

## ZnS/CdS 분말과 박막의 구조 및 광학적 특성

### Structural and Optical Characteristics of ZnS/CdS Powders and Thin Films

장기석\*

Ki-Seog Chang

#### Abstract

The ZnS/CdS thin films were made using 99.99% ZnS and CdS(Aldrich) powders in  $7 \times 10^{-6}$  torr. The ZnS layer was coated over the CdS layer on an AlO<sub>x</sub> membrane within a vacuum, at the average speed of 1 Å/sec. After studying the ZnS/CdS and CdS thin films(both with the dimensions of 2.52nm), using fluorescence spectroscopy and comparing the respective results together, we found that although both of the resulting spectra peaked at 390nm, the ZnS/CdS thin films showed a narrower peak, and a higher intensity of photoluminescence than the CdS thin films. The particles of ZnS/CdS thin films also proved to be more homogeneous in size. In addition, the ZnS layer acted as a protective layer. Also, after studying the spectra of ZnS/CdS thin films taken 30 days after their preparation, we found no signs of aging. These results were verified through the scanning electron microscopy(SEM), EDX analysis, thin film X-ray diffraction, and luminescence spectroscopy.

Keywords : Vacuum Coating Technique, Fluorescence Spectroscopy, CdS Wurtzite Nanostructures

#### 1. 서론

II족의 원소(Zn, Cd 등) VI족 원소(S, Se, Te 등)로 구성되는 II-VI족 화합물 반도체는 모두 직접 천이형 에너지대 구조를 가지고 있으며, 흡수단(absorption edge) 이하의 파장영역에서 흡수 계수가 매우 크다<sup>[1]</sup>. 따라서 태양광이나 유사한 파장을 조사하는 광원에 의해 광분해하는 화합물 반도체로 CdTe, CdSe나 CdS 등에 대한 관심은 높다. 비산화물(nonoxides)인 II-VI족 화합물 반도체, CdS, CdSe와 CdTe 등의 박막형 태

양전지는 태양광에 직접 노출될 경우 심한 노화/산화 문제 및 열화현상과 상대적으로 낮은 효율 때문에 아직까지 실용화에는 한계가 있다<sup>[1]</sup>.

일반적으로 화합물 반도체인 ZnS와 CdS는 zinc blende(sphalerite) 구조와 wurtzite 구조를 갖는다(Fig. 1)<sup>[2]</sup>. 화합물 반도체의 경우 입자 크기 조절에 의해 밴드갭 조절이 가능하여 물리적/광학적 성질 변화는 결정 크기에 따라 다르다<sup>[3]</sup>.

따라서 본 연구에서는 AlO<sub>x</sub> 형판 위에 진공증착 방식으로 코팅한 CdS 나노구조와 CdS 층 위에 ZnS 층을 코팅한 ZnS/CdS 나노구조를 분석하고, 이들의 광학적 특성을 연구하였다. 또한, 박막 입자크기에 따른 광학적 흡수 및 발광 스펙트럼으로 ZnS/CdS 박막 및 CdS 박막을 비교 분석하였다. ZnS/CdS 및 CdS 나노

† 2010년 4월 30일 접수~2010년 7월 23일 게재승인

\* 공군사관학교(Korea Air Force Academy)

책임저자 : 장기석(eunja59@naver.com)

구조의 광학적 특성은 나노크기 광센서, 스위치, 전자 등의 응용과 이해에 도움이 될 것이다.

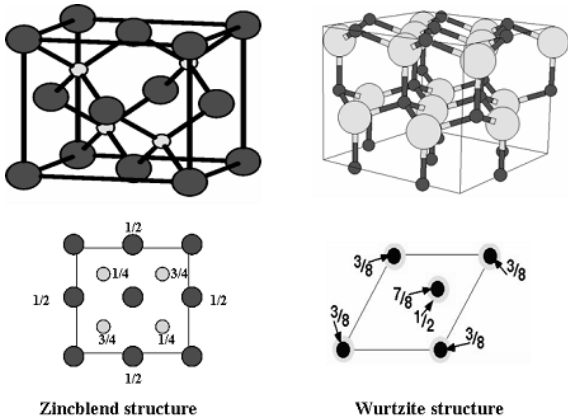


Fig. 1. ZnS(sphalerite) 및 CdS(wurtzite) 박막(thin films)의 단위체(unit-cell)<sup>[2]</sup>

## 2. 실험

**분말 시료 :** 고순도의 ZnS 및 CdS 분말을 진공중에서 가열하여 AlO<sub>x</sub> 기판 위에 박막을 형성하였다. 사용한 시료는 Aldrich사의 순도 99.99% ZnS와 CdS 분말로 미세하며 흰색과 노란색을 띄고 있다. 분말시료는

IR 정제기(pelletizer)를 이용하여 ZnS와 CdS 정제(ZnS and CdS pellet)로 만들고, 금(Au)으로 코팅하였다. ZnS와 CdS 분말시료의 SEM과 EDX 분석결과는 Fig. 2와 같다.

**박막 제조<sup>[1]</sup> :** 박막 제작에 사용한 진공 증착기는 varian사의 3118 system이고, 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 진공도는 mechanical pump와 oil diffusion pump를 사용하여, 6×10<sup>-6</sup>torr로 유지하였다. ZnS분말과 CdS분말을 증착하는 동안에는 7×10<sup>-6</sup>torr까지의 변화가 있었다. 증착 과정은 boat에 ZnS 분말과 CdS 분말을 각각 넣고, shutter를 닫은 상태에서 전압은 5V로 고정하고 전류를 5분 동안 천천히 증가시켰으며, 시료의 기화가 충분히 안정된 후 shutter를 열어주었다. 2% 정도의 전류가 증가하더라도 boat 내의 시료가 떨리다가 튀어나가는 현상이 생겨서 빠른 증착 속도로 가열시키지는 못했고, 평균 증착속도가 1 Å/s로 유지되도록 IC6000을 동작시켰다. 증착되는 박막의 두께가 커질수록 색깔 변화가 관측되었으므로, 계측기와 박막의 색깔 변화를 참조하여 계측기를 보면서 최종 두께를 결정하였다. 가열되는 동안의 증착 속도는 ±0.1 Å/s의 변화가 있었다. 증착되는 ZnS와 CdS는 분말 상태에서 기화되어 진공 chamber안에 고루 퍼졌다. 이 기체 ZnS와 CdS는 boat 위에 설치된 AlO<sub>x</sub> 기판에서 차례로 응축되어 다시 고체로 안정되면서 박막을 형성하는데, ZnS 층은 위에, CdS 층은 아래에 위치하였다. 기판은 슬라이드 유리판(SiO<sub>2</sub>)과 다공성 산화알루미늄 형판(AlO<sub>x</sub>)을 사용하였다(Fig. 3).

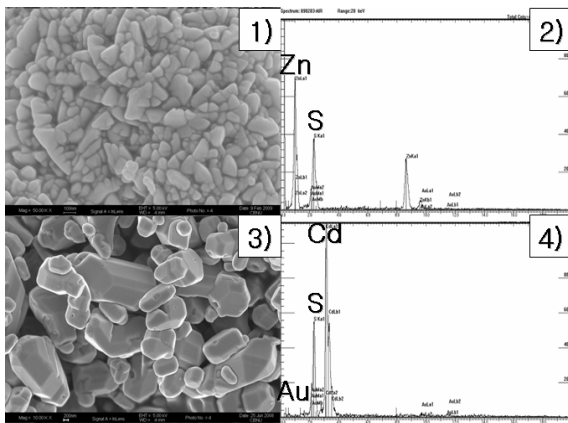


Fig. 2. 1) and 3) SEM views (left) of ZnS and CdS powders. 2) and 4) Energy dispersive X-ray spectrometric analyses (right) with the presence of (Zn, S) on ZnS pellet and (Cd, S) on CdS pellet, respectively

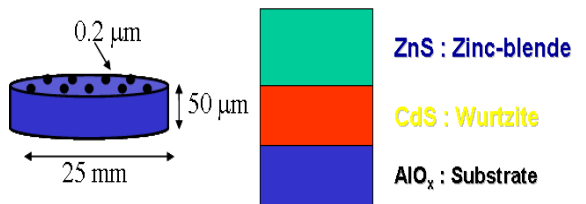


Fig. 3. Systematic diagrams of AlO<sub>x</sub> template (left) AlO<sub>x</sub> layer, ZnS layer, and CdS layer (right)

**분광학적 특성**

**X-선 측정** : 사용하였던 ZnS 및 CdS 분말시료, SiO<sub>2</sub> 유리판 위에 코팅된 ZnS/CdS 박막과 AlO<sub>x</sub> 형판을 이용하여 합성된 ZnS/CdS 박막과 CdS 박막 생성물의 X-선 회절패턴(X-ray powder diffraction pattern; X-ray source : CuKα monochromatic radiation)은 필립스사의 회절기(Philips diffractometer)를 이용하여 측정하였다. 또한, 단결정의 결정구조로부터 얻어진 자료와 함께 컴퓨터 프로그램의 하나인 LAZY-PULVERIX(the computer program LAZY-PULVERIX)<sup>[4]</sup>에 의해서 계산된 피크의 모양과 위치를 비교하여 합성된 물질을 확인하였다.

**박막 측정** : 주사현미경(SEM : Scanning Electron Microscope)을 이용한 나노튜브의 형상을 다음과 같은 절차로 측정하였다. AlO<sub>x</sub> 형판 위에 코팅된 ZnS/CdS 박막과 CdS 박막을 접착제를 이용하여 종이 타월에 부착시킨다. 접착제가 굳은 다음, 사포를 이용하여 박막 표면의 일부를 제거한다. 시료는 양면 구리 테이프를 사용하여 SEM stubs에 고정시키고, Anatech sputter coater를 이용하여 20nm-Au를 코팅한다. 튜브 형상은 주사현미경, Phillips 505 microscope를 이용하여 얻었다. SEM 단면사진을 이용하여 ZnS/CdS 박막 및 CdS 박막의 표면형상을 관찰하였다. 또한, 에너지 분산 X-선 분광학 분석(Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis - Kevex Super 8000 Microanalyzer)을 통해서 원자 Zn, 원자 Cd과 원자 S를 확인하고, ZnS/CdS 박막의 표면성분 분포를 조사하였다.

**형광 측정** : ZnS/CdS 및 CdS 형광체의 분광학적 측정은 Cary excitation, Oriel emission monochromator와 Oriel 350-w Xe lamp가 장착된 Spectrofluorimeter를 사용하였다. 광학적 성질의 측정을 위한 시료는 합성된 분말, 박막 및 양자점의 결정체 상태이며, 발광물질의 형광 분광선은 monochromator를 이용하여 형광과장을 PMT에 집계하였다.

**3. 결과 및 토론**

가. ZnS/CdS 박막의 표면형상 측정

Fig. 4는 다공성 AlO<sub>x</sub> 형판에 ZnS, CdS, ZnS/CdS를

증착한 후, Au 금속을 코팅한 시편 표면의 SEM과 EDX 사진이다. Fig. 4. 1)에서처럼 증착된 ZnS의 박막은 기판으로 사용된 AlO<sub>x</sub> 형판(약 50μm 길이와 약 20 nm 직경의 다공성 필터) 위에 균일한 나노크기의 입경을 형성하였다. 증착속도와 박막두께에 의해서 입자의 크기를 결정할 수 있었다. 현재까지의 실험에서는 원래 계획하였던 형판을 이용한 나노튜브와 나노와이어는 제조하지 못 하였으나, 향후 연구에서 계속될 예정이다.

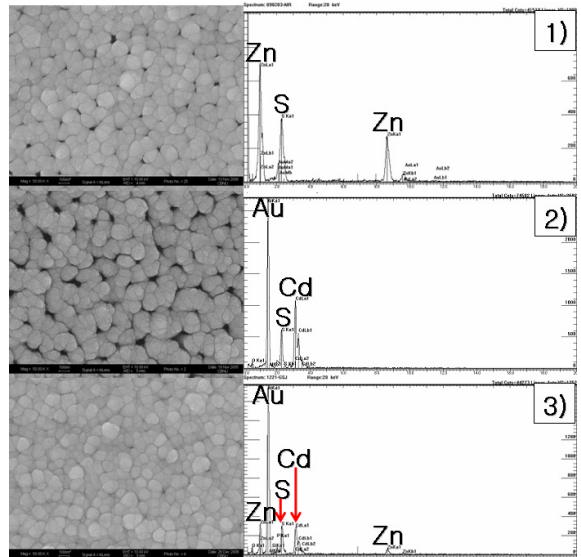


Fig. 4. 1) SEM view (left) of ZnS thin films on the AlO<sub>x</sub> template. Energy dispersive X-ray spectrometric analysis (right) with the presence of (Zn, S) on ZnS thin films on the AlO<sub>x</sub> template. 2) SEM view (left) of CdS thin films on the AlO<sub>x</sub> template. Energy dispersive X-ray spectrometric analysis (right) with the presence of (Cd, S) on CdS thin films on the AlO<sub>x</sub> template. 3) SEM view (left) of ZnS/CdS thin films on the AlO<sub>x</sub> template. Energy dispersive X-ray spectrometric analysis (right) with the presence of (Zn, Cd, S) on ZnS/CdS thin films on the AlO<sub>x</sub> template.

Fig. 4. 2)와 Table 1은 화합물 반도체 ZnS, CdS, ZnS/CdS를 AlO<sub>x</sub> 기판에 코팅한 나노튜브 형상의 표면 성분 원소들에 대한 에너지 분산 X-선 분광학 분석(Energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX))을 한 결과

이다. X-ray 에너지 분산에 대하여  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$  및  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  선 분석으로부터, 나노튜브의 박막표면에 원자 Cd와 원자 S들이 코팅되었음을 확인하였으며, 예를 들어 설명하면, CdS 분말과 박막의 경우 42.16 % S(분말시료, 41.78%) : 57.84% Cd(분말시료, 58.27%)로써, 원자 비율은 약 1대 1의 결과를 보였다. 기관으로 사용한  $AlO_x$  형판의 원자 Al과 원자 O가 포함되었고, Cd 원자의 원자비 이상의 불순물(진공 증착기 1대에 여러 시료가 사용됨. 특별히, 반도체 물질인 CdSe의 사용으로 증착기 chamber 내, Cd 원자가 오염된 상태임 -  $10^6$  torr 증착기의 진공도의 한계에 의한 오염도.)도 포함될 가능성이 높다. ZnS 분말과 박막, 그리고 ZnS/CdS 박막의 경우도 앞서서 언급하였던 CdS 분말과 박막과 같은 경향성을 보였다.

Table 1. Energy dispersive X-ray spectrometry analysis of ZnS and CdS powders, ZnS, CdS, and ZnS/CdS thin films on  $AlO_x$  template(Fig. 2 & 4)

El.	Line	Type	% Wt.	Cnt. /s	% Atomic	
S	$K_{\alpha}$	Powders	ZnS	20.12	54.40	<b>33.93</b>
			CdS	16.96	77.45	<b>41.73</b>
		Thin Films	ZnS	15.84	50.13	<b>27.73</b>
			CdS	9.87	72.44	<b>42.16</b>
			(Zn,Cd)S	16.58	37.00	<b>34.15</b>
Zn	$K_{\alpha}$	Powders	ZnS	79.88	57.24	<b>66.07</b>
			ZnS	84.16	29.65	<b>72.27</b>
		Thin Films	ZnS	39.95	9.32	<b>40.34</b>
			(Zn,Cd)S	39.95	9.32	<b>40.34</b>
Cd	$L_{\alpha}$	Powders	CdS	83.04	153.77	<b>58.27</b>
			CdS	46.49	142.93	<b>57.84</b>
		Thin Films	CdS	46.49	142.93	<b>57.84</b>
			(Zn,Cd)S	43.47	38.90	<b>25.51</b>

나. ZnS 및 CdS 분말과 박막, ZnS/CdS 박막의 X-선 회절분석

Fig. 5는 화합물 반도체 ZnS와 CdS 분말시료, ZnS와 CdS를 증착한 박막시료에 대한 XRD 분석을 실시한 결과이다. ZnS 박막의 결정구조는 입방정계(cubic system)의 sphalerite 구조(Fig. 5. 4)이고, CdS 화합물 분말시료의 결정계는 육방정계이며(Fig. 5. 3)), 공간군(space group)은  $P6_3mc$  (186)이다. 따라서 음이온이 hcp 구조이고 4배위 공간의 반이 양이온으로 채워진 구조인 우르짜이트(wurtzite) 구조이다. Fig. 5. 1)은  $AlO_x$

형판 위에 코팅된 CdS 박막으로 Fig. 5. 3)의 분말시료 X-선 회절모형과 서로 유사한 형태의 X-선 회절모형을 보였다. Fig. 5. 1)의  $2\theta = 13$  부근의 X-선 회절 피크는  $AlO_x$  형판에 대한 것으로 무정형의 Al 원자와 O 원자의 거리만이 나타났다. Fig. 5. 3)과 2)의 비교 분석에 의하면, CdS 박막의 경우, 피크 (002)에서 결정립의 우선방위(preferred orientation) 경향성은 나타났으나 피크의 위치는 CdS 분말결정의 X-선 회절모형과 같았다. 이미 앞서서 언급하였던 EDX 자료(Fig. 2와 4 및 Table 1)가 화합물 CdS의 원자 Cd와 원자 S가 존재하기 때문에 분말 시료와 박막 시료의 차이를 먼저 우선방위의 경향성만이 있었다고 해석할 수 있다. 이는 박막상태의 화합물 반도체 CdSe의 시료가 보였던 X-선 회절분석 결과, (002) 피크만이 우선하는 결정립의 우선방위(preferred orientation) 결정화<sup>1</sup>와 달리, CdS X-선 회절모형은 (002) 피크에서 약간 우선하는 경향성이다. Choi와 Chen 그룹<sup>5,6</sup>은 화합물 반도체 CdSe와 GaAs을 전자빔 증착법에 의해서 결정화하였다. 이 과정에서 CdSe는 입방정계(zinc blend)로 결정화되었으며, X-선 회절분석법에 의해서 (002) 피크와 (400) 피크로 우선방위를 보고하였고, 우리는 이를 밀바탕으로 CdS 박막결정의 X-선 회절모형을 분석하였다. 끝으로, 입방정계의 Fig. 5. 4)의 ZnS 구조와 비교하면 Fig. 5. 2)의 ZnS/CdS 박막의 경우, CdS 박막구조의 피크모형과 위치가 일치하지만 피크의 세기가 비교적 약하다. X-선 회절 분석결과에 있어서도 무정질 불순물로서  $AlO_x$  형판의 피크가 남아 있음을 확인하였다.

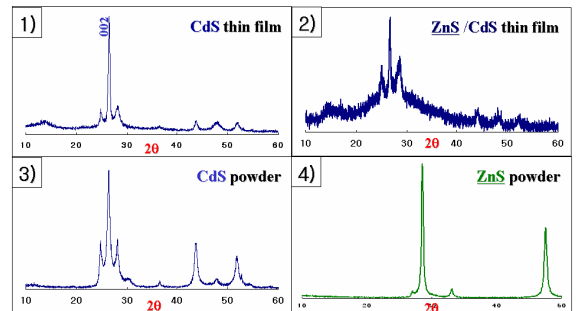


Fig. 5. 1) X-ray diffraction trace of the CdS thin films on the  $AlO_x$  membrane. 2) X-ray diffraction trace of the ZnS/CdS thin films on the  $AlO_x$  membrane. 3) X-ray diffraction pattern of the CdS powder. 4) X-ray diffraction pattern of the ZnS powder

다. ZnS/CdS 박막시료의 형광

Fig. 6은 ZnS/CdS 박막의 흡광(피크위치 : 390nm) 및 발광(피크위치 : 583nm) 사진이다. ZnS/CdS 박막의 경우, 진공상태에서 AlO<sub>x</sub> 형판위에 CdS 층과 ZnS 층을 차례로 증착시켰다. 따라서 CdS 박막 층은 ZnS 박막 층으로 덮여 보호하였다. 입경 2.52nm - ZnS/CdS 박막의 형광분석 결과, 우리는 451nm의 피크위치에서 CdS 박막의 흡광보다 높은 에너지의 흡광과 390nm에서 ZnS/CdS 박막의 흡광을 볼 수 있었고, 흡광강도에 있어서도 CdS 박막보다 강한 ZnS/CdS 박막의 형광 특성을 측정하였다. 또한, ZnS 박막 층에 의한 보호막 씌움 효과와 함께, 균질한 입경크기를 확인하였다. 보다 중요한 실험결과, ZnS/CdS 박막 제조 후 30일 뒤, 흡·발광실험에서도 노화현상이 관찰되지 않았다는 것이다.

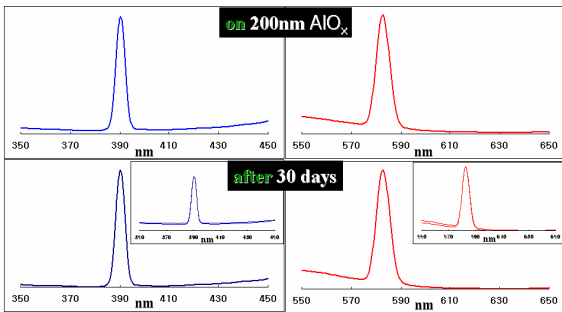


Fig. 6. Photoluminescence of ZnS/CdS thin films on the AlO<sub>x</sub> template (right). Excitation peaks of ZnS/CdS thin films on the AlO<sub>x</sub> template (left)

Fig. 7은 CdS와 ZnS/CdS 박막(thin films) 및 양자점 (quantum dots)의 결정립 크기에 따라서 흡광 및 발광 피크가 달라짐을 보여 주었다. Peng 그룹<sup>[8]</sup>은 나노결정의 크기에 따라서 형광 피크가 달라짐을 보고 하였다. 발광영역은 결정립의 크기, 2~8nm에 따라서 자외선에서부터 가시광선이 영역이었다. Fig. 7에서 형광 피크는 결정립의 크기가 작아짐에 따라서 390nm에서 ZnS/CdS 박막의 흡광이 측정되었다. 발표된 논문에서 3.4nm 결정립 크기의 흡광 피크는 435nm이고 4.3nm 결정립 크기의 흡광 피크는 480nm로 보고 하였다. 결과는 참고문헌과 비교해볼 때, 일치된 경향성을 보였다. 따라서 병행된 실험에서는 Fig. 7의 선형적인 그래프를 이용하여 입자의 크기를 알 수 있다<sup>[9~12]</sup>.

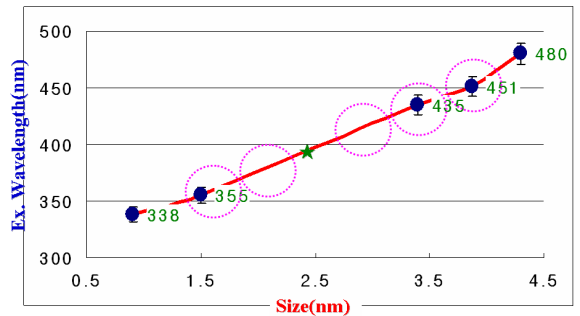


Fig. 7. Excitation peaks for CdS quantum dots and particle sizes of ZnS/CdS (or CdS) thin films (Our experimental data are in the dotted line and the asterisk)

4. 결론

AlO<sub>x</sub> 형판을 이용한 진공 코팅방법으로 ZnS/CdS sphalerite 및 wurtzite 구조의 박막을 합성하였다. 합성 결과는 주사 전자현미경 분석법 및 박막 X-선 회절분석법과 형광분석법에 의해서 확인하였다. X-선 회절분석결과, ZnS/CdS 박막의 X-선 모형과 피크위치는 CdS 분말시료와 일치하였으며, ZnS/CdS 박막의 (002)피크에서 우선방위 경향이 있었다. AlO<sub>x</sub> 기질 위의 CdS 박막 두께는 XRD 측정과 Scherrer 방정식에 의해서 약 3.87nm로 계산하였다. 결정립의 크기에 따른 계산 결과는 형광측정 실험 결과, 주사전자현미경의 사진과 참고문헌의 자료와 비교할 수 있었다. 결과적으로 ZnS/CdS 박막시료의 흡광피크, 390nm는 결정립의 크기, 2.52nm와 오차범위에서 선형적으로 일치하였다. 또한, 주사전자현미경에 의해서 확인한 결정립의 크기에 있어서도 분말시료보다 박막의 경우에 균일하였으며, ZnS/CdS 박막의 경우, 시간이 경과한 후에도 CdS 보호막 효과로 인해 ZnS 박막의 피크와 위치와 강도에 있어서 그 분광학적 성질이 유지되었다.

후 기

본 연구는 공군사관학교 항공우주연구소(The Aerospace Research Institute of the Korea Air Force Academy)의 지원으로 이루어졌으며, KSC는 기금을 제공한 공군 및 공군사관학교에 감사한다.

또한, 공군사관학교 물리학과 박용현 교수는 박막을 제조해 주었으며, CdSe 양자점에 대한 형광과 구조는 부산대학교 양호순 교수의 자료와 발표가 예비실험으로서 커다란 도움이 되었다. 특별히, 분광학적 자료의 측정은 부산대학교 물리학과 양호순교수 및 전북대학교 물리학과 부상돈교수 연구실과 충북대학교 공동기설의 김동현님과 이정희님의 도움으로 수행되었다. 이에 감사를 드립니다.

### Reference

- [1] Chang, K. S., Hwang, C. S., Park, Y. H., "Vacuum Coating Synthesis and Charaterization of the CdSe Nanostructures as a Semiconductor", *Kor. J. Crystall.*, 15(1), 18, 2003,  
 Chang, K. S., "The Optical Characteristics of CdS Thin Films and Powders", *Kor. J. Crystall.*, 19(1), 25, 2008,  
 나은경, "마이크로웨이브 법을 이용한 ZnS/CdS 나노 입자 합성", 울산대학교 생명화학공학과, 2007,  
 임영민, "(Zn, Cd)S증착막의 전기적 성질", 인하대학교 응용물리학과, 1985,  
 Lee, J. H., Lim, D. G., Lee, J. S., "Principle of Solar Cell", P<sub>165</sub>, 2005.
- [2] Park, Y. T., Lee, S. G., Cheong J. J., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 18(11), 1135, 1997.
- [3] Manna, L., Scher, E. C., Alivisatos A. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12700, 2000.
- [4] Yvon, K., Jeitscho, W., Parthe E., *J. Appl. Cryst.*, 10, 73, 1997.
- [5] Choi, Y. D., Kim, W. T., Park, H. J., *Kor. Phys. Soc.*, 30(1), 79, 1997.
- [6] Chen, C. C., Chao, C. Y., Lang, Z. H., *Chem Mat.*, 12, 1516, 2000.
- [7] Necheva, D., Levi, Z., Pamukchieva, V., *J. Phys. : Condens. Matter.*, 12, 3967, 2000.
- [8] Peng, Z. A., Peng, X. J., *Am. Chem. Soc.*, 123, 183, 2001.
- [9] Eychamuller, A., Hasselbarth, A., Katsicas, L., Weller, H., *Ber. Bunsen-Gas Phys. Chem.*, 95, 79, 1991.
- [10] Hasselbarth, A., Eychamuller, A., Weller, H., *Chem. Phys. Lett.*, 203, 271, 1993.
- [11] Bawendi, M. G., Carroll, W. L., Brus, E. L., *J. Chem., Phys.*, 96, 946, 1992.
- [12] Kato, H., Sato, J., Abe, T., Kashiwaba, Y., *Phys. Stat. Sol.*, 1(4), 653, 2004.