



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 45, No. 5, 2012.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2012.45.5.193>

산소 분위기에서 열처리시 ZnS 나노선의 발광 강도 변화

권진업*, 이종우

한국폴리텍대학 인천캠퍼스 신소재응용학과

Enhancement of Photoluminescence Intensity of ZnS Nanowires by Annealing in O₂

Jin-up Kwon*, Jong-Woo Lee

Dept. of Advanced Material Eng., Incheon Campus Korea Polytechnic College, Incheon, Korea

(Received September 1, 2012 ; revised October 24, 2012 ; accepted October 30, 2012)

Abstract

The influence of annealing process in an O₂ atmosphere on the photoluminescence (PL) spectra properties of ZnS nanowires has been investigated. ZnS nanowires with the diameters approximately 100 nm and the lengths a few tens micrometers were synthesized by evaporating ZnS powders on Si substrates while using an Au thin film as a catalyst. ZnS nanowires had an NBE emission band at 430 nm in the violet region. The emission intensity was improved drastically by a process in which ZnS nanowires were heat-treated at 500 °C in an O₂ atmosphere for 45 minutes.

Keywords: Thermal evaporation, Thermal annealing, ZnS, Nanowire, Photoluminescence

1. 서 론

최근 몇 십 년간 나노 형상을 갖는 구조물은 일반적인 벌크 형상의 물질에 비해 그 결정학적 특성, 부피에 비해 극히 넓은 표면적, 형상적 특이성 등으로 인하여 독특한 물리적, 화학적, 광학적 특성을 갖게 됨을 알게 되어 이 분야의 제조 및 응용에 있어 연구가 활발하게 진행되고 있다^{1,2)}. 그 중, 나노선, 나노튜브, 나노벨트, 나노로드(nanowire, nanotube, nanobelt, nanorod) 등의 일차원 형태의 구조를 갖는 나노 구조물은 비교적 단결정의 제조가 쉽고, 일차원적인 제조나 혹은 전기, 화학, 광학적으로 다양한 응용 가능성이 높아 세계적인 관심의 대상이 되고 있다. 현재까지 많은 연구가 이루어지고 있는 물질으로는 산화 주석, 산화 인듐 나노선(SnO₂, In₂O₃ nanowire)과 같은 화학 가스 검출 특성을 지닌 물질이 있으며³⁾, 실리콘 나노선은 바이오센서로서 큰

관심을 받고 있다. 또한, 질화 갈륨 나노선(GaN nanowire)과 같이 자외선을 나타내는 광학적 특성으로 인하여, 상업적인 응용의 기대가 높은 물질이 있으나, 갈륨의 매장량이 매우 희소하고 가격이 높아 대체 물질의 개발이 요구되고 있다. 따라서 그 대안으로 산화 아연 나노선(ZnO nanowire), 혹은 황화아연 나노선(ZnS nanowire), 셀렌화 아연 나노선(ZnSe nanowire) 등이 연구되고 있다^{4,5)}.

ZnS 나노선은 3.7 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 물질로 많은 관심을 받고 있다⁶⁻¹²⁾. ZnS는 평판 디스플레이, 적외선 차단 창, 자외선 발광 다이오드 등의 제작을 위한 물질로 많은 각광을 받고 있으며, 상온에서 38 meV의 큰 엑시톤 바인딩 에너지를 보이는 특성으로 광학적 소자로 유망한 관심을 받고 있다¹³⁻¹⁷⁾.

본 논문에서는 ZnS를 합성한 후 어닐링 처리를 통한 산소 원소의 도핑 처리를 통하여 ZnS 나노선의 발광 강도를 강화시키는 실험을 수행하였다. 어닐링 처리시 구조의 결정학적 파괴가 일어나지 않

*Corresponding author. E-mail : kju451@kopo.ac.kr

는 범위 내에서 최대한의 발광 증대가 나타나는 온도와 시간 조건을 파악하기 위하여 여러 가지 조건을 실험하였다.

2. 실험 및 분석방법

2.1 실험방법

본 연구에서 ZnS 나노선은 관상형 수평 석영로에서 합성하였으며, 3 nm의 금 박막이 입혀진 실리콘(100) 웨이퍼 기판에 아연 분말을 이용하고 열 증착법을 사용하여 합성하였다. 합성에 사용된 실리콘 기판은 표면의 유기물 등의 불순물을 제거하기 위해 아세톤, 이소프로필알콜, 탈 이온수를 1:1:1로 섞은 용액에 담가 10분간 초음파 세척을 한 후, 질소 건을 이용하여 건조하였다. 이후, 실리콘 기판위에 DC-sputter를 사용하여 촉매로 사용될 3 nm의 금 박막을 증착하였다. 2 g의 ZnS 분말을 알루미늄 보트에 넣고 보트 위에 실리콘 기판을 아래를 향하게 하여 얹어 놓는다. 1 mTorr가 되도록 진공을 만든 후 분당 20 °C의 속도로 승온시켜 600 °C를 만든다. 이후 운반가스로 질소 100 sccm을 불어넣고 1시간 동안 유지시켜 ZnS 나노선을 합성시킨다. 1시간 후 질소가스의 공급을 중단시키고 상온까지 로냉시킨다. 상온까지 냉각된 실리콘 시편위에 불투명한 흰색의 박막이 합성되어 있음을 확인할 수 있다. 이어서 ZnS 나노선에 산소를 도핑하기 위하여 합성된 나노선 박막이 합성된 시편을 다시 로에 넣고 진공 상태에서 500 °C로 승온시킨다. 산소의 도핑처리에 의한 ZnS 나노선의 광발광 현상의 변화를 관찰하기 위해 로가 목표온도까지 도달하면 산소를 100 sccm 불어넣으면서 10분, 30분, 45분, 60분 동안 유지시킨 후 다시 상온으로 로냉시킨다.

2.2 분석 방법

325 nm의 자외선 영역 파장을 갖는 He-Cd 레이저(Kimon, IK, Japan)를 여기 광원으로 사용하여 합성된 나노선 박막의 나노선의 포토루미네선스 스펙트라를 측정하였다. 합성된 나노선은 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM, Hitachi S-4200)과 고분해능 투과전자현미경(High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM, JEOL 2100F)을 사용하여 그 형상을 관찰하였다. 또한, 에너지 분산형 X선 측정기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 이용하여 산소가 도핑된 황화아연 나노선의 정성분석을 수행하였으며, X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD, Philips X'pert MRD)과 제한시야 전자회절분

석(selected area electron diffraction, SAED)을 사용하여 나노선의 결정학적 특성을 파악하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 합성된 ZnS 나노선의 광학적 이미지이다. 그림 1의 (a)는 ZnS 나노선의 합성 후의 주사전자현미경 사진이다. 나노선의 굵기가 균일함을 알 수 있다. 삽입된 확대 사진에서는 나노선의 두께가 100 nm 전후임을 알 수 있다. (b)와 (c)는 (a)의 고분해능 투과전자현미경 사진(HR-image)과 제한시야 전자회절(SAED) 사진을 나타낸다. (b)에서 보이는 바와 같이 투과전자현미경의 고분해능 사진에서는 격자패턴 다발의 형상을 자세하게 관찰할 수 있다. 근접한 두 격자 쌍의 간격은 0.312 nm 간격으로 표현되어 있는데, 이는 $a = 0.5414$ nm(JCPDS 77-2100)의 격자 상수를 갖는 Zinc blende ZnS 나노선의 면간 간격 (111)의 위치와 매우 잘 일치한다. 고분해능 투과전자현미경 이미지와 $[1\bar{1}0]$ 의 정대축을 갖는 제한시야 전자회절 패턴(그림 1(c))은 ZnS 나노선이 단결정으로 형성되어 있음을 보여준다. (d)는 합성된 ZnS 나노선을 500 °C에서 45분간 산소 분위기로 어닐링 처리한 후의 주사전자현미경의 사진이다. (a)와 비교하여 나노선의 밀도가 낮고 불균일한 두께를 함을 알 수 있다. 삽입된 확대사진에서는 나노선의 형상이 곧지 않은 형상으로 변형이 이루어졌음을 관찰할 수 있다. (e)와 (f)는 어닐링 처리한 나노선의 고분해능 투과전자현미경 사진(HR-

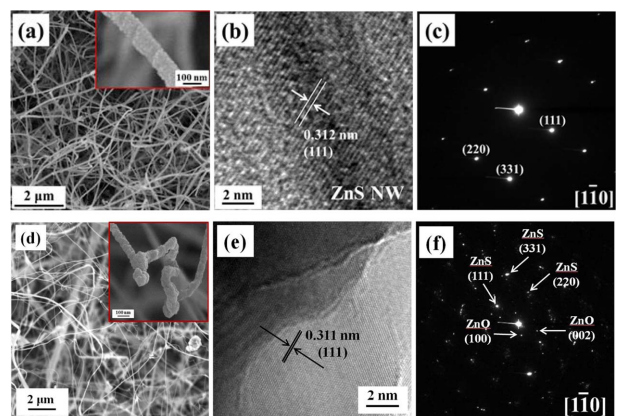


Fig. 1. (a) SEM image of the as-synthesized ZnS nanowires. Inset-enlarged SEM image of a typical as-synthesized ZnS nanowire, (b) HRTEM image of a typical as-synthesized ZnS nanowire, (c) SAED of a typical as-synthesized ZnS nanowire, (d) SEM image of the annealed ZnS nanowires. Inset-enlarged SEM image of a typical annealed ZnS nanowire, (e) HRTEM image of a typical annealed ZnS nanowire, (f) SAED of a typical annealed ZnS nanowire.

image)과 제한시야 전자회절(SAED) 사진이다. 어닐링 처리에 의해 표면에 ZnO 막이 수 나노의 두께로 형성되었음을 알 수 있다. SAED 패턴에서는 ZnS의 결정 구조가 상당히 변형되었고, 또한 ZnO의 패턴이 나타남을 관찰할 수 있다.

그림 2는 어닐링 처리 전후의 EDS 분석 사진이다. 이를 통해 어닐링의 전후 과정에서 원소의 정성과 정량 분석을 수행하였다. 그림 2의 (a)는 단순 합성된 ZnS 나노선이고 (b)는 이를 500 °C에서 45 분간 어닐링 처리한 후 측정된 EDS 사진이다. 이 두 사진을 비교하면 단순합성된 ZnS 나노선을 산소 분위기에서 어닐링 처리한 결과 산소의 원소 비율이 2.26 at%에서 4.06 at%로 증가했음을 알 수 있다. 단순 합성시 산소가 포함되어 있는 이유는 합성시 로 내에 약간 남아있는 산소가 합성시 관여했으며, 또한 합성 후 대기중에서 일어난 자연산화의 영향으로 추정된다.

그림 3은 ZnS 열처리 전후 나노선의 XRD 패턴이다. (a)는 단순 합성된 ZnS 나노선이고, (b)는 500 °C에서 45 분간 어닐링 처리한 ZnS 나노선의 회절 피크이다. (a)의 피크를 관찰한 결과 ZnS 나노선의 회절 피크는 zinc blende(JCPDS 77-2100) 구조와 약간의 wurtzite(JCPDS 89-2158) 구조가 혼

합된 형태로 나타난다. (111), (200), (220), (311), (400), (331)의 zinc blende 구조의 피크가 6개 나타났으며, (100), (101), (102), (103), (203)의 wurtzite 구조의 피크가 5개 나타났다. 이 두가지 상의 회절 피크 강도를 비교한 결과, 피크의 강도가 매우 높은 zinc blende의 구조가 주도적으로 형성되어 있으며, 이에 wurtzite 구조의 ZnS 결정이 포함되어 있는 것임을 알 수 있다.

반면 (b)에서와 같이 어닐링 처리된 ZnS 나노선은 기존에 존재하던 피크 외에도 ZnO와 ZnSO₄의 피크가 생성됨을 관찰할 수 있다. 이는 산소 분위기에서 어닐링 처리시 ZnS가 산소와 반응하여 형성됨을 알 수 있다.

그림 4는 ZnS 나노선의 합성 후 어닐링 전후 광발광 스펙트라를 측정된 그림이다. 단순 합성 후 ZnS 나노선의 발광 밴드는 대략 430 nm를 중심으로 하는 청-녹 영역에서 나타났다. 또한 ZnS 나노선을 500 °C의 산소 분위기에서 어닐링 처리를 함에 따라 청-녹 영역에서의 발광 강도는 가시적으로 증가함을 관찰할 수 있으며, 이 강도의 변화는 어닐링 처리를 하는 시간에 의존해서 변화하는 것임을 알 수 있고, 이 그림은 발광 강도가 최고점에 이를 때의 어닐링 시간은 45분 전후임을 포함하고 있

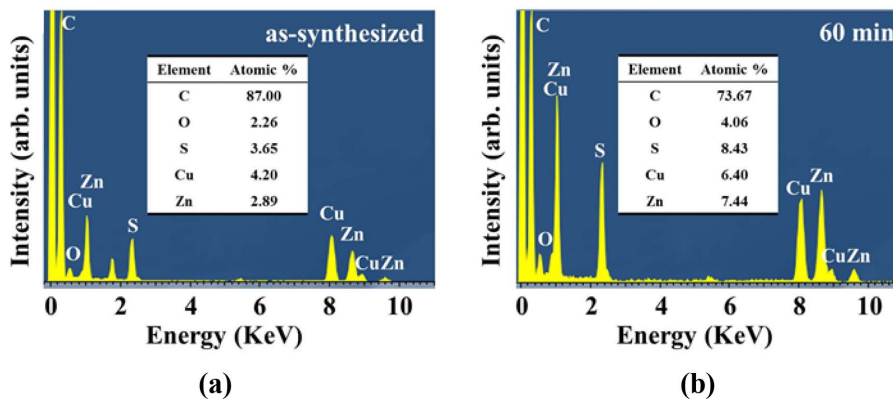


Fig. 2. ZnS nanowire EDS spectra of (a) as-synthesized and (b) annealed at 500 °C during 60 minutes.

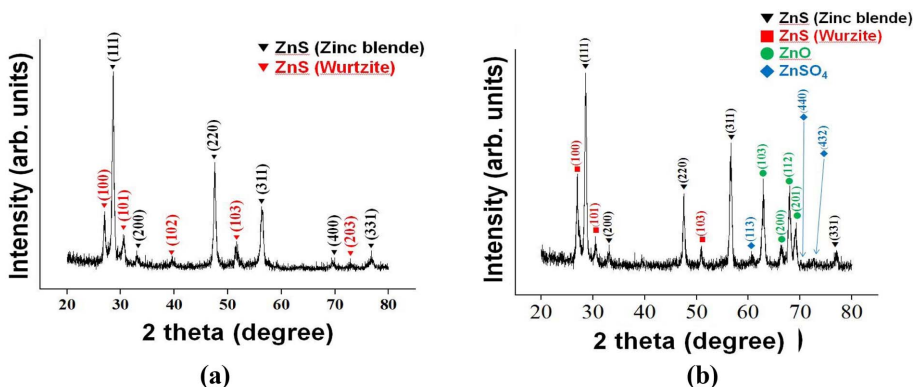


Fig. 3. XRD patterns of (a) the as-synthesized and (b) annealed ZnS nanowires.

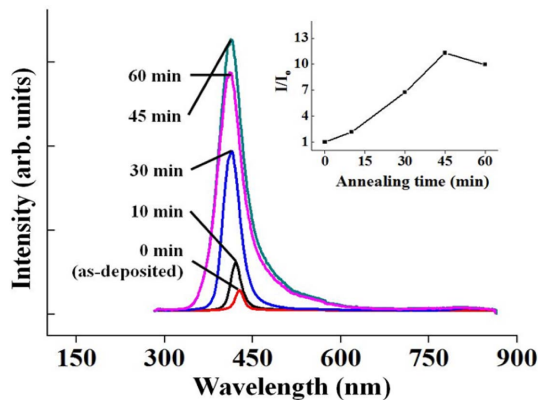


Fig. 4. Room temperature-PL spectra of the ZnS nanowires annealed at 500 °C for different times.

다. 이것은 우측 상단에 삽입된 그림을 통하여 그 정도를 알 수 있는데, 어닐링 시간이 증가함에 따라 광발광의 강도는 점차적으로 증가하다가 45분에 최고점에 이른 후 이후 감소함을 볼 수 있다.

ZnS 나노구조물의 광발광 특성에 관하여 선행된 많은 논문들이 존재한다⁶⁻¹⁵⁾. 이 논문들은 파장의 범위나 발광의 원인에 의해 크게 다섯가지의 항목으로 구분될 수 있다. NBE(Near-band edge)의 발광이 320-370 nm의 파장 영역에서 나타나는 것과, 390-400 nm 영역에서 나타나는 것, 430-470 nm에서 나타나는 것, 510-550 nm에서 나타나는 것, 600-620 nm 영역에서 나타나는 것이다. 기상 증착법⁶⁾ 혹은 수열합성법⁷⁾에 의해 증착시킨 ZnS 나노구조물은 wurtzite 구조를 하며 이 때의 NBE 밴드의 발광현상은 3.66 eV의 밴드갭에서 밴드 투 밴드 전이에 의해 발생하게 되므로, 330 nm⁸⁾의 영역에서 발광한다. 발광 현상은 엑시톤 전이나 양자 크기의 효과에 의해서 일어난 것으로 추측된다⁹⁾. 또한 알려진 바와 같이 390-400 nm 영역의 자외선 발광은 Zn²⁺ 정공, 침입형 원자, 결합 등에 의해 나타난다. 430-470 nm 영역의 청색 발광은 Zn²⁺ 정공과 S²⁻ 정공으로부터 빛이 구속되어 파장이 이동하는 현상에 의해 발생하는 것으로 보고되었다^{7,10-15)}. 510-550 nm의 녹색 영역의 발광은 ZnS 결정 내에 도핑된 원소나 불순물 등에서 발생한 레벨에서 여기되어 발광된 것으로 보고되었다. 이는 또한 녹색 발광이 나노선의 합성시 촉매로 사용된 금 박막이 합성 도중 나노선 내에 도핑되는 이유로 Au⁺ 이온이 Zn²⁺ 이온을 대체하여(Au_{Zn}⁻) 발생될 수 있음을 나타낸다. 반면에 600-620 nm 영역의 주황색 발광은 Deep level(DL)에 의해 발생한다. 이 발광현상은 결합이나 적층결합에 의해 발생한 구조결합에 의해 발생한다.

이 연구에서 발광의 파장은 430 nm를 중심으로 하

는 NBE 영역에서 나타남을 알 수 있다. 따라서 이 발광 현상은 Zn²⁺ 정공과 S²⁻ 정공에 의해 발생하는 것임을 알 수 있다. 따라서 이러한 어닐링 처리를 통해 산소를 도핑시킴에 따라 정공의 농도를 증가시켜 NBE 파장의 빛이 증대되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

나노선의 경우 그 넓은 표면적으로 인하여 고효율의 발광 소자로 큰 관심을 받아왔다. 그 중 청색을 나타내는 발광 소자는 극히 드물고 안정적인 합성이 매우 어려웠다. 본 연구에서는 Thermal evaporation 법을 통하여 청색의 발광 효과를 나타내는 ZnS 나노선을 합성하고 열처리한 후 그 구조와 특성에 대해서 연구하였다. 단순합성된 ZnS 나노선은 Zinc blende의 단결정 형상이었으나, 열처리시 그 결정이 조금씩 붕괴되어짐을 알 수 있었다. 따라서 열처리를 통한 발광 효과를 증대시키면서, 나노선의 결정성이 유지되는 최적의 조건을 찾기 위해 여러 조건의 실험을 수행하였다. 낮은 효율을 보이던 ZnS 나노선이 500 °C에서 45분간 어닐링 처리시 가장 강한 발광 현상이 나타나게 됨을 알 수 있었다. 반면 어닐링 시간이 45분이 넘어가면 발광의 강도는 감소하게 되는데 이는 Zn²⁺ 정공과 산소의 침입형 원자의 농도가 더 이상 증가하지 않기 때문으로 추측된다. 또한, 어닐링 처리시 격자가 유지되던 현상이 시간이 지나면서 결정성이 파괴되기 때문에 과도한 어닐링 처리시에는 그 강도가 점차 감소하는 것으로 추측된다.

참고문헌

1. T. V. Prevenslik, J. Lumin., 1210 (2000) 87.
2. T. Yamamoto, S. Kishimoto, S. Lida, Physica B, 308 (2001) 916.
3. S. Biswas, T. Ghoshal, S. Kar, S. Chakrabarti, S. Chaudhuri, Cryst. Growth Des., 8 (2008) 2171.
4. Y. Yu, J. Xiang, C. Yang, W. Lu, C. M. Lieber, Nature, 450 (2004) 61.
5. L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, C. M. Lieber, Nature, 420 (2002) 57.
6. Y. Chang, M. Wang, X. Chen, S. Ni, W. Qiang, Solid State Comm., 142 (2007) 295.
7. J. Zhang, Y. Yang, F. Jiang, J. Li, B. Xu, X. Wang, S. Wang, Nanotechnology, 17 (2006) 2695.
8. W. G. Becker, A. J. Bard, J. Phys. Chem., 87 (1983) 4888.
9. S. Shionoya, Luminescence of Inorganic Solids, P. Goldberg(Eds.), Academic, New York (1966) 206.

10. A. A. Bol, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 10203.
11. P. Hu, Y. Liu, L. Fu, L. Cao, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 936.
12. D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 2841.
13. Y. C. Zhu, Y. Bando, D. F. Xue, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 1769.
14. Y. W. Wang, L. D. Zhang, C. H. Liang, G. Z. Wang, X. S. Peng, *Chem. Phys. Lett.*, 357 (2002) 314.
15. P. H. Kasai, Y. Otomo, *J. Phys. Chem.*, 87 (1962) 4888.
16. Y. Jiang, X. M. Meng, J. Liu, Z. Y. Xie, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 323.
17. Y. Jiang, X. M. Meng, J. Liu, Z. R. Hong, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 1195.
18. S. T. Henderson, P. W. Ranby, M. B. Halstead, *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 27.
19. T. Hoshina, H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19 (1980) 267.
20. N. R. J. Poolton, *J. Phys. C*, 20 (1987) 5867.
21. Q. Li, C. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 359.
22. Y. Wang, L. Zhang, C. Liang, G. Wang, X. Peng, *Chem. Phys. Lett.*, 357 (2002) 314.
23. Q. Xiong, G. Chen, J. D. Acord, X. Liu, J. J. Zengei, H. R. Gutierrez, J. M. Redwing, L. C. Lew Yan Voon, B. Lassen, P. C. Eklund, *Nano. Lett.*, 4 (2004) 1663.
24. R. A. Rosenberg, G. K. Shenoy, F. Heigl, S. T. Lee, P. S. G. Kim, X. T. Zhou, T. K. Sham, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 263115.