

Synthesis of ZnS : Cu nano-crystals and structural and optical properties

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

Department of Materials Engineering, Hanbat National University, Taejeon 305-719, Korea

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

(Received February 28, 2002)

(Accepted April 12, 2002)

Abstract In this study, ZnS : Cu nano-crystals are synthesized by solution synthesis technique (SST). The structural properties such as crystal structure and particle morphology, and the optical properties such as light absorption/transmittance, energy bandgap, and photoluminescence (PL) excitation/emission are investigated. In an attempt to realize the Cu-doping easiness, the synthesis temperature (~80°C) is applied to the synthesis bath, and the thiourea is used as sulfur precursor, unlike other general chemical synthesis route. Both undoped ZnS and ZnS : Cu nano-crystals have the cubic crystal structure and have the spherical particle shape. The position of light absorption edge is ~305 nm, indicating the occurrence of quantum size effect. The PL emission intensity and line-width are maximum and minimum, respectively, for Cu-doping concentration 0.03 M. In particular, the dependence of PL intensity and line-width on the Cu-doping concentration for ZnS : Cu nano-crystals synthesized by SST is reported for the first time in this study. Experimental results of the absorption edge and the PL excitation show that the main emission peak of ZnS : Cu nano-crystals (~510 nm) in this study is due to the radiative recombination center in the energy bandgap induced by Cu dopant.

Key words ZnS : Cu, Nano-crystals, Photoluminescence, Quantum size effect, Cu-doping

ZnS : Cu nano 입자의 합성 및 구조적 · 광학적 특성

이종원[†], 이상욱, 조성룡, 김선태, 박인용, 최용대*

한밭대학교 신소재공학부, 대전, 305-719

*목원대학교 광전자물리학과, 대전, 302-729

(2002년 2월 28일 접수)

(2002년 4월 12일 심사완료)

요약 본 연구에서는 용액합성법(solution synthesis technique)에 의해 ZnS : Cu nano 입자를 합성하였고, 결정구조 및 입자형상 등의 구조적 특성과, 광흡수/투과 특성, 에너지밴드갭, 그리고 photoluminescence(PL) 여기 및 발광 특성 등의 광학적 특성을 분석하였다. 일반적인 용액상태의 화학적 합성 방법과는 달리 합성온도를 80°C로 하였으며, sulfur의 precursor로 thiourea를 채택하여 Cu 도핑의 용이성을 구현하였다. 합성된 undoped ZnS와 ZnS : Cu nano 입자는 모두 cubic 구조를 가졌으며 구형입자로 합성되었고, 광흡수단의 위치도 모두 ~305 nm에 나타나서 양자사이즈효과가 발생하였음을 알 수 있었다. PL 발광강도와 반가폭은 Cu 도핑농도가 0.03 M일 때 각각 최고치와 최저치를 나타냈는데, 이와 같이 용액합성법에 의해 합성된 ZnS : Cu에서 Cu의 농도변화에 따른 PL 스펙트럼의 강도와 반가폭의 변화는 본 연구에서 최초로 보고되는 것이다. 광흡수단 측정 및 PL 여기 실험결과, 본 연구의 주된 발광피크인 ~510 nm 발광밴드는 Cu에 의해 에너지밴드갭 내에 형성된 발광재결합센터를 통한 것임을 알 수 있었다.

1. 서론

입자사이즈가 수 nm~수십 nm인 nano 입자는 Bohr 엑시톤 반경과 그 크기가 비슷하거나 작을 경우 전하운반자의 국소화(localization) 현상에 의해 여러 가지 물리

적 특성이 영향을 받게 된다. 이와 같은 비선형 광학적 특성(nonlinear optical properties) 중 대표적인 것은 에너지밴드갭, 광흡수 및 투과특성 등이 입자사이즈에 의존하여 변화하는 양자사이즈효과(quantum size effect)를 들 수 있다[1]. Nano 입자는 이같은 비선형 광학특성과 더불어 양자효율도 높은 것으로 알려져 있으므로[2] 여러 가지 광전소자에 응용될 수 있는 차세대 첨단소재 분야이다.

ZnS는 II-VI족 화합물반도체 중 에너지밴드갭이 가장

[†]Corresponding author

Tel: +82-42-821-1252

Fax: +82-42-821-1592

E-mail: jwlee@hanbat.ac.kr

큰(벌크기준 $E_g = 3.67$ eV) 직접천이형 반도체로서 청·녹색 발광다이오드, 광전모듈레이터, 전계발광소자 등 매우 넓은 응용분야를 갖는 중요한 물질이다[3]. 이 ZnS nano 입자는 지금까지 주로 inverse micelle이나[4] zeolite[5] 등과 같은 방법으로 합성되어 왔으나, 이들 방법은 분말의 수율이 저조한 문제를 가지고 있다. 그러나 본 연구에서 사용하고자 하는 용액합성법(solution synthesis technique, SST)은 비교적 저온에서, 저렴한 공정단계로 많은 양의 nano 입자를 합성할 수 있는 장점이 있음에도 불구하고 ZnS nano 입자 합성이나, Cu가 도핑된 ZnS : Cu nano 입자 합성에 응용된 예는 극히 미미한 상태이다.

ZnS에 Cu를 도핑하면 녹색 전계발광소자나 백색광원용 원료분말, 혹은 광전모듈레이터로 사용할 수 있다. 그러나 그간 ZnS 입자에 Cu 도핑이 매우 어려웠던 주된 이유는 Cu와 Zn의 용해도 차이가 커서 용액상태의 합성과정 도중에 $Cu_2S(K_{sp} = 2.5 \times 10^{-48})$ 가 $ZnS(K_{sp} = 2.2 \times 10^{-22})$ 보다 먼저 석출되기 때문이다[6]. 즉 Cu 이온이 ZnS 격자의 Zn 이온을 치환해서 정상적인 도펀트로 작용하기 어렵기 때문이었다. 따라서 본 연구에서는 이같은 도핑의 어려움을 해결하기 위해 기존의 용액상태의 화학적 분말합성 방법과는 다른 두 가지 인자를 고려하였다. 즉, 합성중에 80°C 로 가열하여 Cu와 Zn의 용해도 차이를 줄이고자 한 것이 그 하나이고, sulfur의 precursor로 thiourea를 채택한 것이 다른 하나이다. 이 thiourea는 Cu_2S 의 용해도는 대폭 향상시키는 반면 ZnS의 용해도는 거의 증가시키지 않으므로[7], Cu와 Zn의 용해도 차이는 상당히 감소할 것으로 예상되며, 따라서 결과적으로 ZnS 격자에의 Cu 도핑 효율도 향상될 것으로 보인다. 또한 합성 중에 80°C 로 가열함으로써 합성시간을 기존의 수십 시간 내지는 수백 시간에서 1시간 정도로 줄일 수 있는 부가적 장점도 있다.

본 연구에서는 단시간(약 1시간)에 합성이 완료되고, 넓은 pH 영역에서(7.0~9.5) Cu 도핑이 가능한 용액합성법을 사용하여 ZnS : Cu nano 입자를 합성하는 최적의 합성조건을 구현하였다. 특히 ZnS에 도핑한 Cu의 농도 변화에 따른 photoluminescence(PL) 스펙트럼의 강도와 반치폭의 변화는 본 연구에서 최초로 보고되는 것이다.

2. 실험 방법

Cu가 도핑된 ZnS(이하 ZnS : Cu로 명명) nano 입자는 용액합성법에 의해 합성되었으며, 합성을 위해 투입한 precursor 용액은 다음과 같다. (A) 1.5 M Zinc Acetate Dihydrate($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$); (B) 3 M Thiourea (H_2NCSNH_2); (C) Copper(II) Acetate Monohydrate

($Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$, 0 M~0.15 M); (D) 1 M aq. Ammonia (NH_4OH); (E) 7.2 M Triethanolamine ($(HOCH_2CH_2)_3N$). 합성순서는, 먼저 상온에서 (A), (C), (D), (E) 용액을 자력교반에 의해서 혼합하는데, 혼합수용액이 투명한 상태가 될 때까지 혼합한 후, 이를 정밀한 온도조절이 가능한 수조(water bath)에 장입한 후, 혼합수용액의 온도가 80°C 에 이르면 (B) 용액을 투입하였다. 합성시간은 (B) 용액을 투입한 시점부터 산정하였다. 합성온도를 80°C 로 한 것은 Cu 도핑의 용이성을 향상시키고, 또한 합성시간 자체를 단축해서 공정 자체의 단순성을 확보하기 위한 두 가지의 중요한 목적을 달성하기 위함이다. 합성 중에 혼합수용액은 지속적으로 격렬하게 교반되었다. 합성이 완료된 혼합수용액은 초순수와 에탄올을 이용하여, 원심분리 및 초음파세정을 수차례 실시하여 ZnS : Cu nano 입자 표면에 있을 수 있는 불순물을 제거하였고, 동시에 입자 간의 응집현상(agglomeration)을 최소화하였다.

합성된 ZnS : Cu nano 입자의 결정구조와 결정상은 x-선 회절분석장치(XRD, Rigaku 2500H, $CuK_{\alpha 1}$, $\lambda = 0.154056$ nm)로 측정하였다. 또한 시료의 에너지밴드갭, 흡수단(absorption edge), 광투과도 등을 측정하기 위해 UV-spectrophotometer(Scinco, SE-2130)를 사용하였다. 그리고 ZnS : Cu nano 입자의 형상과 입자사이즈를 직접적으로 평가하기 위해서 주사전자현미경(SEM, JEOL-6300)을 사용하였고, Cu 도핑농도는 ICP(inductively coupled plasma) 장치를 이용하여 측정하였다. 그리고 시료의 여기 및 발광특성은 PL 장치를 이용하여 평가하였는데, 여기특성은 Xenon 램프로, 발광특성은 He-Cd 광원을 사용하여 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조적 특성

Fig. 1에는 본 연구에서 합성한 (a) undoped, (b) Cu-doped ZnS nano 입자에 대한 XRD 스펙트럼을 나타냈다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 4개의 주요한 피크가 관측되었는데 회절각 2θ 가 각각 28.22° , 33.45° , 48.13° , 57.5° 에 위치하였다. 동일한 방식의 화학적 방법이라 할 지라도 본 연구에서와 같이 분말의 형태가 아니고, 박막의 형태로 성장된 ZnS : Cu의 경우 성장온도, 혼합수용액의 농도, 용액 pH 등의 성장조건에 따라 cubic 구조(β -ZnS) 또는 hexagonal 구조(α -ZnS)를 갖는 것으로 알려져 있다[8]. 본 연구에서 얻은 ZnS의 결정구조를 파악하고자 Table 1과 같이 cubic ZnS와 hexagonal ZnS의 회절각과 hkl 지수를 본 연구에서 얻은 ZnS 데이터와

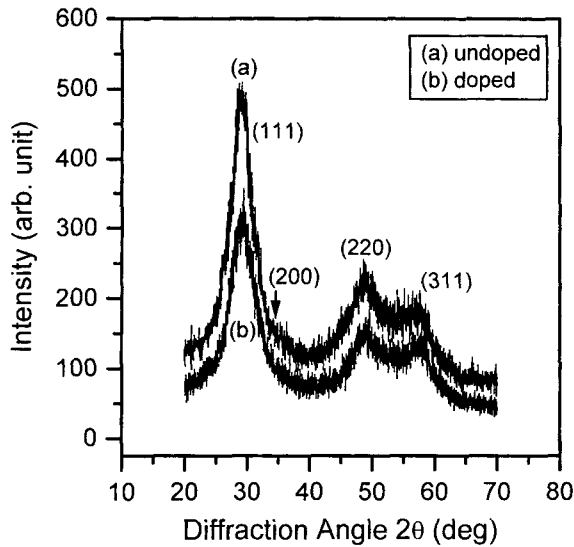


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) undoped ZnS, (b) ZnS:Cu nano-crystals obtained by solution synthesis technique.

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	220	47.61	110
				51.85	103
57.50	311	56.45	311	56.45	112

비교하였다. XRD 회절 스펙트럼에서 관측된 회절피크는 대부분 cubic상의 피크위치와 일치하고 있음을 알 수 있다. 더욱이 hexagonal 구조만이 나타낼 수 있는 고유 피크인 (100), (101), (102), (103) 피크 등이 전혀 관측되지 않은 점 등을 고려할 때 본 용액합성법으로 합성한 ZnS nano 입자는 cubic 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. 참고로 Table 1에서 측정된 회절각과 표준회절각이 약간의 차이를 보이고 있는데, 이는 Fig. 1에 나타났듯이 회절피크의 정점이 비교적 넓게 형성되어 있어서 정확한 피크의 위치를 잡는데 있어서 미세한 오차가 발생한 것으로 생각된다. 그리고 Cu가 도핑된 시료와 도핑되지 않은 시료를 비교해 보면, Cu 도핑에 따라 (111) 피크의 강도가 다소 감소한 것을 제외하면, 피크의 형태나 위치의 관점에서 볼 때 두 종류가 동일한 XRD 스펙트럼을 보임을 알 수 있다. 즉, Cu 도핑에 의해 새로운 상(phase)이 형성되지는 않음을 알 수 있다.

Zn 이온은 최초에는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)과



Fig. 2. SEM micrograph of particle shape of ZnS:Cu (0.03 M) nano-crystals.

결합된 상태(용액A)로 혼합수용액에 투입되는데, 암모니아 용액과 TEA로부터 공급되는 ammine(NH_3)이 아세테이트를 치환해서 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tetraammine 화합물(complex)을 형성한다[9]. Thiourea를 가열된($> 60^\circ\text{C}$) 알칼리 수용액에 투입하거나, 혹은 thiourea를 투입한 후 상온에서 장시간 유지하면 thiourea가 분해되면서 S^{2-} 이온이 방출되어 나온다. 이 S^{2-} 이온은 이미 형성된 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 와 결합하여 ZnS nano입자를 형성한다. 즉, 다음과 같은 화학적 반응에 의해 ZnS nano 입자가 형성되는 것이다.

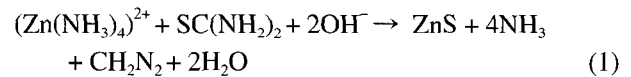


Fig. 2로부터 본 용액합성법에 의해 합성된 ZnS:Cu nano 입자는 nanometer 사이즈(수 nm~수십 nm)의 원형 입자로 이루어져 있음을 알 수 있다. 합성 완료 후 초순수와 알콜을 통해 세정 및 입자분리 작업을 철저히 수행하였으나 입자의 응집현상을 완벽하게 방지할 수는 없었다. 따라서 개별 입자의 크기를 명확히 식별할 수는 없었다. 입자의 평균크기를 측정하기 위해서 시료의 다른 부위에 대해 고배율 SEM 촬영을 수차례 실시하였으며, 응집되지 않고 식별가능한 다수의 개별입자의 크기의 평균값을 취하였고, 그 평균값은 대략 120 Å 정도로 나타났다. Fig. 2에서 보인 ZnS:Cu nano 입자는 Cu가 0.03 M로 도핑된 분말이다. 별도의 그림으로는 표기하지 않았지만 Cu가 도핑되지 않은 ZnS nano 입자는 Fig. 2와 동일한 양상(입자형태, 평균입자크기)을 보였다. 본 연구에서 Cu의 도핑농도를 조절하기 위해서 precursor로 투입되는 copper acetate의 몰농도를 각각 0 M, 0.015 M, 0.023 M, 0.03 M, 0.04 M, 0.06 M, 0.15 M로 조절하였을 때, ICP를 사용하여 Cu의 무게 %를 평가해 본 결과 각각 0 %, 0.42 %, 0.48 %, 0.48 %, 0.51 %, 0.51 %

0.55 %, 0.6 %로 증가하였으며, 이를 통해 투입된 Cu 몰 농도 증가에 따라 도핑된 Cu의 무게 %도 증가함을 알 수 있었다.

3.2. 광학적 특성

ZnS : Cu nano 입자는 녹색 발광다이오드, 백색광원용 원료분말, 광전모듈레이터, 태양전지 등의 광전소자에 사용되는 물질이다. 따라서 본 연구에서는 합성조건(precursor 농도, 합성온도, 암모니아 농도 등)을 최적화하여 Cu가 재현성이 있게 ZnS 격자에 도핑될 수 있도록 하고, 그에 따라 고효율의 안정적인 발광특성을 갖는 ZnS : Cu nano 입자를 제조하는 것이 주된 연구목표이다. Fig. 3에는 Cu가 도핑되지 않은 순수 ZnS와 Cu가 도핑된 ZnS : Cu nano 입자에 대하여 상온에서 측정된 UV-spectrophotometer 광투과 특성을 보였다. Fig. 3의 (a)는 undoped ZnS, (b)는 Cu가 0.03 M로 도핑된 시료이다. 그림에서 알 수 있듯이 각 시료에 대해 불순물의 첨가와 관계없이 단일 흡수단이 약 305 nm 부근에 형성되었다. 이는 입자사이의 분포가 비교적 좁게 나타나 있음을 의미하는 것이다[3]. 그림에서 흡수단이 약 ~305 nm 영역에서 형성되어 있는데, 이는 벌크 ZnS의 흡수단인 ~340 nm 보다 훨씬 단파장 영역이다. 분말의 경우 입자 사이즈가 대폭 감소하거나, 막의 경우 막두께가 감소할 경우 광흡수단이 단파장 쪽으로 천이하는 blue-shift 현상을 보이게 된다[10]. 또한 그림에서 주목할만한 다른 점은 undoped ZnS와 Cu-doped ZnS의 광투과 스펙트럼의 형태가 거의 동일하다는 점이다. 이는 전술한대로 Cu의 도핑농도(본 연구의 경우 최대 0.6%)가 비교적 적어서 ZnS 입자의 사이즈에는 크게 영향 주지 않기 때문

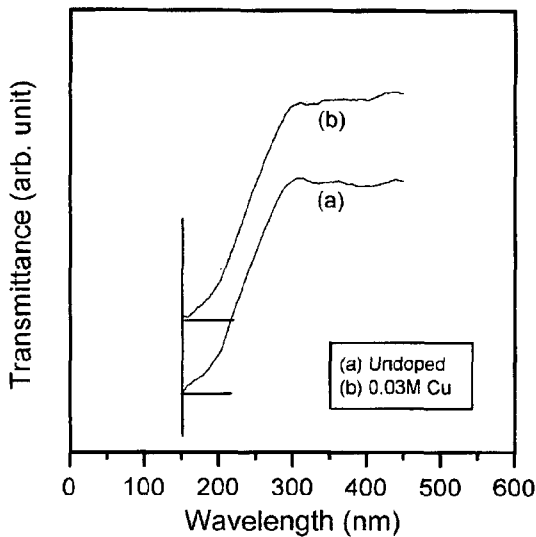


Fig. 3. Light absorption spectrum of (a) undoped ZnS, (b) ZnS : Cu nano-crystals measured by UV-spectrophotometer.

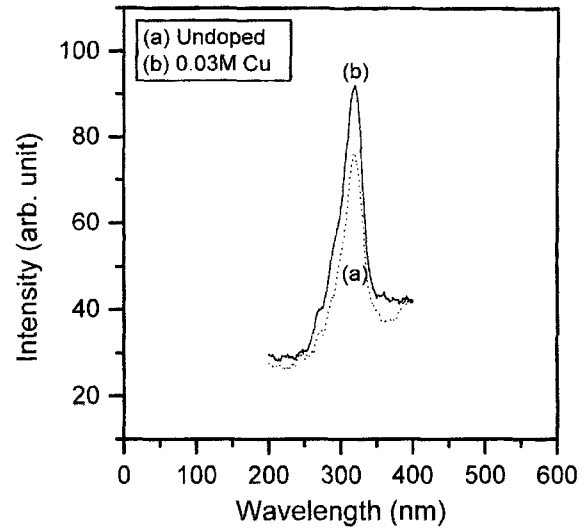


Fig. 4. PL excitation spectrum of (a) undoped ZnS, (b) ZnS : Cu nano-crystals.

이고, 후술될 PL에 의한 발광특성에만 영향을 미친다는 것을 의미한다.

Fig. 4에는 xenon 램프를 이용하여 측정된 PL 여기(excitation) 스펙트럼을 실었는데, 측정시 광검출기는 본 연구의 ZnS : Cu 시료의 주된 발광파장인 510 nm에 맞추어진 상태로 여기스펙트럼 측정이 수행되었다. PL 여기 실험은 Fig. 3의 광흡수단 측정실험과 마찬가지로 undoped 및 Cu-doped ZnS nano 입자의 밴드갭 천이 에너지를 평가하기 위한 실험으로서, 도펀트에 의한 에너지밴드갭 내의 발광센터 형성여부를 판단할 수 있게 한다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 undoped ZnS와 Cu-doped ZnS는 약 ~313 nm에서 PL 여기 피크가 형성되었으며, 두 종류의 시료의 스펙트럼의 형태가 거의 동일한 것을 알 수 있다. 즉, Cu의 도핑여부에 관계없이 충전대(valence band)로부터 전도대(conduction band)로의 밴드갭 여기, 혹은 밴드갭 부근 여기가 이루어지는 진성천이(intrinsic transition) 특성을 보이고 있다. Fig. 3의 광에너지 흡수단이 ~305 nm에서 관측된 것에 비해 Fig. 4의 여기에너지가 ~313 nm에서 형성되어서 미세한 차이를 보이고 있는데, 이는 PL 여기 실험시 시료 내에 극도로 미세한 양의 불순물이 존재할 경우 에너지밴드갭 내에 얕은 준위(shallow level)을 형성함에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 Cu 도핑농도 변화에 따른 상온 PL 스펙트럼의 변화를 체계적으로 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 Cu 도핑농도가 0.015 M, 0.023 M, 0.03 M로 증가함에 따라 PL 발광강도가 증가하다가, 0.04 M 이상부터는 PL 강도가 급격하게 감소하였다. 이는 Cu 도핑농도가 0.04 M 이상이 되면, 도핑된 Cu가 도펀트의 역할을 하지 못하고 비발광재결합(non-radiative recombina-

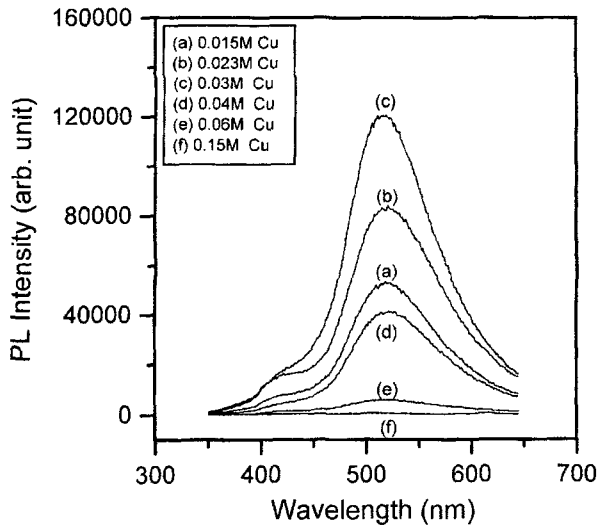


Fig. 5. PL emission spectra with various Cu-doping concentration.

tion) 센터로 작용하기 때문이다[11]. 본 연구에서 용액 합성법에 의해서 합성한 ZnS:Cu nano 입자는 Fig. 5에 나타났듯이 주된 발광피크가 510 nm에 위치하고 있고, 420 nm 부근에 강도가 적은 발광피크가 위치하고 있다. 420 nm에 위치한 발광피크는 sulfur 공공(vacancy)와 관련된 도너와 충전대 간의 발광재결합에 의한 것으로 알려져 있다[12]. 실제로 본 연구에서 SEM의 EDS (energy dispersive spectroscopy) 모드로 Zn와 S의 원자 % 비율을 측정해 본 결과 Zn : S = 56 % : 44 %로 나타난 바 있는데, 이는 시료 내에 sulfur의 공공이 존재할 수 있음을 나타낸다. 그리고 510 nm에 위치한 발광피크는 Cu 도핑에 의해 형성된 엑셉터 준위를 통한 에너지 밴드갭 내의 도너-엑셉터(D-A) 재결합과 관련된 피크이다. Fig. 4에서와 같이, undoped ZnS와 ZnS:Cu 모두 여기에너지가 밴드갭 천이 에너지와 같은 점과, Fig. 5에서 나타났듯이 Cu 도핑 농도 증가에 따라 510 nm 발광밴드의 강도가 증가하는 사실로부터 510 nm 밴드의 발광은 Cu 도핑에 의해 에너지밴드갭 내에 형성된 발광재결합 센터를 통한 것임을 알 수 있다.

Fig. 6에는 Fig. 5에 나타낸 PL 스펙트럼의 강도와 반가폭을 Cu 용액농도의 함수로 표현하였다. 그림에서 보듯이 Cu가 0.03 M로 도핑되었을 때 PL 강도는 최대로, 그리고 PL 반가폭은 최소로 나타났다. PL 반가폭은 x-선 반가폭과 마찬가지로 결정특성의 간접적 척도로 사용될 수 있는데[13], 높은 PL 반가폭은 일반적으로 조성불균일[14]이나 스트레인, 전위, 불순물 등의 존재[15]에 의해 야기되는 것으로 알려져 있다. 따라서 Fig. 6에 나타난 바와 같이 Cu 도핑농도가 0.04 M 이상일 경우 PL 반가폭이 급격히 증가하는 것은 적정량 이상의 Cu 도펀트가 도핑되어서 조성의 미세 불균일성을 야기하거나, 에너지밴드갭 내에 여러 종류의 복잡한 발광준위를 형성

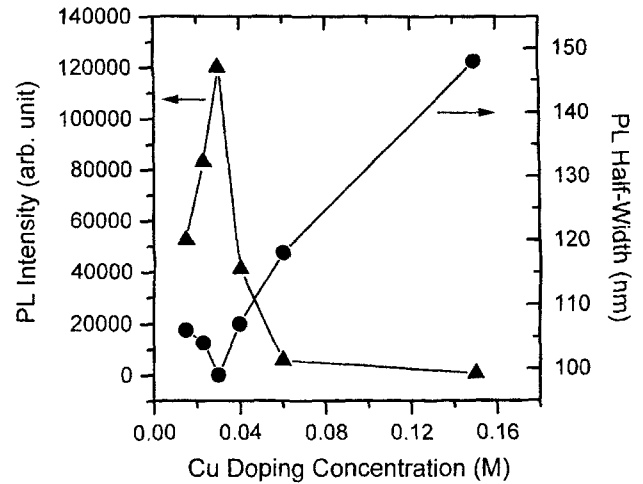


Fig. 6. Dependence of PL intensity and PL line-width upon Cu-doping concentration.

하기 때문이다[16]. 한편, Fig. 5와 Fig. 6에 ZnS에 도핑한 Cu 농도 변화에 따른 PL 스펙트럼의 강도 및 반가폭의 변화를 체계적으로 나타낸 것은 본 연구가 최초임을 밝힌다. 이는 녹색광의 발광을 위해 ZnS에 Cu를 도핑할 때 최대의 발광효율을 얻기 위해서는 적정량의 Cu 도핑 농도가 필수적이며, 본 연구에서는 용액합성법이라는 경제적이고 단순한 공정을 통하여 이와 같은 고효율, 고발광강도의 ZnS:Cu nano 입자를 용이하게 합성할 수 있음을 보였다.

4. 결 론

본 논문에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용액합성법(solution synthesis technique)으로 합성한 ZnS:Cu nano 입자는 cubic 구조(β -ZnS)를 가졌다.
- 2) Undoped ZnS와 ZnS:Cu nano 입자는 모두 구형 입자로 합성되었으며, 평균 입자사이즈도 차이가 없었다.
- 3) Undoped ZnS와 ZnS:Cu는 모두 단일 광흡수단을 보였으며, 흡수단의 위치는 ~ 305 nm에 위치해서 벌크 ZnS의 흡수단(~ 340 nm) 보다 훨씬 단파장에 나타났는데, 이를 통해 양자사이즈효과(quantum size effect)가 발생하였음을 알 수 있었다.
- 4) PL 발광강도는 Cu 도핑농도가 증가함에 따라 증가하다 0.03 M에서 최대치를 나타냈고, PL 반가폭 역시 0.03 M에서 최소치를 나타냈다.
- 5) 본 연구의 ZnS:Cu nano 입자에 있어서 Cu 도핑에 의한 주된 발광피크는 ~ 510 nm에 나타났다.
- 6) 광흡수단 측정 및 PL 여기실험 결과와, Cu 도핑농도 증가에 의한 ~ 510 nm 발광강도의 증가현상 등의 결과를 종합할 때, ~ 510 nm 발광밴드는 Cu에 의해 에너지

지밴드갭 내에 형성된 발광재결합센터를 통한 것임을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] L.E. Brus, "Semiconductor Crystallites : A Class of Large Molecules", *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 183.
- [2] A.A. Khosravi, M. Kundu and B.A. Kuruvilla, "Manganese Doped Zinc Sulphide Nanoparticles by Aqueous Method", *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2506.
- [3] A.A. Khosravi, M. Kundu, L. Jatwa, S.K. Deshpande and U.A. Bhagwat, "Green Luminescence from Copper Doped Zinc Sulphide Quantum Particles", *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2702.
- [4] A.R. Kortan, R. Hull, R.L. Opila and M.G. Bawendi, "Nucleation and Growth of CdSe on ZnS Quantum Crystallite Seeds, and Vice Versa, in Inverse Micelle Media", *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1327.
- [5] G.D. Stucky and J.E. MacDougall, "Quantum Confinement and Host/Guest Chemistry: Probing a New Dimension", *Science* 247 (1990) 669.
- [6] L. Sun, C. Liu, C. Liao and C. Yan, "Optical Properties of ZnS : Cu Colloids Prepared with Sulfurous Ligands", *Sol. St. Comm.* 111 (1999) 483.
- [7] L. Sun, C. Liu, C. Liao and C. Yan, "ZnS Nanoparticles Doped with Cu(I) by Controlling Coordination and Precipitation in Aqueous Solution", *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1655.
- [8] J. Ihanus, M. Ritala, M. Leskela and T. Prohaska, "AFM Studies on ZnS Thin Films Grown by Atomic Layer Epitaxy", *Appl. Surf. Sci.* 120 (1997) 43.
- [9] P.J. Sebastian, J. Campos and P.K. Nair, "Effect of Post-deposition Treatment on Morphology, Structure and Opto-electronic Properties of Chemically Deposited CdS Thin Films", *Thin Solid Films* 227 (1993) 190.
- [10] D.S. Chuu and C.M. Dai, "Quantum Size Effects in CdS Thin Films", *Phys. Rev. B* 45 (1992) 11805.
- [11] M.S. Tyagi, "Semiconductor Materials and Devices" (John Wiley & Sons, New York, 1991) Chap. 5.
- [12] P.H. Borse, N. Deshmukh, R.F. Shinde, S.K. Date and S.K. Kulkarni, "Luminescence Quenching in ZnS Nanoparticles Due to Fe and Ni Doping", *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 6087.
- [13] H. Asai and K. Oe, "Energy Band-Gap Shift with Elastic Strain in GaInP Epitaxial Layers on (001) GaAs Substrates", *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 2052.
- [14] S. Mukai, "Photoluminescence and Electrical Properties of InGaPAs Mixed Crystals Liquid Phase Epitaxially Grown on (100) GaAs", *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 2635.
- [15] Y.K. Su, M.C. Wu and B.S. Chiu, "Effects of Lattice Mismatch on the Properties of InGaAs/InP Heterojunctions", *J. Cryst. Growth* 96 (1989) 47.
- [16] V. Swaminathan, "Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures" (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1991), p. 281.