

화합물 반도체 CdSe 나노구조의 진공 코팅합성과 특성

張起錫* · 황창수 · 박용현^a

공군사관학교 화학과, ^a공군사관학교 물리학과

Vacuum Coating Synthesis and Characterization of the CdSe Nanostructures as a Semiconductor

Ki-Seog Chang*, Hwang Chang Su and Park Young Heon^a

Department of Chemistry,

^aDepartment of Physics, Korea Air Force Academy, Chungbuk 363-849, Korea

요 약

CdSe wurtzite 구조를 갖는 박막과 나노구조의 광특성을 조사하기 위하여, 99.99% CdSe 분말 (Aldrich)을 7×10^{-6} torr 진공상태에서 SiO_x 기판과 다공성 AlO_x 형판 위에 평균 증착속도 1 Å/sec 로 증착하였다. 주사 전자현미경 분석법(SEM) 및 박막 X-선 회절분석법과 형광분석법에 의해서 확인한 결과, AlO_x 형판을 주형으로 사용하여 얻은 CdSe 튜브의 직경은 약 200 nm이었고, SiO_x 기판 위에 형성된 CdSe 박막의 결정립의 크기는 약 2 nm이었으며 형광특성 실험결과와 일치하였다.

Abstract

In order to find the optical properties of CdSe thin film and CdSe nanostructure, the following experiments were performed: the CdSe wurtzite nanostructure was made by using 99.99% CdSe (Aldrich) powder with the SiO_x substrates and the AlO_x membranes in 7×10^{-6} torr vacuum. (The average vacuum coating speed being 1 Å/sec). The calculations obtained were about 200 nm diameter of nanotubes on the AlO_x membranes and a crystallite size of about 2 nm on the SiO_x substrates. These results were verified through the Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis, thin film X-ray diffraction analysis and emission spectroscopy.

1. 서 론

무정질 실리콘 태양전지는 일차 에너지원로서 무한정성, 청정성과 안정성을 갖는 태양에너지를 전력으로 변환한다. 태양전지는 연료전지와 함께 가장 실용화에 근접한 대체 에너지원으로 평가되고 있다. 태양광이나 유사한 파장을 조사하는 광원을 광분해하는 하는 화합물 반도체로 CdS 나 CdSe 등에 대한 관심은 높다. 비산화물(non-oxides)인 II-VI 족 화합물 반도체, CdS, CdSe 와 CdTe 등의 박막형 태양전지는 태양광에 직접 노출될 경우 심한 열화현상과 상대적으로 낮은 효율

을 때문에 아직까지 실용화에는 한계가 있다.

따라서 본 연구에서는 SiO_x 및 AlO_x 형판 위에 나노구조 CdSe를 진공증착 방식으로 코팅하여 광 특성을 조사함으로써, 안정된 나노구조의 광센서, 스위치, 전지 등의 응용 가능성을 연구하였다.

화합물 반도체인 경우 크기 조절에 의해 밴드갭 조절이 가능하여 물리적/광학적 성질 변화는 결정 크기에 따라 다르다. 일반적으로 화합물 반도체인 CdSe는 Zinc Blende(sphalerite) 구조와 Wurtzite 구조를 갖는다.¹⁾ 본 연구는 CdSe의 결정 크기를 조절하여 나노구조를 합성하고, 그 크기에 따른 광학적 색깔 변화를 조사하였다.

2. 실험

2-1. 박막 및 형판 합성

고순도의 CdSe 분말을 진공중에서 가열하여 기판 위에 박막을 형성하였다. 사용한 시료는 Aldrich사의 순도 99.99% CdSe 분말로서 미세하여 흑색을 띠고 있다. 박막 제작에 사용한 진공 증착기는 varian사의 3118 system 이고, 진공 장치는 mechanical pump와 oil diffusion pump, liquid nitrogen trap으로 구성되어 있으며, chamber는 pyrex 유리이다. 진공도는 열전대와 ion gauge로 측정하였고, boat 재료는 텅스텐을 사용하였다. 박막의 제작 조건은 inficon사의 IC6000 thickness controller로 조절하였고, 두께 측정은 수정 발진기의 진동을 이용하였다. 증착기 chamber 내의 진공 과정은 mechanical pump와 oil diffusion pump를 사용하였으며, liquid nitrogen trap을 사용하지 않고, 6×10^{-6} torr의 진공도를 유지하였다. 증착하는 동안에는 7×10^{-6} torr까지의 변화가 있었다. 증착 과정은 boat에 CdSe 분말을 넣고, shutter를 닫은 상태에서 전압은 5 V로 고정하고 전류를 5분 동안 천천히 증가시켰으며, 시료의 기화가 충분히 안정될 때까지 기다렸다가 shutter를 열어주었다. 2% 정도의 전류가 증가하더라도 boat 내의 시료가 떨리다가 튀어나가는 현상이 생겨서 빠른 증착 속도로 가열시키지는 못했고, 평균 증착속도를 1 \AA/s 로 유지되도록 IC6000을 동작시켰다. 증착되는 박막의 두께가 커질수록 색깔의 변화가 관측되었고, 제촉기와 박막의 색깔을 보면서 최종 두께를 결정하였다. 가열되는 동안의 증착 속도는 $\pm 0.1 \text{ \AA/s}$ 의 변화가 있었다. 증착되는 CdSe는 분말 상태에서 기화되어 공간에 퍼졌다. 이 기체 CdSe는 boat 위에 설치된 기판에서 응축되어 다시 고체로 안정되면서 박막을 형성하였다. 기판은 슬라이드 유리판과 다공성 산화 알루미늄 형판을 사용하였다.

2-2. 분광학적 측정

X-선 측정

사용하였던 CdSe 분말시료, SiO_x 유리판 위에 코팅된 CdSe 박막과 AlO_x 형판을 이용하여 합성된 생성물의 X-선 회절패턴(X-ray powder diffrac-

tion pattern; X-ray source: $\text{CuK}\alpha$ monochromatic radiation)은 필립스사의 회절기(Philips diffractometer)를 이용하여 측정하였으며, 단결정의 결정 구조로부터 얻어진 자료와 함께 컴퓨터 프로그램의 하나인 LAZY-PULVERIX(the computer program LAZY-PULVERIX)²에 의해서 계산된 피크의 모양과 위치를 비교하여 생성된 물질을 확인하였다.

CdSe 튜브 측정

주사현미경(Scanning electron microscope; SEM)을 이용한 나노튜브의 형상을 다음과 같은 절차로 측정하였다. AlO_x 형판 위에 코팅된 CdSe 막을 접착제를 이용하여 종이 타월에 부착시킨다. 접착제가 굳은 다음, 사포를 이용하여 박막 표면의 일부를 제거한다. AlO_x 형판은 6 M NaOH 용액에서 1시간 동안 담가서 녹인다. 염기 용액에 담가진 시료는 증류수를 사용하여 여러 차례 씻어서 NaOH를 제거한다. 시료를 다시 대기 중에서 밤새워 말리고, 양면 구리 테이프를 사용하여 SEM stubs에 고정시킨다. Anatech sputter coater를 이용하여 20 nm-Au를 코팅한다. 튜브 형상은 주사현미경, Phillips 505 microscope를 이용하여 얻었다. SEM 단면사진을 이용하여 CdSe 박막의 표면의 두께와 표면형상을 관찰하였다. 또한, 에너지 분산 X-선 분광학 분석(Energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS) analysis - KeveX Super 8000 Microanalyzer)을 통해서 원자 Cd과 원자 Se의 존재를 확인과 함께 CdSe 박막의 표면성분 분포를 조사하였다.

형광 측정

CdSe 형광체의 분광학적 측정은 Cary excitation, Oriel emission monochromator와 Oriel 350-w Xe lamp가 장착된 Spectrofluorimeter를 사용하였다. 광학적 성질의 측정을 위한 시료는 합성된 분말 결정체 상태이며, 발광물질의 형광 분광선은 monochromator를 이용하여 형광파장을 PMT에 집계하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. CdSe 튜브 형상 측정

Fig. 1은 다공성 AlO_x 형판에 CdSe를 증착한 후,

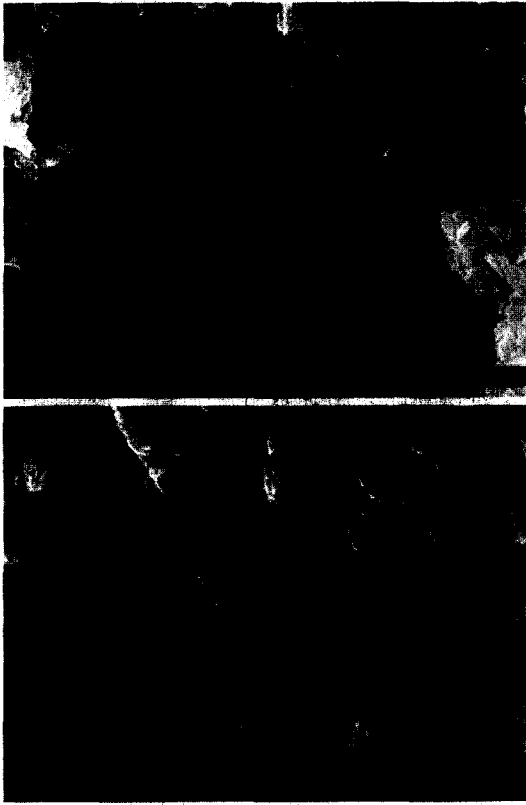


Fig. 1. Top view of CdSe bundles illustrating formation of open tubes with an outer diameter of 200 nm.



Fig. 2. SEM images of about 40 μm (\downarrow)-thickness CdSe film: Cross-sectional SEM picture of CdSe film on epoxy.

Au 금속을 코팅한 표면 SEM 사진이다. 그림에서처럼 증착된 CdSe의 박막은 기판으로 사용된 AlO_x 형판(약 50 μm 길이와 약 200 nm 직경의 다공성 필터)의 원래 구조와 흡사하게 직경 200 nm 정도의 튜브형태로 형성된 것을 확인할 수 있었다. 형성된 CdSe 나노튜브의 길이를 측정하기 위하여 CdSe가 증착된 AlO_x 형판을 농도가 6 M로 준비된 NaOH 용액에 약 1 시간 동안 담근 후, AlO_x 를 CdSe 나노튜브만을 남기고 용해시켰다. Fig. 2는 AlO_x 형판이 제거된 후, CdSe 나노튜브

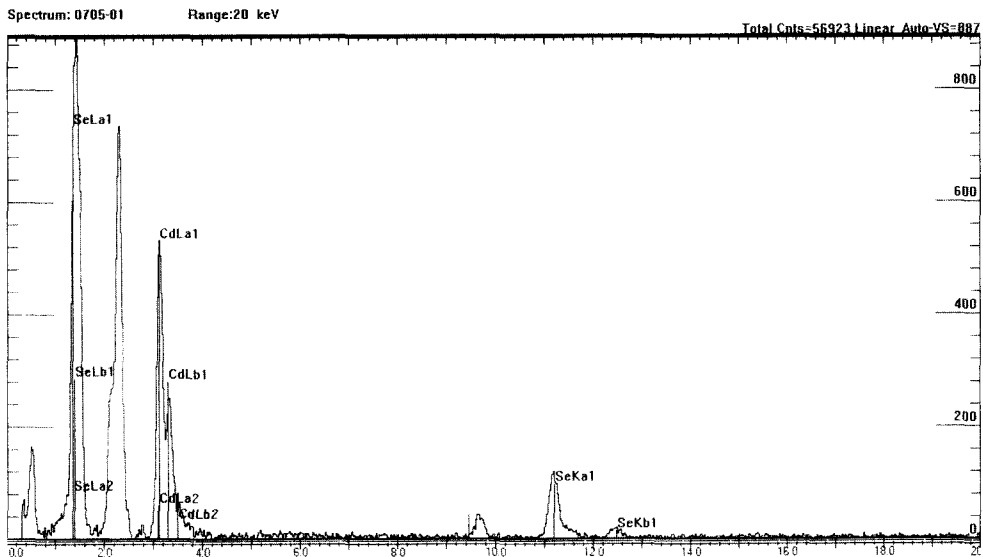


Fig. 3. Energy dispersive X-ray spectrometry analysis with the presence of (Cd, Se) on CdSe bundle.

Table 1. Energy dispersive X-ray spectrometry analysis of CdSe bundle on AlO_x template

Element	Line	% Weight	K-Ratio	Cnts/s	% Atomic
Se	K _α	18.21	0.1577	24.26	8.03
Cd	L _α	20.09	0.1427	71.68	6.22

의 형상에 대한 SEM 사진이며 측정된 튜브의 길이는 약 40 μm임을 보여준다.

Fig. 3과 Table 1은 화합물 반도체 CdSe를 AlO_x 기판에 코팅한 나노튜브 형상의 표면성분 원소들에 대한 에너지 분산 X-선 분광학 분석(Energy dispersive spectroscopy (EDS))을 한 결과이다. X-ray 에너지 분산에 대하여 K_α, K_β 및 L_α, L_β 선 분석으로부터, 나노튜브의 박막표면에 원자 Cd과 원자 Se들이 코팅되었음을 확인하였으며, % 원자 비는 약 1 대 1의 결과를 보였다. 여전히 원자 Al과 원자 O가 포함되었고, 원자 S 등의 불순물(진공 증착기 1대에 여러 시료가 사용됨. 특별히, 반도체 물질인 ZnS의 사용으로 증착기 chamber 내, 황 원자가 오염된 상태임.)도 포함되어 있다.

3-2. CdSe 분말 시료, 박막과 튜브의 X-선 회절 모형

Fig. 4는 화합물 반도체 CdSe 분말시료와 CdSe를 증착한 박막시료에 대한 XRD 분석을 실시한 결과이다. CdSe 화합물의 분말시료의 결정계는 육방정계이고(Fig. 4a)), 공간군(space group)은 P6₃mc(186)이다. 따라서 음이온이 hcp 구조이고 4 배위 공간의 반이 양이온으로 채워진 구조인 우르짜이트(wurtzite) 구조를 나타낸다. Fig. 4b)와 4c)는 SiO_x 유리와 AlO_x 형판 위에 코팅된 CdSe 박막으로 서로 유사한 형태의 X-선 회절모형을 보였으며, 분말시료의 (002) 피크만이 나타났다. 따라서 CdSe 박막의 경우, 결정립의 우선방위(preferred orientation)로 나타났다고 볼 수 있다. 이미 앞서서 언급하였던 EDS 자료(Fig. 3과 Table 1)가 화합물 CdSe의 원자 Cd과 원자 Se가 존재하기 때문에 분말 시료와 박막 시료의 차이를 먼저 우선방위로 해석할 수 있다. Choi와 Chen 그룹^{3,4)}은 화합물 반도체 CdSe와 GaAs을 전자빔 증착법에 의해서 결정화하였다. 이 과정에서 CdSe는 입방정계(zinc blend)로 결정화되었으며, X-선 회절

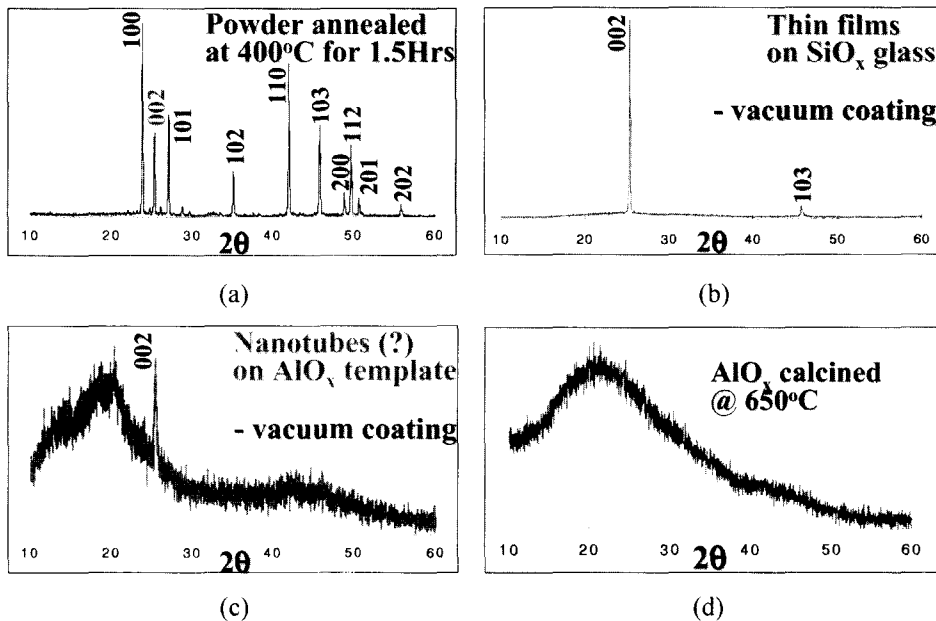


Fig. 4. (a) X-ray diffraction trace of CdSe powder, (b) X-ray diffraction trace of CdSe thin film on the SiO_x glass, (c) X-ray diffraction trace of CdSe thin film on the AlO_x template, (d) X-ray diffraction trace of the AlO_x template calcined at 650°C.

분석법에 의해서 (002) 피크와 (400) 피크로 우선 방위를 보고하였다. 끝으로, Fig. 4c)의 무정질의 불순물은 Fig. 3과 Table 1의 결과에서 예견된 용해되지 않은 AlO_x 형판의 피크이다.

3-3. CdSe 박막의 결정립의 크기

화합물 CdSe 박막의 X-선 회절 모형을 이용하여 결정립의 크기를 계산할 수 있다. Fig. 4에서 보여준 (002) 피크의 회절곡선의 FWHM(full width at half maximum) 값을 이용하여 결정의 두께를 계산하였다. 두께 계산에 이용한 식은 Scherrer 식이며 다음과 같다.

$$\text{두께, } t = \frac{0.9\lambda}{(\cos\theta_B)} = 1.63 \text{ nm}$$

$$\begin{aligned} \text{여기서, } \lambda &= K_{\alpha_1} \text{ of Cu} = 1.54178 \text{ \AA} \\ B &= 0.0872 \end{aligned}$$

$$\theta_B = \frac{\theta}{2} = 12.7$$

X-선 회절패턴에 대한 계산 결과, 박막의 결정립의 크기는 약 2 nm임이 확인할 수 있었다. Nesheva⁵⁾ 등이 SiO_x 과 함께 실험하였던 최소 두께, 2.5 nm보다 적은 크기였다.

3-3. CdSe 분말 및 박막 시료의 형광

Fig. 5의 오른쪽은 CdSe의 분말을 형광측정용 시료용기에 담은 사진이고, Fig. 5의 왼쪽은 산화알루미늄 AlO_x 형판의 사진이며, Fig. 5의 가운데는 CdSe를 진공상태에서 산화알루미늄 AlO_x 형판 위에 코팅한 사진이다. AlO_x 형판 위에 증착된 시료는 코팅 두께에 따라서 검은색부터 옅은 오

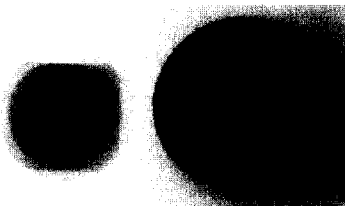


Fig. 5. Pictures of AlO_x template, CdSe thin film on the AlO_x template and CdSe powder in the spectrometer sample holder.

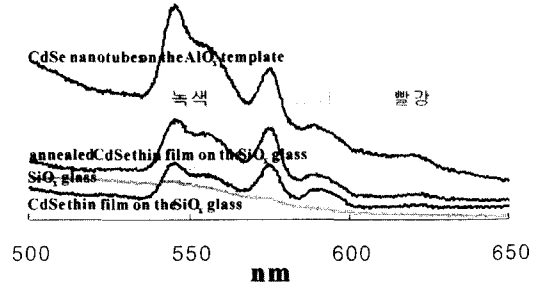


Fig. 6. Emission spectra of CdSe thin film on the SiO_x glass and on the AlO_x template, respectively.

렌지색까지 색의 변화를 보였다.

Fig. 6은 CdSe의 분말시료, 산화알루미늄 AlO_x 형판을 이용한 박막과 유리 SiO_x 판 위에 형성된 박막에 대한 발광성의 실험결과이다. Peng 그룹⁶⁾은 나노결정의 크기에 따라서 형광 피크가 달라짐을 보고하였다. 발광영역은 결정립의 크기, 2~8 nm에 따라서 자외선에서부터 가시광선이 영역이었다. Fig. 6에서 548, 575, 591, 620 nm의 피크가 측정되었으며 약 550 nm에서 강한 피크를 보였다. 이는 X-선 측정을 통해서 계산되었던 약 2 nm의 결정립 크기와 비슷한 결과임을 확인할 수 있다.

4. 결 론

진공 SiO_x 유리기질과 AlO_x 형판을 이용한 진공 코팅방법으로 CdSe wurtzite 구조를 갖는 박막과 나노튜브를 합성하였다. 합성결과는 주사 전자현미경 분석법 및 박막 X-선 회절분석법과 형광분석법에 의해서 확인하였다: 나노튜브는 200 nm의 직경을 가졌으며, 길이는 약 40 μm 이었다. SiO_x 유리기질 위의 CdSe 박막 두께는 XRD 측정에 의해서 약 2 nm로 계산하였다. 이 결과는 형광측정 실험의 결과와 일치하였다. 박막상태의 화합물 반도체 CdSe의 시료는 X-선 회절분석 결과, (002) 피크만이 우선하는 결정립의 우선방위(preferred orientation)로 나타났다.

감 사

본 연구는 공군사관학교 항공우주연구소(the

Aerospace Research Institute of the Korea Air Force Academy)의 지원에 의하여 이루어졌으며, 분광학적 자료의 측정은 충북대학교 재료공학과 장건의 연구실과 공동기기실의 김동현님과 이정희님, 그리고 한국전기연구원 이동윤박사의 도움으로 수행되었다. 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) Manna, L., Scher, E. C. and Alivisatos A. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12700 (2000).
- 2) Yvon, K., Jeitscho, W. and Parthe, E., *J. Appl. Cryst.*, **10**, 73 (1997).
- 3) Choi, Y. D., Kim, W. T. and Park, H., *J. Kor. Phys. Soc.*, **30**(1), 79 (1997).
- 4) Chen, C. C., Chao, C. Y. and Lang, Z. H., *Chem Mat.*, **12**, 1516 (2000).
- 5) Necheva, D., Levi, Z. and Pamukchieva, V., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **12**, 3967 (2000).
- 6) Peng, Z. A. and Peng, X., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 183 (2001).

1) Manna, L., Scher, E. C. and Alivisatos A. P., *J.*