

동시 열증착법에 의한 CdS_xTe_{1-x} 삼원계 다결정 박막의 제작과 특성

(Preparation and Characteristics of CdS_xTe_{1-x} Ternary Polycrystalline Thin Films by Co-evaporation)

박민서*, 송복식, 정성훈, 분동찬, 김신태*
광운대학교 전자재료공학과
+ 대전산업대학교 재료공학과

M. S. Park, B. S. Song, S. H. Chung, D. C. Moon and S. T. Kim*
Dept. of Electronic Materials Eng. Kwangwoon Univ.
+ Dept. of Materials Eng. Taejon National Univ. of Technology

CdS_xTe_{1-x} polycrystalline thin films were fabricated from CdS and CdTe powder by co-evaporation method at 10^{-6} Torr. The optimum evaporation condition was substrate temperature $T_s=150^\circ C$, evaporation time $t=30$ min. XRD spectrums indicated that the crystal structure changed from zinc blende ($x \leq 0.22$) to wurtzite ($x \geq 0.96$) through mixed structure ($0.22 < x \leq 0.74$) as composition value x increase to CdS. Conductive type was n-type by hot point probe method. van der Pauw method was not applicable for $x < 0.5$ due to high hall voltages. Electrical resistivity and Hall carrier mobility were decreased as x increase, while Hall carrier concentration was increased. The optical bandgap of CdS_xTe_{1-x} polycrystalline thin films measured at R.T. had quadratic form and the bowing parameter was fitted as 1.98eV for theoretical value of 2.0eV. I-V characteristics of In/CdTe/CdS_xTe_{1-x}/Au Schottky diodes showed that CdS-rich one had better forward characteristics than CdTe-rich one.

CdS_xTe_{1-x} 삼원계 화합물은 CdS와 CdTe의 우수한 두 II-VI족 이원계 화합물로서 구성된 삼원계 화합물이다. CdS와 CdTe가 가지는 일반적인 차이점은 다음과 같다.¹⁾ 첫째는 Te과 S가 주기율표 상에서 아래 위로 존재하고 있다는 것이고, 둘째는 CdS와 CdTe의 격자 불일치가 11%정도로 크다는 것이다. 셋째는 이들이 서로 다른 결정구조를 가지고 있다는 것이고, 네 번째 차이는 전기 전도형에 대한 것으로 CdTe가 n 또는 p형으로의 전도가 가능한데 비해 CdS는 n형의 전도형만을 가진다는 것이다. 따라서 두 재료가 가지는 특성을 이용하여, 두 재료의 장점 내지는 상호보완적인 특성을 개발하기 위한 목적으로 CdS-CdTe 준이원계 화합물의 광학적, 결정학적, 열역학적 성질에 관한 많은 연구가 이루어졌으며 이것이 삼원계 화합물인 CdS_xTe_{1-x} 의 기본 자료가 되었다.

CdS_xTe_{1-x} 에 대한 초창기의 연구는 두 부류로 나뉜다. 하나는 CdS에 Te이 낮은 농도의 값을 가질때, S와 Te의 서로 다른 전자 음성도의 차이에 의해 Te이 엑시톤과 결합하는 효과적인 등가(등전자; isoelectronic) 치환 불순물로서 작용하는가에 대한 광학적인 연구였고²⁻⁸⁾, 다른 하나는 CdS_xTe_{1-x} 혼정(mixed crystal

is)의 성장에 관한 연구였다. 후자의 경우, 최초의 혼정은 승화법에 의해 이루어졌으며 조성값의 변화는 최대 $x=3.5 \times 10^{-2}$ 였다.⁹⁾ 그러나, $0 \leq x \leq 1$ 의 전 조성에 대한 혼정 벌크의 성장은 Te을 포함하는 준 이원계 화합물의 넓은 혼용갭(miscibility gap)이라는 문제점 때문에 성공하지 못했다.¹⁰⁾ 벌크결정의 성장이 어려움에 따라 박막화가 대안으로 연구되기 시작했다. 1970년 D. Bonnet¹¹⁾, 1973년 R. Hill¹²⁾이 열증착법에 의해 $0 \leq x \leq 1$ 의 조성을 가지는 박막의 성장에 성공하였고, 1973년 K. Ohata 등¹³⁾은 미립자 분말(microcrystalline powder)의 형성에 성공하였다. 1981년 R. Radojicic 등^{14,15)}은 CdS_xTe_{1-x} 의 밴드 갭이 1.4-2.4eV로 변조될 수 있다는 특성에 착안하여 흡수층(absorber)과의 격자 부정합을 최소화시키면서 graded-gap 박막 태양전지로의 응용을 꾀했다. 1993년 R. Pal 등¹⁶⁾은 글라스 기판위에 CdS와 CdTe 분말을 수직 2-영역 핫 필 증착법을 통하여 $0 < x < 1$ 의 조성범위를 가지는 막을 성장시켜 막의 미세구조적 특성과 전기적, 열전(thermoelectric) 및 광학적 특성을 연계하여 막의 전자 전송기구의 모델을 제시하였다.

본 연구에서는 2-source thermal evaporator를 이용하여 CdS와 CdTe를 co-evaporation시켜 CdS_xTe_{1-x} 다결정 박막을 성장시킨 후, XRD 및 SEM을 이용한 결정학적 특성, van der Pauw 법을 이용한 전기적 특성, 광 투과도 등의 광학적 특성을 조사하여, 조성에 따른 박막의 특성변화를 연구한다.

2. 실험

CdS_xTe_{1-x} 다결정 박막을 제조하기 위해서 Corning 2948 유리(76mm×26mm×2mm)를 기판으로 사용하였다. 기판의 세척을 위해 증크롬산칼륨-황산 ($K_2Cr_2O_7:H_2SO_4$) 1:1 수용액속에 24시간 이상 담가둔 후 탈이온수로 깨끗이 씻어낸 다음 초음파 세척기를 이용하여 4단계 세척을 수행한 후 건조시켰다.

본 실험에 사용된 CdS는 분말(Mitsubishi Metal Co., 5N)이었고, CdTe는 본 연구실에서 제작된 CdTe 벌크 결정을 유발그릇을 이용하여 분말형태로 준비하였다. CdS와 CdTe 분말은 각각 2.4g의 질량으로 웨이한 후, 100kg/cm²

의 하중을 가하여 펠렛(pellet)의 형태로 준비하였다.

준비된 펠렛과 기판을 열증착기의 boat와 기판 고정대에 고정시킨후, 최적의 증착조건을 얻기 위해서 임의의 조성에 대하여 기판온도와 증착시간(evaporation time)을 각각 실온, 100℃, 150℃, 200℃ 및 10, 15, 20, 25, 30분으로 변화시켜가면서 10^{-6} Torr의 진공중에서 증착시켰다. CdS와 CdTe의 증착을 위해 사용된 보우트의 재질은 Mo 이었다. 증착층의 불순물에 의한 오염을 막기 위해 펠렛의 중간부분만을 사용하였으며, 이를 위해 증착 초기의 30분은 서터틀 이용하여 증착을 억제하였다.

최적의 증착조건을 결정한 후에, 이 조건하에서 두 boat에 흐르는 전류의 양을 제어하여 CdS와 CdTe를 동시 증착하여 임의의 조성을 가지는 CdS_xTe_{1-x} 다결정 박막을 제작하였다. 또한, 소자로 만들었을때 박막의 특성변화에 따른 소자의 특성변화를 살펴보기 위해 In/CdTe/ CdS_xTe_{1-x} /Au Schottky 다이오드를 제작하였다. Schottky 다이오드 제작에 사용된 기판은 본 연구실에서 성장된 CdTe 웨이퍼로써 캐리어 농도는 3×10^{16} , 비저항 $0.245 \Omega \text{ cm}$ 였다. 기판으로 선택된 CdTe 웨이퍼는 4단계 세척, 미러에칭((10ml HNO_3 +20ml H_2O +4g $K_2Cr_2O_7$ solution, 30초) 및 ohmic contact(In(진공증착), 150℃, 10분, Ar 분위기)을 수행하여 실험에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CdS_xTe_{1-x} 다결정 박막의 특성

최적의 증착조건 기판온도 $T_s=150^\circ\text{C}$, 증착시간 $t=30$ 분을 유지하며, boat에 인가되는 전류의 크기를 조절하여 CdS_xTe_{1-x} 다결정 박막의 조성을 변화시켰다. 각 박막의 조성은 EDS로 확인하였다. 각 조성에 대한 CdS_xTe_{1-x} 다결정 박막의 XRD 패턴의 변화는 그림 1과 같다. 일반적으로 CdS_xTe_{1-x} 삼원계 화합물은 1000℃, 열평형하에서 zinc blende ($x < 0.2$)구조와 wurtzite 구조 ($x > 0.2$)를 가진다.^{1,13)} 대부분의 막이 주 배향을 저각영역(low angle region; zinc blende에 대해서는 (111), wurtzite에 대해서는 (002))에서 가진다는 것은 막이 기판 표

면에 수직하는 극축(polar axis)을 가졌다는 것을 의미한다. 저각영역에서 조성의 변화에 대한 피크치의 정확한 값을 산출해내는 것이 곤란하기 때문에(오차= $\pm 0.05^\circ$) 각 조성에서의 정확한 구조를 알아내는 것은 매우 어렵다.¹³⁾ 따라서, 그림에서 성장된 박막의 주 피크는 $x=0.22$ 까지 주로 (111) 방향의 zinc blende 구조로, $0.22 < x < 0.96$ 의 범위에서는 zinc blende와 wurtzite 구조가 혼재되어 있는 것으로, $x=0.96$ 부터는 (002) 방향의 주피크를 가지는 wurtzite 구조를 보이는 것으로 결정하였다. 각 구조의 주 피크가 조성에 따라서 조금씩 이동하는 것을 볼 수 있다.

그림 2는 $x=0.58$ 에서의 SEM 사진이다. 사진으로부터 얻어진 결정립의 크기는 300-600 Å였으며 전 조성에 대해서 거의 일정한 값을 가졌다.

그림 3, 4, 5는 van der Pauw법을 이용하여 측정된 박막의 비저항과 이동도 및 캐리어 농도이다. hot probe 방법으로 측정된 박막의 전도형은 전 조성에 대해 n형이었다. 그림으로부터 알 수 있듯이 박막의 비저항과 캐리어 이동도는 x 의 증가에 따라 감소하였으며, 캐리어 농도는 x 의 증가에 따라 증가하였다. $x < 0.5$ 에서의 전기적 특성은 측정하지 못했는데, 이는 ohmic 접촉이 확실하게 되지 않았기 때문으로 사료되며, CdTe 쪽으로 갈수록 높은 홀 전압 때문에 이동도나 캐리어 농도를 측정하기가 곤란했다. $x > 0.5$ 에서 CdS 쪽으로 갈수록 비저항이 작아지는 것은 증착온도에서 Cd보다 S의 증기압이 더 크기 때문에 남게 된 Cd의 상대적인 증가에 기인한 것으로 보이며, 따라서 Cd의 증가에 따라 조성값 x 가 증가할수록 캐리어 농도가 증가하였으며, 캐리어의 증가에 따른 산란의 영향으로 이동도가 상대적으로 감소한 것으로 사료된다.

그림 6은 조성에 대한 $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ 다결정 박막의 광투과도 변화를 보였다. 박막의 특징이라고 할 수 있는 간섭패턴이 보이며 광투과도는 각 조성에 대해 최대 60-96%를 보였다. 광투과도로부터 얻은 $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ 다결정 박막의 광학적 밴드갭은 조성값 x 의 변화에 따라 $x=0.22$ 까지 감소하였다가 다시 증가함을 볼 수 있다. 본 실험에서 결정된 bowing parameter는 1.98eV로써 이론값인 2.0eV에 매우 근접

한 값을 보였다. 그림 7에 광투과도로부터 얻은 광학적 밴드갭의 변화를 이론치와 비교하여 나타내었다.

3.2 In/CdTe/CdS_xTe_{1-x}/Au Schottky 다이오드의 특성

그림 8에 조성이 다른 $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ 박막을 가지는 In/CdTe/CdS_xTe_{1-x}/Au Schottky 다이오드의 I-V 특성을 보였다. 열처리없이 단지 Au를 열증착에 의해 증착하여 얻은 것으로, 그림에서 볼 수 있는 것처럼 다이오드의 I-V 특성은 조성값 x 가 증가할수록 순방향 전류성분이 증가함을 알 수 있는데, 이는 $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ 박막의 비저항이 조성값 x 에 따라 감소하기 때문인 것으로 사료된다. 반면에, 조성변화에 대한 역방향 전류성분의 변화는 일관된 특성을 보이지 않았다.

4. 결 론

본 논문에서는 동시 열 증착법으로 $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ 다결정 박막과 In/CdTe/CdS_xTe_{1-x}/Au Schottky 다이오드를 제작하여 박막의 결정학적, 전기적, 광학적 특성 및 다이오드의 I-V 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 최적의 증착조건은 기판온도 $T_s=150^\circ\text{C}$, 증착 시간 $t=30$ 분이었다.
2. X-선 회절 분석 결과, 조성값 $x \leq 0.22$ 에서는 zinc blende, $0.22 < x \leq 0.74$ 의 범위에서는 zinc blende와 wurtzite 구조가 혼재하였으며, $x \geq 0.96$ 에서는 wurtzite 구조를 보였다.
3. SEM 사진으로부터 얻은 결정립의 크기는 300-600 Å의 크기로 조성에 관계없이 일정하였다.
4. 제조된 박막은 모두 n형이었으며, 조성 $x > 0.5$ 에서 x 값의 증가에 따라 비저항, 이동도가 감소하였고 캐리어 농도는 증가하였다.
5. 광 흡수도 측정으로부터 얻어진 박막의 광학적 에너지 갭은 조성값 x 의 증가에 따라 포물선의 형태로 증가하였으며, 박막의 bowing parameter는 이론값인 2.0eV에 가까운 1.98eV였다.
6. FTIR을 이용하여 계산된 박막의 굴절율은 x

값의 증가에 따라 감소하였으며, 박막의 흡수 계수와 감쇄계수는 증가하였다.

7. In/CdTe/CdS_xTe_{1-x}/Au Schottky 다이오드의 I-V 특성은 x 값의 증가에 따라 양호한 경향을 보였으며 이는 박막의 저항 변화에 의한 것으로 사료된다.

이상의 결론에 의해 CdS_xTe_{1-x} 다결정 박막의 결정학적, 전기적, 광학적 특성을 알아보았다. 광학적 소자로의 응용을 위한 적절한 도핑 및 ohmic 접촉과 같은 여러 기술적인 문제를 해결한다면, CdS와 CdTe의 장점 및 이들의 중간적인 특성을 가지는 새로운 광전자 소자의 또는 재료로의 발전이 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. K.Ohata, J.Saraie and T.Tanaka, Jap. J. appl. phys. 12, 1198, 1973
2. A.C.Aten, J.H.Haanstra and H.de.Vries, Philip Res. Rep. 20, 395, 1965
3. J.D.Cuthbert and D.G.Thomas, J. appl. phys. 39, 1573, 1968
4. D.M.Roessler, J. appl. phys. 41, 4589, 1970
5. G.W.Iseler and A.J. Strauss, J. Lum. 3, 1, 1970
6. O.Goede and E.Nebauer, phys. stat. sol.(a) 7, k85, 1971
7. O.Goede and F.Fink, phys. stat. sol.(b) 55, 257, 1973
8. T. Fukushima and S.Shionoya, Jap. J. appl. phys. 15, 813, 1976
9. M.V.Kurik and N.I.Vitrikhovskii, phys. stat. sol. 16, k139, 1966
10. O.Goede, W.Heimbert and R.Müller, phys. stat. sol.(b) 105, 543, 1981
11. D.Bonnet, phys. stat. sol.(a) 3, 913, 1970
12. R.Hill and D.Richardson, Thin Solid Film 18, 25, 1973
13. K.Ohata, J.Saraie and T.Tanaka, Jap. J. appl. phys. 12, 1641, 1973
14. R.Radojcic, A.E.Hill and M.J.Hampshire, Solar Cells, 4, 121, 1881
15. R.Radojcic, A.E.Hill and M.J.Hampshire, Solar Cells, 4, 101, 1881

16. R.Pal, J.Dutta, S.Chaudhuri and A.K.Pal, J. Phys. D:Appl. Phys. 26, 704, 1993

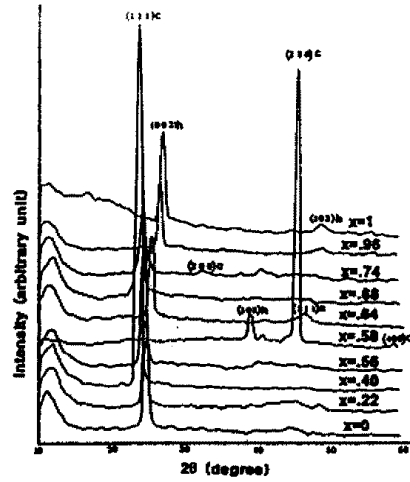


Fig. 1. XRD pattern variation of CdS_xTe_{1-x} polycrystalline thin film for composition variation.



Fig. 2. SEM of CdS_xTe_{1-x} polycrystalline thin film(x=0.58).

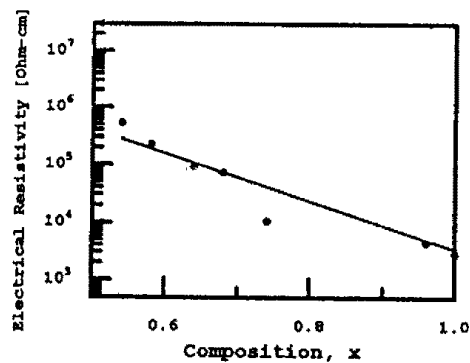


Fig. 3. Electrical resistivity variation of CdS_xTe_{1-x} polycrystalline thin film for composition variation.

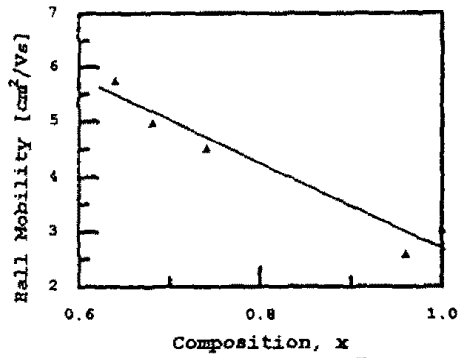


Fig. 4. Hall carrier mobility variation of $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ polycrystalline thin film for composition variation.

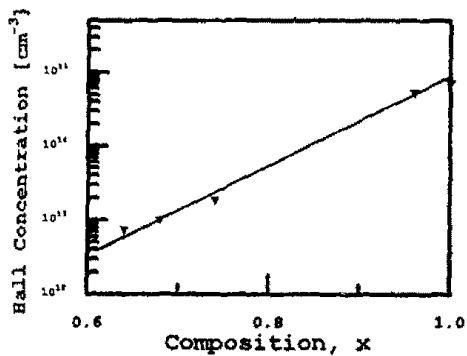


Fig. 5. Hall carrier concentration variation of $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ polycrystalline thin film for composition variation.

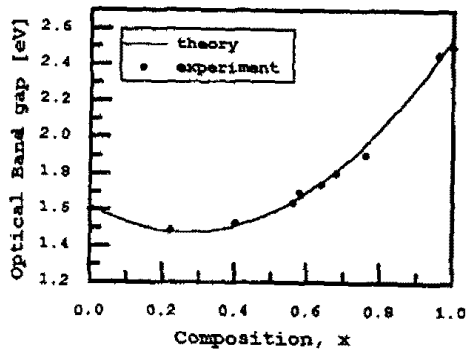


Fig. 6. Optical transmittance variation of $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ polycrystalline thin film for composition variation at RT.

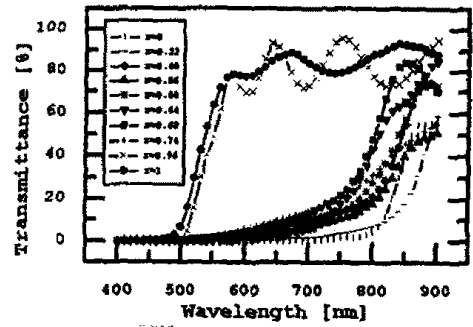


Fig. 7. Optical band gap variation of $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ polycrystalline thin film for composition variation at RT.

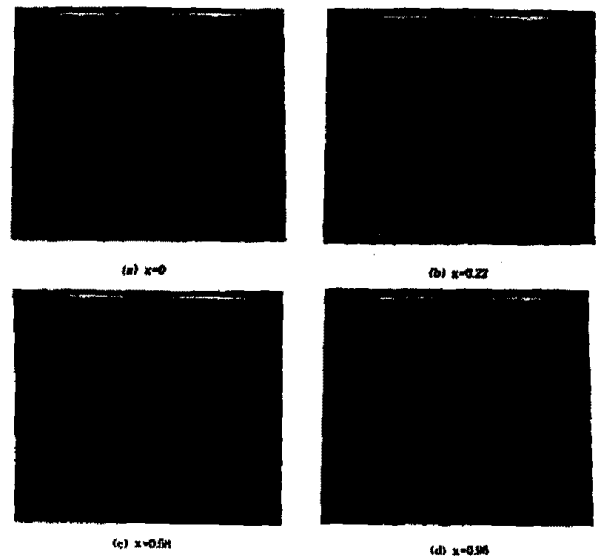


Fig. 8. I-V Characteristics of In/CdTe/ $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ /Au Schottky diodes for various composition of $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ polycrystalline thin film.
(a) $x=0$ (b) $x=0.22$ (c) $x=0.58$ (d) $x=0.96$
(x: 0.5V/div., y: 5mA/div.)