

용액성장된 ZnS 박막의 표면형상 및 양자사이즈효과

이종원[†] · 이상욱 · 조성룡 · 김선태 · 박인용 · 최용대*

한밭대학교 신소재공학부

*목원대학교 광전자물리학과

Surface Morphology and Quantum Size Effect of ZnS Thin Film Grown by Solution Growth Technique

Jongwon Lee[†], Sangwook Lee, Sung Ryoung Cho, Seontai Kim, In Yong Park and Yong Dae Choi*

Department of Materials Engineering, Hanbat National University Taejon 305-320

*Department of Optical & Electronic Physics, Mokwon University Taejon 302-729

(2001년 10월 18일 받음, 2001년 12월 29일 최종수정본 받음)

Abstract In this study, the nanosized ZnS thin films that can 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 surface morphology and film thickness and grain size dependence on the growth conditions 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). With decreasing growth temperature and decreasing concentration of precursor solution, the surface morphology of film was found to be improved. Also, the film thickness depends largely on the ammonia concentration. In particular, this is the first time that the surface morphology dependence of ZnS film grown by SGT on the ammonia concentration is reported. The energy band gaps of samples were determined from the optical transmittance values, 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. It was also shown that the quantum size effect of SGT grown ZnS is larger than that of the ZnS films grown by most other growth techniques.

Key words: ZnS, Solution Growth Technique, Growth Condition, Surface Morphology, Quantum Size Effect

1. 서 론

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.

지금까지 박막형 ZnS는 주로 진공열증착법¹⁾, 분자선증착법²⁾, 유기금속기상증착법³⁾ 등의 방법을 통해 성장되어 왔다. 최근에는 박막형 화합물반도체의 성장방법으로 용액성장법 (solution growth technique) 이 개발되었는데 이 용액성장법은 성장온도를 비교적 낮게 할 수 있어서 ($<90^\circ\text{C}$) 입자성장을 재현성이 있게 제어할 수 있고, 비교적 적은 비용으로 대면적의 nano입자 박막을 성장시킬 수 있는 방법이다.⁴⁾

ZnS가 수 nm에서 수십 nm까지의 사이즈를 갖는 nanometer 사이즈의 입자로 합성될 수 있다면 이 nano입자는 분자 상태도 아니고 벌크의 상태도 아닌 그 중간 상태를 취

하게 되어 입자의 사이즈를 변화시킴으로써 에너지밴드갭, 발진파장 등을 조절할 수 있는 새로운 차원의 물질 형태가 된다.⁵⁾ 입자의 사이즈가 이처럼 작게 되면 연속적이었던 에너지 밴드가 불연속적인 구조로 변형되며 흡수edge가 벌크 상태의 에너지갭에 비해 높은 에너지 혹은 낮은 에너지 쪽으로 천이하게 된다.⁶⁾ 이같이 입자의 사이즈가 작아짐에 따라 물리적, 전기적 물성이 변화하는 현상을 양자사이즈효과 (quantum size effect)로 정의하며 이 효과는 전술한대로 입자 사이즈가 매우 작거나, 박막 형태의 시료의 경우 막의 두께가 매우 얇을 때 발생하는 것이다.

본 용액성장법을 이용한 CdS 성장에 대해서는 그간 집중적으로 연구가 이루어져 왔으나⁷⁾, ZnS에 대한 연구는 상대적으로 극히 미미한 실정이다. 본 연구에서는 광전소자용으로 효율적으로 사용할 수 있는 ZnS 박막을 용액성장법으로 성장할 수 있는 성장조건을 최적화하였으며, 특히 성장조건에 따른 막의 표면형상 변화 및 막두께 변화와 같은 박막의 구조적 특성에 대하여 집중적으로 고찰하였다. 아울러 이같은 결과를 토대로 에너지밴드갭 및 발진파장을 재현성 있게

[†] E-mail: jwlee@hanbat.ac.kr

조절할 수 있는 기초적 자료를 마련한다.

2. 실험 방법

2.1 A. ZnS Nano입자 박막성장

ZnS 박막은 용액성장법에 의하여 슬라이드 유리기판 (75mm×25mm)에 성장되었다. 기판세정은 일반적으로 사용되는 다음 방법을 이용하였다. 먼저 염산에 30분간 세정한 후 탈이온수 (deionized water)로 세정하였고 그 후 아세톤에 30분간 초음파세정한 후 다시 탈이온수에 30분간 초음파세정하였다. 박막성장용 혼합수용액에 투입되는 precursor 용액은 다음과 같다. (i) Zinc acetate dihydrate (ZAD, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 1M~2M); (ii) Thiourea ($SC(NH_2)_2$, 2M~4M); (iii) Triethanolamine (TEA, $(HOCH_2CH_2)_3N$, 7.2M); (iv) aq. Ammonia (NH_4OH , 5M~14M). 용액성장법에 대해서는 많은 문헌에 소개된 바 있으며⁸⁻¹⁰, 이를 토대로 본 연구에서는 다음과 같은 절차로 성장을 수행하였다. 전술한 용액 중에서 ZAD, 암모니아 용액, TEA를 자력교반기를 사용하여 상온에서 혼합한 후, 이 혼합수용액에 슬라이드 유리기판을 수직으로 세우고 이를 기설정된 성장온도로 항온 유지된 수조에 장입한 후, 혼합수용액의 온도가 성장온도에 이르면 thiourea 용액을 혼합수용액에 첨가하였다. 즉 thiourea 용액이 첨가되면 ZnS 입자성장이 시작되는 것이므로 thiourea 투입시점을 기점으로 하여 성장시간을 설정하였다.

여러 가지 예비실험결과를 기초로 하여 성장시간은 5분, 15분, 40분, 80분, 120분으로 하였고, 성장온도는 75°C, 80°C, 85°C, 88°C로 하였다. 성장중 혼합수용액은 지속적으로 교반하였다. 성장이 끝난 유리기판은 꺼내서 탈이온수에 넣고 강하게 흔들어서 기판표면에 묻은 ZnS 침전물을 떼낸 후, 30분 이상 탈이온수 초음파세척하여 건조시켰다. 초음파세척 중에 막이 박리되는 현상은 관측되지 않았고 이는 ZnS 막이 유리기판에 강하게 성막되어 있음을 나타내는 것이다.

2.2 특성분석

성장된 막의 결정구조와 결정질은 x-선 회절분석장치 ($CuK\alpha \lambda=0.154178nm$)로 측정하였다. 성장시간, 성장온도, 혼합수용액 농도, 암모니아 농도 등의 변화에 따른 ZnS nano입자의 에너지밴드갭, 광투과도 및 흡수계수의 변화를 측정하기 위해서 UV-spectrophotometer를 사용했으며 입사광의 파장은 200~800nm로 하였다. ZnS 박막을 형성하고 있는 nano입자의 입도와 표면상태를 평가하기 위해서 주사전자현미경을 사용하였고, 막의 두께는 α -step으로 측정했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

3.1.1 결정구조

Fig. 1에는 본 연구에서 성장한 ZnS 박막의 XRD 스펙트럼을 나타내었다. 그림에 나타났듯이 3개의 주요 피크가 관측되었는데 회절각 2θ 가 각각 28.22°, 33.45°, 48.13°,

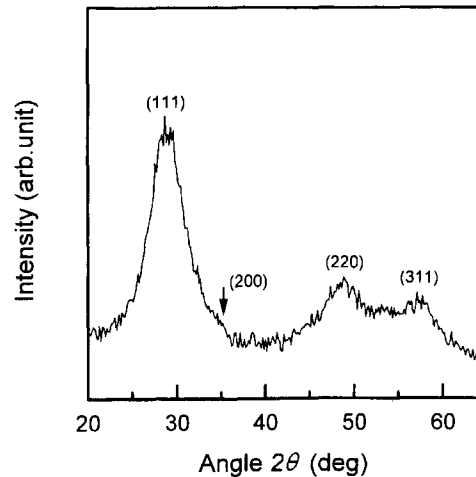


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of ZnS precipitates obtained from the mixed solution.

57.5°에 위치하였다. 용액성장법으로 합성된 ZnS 박막은 성장온도, 혼합수용액의 농도, 암모니아 농도 등의 성장조건에 따라 cubic 구조 (β -ZnS) 또는 hexagonal 구조 (α -ZnS)를 갖는 것으로 알려져 있다.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), (101), (102), (103) 피크 등이 본 연구의 XRD 스펙트럼에는 전혀 관측되지 않은 점등을 고려할 때 본 용액성장법으로 성장한 ZnS 박막은 cubic 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

3.1.2 성장률 및 표면형상

Zn 이온은 최초에는 아세테이트 음이온 (CH_3COO^-)과 결합된 상태로 혼합수용액에 투입되는데, 암모니아 용액과 TEA로부터 공급되는 ammine (NH_3)이 아세테이트를 치환해서 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ tetraammine 화합물 (complex)을 형성한다.⁹ Thiourea가 가열된 (>60°C) 알칼리 수용액에 투입되면 thiourea가 분해되는데 이 때 S^{2-} 이온이 방출되어 나온다. 이 S^{2-} 이온은 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 의 ammine을 치환하게 되는데 이를 통하여 ZnS nano입자가 형성되는 것이다. 즉, 다음 식과 같은 절차를 통하여 ZnS nano 입자가 형성되는 것이다.

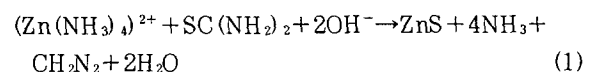


Table 2에는 본 연구에서 사용한 성장조건을 열거하였다. 본 연구의 주요 성장조건은 혼합수용액의 조성, 성장온도, 암모니아 농도, 성장시간 등이 되겠는데, 여러 가지 예비실험 결과 Table 2와 같이 성장조건을 확정한 것이다. 즉 막성장이 전혀 안되거나 막의 상태가 극히 불량한 성장조건은 고려 대상에서 제외시켰고, Table 2는 그와 같

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
28.22	111	28.58	111	26.90	100
				28.58	002
				30.56	101
33.45	200	33.12	200	39.64	102
48.13	220	47.61	229	47.61	110
57.50	311	56.45	311	51.85	103
				56.45	112

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

Table 2. Fixed Growth Conditions for Solution Growth of ZnS Thin Films in this study.

Governing Factors	ZAD conc. (M)	Thiourea conc. (M)	aq. Ammonia conc. (M)	Growth Temp. (°C)
Concentration of Zn & S Precursors	1	2	14	80
	1.5	3	14	80
	2	4	14	80
Growth Temp. I	1	2	14	75
	1	2	14	80
	1	2	14	85
Growth Temp. II	1.5	3	14	75
	1.5	3	14	80
	1.5	3	14	85
	1.5	3	14	88
Concentration of aq. Ammonia	1.5	3	5	75
	1.5	3	6	75
	1.5	3	7	75
	1.5	3	8	75
	1.5	3	10	75
	1.5	3	14	75

은 결과로 확정된 성장조건이다. 예를 들어서, Zn와 S precursor의 용액인 ZAD와 thiourea 용액의 농도의 경우 ZAD:thiourea=0.5M:1M을 시도하였으나 막성장이 거의 이루어지지 않았다. 이는 본 연구에서 적용하고 있는 온도 범위에서는 이같은 precursor의 농도로는 ZnS 입자 형성에 필요한 Zn^{2+} 이온과 S^{2-} 이온의 수가 너무 적거나, 입자가 형성되어 박막으로 성장된다 해도 막의 두께가 너무 적어서 실제적으로 사용할 수 없게 된다. 따라서 본 연구와 같은 용액성장법에 의한 ZnS 박막성장의 경우, 실제로 사용할 수 있는 막으로 성장될 수 있는 precursor 용액의 최저 입체농도는 약 ZAD 1M, thiourea 2M 전후임을 알 수 있다.

Fig. 2는 ZAD와 thiourea 용액 몰농도가 1M:2M, 1.5M:3M, 2M:4M인 경우에 대해서 성장시간에 따른 ZnS 박막의 두께를 나타낸 것이다. 몰농도가 1M:2M, 1.5M:3M의 경우에는 시간에 따른 막두께 증가율, 즉 성장률이 큰 차이가 없으나 몰농도가 2M:4M인 경우 성장률이 크게 증가함을 알 수 있다. 더욱이 SEM으로 관측한 ZnS

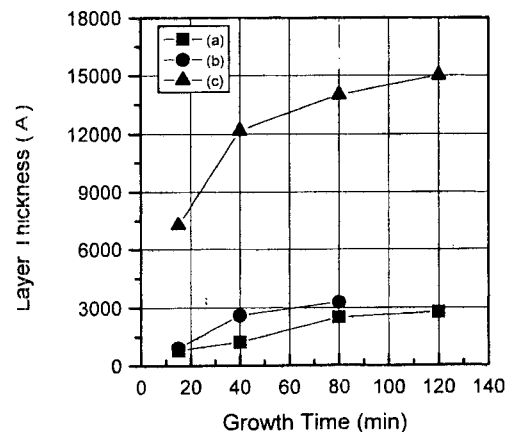
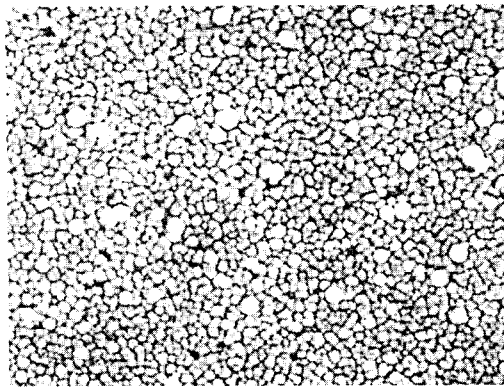
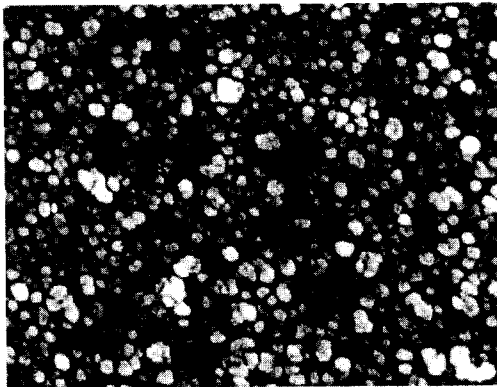


Fig. 2. Layer thickness plotted as a function of growth time. (a) ZAD 1M, thiourea 2M, (b) 1.5M, 3M (c) 2M, 4M, respectively. Ammonia 14M and growth temperature 80°C for all the cases.

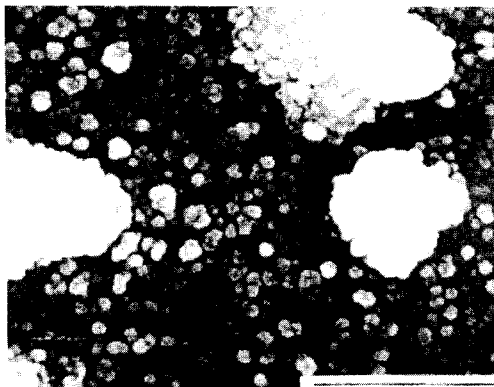
박막의 표면형상은 ZAD와 thiourea의 몰농도가 1M:2M, 1.5M:3M, 2M:4M로 갈수록 표면이 불균일해지고 거칠어



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM micrographs of samples in Fig. 2. Fig. 3(a), 3(b), 3(c) correspond to samples (a), (b), (c) in Fig. 2, respectively. A marker represents 1 μ m.

지며, 특히 혼합수용액 내에서 형성된 침전물이 박막 위에 붙는 경향이 심해졌다(Fig. 3 참조). 이처럼 ZAD와 thiourea 용액의 몰농도 비 (ratio)가 동일해도 2M:4M의 경우에 표면형상이 가장 불균일하게 나타나는 것은, precursor의 농도가 높으면 precursor로부터 이탈되어 나오는 Zn^{2+} 와 S^{2-} 이온의 농도가 증가하고, 이에 따라 전술한 tetraammine 화합물로 형성되지 않은 자유이온들이 급속도로 수용액 내에서 침전물을 형성하고 이 침전물이 막 표면에 붙어서 발생한 현상으로 보인다. 그리고 Fig. 3으로부터 본 용액성장법에 의해 성장된 ZnS 박막은 전술한 대로

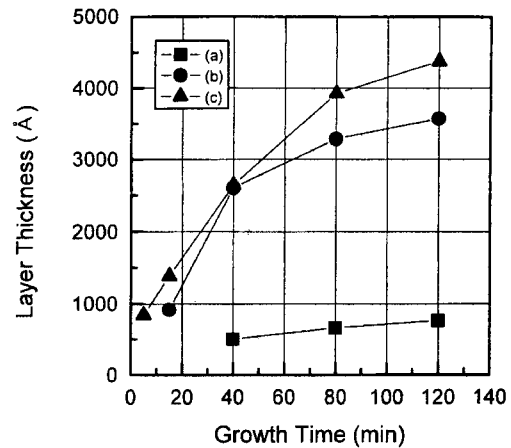
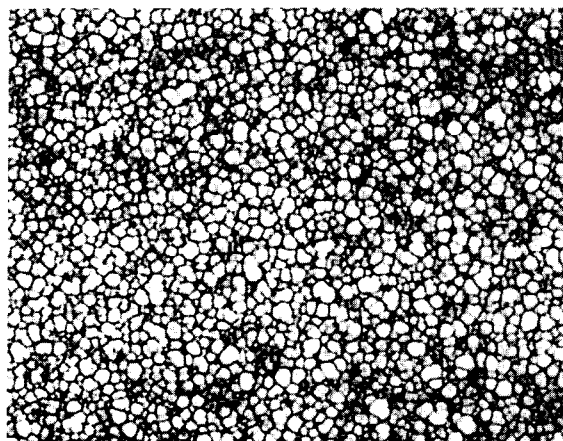


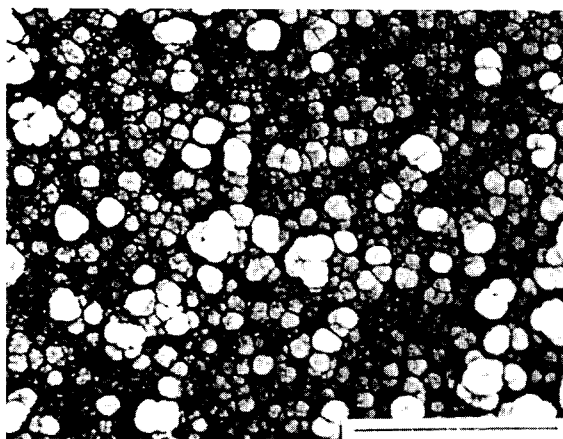
Fig. 4. Layer thickness plotted as a function of growth time. (a) growth temperature 75°C, (b) 80°C, (c) 88°C. Bath condition : ZAD 1.5M, thiourea 3M, ammonia 14M.

nanometer (수 nm~수십 nm)의 입자로 이루어져 있음을 분명히 알 수 있었다. 그림으로부터 특기할만한 다른 사항은 ZAD와 thiourea의 몰농도가 줄어들에 따라 막표면의 균일도가 향상되기는 하지만 균일도가 100% 완벽하지는 않은데, 이는 용액성장법은 화학기상증착법, 분자선증착법 등의 일반적인 기체상태의 물리적 증착법과는 달리 성장액상상태에서 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. 참고로, 편의상 Fig. 3(c)에만 스케일바를 표시하였는데, (a)와 (b)에도 동일한 스케일바가 적용되며, 이는 Fig. 5와 Fig. 7에도 동일한 내용이 적용됨을 밝힌다.

Fig. 4에는 성장온도에 따라 ZnS 박막의 성장률이 어떻게 변화하는지를 보였는데, 성장온도가 증가함에 따라 성장률은 급속히 증가하였다. 이는 성장온도가 증가함에 따라 전술한 Zn complex, 즉 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 가 쉽게 분해되어 ZnS가 쉽게 형성되고, 또한 Zn^{2+} 및 S^{2-} 이온의 운동에너지가 증가하여 상호 반응하는율이 증가함에 따라 역시 입자형성이 효율적으로 발생해서 막의 두께가 증가하는 것에 기인한다.²¹⁾ Fig. 4에서 주목할만한 사실은 대체적으로 성장초기에 막두께가 급속히 증가한 후, 나중에는 막두께 증가율이 대체로 포화되는 경향인데, 이는 성장시간 증가에 따라 혼합수용액 내에서 ZnS 침전물이 급속히 형성되어 박막 성장에 필요한 자유 Zn^{2+} 이온과 S^{2-} 이온의 수가 급속히 감소하기 때문이다.¹³⁾ Fig. 5에는 이들 시료의 SEM 사진을 보였다. Fig. 5(a)는 Fig. 4의 75°C의 경우에, Fig. 5(b)는 Fig. 4의 88°C의 경우에 해당된다. 그림에서 보듯이 성장온도가 75°C로 낮은 경우, 막이 치밀하고 균일하며 입자의 사이즈가 작을 뿐 아니라 입자사이즈의 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 입자사이즈의 분포도



(a)



(b)

Fig. 5. SEM micrographs of samples in Fig. 4. Fig. 5(a) and 5(b) correspond to samples (a) and (c) in Fig. 4, respectively.

상대적으로 넓어졌음을 알 수 있다. 참고적으로 성장온도가 70°C 이하인 경우 어떠한 성장조건 하에서도 막성장이 이루어지지 않았는데 이는 본 연구에서와 같이 용액성장법으로 ZnS nano입자 박막을 성장할 경우 막성장이 이루어질 수 있는 최소입계 성장온도가 약 70°C~75°C 사이의 영역이라는 것을 의미한다.

Fig. 6에는 본 연구에 적용된 암모니아 용액의 몰농도 변화에 따른 막두께의 변화를 실었다. 이 같은 양상은 용액성장법의 특징적 현상이라고 할 수 있는데, 화합물반도체의 용액 성장에 있어서 두 가지 반응이 항상 상호 경쟁적으로 발생한다.¹⁴⁾ 하나는 기관과 ZnS 입자와의 반응, 즉 ZnS 박막성장 (이종반응) 이고, 다른 하나는 혼합수용액 내의 ZnS 입자들간의 반응, 즉 ZnS 침전물 형성 (동종반응)이다. 일반적으로 암모니아 농도가 낮을 때는 이종반응 즉 박막성장이 매우 느린 반면 침전물의 양은 엄청나게 많게 되며, 암모니아 농도가 높을 경우에는 박막성장 속도도 느리고 침전물이 형성되는 양도 매우 적게 된다. 실제로 본 연구의 경우에도 Fig. 6에는 표시하지 않았지만 암모니아 농도 2M을 시도한 바 있는데 박막성장은 전혀 이루어지지 않

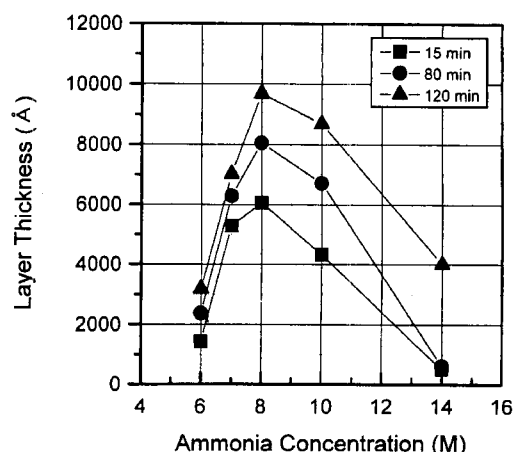


Fig. 6. Effect of ammonia concentration on the layer thickness. Bath condition : ZAD 1.5M, thiourea 3M, growth temperature 75°C.

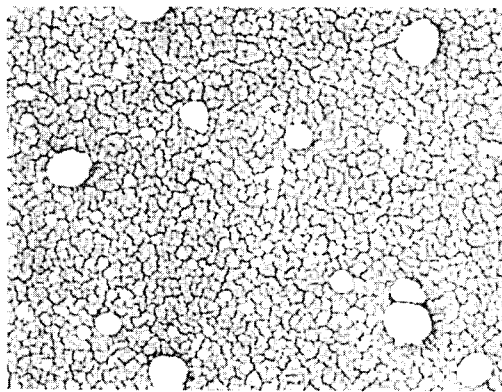
은 반면, 혼합수용액으로부터 수합한 ZnS 침전물의 양은 매우 많았다. 반면 암모니아 14M의 경우에는 박막의 두께도 얇고, ZnS 침전물도 거의 수합할 수 없었다.

화합물반도체 박막을 특정 기관에 용액성장법에 의하여 성장시킬 때 일반적으로 다음과 같은 단계를 거친다.¹⁵⁾

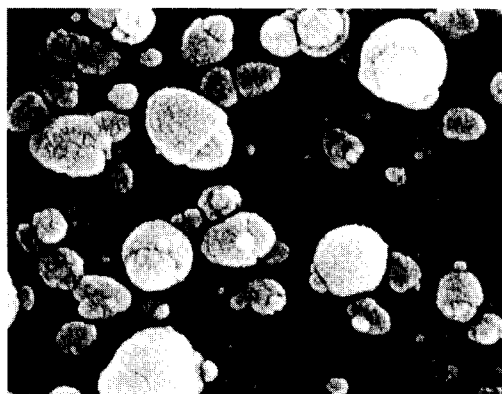
- 1) M-L 화합물 (complex) (M: Zn와 같은 금속 양이온, L: ammine과 같은 ligand)의 형성
- 2) M-L 화합물의 기관으로의 확산
- 3) M-L 화합물의 기관에의 흡착
- 4) X (S와 같은 음이온)의 M-L 화합물에서의 접근 및 M-L 결합의 와해
- 5) X 음이온의 ligand 치환 및 MX 입자 형성 및 박막 형성

본 연구에서와 같은 ZnS 박막의 용액 성장에 있어서 암모니아 용액의 농도는 다음과 같은 양상으로 박막 성장률에 영향을 미친다. 먼저 암모니아 용액의 농도가 낮은 경우, ligand 물질 (NH_3)이 부족하게 되어 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 화합물 형성이 어렵게 되고, 이에 따라 상술한 단계 i)이 성취되지 못하며, 결과적으로 박막의 두께가 얇고 성장률도 낮게 된다. 반면 암모니아 용액의 농도가 너무 높은 경우에도 상술한 단계 iv), 즉 M-L 결합의 와해단계가 이루어지기 어렵게 된다. 즉 ligand를 S^{2-} 이온이 치환하기 어렵게 되고, 이에 따라 박막의 형성이 어렵고 막의 두께도 작게 되는 것이다. Fig. 6에서와 같이 본 연구의 결과도 이 같은 양상을 잘 반영하고 있다.

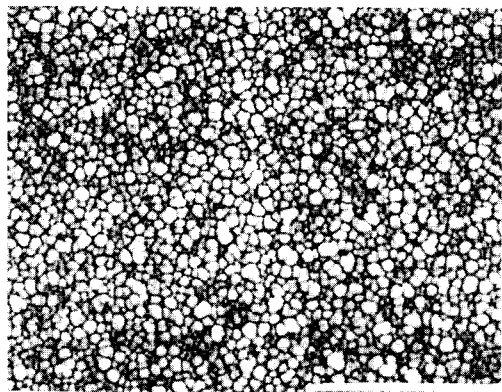
Fig. 7(a)는 암모니아 6M, 7(b)는 8M, 7(c)는 14M의 경우를 각각 나타내고 있는데 Fig. 6에서 설명했듯이 8M의 경우가 막두께가 가장 두꺼운 경우이다. 먼저 특기할만한 사실은 암모니아 8M의 경우 막의 균일도가 매우 불량하고, ZnS가 단일 입자 상태가 아니고 이들 입자들이 응집되어 커다란 침전물 혹은 덩어리의 형태로 존재함을 알 수 있다. 즉 ZnS가 이렇게 덩어리 상태로 성장되었으므로 막의 평균 두께는 크게 증가했으나 막의 표면균일도 상태는 극히



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. SEM micrographs of samples in Fig. 6. Fig. 7(a), 7(b), and 7(c) correspond to ammonia concentration of 6M, 8M, and 14M, respectively.

불량함을 알 수 있다. 6M의 경우 막의 균일도는 양호하기는 하지만 ZnS 침전물이 다소 응집되어 막표면에 붙어있었다. 14M의 경우 막의 균일도도 양호하고 입자사이즈도 비교적 균일하며, 입자의 응집 성향도 적어서 가장 양호한 성장상태 및 표면형상을 나타냈다. 참고로 암모니아 7M과 10M의 경우에는 막의 표면균일도가 각각 6M과 8M 그리고 8M과 14M의 중간정도를 나타냈다. 용액성장법으로 성장한 ZnS는 성장물이 비교적 낮은 물질로 알려져 있는데¹⁵⁾,

성장물을 향상시키려는 목적으로 암모니아 농도를 8M(단, 본 연구의 기준임)로 사용했을 경우 성장물은 빠르나 막의 표면상태가 대단히 불량하게 된다는 것을 알 수 있다. ZnS 막의 표면상태가 이렇게 불균일한 경우 향후 소자제작을 위한 여러 가지 공정에 큰 어려움이 따를 것으로 예상된다. 참고로 용액성장법으로 성장한 ZnS에 대하여, 암모니아 몰 농도 변화에 따른 막 표면형상의 변화에 대한 보고는 본 연구에서 최초로 이루어지는 것임을 밝힌다.

3.2 양자사이즈효과 (Quantum Size Effect)

전술한대로 ZnS 박막은 발광다이오드, 광전모듈레이터, 태양전지 등의 광전소자에 사용되는 중요한 물질이다. 이에 따라 본 연구에서 설정한 주요 연구목표 중 하나는 용액성장법의 성장조건을 조절하여 시료의 막두께를 재현성이 있게 조절할 수 있는 기틀을 마련하는 것이고, 이를 토대로 ZnS nano입자 박막의 광학적 특성을 조절하고자 하는 것이다. 이에 따라 Fig. 8에는 UV-Spectrophotometer를 사용해서 성장시간이 각각 15분(막두께 0.08 μ m/ 평균입도 100 Å), 80분(0.14 μ m/140 Å), 120분(0.23 μ m/290 Å)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.¹⁶⁾ 본 연구에서는 ZnS nano입자 박막의 막두께의 변화에 따라 전술한 양자사이즈 효과가 어떻게 변화하는지를 관찰하는 것이 주된 연구목적의 하나이므로, Fig. 8의 광투과도 결과를 이용해서 막두께 증가 및 감소에 의한 blue-shift 혹은 red-shift 여부, 즉 에너지밴드갭 증감 현상을 연구하고자 하는 것이다. 이같은 배경을 토대로 Fig. 9에는 광흡수계수(optical absorption coefficient) α 의 제곱을 광에너지 $h\nu$ 의 함수로 표현했다. 이를 위해서는 Fig. 8의 광투과도 값을 이용해야 하는데, 광투과도는 다음 식에서와 같이 사용될 수 있다.

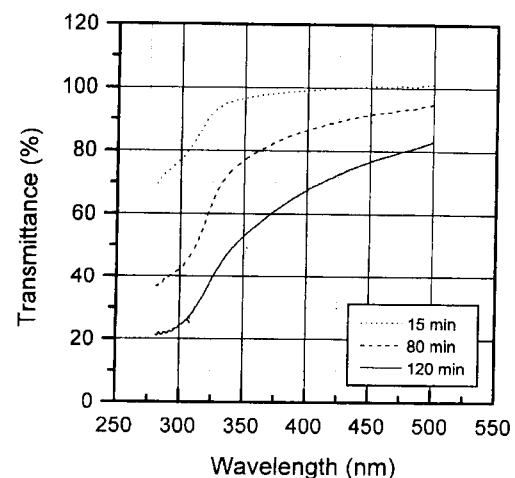


Fig. 8. Optical transmittance of different growth time, plotted as a function of emission wavelength. Bath condition : ZAD 1M, thiourea 2M, ammonia 14M, growth temperature 80°C.

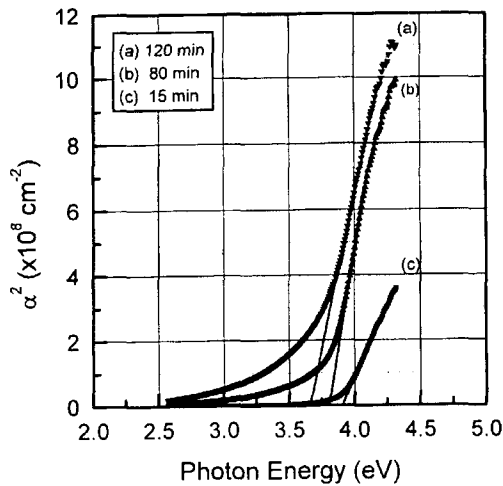


Fig. 9. Square of absorption coefficients of different growth time, plotted as a function of photon energy.

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (2)$$

여기서 I 와 I_0 는 각각 투과광과 입사광의 강도이고 α 는 흡수계수, t 는 막의 두께이다. 여기에서 I/I_0 는 Fig. 8에 주어진 광투과도이므로 알고 있는 수치이고, 박막두께 t 도 주어져 있으므로 광에너지 $h\nu$ 에 따른 흡수계수 α 는 계산될 수 있으며, 이 α 의 제곱과 광에너지와의 관계를 Fig. 9에 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 α^2 은 $h\nu$ 에 대하여 거의 선형적으로 변하고 있으며, 이 같은 종류의 밴드간 천이 (interband transition)에 대하여는 다음과 같은 식이 적용될 수 있다.¹⁷⁾

$$\alpha^2 = A (h\nu - E_g) \quad (3)$$

여기서 A 는 상수이다. 이식을 이용하여 성장시간 15분, 80분, 120분인 본 ZnS 시료의 에너지밴드갭을 구하려면 α^2 을 0으로 놓으면 되고 이 때 얻어진 $h\nu$ 를 그 시료의 E_g 와 같게 놓으면 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 상기한다면¹⁴⁾, 본 연구에서 얻은 ZnS 시료의 경우 blue-shift, 즉 에너지밴드갭 증가는 약 0.04 eV (120분 성장시료, 막두께/평균입도 $0.23 \mu\text{m}/290 \text{ \AA}$), 0.15 eV (80분 성장시료, $0.14 \mu\text{m}/140 \text{ \AA}$), 0.26 eV (15분 성장시료, $0.08 \mu\text{m}/100 \text{ \AA}$)로 나타난 것이다. 참고로, 일반적으로 반도체 나노입자의 경우 입자사이즈가 100 \AA (10nm) 이하일 경우에 양자사이즈효과가 현격하게 나타나는데¹⁴⁾, 본 연구에서는 입자사이즈가 10nm 이상 되어도 양자사이즈효과가 나타났다. 즉, SEM으로 측정된 입자사이즈보다 실제 입자사이즈가 다소 적을 수도 있음을 밝힌다.

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 있는데¹⁸⁾, 이들의 연구에서는 ZnS 박막의 두께가 $0.13 \mu\text{m}$ 인 경우 (평균입도 400 \AA) blue-shift $\Delta E_g = 0.05$ eV로 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 ZnS과 비교하여 막두께는 거의 비슷하나 평균입도가 작아서 blue-shift 즉 양자사이즈효과가 크게 나타난 것으로 보인다. 그리고 precursor 물질은 다른 물질을 사용하되 본 연구와 동일한 용액성장법을 사용한 연구도 있었는데¹³⁾ 이들의 연구에서는 zinc sulfate (ZnSO_4)와 thiourea를 precursor로 사용하고 반응촉진물질로 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.

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) Zn/S precursor 용액의 농도가 1M/2M일 때, 그리고 성장온도가 75°C 일 때 성장률은 낮으나 입자사이즈가 균일하고 표면형상이 안정한 막을 얻었다.
- 3) 박막의 성장률은 암모니아 농도에 따라 크게 좌우되었고, 막의 표면형상 관점에서 볼 때 암모니아 농도 14M에서 가장 균일하고 안정된 막을 얻었다.
- 4) UV-스펙트럼 측정 결과, 본 연구에서 성장한 ZnS 박막은 에너지밴드갭이 3.69 eV ~ 3.91 eV로 나타나서 큰 폭의 양자사이즈효과를 나타냈다.
- 5) 결론적으로 본 연구에서는 nano 사이즈의 입자로 구성된 ZnS 박막을 안정하게 성장할 수 있는 용액성장 조건을 확립했고, 이를 토대로 ZnS의 광학적 특성을 재현성 있게 조절할 수 있음을 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (과제번호 R01-2000-00235) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. Z. Porada, E. Schabowska, *Thin Solid Films*, **145**, 75

- (1986).
2. M. Yoneta, M. Ohishi, H. Saito, *J. Cryst. Growth*, **127**, 314 (1993).
 3. A. Abounadi, M. Diblasio, D. Bouchara, *Phys. Rev.*, **B50**, 11677 (1994).
 4. J.M. Dona, J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2810 (1992).
 5. M. Steigerwald, L.E. Brus, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19**, 471 (1989).
 6. A.P. Alisatos, A.L. Harris, N.J. Levino, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4001 (1988).
 7. P.J. Sebastian, J. Campos, P.K. Nair, *Thin Solid Films*, **227**, 190 (1993).
 8. I. Kaur, D.K. Pandya, K.L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 943 (1980).
 9. P.J. Sebastian, J. Campos, P.K. Nair, *Thin Solid Films*, **227**, 190 (1993).
 10. J. Ihanus, M. Ritala, M. Leskela, T. Prohaska, *Appl. Surf. Sci.*, **120**, 43 (1997).
 11. Landolt-Bornstein Series vol. 17, subvol. b, Springer-Verlag, Berline (1982).
 12. K.L. Chopra, S.R. Das, "Thin Film Solar Cells", Plenum Press, New York (1983).
 13. J.M. Dona, J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 205 (1994).
 14. O.L. Arenas, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Semicond. Sci. Tech.*, **12**, 1323 (1997).
 15. P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. Garcia, O.L. Arenas, Y. Pena, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, **52**, 313 (1998).
 16. D.S. Chuu, C.M. Dai, *Phys. Rev.B*, **45**, 11805 (1992).
 17. F. Bassani, G.P. Parravicini, "Electronic States and Optical Transitions in Solids", Pergamon, Oxford (1975).
 18. T. Maruyama, T. Kawakuchi, *Thin Solid Films*, **188**, 323 (1990).
 19. S.K. Mandal, S. Chaudhuri, A.K. Pal, *Thin Solid Films*, **350**, 209 (1999).
 20. W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, L. Lin, *J. Appl. Phys.*, **82**, 3111 (1997).
 21. A. Mondal, T.K. Chaudhuri, P. Pramanik, *Sol. Energy Sol Cel*, **7**, 431 (1983).