

Growth of ZnS nanocluster thin films by solution growth technique and investigation of structural and optical properties

Jongwon Lee, Sangchul Lim, Mansuk Kwak, In Yong Park, Seon Tai Kim and Yong Dae Choi*

Department of Materials Engineering (INTEC) Taejon National University of Technology, Taejon 300-717, Korea

*Department of Physics, Mokwon University, Taejon 302-729, Korea

(Received April 4, 2000)

Abstract In this study, the ZnS nanosized thin films that could be used for fabrication of blue light-emitting diodes, electro-optic modulators, and n-window layers of solar cells were grown by the solution growth technique (SGT), and their structural and optical properties were examined. Based on these results, the quantum size effects of ZnS were systematically investigated. Governing factors related to the growth condition were the concentration of precursor solution, growth temperature, concentration of aq. ammonia, and growth duration. X-ray diffraction patterns showed that the ZnS thin film obtained in this study had the cubic structure (β -ZnS). When the growth temperature was 75°C, the surface morphology and the grain size uniformity were the best. The energy band gaps of samples were determined from the optical transmittance valued, and were shown to vary from 3.69 eV to 3.91 eV. These values were substantially higher than 3.65 eV of bulk ZnS, 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. Particularly, for the first time, it is reported for the SGT grown ZnS that the PL peaks were shifted depending on the grain size.

용액성장법(Solution growth technique)에 의한 ZnS nano 입자 박막성장 및 구조적, 광학적 특성

이종원, 임상철, 곽만석, 박인용, 김선태, 최용대*

대전산업대학교 재료공학과 (반도체기술연구소), 대전, 300-717

*목원대학교 물리학과, 대전, 302-729

(2000년 4월 4일 접수)

요약 본 연구에서는 청색 발광다이오드, 광전모듈레이터, 태양전지의 창문층 등의 광범위한 응용분야를 갖는 ZnS를 용액 성장법에 의해 nanometer 사이즈의 입자로 구성된 박막의 형태로 슬라이드 유리기판에 성장하고 구조적, 광학적 특성을 분석하고, 이 결과를 토대로 ZnS 박막의 양자사이즈효과에 대해 연구하였다. 성장조건에 관련된 인자는 precursor 용액의 농도, 성장 온도, 암모니아 용액의 농도, 성장시간 등이었다. X선 회절분석 결과, 본 연구에서 용액성장법으로 성장한 ZnS 박막은 cubic 구조(β -ZnS)를 가졌다. 성장온도가 75°C일 때 막의 표면상태가 가장 양호했으며 입자사이즈의 균일도도 가장 우수했다. 광에너지 변화에 따른 광투과도 측정 결과, 본 연구의 ZnS 시료는 성장조건을 조절함에 따라 에너지밴드갭이 3.69 eV~3.91 eV까지 조절할 수 있었고, 이는 벌크 ZnS의 에너지밴드갭인 3.65 eV 보다 훨씬 높은 수치로서 양자사이즈효과에 의한 blue-shift 현상이 용액성장법으로 합성된 ZnS에서 큰 폭으로 나타남을 알 수 있었다. 그리고 photoluminescence(PL) 측정 결과, ZnS 입자의 미세성으로 인한 입자 표면준위의 영향으로 PL 피크가 에너지밴드갭보다 훨씬 적은 에너지 영역에서 발생했다. 특히 PL피크의 위치가 입자사이즈와 막두께에 따라 shift했는데, 이는 용액성장법으로 성장한 ZnS의 경우 본 연구에서 최초로 보고되는 것이다.

1. 서론

ZnS는 II-VI족 화합물반도체 중 에너지밴드갭이 가장 큰 ($E_g = 3.65$ eV) 직접천이형 반도체로서 청색발광다이오드,

Mn 도핑된 전계발광소자, 광전 모듈레이터, 태양전지의 n형 창문층 등 매우 넓은 응용분야를 가지는 중요한 물질이다.

이 ZnS가 수 nm에서 수십 nm까지의 사이즈를 갖는 nanometer 사이즈의 입자로 합성될 수 있다면, 이 nano

입자는 분자 상태도 아니고 벌크의 상태도 아닌 그 중간 상태를 취하게 되어 입자의 사이즈를 변화시킴으로써 에너지밴드갭, 발진파장 등을 조절할 수 있는 새로운 차원의 물질 형태가 된다[1]. 즉, 입자의 직경이 벌크 엑시톤 (exciton)의 직경(II-VI족 화합물반도체의 경우 대개 2~8 nm)과 비슷하거나 작게 조정된다면, 전자 에너지 밴드 구조에 변화가 발생하는데 입자의 사이즈가 이처럼 작게 되면 연속적이었던 에너지 밴드가 불연속적인(discrete) 구조로 변형되며 흡수 edge가 고에너지 혹은 저에너지 쪽으로 천이하게 된다[2]. 이같이 입자의 사이즈가 적어짐에 따라 물리적, 전기적 특성이 변화하는 현상을 양자사이즈효과(quantum size effect)라고 정의하며, 이 효과는 전술한대로 입자 사이즈가 매우 작거나, 박막 형태의 시료의 경우 막의 두께가 매우 얇을 때 발생하는 것이다.

이와 같이 수십 nm 이하의 nano 사이즈를 갖는 ZnS nano 입자는 전술한대로 양자사이즈 효과를 나타내며, 단위 체적 당 표면적의 비율이 높은 특성을 가지므로 광학스위치 소자, 광촉매, 화학센서 등의 광전소자에 응용될 수 있는 매우 중요한 분야이지만 아직 연구가 매우 부족한 분야이다.

지금까지 박막형 ZnS는 주로 진공열증착법[3], 분자선증착법[4], 유기금속기상증착법[5] 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 nano 입자 박막을 성장시킬 수 있는 방법이다[6].

이 용액성장법을 이용한 CdS 성장에 대해서는 그간 집중적으로 연구가 이루어져 왔으나[7, 8, 9], ZnS에 대한 연구는 상대적으로 극히 미비한 실정이다. 그나마 이루어진 연구의 대부분도 $Zn_xCd_{1-x}S$ 삼원계 화합물반도체를 성장하기 위한 원소재료로서의 ZnS에 대한 단편적인 연구였을 뿐이다. 본 연구에서는 nano 입자 박막형 ZnS를 용액성장법에 의해 성장하기 위한 최적의 성장조건을 확립하고, 이를 토대로 입자사이즈와 막두께를 조절함으로써 에너지밴드갭 및 발진파장을 재현성이 있게 조절할 수 있는 기틀을 마련함을 연구의 목표로 한다.

2. 실험 방법

ZnS 박막은 용액성장법에 의하여 슬라이드 유리기판(75 mm×25 mm)에 성장되었다. 기판세정은 일반적으로 사용되는 다음 방법을 이용하였다. 먼저 염산에 30분간 세정한 후 이온교환수(deionized water)로 세정하였고 그 후

아세톤에 30분간 초음파세정 하였다. 박막성장용 혼합수용액에 투입되는 precursor 용액은 다음과 같다. (i) 1 M Zinc acetate dihydrate(ZAD, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$); (ii) 2 M Thiourea (H_2NCSNH_2); (iii) 7.2 M Triethanolamine(TEA, $(HOCH_2CH_2)_3N$); (iv) 14 M aq. Ammonia(NH_4OH). 용액성장법에 대해서는 많은 문헌에 소개된 바 있으며[8] 이를 토대로 본 연구에서는 다음과 같은 절차로 성장을 수행하였다. 전술한 용액 중에서 ZAD, 암모니아 용액, TEA를 자력교반기(magnetic stirrer)를 사용하여 상온에서 혼합한 후, 이 혼합수용액에 슬라이드 유리기판을 수직으로 세우고 이를 기설정된 성장온도로 향한 유지된 수조(water bath)에 잠입한 후, 혼합수용액의 온도가 성장온도에 이르면 thiourea 용액을 혼합수용액에 첨가하였다. 즉 thiourea 용액이 첨가되면 ZnS 입자성장이 시작되는 것이므로 thiourea 투입시점을 기점으로 하여 성장시간을 설정하였다.

매 성장마다 성장시간은 5분, 15분, 40분, 80분, 120분으로 하였고, 성장온도는 75°C, 80°C, 85°C, 88°C로 하였다. 성장중 혼합수용액은 지속적으로 강하게 교반되었다. 성장이 끝난 유리기판은 꺼내서 이온교환수에 넣고 강하게 흔들어서 기판표면에 묻은 ZnS 침전물을 떼낸 후, 30분 이상 이온교환수 초음파세척하였다. 초음파세척 중에 막이 박리되는 현상은 관찰되지 않았는데 이는 ZnS 막이 유리기판에 강하게 성장되어 있음을 나타내는 것이다.

막의 결정구조와 결정질은 x-선 회절분석장치(XRD, Philips PW1710, $CuK\alpha_1$ $\lambda = 0.154056$ nm)로 측정하였다. 성장시간, 성장온도, 혼합수용액 농도, 암모니아 농도 등의 변화에 따른 ZnS nano 입자의 에너지밴드갭, 광투과도 및 흡수계수의 변화를 측정하기 위해서 UV-spectrophotometer(주) 신코, SE-2130)를 사용했으며 입사광의 파장은 200~800 nm로 하였다. ZnS 박막을 형성하고 있는 nano 입자의 입도와 표면상태를 평가하기 위해서 주사전자현미경(SEM, JEOL-6300)을 사용하였고, 막의 두께는 α -step(AS-500)으로 측정했다. ZnS의 조성비, 즉 물분율은 SEM의 EDS(energy dispersive spectroscopy)로 측정했다. 그리고 photoluminescence(PL) 측정은 He-Cd 광원($\lambda \sim 315$ nm)을 이용해서 10 K에서 수행했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조적 특성

Fig. 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. 용액성장법으로 합성된 ZnS 박막의 성장온도,

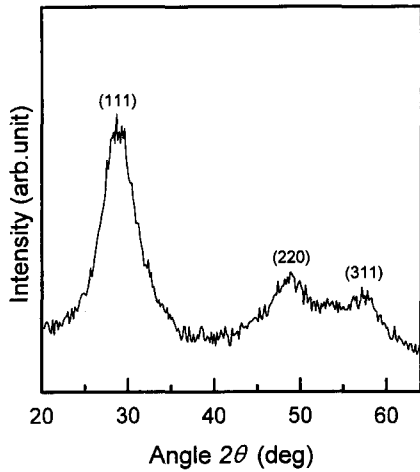


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of ZnS precipitates obtained from the mixed solution.

Table 1
Diffraction angles and hkl index obtained from XRD measurements

Measured		Cubic (β -ZnS)*		Hexagonal (α -ZnS)*	
angle (2θ)	hkl	angle (2θ)	hkl	angle (2θ)	hkl
				26.90	100
28.22	111	28.58	111	28.58	002
				30.56	101
		33.12	200		
				39.64	102
48.13	220	47.61	220	47.61	110
				51.85	103
57.50	311	56.45	311	56.45	112

*angle (2θ) and hkl of the cubic and hexagonal phases were obtained from ref. [11].

혼합수용액의 농도, 암모니아 농도 등의 성장조건에 따라 cubic 구조(β -ZnS)를 가질 수도 있고, hexagonal 구조(α -ZnS)를 가질 수도 있음은 잘 알려진 바와 같은데[10], 본 연구에서 얻은 ZnS의 결정구조를 파악하고자 Table 1과 같이 cubic ZnS와 hexagonal ZnS의 회절각과 hkl 지수를 본 연구에서 얻은 ZnS 데이터와 비교하였다. 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. 2에는 성장온도에 따라 ZnS 박막의 성장률이 어떻

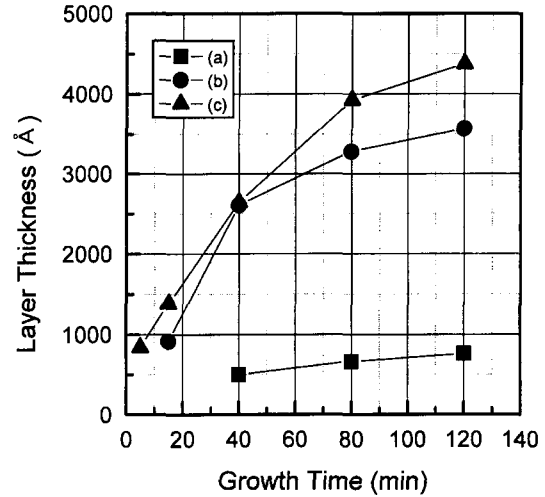


Fig. 2. Layer thickness plotted as a function of growth time. (a) growth temperature 75°C, (b) 80°C, (c) 88°C.

게 변화하는지를 보였는데, 성장온도가 증가함에 따라 성장률은 급속히 증가하였다. 이는 성장온도 증가시 Zn^{2+} 이온과 S^{2-} 이온의 발생량이 증가하여 결과적으로 ZnS 입자의 수가 증가하고, 이와 더불어 열에너지가 충분하므로 입자 성장에 필요한 구동에너지가 충분해져서 입자사이드도 증가하는 효과도 동시에 작용함에 따른 것이다[12]. Fig. 2에서 주목할만한 사실은 대체적으로 성장초기에 막두께가 급속히 증가한 후 막두께 증가율이 다소 포화되는 경향인데, 이는 성장시간 증가에 따라 혼합수용액 내에서 ZnS 침전물이 급속히 형성되어 박막 성장에 필요한 자유 Zn^{2+} 이온과 S^{2-} 이온의 수가 급속히 줄어들어 기인한다[13]. Fig. 3에는 이들 시료의 SEM사진을 실었다. Fig. 3(a)는 Fig. 2의 75°C의 경우에, Fig. 3(b)는 Fig. 2의 88°C의 경우에 해당된다. 그림에서 보듯이 성장온도가 75°C로 낮은 경우, 막이 치밀하고 균일하며 입자의 사이즈가 적을 뿐 아니라 입자사이드의 분포도 비교적 균일함을 알 수 있다. 반면 성장온도가 88°C로 높은 경우 막의 균일도가 대폭 저하되고 입자가 응집하는 경향도 증가되며 입자가 크게 성장할 뿐 아니라 입자사이드의 분포도 상대적으로 넓어졌음을 알 수 있다. 성장온도가 70°C 이하인 경우 어떠한 성장조건 하에서도 막성장이 이루어지지 않았는데 이는 본 연구에서와 같이 용액성장법으로 ZnS nano 입자 박막을 성장할 경우 막성장이 이루어질 수 있는 최소임계 성장온도가 약 70°C~75°C 사이의 영역이라는 것을 의미한다.

그리고 Fig. 3으로부터 본 용액성장법에 의해 성장된 ZnS 박막은 전술한 대로 nanometer(수 nm~수십 nm)의 입자로 이루어져 있음을 분명히 알 수 있었다. 알려진 대로[9] Zn 이온은 최초에는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)과 결합

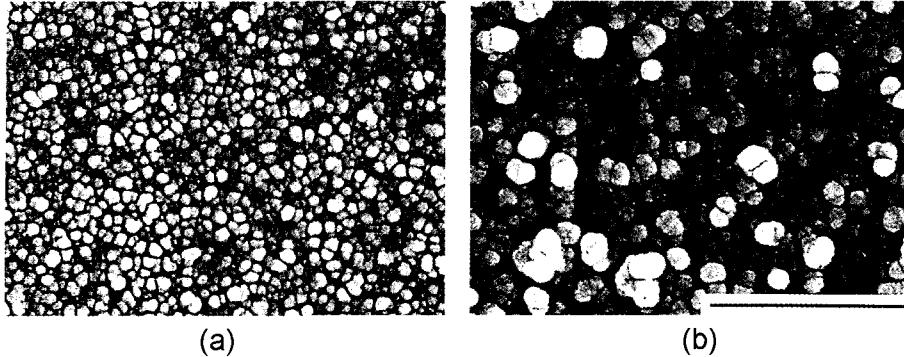


Fig. 3. SEM micrographs of samples in Fig. 2. Fig. 3(a) and 3(b) correspond to samples (a) and (c) in Fig. 2, respectively. A marker represents 1 μm for both 3(a) and 3(b).

된 상태로 혼합수용액에 투입되는데, TEA에서 공급되는 ammine (NH_3)이 아세테이트를 치환해서 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tetraammine 화합물을 형성한다. Thiourea가 가열된 ($> 60^\circ\text{C}$) 알칼리 수용액에 투입되면 thiourea가 분해되는데 이 때 S^{2-} 이온이 방출되어 나온다. 이 S^{2-} 이온은 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 의 ammine을 치환하게 되는데 이를 통하여 ZnS nano 입자가 형성되는 것이다. 그림으로부터 특기할만한 다른 점은 ZAD와 thiourea의 몰농도가 줄어들어 따라 막표면의 균일도가 향상되기는 하지만 균일도가 100% 완벽하지는 않는데, 이는 용액성장법은 화학기상증착법, 분자선증착법 등의 일반적인 기체상태의 물리적 증착법과는 달리 성장이 액상상태에서 이루어지므로 성장 도중에 혹은 성장 완료 후 건조 시에 입자들이 응집할 수 있는 가능성이 크다는 것에 기인하는 것이며 이와 같은 관점에서 볼 때 이러한 표면의 미세 불균일성은 용액성장법의 한계라고 볼 수 있다.

3.2. 광학적 특성

본 연구의 주요 목표 중 하나는 용액성장법의 성장조건을 조절하여 시료의 입자크기와 막두께를 제현성이 있게 조절할 수 있는 기틀을 마련하는 것이고, 이를 토대로 ZnS nano 입자 박막의 광학적 특성을 조절하고자 하는 것이다. 이에 따라 Fig. 4에는 UV-Spectrophotometer(주) 신코, SE-2130)를 사용해서 성장시간이 각각 15분(막두께 0.075 μm), 80분(0.14 μm), 120분(0.23 μm)인 ZnS 박막시료에 대해서 광투과도(transmittance)를 측정해서 입사광의 파장의 함수로 나타냈다. 성장시간이 감소함에 따라, 즉 막두께가 감소함에 따라 광흡수단(absorption edge)이 단파장 쪽으로 천이함을 알 수 있는데 이는 blue-shift라고 정의한다[14]. 본 연구에서는 ZnS nano 입자 박막의 입자크기와 막두께의 변화에 따라 전술한 양자크기효과가 어떻게 변화하는지를 관찰하는 것이 주된 연구목적이므로

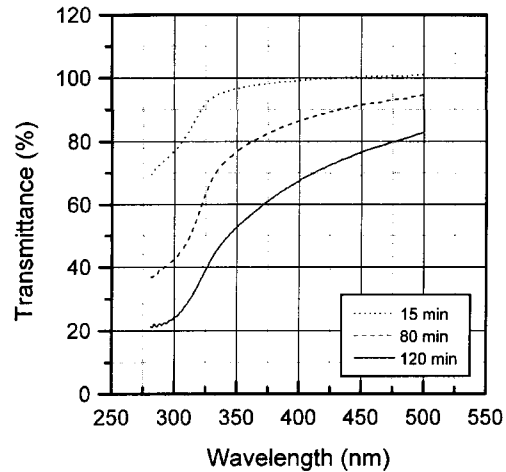


Fig. 4. Optical transmittance of different growth time, plotted as a function of emission wavelength.

Fig. 4의 광투과도 결과를 이용해서 입자크기와 막두께 증감에 의한 blue-shift 혹은 red-shift 여부, 즉 에너지밴드갭 증감 현상을 연구하고자 하는 것이다. 이 같은 배경을 토대로 Fig. 5에는 광흡수계수(optical absorption coefficient) α 의 제곱을 광에너지 $h\nu$ 의 함수로 표현했다. 이를 위해서는 Fig. 4의 광투과도 값을 이용해야 하는데, 광투과도는 다음 식에서와 같이 사용될 수 있다.

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (1)$$

여기서 I 와 I_0 는 각각 투과광과 입사광의 강도이고 α 는 흡수계수, t 는 막의 두께이다. 여기에서 I/I_0 는 Fig. 4에 주어진 광투과도이므로 알고 있는 수치이고, 박막두께 t 도 주어 있으므로 광에너지 $h\nu$ 에 따른 흡수계수 α 는 계산될 수 있으며, 이 α 의 제곱과 광에너지와의 관계를 Fig. 5에 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 α^2 은 $h\nu$ 에 대하여

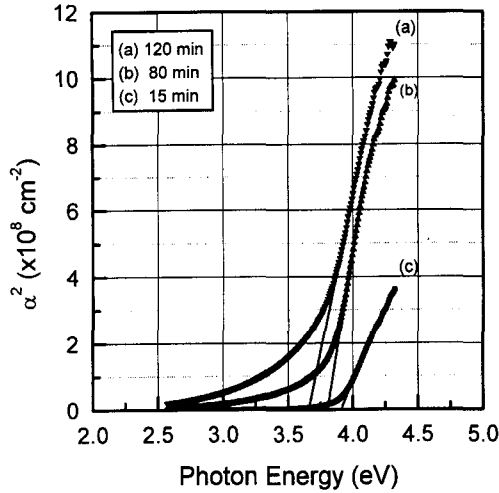


Fig. 5. Square of absorption coefficients of different growth time, plotted as a function of photon energy.

거의 선형적으로 변하고 있으며, 이 같은 종류의 밴드간 천이(interband transition)에 대하여는 다음과 같은 식이 적용될 수 있다[15].

$$\alpha^2 = A (h\nu - E_g) \quad (2)$$

여기서 A는 상수이다. 이식을 이용하여 성장시간 15분, 80분, 120분인 본 ZnS 시료의 에너지밴드갭을 구하려면 α^2 을 0으로 놓으면 되고 이 경우 $h\nu$ 는 E_g 와 같게 된다. 즉 α^2 을 외삽(extrapolation) 하면 그 때의 광에너지 $h\nu$ 가 그 시료의 E_g 가 되는 것이다. 이같이 하여 각 ZnS 시료의 E_g 를 계산한 결과 성장시간 15분, 80분, 120분의 경우 각각 $E_g = 3.91$ eV, 3.80 eV, 3.69 eV로 나타났다. 벌크 ZnS 단결정의 에너지밴드갭이 3.65 eV임을 상기한다면[13], 본 연구에서 얻은 ZnS 시료의 경우 blue-shift, 즉 에너지밴드갭 증가는 약 0.04 eV(120분 성장시료, 막두께 $0.23 \mu\text{m}$), 0.15 eV(80분 성장시료, 막두께 $0.14 \mu\text{m}$), 0.26 eV(15분 성장시료, 막두께 $0.075 \mu\text{m}$)로 나타난 것이다.

본 연구에서의 양자사이즈효과를 다른 연구결과와 비교·분석하기 위해 몇 가지 중요한 예를 들면 다음과 같다. Zinc chloride(ZnCl_2)와 메탄올 그리고 thiourea를 배위화합물(coordination compound)로 써서 열분해법(thermal decomposition)에 의해서 ZnS 미세입자를 형성한 연구가 진행된 바 있는데[16], 이들의 연구에서는 ZnS 박막의 두께가 $0.13 \mu\text{m}$ 인 경우 blue-shift $\Delta E_g = 0.05$ eV(벌크 ZnS의 $E_g = 3.65$ eV 가정)로 나타났다. 전술한 대로 본 연구의 경우 ZnS 막의 두께가 약 $0.14 \mu\text{m}$ 인 경우 $\Delta E_g = 0.15$ eV로 나타났는데, 열분해법으로 합성한 ZnS 보다 동일한 막두께에서도 blue-shift 즉 양자사이즈효과가 컸다.

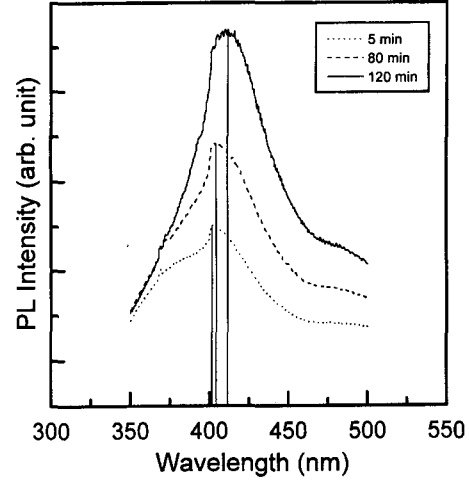


Fig. 6. Photoluminescence intensity plotted as a function of emission wavelength.

그리고 precursor 물질은 다른 물질을 사용하되 본 연구와 동일한 용액성장법을 사용한 연구도 있었는데[13] 이들의 연구에서는 zinc sulfate(ZnSO_4)와 thiourea를 precursor로 사용하고 반응촉진물로 hydrazine hydrate를 사용하였다. 이 연구에서는 막두께가 약 $0.1 \mu\text{m}$, 입자사이즈가 평균 100 \AA 정도인 ZnS 입자의 경우 blue-shift $\Delta E_g = 0.07$ eV로 나타났으며 이 수치 역시 본 연구의 blue-shift에 비해 적은 것이다. 따라서 같은 용액성장법이라 할지라도 precursor 물질의 종류와 성장조건에 따라서 양자사이즈효과는 크게 다르게 나타날 수 있음을 알 수 있고, 이는 향후 ZnS nano입자 박막을 각종 광전소자(청녹색 광원, 발광소자, 태양전지의 창문층 등)에 응용함에 있어서 광학적 특성을 재현성이 있게 조절할 수 있음을 의미하는 중요한 사실이다.

Fig. 6은 10 K에서 He-Cd 레이저($\lambda \sim 315 \text{ nm}$)를 광원으로 하여 측정한 PL 스펙트럼이다. 먼저 주목할만한 사실은 ZnS의 에너지밴드갭에 해당되는 파장영역($\lambda \sim 330 \text{ nm}$)보다 훨씬 장파장 영역($\lambda : 402 \sim 412 \text{ nm}$)에서 PL 피크가 관측되었다는 점이다. 이 현상은 magnetron sputter로 성장한 ZnS의 경우에도 관측된 바 있고[17], colloid 방법으로 합성된 ZnS의 경우에도 관측된 바 있는데[18], 본 연구에서와 같이 용액성장법으로 성장한 ZnS의 경우에 관측되어 보고되는 것은 본 연구가 최초이다. 이 현상은 본 연구의 결과처럼 ZnS가 nanometer 사이즈의 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. 이에 따라

Fig. 6에서처럼 예상보다 장파장 영역에서 PL피크가 형성된 것이다. 즉 전도대-충만대 천이(interband transition)가 아닌 표면준위-충만대 천이가 이루어진 것이다. 표면준위의 예로서는 뚫린 결합(dangling bond), 공공, 불순물 등을 들 수 있다.

Fig. 6을 자세히 보면 주목할만한 사실이 또 하나 있는데, 성장시간에 따라 PL피크의 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.

4. 결 론

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) 75°C일 때 성장률은 낮으나 가장 균일하고 안정한 막을 얻었다.

3) UV-스펙트럼 측정 결과, 본 연구에서 성장한 ZnS 박막은 에너지밴드갭이 3.69 eV~3.91 eV로 나타나서 큰 폭의 양자사이즈효과를 나타냈다.

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.

5) 결론적으로 본 연구에서는 nano 사이즈의 입자로 구성된 ZnS 박막을 안정하게 성장할 수 있는 용액성장 조건을 확립했고, 이를 토대로 ZnS의 광학적 특성을 재현성있게 조절할 수 있음을 보였다.

참 고 문 헌

- [1] M. Steigerwald and L.E. Brus, Annu. Rev. Mater. Sci. 19 (1989) 471.
- [2] A.P. Alisatos, A.L. Harris, N.J. Levino, M.L. Steigerwald and L.E. Brus, J. Chem. Phys. 89 (1988) 4001.
- [3] Z. Porada and E. Schabowska, Thin Solid Films 145 (1986) 75.
- [4] M. Yoneta, M. Ohishi and H. Saito, J. Cryst. Growth 127 (1993) 314.
- [5] A. Aboundi, M. Diblasio and D. Bouchara, Phys. Rev. B50 (1994) 11677.
- [6] J.M. Dona and J. Herrero, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2810.
- [7] P.J. Sebastian, J. Campos and P.K. Nair, Thin Solid Films 227 (1993) 190.
- [8] I. Kaur, D.K. Pandya and K.L. Chopra, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 943.
- [9] P.K. Nair, M.T.S. Nair and J. Campos, J. Solar Energy Mater. 15 (1987) 441.
- [10] J. Ihanus, M. Ritala, M. Leskela and T. Prohaska, Appl. Surf. Sci. 120 (1997) 43.
- [11] Landolt-Bornstein Series vol. 17, subvol. b, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [12] K.L. Chopra and S.R. Das, Thin Film Solar Cells, Plenum Press, New York (1983).
- [13] J.M. Dona and J. Herrero, J. Electrochem. Soc. 141(1) (1994) 205.
- [14] D.S. Chuu and C.M. Dai, Phys. Rev. B45 (1992) 11805.
- [15] F. Bassani and G.P. Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon, Oxford (1975).
- [16] T. Maruyama and T. Kawakuchi, Thin Solid Films 188 (1990) 323.
- [17] S.K. Mandal, S. Chaudhuri and A.K. Pal, Thin Solid Films 350 (1999) 209.
- [18] W. Chen, Z. Wang, Z. Lin and L. Lin, J. Appl. Phys. 82 (1997) 3111.