

HgTe 양자점의 광전류 특성

김현석, 김진형, 이준우, 송현우, 조경아, 김상식
고려대학교 전기공학과

Photocurrent of HgTe Quantum Dots

Hyunsuk Kim, Jin-hyoung Kim, Joonwoo Lee, Hyunwoo Song, Kyoungah Cho, Sangsig Kim*
Department of Electrical Engineering, Korea Univ.

Abstract

HgTe quantum dots(QDs) were synthesized in aqueous solution by colloidal method. The absorption and photoluminescence(PL) spectrum of the synthesized HgTe QDs revealed the strong excitonic peak in the IR region. And the photocurrent measurement of colloidal QDs are performed using IR light source. The lineshape of the wavelength dependent intensity of photocurrent was very similar to the absorption spectrum, indicating the charges generated by the absorption of photons give direct contribution to photocurrent. The channels of dark current are supposed H₂O containing in thiol by the remarkable drop of current at the state of vacuum. It was thought that the proper passivation layer on the top of HgTe film reduce the dark current and the adequate choice of capping material improves the efficiency of the photocurrent in the HgTe QDs. This study suggests that HgTe QDs are very prospective materials for optoelectronics including photodetectors in the IR range.

Key Words : HgTe, Quantum Dots(QD), photocurrent, photoluminescence(PL)

1. 서 론

최근 나노기술(NT)의 발전과 함께 광소자나 전자소자로의 응용을 위한 반도체 양자점의 연구가 활발히 진행되고 있다. 양자점 구조의 형성시 양자 효과로 인해 기존의 벌크와는 다른 여러 물리적인 성질들이 나타나는 것으로 알려져 있다. 특히 양자점을 발광 소자, 수광 소자 등의 광소자의 재료로 이용할 경우 양자점 크기에 따른 에너지갭의 변화, 에너지 상태 밀도의 불연속성으로 인한 발광, 수광 효율의 증가, 엑시톤의 결합 에너지의 증가에 따른 상온 발광, 입사된 광자의 편광 방향에 의존하지 않는 등방적인 수광효율 등의 장점을 가지고 있다.

현재까지 양자점을 이용한 발광 소자 제작을 위한 연구가 활발히 이루어지고 있으나, 그에 비해 수광 소자에 대한 연구는 많지 않은 실정이다. 콜로이드 방법으로 제조된 CdS[1], CdSe[2] 등의 양

자점을 이용하여 가시광 영역에서의 광전류 특성이 보고되었다. 양자점을 이용하여 적외선 영역의 수광소자(QDIP, Quantum Dot Infrared Photodetector)에 대한 연구는 현재 MBE나 MOCVD와 같은 기상 증착법으로 성장된 InAs 계열의 양자점에 대해서 진행중일 뿐, 콜로이드 방법으로 제조된 양자점을 이용한 연구는 없었다.

콜로이드 방법으로 합성된 HgTe 양자점은 적외선 영역에서의 매우 좋은 효율의 발광 특성으로 보여주었다. [3-4] 본 연구에서는 HgTe 양자점을 콜로이드 방법으로 합성하고, XRD와 Raman 분석을 통해 이를 확인하였다. 또한, photoluminescence(PL)와 absorption 스펙트럼을 통해 적외선 영역에서의 광학적 특성을 확인하였고, 마지막으로 가시광과 적외선 영역에서의 광전류 특성에 대해 조사하여 이 영역에서의 수광 소자로의 가능성을 확인하였다.

2. 실험

실험에 사용한 시약들은, HgTe 양자점의 원료가 되는 물질로써 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%)와 Al_2Te_3 (Cerac, 99.5%)를 사용하였고, 합성된 양자점의 안정제로써 1-Thioglycerol (Aldrich, 95%), 용매로는 초순수를 사용하였다.

초순수 125mL에 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.94g(2.35mmol)과 1-thioglycerol 0.5mL(5.77mmol)를 첨가한 용액에 1M NaOH를 적가하여 용액의 pH(=11.63)를 조절하였다. 이 용액을 새개의 가치가 달린 플라스크에 넣고 질소 가스 분위기에서 30분동안 버블링을 한후, Al_2Te_3 0.028g과 0.5M H_2SO_4 10mL를 반응시켜 발생한 H_2Te 가스를 질소 가스와 함께 용액에 통과시켰다. 이때, 플라스크내에서 반응이 잘 일어나도록 용액을 저어주었고, 진공을 뽑아주면서 실험을 행했다. 반응 후, 진갈색으로 변한 용액을 로터리 이베퍼레이터를 이용하여 약 30mL 정도로 농축시켰다. 이러한 방법으로 제작된 용액을 실리콘 기판에 spin coating하여 균일하게 코팅시킨 후 용액을 떨어뜨리고 건조시켜 필름을 제작하였다. 제작된 필름 위에 1mm 정도의 간격으로 silver paste를 이용하여 goldwire를 contact하였다.

합성된 물질의 조성 및 미세구조 분석을 위하여 RIGAKU D/MAX-II A X선회절분석기($\text{Cu K}\alpha$, 파장 : 1.5418Å)를 사용하였고, 발광 특성 분석을 위하여 Ar-ion 레이저(여기파장: 514.5nm, 10mW)를 이용하여 PL(photoluminescence)을 측정하였다. 광전류 특성을 위해서는 Xe-lamp를 광원으로 이용하였고, Stanford사의 SR830 digital Lock-in amp.를 사용하여 실험을 수행하였다.

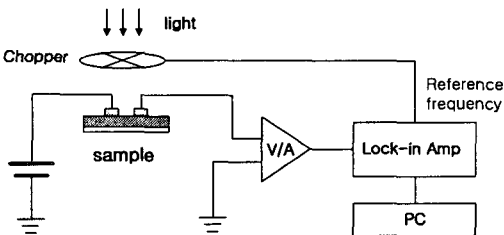


그림 1. 광전도 실험을 위한 장비 구성도.

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up for the measurement of the photocurrent.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 thiol이 캡핑된 HgTe 파우더의 XRD 패턴이다. 아래 보여주는 cubic 구조의 HgTe bulk의 회절 패턴과 일치하는 것을 통해 HgTe 나노입자가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 넓은 피크의 폭은 나노 입자의 XRD 패턴에서 일반적으로 나타나는 현상으로 입자의 크기가 작을수록 피크의 폭이 넓어지는 현상에 기인한 것이다.

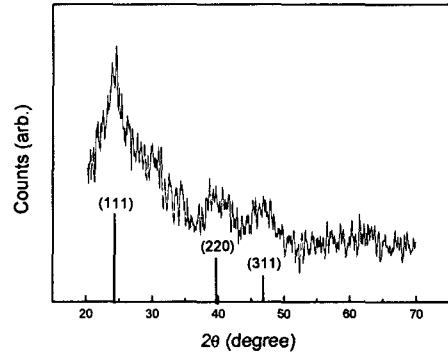


그림 2. 1-thioglycerol이 캡핑된 HgTe 양자점의 XRD 패턴.

Fig. 2. The XRD patterns of HgTe quantum dots capped by thiol.

그림 3(a)는 합성된 HgTe 입자의 absorption과 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. absorption 스펙트럼을 보면 1100nm에서 흡수가 시작되어 900nm에서 강한 엑시톤 흡수 피크를 보여주고 있다. 이는 합성된 HgTe 양자점 내에 강한 엑시톤 결합이 존재하는 것을 나타내며, 이는 광소자의 응용에 있어 매우 좋은 소재로 사용될 수 있음을 의미한다. PL 스펙트럼은 1050nm 부근에서 강한 피크가 나타나며, 피크의 폭이 좁은 것을 볼 수 있다. 이러한 피크의 위치는 Hg와 Te의 전구체의 농도비, 농축시간 및 온도 등에 따라 변화시킬 수 있다. [4] HgTe 벌크의 에너지갭이 상온에서 -0.15eV로 semi-metal의 성질을 가지나 입자의 크기가 작아지면서 원적외선 영역에서부터 근적외선 영역까지 에너지갭을 가질 수 있어, 1.3, 1.5 μm 파장의 광통신용 소자를 비롯하여 적외선 전영역에서의 파장 가변 광소자를 제작할 수 있다는 큰 장점을 가지

고 있다. 그림 3(b)는 광원의 파장에 따른 광전류 특성을 보여주고 있다. 650nm에서 1050nm까지 50nm 간격으로 파장을 변화시키면서 광전류를 측정 한 것이다. 1050nm이상의 파장에서는 광전류가 측정되지 않았으며 이는 본 연구에서 합성된 HgTe 양자점의 에너지갭 정도에 해당되는 파장이다. 파장에 대한 광전류의 크기를 살펴보면, 흡수 스펙트럼과 거의 같은 것을 볼 수 있는데, 이를 통해 광이 흡수되어 생성된 전하가 광전류로 직접 기인한다는 것을 알 수 있었다.

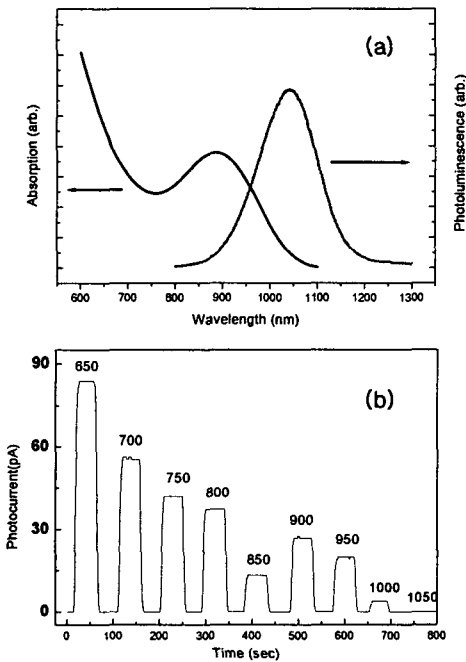


그림 3. (a) HgTe 양자점의 PL과 absorption 스펙트럼 (b) 광원의 파장에 따른 광전류 특성.

Fig. 3. (a) The PL and absorption spectrum of HgTe QDs (b) The photocurrent dependent wavelength of incident light.

그림 4는 시료의 I-V 곡선을 나타낸 것이다. -3V에서 3V를 인가하였을 때 전류값을 대기 상태와 진공 상태에서 측정한 것이다. 두 경우 모두 거의 선형적인 곡선을 보여주고 있으나, 진공 상태에서 전류가 급격히 줄어드는 현상이 나타났다. 이는

대기 상태에서 시료에 존재하는 물분자가 진공 상태에서 제거되면서 나타나는 것으로 추측된다. 실제로 본 시료의 캡핑 물질로 사용된 유기물 thiol은 흡습성이 매우 큰 것으로 관찰되었으며, 이러한 이유에서 시료에 존재하는 물분자들이 전류의 주된 채널이라고 생각되어진다. 이러한 물에 의한 채널의 형성은 광을 조사하지 않았을 경우 흐르는 암전류가 매우 크게 나타나는 주된 요인으로 생각되며, 표면의 보호막 등을 통해 개선을 해야 될 것이다. 그러나, 본 실험에서 광전류에 대한 진공도의 영향을 살펴본 결과 진공에서의 광전류 값이 작아지지 않았다. 이는 광전류가 흐르는 채널은 광을 조사하지 않았을 때 흐르는 전류의 채널과 다르다는 것을 의미하며 그림 5에서 보여지는 것처럼 생성된 정공이 thiol을 통해 전극으로 흐르는 것이라고 생각된다. 그림 5를 보면 thiol의 캡핑에 의해 HgTe의 전도 대역에 양자 우물을 형성하게 되나, 가전자 대역에서는 HgTe에 존재하는 정공의 에너지가 더 커서 정공을 구속시키지 못하게 된다. 따라서, 본 시료에서는 빛에 의해 생성된 전자와 정공 중 정공이 광전류에 기인하는 주된 수송 전하라고 생각된다. 정공은 전자에 비해 이동도가 좋지 못하므로 전자가 수송자로 작용하는 것이 소자의 반응 속도를 개선시킬 수 있을 것이다. 이와 더불어 열적, 화학적 안정성 등을 고려할 때, thiol 이외의 유기물이나 무기물을 캡핑 물질로 하는 추가 실험이 앞으로 진행되어야 할 것으로 생각된다.

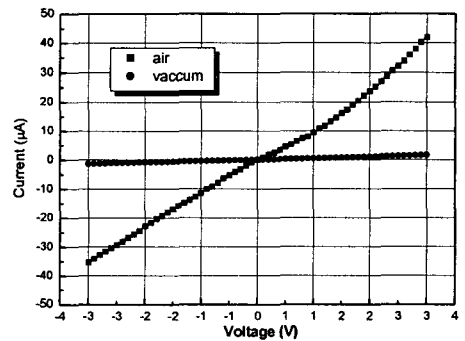


그림 4. 대기 상태와 진공 상태에서의 I-V 곡선.
Fig. 4. The I-V curves at the atmosphere and vacuum states.

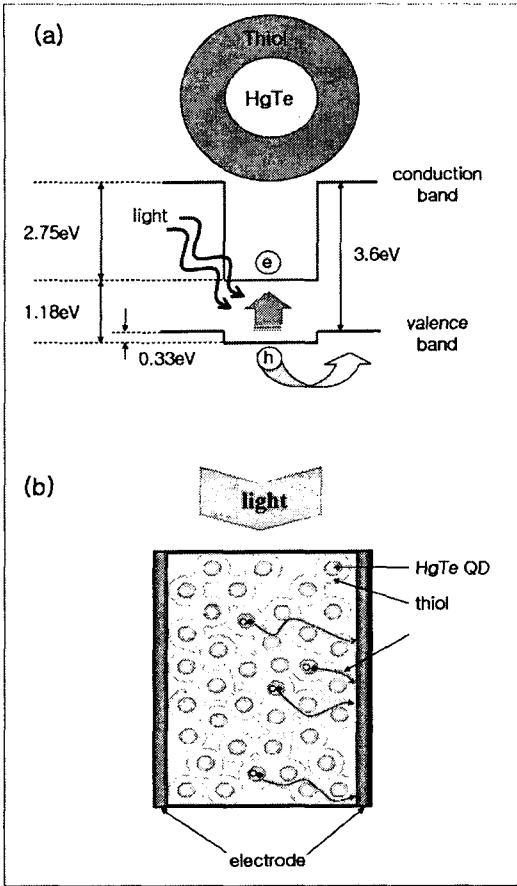


그림 5. (a) thiol이 캡핑된 HgTe 양자점의 에너지 다이어그램 (b) 광에 의해 생성된 전하의 수송에 대한 메커니즘.

Fig. 5. (a) The energy diagram of thiol capped HgTe QDs (b) The mechanism of the photo-generated charge transport.

4. 결론

용액상에서 콜로이드 방법에 의해 HgTe 양자점을 합성하였다. 합성된 HgTe 양자점을 XRD 측정을 통해 확인하였고, PL과 absorption 스펙트럼을 통해 적외선 영역에서의 광학적 특성을 분석하였다. 또한 HgTe 양자점의 광전류 실험을 수행하였다. 파장에 따른 광전류의 특성은 absorption 스펙트럼과 유사한 모양을 나타내었고, 이는 광에 의해 흡수되어 생성된 전하가 광전류로 직접 기인한다는 것을 알 수 있었다. 그러나, 광을 조사하지 않았을 경우 흐르는 암전류가 매우 크게 나타났으

며, 이러한 현상의 원인으로는 thiol에 흡수된 물분자가 전류의 채널로 작용했을 것으로 생각된다. 실제로 진공 상태에서 전류가 급격히 줄어들었으며, 시료의 표면을 물로부터 보호할 수 있는 보호막을 형성하는 것이 필요하다. 또한 광전류의 채널인 thiol은 에너지 밴드를 고려할 때, 정공이 전하 수송체가 된다. 따라서, 이는 소자의 반응 속도, 안정성 등을 고려할 때 thiol 이외의 캡핑 물질에 대한 연구가 추후 필요할 것으로 생각된다. 그러나, 본 실험을 통해 콜로이드 방법으로 합성된 양자점을 이용하여 최초로 적외선 영역에서의 광전류를 측정하였으며, 적외선 영역에서의 수광 소자로서의 충분한 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(이산화탄소저감 및 처리 기술개발)에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] J. Nanda, K. S. Narayan, Beena Annie Kuruvilla, G. L. Murthy, and D. D. Sarma, "Sizeable photocurrent and emission from solid state devices based on CdS nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, No.11, p.1335, 1998.
- [2] C. A. Leatherdale, C. R. Kagan, N. Y. Morgan, S. A. Empedocles, M. A. Kastner, and M. G. Bawendi, "Photoconductivity in CdSe quantum dot solids", *Phys. Rev. B*, Vol. 621, No. 4, p.2669, 2000.
- [3] A. Rogach, S. V. Kershaw, M. G. Burt, M. T. Harrison, A. Kornowski, A. Eychmuller, H. Weller, "Colloidally prepared HgTe nanocrystals with strong room-temperature infrared luminescence", *Adv. Mater.*, Vol. 11, p. 552, 1999.
- [4] 송현우, 조경아, 김현석, 김상식, "콜로이드 합성법에 의한 HgTe 양자점의 제조와 특성 분석" 한국전기전자재료학회 2002 추계학술대회논문집, p.31, 2002.