

Citrate 알카리 용액에서의 ZnSe 박막 전해증착 및 조성제어

Electrodeposition of ZnSe Thin Films with Tailored Composition in Citrate Alkaline Aqueous Solution

정현성^{a*}, 박기문^b, 유봉영^b

^{a*}한국세라믹기술원, 기초소재융합본부 나노융합지능소재팀(E-mail: hsjung@kicet.re.kr), ^b한양대학교 재료공학과

초 록: ZnSe의 전기화학적 거동은 각각 다른 pH를 갖는 전해질에서의 linear sweep voltammogram 분석에 의해 체계적으로 고찰되었다. 제어된 조성을 갖는 칼코지나이드 ZnSe 박막이 complexing agent의 역할을 하는 citrate를 포함한 알카리 용액에서 전해 증착되었다. 다른 pH의 전해질에서 증착된 ZnSe 박막의 형상을 분석하고, 추가적으로 다른 pH의 전해질 및 어닐링 온도 변화에 따른 ZnSe 박막의 XRD분석이 이루어졌다.

1. 서론

넓은 에너지 밴드갭 (2.7eV)을 갖는 ZnSe는 약0.45 μm부터 21.5 μm의 wide transmission wavelength range를 가지고 high refractive index, high emitting efficiency 및 high carrier mobility (600cm²V⁻¹S⁻¹)의 특성을 보여주는 소재로서, light emitting, photoluminescence, infrared optic, thin film transistor, solar cell 등의 다양한 분야에 적용 가능성을 보여준다. ZnSe 박막은 metal-organic chemical vapor deposition, atomic layer deposition, molecular beam epitaxy, pulse laser deposition, chemical bath deposition 및 electrodeposition 방법에 의해 제조된다. 이중 electrodeposition 방법은 저온에서 낮은 공정비용으로 대면적을 제조할 수 있는 매우 효과적인 방법으로 알려져 있다. 일반적으로 ZnSe 박막은 산성의 전해질에서 electrodeposition에 의해 제조되었으나, 이 공정은 ZnSe의 화학양론적인 조성제어가 매우 힘들다는 단점이 있다. 그래서 조성제어를 위하여 zero valence의 Se을 직접 공급하기 위해 selenosulfate 이온을 전구체로 이용하여 조성을 제어하였지만, 비용 상승과 복잡한 공정이 요구된다.

2. 본론

본 연구에서는 전해질의 pH를 제어하고 complexing agent로 citrate 이온을 첨가함으로써 Zn 와 Se 이온의 표준환원전위차를 줄임으로써 그 조성을 제어하였다. 그림1은 citrate complexing agent를 포함한 알카리 전해질에서의 ZnSe의 전기화학적 거동을 살펴보기 위하여, Zn 이온만을 포함한 용액(i), Se 이온만을 포함한 용액(ii) 및 Zn와 Se 두 전구체를 모두 포함한 각각의 전해질에서의 Linear sweep voltammogram을 보여준다. 일반적인 산성의 전해질에서의 ZnSe electrodeposition에서는 식1-2에서 보듯이 Se 이온과 Zn 이온의 표준환원전위 차이가 매우 크지만, pH 7.3의 전해질에서 Se은 식3에서 볼수 있듯이 환원반응이 일어나기 때문에 그 Se 이온과 Zn 이온의 표준환원전위 차이가 감소한다. ZnSe의 Gibbs formation energy에 의해 감소한 표준환원전위의 차이가 극복이 가능해지면서, 그림 1에 -0.53V와 -0.60V (Ag/AgCl (sat.)) 의 환원전류 피크는 ZnSe의 underpotential deposition을 보여준다.

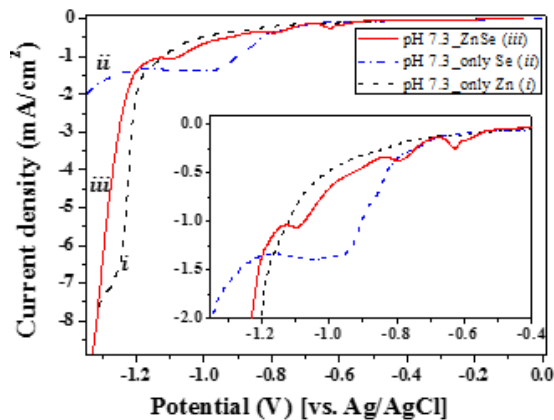
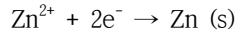
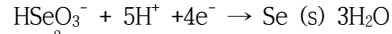


Figure 1. Linear sweep voltammetry analysis in different electrolytes with pH of 7.3: (i) 50mM ZnSO₄ and 500mM sodium citrate, (ii) 0.4mM H₂SeO₃ and 500mM sodium citrate, and (iii) 50mM ZnSO₄, 0.4mM H₂SeO₃ and 500mM sodium citrate [inset describes the magnified image].



$$E^0 = -0.76 \text{ V (vs. SHE)} \quad (1)$$



$$E^0 = +0.778 \text{ V (vs. SHE)} \quad (2)$$



$$E^0 = -0.366 \text{ V (vs. SHE)} \quad (3)$$

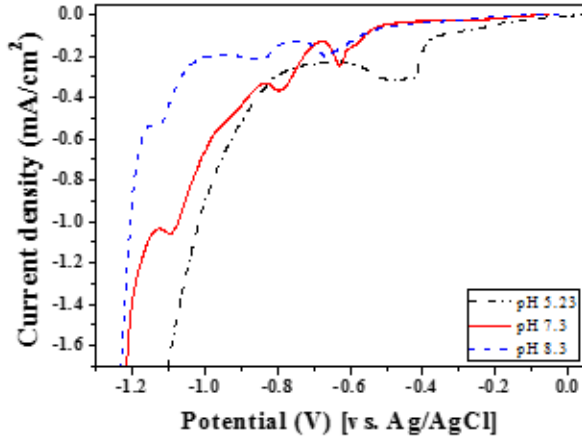


Figure 2. Linear sweep voltammety analysis in the electrolyte with different pH of 5.23, 7.3 and 8.3. The electrolyte were consists of 50mM ZnSO₄, 0.4mM H₂SeO₃ and 500mM sodium citrate, The pH was controlled by 5M NaOH

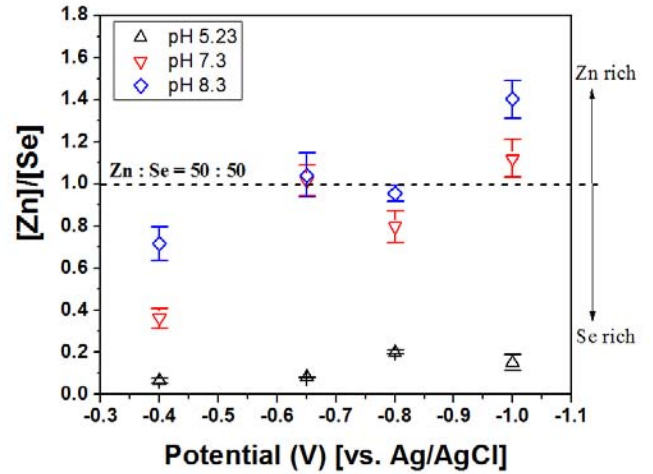


Figure 3. Applied potential-dependent compositions variation of ZnSe electrodeposited in the electrolyte with different pH.

그림 2는 다른 pH의 전해질에서 ZnSe의 linear sweep voltammogram을 보여준다. 앞서 진행한 실험에서 언급하였듯이, 산성 전해질 용액에서의 ZnSe electrodeposition은 두 이온의 큰 표준환원전위 차이 때문에 ZnSe의 underpotential deposition은 관찰되지 않고, Zn와 Se의 overpotential deposition만 관찰되었다. 따라서 그림 3에서 보듯이 산성용액에서 e 전해증착된 ZnSe은 과량의 Se을 포함한 조성을 갖고, 알카리 전해질 용액에서 증착된 ZnSe는 적용된 전압에 의해 그 화학양론 조성을 포함하여 조성이 제어 되었다.

3. 결론

제어된 조성을 갖는 ZnSe 박막이 citrate를 포함한 알카리 전해질에서 증착되었다. 이러한 전기화학적 거동은 linear sweep voltammogram에 의해 분석되었고, Zn와 Se의 표준환원전위 차의 감소에 의해 ZnSe의 underpotential deposition을 관찰할 수 있었다.

참고문헌

1. R. Juskenas, D. Avizinis, P. Kalinauskas, A. Selskis, R. Giraitis, V. Pakstas, V. Karpaviciene, S. Kanapeckaite, Z. Mockus, R. Kondrotas, *Electrochim. Acta*, 70, 118 (2012).
2. A. Manzoli, M.C. Santos, S.A.S. Machado, *Thin Solid Films*, 515, 6860 (2007).
3. R. Kowalik, P. Zabinski, K. Fitzner, *Electrochim. Acta*, 53, 6184 (2008).