

Electrical and Optical Properties of In-doped CdS Films Prepared by Vacuum Evaporation

김시열\*      임호빈      한국과학기술원 전자재료공학과

S. Y. Kim\*      H. B. Im      KAIST

Abstract

In-doped CdS thin films have been deposited at 150 °C by simultaneous thermal evaporation of CdS and In. Deposition rate and film thickness were 8Å/sec and about 1µm, respectively. Indium doping concentration of films varied as Indium source temperature from 500°C to 700 °. Properties of In-CdS films have been investigated by measurements of electrical resistivity, Hall effect, X-ray diffraction and optical transmission spectra.

The conductivity of these films was always n-type. The resistivity, carrier concentration, mobility and optical band gap dependence on Indium source temperature are reported. Carrier concentration and mobility of In-CdS films increased with increasing Indium source temperature: then they decreased. The variation of the optical band gap of In-CdS thin films are related to carrier concentration.

I. 서론

CdS는 optical band gap이 2.43eV인 직접천이형 반도체로, CdS/CdTe, CdS/CuInSe<sub>2</sub>, CdS/CuS<sub>2</sub> 이중접합 태양전지의 광투과층으로 사용되어 많은 연구가 이루어지고 있다.

[1,2]

진공 증착으로 CdS 박막을 만들 경우 source 온도, substrate온도 등의 증착조건에 따라 박막의 광투과도와 전기저항이 변하게 된다. 이는 CdS의 stoichiometry에 의한 영향[3,4]이며, 전기저항이 낮은 CdS를 만들 경우 광투과도

가 낮아지는데 이를 보완하기 위해 n-type dopant인 Al, In 등을 사용한다.

본 연구에서는 CdS 박막을 In과 동시에 증착하는 Co-evaporation법으로 indium이 doping된 CdS막을 증착하여 전기적 광학적 특성 변화를 연구하였다.

II. 실험방법

본연구에 사용한 진공증착 장비는 mechanical, oil diffusion pump가 포함되어있고, 초기 진공도는 5x10<sup>-7</sup>Torr이며, 실험 중의 진공도는 5x10<sup>-6</sup>Torr였다.

증착할 source물질의 가열을 위해 W과 Ta boat를 사용하였고, 기판을 가열하여 150°C로 유지시켰으며, CdS source 온도는 750°C로 하고, In source 온도를 변화시켜 doping양을 변화시켰다.

증착시 CdS의 spattering을 줄이기 위해 CdS는 pellet 상으로 제조하였고, 진공 chamber 내에서 450°C에서 30분간 열처리하였다.

전극으로는 In+Ag ohmic contact을 사용하였고, 박막의 전하농도와 mobility는 van der Pauw 방법[5]으로 측정하였다.

CdS 박막의 결정구조를 조사하기 위해 X-ray Diffractometer (Rikaku D-Max III)를 이용하였으며, 광투과도는 "Hewlett Packard 8452A Diode Array spectrophotometer"를 이용하여 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

기판온도는 150°C로 하고, CdS source 온도는 750°C로 하고, In source 온도를 500°C에서 700°C 까지 변화시켜 CdS막의 In doping양을 변화시켜 실험하였다.

그림.1은 위 실험조건에서 두께가 약1 $\mu$ m인 박막의 In source 온도에 따른 전기비저항을 나타내었다. In source의 온도가 커짐에 따라 650°C 까지 전기비저항이 감소하였다. 이는 indium이 doping되면서 carrier concentration이 증가하여 비저항이 감소되는 것이라 생각할 수 있다. 그러나, In source 온도가 700°C에서는 전기비저항이 다시 증가하는 경향이 나타났다. 이와 같은 In doping에 의한 전기비저항 변화를 고찰하기 위해 Hall 측정을 하였다.

그림.2와 그림.3은 전하농도와 전하유동도의 변화를 나타내었다. In source 온도가 증가하면서 625°C까지는 전하농도가 증가하고 있음을 알 수 있고, 650°C와 700°C에서는 전하농도가 감소하며, 전하유동도는 650°C 까지 증가하다가 700°C에서는 다시 감소하였다. Indium source 온도가 625°C 까지 전하농도와 전하유동도가 증가한 이유는 온도가 증가함에 따라 증발량이 증가되어 막에서의 In 양의 증가로 carrier가 증가되고, 유동도의 증가는 입자 사이의 barrier가 낮아져 전하유동도가 증가한 것으로 생각된다. 그러나, 650°C 이상의 온도에서는 과잉의 In 증발로 인하여 기판에서 막의 성장시 입자 내부로 In이 모두 doping되지 못하고 입계 등에 석출될 가능성이 있고, 이들 석출이 시작되면 입자로의 In doping의 방해가 이루어져 전하농도가 감소되는 것 같다[6]. 650°C에서 전하유동도의 증가는 정확한 고찰이 이루어지지 않는으나, 입계 사이에 존재하는 In은 전하의 이동에 barrier역할을 하지 못하고, 입자 내부에서는 In의 감소로 carrier의 scattering의 감소가 예상된다. 이 결과 전하농도는 감소하였으나, 전하유동도는 증가한 것 같다.

Indium 첨가에 따른 CdS막의 결정구조 변화를 알아보기 위해 X-선 회절 분석을 하였다. 그림.4에 그 결과를 In source 온도에 따라 나타내었는데, 결정구조는 hexagonal wurtzite 구조를 가지며 c축 방향으로 잘 성장된 것을 관찰할 수 있다. Source온도가 500°C로 부터 625°C 까지 증가함에 따라 (002)와 (004)면의 peak이 증가하였는데 이는 (002)면으로의 입자 배열이 증가함을 의미하며, 입자의 texture의 정도와 In의 농도와 관계가 있을 것으로 생각된다. 즉, In이 CdS의 결정성장시 낮은 energy 면인 (002)면으로의 성장을 돕는 것 같다. 650°C 이상에서는 (002)와 (004)면의 peak이 크게 감소하였고, (110), (103)면이 상대적으로 증가하고 있다. 이 결과로도 과잉의 In은 CdS 결정성장시 c축으로의 성장을 방해하는 것 같다.

In doping에 따른 광학적 특성을 알아보기 위해 과장에 따른 광투과도를 측정하였다. 측정값을 그림.5에 In source온도에 따라 나타내었다. Optical band gap 이상의 과장 범위에서 In dopin양에 관계없이 광투과도 값이 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 광의 파장이 낮아지면서 optical band gap에 해당되는 과장에서 edge를 보이는데, indium source 온도가 증가함에 따라 optical band edge가 단과장 영역으로 이동하고 있다.

그림 6.에 energy(eV)와 흡수계수의 제곱의 그림을 나타내었다. 그림으로 부터 x-축 절편으로 optical band gap을 구할 수 있다.

Degenerate semiconductor에서 carrier concentration에 따른 optical band edge의 변화는 Burstein-Moss[7,8]에 의해 처음 발표되었다. 이 이론에 의하면 degenerate semiconductor에서 carrier concentration 증가에 따라 optical band gap이 증가하게 되는데, charge carrier(n-type인 경우 전자)가  $N_c$ (conduction band density of states)보다 커질 경우 conduction band의 가장 낮은 state들이 전자에 의한 채워져서, 빛을 흡수할 경우 valence band의 전자가 conduction band의 가장 낮은 states 위의 비어 있는 states로 "interband transition"하기 때문에 optical band gap이 증가하게 된다. 이 optical band gap 증가  $\Delta E_{BM}$ 는 다음과 같이

나타낼 수 있다.

$$\Delta E_{BM} = \frac{h^2}{8m_c^*} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} n^{2/3}$$

여기서,  $n$ 은 carrier농도이고,  $m_c^*$ 는 carrier의 effective mass로 CdS인 경우  $0.16m_c$ 이고,[9]  $N_c$ 는 약  $1.6 \times 10^{18}$ 이다. 위 식에 의하여 전하농도가  $1.6 \times 10^{18}$  이상일 경우 band gap이 증가하여야 할 것이다. 뒷식에 의하면 optical band gap은 carrier concentration의 2/3승에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. 본 실험의 경우에서도 carrier concentration이 증가함에 따라 band gap이 증가하고 있다.

#### IV. 결론

Indium source 온도를 변화시켜 CdS에 In을 doping한 CdS박막은 모두 n-type이었으며, Source온도 증가에 따라 In doping양의 증가로 전하농도가 증가하였고, 650°C 이상에서는 doping 효과가 감소하였다. In source 온도 증가에 따라 입체의 전위 장벽의 감소로 mobility가 증가하였다. X-선 회절분석 결과 CdS wurtzite 구조를 나타내며, In source 온도가 625°C까지는 c-축 방향으로의 결정성이 증가하였고, 더이상의 온도 증가는 우선 방위성이 감소하였다.

Hall측정 결과 나타난 전하농도와 광투과도 측정 결과 나타난 optical band gap의 이동(Burstein-Moss shift) 정도가 일치하였다.

#### 참고문헌

- 1) Kapur, V.K., B.M. Basol, and E.S. Tseng, SERI(Solar Energy Research Institute) Subcontractor Annual Report, SERI/STR-211-3030, Golden, (1987).
- 2) Y. K. Jun, and H. B. Im, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 1658.
- 3) R.R. Arya, R. Beaulieu, M. Kwietniak, J. Loferski and L. Kazmerski, J. Vac. Sci. Tech., 20, No.3, p.306 (1982).
- 4) S. Chaudhuri, J. Bhattacharyya, D. De and A.K. Pal, Solar Energy Materials, 10, p.223 (1984).
- 5) L. J. van der Pauw., Philips Res Repts., 13, p1 (1958)
- 6) J. L. Boone, J. App. Phys., 57, p1171 (1985).
- 7) E. Burstein, Phys. Rev. 93 p632 (1954).
- 8) T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. London Ser. B67 p775 (1964).
- 9) D. C. Reynolds, C. W. Litton, Phys. Stat. Sol., 12 p3 (1965)

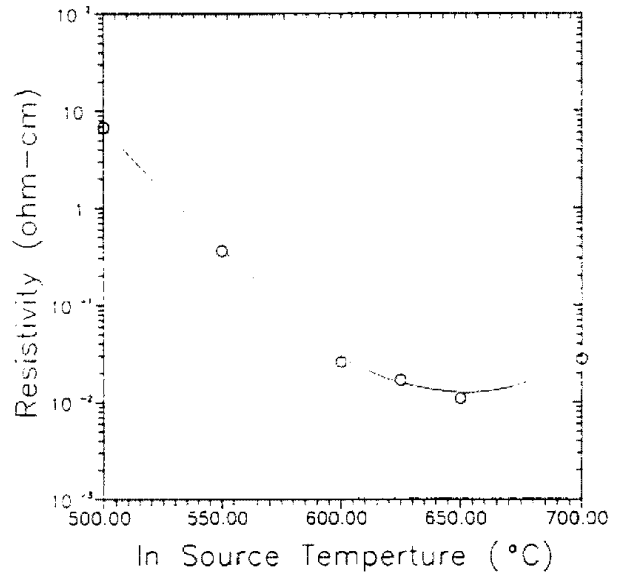


Fig.1 Resistivities of the CdS films deposited at the source temperature of 750°C and at the substrate of 150°C as a function of Indium source temperature.

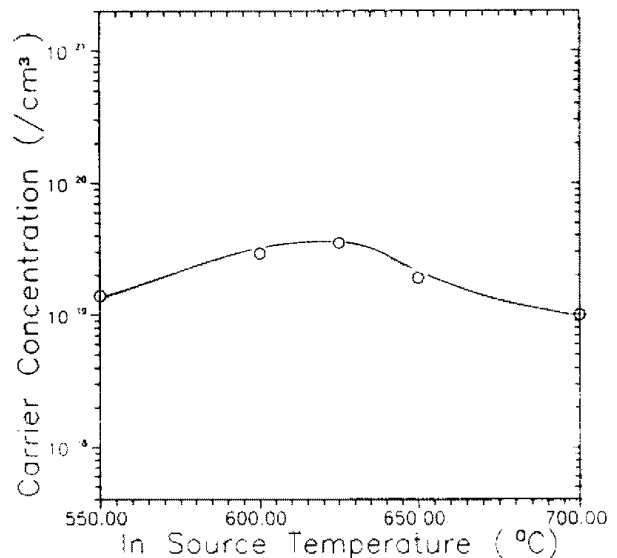


Fig.2 Carrier concentrations of the CdS films deposited at the source temperature of 750°C and at the substrate of 150°C as a function of Indium source temperature.

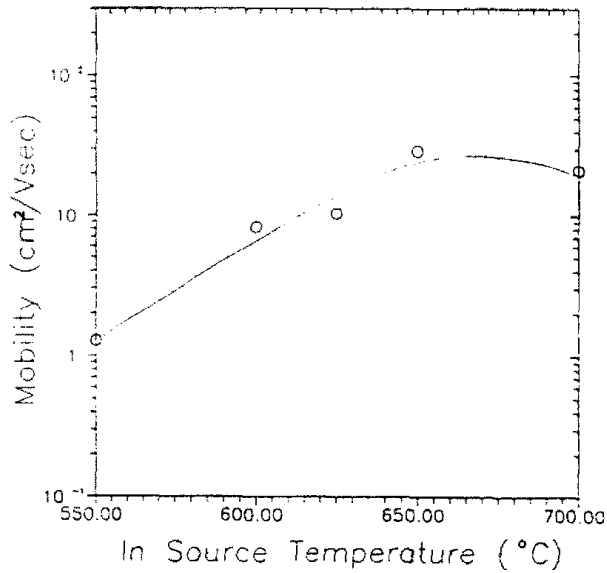


Fig.3 Mobilities of the CdS films deposited at the source temperature of 750°C and at the substrate of 150°C as a function of Indium source temperature.

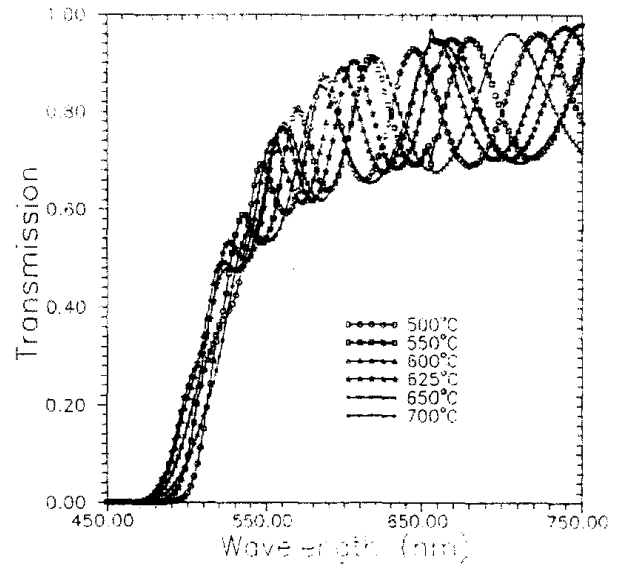


Fig.5 Optical transmission spectra of In doped CdS films deposited at various In source temperature. CdS source temperature : 750°C. The substrate temperature : 150°C

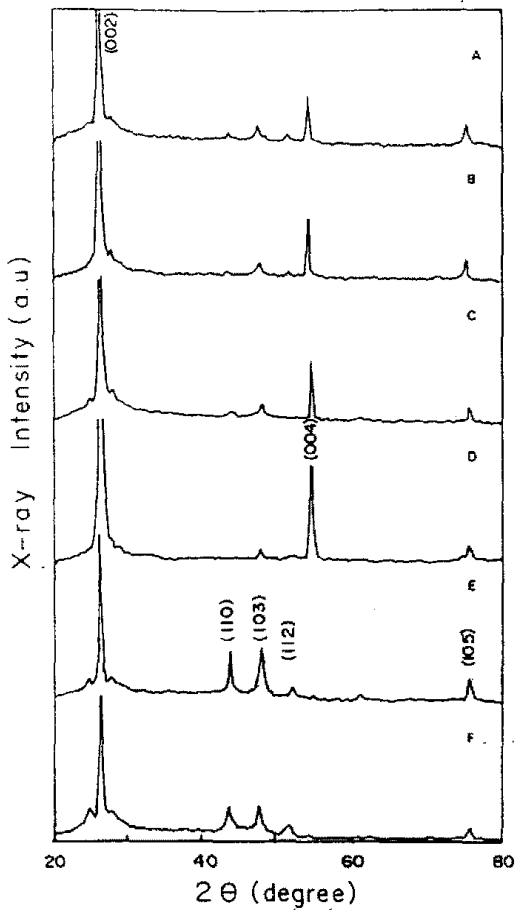


Fig.4 X-ray diffraction patterns of In doped CdS films at the various In source temperature: (A)500, (B)550, (C)600, (D)625, (E)650 and (F)700°C. CdS source temperature : 750°C. The substrate temperature : 150°C.

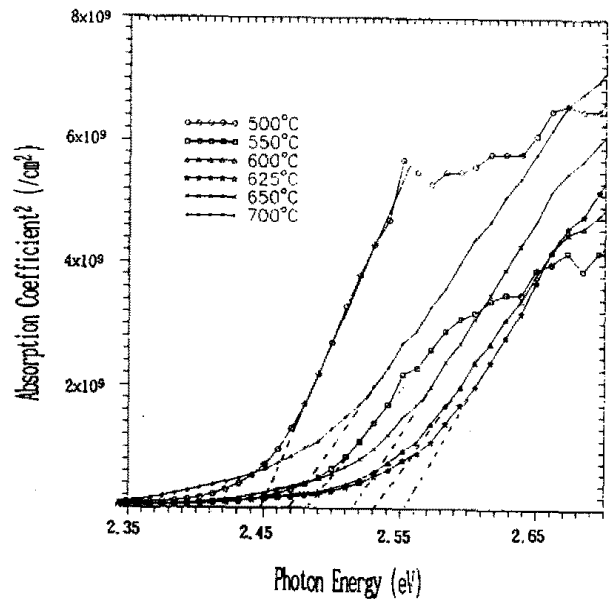


Fig.6 Plot of  $\alpha^2$  vs. optical energy for In-doped CdS films deposited at the various In source temperature.