한 ZnS 박막성장의 경우, 성막이 될 수 있는 precursor 용액의 임계농도는 약 ZAD 1몰, thiourea 2몰 전후임을 알 수 있었다. 그림 2는 ZAD와 thiourea 용액 몰농도가 1몰:2몰, 1.5몰:3몰, 2몰:4몰인 경우에 대해서 성장시간에 따른 ZnS 박막의 두께를 나타낸 것이다. 몰농도가 1몰:2몰, 1.5몰:3몰의 경우에는 시간에 따른 막두께 증가율, 즉 성장률이 큰 차이가 없으나 몰농도가 2/4인 경우 성장률이 크게 증가함을 알 수 있다. 더욱이 SEM으로 관측한 ZnS 박막의 표면형상은 ZAD와 thiourea의 몰농도가 1몰:2몰, 1.5몰:3몰, 2몰:4몰로 갈수록 표면이 불균일해지고 거칠어지며, 특히 혼합수용액 내에서 형성된 침전물이 박막 위에 붙는 경향이 심해졌다.

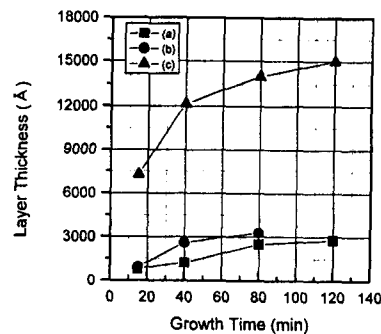


Fig. 2 Layer thickness plotted as a function of growth time. (a) ZAD 1M, thiourea 2M, (b) 1.5M, 3M (c) 2M, 4M, respectively.

그림 3에는 성장온도에 따라 ZnS 박막의 성장률이 어떻게 변화하는지를 보였는데, 성장온도가 증가함에 따라 성장률은 급속히 증가하였다. 이는 성장

온도 증가시 Zn^{2+} 이온과 S^{2-} 이온의 발생량이 증가하여 결과적으로 ZnS 입자의 수가 증가하고, 이와 더불어 열에너지가 충분하므로 입자성장에 필요한 구동에너지가 충분해져서 입자사이즈도 증가하는 효과도 동시에 작용함에 따른 것이다 [6]. 그림 3에서 주목할만한 사실은 대체적으로 성장초기에 막두께가 급속히 증가한 후 막두께 증가율이 다소 포화되는 경향인데, 이는 성장시간 증가에 따라 혼합수용액 내에서 ZnS 침전물이 급속히 형성되어 박막성장에 필요한 자유 Zn^{2+} 이온과 S^{2-} 이온의 수가 급속히 줄어들어 기인한다.

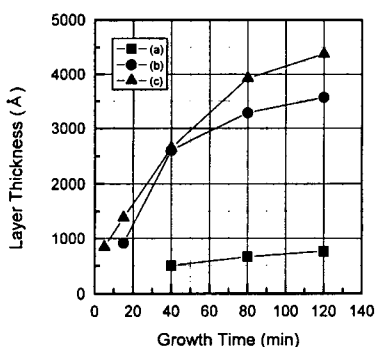


Fig. 3 Layer thickness plotted as a function of growth time. (a) growth temperature 75 °C, (b) 80 °C, (c) 88 °C.

그림 4에는 본 연구에 적용된 암모니아 용액의 몰농도 변화에 따른 막두께의 변화를 실었다. 이 같은 양상은 용액성장법의 특징적 현상이라고 할 수 있는데, 화합물반도체의 용액성장에 있어서 두 가지 반응이 항상 상호 경쟁적으로 발생한다 [7]. 하나는 기관과 ZnS 입자와의 반응, 즉 ZnS 박막성장 (이종반응)이고, 다른 하나는 혼합수용액 내의 ZnS 입자들간의 반응, 즉 ZnS 침전물 형성 (동종반응)이다. 일반적으로 암모니아 농도가 낮을 때는 이종반응 즉 박막성장이 매우 느린 반면 침전물의 양은 엄청나게 많게 되며, 암모니아 농도가 높을 경우에는 박막성장 속도도 느리고 침전물 형성양도 매우 적게 된다 [7]. 실제로 본 연구의 경우에도 암모니아 농도 2몰을 시도한 바 있는데 박막성장은 전혀 이루어지지 않은 반면, 여과지로 혼합수용액으로부터 걸러낸 ZnS 침전물의 양은 매우 많았다. 반면 암모니아 14몰의 경우에는 박막의 두께도 얇고, 혼합수용액은 비교적 투명하여 ZnS 침전물을 거의 여과할 수 없었다. 그림 5에는 이 같은 경향을 SEM 사진으로 나타냈다. 그림 5(a)는 암모니아 6몰, 5(b)는 8몰,

5(c)는 14몰의 경우를 각각 나타내고 있는데 그림 4에서 설명했듯이 8몰의 경우가 막두께가 가장 두꺼운 경우이다. 먼저 특기할만한 사실은 암모니아 8몰의 경우 막의 균일도가 매우 불량하고, ZnS가 입자의 상태가 아니고 커다란 침전물 혹은 덩어리의 형태로 존재함을 알 수 있다. 6몰의 경우 막의 균일도는 양호하기는 하지만 ZnS 침전물이 다소 응집되어 막표면에 붙어있었다. 14몰의 경우 막의 균일도도 양호하고 입자사이즈도 비교적 균일하며, 입자의 응집 성향도 적어서 가장 양호한 성장상태를 나타냈다. ZnS 막의 표면상태가 이렇게 불균일한 경우 향후 소자제작을 위한 여러 가지 fabrication 공정에 큰 어려움이 따를 것으로 예상된다. 참고로 용액성장법으로 성장한 ZnS의 경우, 암모니아 몰농도 변화에 따른 막 표면형상의 변화에 대한 보고는 본 연구에서 최초로 이루어지는 것임을 밝힌다.

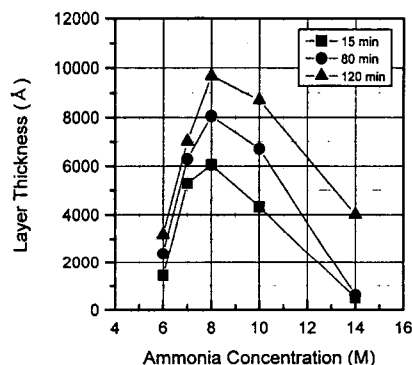


Fig. 4 Effect of ammonia concentration on the layer thickness.

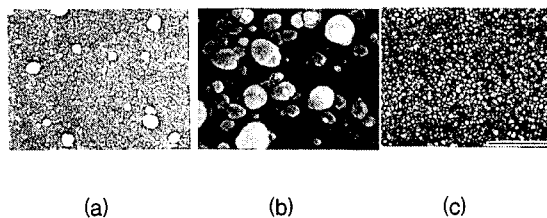


Fig. 5 SEM micrographs of samples corresponding to ammonia concentration of 6M, 8M, and 14M, respectively.

3.2 광학적 특성

그림 6은 10 K에서 He-Cd 레이저 ($\lambda \sim 315$ nm)를 광원으로 하여 측정된 PL 스펙트럼이다. 먼저 주목할만한 사실은 ZnS의 에너지밴드갭에 해당되는 파장영역 ($\lambda \sim 330$ nm)보다 훨씬 장파장 영역 (λ : 402 ~ 412 nm)에서 PL 피크가 관측되었다는 점이다. 이 현상은 magnetron sputter로 성장한 ZnS의 경우에도 관측된 바 있고 [8], colloid 방법으로 합성된 ZnS의 경우에도 관측된 바 있는데 [9], 본 연구에서와 같이 용액성장법으로 성장한 ZnS의 경우에 관측되어 보고되는 것은 본 연구가 최초이다. 이 현상은 본 연구의 결과처럼 ZnS가 nanometer 사이의 초미세입자로 이루어졌을 경우 벌크에 비해 표면적/체적 비 (ratio)가 높아지게 되는데 이 때 미세입자의 표면에 불가피하게 존재하는 표면준위 (surface state)로 전자가 천이되었다가 정공과 재결합하게 되는데, 이 때문에 에너지밴드갭에 해당되는 에너지보다 적은 에너지가 방출되게 되는 것이다. 즉 전도대-충만대 천이 (interband transition)가 아닌 표면준위-충만대 천이가 이루어진 것이다. 표면준위의 예로서는 끊긴 결합 (dangling bond), 공공, 불순물 등을 들 수 있다.

그림 6을 자세히 보면 주목할만한 사실이 또 하나 있는데, 성장시간에 따라 PL 피크의 위치가 다소 shift된다는 점이다. 그림의 경우 각각 성장시간 5분 (막두께 840 Å, 평균입자사이즈 150 Å), 80분 (막두께 3900 Å, 평균입자사이즈 320 Å), 120분 (막두께 5200 Å, 평균입자사이즈 500 Å)인 시료들인데 PL 피크의 위치가 막두께와 입자사이즈가 감소할수록 412 nm, 405 nm, 402 nm 쪽으로 감소하여 blue-shift되었다. 이는 UV-spectrophotometer로 관측한 흡수edge의 blue-shift 현상, 즉 에너지밴드갭 증가 현상과 맥락을 같이 하는 현상이라 하겠다.

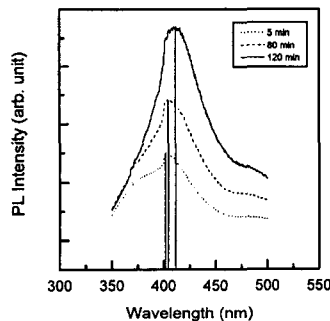


Fig. 6 PL intensity plotted as a function of emission wavelength.

4. 결론

본 연구에서는 용액성장법에 의해 nano입자로 구성된 ZnS 박막을 성장했고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구에서 용액성장법으로 성장한 ZnS 박막은 cubic 구조 (β -ZnS)를 가졌다.
2. Zn/S precursor 용액의 농도가 1몰/2몰일 때, 그리고 성장온도가 75 °C일 때 성장률은 낮으나 가장 균일하고 안정한 막을 얻었다.
3. 암모니아 농도는 14M 근처에서 가장 안정한 막을 얻었다.
4. PL 측정 결과, ZnS 입자의 초미세성 (nanometer 영역)으로 인해 표면준위가 발생해서 PL 피크가 장파장영역 (저에너지영역)에서 발생했고, 피크의 위치도 입자사이즈에 따라 다소 shift했다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (과제번호 2000-1-30100-010-3) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] Z. Porada, E. Schabowska, *Thin Solid Films*, **145**, 75 (1986).
- [2] M. Yoneta, M. Ohishi, H. Saito, *J. Cryst. Growth*, **127**, 314 (1993).
- [3] A. Abouna야, M. Diblasio, D. Bouchara, *Phys. Rev.*, **B50**, 11677 (1994).
- [4] J. M. Dona, J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2810 (1992).
- [5] I. Kaur, D. K. Pandya, K. L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 943 (1980).
- [6] K. L. Chopra, S. R. Das, "*Thin Film Solar Cells*", Plenum Press, New York (1983).
- [7] O. L. Arenas, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Tech.*, **12**, 1323 (1997).
- [8] S. K. Mandal, S. Chaudhuri, A. K. Pal, *Thin Solid Films*, **350**, 209 (1999).
- [9] W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, L. Lin, *J. Appl. Phys.*, **82**(6), 3111 (1997).