

인쇄/소결 방법에 의한 CdSSe 광전도 셀 제작과 광전기적 특성

홍광준, 이상열

조선대학교 물리학과, 광주501-759

Fabrication and optoelectrical properties for cdSSe photoconductive cell by using print/sintering

Kwang-Joon Hong, Sang-Youl Lee

* Department of Physics, Chosun University

Abstract

인쇄/소결 방법으로 가시영역에서 광감도가 매우 큰 CdSSe 다결정 후막을 만들고 이를 이용하여 광전도 셀을 제작하였다. 후막의 날알 크기는 $5\mu\text{m}$ 정도이었다. 광전도 셀은 소결 촉진제로 첨가한 CuCl_2 양이 CdSSe 1 g당 $3.06\sim 0.10$ mg 정도이면 감도, 광전류와 암전류의 비율이 각각 0.7과 10^5 이상을 나타내었고, Cds 와 CdSe 의 질량비가 1:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5일 때 응답파장은 각각 500nm, 520nm, 540nm, 570nm, 620nm, 660nm였다. 또한 주파수 특성을 나타내는 응답시간은 오름시간과 감쇠시간이 각각 30관 20ms 정도이었으며 최대허용 소비 전력은 80mw이상이었다. 이상과 같이 인쇄/소결 방법으로 제작된 광전도 셀은 CuCl_2 양이 CdSSe 1g당 0.06~0.10 mg 정도 주입되면 센서로써 좋은 특성을 나타내었다.

I. 서 론

II-VI족 화합물반도체인 Cd (S, Se)는 가시영역에서 광감도가 매우 큰 광전도체로서 주로 가시영역의 광센서로 이용되고 있다[4,5]. 광방출형에는 광중배관과 광전관이 있는데, 빛을 받은 표면에서 진공중으로 광전자가 방출하는 원리를 이용한 소자이다. 광기 전력형은 외부로부터 빛이 입사되면 기전력을 일으키는 것으로 태양전지로도 사용되고 있다. 광전도형은 p-n 정합형과 덩어리(bulk)효과형 두 가지가 있는데 전자는 p-n 수광 다이오드와 같은 소자로 사용한다. 후자는 p-n 접합 없이 광전도체 덩어리만을 사용하는 소자인데 빛의 밝기에 의하여 저항이 변하는 성질을 이용한 것이다. 특히 결정의

덩어리 효과를 이용한 광전도 셀은 제작 과정에서 p-n접합을 요구하지 않기 때문에 p형을 만들기 어려운 화합물 반도체를 모체로 한 광전도 셀 제작에 이용되고 있다. 따라서 p형을 만들기 어려운 Cd (S, Se)를 모체로 하는 광전도 셀은 덩어리 효과형으로 제작해야 한다. 그리고 밝기에 따른 저항 변화가 크고 민감해야 한다.

본 연구에서는 CdS와 CdSe를 모체로하여 다른 방법에 비해 대면적인 소자를 쉽게 만들 수 있는 [6] 인쇄/소결 방법으로 CdSSe 다결정후막을 제작하였다. 광전도 셀은 광전류(photo-current : pc)와 암전류(dark-current : dc)의 비 pc/dc 값이 큰 값을 가져야 한다. 광전도 셀의 저항을 낮추고 민감한

광전도체가 되도록 유기용제와 $CdCl_2$ 및 $CuCl_2$ 혼합 용액의 양을 변화시키면서 감도, pc/dc, 스펙트럼 응답, 응답시간 및 최대허용소비전력 등을 측정하여 최적의 조건을 찾았다. 광전도 셀의 특성은 감도 0.7이상, pc/dc는 10^5 이상, 스펙트럼 응답은 CdS와 CdSe의 합성 비율에 따라 500nm, 520nm, 540nm, 570nm, 620nm, 660nm 가 되도록 하였고, 최대허용소비전력 80mW이상의 값을 가질 수 있도록 하였다.

II. 실험 및 측정

그림 1에서와 같이 입자가 300 mesh인 5 N의 순도를 가진 CdS와 CdSe 분말을 특정 파장을 얻기 위한 성분비별로 정량하고, 소결 촉진제 $CaCl_2$, 유기용제 propylene glycol을 함께 agate mortar에 넣고 여기에 Cu불순물 주입을 위해 $CuCl_2$ 를 섞어 잘 반죽하여 페이스트(paste)를 만든다. 다음 $10 \times 10 \text{ nm}^2$ 크기의 세라믹 기판 위에 스크린 프린터(screen printer)를 사용하여 0.2 nm정도 두께로 인쇄(print)한다. 인쇄된 세라믹 기판을 건조로에서 120°C 로 충분히 건조시킨 후에 다신 건조된 시료를 석영관 속에 넣고 소결로에서 질소 분위기로 600°C 에서 30분간 소결(sintering)하여 후막을 제작하였다. 제작된 후막은 그림 1-5에서와 같이 전극마스크를 덮어 인듐을 진공증착하여 광전도 셀을 제작하였다.

광전도 셀의 감도(γ)는 광전도 셀에 쬐이는 빛의 세기를 10 lx에서 1000 lx까지 변화시키면서 저항의 변화를 측정하여 변화율을 구하였다.

광전류(photo-current)와 암전류(dark-current)의 비 pc/dc 값을 구하기 위해 광전도 셀에 1.5 V의 전압을 인가

하고 암전류와 광전류를 측정하였는데, 10 lx의 빛을 쬐이고 이를 제거한 후 10초 후에 측정한 전류를 암전류 값으로 사용하였고, 100 lx의 백색광을 광전도 셀에 쬐여 측정된 전류를 광전류 값으로 사용하였다.

스펙트럼 응답을 측정하기 위해 650 W의 할로겐 램프에서 나오는 빛을 광단속기를 거쳐 단색화 장치에서 단색광으로 분광하여 DC전원을 인가한 광전도 셀에 주사하였다. 이때 흐르는 광전류는 증폭기로 증폭하여 X-Y기록계로 기록하였다.

광전도 셀의 반응 시간은 10 lx의 빛을 광전도 셀에 쬐었을 때와 제거하였을 때의 시간에 따른 전류 변화를 오실로스 코프를 통하여 측정하였다.

광전도 셀에 일정 세기의 빛을 쬐이고 인가 직류 전압을 증가시키면 셀에 흐르는 전류는 선형적으로 증가하다가 특정전압 이상에서는 비선형적으로 변화한다. 전류와 전압 특성이 비선형 특성을 보이기 직전 전류 전압의 곱을 최대 허용 소비전력(maximum allowable power dissipation : MAPD)이라 한다 제작한 시료의 최대 허용 소비전력을 빛의 세기 10 lx, 100 lx, 1000 lx에서 각기 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

제작된 후막이 빛에 민감한 광전도 막이 되도록 하기 위하여, 먼저 유기용제와 소결 촉진제인 $CaCl_2$ 의 양을 변화시켜 소결 상태를 확인한 결과 CdS와 CdSe 혼합분말 1g에 유기 용제와 $CaCl_2$ 의 양이 각각 1cc와 120mg일때 가장 양호한 소결 상태를 나타내었으며 전도성이 좋은 후막이 되었다. 그러나 유기용제 1cc당 $CdCl_2$ 양이 이보다 적게 첨가된 경우에는 소결 상태가 좋지 않았고 빛에 대한 저항 변화도 거의 없었다. 이는 질소 분위기로 600°C 에서 30분 소결할 때 소결 촉진제인 $CaCl_2$ 의 증발로 인하여 치밀화와 입자 성장이 억제된 것으로 보인다. 한편 $CaCl_2$ 양이 증가하면 소결막에 균열이 생기고 반투명하고 반질반질한 층이 형성되는데 그이유는 용융 상태에서 분해된 $CdCl_2$ 의 Cl_2 분자가 액체 표면에서 미처 다 빠져나가기 전에 소결이 끝나므로 소결막 표면 층에서 다시 Cd분자와 결합하여 반투명하고 반질반질한 $CdCl_2$ 층이 생성되어진 것으로 여겨진다. 그리고 이 $CaCl_2$ 층은 전극을 형성하는데 방해하여 광전도 셀의 성능을 저하 시킨다. 일반적

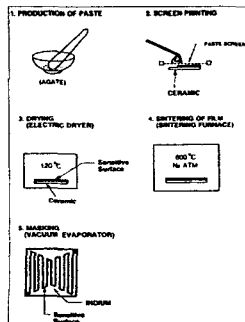


그림 1. 광전도 셀의 제작 과정

으로 II-VI 족 화합물은 이온결합과 공유결합 비율이 60%:40%로 알려져 있는데 [7] CdSSerk 이온결합을 할 경우 Cd가 과잉이면 Cd는 Ca^{2+} 가 되고 전기적 중성이기 위하여 S와 Se의 빈자리 V_s 와 V_{se} 는 V_s^- 와 V_{se}^- 가 된다. 그리고 V_s^- 와 V_{se}^- 는 주계 불순물로 작용하여 전기 전도도를 증가시키게 된다. 또는 공유결합을 할 경우 Cd가 과잉이면 공유결합을 하기 위하여 Cd는 Ca^{2-} 로 되고 전기적 중성이기 위하여 S와 Se의 빈자리 V_s 와 V_{se} 는 V_s^+ 와 V_{se}^+ 로 이온화되므로 주계 불순물로 작용하여 전기전도도를 증가시키게 된다. 따라서 $CuCl_2$ 의 첨가는 소결의 촉진뿐만 아니라 Cd 과잉에 의한 전기 전도도의 증가를 가져오는 것으로 고찰된다. CdS와 CdSe 혼합분말 1g에 유기용제와 $CdCl_2$ 의 양이 각각 1cc와 120mg으로 하였을 때 후막의 저항이 너무 작아서 저항을 증가시키기 위하여 여기에 불순물 $CuCl_2$ 를 첨가하여 광전도 셀을 제작하였다.

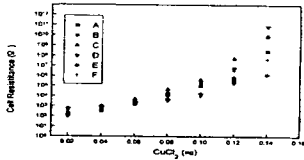


그림 2. $CuCl_2$ 양의 변화에 따른 셀의 저항.

제작된 광전도 셀의 저항을 100lx 세기의 빛을 쬐으면서 측정하여 그림 2에 보였다. 그 결과 그림 2에서처럼 $CuCl_2$ 의 양이 증가함에 따라 저항이 증가하는 경향을 나타내었다. 그 이유는 Cu가 Cd와 치환되어 받게 준위를 형성할 수 있고 격자간 침입원자인 Cu_i 가 되면 Cu_i 는 V_s 또는 V_{se} 와 복합형태를 이룬다고 생각되며 이 준위의 전자들이 V_{cd} 와 Cu_{cd} 에 보상하여 운반자 수가 감소하고 저항이 증가한다고 보여진다. [8]. 그림 3은 질소 분위기로 600°C에서 30분 열처리한 후막에 대한 표면 형상 SEM 사진이며 이때 다결정의 낱알 크기(grain size)는 약 $5\mu m$ 정도이었다. 다결정의 낱알 크기는 낱알의 경계면에서 발생하는 전하의 소멸에 영향을 미치며 낱알 크기가 클수록 낱알의 경계면에서 발생하는 전하의 소멸을 감소시키며 단결정에 근접한 특성을 얻을 수 있다[9]. 따라서 본 연구에서 제작된 후막은 전극의 간격을 고려한다면 단결정의 특성에 근접한 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 광전도 셀의 감도(γ)는 보통 광전도 면에 입사하는 빛

의 세기와 셀의 출력저항과의 관계를 나타낸 log-log 곡선에서의 선형적인 기울기로 나타낸다. 따라서 광원으로 텅스텐 램프를 사용하여 빛의 세기를 10 lx에서 1000 lx까지 변화시키고 본 연구에서는 감도를 계산하기 위하여 빛의 세기가 10 lx와 100 lx 일때 저항 값을 측정하였다. CdSse 광전도 셀은 그림 2에서와 같이 $CuCl_2$ 의 양에 따라 저항이 변하므로 CdSse 분말 1 g 당 $CuCl_2$ 양을 0.02, 0.04, 0.06, 0.10, 0.12, 0.14mg 등으로 첨가하여 광전도 셀을 제작하고 각각의 감도를 측정하여 그림 4에 보였다. 측정된 광전도 셀이 소자에 응용되기 위해서는 셀의 감도가 0.6이상 되어야 [5] 하는데 그림 4에서처럼 $CuCl_2$ 양이 0.06 mg 이상이면 큰 감도를 나타내었다. 광전류와 암전류의 비 (pc/dc)는 광전도 셀의 특성을 조사하는데 매우 중요하다. 여기에서 광전류란 셀 양단에 DC 1.5V의 전압을 인가하고 빛을 쬐었을 때 빛에 의해 생성된 운반자들이 전기 전도에 기여해서 흐르는 전류를 말한다.

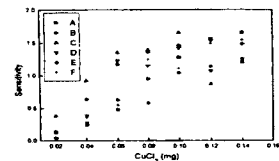


그림 4. $CuCl_2$ 양의 변화에 따른 감도.

또한 암전류는 빛을 쬐었을 때 생성된 운반자들 중 평균 수명이 길어서 빛을 제거한 후에도 어느 시간 동안 잔류 운반자가 남는데 빛을 제거한 후 잔류 운반자와 열적으로 생성된 운반자에 의해 흐르는 전류를 의미한다. 즉 이것은 광전도 셀에 10 lx의 빛을 쬐인 후 빛을 완전히 제거하고 이때부터 10 초가 지난 다음의 전류 값을 말한다. 광전도 셀은 빛을 제거 했을 때 운반자의 수가 매우 적으므로 큰 저항을 가지게 된다. 그래서 암전류는 작다. 빛을 쬐일때 운반자의 수는 증가하고 평형상태에 도달할 때까지 생성과 재결합이 증가하므로 작은 저항과 큰 광전류를 가지게 된다. 그러므로, 그 전류를 직접 이용하거나 증폭하여 빛의 세기를 측정하는데 사용하고, 또한 제어 회로에 사용할 수 있다. 암전류와 광전류에 영향을 주는 또 하나의 요소는 광전도 막의 두께인데, 두께는 입사되는 광자를 흡수할만큼 충분히 커야 하지만 너무 크면 광전도막의 윗 부분만 빛에 의하여 저항이 변화하여 아래 부분과 병렬저항을 형성하므로 암전류와 광전류비

는 감소하게 된다. 암전류는 누설전류와 관련이 있으므로 적을수록 좋으며 pc/dc가 10^5 이상 되어야 좋은 광전도 셀이라 할 수 있다. 그림 5에서처럼 $CuCl_2$ 변화에 따른 pc/dc 값은 $CuCl_2$ 양이 0.08~0.10mg에서 큰 값을 보였다. 그림 6은 상온에서 측정된 CdSSe 광전도 셀의 스펙트럼 응답곡선이다. 이 스펙트럼 응답곡선은 광원의 스펙트럼과 비교 분석하여 얻어진 값이다. 아주 민감하게 작용할 수 있는 최대 수광봉우리는 CdS와 CdSe의 합성 비율에 따라 500nm, 520 nm, 540 nm, 570 nm, 620 nm, 660 nm로 관측되었는데, 합성비율은 질량비로 각각 1:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 이다. 최대 수광봉우리는 에너지 띠 간격과 밀접한 관계가 있으며 이 결과는 CdS와 CdSe의 합성 비율에 따라 에너지 띠 간격이 변하여 나타난 것으로 보여진다. 따라서 CdS와 CdSe의 합성 비율에 따라 최대 수광 봉우리를 원하는 데로 얻을 수 있다. 500~540 nm의 파장영역은 자동점멸기나멜로디카드, 카메라 노출계 등에 이용할 수 있고, 570 nm는불꽃 모니터 등에 사용되어지고, 620~660 nm의 파장 영역은 음악 장치에 사용될 수 있다 [5,10]

광전도 셀의 동작 성질은 증폭 이득과 응답시간으로 알 수있는데, 증폭 이득은 1초 동안 두 접합 면을 통과한 운반자의수를 1초 동안 생성된 운반자의 수로 나눈 값으로 정의한다. 따라서 운반자의 수명이 전이 시간보다 클 수록 높은 증폭이득을 얻는다. 그러므로 인가 전압을 증가하면 높은 증폭 이득을 얻을 수 있다. 그러나 주기가 운반자의 수명보다 짧은 광 펄스에는 광전도 셀이 응답할 수 없으므로 운반자의 수명이 매우 길면 응답속도에 치명적인 영향을 준다. 따라서 광전도 셀의 응답 시간은 광전도 셀의 주파수 특성을 나타내는것으로 운반자의 생성과 재결합 및 운반자의 수명 등과 밀접한 관계가 있다 [11]. 광전도 셀에 빛을 조사한 후 최대값의 63 %가 될 때까지 요구되는 시간을 오름시간, 빛이 제거 된 후 최대값의 37 %가 될 때까지 요구되는 시간을 감쇠시간 으로 정의하였다. 그림 7에서 처럼 $CuCl_2$ 양을 0.08~0.10mg 넣은 광전도 셀은 오름시간과 감쇠시간이 각각 30과 20ms 정도로 광 전소자에서 요구되는 응답시간과 같은 값을 나타내고 있다 [5,10]그림 8에서처럼 $CuCl_2$ 양이 증가하면 대체적으로 MAPD값이 증가되는 경향을 보여주고 있다. 이와 같이 MAPD 값이 크다는 것은 소자로 쓰일 때 공급 전압을 더 증가하여도 빛을 받아 흐르는 전류가 선형으로 유지되는 구간이 커져 이용 범위가 크다는 것을 의미한다.그러나 $CuCl_2$ 양이 많이 첨가된 셀은 셀 자체의 저항이 커서 높은 인가 전압을 요구하므로 소자로서 부

적합하다. 그러므로 $CuCl_2$ 양이 0.06~0.10mg정도이면 셀의 저항은 크지 않으면서 MAPD값이 커 소자로서의 좋은 특성을 나타낼 수 있다.

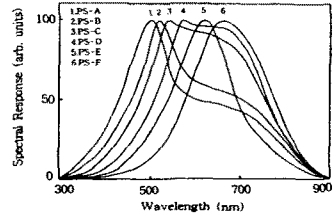
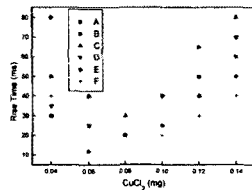
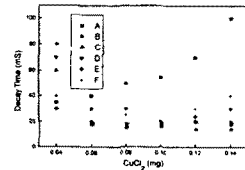


그림 6. 광전도 셀의 스펙트럼 응답 곡선.



(a)



(b)

그림 7 $CuCl_2$ 양의 변화에 따른 응답시간 (a) (Rise Time) (b)(Decay Time) .

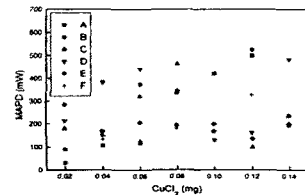


그림 8 $CuCl_2$ 양의 변화에 따른 MAPD값.

IV 결 론

CdS와 CdSe를 질량비로 혼합한 분말 1 g에 유기용제와 $CdCl_2$ 양을 각각 1 cc와 120 mg첨가하여 반죽한 후, 인쇄/소결 방법으로 CdSSe 다결정 후막을 제작하였다. 질소 분위기 속에서 600 °C로 30분 동안 소결하여 제작된 후막의 날알크기는 5 μ m정도 이었다. $CdCl_2$ 는 소결을 촉진시킬 뿐만 아니라 전기전도도의 증가에도 기여하는 것으로 보여지고 $CuCl_2$ 는 전기전도도의 감소에 기여하는 것으로 보여진다. 따라서 양호한 특성을 갖는 광전도막을 제작하기 위하여 $CdCl_2$ 와 $CuCl_2$ 의 첨가량을 조절하는 것

이 필요하다. 센서로의 응용성을 알아보기로 불순물인 CuCl_2 양의 변화에 따른 특성을 조사하였다. 이때 광전도 셀은 불순물로 첨가한 CuCl_2 양이 CdSSe 1g 당 0.06~0.10 mg정도 첨가되면 감도와 pc/dc 비가 각각 0.7과 10^5 이상이었고 최대 수광 파장은 CdS 와 CdSe 의 성분비에 따라 변하였다. 또한 오름시간과 감쇠시간이 각각 30과 20 ms정도로 광전소자에 적합한 응답시간을 가졌으며 최대 허용 소비전력은 매우 큰 값을 보여 소자로 쓰일 때 이용 범위가 크게 작용할 수 있음을 알았다. 따라서 인쇄/소결 방법에 의한 광전도 셀 제작 방법으로 CdS 와 CdSe 분말을 질량비로 섞어 제작한다면 이용하고자 하는 목적에 따라 여러 응답 파장대의 CdSSe 광전도 셀 제작이 가능할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1]R. H. Bube, Photoconductivity of Solids (Wiley, New York, 1968), Chap. 6.
- [2]B. Segall and D. T. F Marple, Physics