

# SnO<sub>2</sub>/a-Se/Al 소자의 특성

논문  
7-1-2

## Characteristics of SnO<sub>2</sub>/a-Se/Al Sample

박계춘\*, 정운조\*, 유용택\*\*  
(Park Gye-Choon, Jeong Woon-Jo, Yoo Yong-Tek)

### Abstract

Structural and optical characteristics in SnO<sub>2</sub>/a-Se/Al sample by aging variation and applying constant voltage had been investigated. a-Se was varied with monoclinic structure and its surface was greatly exchanged. Its capacitance was first decreased and then increased and its photo-current, photo-voltage and photo-capacitance were increased gradually with day and applying voltage. From the results, crystallization of a-Se and dopant trap level formation had been identified. Also, it was acknowledged SnO<sub>2</sub>/a-Se/Al sample is useful in photovoltaic and solid thin film cell.

Key Words(중요용어) : Aging Variation(경일변화), Photo-current(광전류), Photo-voltage(광전압) Photocapacitance(광용량), Trap Level(트랩준위) Photovoltaic thin film cell(광기전력박막소자), Solid thin film cell(고체박막전지)..

### 1. 서 론

20세기 중엽부터 원자배열의 주기성이 없는 비정질 반도체가 결정질반도체와 비교하여 제작과정이 간단하며 제조가격이 저렴하고 소비전력이 작다는 장점때문에 많은 관심을 갖게 되었는데 이러한 비정질반도체 이론은 결정질 이론과 비정질 자체의 독특한 실험을 통하여 정립되어 가고 있는 단계이며 장차 결정질과 더불어 반도체분야의 새로운 일익을 담당하게 될 것으로 예견되고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나 비정질반도체는 물리적 해석이 난해하고 재현성이 어렵다는 단점도 가지고 있으며 전극 금속과 접촉은 실용화에 많은 문제를 일으키고 있어 보다 많은 연구가 요구되고 있는 실정이다.<sup>2,3)</sup>

한편 비정질반도체 중에서도 광에 민감한 반응을 나타내는 Se 및 그 화합물은 1960년 후반부터 활발히 연구되기 시작하여 최근에는 사진식각, 복사등에 이용되고 있다. 하지만 1979년 Erna등이 비정질-Se/Al 접촉에서 경시에 따른 정전용량의 변화를 보고하였고<sup>4)</sup> 1982년에는 Au/비정질-Se/Al 구조의 소자에서 경시변

화에 따른 광용량특성을 발표하여 비정질-Se와 전극 Al 사이에서 화학적인 변화가 일어남을 제시하였다.<sup>5)</sup>

따라서 본 논문에서는 상부전극을 투명전도막으로 한 SnO<sub>2</sub>/비정질-Se (a-Se)/Al 구조의 소자를 만들고 경일(경시) 및 일정전압 인가에 따른 표면상태와 XRD (X-Ray Diffractor)결과에서 구조적특성을 분석하고 광전류, 광전압 및 광용량으로부터 광학적 특성을 고찰하여 a-Se와 Al 접촉에서 일어나는 변화를 연구하였다.

### 2. 실험

#### 2-1. 시료제작

##### 2-1-1. SnO<sub>2</sub> 투명전도막

슬라이드 유리(Superior Co. W.Germany)를 중성세제, 아세톤과 탈이온수등으로 세척한뒤 전기오븐에서 건조시킨 다음, 전기로에 넣고 약 700°C로 가열하면서 그 위에 SnCl<sub>4</sub>·XH<sub>2</sub>O(100g), HCl(10cc), H<sub>2</sub>O(50g)과 SbCl<sub>3</sub> (5g)을 혼합한 용액을 콤퓨레서를 사용하여 분무시켰다.<sup>6,7,8)</sup> 여기서 유리 기판위에 분무하여 만든 투명전도막은 높은 투과율을 위해 두께가 얇아야 하고 좋은 전도성을 갖기 위해서는 두꺼워야 하는데 본 연구에서는 광학적특성에 대한 고찰을 위해 대체로 전도성보다 투과성이 좋도록 저항 50Ω 투과율 96%를 갖는 두께 800Å로 제작하였다.

\* : 전남대학교 전기공학과  
\*\* : 전남대학교 전자공학과  
접수일자: 1993년 7월 6일  
심사완료: 1993년 12월 23일

2-1-2. SnO<sub>2</sub>/a-Se/Al 소자

완성된 SnO<sub>2</sub> 투명전도막위에 진공증착기 (KV-660)에서 알루미늄이나 코팅된 텅스텐 보우트를 이용하여 Se박막을 증착시켰는데 이때 사용된 Se의 순도는 99.999%이었고, 진공도는 2\*10<sup>-5</sup> Torr 이었다. 또한 하부전극으로는 순도 99.99%의 Al을 상온(30℃)에서 같은 진공증착기로 500Å 증착시켰다. 한편 여러 조건에 따른 시료의 번호는 표 1에 나타내었고 제작된 시료는 빛에 의한 영향을 피하기 위해 암상자에 보관했으며 이때 온도와 습도는 각각 상온 및 70%이었다.

표 1 조건에 따른 시료번호

Table 1 Sample number of thin films at various conditions.

Sample No.	Element	Condition			
		Substrate temp.(℃)	Elapsed time(day)	Applying voltage(v)	Applying time(min)
S-1		50	1	*	*
S-2		100	1	*	*
S-3		150	1	*	*
S-4		200	1	*	*
S-5	Se	100	3	*	*
S-6		100	10	*	*
S-7		100	15	*	*
S-8		100	30	*	*
S-9		100	1	5	10
S-10		100	1	5	60
S-11		30	1	*	*
S-12	Al	30	3	*	*
S-13		30	15	*	*
S-14		30	1	5	10

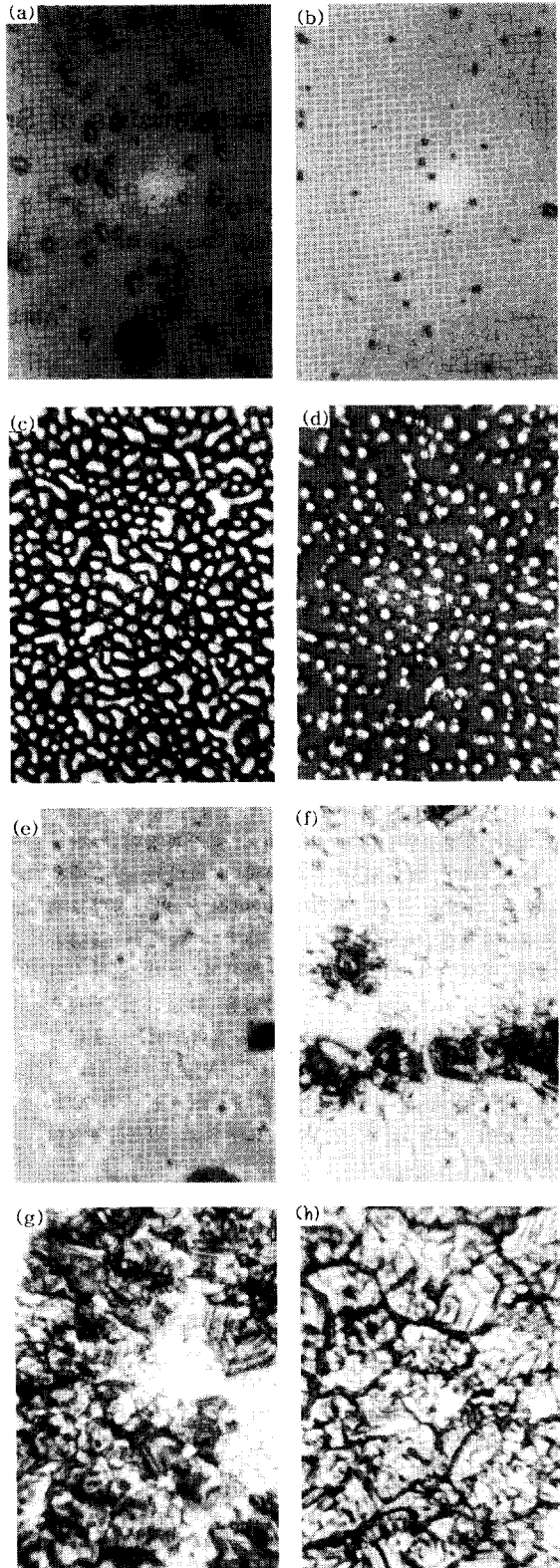
2-2. 측 정

경일 및 5 V 직류전압 인가에 따른 표면상태 및 결정구조의 변화는 급속현미경과 X-Ray Diffractor (Rigaku, Japan)를 사용하여 분석하였다. 이때 사용된 X선은 파장이 1.5405Å의 Cu(Kα)이고 회절각 2θ는 5~70° 이었다. 광학적특성을 측정할때 조사되는 단색광은 Monochromator(Baush & Lomb)를 사용하여 발생시켰고 광전류와 광전압 측정에는 Solid State Electrometer (610 C Keithley Instruments)를 사용하였으며 광용량은 LCR meter(4262 A Hewlett Packard)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 표면상태

상온에서도 비정질 박막이 얻어지나 투명전도막 SnO<sub>2</sub> 유리기판과 부착력을 좋게하기 위해 기판온도를



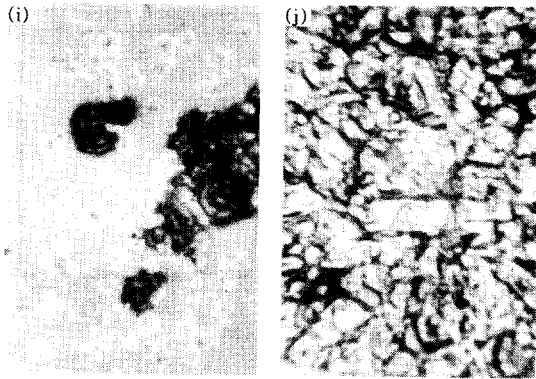


그림 1 Se 박막의 현미경 사진( $\times 1000$ )

Fig. 1 Micrograph of Se thin film ( $\times 1000$ ):

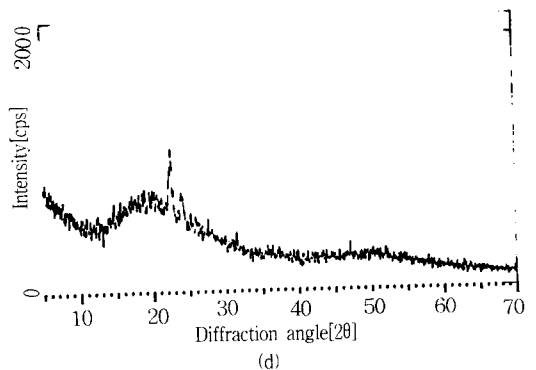
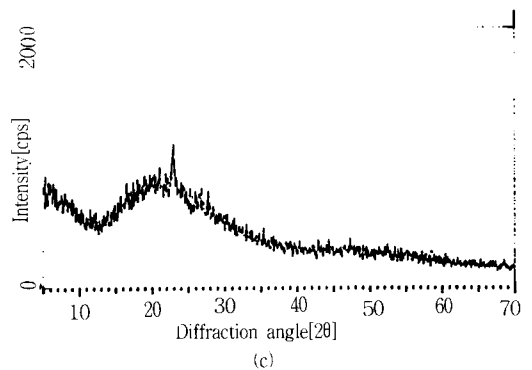
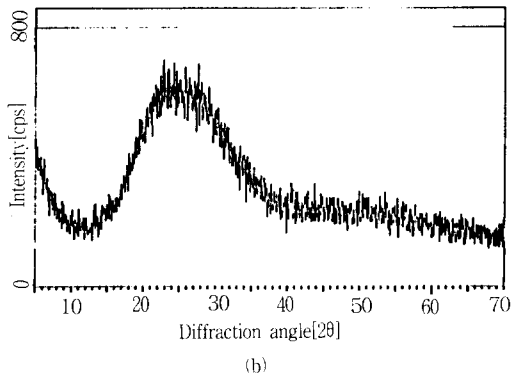
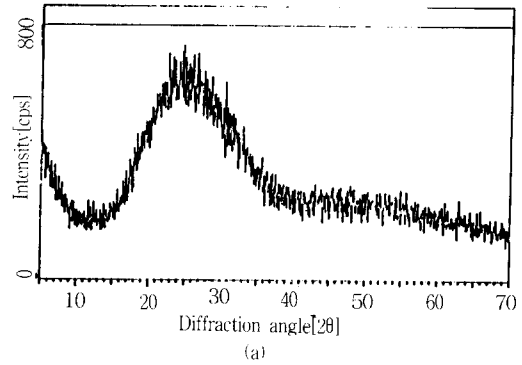
- (a) S-1; (b) S-2; (c) S-3; (d) S-4;
- (e) S-5; (f) S-6; (g) S-7; (h) S-8;
- (i) S-9; (j) S-10.

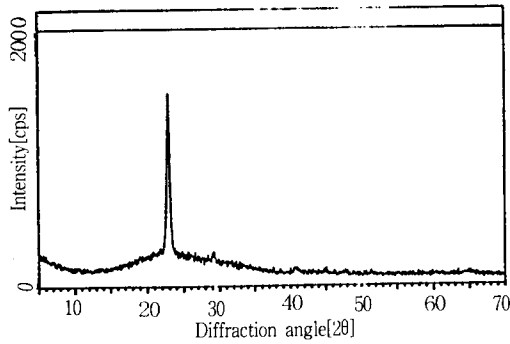
50°C, 100°C, 150°C와 200°C로 하고 Se를 증착하여서 현미경사진으로 그 표면상태를 그림 1(a)-(d)에 나타내었다. 기판온도 50°C와 100°C일때 비정질 Se으로 증착되었고 100°C일때가 증착표면이 더욱 매끄러운 것을 알 수 있었으며 기판온도 150°C와 200°C일때는 결정질로 증착되고 있음을 판단할 수 있었다.

따라서 기판온도 100°C에서 증착된 양호한 a-Se과 전극 Al 접촉에서 경일에 따른 Se표면상태는 그림 1(e)-(h)에 나타내었는데 인수가 지날수록 큰변화가 있음을 알 수 있었으며 30일 이후에는 표면변화가 더 이상 진행되지 않음을 볼 수 있었다. 한편 직류전압 5V 인가에 따른 표면상태는 그림 1(i)-(j)인데 경일때와 비슷한 표면변화를 가져왔으며 60분 이후에는 역시 표면변화가 더 이상 없음을 알 수 있었다. 그러나 전극 Al의 표면상태는 모든 경우에 있어 거의 변화가 없음을 확인하였다.

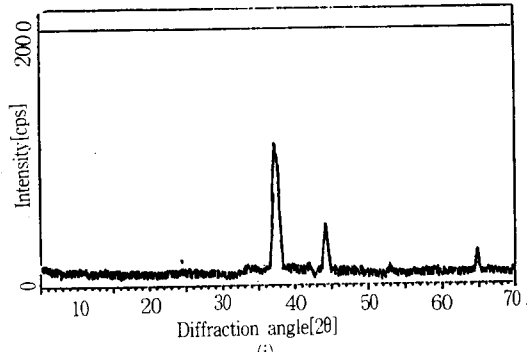
### 3-2. 결정구조

기판온도, 경일 및 전압 인가에 따른 결정구조 변화를 알아보기 위해 X선 회절 분석하여 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)-(g)에서 알 수 있는바와 같이 기판온도 50°C와 100°C에서 증착된 Se박막은 비정질을 나타내었다. 경일 및 인가 전압에 따라서는 비록 XRD결과 피크가 작지만 단사정계로 결정화가 진행되고 있음을 확인할 수 있었으며 이때, Se입자의 크기는 30일 경과후에서는 192.43Å이었으며 5V 직류전압 60분 동안 가한 경우에는 186.75Å이었다. 따라서 기판온도 100°C에서 증착된 Se이 가장 양호한 a-Se(시료번호: S-2)임을 알 수 있었다. 한편 전극 Al의 구조변화도 확인하기 위해 그림 2(h)-(j)에 나타내었는데 뚜렷한

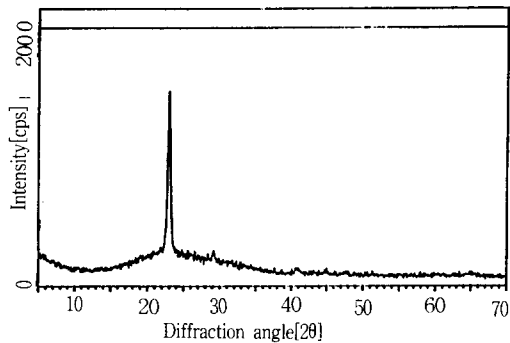




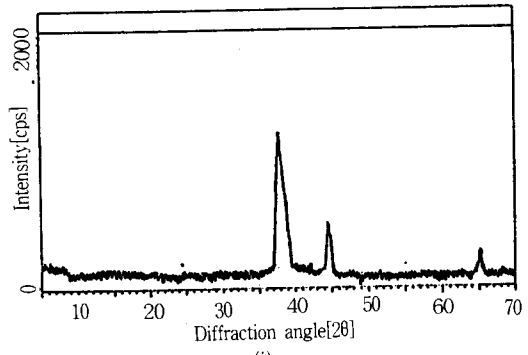
(e)



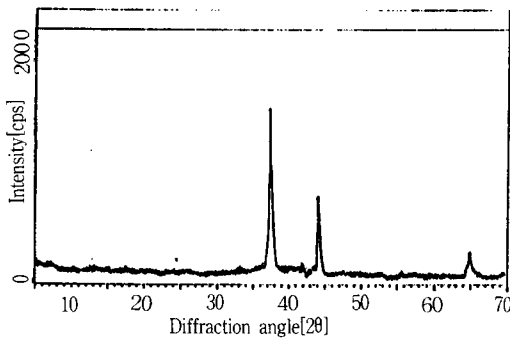
(i)



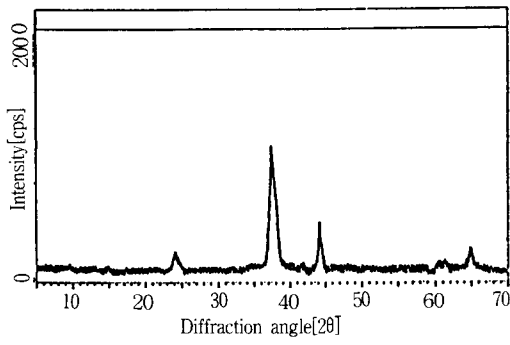
(f)



(j)



(g)



(h)

그림 2 Se 박막의 XRD 결과

Fig. 2 XRD pattern of Se thin film.

- (a) S-1; (b) S-2; (c) S-5; (d) S-6;  
 (e) S-8; (f) S-10; (g) S-11; (h) S-12;  
 (i) S-13; (j) S-14.

변화를 볼수 없었고 단지 3일 지난 시료에서 Al(OH)<sub>3</sub> 피크가 매우 작게 나타나서 그후 경일에 따라 사라짐을 보았다.

### 3-3. 경일에 따른 용량

시료를 공기중 상온에 보관했을때 그 시료의 용량은 경일에 따라 변화되었는데 그 결과를 그림 3에 보였다. 각 시료의 용량변화 정도는 두께에 따라 다르기는 했지만 처음 3일간 정도는 모든 시료의 용량이 감소하였다가 3일후 부터는 점차 다시 증가하였으며 10일 정도 지난 후에는 용량값이 초기치를 넘어 포화되는 것이었다. 한편, 진공중에서 경일에 따라 용량변화가 어떻게 되는가를 알아보기 위해 시료 S-2-4는 10<sup>-2</sup>Torr 진공중에 보관하고 30일 동안 측정하였지만 용량변화가 일어나지 않았다. 이 결과는 제작된 시료를 공기중에 둬으로써 용량변화가 나타나고 시료에 변화를 가져옴을 알 수 있었으며 경일 및 전압인가에 따른 광특성은 두께 약 6685Å을 갖는 시료 S-2-2로 고

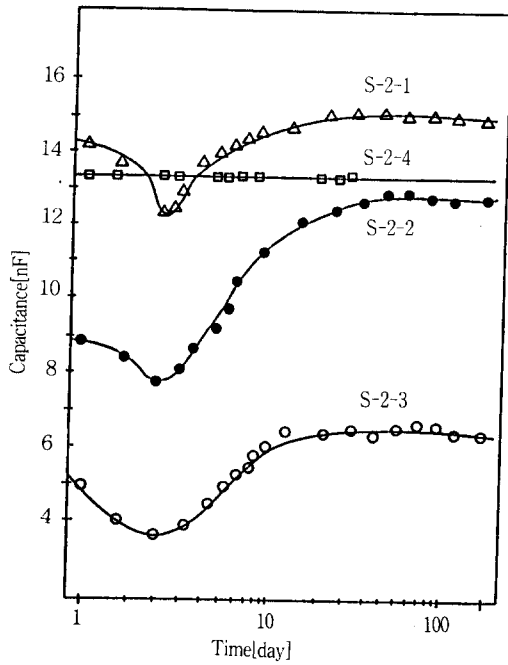


그림 3 경일에 따른 용량 변화  
**Fig. 3** Capacitance variation at various days.  
 (S-2-1, S-2-2, S-2-3 and S-2-4 are 4766, 6685, 8513 and 7674Å respectively).

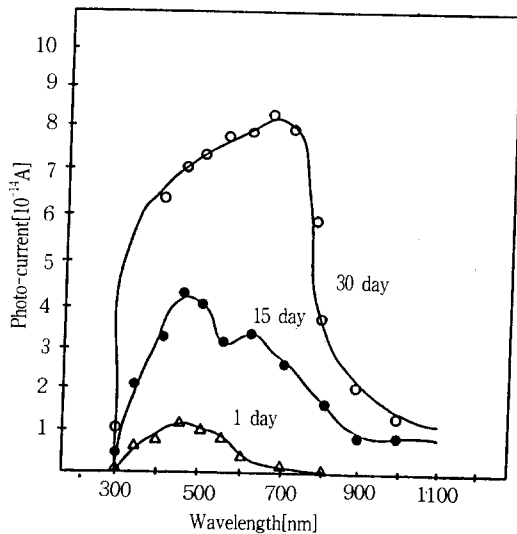


그림 4 경일에 따른 광전류  
**Fig. 4** Spectral response of photo-current at various days.

찰하였다.

### 3-4. 경일에 따른 광전류

상부전극 SnO<sub>2</sub>층으로 빛을 조사하면서 측정한 광전류를 그림 4에 나타내었다. 제작 직후에는 측정파장 300nm에서 700nm까지 매우 작은 광전류가 나타났으며 a-Se의 기초흡수단에 해당하는 파장 455nm에서 최고치  $1.2 \times 10^{-14} \text{A}$ 를 갖었다. 일수가 지날수록 광전류는 커지면서 600nm부터 650nm사이에서 두번째 피크가 나타났는데 이것은 a-Se내의 불순물 트랩준위 또는 결정화된 Se의 에너지대역 간에서 캐리어들의 여기로 생각된다. 한편, 여기서 경일에 따른 전류의 증가는 4 탐침법으로 확인한 결과 시료의 저항감소 때문이었다. 그리고 기초흡수단이 장파장쪽으로 이동하는 것은 제작된 시료의 불순물 트랩준위 형성 및 결정화에 따른 에너지 밴드갭의 감소때문으로 본다.<sup>9,10)</sup>

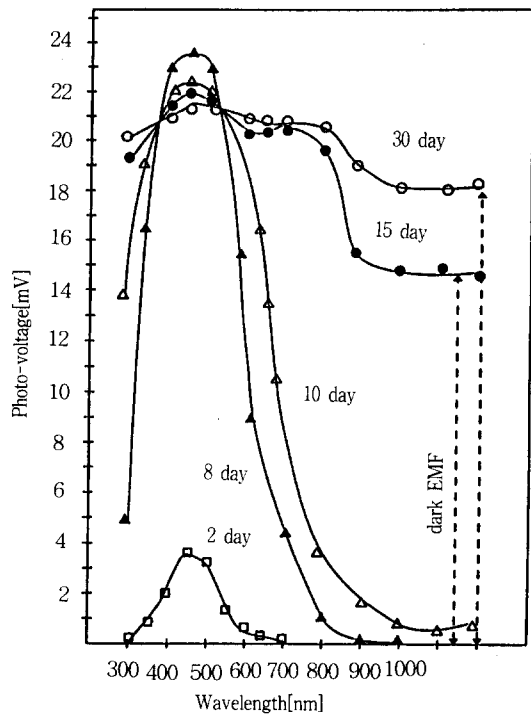


그림 5 경일에 따른 광전압  
**Fig. 5** Spectral response of photo-voltage at various days.

### 3-5. 경일에 따른 광전압

제작된 시료의 광전압은 그림 5에 나타내었고 광전류 측정때와 마찬가지로 제작 직후에는 455nm에서 최대값을 볼 수 있었으나 일수가 지남에 따라 455nm에서 최고치는 감소하고 600nm 이상에서의 광전압이 점점 증가함을 알았다. 또한 15일 지난 뒤에는 800nm 이상의 파장에는 Se의 광반응이 민감하지 못하는데도

불구하고 일정한 전압을 가리키고 있었는데 이것은 암 상태에서 나타나는 기전력(dark EMF)로 판단되었으며 약 30일후에는 18 mV의 값을 갖었다. 이 암기전력은 600nm 이상에서 두번째 피크가 나타난 뒤에 발생되었으며 이와 같은 현상은 a-Se과 Al 사이에 화학적인 변화가 일어남을 보여 주는 것임을 알 수 있었다.

### 3-6. 경일에 따른 광용량

경일에 따라 제작된 시료의 광용량을 측정하고 그림 6에 나타내었다. 일수의 경과와 더불어 용량이 변화하기 시작했고 용량이 감소하였다가 증가할 때부터 광용량 효과가 나타났으며 이 때 측정과장 650[nm]에서 광용량의 최고치를 볼 수 있었다. 한편 광용량 효과는 트랩준위 형성과 관계가 있음을 생각할때 일수가 지날수록 광용량효과가 크게 나타나므로 트랩 준위가 형성되었음을 알았고 30일 이후에서는 더 이상 변화가 없음을 확인하였다.<sup>5,11)</sup>

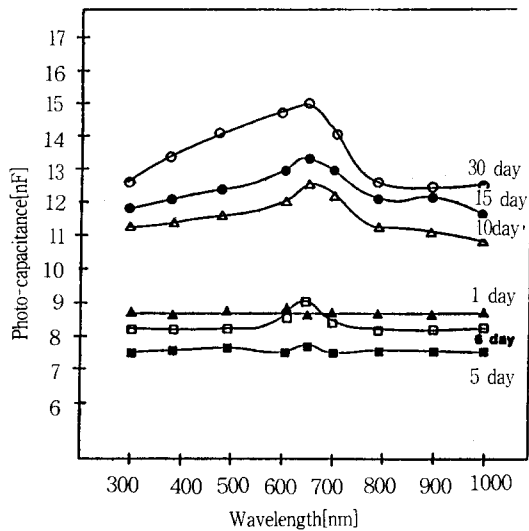


그림 6 경일에 따른 광용량  
Fig. 6 Spectral response of photo-capacitance at various days.

### 3-7. 전압 인가에 따른 용량

반도체와 금속 접합부에 적당한 전압을 인가 해주면 접합부의 성질이 변하는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 따라서 전극 Al을 음으로 하고 직류전압 5V를 10분 간격으로 인가하면서 용량을 측정하여 그림 7에 나타내었다. 처음 10분 정도에서는 감소함을 보여주었는데 20분후 부터는 도리어 증가하여 초기치를 넘는 값을 보였다. 이상의 결과는 경일에 따른 용량변화와 유사한 변화를 가져왔다고 판단된다.

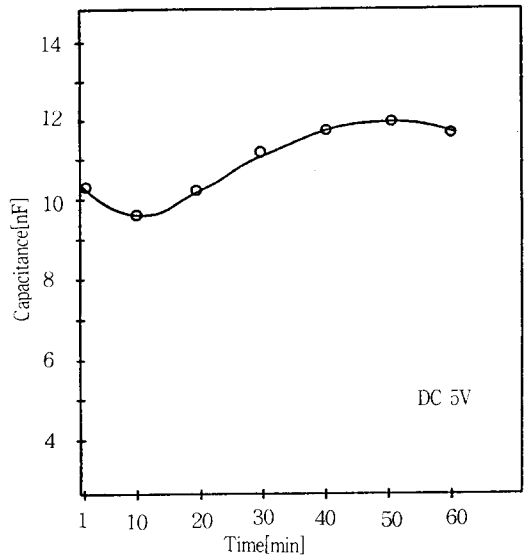


그림 7 전압 인가에 따른 용량 변화  
Fig. 7 Capacitance variation by applying voltage at various times.

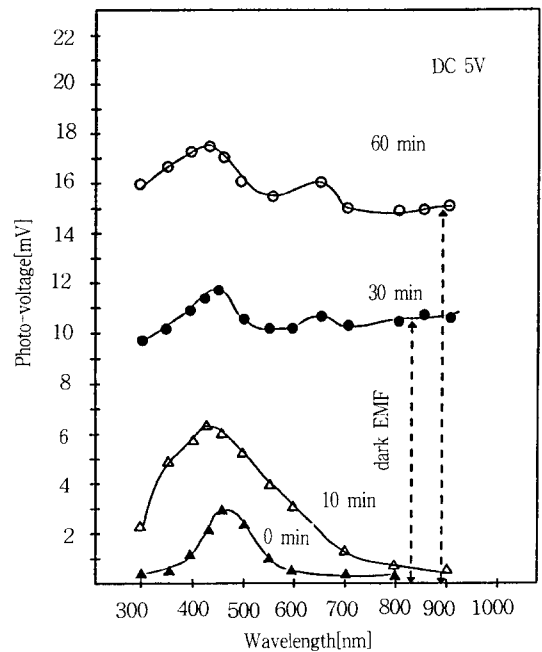


그림 8 전압 인가에 따른 광전압  
Fig. 8 Spectral response of photo-voltage by applying voltage at various times.

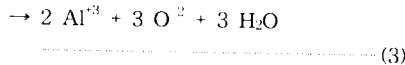
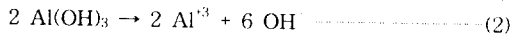
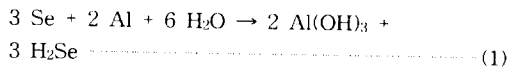
### 3-8. 전압 인가에 따른 광전압

제작된 시료에 일정한 전압을 인가하면서 광전압을 측

정하였을 때의 결과는 그림 8에 나타내었다. 전압 인가전에는 455 nm에서 3 mV정도의 최고치를 보였고 30분 이상 인가후에는 650nm에서도 피크가 있었으며 60분 인가 후에는 제작된 시료에서 암기전력 15mV를 나타내었다. 이상의 결과도 경일변화때와 거의 같은 광전압 변화를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

### 3-9. 결정화 이론

지금까지의 결과에서 a-Se과 Al전극 사이에서 일어나는 반응은 다음과 같이 생각된다. 시료를 공기중에 보관할 때 a-Se과 Al접촉 사이에서 화학적인 반응이 일어나는데 반응식은



이다.

즉, 시료를 공기중에 두었을 때 Al층에 수분과 산소 분자들이 있게되는데 이때 a-Se 자체는 물과 반응하지 못하므로 먼저  $\text{Al}_2\text{Se}_3$ 가 형성되고 이것이 물과 반응하여 (1)식과 같이 된다. 그리고 다시 (2)식과 같은 반응으로  $\text{Al}^{3+}$ 이온이 생성되고 바로 이 이온들이 a-Se 내부로 침투되어 a-Se의 결정화를 만들어 가고 또한 불순물 트랩준위를 형성하는 것으로 생각된다. 한편 전압 인가에 따른 경우도  $\text{Al}^{3+}$ 이온이 생성되어 결정화에 기여한다고 본다.

## 4. 결 론

상부전극을 투명전도막으로한  $\text{SnO}_2/\text{a-Se}/\text{Al}$  소자를 만들고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 비정질 Se이 공기중에서 경일 및 일정전압 인가에 따라 단사정계 결정구조를 갖는 결정질 Se으로 변함을 알았다.
2. 기초흡수단에 상당하는 파장 455 nm에서 비정질 Se은 광전류 및 광전압의 피크치를 갖으나 결정화됨에 따라 600 nm부터 650 nm사이에서도 두번째 피크가 나타났다.
3. 상부전극  $\text{SnO}_2$ 층으로 광을 조사하여 여러 광특성을 측정하였는데 그 결과로부터  $\text{SnO}_2/\text{a-Se}/\text{Al}$  소자는 광기전력 발생이 가능함을 알았다.
4.  $\text{SnO}_2/\text{a-Se}/\text{Al}$  구조를 갖는 소자는 암기전력(dark EMF)이 발생되는데 제작된 시료에서는 일수가 지남에 따라 증대하여 약 30일 후에는 18mV값을 갖었다. 따라서 a-Se/Al 소자는 고체박막전지로서의 응용가능성이 있음을 알았다.
5. 공기중의 수분에 의한 화학적 반응과 전압 인가에

따라  $\text{Al}^{3+}$ 이온이 비정질 Se내부로 침투되어 불순물 트랩준위 형성과 a-Se의 결정화를 만드는 것으로 판단하였다.

## 참 고 문 헌

1. 김희규, "비정질반도체의 연구동향과 전망," 새물리, pp.15, 1975.
2. N.F. Mott and E.A. Davis, "Electronic processes in noncrystalline materials," Clarendon press, 1979.
3. 本間基文 北田正人, "機能材料 入門", 오-ム社1982.
4. Y.Ema and T. Hayashi, "Capacitance variation with time in Au/a-Se/Al structure," J.J.A.P.Vol. 21, pp.398-399,1982.
5. Y. Ema and T. Hayashi, "Aging effect of capacitance and related effects in Au/a-Se/Al structure," J.J.A.P., Vol.21, pp.1665-1670, 1982.
6. P. Grosse and F.J. Schmitte, "Preparation and growth of  $\text{SnO}_2$  thin solid films and their optical and electrical properties," Thin solid films, pp.309-315, 1982.
7. G. Mavrodiev, M. Gajdardziska and N. Norkorski, "Properties of  $\text{SnO}_2$ : F films prepared on glass substrates by the spraying method," Thin solid films, Vol. 113, pp.93-100, 1984.
8. C. Agache, M.G. Takwale, B.R. Marath and V.G. Bhide, "Structural properties of  $\text{SnO}_2$ : F films deposited by spray pyrolysis," Solar energy materials, Vol. 17, pp.99-117, 1988.
9. Ben G. Streetman, "Solid state electronic devices," Prentice Hall Inc., 1981.
10. G.C. Park and Y.T. Yoo, "Characteristics of Se/CdS heterojunction fabricated by EBE method," J.K.S.S., Vol.2, pp.87-94, 1993.
11. 増本健, "アモルファス金屬の基礎," 오-ム社, 1983.
12. 家田正之, "電氣電子材料 핸드북," 朝倉書店, 1987.

저자소개



**박계춘**

1960년 8월 11일생. 1983년 전남대 공대 계측 공학과 졸업. 1985년 전남대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 전남대 대학원 전기공학과 박사과정.



**유용택**

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



**정운조**

1964년 3월 25일생. 1987년 전남대 공대 전기 공학과 졸업. 1989년 전남대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 전남대 대학원 전기공학과 박사과정.