

논문 95-4-3-09

Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 성장과 광전도 특성

이상열*, 홍광준*, 유상하*, 신용진*, 이관교*, 서상석*, 김혜숙*, 윤은희*, 김승옥*, 박향숙*,
신영진**, 정태수**, 신현길**, 김택성**, 문종대°, 이충일°°, 전승룡°°°

Growth of Thin Film using Chemical Bath Deposition Method and Their Photoconductive Characteristics

S.Y.Lee*, K.J.Hong*, S.H.You*, Y.J.Shin*, K.K.Lee*, S.S.Suh*, H.S.Kim*, E.H.Yun*,
S.U.Kim*, H.S.Park*, Y.J.Shin**, T.S.Jeong**, H.K.Shin**, T.S.Kim**, J.D.Moon°,
C.I.Lee°°, S.L.Jeon°°°

요약

Chemical bath deposition(C.B.D.)방법으로 다결정 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 스라이드 유리(corning-2948) 기판위에 성장시켜 열처리하고 X-선 회절무늬를 측정하여 결정구조를 밝혔다. 550°C로 N₂ 속에서 열처리한 시료의 X-선 회절무늬로부터 외삽법으로 구한 격자상수는 CdS인 경우 $a_0 = 4.1364\text{ \AA}$, $c_0 = 6.7129\text{ \AA}$ 였으며 ZnS인 경우는 $a_0 = 3.8062\text{ \AA}$, $c_0 = 6.2681\text{ \AA}$ 였다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도와 이동도의 온도 의존성을 연구하였다. 광전도 셀의 특성으로 스펙트럼응답 감도, 최대허용소비전력 및 응답시간을 측정하였다.

Abstract

Polycrystalline Cd_{1-x}Zn_xS thin film were grown on slide glass(corning-2948) substrate using a chemical bath deposition (C.B.D) method. They were annealed at various temperature and X-ray diffraction patterns were measured by X-ray diffractometer in order to study Cd_{1-x}Zn_xS polycrystal structure using extrapolation method of X-ray diffraction patterns for the CdS, ZnS sample annealed in N₂ gas at 550°C. It was found hexagonal structure which had the lattice constant $a_0 = 4.1364\text{ \AA}$, $c_0 = 6.7129\text{ \AA}$ in CdS and $a_0 = 3.8062\text{ \AA}$, $c_0 = 6.2681\text{ \AA}$ in ZnS, respectively. Hall effect on these sample was measured by Van der Pauw method and then studied on carrier density and mobility depending on temperature. We measured also spectral response, sensitivity maximum allowable power dissipation and response time on these sample

* 조선대학교 물리학과

(Dept. of Physics, Chosun Univ.)

** 전북대학교 물리학과

(Dept. of Physics, Jeonbuk National Univ.)

○ 동신대학교 물리학과

(Department of Physics, Dongshin Univ.)

oo 순천대학교 물리학과

(Department of Physics, Soonchun Univ.)

ooo 동아전문대학

(Dong A Collage)

<접수일자 : 1995년 7월 1일>

* 본 논문은 1993년도 조선대학교 학술연구비 지원
에 의하여 연구 출판되었음.

I. 서론

Cd_{1-x}Zn_xS는 II-VI족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 밴드갭이 2.42eV에서 3.65eV이고 직접 밴드갭 구조를 갖기 때문에 발광효율이 높아, 광소자로 널리 쓰이며 특히 청색 LED로서 응용성이 기대된다.

다결정 Cd_{1-x}Zn_xS 박막은 진공 증착^[1], e-beam 증착, hot-wall epitaxy^[2], 스프레이법^[3]과 용액증착법^[4], CVD법^[5,6] 등으로 제작될 수 있다.

이 방법 가운데 용액증착법인 CBD방법은 제조공정이 간단하고 넓은 면적으로 제작하기 용이하고 화학양론적 조성을 만족하며 재현성이 높은 이점이 있다.

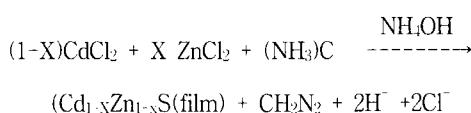
본 연구에서는 CBD방법으로 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 광전도 셀을 제작하여 X-선 회절기로 X-선 회절무늬를 얻어 결정 구조를 확인하고, Van der Pauw방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도, 이동도 및 비저항을 측정하였다. 또한 광전도 셀의 특성을 알아보기 인듐으로 전극을 증착하고 단색광을 조사하여 스펙트럼 응답을 측정하고, 10 lx와 1000 lx사이의 감도(sensitivity: γ), 최대 허용 소비 전력(maximum allowable power dissipation : MAPD), 광전류(pc)와 암전류(dc)의 비 pc/dc 값 및 응답시간(오름시간, 내림시간)을 측정하였다.

II. 실험

1. $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막 성장

CBD방법으로 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 다결정 박막을 $CdCl_2$ 1M 수용액, $ZnCl_2$ 1M 수용액, Na_2SeSO_3 1M 수용액, Thiourea(H_2NCSNH_2), NaOH 1M 수용액, NH_4OH 및 중류수를 비아커에 넣고 교반기로 충분히 교반하여 혼합 수용액을 만든다.

스라이드 유리 (corning-2948)를 비아커에 수평으로 넣고 혼합 수용액을 부어 증탕기 속에 넣어 95°C로 60분간 가열하면 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막이 성장되는데 이것의 화학 반응식은 다음과 같다.^[7]



이렇게 성장한 박막은 재결정화하기 위해서 질소분위기에서 550°C에서 1시간 동안 열처리한 후 인듐으로 전극을 증착하고 그 위에 silver paste로 전극을 부착하여 광전도 셀을 제작하였다. Weighting 방법으로 측정한 열처리전의 박막 두께는 ~ 2.6821 μm 였고 열처리 후의 두께는 ~ 2.6733 μm 였다.

2. 결정 구조

CBD방법으로 성장된 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 다결정 박막의 결정 구조와 격자 상수를 확인하기 위해서 X-선 회절장

치(Rigaku - Denki Model D-3 F)를 사용하여 X-선 회절무늬를 얻었다. 이때 X-선은 파장 1.542Å였다.

3. Hall 효과

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치(Airproduct CSA-202B)속에 셀을 고정하고 셀에 인가되는 전기장에 수직으로 2kG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293K에서 33K까지 변화시키면서 Van der Pauw방법으로 Hall효과를 측정하였다.

4. 광전도 셀 특성

4-1. 감도(γ)

광전도 cell의 감도는 광전도면에 입사하는 조명의 세기와 cell의 출력 사이의 관계이다. 감도는 빛을 쪼였을 때의 전류와 cell의 저항으로 표시되는 것이 관례이다. Tungsten lamp를 광원으로 하여 조도를 2 lx에서 1000 lx 까지 변화시켜 cell의 저항 변화를 multimeter (philips, PH 2528)로 측정하였다.

조도와 저항의 관계에서 선형의 구배를 γ 특성이라 부르며

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

로 나타낸다.

단 R_a 와 R_b 는 조도를 a lx와 b lx로 쪼일 때 cell의 각각 저항 값이다.

4-2. Spectral Response

광전도 cell 표면에 단색광을 쪼여 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 말하며 광전류 spectrum을 말한다. 이러한 spectrum response는 가시광(VIS ray)과 적외선광(IR ray)에 대해 민감하고 넓은 파장 분포를 가져야 한다.

Spectral response를 측정하기 위해 광전도 cell에 D.C 전원을 연결하고 단색광을 cell에 조사하여 나오는 광전류를 lock-in-amplifier (PAR, 5208)로 증폭한 후, X-Y 기록계 (MFE, 815M)로 기록하였다. 이 때 사용된 광원은 할로겐 램프(650W)에서 나오는 빛을 light chopper (PAR, 192)를 거쳐 monochromator(Jarrell

Ash, 82-020, 0.5m)로 분광한 단색광이였다. 사용한 회절 격자는 (Jarrell Ash, 82-000 f : 0.5m series용) 1180 grooves /mm ($\lambda = 190 \sim 910\text{nm}$)였다.

4-3. 최대 허용 소비 전력

광전도 cell에 일정한 세기의 빛을 쪼이고 직류인가 전압을 변화시킬때 흐르는 전류(illumination current)와의 관계가 선형으로 유지된다. 광원으로는 tungsten lamp를 사용하면서 빛의 조도를 500, 800, 1000 lx로 고정하고, 공급 전압을 1V에서부터 증가시킬때 선형을 이루다가 편향되기 시작한다. 이와 같이 선형이 편향되기 직전의 값을 mW로 표시하여, 최대 허용 소비 전력(maximum allowable power dissipation : MAPD)이라고 부른다. 이때 조도는 조도계(HS, HS-LA)로 측정하고 전류는 multimeter(phiips, PM 2528)로 측정하였다.

4-4. Response Time

Response time은 광전도 cell에 빛이 조사된 후 전류의 peak 값이 63%가 될때까지 요구되는 시간(rise time)과 빛이 제거된 후 peak 값의 37%로 감소하는데 걸리는 시간(decay time)으로 구분된다. 이 decay time을 carrier의 수명이라 한다. CdS, ZnS는 n형 반도체이므로 들뜬 전자의 수명을 측정해야 한다. 광전도 cell에서 들뜬 전자의 수명을 측정하기 위하여 광원인 tungsten lamp에서 나오는 빛을 chopper를 거쳐 cell에 조사하였고 흐르는 광전류를 오실로스코프(GS, 7040A)에 연결하여 시간에 따라 변하는 광전도도의 변화를 측정하였다.

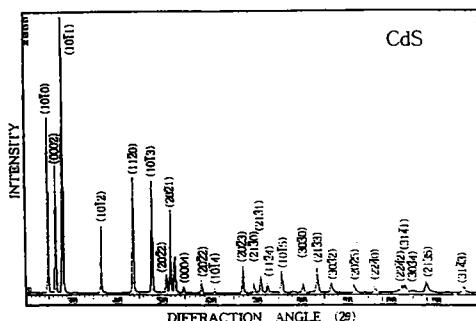


그림 1. 550°C에서 열처리한 CdS박막의 X-선 회절도
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of CdS thin film annealed at 550°C

III. 실험결과 및 고찰

1. Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 구조

CBD방법으로 slide glass(corning 2948) 위에 성장시킨 CdS박막, ZnS박막을 질소 분위기에서 550°C로 1시간동안 열처리한 시료의 X-선 회절도는 그림 1과 2에서와 같다. 그림의 (hkil)값은 면간격 d에 의한 값이 JCPDS카드와 일치하는 값들이어서 육방정제로 성장되었음을 알 수 있었다. 이 때 이를 피크로부터 외삽법^[8]으로 구한 격자 상수는 CdS인 경우에는 $a_0 = 4.1364\text{\AA}$, $c_0 = 6.7129\text{\AA}$ 이고 ZnS인 경우에는 $a_0 = 3.8062\text{\AA}$, $c_0 = 6.2681\text{\AA}$ 이었다.

또한 Laue 배면 반사법으로 Laue 반점을 얻으려 시도했으나 반점을 얻을 수 없었다. 따라서 CBD방법으로 성장한 시료는 다결정 박막임을 알 수 있었다. 그림3, 그림4와 그림5는 각각 Cd_{0.72}Zn_{0.28}S, Cd_{0.55}Zn_{0.45}S 및 Cd_{0.18}Zn_{0.82}S 박막의 X-선 회절도이다.

Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 성분 및 조성은 EDS(Energy Dispersive X-ray microanalysis, Link, AN-10-85S) 스펙트럼을 분석하여 구하였다. 그림6은 조성 x=0.2인 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 EDS spectrum을 보여주고 있으며 이 spectrum으로부터 측정되어진 값은 cadmium의 경우 출발시 20%였는데 측정된 결과는 28%, zinc의 경우 출발시 80%였는데 측정된 결과는 72%이어서 Cd_{0.72}Zn_{0.28}S로 성장되었음을 알수 있었다. 그림7은 조성 x=0.5인 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 EDS spectrum으로부터 Cd_{0.55}Zn_{0.45}S로 성장되었음을 알수있고 그림8은 조성 x=0.8인 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 EDS spectrum으로부터 Cd_{0.18}Zn_{0.82}S로 성장되었음을 알 수 있었다.

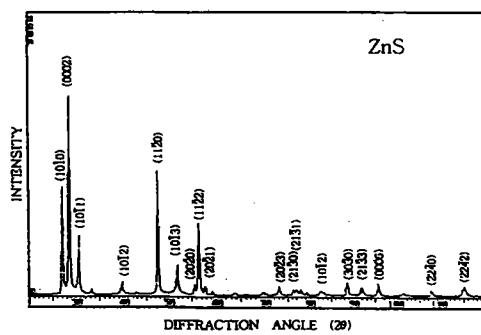


그림 2. 550°C에서 열처리한 ZnS박막의 X-선 회절도
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZnS thin film annealed at 550°C

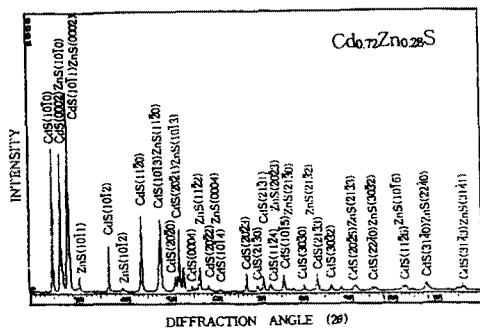


그림 3. 550°C에서 열처리한 Cd_{0.72}Zn_{0.28}S박막의 X-선 회절도

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Cd_{0.72}Zn_{0.28}S thin film annealed at 550°C

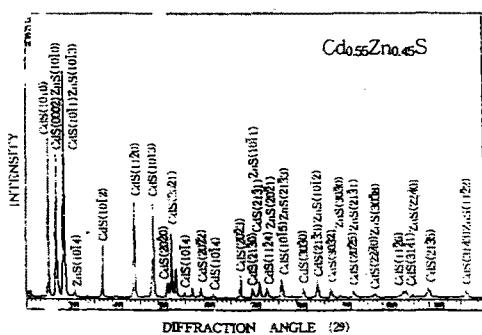


그림 4. 550°C에서 열처리한 Cd_{0.55}Zn_{0.45}S박막의 X-선 회절도

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of Cd_{0.55}Zn_{0.45}S thin film annealed at 550°C

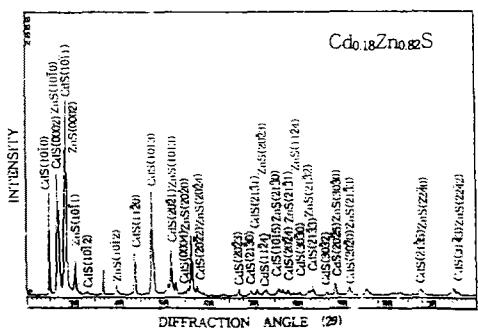


그림 5. 550°C에서 열처리한 Cd_{0.18}Zn_{0.82}S박막의 X-선 회절도

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Cd_{0.18}Zn_{0.82}S thin film annealed at 550°C

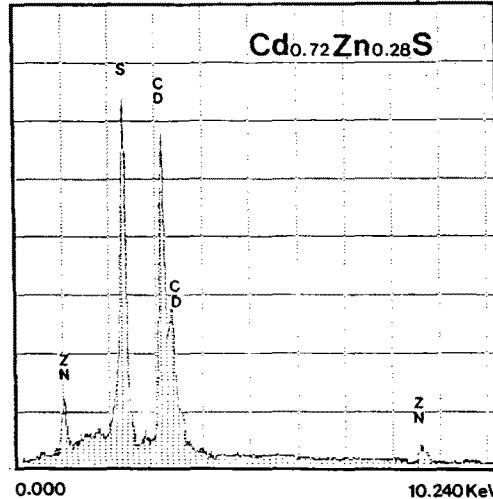


그림 6. Cd_{0.72}Zn_{0.28}S 박막의 EDS.

Fig. 6. EDS patterns of Cd_{0.72}Zn_{0.28}S thin film

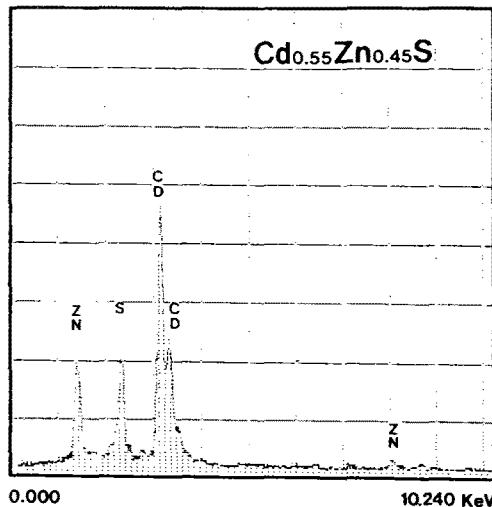
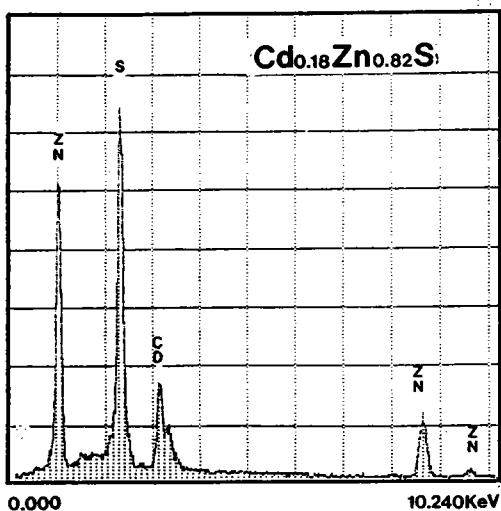


그림 7. Cd_{0.55}Zn_{0.45}S 박막의 EDS.

Fig. 7. EDS patterns of Cd_{0.55}Zn_{0.45}S thin film

그림 8. Cd_{0.18}Zn_{0.82}S 박막의 EDS.Fig. 8. EDS patterns of Cd_{0.18}Zn_{0.82}S thin film

2. Hall 효과

CBD방법으로 CdS, Cd_{0.55}Zn_{0.45}S, ZnS박막을 성장하여 질소 분위기에서 550℃로 열처리하여 Van der Pauw방법으로 293K에서 33K까지 변화시키면서 측정한 값들을 표 1에 보였다. 이 때 Hall계수들은 음의 값이어서 n형 반도체임을 알 수 있었다. CdS, Cd_{0.55}Zn_{0.45}S, ZnS박막의 전하이동도와 Hall 이동도의 온도 의존성은 그림9와 10, 그림11과 12, 그림13과 14에 각각 보였다. 그림 9의 ln n대(1/T)에서 활성화 에너지는 0.79eV정도이고 그림 10으로부터 Hall이동도를 Fujita등^[9]의 결과와 같이 33K에서 150K까지는 압전산란에 따라 감소하는 경향이 있고 150K에서 293K까지는 극성산란에 따라 감소하는 경향이 있음을 알 수 있다. 그림11에서 활성화 에너지는 0.64eV이고 그림12에서 Hall이동도는 33K에서 150K까지는 압전산란에 따라 감소하는 경향이 있고 150K에서 293K까지는 극성광학산란에 따라 감소하는 경향이 있음을 알 수 있다. 또한 그림13으로부터 구한 활성화 에너지는 0.1eV이고 그림14로부터 Hall 이동도는 33K에서 200K까지는 압전산란에 기인하고 있으며 200K에서 293K까지는 극성광학산란에 의존하고 있음을 알 수 있었다.

표 1-1. CdS 박막의 Hall data.

Table 1-1. Hall data of CdS thin film.

Temp (K)	Carrier density n (m^{-3})	Hall coefficient R_H (m^3/c)	Conductivity σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	Mobility μ ($m^2/v\cdot sec$)
293	9.65×10^{22}	-6.53×10^{-5}	3.41	2.25×10^{-4}
250	2.41×10^{22}	-2.72×10^{-4}	3.22	2.14×10^{-4}
200	1.62×10^{22}	-8.59×10^{-4}	3.21	2.73×10^{-3}
150	3.47×10^{21}	-1.87×10^{-3}	3.11	5.39×10^{-3}
100	1.61×10^{21}	-4.15×10^{-3}	3.02	1.30×10^{-2}
77	1.22×10^{21}	-6.11×10^{-3}	3.01	1.88×10^{-2}
50	1.04×10^{21}	-5.98×10^{-3}	2.96	1.84×10^{-2}
33	1.00×10^{21}	-6.51×10^{-3}	3.14	1.93×10^{-2}

표 1-2. Cd_{0.55}Zn_{0.45}S 박막의 Hall dataTable 1-2. Hall data of Cd_{0.55}Zn_{0.45}S thin film.

Temp (K)	Carrier density n (m^{-3})	Hall coefficient R_H (m^3/c)	Conductivity σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	Mobility μ ($m^2/v\cdot sec$)
293	1.01×10^{24}	-3.78×10^{-5}	150.56	2.73×10^{-4}
250	3.98×10^{23}	-5.72×10^{-5}	177.84	8.56×10^{-4}
200	3.24×10^{23}	-1.73×10^{-4}	71.52	2.01×10^{-3}
150	6.53×10^{22}	-2.10×10^{-4}	67.26	4.56×10^{-3}
100	3.49×10^{22}	-2.93×10^{-4}	55.85	5.11×10^{-3}
77	2.26×10^{22}	-5.77×10^{-4}	50.87	6.21×10^{-3}
50	1.93×10^{22}	-6.72×10^{-4}	58.04	7.83×10^{-3}
33	1.98×10^{22}	-8.84×10^{-4}	44.75	8.13×10^{-3}

표 1-3. ZnS 박막의 Hall data

Table 1-3. Hall data of ZnS thin film.

Temp (K)	Carrier density n (m^{-3})	Hall coefficient R_H (m^3/c)	Conductivity σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	Mobility μ ($m^2/v\cdot sec$)
293	8.21×10^{23}	-4.42×10^{-5}	106.33	3.27×10^{-4}
250	3.37×10^{23}	-7.13×10^{-5}	113.19	8.15×10^{-4}
200	3.12×10^{22}	-4.65×10^{-5}	86.24	1.95×10^{-3}
150	2.21×10^{22}	-6.24×10^{-5}	69.84	2.23×10^{-3}
100	1.76×10^{22}	-7.53×10^{-5}	55.69	3.34×10^{-3}
77	1.34×10^{22}	-8.21×10^{-5}	49.93	4.03×10^{-3}
50	1.33×10^{22}	-8.27×10^{-5}	45.16	4.57×10^{-3}
33	1.34×10^{22}	-8.83×10^{-5}	35.68	6.38×10^{-3}

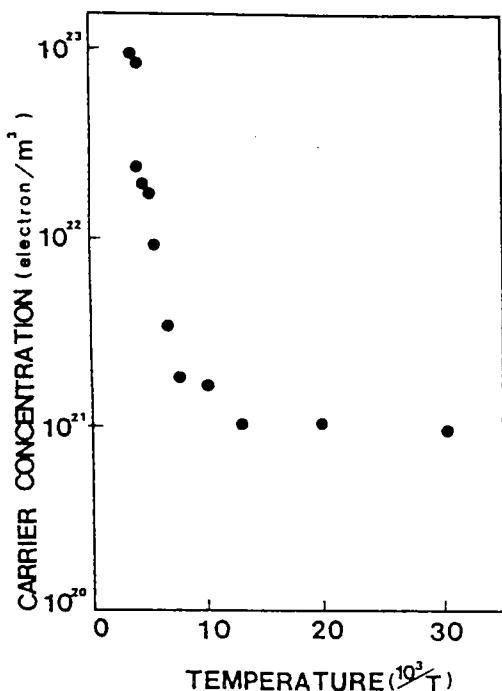


그림 9. CdS 박막의 온도역수대 운반자농도

Fig. 9. Carrier density as a function of reverse temperature in CdS thin film

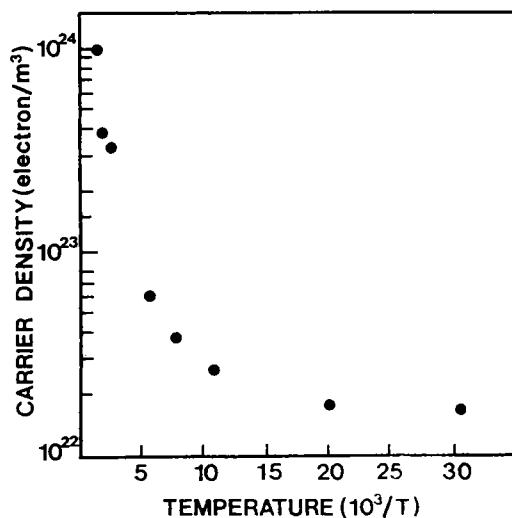
그림 11. Cd_{0.55}Zn_{0.45}S 박막의 온도역수대 운반자농도

Fig. 11. Carrier density as a function of reverse temperature in Cd_{0.55}Zn_{0.45}S thin film

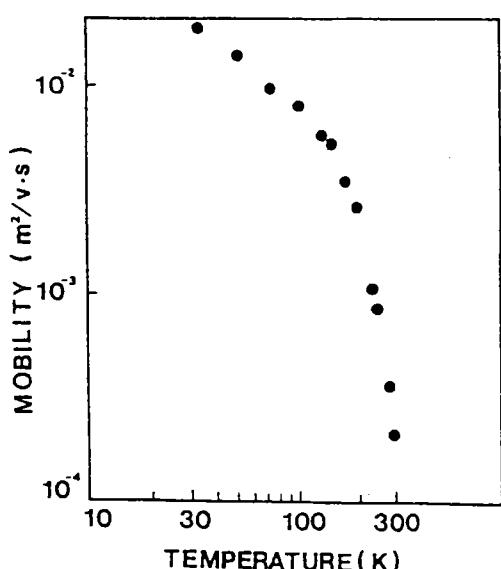


그림 10. CdS 박막의 온도에 따른 이동도의 변화

Fig. 10. Variation of mobility with temperature in CdS thin film

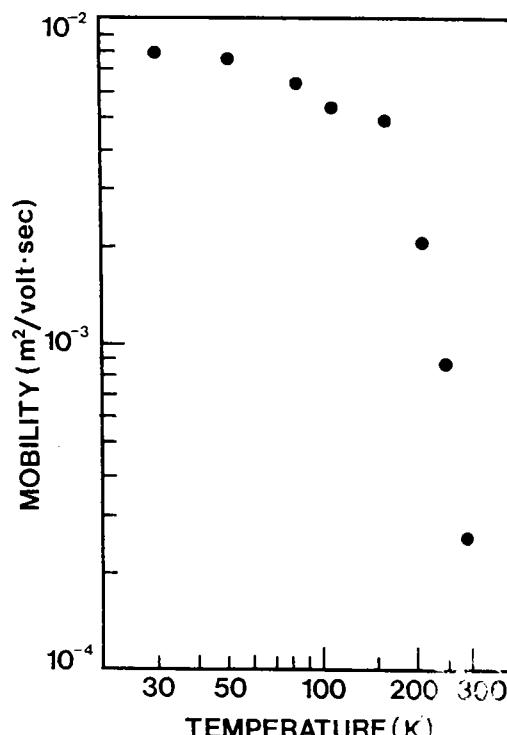
그림 12. Cd_{0.55}Zn_{0.45}S 박막의 온도에 따른 이동도의 변화

Fig. 12. Variation of mobility with temperature in Cd_{0.55}Zn_{0.45}S thin film

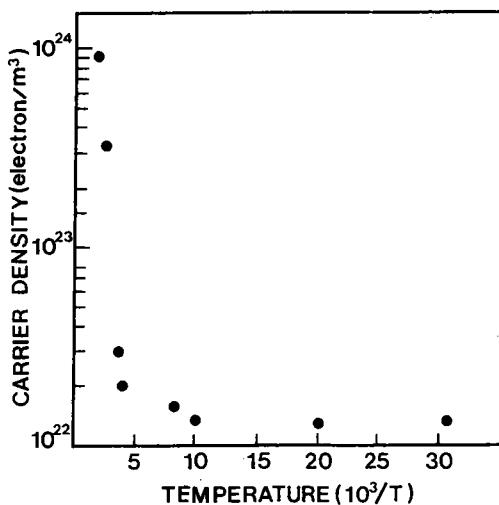


그림 13. ZnS 박막의 온도역수대 운반자농도

Fig. 13. Carrier density as a function of reverse temperature in ZnS thin film

3. 스펙트럼 응답

CBD 방법으로 각성분에 따라 제작한 Cd_{1-x}Zn_xS 광전도 셀의 스펙트럼 응답을 상온에서 측정하여 그림15와 같이 보였으며 스펙트럼 봉우리 위치를 표2에 나타내었다. 그림15에서 Cd_{1-x}Zn_xS박막의 CdS는 293K일 때 515.3nm(2.4064eV)의 봉우리를 다음과 같이 분석할 수 있다. 엑시톤 결합에너지가^[10,11] 전도대 아래 0.029eV정도에 존재하므로 광학적 밴드갭 Eg(T)와 비교하면 2.3986eV(2.4276-0.029)인곳이 엑시톤 A의 봉우리와 일치한다. 293°C일때 광전류 515.3nm(2.4064eV)봉우리는 엑시톤 A봉우리와 0.0078eV의 오차 범위에서 일치하므로 엑시톤 A에 의한 광전류 봉우리로 고찰된다.

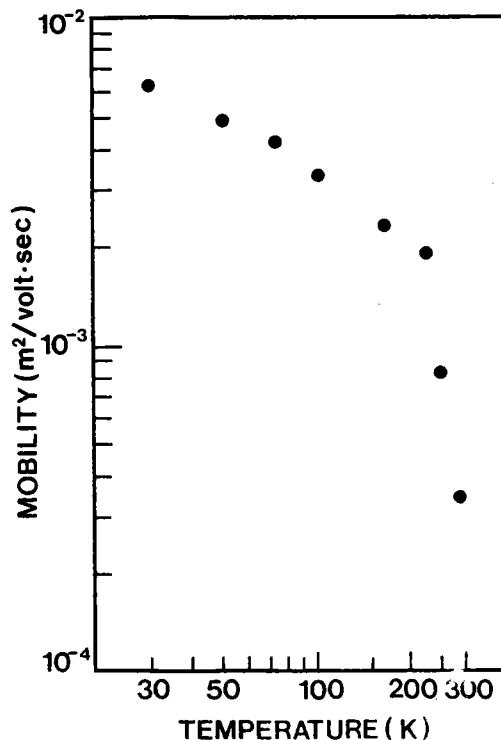


그림 14. ZnS 박막에 따른 이동도의 변화

Fig. 14. Variation of mobility with temperature in ZnS thin film

Cd_{0.72}Zn_{0.28}S, Cd_{0.55}Zn_{0.45}S, Cd_{0.18}Zn_{0.82}S, ZnS에 해당하는 광전류 봉우리들은 광학적 밴드갭 Eg(T)와 비교해 보면 가전자대 $\Gamma_9(A)$ 에 있는 전자가 전도대 Γ_7 으로 광여기에 의해 들며 전극에 이끌리어 나타난 봉우리로 보이며 이는 가전자대의 전자가 전도대로 직접 친이하여 생긴 진성전이에 의한 것으로 여겨진다.

표 2. Cd_{1-x}Zn_xS박막의 광전류 봉우리와 미세구조.Table 2. Photocurrent peak energy and fine structure of Cd_{1-x}Zn_xS thin film.

Cd _{1-x} Zn _x S	optical band gap Eg(T)(eV)	p.c peak position			fine structure of photocurrent
		nm	eV	difference	
CdS	2.4276	515.3	2.4064	0.0212	Ex(A)
Cd _{0.72} Zn _{0.28} S,	2.7693	447.8	2.7687	0.0006	$\Gamma_9(A) \rightarrow \Gamma_7$
Cd _{0.55} Zn _{0.45} S,	2.9796	416.2	2.9789	0.0007	$\Gamma_9(A) \rightarrow \Gamma_7$
Cd _{0.18} Zn _{0.82} S,	3.4296	361.6	3.4287	0.0009	$\Gamma_9(A) \rightarrow \Gamma_7$
ZnS	3.6513	379.7	3.6497	0.0016	$\Gamma_9(A) \rightarrow \Gamma_7$

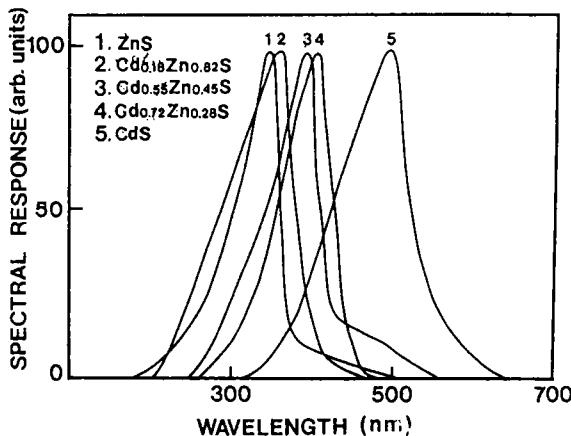


그림 15. 550°C에서 열처리한 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 박막의 광전류 스펙트럼.

(1)ZnS (2) $\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$, (3) $\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$,
 (4) $\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$, (5)CdS

Fig. 15. Photocurrent spectra of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ thin film annealed at 550°C.

(1)ZnS (2) $\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$, (3) $\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$,
 (4) $\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$, (5)CdS

4. 감도(γ)

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 광전도 셀은 350°C에서 600°C까지 열처리하여 쪼이는 빛의 세기를 2 lx에서 1000 lx까지 변화하면서 측정한 셀의 감도와 pc/dc값을 표3에 보였다. 표3에서 보는 바와 같이 550°C 열처리한 셀의 감도는 CdS는 0.68, $\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$ 는 0.57, $\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$ 는 0.60, $\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$ 는 0.41, ZnS는 0.75로 가장 좋았다. 또한 광전도 셀의 광전류(pc)대 암전류(dc)의 비 pc/dc값도 550°C에서 열처리한 시료에서 CdS는 1.76×10^6 , $\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$ 는 5.6×10^4 , $\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$ 는 1.8×10^5 , $\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$ 는 3.7×10^4 , ZnS는 5.8×10^3 으로 가장 크게 나타났다. 550°C로 열처리한 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 셀의 감도가 가장 큰 것이 0.75, pc/dc값이 가장 큰 것이 $\sim 10^5$ 배 정도로 측정되어 광전도체로써 이용가능성이 고찰되었다.

5. 최대허용소비전력 (MAPD)

350°C에서 600°C까지 N_2 분위기에서 열처리한 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 박막의 공급전압과 빛 조사에 의한 전류로부터 구한 MAPD값을 표4에 보였다. 표4에서 보는 바와 같이 550°C에서 열처리한 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 셀의 MAPD값이 CdS는 223mW, $\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$ 는 184mW, $\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$ 는

표 3. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 셀의 감도와 pc/dc 값

Table 3. Sensitivity and pc/dc of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ cells

Ann. Temp. (°C)	$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$	cell resistance(Ω)		sensitivity (γ)	pc/dc
		10 Lx	1000 Lx		
350	CdS	8.9M	8.5M	0.16	4.2×10^0
	$\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$	28.7M	27.3M	0.01	5.1×10^0
	$\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$	47.6M	20.2M	0.18	3.8×10^0
	$\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$	102.7M	84.0M	0.03	1.2×10^0
	ZnS	212.4M	106.2M	0.14	2.6×10^0
400	CdS	5.6M	1.8M	0.23	3.9×10^0
	$\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$	11.4M	3.2M	0.27	3.8×10^1
	$\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$	21.8M	5.6M	0.28	4.9×10^1
	$\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$	29.1M	24.8M	0.03	1.2×10^1
	ZnS	37.2M	14.4M	0.20	2.6×10^0
450	CdS	3.8M	1.6M	0.18	6.4×10^0
	$\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$	6.6M	2.3M	0.21	3.9×10^1
	$\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$	13.6M	3.6M	0.28	3.1×10^1
	$\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$	22.8M	6.2M	0.31	3.5×10^1
	ZnS	43.5M	6.6M	0.39	1.6×10^1
500	CdS	3.5M	1.1M	0.24	8.2×10^0
	$\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$	5.6M	1.7M	0.25	6.3×10^0
	$\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$	11.2M	3.4M	0.25	5.3×10^0
	$\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$	21.2M	5.5M	0.27	3.9×10^0
	ZnS	37.2M	4.8M	0.41	5.6×10^0
550	CdS	7.8M	1.4M	0.68	1.7×10^0
	$\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$	10.2M	0.6M	0.57	5.6×10^0
	$\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$	20.2M	1.1M	0.60	1.8×10^0
	$\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$	26.5M	4.5M	0.41	3.7×10^0
	ZnS	33.6M	0.9M	0.75	5.8×10^0
600	CdS	6.7M	1.4M	0.32	1.1×10^0
	$\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$	10.7M	2.9M	0.27	3.4×10^0
	$\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$	24.8M	5.8M	0.31	3.2×10^0
	$\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$	40.3M	4.5M	0.47	2.3×10^0
	ZnS	86.7M	11.4M	0.43	2.5×10^0

106mW, $\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$ 는 142mW, ZnS는 117 mW로 가장 크게 측정되었다. MAPD가 크다는 것은 회로에 연결할 때 공급전압을 더 증가해도 빛을 받아 흐르는 전류가 선형으로 유지되는 구간이 커서 이용범위가 큰 것을 의미한다.

6. 응답시간

표 4. Cd_{1-x}Zn_xS 셀의 최대 허용소비전력
Table 4. MAPD of Cd_{1-x}Zn_xS cell.

Annealing Temp(°C)	Cd _{1-x} Zn _x S	MAPD
350	CdS	37 mW
	Cd _{0.72} Zn _{0.28} S	24 mW
	Cd _{0.55} Zn _{0.45} S	11 mW
	Cd _{0.18} Zn _{0.82} S	16 mW
	ZnS	15 mW
400	CdS	82 mW
	Cd _{0.72} Zn _{0.28} S	65 mW
	Cd _{0.55} Zn _{0.45} S	18 mW
	Cd _{0.18} Zn _{0.82} S	34 mW
	ZnS	29 mW
450	CdS	95 mW
	Cd _{0.72} Zn _{0.28} S	83 mW
	Cd _{0.55} Zn _{0.45} S	54 mW
	Cd _{0.18} Zn _{0.82} S	71 mW
	ZnS	65 mW
500	CdS	112 mW
	Cd _{0.72} Zn _{0.28} S	97 mW
	Cd _{0.55} Zn _{0.45} S	54 mW
	Cd _{0.18} Zn _{0.82} S	79 mW
	ZnS	86 mW
550	CdS	223 mW
	Cd _{0.72} Zn _{0.28} S	184 mW
	Cd _{0.55} Zn _{0.45} S	106 mW
	Cd _{0.18} Zn _{0.82} S	142 mW
	ZnS	117 mW
600	CdS	159 mW
	Cd _{0.72} Zn _{0.28} S	119 mW
	Cd _{0.55} Zn _{0.45} S	42 mW
	Cd _{0.18} Zn _{0.82} S	78 mW
	ZnS	53 mW

응답시간은 광전도 셀에 빛이 조사된 후 전류에 최대값의 63%가 될때까지 요구되는 응답시간(오름시간)과 빛이 제거된 후 최대값의 37%로 감소하는데 걸리는 시간(내림시간)으로 구분한다. 이 내림시간을 운반자의 수명이라 한다

Cd_{1-x}Zn_xS 광전도 셀은 350°C에서 600°C까지 열처리하여 100lx의 빛을 쪼일때의 오름시간과 내림시간을 표 5에 모았다. 응답시간은 오름시간(rise time)과 내림시간(decay time)은 모두 20~30ms정도면 무난한데

표 5. Cd_{1-x}Zn_xS 셀의 응답 시간
Table 5. Response time of Cd_{1-x}Zn_xS cell

Annealing Temp (°C)	Cd _{1-x} Zn _x S	100 lx	
		Rise Time (ms)	Decay Time (ms)
350	CdS	142.6	131.9
	Cd _{0.72} Zn _{0.28} S	130.3	112.7
	Cd _{0.55} Zn _{0.45} S	159.7	146.1
	Cd _{0.18} Zn _{0.82} S	141.2	155.8
	ZnS	175.1	165.4
400	CdS	125.5	120.1
	Cd _{0.72} Zn _{0.28} S	111.9	97.3
	Cd _{0.55} Zn _{0.45} S	121.8	109.7
	Cd _{0.18} Zn _{0.82} S	135.1	108.3
	ZnS	127.7	118.6
450	CdS	88.3	83.2
	Cd _{0.72} Zn _{0.28} S	76.1	13.6
	Cd _{0.55} Zn _{0.45} S	84.8	80.2
	Cd _{0.18} Zn _{0.82} S	97.3	83.1
	ZnS	79.1	79.5
500	CdS	72.8	68.5
	Cd _{0.72} Zn _{0.28} S	57.1	62.4
	Cd _{0.55} Zn _{0.45} S	68.3	65.5
	Cd _{0.18} Zn _{0.82} S	81.5	64.3
	ZnS	91.8	85.6
550	CdS	56.3	52.9
	Cd _{0.72} Zn _{0.28} S	45.7	41.0
	Cd _{0.55} Zn _{0.45} S	37.5	41.7
	Cd _{0.18} Zn _{0.82} S	55.2	57.4
	ZnS	68.8	72.3
600	CdS	106.3	90.6
	Cd _{0.72} Zn _{0.28} S	53.4	55.5
	Cd _{0.55} Zn _{0.45} S	86.3	71.2
	Cd _{0.18} Zn _{0.82} S	104.5	88.7
	ZnS	107.9	102.4

이러한 응답시간은 빛의 세기와 부하 저항 박막생성조건 주변온도 등 여러조건과 관계한다.

Cd_{1-x}Zn_xS 셀을 550°C로 열처리하여 측정한 응답시간이 가장 빠르게 나타났다.

IV. 결 론

CBD방법으로 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 성장하여 열처리온도에 따라 광전도 셀의 기본물성과 특성을 연구한

결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 박막의 열처리의 최적조건인 550°C 로 열처리하여 X-선 회절무늬로부터 외삽법으로 구한 CdS 격자상수는 $a_0 = 4.1364\text{\AA}$, $c_0 = 6.7129\text{\AA}$ 였으며 ZnS 격자상수는 $a_0 = 3.8062\text{\AA}$, $c_0 = 6.2681\text{\AA}$ 였다. EDS로부터 구한 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 결정계 화학조성은 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ 는 $\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 는 $\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$ 는 $\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$ 로 성장되었음을 알 수 있었다.

2. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 박막의 Hall effect를 측정한 결과 n형 반도체임을 알 수 있었다. In n대 ($1/T$)에서 구한 활성화 에너지는 CdS 는 0.79eV , $\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$ 는 0.64eV , ZnS 는 0.1eV 로 측정되었다.

3. Spectral response를 측정한 결과 CdS 는 $E_g(\text{A})$ 에 의한 광전류 봉우리이고, $\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$, ZnS 는 가전자대 $\Gamma_9(\text{A})$ 에서 전도대 Γ_7 으로 들뜬 전자에 의한 광전류 봉우리들로 생각되어진다.

4. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 박막은 응용소자는 photocell로 사용할 수 있는 암전류(dc)와 광전류(pc)의 비(pc/dc)값이 가장 큰 시료는 550°C 에서 열처리한 시료로 $\sim 10^5$ 배 정도이며, 또한 550°C 에서 열처리한 셀의 감도가 CdS 는 0.68, $\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$ 는 0.57, $\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$ 는 0.60, $\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$ 는 0.41, ZnS 는 0.75로 가장 좋았다.

5. 최대허용소비전력(MAPD)값은 550°C 에서 열처리한 CdS 광전도 셀은 223mW , $\text{Cd}_{0.72}\text{Zn}_{0.28}\text{S}$ 광전도 셀은 184mW , $\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{S}$ 광전도 셀은 106mW , $\text{Cd}_{0.18}\text{Zn}_{0.82}\text{S}$ 광전도 셀은 142mW , ZnS 광전도 셀은 117mW 였다. 또한 550°C 열처리한 셀의 응답시간이 가장 빠르게 나타났다.

6. CBD 방법으로 제작된 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 광전도 셀의 특성이 시판되는 외국제품과 부분적으로 비슷한 특성을 보이고 있다. 이를 시료들은 Cd, Zn, S, Cu 증기 및 공기, 진공분위기에서 적당한 온도와 적당한 시간동안 열처리하면 보다 좋은 특성을 가진 광전도 셀이 만들 어질 것이라 기대한다.

Reference

- [1] M. Lepek, M. Grus and B. Dogil, "Semiconducting Properties of Vacuum Evaporated thin $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}:\text{Mn}$, Cu film", Thin Solid Films, Vol 104, PP 63-67 1981.
- [2] K. K. Muravyeva, I. P. Kalin Kinm, V. B. Aleacovsky and I. N. Anikin, "Epitaxial Growth of $\text{A}^{II}\text{B}^{VI}$ type Compounds under Quas-equilibrium Conditions", Thin Solid Films, Vol. 10, PP 355-362 1972.
- [3] M. D. Uplane and S. H. Pawer "Effect of Substrate Temperature on Transport and Optical Properties of Sprayed $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ Films", Solid State Com.", Vol. 46., No 12, PP 847 - 850 1983.
- [4] W. Budde, *Physical Dectors of Optical Radiation*, Academic, New York, PP 215 - 224 1983.
- [5] Atsuhito Sawabe and Tadao Inuzuka. "Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ Thin Films by Electron Assisted Chemical Vapour Deposition". J. Appl. Phys, 46(2) 15 1985.
- [6] T. J. Cutts, *Active and Passive Thin Films Devices*, Academic, London, PP 487 - 594 1978.
- [7] N. S. Sharma, R. C. Kainthla, D. K. Pandya and K. L. Chopra. "Electroless Deposition of Semiconductor Films", Thin Solid Films, 60 PP 55 - 59 1979.
- [8] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-wesley, Chap. 11 1978.
- [9] H. Fujita. "Hall effect of Phoelectrons in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ", J. Phys. Soc Japan. Vol 20, PP 109 - 122 1965.
- [10] B. Ray. *II-VI Compounds*, Pergamon, Oxford, Chap. 3 1961.
- [11] B. Segall and D. T. F. Marple, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, Edited by M. Aven and J. S. Prener, North-Holland Amsterdam, Chp. 7 1969.

 著者紹介

이상열

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-01. P 10 참조.
현재 조선대학교 물리학과 교수

홍광준

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-01. P 10 참조.
현재 조선대학교 물리학과 부교수

유상하

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-01. P 10 참조.
현재 조선대학교 물리학과 교수

신용진

『센서학회지 제4권 제1호』 논문 95-01. P 63 참조.
현재 조선대학교 물리학과 전임강사

서상석

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-01. P 10 참조.
현재 조선대학교 물리학과 박사과정

김혜숙

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-01. P 10 참조.
현재 조선대학교 물리학과 박사과정

윤은희

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-01. P 10 참조.
현재 조선대학교 물리학과 박사과정

**김승욱**

1971년 10월 20일생. 1994년 2월
조선대학교 물리학과 졸업(이학사).
현재 조선대학교 대학원 물리학과
석사과정. 주관심분야 : 반도체 물리

전승룡

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-01. P 10 참조.
현재 동아전문대학 전기과 전임강사

**박향숙**

1966년 8월 22일생. 1989년 2월
조선대학교 물리학과 졸업(이학사).
1994년 8월 조선대학교 교육대학원
물리전공 졸업(교육학석사). 현재
조선대학교 대학원 물리학과 박사
과정. 주관심분야 : 응용물리(전자
세라믹)

신영진

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-15. P 115 참조.
현재 전북대학교 물리학과 교수

정태수

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-15. P 115 참조.
현재 전북대학교 물리학과 강사

신현길

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-15. P 115 참조.
현재 전북대학교 물리학과 강사

김택성

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-15. P 115 참조.
현재 전북대학교 대학원 물리학과 박사과정

문종대

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-01. P 10 참조.
현재 동신대학교 물리학과 부교수

**이충일**

1956년 8월 1일생. 1977년 2월 전
남대 사범대 과학교육과 물리
전공 졸업(이학사). 1983년 2월
전남대학교 교육대학원 물리전공
졸업(교육학 석사). 1995년 8월
조선대학교 대학원 물리학과 졸업
(이학박사). 현재 순천대학교 물리학과 조교수. 주관
심분야 : 반도체 물리