

논문 93-11

Chemical Bath Deposition 방법으로 제작한 CdSe 박막의 특성

홍광준*, 이상열*, 유상하*, 서상석°, 문종대**, 신영진°, 정태수°°
 신현길°°, 김택성°°, 송정훈***, 유기수°°°

Characterization of CdSe Thin Film Using Chemical Bath Deposition Method

K.J. Hong, S.Y. Lee, S.H. You, S.S. Suh, J.D. Moon, Y.J. Shin
 T.S. Jeong, H.K. Shin, T.S. Kim, J.H. Song, and K.S. Rhee

요 약

Chemical bath deposition 방법으로 다결정 CdSe 박막을 세라믹 기판 위에 성장시킨 다음 온도를 변화시켜 열처리하고 X-선 회절무늬를 측정하여 결정구조를 밝혔다. 450°C로 열처리한 시료가 X-선 회절무늬로부터 외삽법에 의해 a_0 와 c_0 는 각각 4.302 Å와 7.014 Å인 육방정계임을 알았다. 이 때 날알크기는 약 0.3μm이었다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도와 이동도의 온도의존성을 연구하였다. 이동도는 33 K에서 200 K까지는 압전산란에 의하여, 200 K에서 293 K까지는 극성광학산란에 의하여 감소하는 경향을 나타냈다. 광전도 셀의 특성으로 스택트럼 응답, 감도(γ), 최대허용소비전력 및 응답 시간을 측정하였다.

Abstract

Polycrystalline CdSe thin films were grown on ceramic substrate using a chemical bath deposition (CBD) method. They were annealed at various temperature and X-ray diffraction patterns were measured by X-ray diffractometer in order to study CdSe polycrystal structure. Using extrapolation method of X-ray diffraction patterns for the CdSe samples annealed in N₂ gas at 450°C it was found hexagonal structure whose lattice parameters a_0 and c_0 were 4.302 Å and 7.014 Å, respectively. Its grain size was about 0.3 μm. Hall effect on this sample was measured by Van der Pauw method and studied on carrier density and mobility depending on temperature. From Hall data, the mobility was likely to be decreased by piezo electric scattering at temperature range of 33 K and 200 K, and by polar optical scattering at temperature range of 200 K and 293 K. We measured also spectral response, sensitivity (γ), maximum allowable power dissipation and response time on these samples.

I. 서 론

Cadmium selenide는 II-VI족 화합물 반도체로서 보통 육방정계의 구조^[1]를 가지며 에너지 띠 간격 E_g 가 상온에서 1.72eV^[1]이고 직접 에너지 띠 간격을 갖는 민감한 광전도체이어서 광전도^[2-5] 현상에 관하여 연구되어 왔으며 반도체^[6-9] 소자로서 지난 수 년간에 걸쳐 연구가 활발하게 진행되어 왔다.

다결정 CdSe 박막은 진공증착^[10], 전자살증착^[11], hot-wall 에피택시^[12], 스프레이법^[13,14] 등에 의한 증착

* 正會員 : 朝鮮大學校 物理學科
 (Dept. of Physics, Chosun Univ.)
 ○ 朝鮮大學校 物理學科
 (Dept. of Physics, Chosun Univ.)
 ** 正會員 : 東新大學校 物理學科
 (Dept. of Physics, Dongshin Univ.)
 ○ 正會員 : 全北大學校 物理學科
 (Dept. of Physics, Jeonbuk Nat'l Univ.)
 *** 全北大學校 物理學科
 (Dept. of Physics, Jeonbuk Nat'l Univ.)
 ○ 全北地方工業技術院
 (National Industrial Technology Institute of Jeonbuk)
 <접수일자 : 1993년 2월 1일>
 ※ 본 논문은 1992년도 상공부 생산기술연구원 후원의
 일부로 연구·출판되었음.

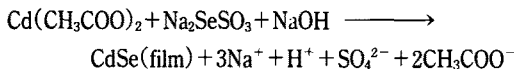
과 인쇄/소결^[15], 용액증착법^[16] 등으로 제조될 수 있다. 이 방법 가운데 용액증착법인 chemical bath deposition (CBD) 방법은 제조공정이 간단하고 넓은 면적으로 제작하기 용이하고 화학당량적 조성을 만족하며 재현성을 높이는 잇점이 있다.

본 연구에서는 CBD 방법으로 CdSe 광전도 셀을 제작하여 SEM 사진 및 X선 회절기로 낱알크기 및 결정구조를 확인하고, Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도, 이동도 및 비저항을 측정하였다. 또한 광전도 셀로서의 응용성을 알아보기 위해 스펙트럼 응답을 측정하고, 10 lx와 1000 lx 사이의 감도(sensitivity : γ), 최대허용소비전력(maximum allowable power dissipation : MAPD), 광전류(photocurrent : pc)와 암전류(darkcurrent : dc)의 비 pc/dc 값, 응답시간을 측정하였다.

II. 실험

1. CdSe 박막 성장

CBD 방법으로 CdSe 다결정 박막을 성장하기 위하여 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1M 수용액, Na_2SeSO_3 1M 수용액, NaOH 1M 수용액, NH_4OH 및 증류수를 비이커에 넣고 교반기로 충분히 교반하여 혼합 수용액을 만든다. 세라믹 기판을 중성세제와 증류수로 세척하여 혼합 수용액이 든 비이커에 수평으로 넣고 증탕기 속에서 23°C로 24시간 유지하면 CdSe 다결정 박막이 성장되는데 화학 반응식은 다음과 같다.



이렇게 성장한 박막을 재결정화하기 위하여 질소 분위기에서 350°C에서 50°C 간격으로 650°C까지 1시간 동안 열처리한 후 인듐으로 전극을 증착하고 그 위에 카본 접착폴로 전극을 부착하여 광전도 셀을 제작하였다.

2. 결정구조 및 표면형상

CBD 방법으로 성장된 CdSe 다결정 박막의 결정구조와 격자상수를 확인하기 위해서 X선 회절 장치(Rigaku-Denki, D-3F)를 사용하여 회절무늬를 기록하였다. 이 때 X선은 Cu K α 인 파장 1.542 Å를 사용하였다. 또한 성장된 다결정 박막의 표면형상을 보기

위해 SEM 장치를 사용하였다. SEM 장치는 Japan Electron Optic Lab. 사의 JSM-35C 주사형전자현미경이다.

3. Hall 효과

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가되는 전기장에 수직으로 2 kG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293 K 에서 33 K 까지 변화시키면서 Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

4. 광전도 셀 특성

스펙트럼 응답을 측정하기 위해 광전도 셀에 D.C. 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 록-인 앰프(PAR, 5208)로 증폭하고 X-Y 기록계(MFE, 815M)로 기록하였다. 이 때 할로젠 램프(650W)에서 나오는 빛을 광 단속기(PAR, 192)를 거쳐 단색화장치(Jarrell Ash, 82-020, 0.5m)로 분광하여 단색광으로 사용하였다.

광전도 셀의 감도는 조도에 따른 셀의 저항변화로써 텅스텐 램프를 광원으로 하여 조도를 0 lx에서 1000 lx까지 변화시켜 셀의 저항변화를 멀티미터(Philips, PM2528)로 측정하였다. 이 때 0 lx의 저항값은 10 lx의 빛을 제거하고 10초 후에 측정한 값으로 정의하였다. pc/dc 비를 구하기 위해 광전류와 암전류는 각각 3000 lx와 0 lx일 때 1.5V의 인가전압을 가하여 흐르는 전류를 측정하였다.

최대허용소비전력(MAPD)을 측정하기 위해 조도를 10, 100, 1000 lx로 고정시킨 후 공급전압을 1V에서부터 점점 증가시켜 빛 조사에 의한 전류 대 전압 특성이 선형이 편향되어 나타날 때까지 증가시킨다. 이 때 조도는 조도계(HS, HS-LA)로 측정하고 전류는 멀티미터(Philips, PM2528)로 측정하였다.

응답시간을 측정하기 위하여 광원인 텅스텐 램프에서 나오는 빛을 단속기를 거쳐 셀에 조사하였고 흐르는 광전류를 오실로스코프(GS, 7040A)에 연결하여 시간에 따라 변하는 광전도도의 변화를 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. CdSe 박막의 구조 및 표면형상

CBD 방법으로 세라믹 기판 위에 성장시킨 CdSe 다결정 박막을 450°C의 질소분위기에서 1시간 동안 열처리한 경우의 X-선 회절무늬도를 그림 1에 보였다.

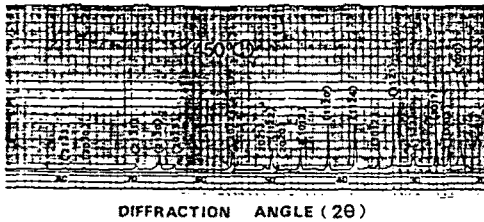


그림 1. 450°C에서 열처리한 CBD-CdSe 박막의 X-선 회절무늬도

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of CBD-CdSe thin film that annealed 450°C.

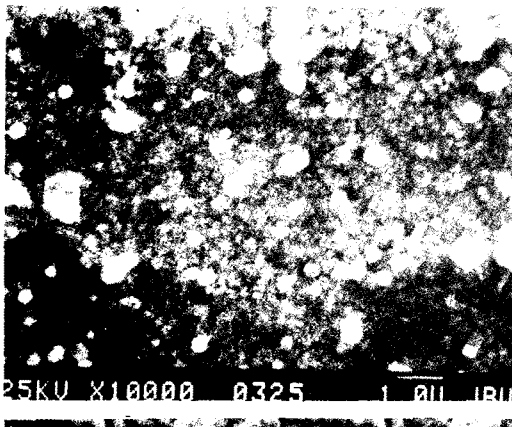


그림 2. CBD-CdSe 박막의 표면형상 : 열처리하지 않음(위), 450°C에서 열처리(아래)

Fig. 2. Surface morphology of CBD-CdSe thin film : unannealed(up), annealed at 450°C (down).

그림의 (hkl) 값은 면간격 d에 의한 θ 값이 ASTM 카야드와 일치하는 값들이어서 육방정계로 성장되었음을 알 수 있었다. 이 때 이들 피이크로부터 외삽법으로 구한 격자상수 a_0 , c_0 값은 각각 $a_0=4.302\text{\AA}$, $c_0=7.014\text{\AA}$ 이었다. 그림 2는 열처리하지 않은 CdSe 다결정 박막과 450°C로 열처리한 CdSe 다결정 박막의 표면 SEM 사진을 보이고 있다. 열처리하지 않은 시료의 날알크기는 0.25 μm 정도이며 열처리한 시료의 날알크기는 0.3 μm 정도임을 알 수 있었다. 그림의 SEM 사진으로 보아 CBD 방법으로 성장한 CdSe 박막은 다결정 상태임을 알 수 있었다.

2. Hall 효과

CBD 방법으로 성장하여 질소 분위기에서 450°C로 열처리한 CdSe 다결정 박막의 Hall 효과를 Van der Pauw 방법으로 293 K 에서 33 K 까지 변화시키면서 측정된 값들을 표 1에 보이고 이동도 μ 값을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 볼 때 이동도 μ 는 293 K 에서 200 K 까지는 극성광화산란에 기인하고 있으며, 200 K 에서 33 K 까지는 압전산란에 의존하고 있음을 알 수 있다. 운반자 농도 n는 온도 1/T에 대해 음의 지수 형태에 따라 변하고 이때 온도 역수에 대한 n 값을 그림 4에 보였다. 활성화 에너지 E_a 는 $\ln n$ 과 1/T의 관계에서 0.04 eV의 값을 얻었다. 또한 Hall 효과 측정에서 CBD 방법으로 성장한 CdSe 다결정은 n형임을 알 수 있다.

표 1. CBD-CdSe 박막의 Hall 데이터

Table 1. Hall data of CBD-CdSe thin film

Temp.(K)	$n(\text{m}^{-3})$	$R_H(\text{m}^2/\text{C})$	$\sigma(\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$	$\mu(\text{m}^2/\text{V sec})$
293	8.54×10^{23}	-1.71×10^{-5}	127.64	2.37×10^{-4}
270	5.92×10^{23}	-1.94×10^{-5}	132.76	2.88×10^{-4}
250	4.59×10^{23}	-5.42×10^{-5}	134.18	3.18×10^{-4}
230	3.74×10^{23}	-7.31×10^{-5}	105.1	4.09×10^{-4}
200	2.53×10^{23}	-1.94×10^{-4}	97.66	9.24×10^{-4}
180	1.08×10^{23}	-2.22×10^{-4}	83.19	1.76×10^{-3}
150	7.28×10^{22}	-3.53×10^{-4}	90.85	1.85×10^{-3}
130	6.41×10^{22}	-5.62×10^{-4}	81.76	2.01×10^{-3}
100	4.51×10^{22}	-7.55×10^{-4}	76.68	2.75×10^{-3}
77	3.28×10^{22}	-8.53×10^{-4}	70.92	3.16×10^{-3}
50	2.51×10^{22}	-8.61×10^{-4}	66.17	4.21×10^{-3}
33	2.61×10^{22}	-8.63×10^{-4}	56.65	5.74×10^{-3}

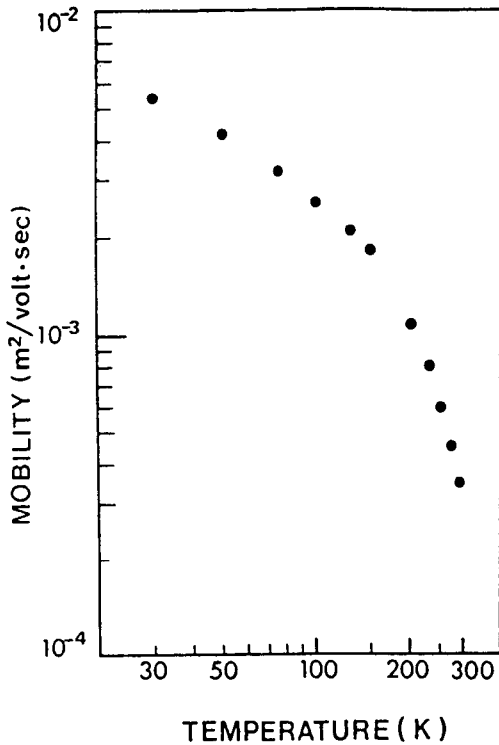


그림 3. CBD-CdSe 박막의 온도에 따른 이동도의 변화

Fig. 3. Variation of mobility with temperature in CBD-CdSe thin film.

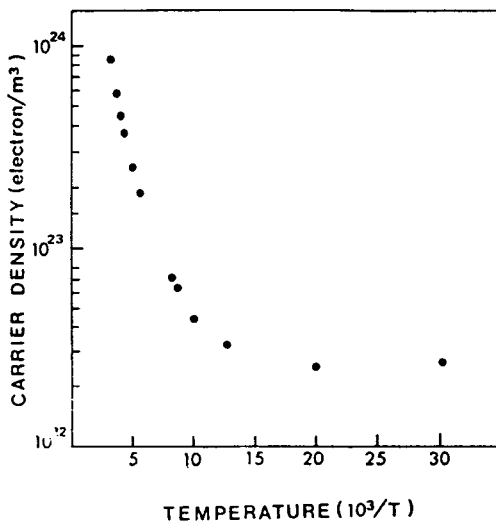


그림 4. CBD-CdSe 박막의 온도역수 대 운반자 농도

Fig. 4. Carrier concentration as a function of reverse temperature in CBD-CdSe thin film.

3. 광전도 셀 특성

CBD 방법으로 CdSe 다결정 박막을 성장시켜 450 °C로 1시간 동안 열처리한 시료의 스펙트럼 응답은 그림 5와 같다. 상온에서 710nm에 주 봉우리를 보이고 있으며 600~700nm에 걸쳐 넓은 분포를 보이고 있다. 각 온도에서의 봉우리 위치는 가전자대 $\Gamma_7(B)$ 로 부터 전도대 Γ_7 로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들이다.

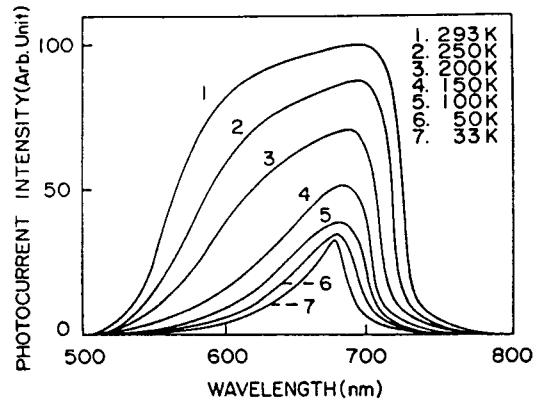


그림 5. 450°C에서 1시간 열처리한 CBD-CdSe 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 5. Photocurrent spectra of CdSe thin Film annealed at 450°C for an hour.

광전도 셀의 감도는 광전도면에 입사하는 조도와 셀의 저항에 의해 표현될 수 있으며 조도를 10 lx에서 1000 lx까지 변화시킬 때 조도와 저항의 관계에서 선형의 구배를 γ 특성이라고 한다. 감도 γ 는

$$\gamma_a^b = \tan \theta = \frac{\log R_a - \log R_b}{\log a - \log b}$$

로 나타낸다. 단, R_a 와 R_b 는 조도를 a lx와 b lx로 조일 때 셀 각각의 저항값이다.

열처리 온도를 변화하면서 측정한 셀의 감도와 광전류(pc)와 암전류(dc)의 비 pc/dc 값을 표 2에 보였다. 450°C에서 열처리한 경우의 감도와 pc/dc 값이 가장 크게 나타난다.

광전도 셀에 일정한 세기의 빛을 쬐이고 직류 인가전압을 변화시킬 때 흐르는 전류와 전압의 관계가 선형으로 유지된다. 공급전압을 1V에서 부터 증가시킬 때 선형을 이루다가 편향되기 직전의 값을 mW로 표시하여 최대허용소비전력 (MAPD)이라고 부른다. 열처리 온도를 변화하면서 측정한 CdSe 광전도 셀의 공급전압과 빛 조사에 의한 전류의 관계로부터 구한

MAPD 값을 표 3에 보였다.

표 2. CdSe 셀의 감도와 pc/dc값

Table 2. Sensitivity and pc/dc of CdSe cells

Annealing Temp.(°C)	Cell Resistance(Ω)		Sensitivity(γ)	pc/dc
	10 lx	1000 lx		
350	590k	410k	0.11	1.9×10^0
400	160k	130k	0.07	1.8×10^0
450	170k	84k	0.18	5.6×10^1
500	17.1k	16.6k	0.01	1.1×10^0
550	510k	434k	0.04	3.3×10^1
600	26.1k	25.4k	0.01	1.1×10^0
650	1.67M	1.05M	0.11	1.7×10^0

표 3. CBD-CdSe 셀의 최대허용소비전력

Table 3. MAPD of CBD-CdSe cell

Annealing Temp.(°C)	MAPD (mW)
350	65
400	73
450	920
500	214
550	818
600	200
650	79

응답시간은 광전도 셀에 빛이 조사된 후 전류의 최대값의 63%가 될 때까지 요구되는 시간(오름시간)과 빛이 제거된 후 최대값의 37%로 감소하는데 걸리는 시간(내림시간)으로 구분한다. 이 내림시간을 운반자의 수명이라 한다. CdSe는 n형 반도체이므로 들뜬

표 4. CBD-CdSe 셀의 응답시간

Table 4. Response time of CBD-CdSe cell

Annealing Temp.(°C)	100 lx	
	Rise Time(ms)	Decay Time(ms)
350	40	120
400	40	50
450	20	80
500	40	100
550	50	80
600	30	90
650	20	30

전자의 수명을 측정해야 한다. CdSe 광전도 셀에 100 lx의 빛을 쬐일 때의 응답시간을 오름시간과 내림시간으로 하여 표 4에 모았다.

IV. 결 론

CBD 방법으로 성장하여 450°C로 열처리한 시료가 X-선 회절무늬로부터 외삽법에 의해 a_0 와 c_0 는 4.302Å, 7.014 Å인 육방정계임을 알았다. 이 때 날알크기는 0.3 μ m 정도이었다. Van der Pauw 방법으로 측정한 Hall 데이터로부터 이동도는 33 K 에서 200 K까지는 압전산란에 의하여, 200 K 에서 293 K까지는 극성 광학산란에 의하여 감소하는 경향을 나타냈다. 스펙트럼 응답을 측정하여 상온에서 600~700nm의 파장 분포를 얻었으며 온도에 따른 각 봉우리들은 가전자대 $\Gamma_2(B)$ 에서 전도대 Γ_2 로 들떠서 생긴 광전류 봉우리들을 알 수 있었다. CBD 방법으로 제작한 CdSe 광전도 셀은 as-grown 상태에서는 특성이 좋지 않으나 Cd-, S-, Se-, Cu-증기 및 공기, 진공 분위기에서 열처리함으로써 좋은 특성을 가진 광전도 셀이 만들어질 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Wiley, New York, p. 242, 1960.
- [2] H. Nimura and K. Koyama, "Effect of heat treatment of CdSe single crystals in Se vapor," *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 17, pp. 581-582, 1978.
- [3] E. H. Siupp, "Photoconductivity in CdSe," *J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 163-168, 1963.
- [4] R. H. Bube, "Infrared quenching and a unified description of photoconductivity phenomena in cadmium sulfide and selenide," *Phys. Rev.*, vol. 99, pp. 1105-1116, 1955.
- [5] Y. Kokubun and M. Wada, "Photoconductivity in Lin-doped CdSe single crystals," *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 7, 1976.
- [6] A. Kunioka and Y. Sakai, *Soil-State Electron*, Pergamon, Oxford, p. 8 & 961, 1965.
- [7] G. Hodes, *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Academic, New York, Chap.

- 13, 1983.
- [8] I. J. Ferrer, P. Salvador, "Photoluminescence and electroluminescence mechanisms at polycrystalline CdS in air and in contact with aqueous electrolytes," *J. Appl. Phys.*, vol. 66, pp. 2568-2577, 1989.
- [9] R. H. Bube, "Temperature dependence of the width of band gap in several photoconductor," *Phys. Rev.*, vol. 98, pp. 431-433, 1955.
- [10] A. Amith, "Thickness dependence of structural and electrical properties of CdS films for solar cells," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. 353-358, 1978.
- [11] 신영진, 양동익, 정태수, 신현길, 유기수, 김택성, 강석일, 유평렬, 홍광준, 최용대, "II-VI족 화합물 반도체의 결정성장과 센서개발: CdS, CdSe(a I)," *새물리*, 제30권, 제4호, pp. 376-382, 1980.
- [12] K. K. Muravyeva, I. P. Kalinkin, V. B. Aleksovsky, and I. N. Anikin, "Epitaxial growth of A^{II}B^{VI} type compounds under quasi-equilibrium conditions," *Thin Solids Films*, vol. 10, pp. 355-362, 1972.
- [13] C. H. Wu and R. H. Bube, "Thermoelectric and photothermoelectric effects in semiconductors: cadmium sulfide films," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, pp. 648-660, 1974.
- [14] J. W. Orton, B. J. Goldsmith, J. A. Chapman and M. J. Powell, "The mechanism of photoconductivity in polycrystalline cadmium sulfide layers," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp. 1602-1614, 1982.
- [15] 김충환, 최병두, 박해용, 안정환, 안재환, 신희균, 임한조, "다결정 CdS 후막의 미세구조 및 전기적 특성," *응용물리*, vol. 4, no. 1, pp. 51-61, 1991.
- [16] H. Uda, S. Ikegami, and H. Sonomura, "Structural and electrical properties of chemical-solution-deposited CdS films for solar cells," *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 1, pp. 30-33, 1990.

著 者 紹 介

홍 광 준 : 논문 93-01, p.10 참조.
현재 조선대학교 물리학과 부교수.

정 태 수 : 논문 93-15, p.115 참조.
현재 순천대학교 물리학과 조교.

이 상 열 : 논문 93-01, p.10 참조.
현재 조선대학교 물리학과 부교수.

신 현 길 : 논문 93-15, p.115 참조.
현재 전북대학교 대학원 물리학과 박사과정 재학중.

유 상 하 : 논문 93-01, p.10 참조.
현재 조선대학교 물리학과 부교수.

김 택 성 : 논문 93-15, p.115 참조.
현재 전북대학교 대학원 물리학과 박사과정 재학중.

서 상 석 : 논문 93-01, p.10 참조.
현재 조선대학교 대학원 물리학과 박사과정 재학중.

송 정 훈
전북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사).

문 종 대 : 논문 93-01, p.10 참조.
현재 동신대학교 물리학과 전임강사.

유 기 수 : 논문 93-15, p.115 참조.
현재 전북지방공업기술원.

신 영 진 : 논문 93-15, p.115 참조.
현재 전북대학교 물리학과 교수.