

논문 93-12

## EBE법으로 제작한 Se/CdS 이종접합의 특성

朴桂春\*, 曹在喆\*\*, 柳龍澤\*\*

## Characteristics of Se/CdS Heterojunction Fabricated by EBE Method

Gye Choon Park, Jae Cheol Cho, and Yong Tek Yoo

## 요 약

EBE법으로 슬라이드 유리기판 위에 CdS와 Se박막을 각각 증착하고 기판온도 및 열처리에 따른 표면상태, 결정구조, 전기적 및 광학적 특성을 분석하여 최적 제작조건을 찾았다. CdS는 기판온도 150°C에서 입방정계로 가장 잘 성장되었으며 Se은 기판온도 100°C까지 비정질을 나타내었으나 기판온도 150°C일때는 단사정계로 결정성장되었다. 또한 비정질 Se을 온도 150°C로 15분간 열처리하여 줌으로써 육방정계 결정구조를 얻을 수 있었다. 최종적으로, 제작한 Se/CdS 이종접합에서 최대출력은 5000 lux일때 4 mW/cm<sup>2</sup>이었으며 최대 분광감도는 585 nm에서 나타났다.

## Abstract

CdS and Se thin films were deposited on slide glass by EBE method respectively and surface morphology, crystal structure, electrical and optical properties were investigated by substrate temperature and annealing. The deposited CdS film was well fabricated with cubic structure at substrate temperature of 150°C. Se film was deposited with noncrystal structure until substrate temperature of 100°C, but Se film was grown with monoclinic structure at substrate temperature of 150°C. And so, after annealing at 150°C for 15min, noncrystalline Se was proved to be hexagonal structure. Finally, the maximum output of Se/CdS heterojunction at 5000 lux was 4 mW/cm<sup>2</sup> and maximum spectral sensitivity was represented at 585nm.

## I. 서 론

최근 광기전력을 이용한 반도체 부품이 많이 개발되고 있는데 이 광기전력효과는 P-N 반도체 동종접합, 이종접합 및 쇼트키 접합등으로 여러가지 측면에서 연구되어지고 있다.<sup>[1,2]</sup>

한편, 광기전력효과를 갖는 대표적인 원소반도체는 Si과 Se을 들 수 있는데 그중 Si은 태양광에너지를 전기에너지로 변환시키는 태양전지로 주로 사용되고 있으며, Se은 분광감도가 시감도에 잘 일치하고 Si

보다 훨씬 박막으로 사용가능하여 조도계 및 광전소자 등에서 그 수요가 증대되고 있다. 또한 Se은 원료가 격이 저렴할 뿐만 아니라 제조공정의 온도가 200°C이하이므로 막질조질이 용이하여 광전지로서의 개발이 더욱 가속화되고 있는 실정이다.<sup>[2,3]</sup>

그러나 Se은 재료자체의 물성이 복잡하고 열화현상이 나타나며 여러 접합구조에 관하여 Si과 같은 모형들이 적어 앞으로 해결해야 할 문제점이 많이 남아 있다.<sup>[3]</sup> 특히 광투과층인 CdS, CdO등과의 이종접합에서는 큰 광기전력이 나타나는 것으로 보고되고 있어 보다 많은 연구가 요구되고 있다.<sup>[2]</sup>

따라서 본 연구에서는 종래의 저항선 가열 진공증착법의 단점을 보완할 수 있는 전자선 가열 증착(Electron Beam Evaporation : EBE)법으로 CdS와 Se박막을 슬라이드 기판위에 각각 증착하고 이들의 표면상태,

\* 正會員 : 全南大學校 電子工學科  
(Dept. of Electronics, Chonnam Univ.)

\*\* 全南大學校 電子工學科  
(Dept. of Electronics, Chonnam Univ.)

〈접수일자 : 1993년 2월 25일〉

결정구조, 전기적 및 광학적 특성을 분석한 다음, 광기전력을 발생하는 Se/CdS 이종접합의 최적 생성 조건을 찾고자 하였다.

## II. 실험

전체적인 실험 및 분석 순서는 그림 1에 나타내었다.

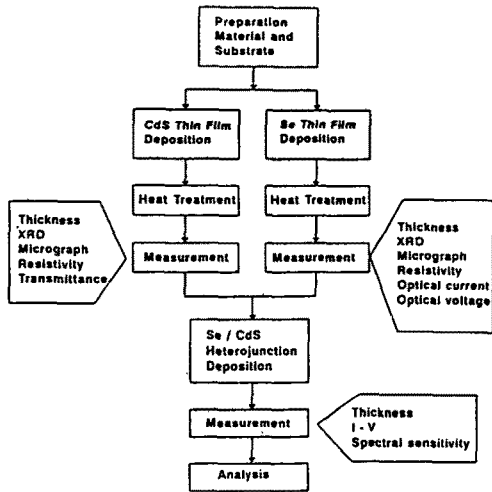


그림 1. 실험 및 분석 흐름도  
 Fig. 1. Schematic representation of experiment and analysis.

### 1. 시료 제작

먼저, 할로젠 램프로 기판인 슬라이드 유리를 가열하면서 기판온도를 가변하여 CdS와 Se을 각각 EBE법으로 증착하였다. 이때, CdS는 증발온도에 따라 조성변화를 가져오므로 CdS의 해리가 일어나지 않는다고 판단되는 700°C를 CdS의 증발온도로 하였다.<sup>[4]</sup> 박막형성에 중요한 영향을 미치는 기판의 온도는 각 물질의 비등점을 고려하여 CdS는 50~300°C, Se은 상온~250°C로 하였다. 또한 특성을 개선하고자 증착된 박막의 열처리를 공기중에서 하였는데 이때 온도는 CdS는 200~600°C, Se은 80~200°C로 달리하고 시간은 5분 간격으로 1시간까지 하였다. 한편 제작조건에 따른 시료의 번호는 표 1에 나타내었다.

다음으로 각 경우에서 얻어진 최적의 결과를 가지고 CdS위에 Se을 증착하여 Se/CdS 이종접합을 만들었다. 제작된 시료의 단면도는 그림 2와 같고 박막의 전체

두께는 1.6~2.0µm이었다.

표 1. 제작조건에 따른 시료번호

Table 1. Sample number of thin films at various fabrication conditions

Sample No.	Element	Fabrication condition		
		Substrate temp.(°C)	Annealing temp.(°C)	Annealing time(min)
S-01	CdS	50	*	*
S-02		100	*	*
S-03		150	*	*
S-04		200	*	*
S-05		250	*	*
S-06		150	300	30
S-07		150	500	50
S-08		150	600	30
S-09	Se	50	*	*
S-10		100	*	*
S-11		150	*	*
S-12		100	150	15
S-13		100	150	20

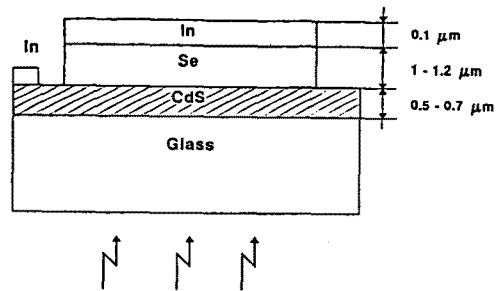


그림 2. Se/CdS 이종접합의 구조  
 Fig. 2. Structure of Se/CdS heterojunction.

### 2. 측정

증착두께는 두께모니터 (XTC, Leybold Infiction Inc.)를 사용하여 조절하였고 제작된 박막의 두께는 Interferometer (A-Scope, Varian)로 확인하였으며 제작된 박막의 결정상태는 X선 회절장치(Gigerflex, Rigaku, Japan)로 조사하였다. 이때 사용된 X선은 파장이 1.5405Å의 Cu(Kα)이고 회절각 2θ는 5°~70°이었다. 그리고 저항율은 자체 제작한 4탐침법 장치를 이용하였는데 탐침간격을 1cm로 하고 면저항을 구하여 이로부터 저항율을 구하였으며 투과율은 Mono-

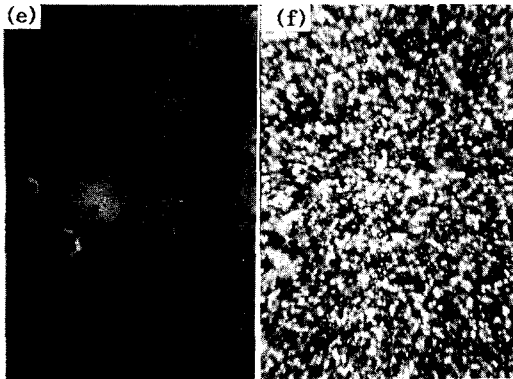
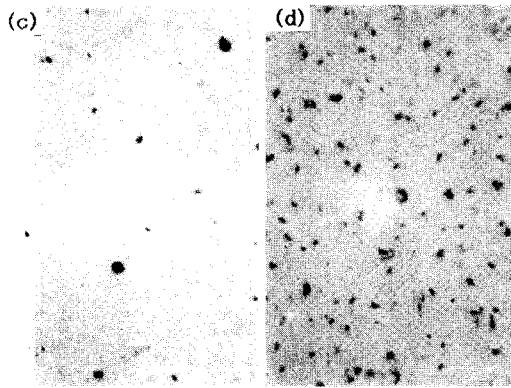
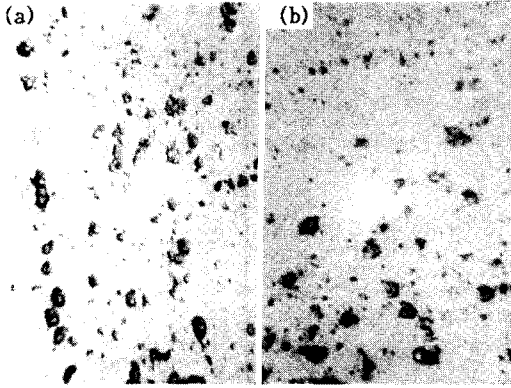


그림 3. CdS 박막의 현미경 사진 (×1000).  
 Fig. 3. Micrograph of CdS thin film (×1000) :  
 (a) S-1 ; (b) S-2 ; (c) S-3 ;  
 (d) S-4 ; (e) S-7 ; (f) S-8.

chromator (Baush & Lomb)와 Spectrometer(Beckman)를 사용하여 400nm에서 800nm까지 파장을 변화시키면서 분광투과율을 측정하였다. 한편, 증착된 박막의 광전류 및 광전압은 Campbell-Freeth(CF)회로를 구성하고 조도를 변화시켜 주면서 전류 및 전압을 구하였고 제작된 Se/CdS 이중접합의 분광감도는 Monochromator를 통과한 빛에 따른 단락전류를 측정하여 감도를 구하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. CdS의 특성

##### 1. 1 표면상태

해리가 일어나지 않는다고 판단되는 700°C를 증발 온도로 하고 기판온도를 달리하면서 CdS를 증착한후 그 표면상태를 현미경사진으로 그림 3(a)~(d)에 나타내었는데 기판온도 150°C에서 증착된 표면이 가장 좋음을 알았다. 그리고 열처리에 따른 CdS박막의 표면상태는 그림 3(e) 및 그림 3(f)와 같은데 열처리 온도 500°C까지는 큰 변화를 볼 수 없었으나 600°C에서 그림 3(f)에서 볼 수 있는 바와 같이 큰 변화가 있음을 알수 있었다.

##### 1. 2 결정구조

증착된 CdS박막의 기판온도 및 열처리에 따른 결정 구조를 알아보기 위해 X선 회절(X-Ray Diffraction : XRD)분석하여 그림 4에 나타내었다. CdS박막의 회절 강도는 기판온도 150°C에서 최대치를 나타내고

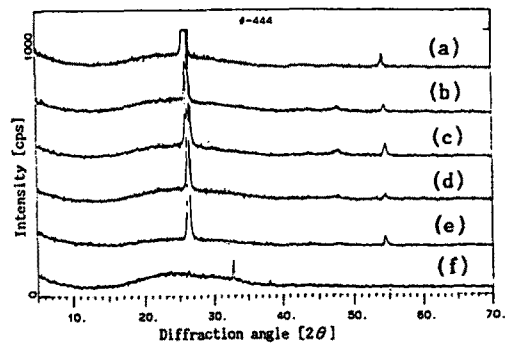


그림 4. CdS 박막의 XRD 결과.  
 Fig. 4. XRD pattern of CdS thin film :  
 (a) S-1 ; (b) S-2 ; (c) S-3 ;  
 (d) S-4 ; (e) S-7 ; (f) S-8.

200°C 이상에서는 도리어 작아짐을 볼 수 있다. 또한 증착된 박막을 열처리한 결과는 기판온도 150°C일 때 열처리 하지 않은 것보다 회절강도가 작고 열처리 온도 600°C에서는 Cd와 S의 해리까지 XRD결과에서 나타나고 있어 CdS는 기판온도 150°C가 최적 생성조건임을 알 수 있다. 한편 본 실험에서 제작된 시료는 XRD 결과와 JCPDS카드로부터 전부 입방정계로 결정성장 되었음을 확인하였다.

### 1. 3 저항율

기판온도에 따른 저항율을 측정하고 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 저항율은 기판온도 200°C까지  $8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 거의 일정하다가 200°C이상의 기판온도에서는 온도가 증가함에 따라 증대함을 볼 수 있다. 따라서 저항율 측면에서는 200°C이하의 기판온도가 좋음을 알 수 있다. 한편 500°C로 열처리 한 CdS는 열처리하지 않은 것보다 높은 저항값을 갖고 있었으며 이 결과는 다른 연구 논문과 잘 일치하고 있다.<sup>[5,6]</sup>

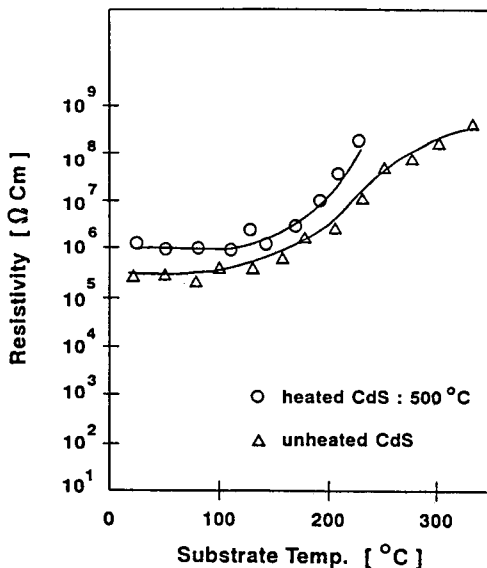


그림 5. 기판온도에 따른 CdS박막의 저항율  
Fig. 5. Dependence of electrical resistivity of CdS thin film on substrate temperature.

### 1. 4 투과율

여러 기판온도에 따른 분광투과율을 측정하고 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 기판온도 100°C이상

서는 큰 차이가 나타나지 않으나 온도 상승에 따라 투과율이 좋아짐을 확인할 수 있으며 100°C미만의 기판온도에서 증착된 막은 투과율이 매우 낮음을 알 수 있다. 한편 기판온도가 증가함에 따라 기초 흡수단이 단파장쪽으로 이동함을 볼 수 있는데 이것은 제작된 CdS의 에너지 밴드갭이 증가하기 때문이라고 생각한다.

또한 열처리한 CdS의 투과율은 다른 연구 논문과 마찬가지로 열처리함에 따라 좋아지고 있음을 알 수 있다.<sup>[7]</sup>

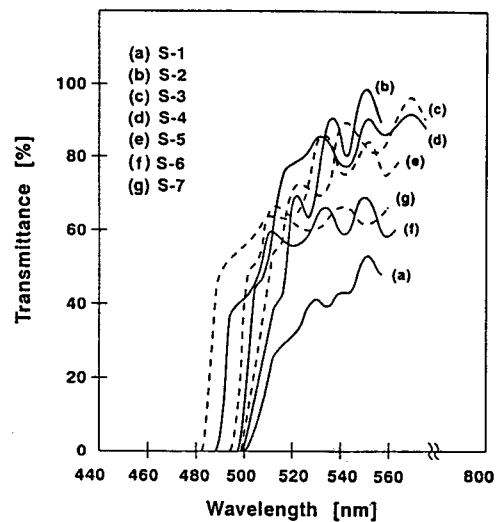


그림 6. 기판온도에 따른 CdS박막의 분광투과율  
Fig. 6. The spectral transmission of CdS thin film at various substrate temperature.

## 2. Se의 특성

### 2. 1 표면상태

기판온도에 따라 증착된 표면상태를 현미경으로 관찰하고 그 결과를 그림 7(a)~(c)에 나타내었다. 기판온도 100°C까지 박막표면이 좋은 것을 확인할 수 있으나 150°C에서는 표면상태가 크게 변화하였음을 알 수 있다. 한편 기판온도 200°C에서는 증착이 잘 되지 않았는데 그 이유는 Se의 낮은 용융점 때문이라고 생각한다. 그리고, 온도 150°C에서 열처리한 Se의 표면상태는 그림 7(d) 및 그림 7(e)에 나타내었는데 열처리함으로써 표면상태가 열처리하지 않은 것과 매우 달라짐을 볼 수 있었다.

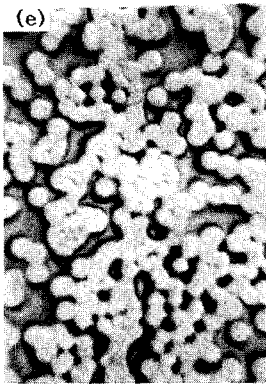
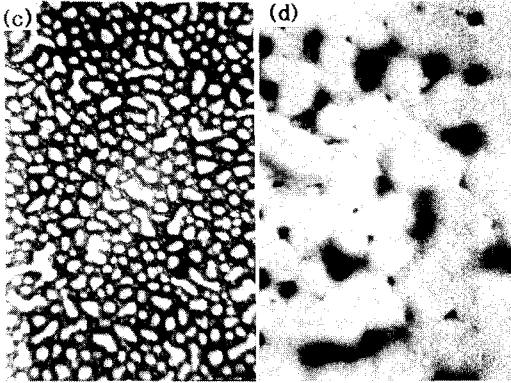
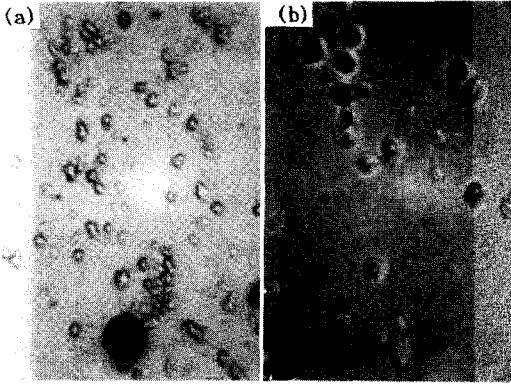


그림 7. Se 박막의 현미경 사진 (×1000)  
**Fig. 7.** Micrograph of Se thin film (×1000) :  
 (a) S-9 ; (b) S-10 ; (c) S-11  
 (d) S-12 ; (e) S-13.

2. 2 결정구조

증착된 Se박막의 결정구조를 알아보기 위해 XRD 분석하였으며 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 기판 온도 100℃까지는 비정질이며 기판온도 150℃에서 단사정계로 결정이 성장되었음을 알 수 있다. 또한 150℃로 열처리된 박막은 육방정계로 결정성장되었음을 확인 할 수 있는데 열처리 시간은 15분이 20분보다 결정성장에 더 좋음을 알았다. 따라서 광소자로 쓰이는 Se의 결정구조는 육방정계가 좋으므로 기판온도 100℃, 열처리온도 150℃ 및 열처리 시간 15분을 Se의 최적 생성조건으로 하였다. 한편, 입자크기는 XRD 결과인 FWHM과 Sherrer의 공식으로 부터 얻을수 있으며 열처리온도 150℃ 및 열처리시간 15분 일때 제작된 Se 입자의 크기는 약 234Å이었다.

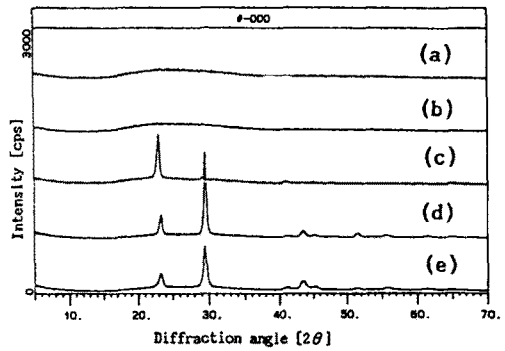


그림 8. Se 박막의 XRD 결과

**Fig. 8.** XRD pattern of Se thin film :  
 (a) S-9 ; (b) S-10 ; (c) S-11 ;  
 (d) S-12 ; (E) S-13.

2. 3 저항율

비정질 상태의 Se를 광소자로 사용하고자 열처리 하여 육방정계 결정구조로 만들고 이때 열처리 온도에 따른 저항율을 측정하여 그 결과를 그림 9에 나타내었다. 저항율은 열처리 온도 상승에 따라 감소함을 볼수 있는데 이것은 입자의 크기증가에 따른 결과로 생각한다.<sup>[8,9]</sup>

2. 4 광전류 및 광전압

열처리 온도에 따른 광특성을 알아보기로 측정 조도를 1000 lux로 하고 광전류와 광전압을 측정하여

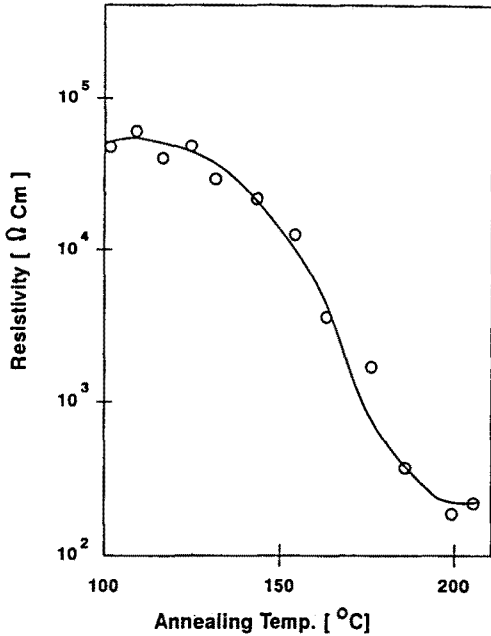


그림 9. 열처리온도에 따른 Se박막의 저항율  
 Fig. 9. Dependence of electrical resistivity of Se thin film on annealing temperature.

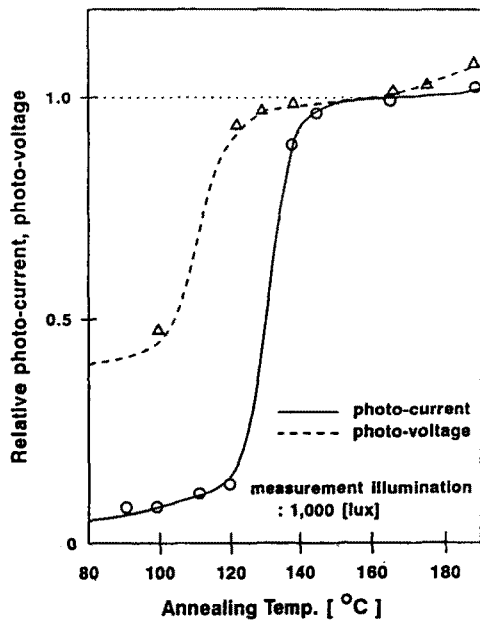


그림 10. 열처리온도에 따른 Se박막의 광전류 및 광전압  
 Fig. 10. Dependences of photo-current and photo-voltage of Se thin film on annealing temperature.

상대치로 그림 10에 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 특성이 좋아짐을 볼 수 있고 140°C 이상에서는 거의 일정치를 갖고 있음을 알 수 있다.

### 3. Se/CdS 이종접합 특성

#### 3. 1 출 력

각 층의 최적 제작조건으로 Se/CdS 이종접합을 만들고 조도를 매개변수로 하여 그 시료의 출력특성을 그림 11에 나타내었다. 출력은 조도에 비례하여 증가함을 알 수 있으며 5000 lux에서는 최대출력이 약 4 mW/cm<sup>2</sup>이다. 따라서 제작된 시료는 다른 연구 논문과 비교하여 양호한 광기전력이 발생됨을 알 수 있다.<sup>[10]</sup>

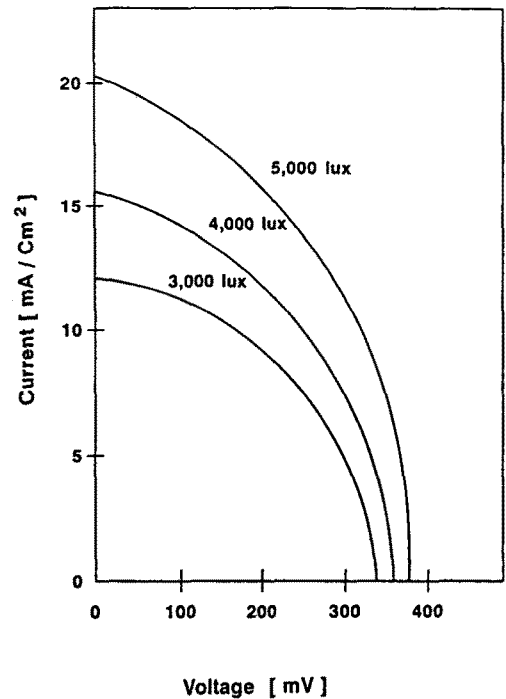


그림 11. Se/CdS 이종접합의 I - V 특성  
 Fig. 11. I - V characteristics of Se/CdS heterojunction.

#### 3. 2 분광감도

제작된 Se/CdS 이종접합의 분광감도를 그림 12에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 제작된

시료는 585nm의 파장에서 가장 큰 분광감도를 갖고 있으며 555nm에서 최대치를 갖는 육안의 시감도 곡선과 80% 이상의 일치치를 보였다.<sup>[11]</sup>

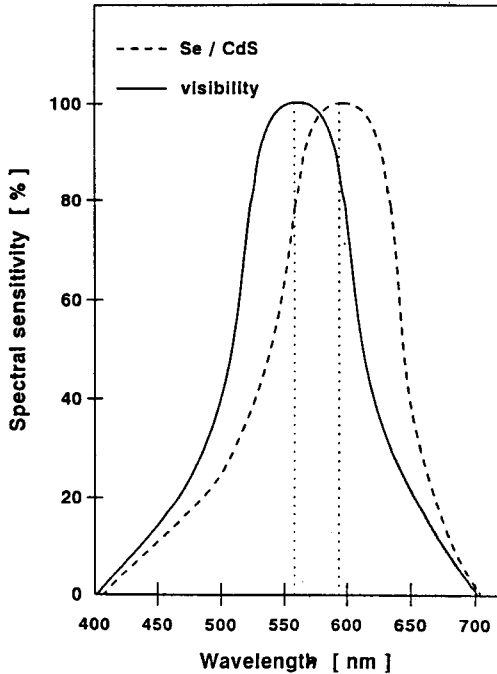


그림 12. Se/CdS 이종접합의 분광감도  
Fig. 12. Spectral sensitivity of Se/CdS heterojunction.

#### IV. 결 과

CdS와 Se를 각각 증착하여 표면상태, 결정구조, 전기적 및 광학적 특성을 분석한 다음, Se/CdS 이종접합을 만들고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CdS는 증발온도 700°C일때 기판온도 150°C에서 양호한 전기적 및 광학적 특성을 가지며 가장 좋은 표면 상태와 입방정계 결정구조로 성장됨을 알았다.
2. Se은 기판온도 100°C에서는 비정질상태로 증착되나 150°C로 15분간 열처리함으로써 양호한 전기적 및 광학적 특성을 가지며 육방정계 결정구조로 성장됨을 알았다.
3. CdS와 Se의 최적 증착조건으로 제작된 Se/CdS 이종접합에서는 조도의 증가에 따라 출력이 커졌으며 5000 lux인 경우에 최대출력은 약 4 mW/cm<sup>2</sup>

이었다.

4. 제작된 시료의 최대 분광감도는 585nm에서 나타났으며 시감도 곡선과는 80% 이상의 일치치를 보였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] 大韓電氣學會, “電氣學會誌,” 第39卷, 第10號, 1990.
- [2] 日本 電氣學會, “太陽電池 Handbook,” 1985.
- [3] M. Ohring, “The materials science of thin films,” Academic Press, Inc., 1992.
- [4] R. Takahashi, M. Oshima, and A. Kobayashi, “Preparation of CdS and Cd(S, Se) evaporated layers and their photo-electric properties,” 東京大學工學部 綜合試驗所年報, 第25卷, pp. 130-135, 1966.
- [5] H. Uda, S. Ikegami, and H. Sonomura, “Structural and electrical properties of chemical-solution-deposited CdS films for solar cells,” *J.J.A.P.*, vol. 29, no. 1, pp. 30-33, 1990.
- [6] L. D. Partian, G. J. Sullivan, and C. E. Birchenall, “Effects of indium on the electrical properties of n-type CdS,” *J.A.P.*, 50(1), pp. 551-554, 1979.
- [7] H. Uda, S. Ikegami, and H. Sonomura, “Effect of substrate temperature on the photovoltaic properties of a CdS/CdTe solar cell,” *J.J.A.P.*, vol. 29, no. 10, pp. 2003-2007, 1990.
- [8] M. Kawarada and Y. Nishina, “The structure and crystallization of amorphous selenium film,” *J.J.A.P.*, vol. 16, no. 9, pp. 1531-1539, 1977.
- [9] A. Kinoshita, T. Nakano, and T. Aono, “Thermal crystallization of amorphous Se film,” *J.J.A.P.*, vol. 19, no. 12, pp. 2361-2366, 1980.
- [10] H. Ito, M. Oka, T. Ogino, A. Takeda, and Y. Mizushima, “Selenium thin-film solar cell,” *J.J.A.P.*, vol. 23, no. 6, pp. 719-725, 1984.
- [11] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, “Fundamentals of Solar Cells,” Academic Press, Inc., 1983.

---

 著 者 紹 介
 

---

**朴 桂 春**

1960년 8월 11일생. 1983년 전남대 공대 계측공학과 졸. 1985년 전남대 대학원 전기공학과 졸(석사). 현재 전남대 대학원 전기공학과 박사과정.

**柳 龍 澤**

1933년 8월 19일생. 1957년 전남대 물리학과 졸. 1977년 동국대 대학원 전자공학과 졸(석사). 1981년 전북대 대학원 전자공학과 졸(박사). 현재 전남대 공대 전자공학과 교수.

**曹 在 喆**

1964년 9월 18일생. 1986년 전남대 공대 전기공학과 졸. 1988년 전남대 대학원 전기공학과 졸(석사). 현재 전남대 대학원 전기공학과 박사과정.