

알루미나 멤브레인을 이용한 CdS nanowire 제작에 관한 연구

서문수\*, 이수호\*, 유현민\*, 이재형\*, 최원석\*\*, 김도영\*\*\*  
 군산대학교 전자공학과\*, 한밭대학교 전기공학과\*\*, 울산과학대학 전기전자학부\*\*\*

A study on the fabrication of CdS nanowires using by Alumina Membrane

Mun-Su Seo\*, Su-Ho Lee\*, Hyun-Min Yoo\*, Jae-Hyeong Lee\*, Won-Seok Choi\*\*, Do-Young Kim\*\*\*  
 Kunsan Nat. Univ.\*, Hanbat Nat. Univ.\*\*, Ulsan College\*\*\*

**Abstract** - CdS nanostructure materials have been fabricated in porous anodic aluminum oxide (AAO) template by using chemical bath deposition (CBD). These nanostructure materials had uniform diameters of about 15e200 nm, which correspond to the pore sizes of the templates used, and the length was up to 40 μm. X-ray diffraction (XRD) investigation demonstrates that CdS nanostructure materials were hexagonal polycrystalline in nature. As the pore diameter of AAO templates was enlarged, the preferential orientation of c-axis was improved. From PL analysis, the sulfur-deficient defects at the surfaces of CdS nanostructure materials were increased when the sample was synthesized in the template with larger pore diameter.

1. 서 론

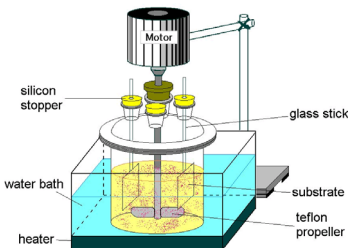
1차원적인 반도체 나노구조 물질은 독특한 특성을 나타낼 뿐만 아니라 전자 및 광학소자로 폭넓게 응용될 수 있기 때문에 최근 들어 많은 관심을 받고 있다[1-9]. 또한 양극산화 알루미늄(AAO, anodic aluminum oxide)은 Keller 등[10]이 황산 및 옥살산 등을 이용하여 최초로 제조하였고, 1995년에 인위적으로 자기 조립에 의해 정렬된 기공 구조를 가지는 양극 산화 알루미늄 막을 제작하는 연구가 일본의 Masuda 그룹[11]에 의해 보고된 이래로 나노구조의 물질 제작을 위한 나노템플레이트(nano-template)로서 많은 사람들에 의해 연구되어 왔다.

한편, 무전해(electroless) 또는 용액성장법(solution growth technique)으로도 불리는 CBD(Chemical Bath Deposition)법은 간편하고 경제적이며, 대면적화에 편리한 방법으로 CdS, CdSe, PbS와 같은 박막형 화합물 반도체를 만드는 방법으로써 오랫동안 알려져 왔으나 지금까지 거의 주목을 받지 못했다. 그러나 최근 CBD법은 CdS 박막을 장층으로 이용한 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>계 태양전지 및 CdTe계 태양전지에 적용되어 높은 변환효율을 나타내고 있어 고효율 태양전지 제조에 있어 가장 좋은 방법으로 평가되고 있다.

본 논문에서는 CdS 나노구조를 CBD법으로 AAO 나노 템플레이트 내에서 합성하였다. 또한 나노 템플레이트의 기공 크기에 따른 CdS 나노구조의 구조적, 광학적 특성변화에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 CBD에 의한 나노 구조 CdS 박막을 제조하기 위해 그림 1의 실험 장치를 사용하였다. CdS 박막을 증착시킬 기판으로는 AAO 템플레이트를 세제액과 D.I. water로 초음파 세척한 후, 질소 gun으로 건조하여 사용하였다. Cadmium 및 sulfur ion source로는 각각 cadmium acetate(Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)와 thiourea((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS)를 사용하였고, complexing agent 및 pH 조절제로는 ammonia(NH<sub>3</sub>)를 사용하였으며, 용액내의 급격한 반응에 의한 많은 침전물 생성을 억제하기 위해 buffer로서 ammonium acetate(NH<sub>4</sub>Ac)를 사용하였다. 나노구조 CdS를 합성하기 위해 먼저 적당량의 D. I. water가 들어있는 반응용기에 세척된 기판



〈그림 1〉 나노구조 CdS 박막 제작을 위한 CBD 실험장치 개략도

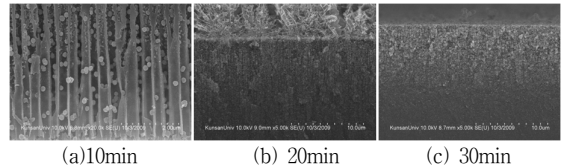
〈표 1〉 CBD법에 의한 나노구조 CdS 합성 조건

Depositor parameter	Condition
Reaction temperature	75°C
Cadmium acetate	0.025M
Thiourea	0.05M
pH in solution	11
Ammonium acetate	0.1M
Reaction time	15~20min

을 지지시킨 후 impeller로 교반하면서 cadmium acetate, ammonia, ammonium acetate 순으로 반응용액을 넣어준다. 반응용기내의 온도를 water bath내에 설치된 heater를 이용하여 75°C로 조절한 후 thiourea((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS)를 넣는다. 이때부터를 반응시간으로 정하였고 15~20분간 반응 후 시편을 꺼내 탈이온수로 초음파 세척을 하였다. 표 1에는 CBD법에 의한 CdS 나노구조 합성에 사용된 제조조건을 나타내었다.

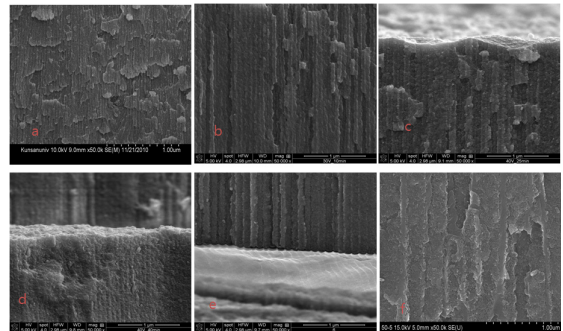
3. 결과 및 고찰

반응 시간에 따른 나노구조의 CdS 성장을 조사하기 위해 anodisc(Whatman, pore size: 0.2 μm) 기판을 이용하여 10~30분 동안 증착하였다. 그림 2는 anodisc 기판 위에 성장된 나노구조 CdS의 단면 구조를 나타낸 것으로 20분 이상 반응시켜야 기공 내에 CdS 나노입자가 채워지는 것 알 수 있다.



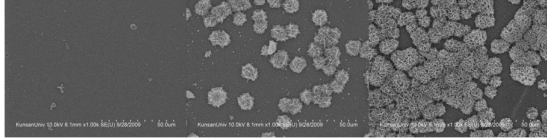
〈그림 2〉 반응시간에 달리하여 Anodisc 상에 성장된 나노구조 CdS의 단면 SEM 사진

그림 3은 기공 크기를 달리하여 제작한 다공성 알루미늄 기판 위에 합성한 나노구조 CdS의 단면 SEM 사진을 나타낸 것이다. 단, 이때의 반응시간은 15분으로 고정하였다. AAO 나노 템플레이트이 기공 크기에 관계없이 CdS 나노입자가 기공 내에 조밀하게 채워짐을 알 수 있다.

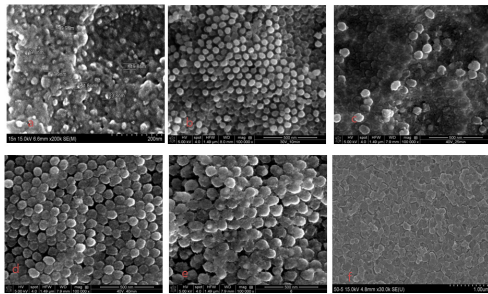


〈그림 3〉 기공 크기를 달리하여 제작한 다공성 알루미늄 기판 위에 합성한 나노구조 CdS의 단면 SEM 사진: (a) 15 nm, (b) 30nm, (c) 50 nm, (d) 70nm (e) 100 nm, (f) Anodisc(0.2 μm)

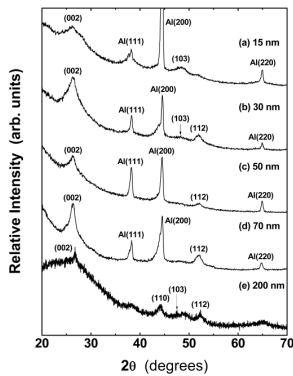
그림 4는 반응시간을 달리하여 anodisc 기판 위에 제작된 CdS의 미세 표면 구조를 나타낸 것이다. 반응 시간에 관계없이 일정시간 이상 반응하였을 때 유리 기판 위에 증착된 CdS 박막과 유사한 표면 구조를 나타내어 anodisc 표면 상에서의 정확한 미세구조를 확인할 수 없었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 1/4(HCl/D.I. water) 비율로 혼합한 용액을 이용하여 CdS가 코팅된 표면을 5초 정도 식각하였다. 그림 5는 서로 다른 기공 크기를 갖는 AAO 나노 템플레이트상에 합성된 CdS의 식각 후 표면 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 기공 직경에 비례하여 합성된 CdS 나노입자의 크기가 커지며, CdS가 나노 구조 형태로 조밀하게 충전되는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 CBD법에 의해 합성된 CdS 입자의 크기를 AAO 템플레이트의 기공 직경 조절을 통해 제어가능함을 알 수 있다.



(a)50 min (b)100 min (c)150 min  
**<그림 4> 반응시간에 달리하여 Anodisc 상에 성장된 나노구조 CdS의 표면 SEM 사진**



**<그림 5> 기공 크기를 달리하여 제작한 다공성 알루미늄 기판 위에 합성한 나노구조 CdS의 단면 SEM 사진: (a) 15 nm, (b) 30nm, (c)50 nm, (d) 70nm (e) 100 nm, (f) Anodisc(0.2 μm)**

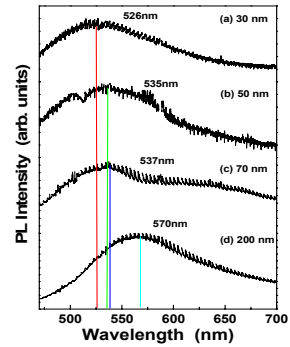


**<그림 6> AAO 나노 템플레이트와 Anodisc 상에 합성된 CdS 나노구조의 X-선 회절 패턴**

그림 6은 서로 다른 기공 크기를 갖는 AAO 템플레이트와 anodisc 기공 내에 합성된 CdS 나노입자의 X-선 회절패턴을 나타낸 것이다. 기공 내 충전된 CdS 나노입자의 분석을 위해 표면에 두껍게 증착된 분말상의 CdS 박막은 앞서 언급했듯이 HCl 혼합 용액을 제거하였다. 기공 직경이 15 nm인 경우, 2θ=26.3° 및 47.7°에서 CdS와 관련된 두 개의 회절 피크가 관찰되는데, 이는 wurtzite hexagonal phase의 (002)면과 (103)면에 해당한다. Guduru 등[12]은 기판에 수직인 c-축 외에 다른 결정 방향의 존재가 전체적인 소자의 특성을 결정할 수 있다고 보고하였다. 또한 CdO, Cd, S, 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 관련된 회절 피크들이 관찰되지 않는 것으로 보아 높은 순도의 결정 형태로 CdS 나노입자가 합성됨을 알 수 있다. 한편, CdS와 관련된 회절 피크와 더불어 cubic phase의 (111) 및 (200), (220)면에 해당하는 피크가 Anodisc 기판 외에 모든 기공 크기의 AAO 기판에서 관찰된다. 양극산화로 인해 알루미늄 판의 상부 일부만 다공성 알루미늄 막으로 변환되었기 때문에 판의 기저에 존재하는 알루미늄으로 인해 이들 회절 피크들이 나타난다. 기공의 직경이 커짐에 따라 (002)면에 해당하는 회절 피크의 상대적 세기가 증가함을 볼 수 있는데, 이는 c-축 방향으로의 우선 성장이 활발해짐을 의미한다. 기공 크기가 200 nm인 경우, CdS와 관련된 회절 피크가 오히려 약해지

는데, 이것은 과도한 표면 식각으로 인한 것으로 생각된다.

그림 7은 서로 다른 기공 크기를 갖는 AAO 템플레이트와 anodisc 기공 내에 합성된 CdS 나노입자의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 15 nm의 기공 크기를 갖는 템플레이트 내에 합성된 CdS의 나노입자의 경우 알루미늄 제거 후 용액 상에 존재하는 입자의 양이 적어 PL 스펙트럼이 나타나지 않았다. 그림에서 알 수 있듯이 모든 시편에서 525 nm와 570 nm 사이에 broad한 피크가 관찰되었다. 다결정인 경우 많은 재결합 준위들로 인해 PL emission은 sharp하지 못하고 broad하게 나타난다. 한편, 기공 직경이 30 nm인 경우 green band에 해당하는 emission 피크가 2.36 eV의 위치에서 관찰되었다. 이러한 green band emission은 sulfur vacancy (VS)로부터 가진자대로의 전이에 기인한다. 또한 기공 크기가 작아질수록 CdS의 밴드 갭 확장이 일어나고 스펙트럼 반폭치가 거의 일정한 로 보아 결정화도는 일정하다는 것을 알 수 있다.



**<그림 7> AAO 템플레이트와 Anodisc 기공 내에 합성된 CdS 나노입자의 PL 스펙트럼. PL 스펙트럼은 5 K의 온도에서 측정되었고 여기 레이저의 파장은 531 nm이었다**

#### 4. 결 론

본 연구에서는 기공직경 10-200 nm, 기공 깊이 40 μm의 AAO 나노 템플레이트를 이용하여 CdS 나노 구조를 chemical bath deposition법으로 합성하였다. XRD 분석 결과 CdS 나노 구조는 hexagonal phase의 (002), (103), (112)면에 해당하는 peak이 관찰되었으며, 기공 크기가 커짐에 따라 c-축 방향으로의 우선 성장됨을 알 수 있었다. SEM 분석을 통해 CdS 나노 구조의 크기는 나노 템플레이트의 기공 크기와 유사하였고, 이러한 결과들을 통해 나노 구조의 크기 및 물성을 AAO 나노 템플레이트의 기공 직경을 통해 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0003018)

#### [참 고 문 헌]

- [1] S. Iijima, Nature, Vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [2] H. Dai, E.W. Wang, Y.Z. Lu, S. Fan, C.M. Lieber, Nature, Vol. 375, pp.769-772, 1995.
- [3] W. Han, S. Fan, Q. Li, Y. Hu, Science, Vol. 277, pp.1287-1289 1997.
- [4] J.R. Heath, F.K. Le Goues, Chem. Phys. Lett., Vol. 208, 263-268, 1993.
- [5] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P.N. Provencio, Science, Vol. 282, pp.1105-1107, 1998.
- [6] M.S. Fuhrer, J. Nygard, L. Shih, M. Forero, Young-Gui Yoon, M.S.C. Mazzoni, Hyoun Joon Choi, Science, Vol. 288, pp.494-497, 2000.
- [7] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Science, Vol. 287, pp. 622-625, 2000.
- [8] J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes, A.T. Johnson, J.E. Fischer, Science, Vol. 289, pp.1730-1733, 2000.
- [9] X. Duan, C.M. Lieber, Adv. Mater., Vol. 12, pp.298e302, 2000.
- [10] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, J. Electrochem. Sci., Vol. 100, pp.411, 1953.
- [11] Masuda, H. and Fukuda, K., Science, Vol. 268, pp.1466-1468, 1995.
- [12] S. Guduru, V.P. Singh, S. Rajaputra, S. Mishra, R. Mangu, Ingrid St. Omer, Thin Solid Films, Vol. 518, pp.1809-1814, 2010.