

동시증착에 의한 Cd_{1-x}Zn_xS 박막제작 및 특성에 관한 연구

이재형^o, 이호열^l, 박용관^l, 송우창^l, 신성호⁺, 신재혁⁺, 박광자⁺

* 성균관대. + 국립기술품질원

Growth and Properties of the Cd_{1-x}Zn_xS Thin Film by Co-evaporation

J.H.Lee^o, H.Y.Lee^l, W.C.Song^l, Y.K.Park^l, S.H.Shin⁺, J.H.Shin⁺, K.J.Park⁺

* Sung Kyun Kwan Univ., + National Institute of Tech. & Quality

Abstract - In this paper, structural, optical and electrical properties of Cd_{1-x}Zn_xS thin films prepared by co-evaporation method were studied. The crystal structure of Cd_{1-x}Zn_xS films deposited at a substrate temperature of 150°C was hexagonal with the c axis aligned perpendicular to the substrate. As increasing composition parameter x, the intensity of (002) peak decreased, which means poor crystalline and decreasing of preferential orientation. The optical bandgap of Cd_{1-x}Zn_xS films varies from 2.41eV for CdS to 3.48eV for ZnS with x. The resistivity of the Cd_{1-x}Zn_xS films increased with x.

1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체인 CdS는 상온에서 band gap이 2.43eV인 직접천이형 n-type 반도체로서 적절한 조건하에서 증착될 때 낮은 비저항과 가시광영역에서 높은 광투과율을 가지므로 CdS/CdTe, CdS/CuInSe₂ 이중접합 태양전지 등의 광투과층의 물질로 많이 사용되고 있다. 더욱이 bandgap이 3.68eV인 ZnS를 CdS에 치환하면 광투과층의 밴드갭을 증가시키고, 태양전지의 개방전압(open circuit voltage) 및 단락전류(short circuit current)를 증가시킬 수 있어 Cd_{1-x}Zn_xS 박막에 대해 많은 관심을 끌어왔다.¹⁾

이러한 다결정 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 제조방법으로는 진공증착법(vacuum evaporation)³⁾, spray pyrolysis⁵⁾, r.f. sputtering⁶⁾, 용액성장법(solution growth)⁷⁾, sublimation growth⁸⁾, MOCVD(Metal Organic Vapor Depositon) 및 MBE(Molecular Beam Epitaxy)^{9,10)} 등 여러 가지가 있는데 이중 진공증착법의 경우 박막제작이 용이할 뿐만 아니라 저가격이면서 대면적의 지상용 태양전지를 제작할 수 있는 장점이 있다. 그러나 CdS와 ZnS

의 증발온도가 달라 증발물질로 이들의 혼합물을 사용할 경우 source로 사용한 물질내의 조성파 제작된 박막내의 조성이 달라지므로 정확한 성분 제어가 어렵다.

따라서 본 연구에서는 기존의 저항성 가열 증착법을 보완할 수 있는 동시증착법을 이용하여 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 제작하고 박막내의 Zn성분의 양을 나타내는 x값에 따른 박막 물성변화를 조사하였다.

2. 실험

Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 증착할 기판으로 slide glass를 trichloroethylene, acetone, ethylalcohol 순으로 20분간 초음파 세척하고 D.I.water로 rinse하여 질소 gun으로 물기를 제거한 후 사용하였다. 시편 제작에 사용된 증착기로는 기존의 저항성 가열 증착기(thermal evaporator)내에 CdS와 ZnS를 증발원으로부터 동시에 증발시킬수 있도록 두 개의 독립적인 전원을 설치하였다. 시편 제작을 위해 먼저 chamber 안을 mechanical pump와 diffusion pump를 이용하여 10⁻⁶torr 이하로 배기한 후 증착원료인 CdS와 ZnS(Cerac Co., 99.99%) pallet을 molybdenum boat로부터 동시에 증발시켜 박막을 제작하였다. 증착증 chamber 내의 진공은 5×10⁻⁵Torr 이하로 유지시켰다. 증발속도는 boat에 흐르는 전류량을 조절하여 11~17A/sec으로 유지시켰으며, 실험의 재현성을 위해 기판 옆에 위치한 두께측정센서(thickness monitor)를 사용하여 증발속도를 측정하였다. 기판온도는 substrate holder 위에 부착된 3개의 할로젠 램프를 이용하여 150°C로 유지시켜 약 1μm정도의 두께로 증착하였고, 최종 증착된 두께는 α-step(Tencor 500 surface profiler)을 이용하여 측정하였다.

증착된 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절검사(Rigaku Co., Rotaflex

Ru-200, Japan)를 하였으며, 박막의 미세구조와 결정립 크기는 SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-35CF, Japan)으로 관찰하였고 박막표면의 roughness는 AFM을 이용하여 측정하였다. 또한 SEM에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 사용하여 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막 내부의 Cd와 Zn, S의 성분비 변화를 조사하였다. 파장에 따른 광투과율은 UV spectrophotometer(UNICAM, Philips, U.S.A.)를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때의 파장범위는 300~900nm로 하였다. 제작된 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 전기적 비저항 및 캐리어 농도와 이동도는 three-terminal method와 Hall measurement를 이용하여 측정하였다.

3. 실험 결과

동시증착에 의해 제작된 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 결정구조를 조사하기 위하여 X-선 회절 검사를 하였고 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 이때 사용된 X-ray diffractometer는 Cu-target으로 파장 1.5405Å의 K α 선을 발생시키며, 판전압은 40KV, 전류는 200mA로 조절하여 회절각 2 θ 는 20°~70°, 주사속도는 6deg/min으로 하여 측정하였다. $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막내의 x값은 Vegard's law를 적용하여 구하였다. X-ray 회절결과에 의하면 기판온도 150°C에서 제작된 CdS 및 ZnS 박막은 각각 hexagonal, cubic 구조를 나타내었고, $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x < 0.62$) 박막은 hexagonal 구조를 가지며 (002)면에 대응되는 방향으로 우선방위를 가지고 성장했음을 알 수 있었다. 또한 x값이 커짐에 따라 결정구조에는 변화없이 (002)면에 대응하는 peak의 상대적인 세기는 점차 감소함을 관찰할 수 있는데 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막내에 Zn의 양이 증가할수록 박막의 결정성 및 C축방향으로의 방향성이 오히려 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 SEM 분석에서도 관찰할 수 있었는데 $x=0.62$, 1인 경우 박막표면에 많은 미세한 crack이 존재함을 확인할 수 있었다.

그림 2는 그림 1의 X-ray 회절 결과로부터 구한 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 x값에 따른 (002) 격자상수와 (002)면의 회절각을 나타낸 것이다. x값이 증가함에 따라 (002)면의 회절 peak이 high angle 쪽으로 이동함을 알 수 있는데 이러한 회절각의 증가는 격자상수의 감소를 의미한다. 따라서 x값이 커질수록 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 (002) 격자상수는 감소하여 격자상수가 CdS에서 ZnS의 격자상수로 변화됨을 알 수 있다.

그림 3은 X-ray 회절 결과로부터 Vegard's law를 적용하여 구한 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막내에 x값과 EDS에 의한 성분분석 결과로부터 구한 x값의

관계를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 실제 박막내에 존재하는 Zn의 양과 Vegard's law를 적용하여 구한 Zn의 양 사이에는 차이가 존재함을 알 수 있다.

$Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 x값에 따른 가시광영역에서의 광투과율을 spectrophotometer를 이용하여 측정하였고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. x값이 증가함에 따라 고용체를 이루면서 흡수단은 CdS에서 ZnS의 흡수단쪽으로 이동되었으며 흡수단 이상의 파장영역에서의 광투과도는 x값에 따라 큰 차이없이 80% 이상의 높은 값을 가졌다. 또한 광투과도 곡선에서 구한 $\alpha^2-h\nu$ plot을 그림 5에 나타내었고 그림의 직선부분에서 광에너지 축($h\nu$)의 절편으로의 외삽에 의해 구한 optical bandgap을 그림 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 bandgap은 x값이 증가함에 따라 직선적으로 증가하는 경향을 보였으며 Vegard's law와 비교적 일치하였다.

한편 제조된 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 x값에 따른 암 및 광조사시의 전기비저항을 그림 7에 나타내었다. 암 및 광조사시 비저항은 x값이 커짐에 따라 증가하여 x가 0.62이상의 경우 너무 커서 측정이 불가능하였다. 광조사시 비저항은 암상태보다 감소함을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

동시증착에 의해 제작된 $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($x < 0.62$) 박막은 기판에 수직인 (002)면에 대응되는 방향으로 우선방위를 가지며 hexagonal 구조로 성장했음을 관찰할 수 있었다. 또한 x값이 커짐에 따라 (002)면에 대응하는 peak의 상대적인 세기는 점차 감소하여 박막의 결정성 및 C축방향으로의 방향성이 오히려 저하됨을 알 수 있었다.

광투과율 및 비저항측정에 의해 박막내의 Zn의 양을 나타내는 x값이 커짐에 따라 흡수단은 CdS에서 ZnS의 흡수단쪽으로 이동하였고 광학적 밴드갭과 전기 비저항은 증가함을 알 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] R. S. Feigelson, A. N'Diaye, Shaiw-Yih. Yin and R. H. Bube, J. Appl. Phys., Vol. 48, pp.3162, 1977
- [2] L. C. Burton and T. L. Hench, Appl. Phys. Lett., Vol. 29, pp.612, 1976
- [3] O. P. Agnihotri and B. K. Gupta, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 18, pp.317, 1979
- [4] K. Yamaguchi and S. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 23, pp.126, 1984
- [5] G. K. Padam, G. L. Malhotra and S. U. M. Rao, J. Appl. Phys., Vol. 63, pp.770, 1988

- [6] Y. Sakurai, Y. Kokubun, H. Watanabe and M. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 16, pp.2115, 1977
- [7] S. Yamaga, A. Yoshikawa and H. Kasai, *J. Cryst. Growth*, Vol. 99, pp.432, 1990
- [8] T. Karasawa, K. Ohkawa and T. Mitsuyu, *J. Appl. Phys.*, Vol. 69, pp.3226, 1991

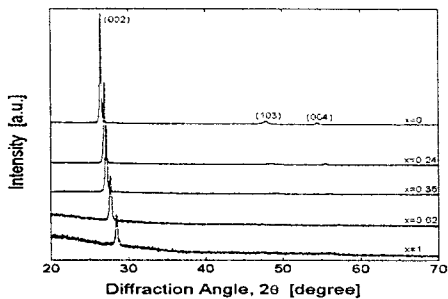


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of $Cd_{1-x}Zn_xS$ thin films grown by co-evaporation with various composition parameters x at $T_s=150^\circ C$

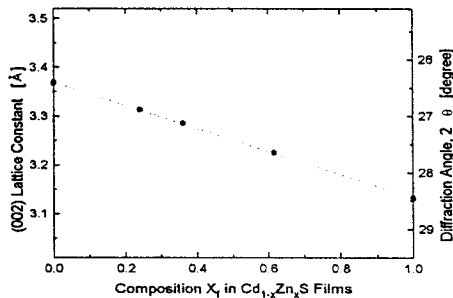


Fig. 2 Dependence of the (002) lattice constant on composition parameter x in $Cd_{1-x}Zn_xS$ thin films

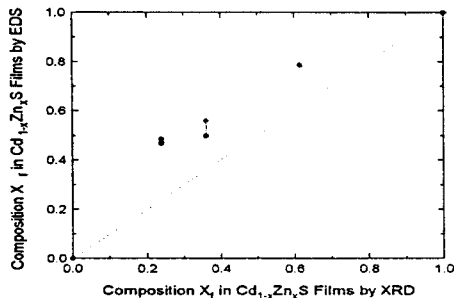


Fig. 3 Relation of the composition parameter x in $Cd_{1-x}Zn_xS$ film obtained from Vegard's law and from EDS analysis

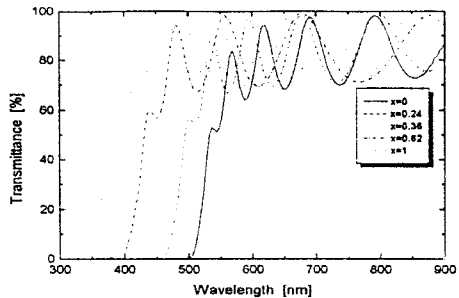


Fig. 4 Optical transmittance of $Cd_{1-x}Zn_xS$ films with various composition parameters x

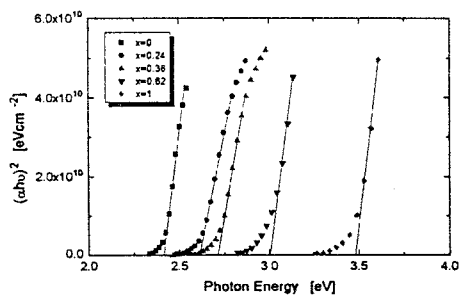


Fig. 5 Absorption coefficient vs. photon energy plot at various composition parameter x

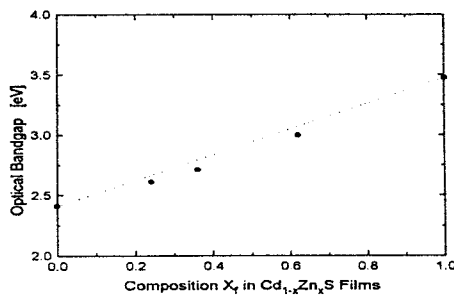


Fig. 6 Optical bandgap of $Cd_{1-x}Zn_xS$ films with various composition parameter x

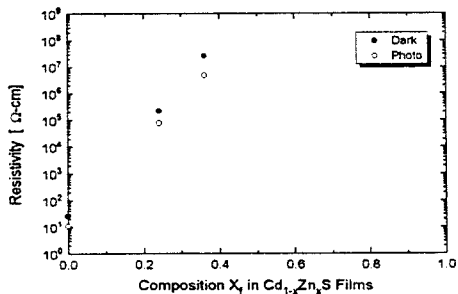


Fig. 7 Resistivity of $Cd_{1-x}Zn_xS$ films with various composition parameter x