
고에너지 질소 이온 주입된 CdS 박막 특성에 관한 연구

이재형* · 홍석주** · 양계준**

A Study on the Characteristics of High Energy Nitrogen Ion Implanted CdS Thin Films

Jae-hyeong Lee* · Seok-ju Hong** · Kea-joon Yang**

요 약

진공 증착한 CdS 박막의 질소 이온 주입 효과를 X-선 회절 검사, 광 투과율, 라만 산란 특성을 통하여 조사하였다. 질소 이온 주입하지 않은 CdS 박막은 (0 0 2)면으로의 우선 방위를 가지고 성장하였다. 질소 이온 주입한 시편의 경우 metallic Cd가 형성됨을 XRD 분석 결과 알 수 있었다. 가시광 영역에서의 광투과율은 질소 이온 주입 양이 많아짐에 따라 크게 감소하였다. 또한 질소 이온 주입 양에 따라 CdS 박막의 흡수 계수는 지수 함수적으로 증가하였고, 밴드 갭은 감소하였다. CdS 박막의 라만 peak 위치는 질소 이온 주입 양에 관계없이 299 cm⁻¹로 거의 일정하지만, peak의 FWHM은 이온 주입 양이 증가함에 따라 커졌고, peak 면적은 감소하였다.

ABSTRACT

The effects of nitrogen ion implantation on vacuum evaporated cadmium sulphide (CdS) thin films were investigated by X-ray diffraction, optical transmittance spectra, and Raman scattering studies. The as-deposited CdS films have a hexagonal structure with preferential (0 0 2) orientation. Formation of Cd metallic clusters was observed in ion implanted films from the XRD patterns. The band gap of N⁺ implanted films decreased, whereas the optical absorption coefficient values increased with the increase of implantation dose. The Raman peak position appeared at 299 cm⁻¹ and the FWHM increased with the ion dose. A decrease in the area of Raman peak of CdS Al(LO) mode is seen on implantation.

키워드

cadmium sulphide (CdS), ion implantation, solar cells, Raman scattering

1. 서 론

Cadmium sulphide(CdS)는 II-VI 족 화합물 반도체로서 태양전지(solar cell), 광전도 셀(photoconducting

cell), 광센서(photosensor), 비선형 광학소자(non-linear optical device) 등에 널리 사용되고 있다 [1]. 특히, 상온에서 밴드 갭(band gap)이 2.42 eV이며, 가시광 영역에서 높은 광투과율을 나타내기 때문

에 CdS/CdTe, CdS/CuInSe₂와 같은 이종접합 태양전지의 가장 적절한 창층(window layer) 물질로 인식되고 있다[2].

한편, 태양전지의 변환 효율을 향상시키기 위해서 창층으로 사용되는 CdS 박막에 요구되는 특성으로는 높은 광 투과율과 낮은 전기 저항, 박막 특성의 균질성 등을 들 수 있다. 특히, 전지의 직렬저항을 낮추고, 작은 밴드 갭을 갖는 물질로의 band bending을 제한하며, 전도대와 Fermi level과의 에너지 갭을 최소화하기 위해 낮은 비저항의 CdS 박막이 요구된다[3]. 비록 전기 비저항 및 광 투과율과 같은 물성들이 박막 제조 조건에 크게 의존하지만, 일반적으로 도핑(doping)되지 않은 CdS 박막은 높은 전기 비저항을 나타낸다. CdS 박막의 비저항을 낮추기 위해 일반적으로 사용되는 방법은 인듐(indium), 보론(boron) 등과 같은 의도적인 불순물을 CdS 내부로 도핑하는 것이다[4-6]. CdS 박막 내 불순물을 첨가하면 Cd 자리에 이들 불순물이 치환되거나 격자간 원자에 의해 도우너(donor)로 작용하게 된다. 여러 도핑 방법들 중 이온 주입법(ion implantation)의 경우 도핑되는 불순물의 양을 정확히 조절할 수 있으며, 고농도의 얇은 접합을 형성할 수 있다는 장점이 있어 CdS 박막의 이온 주입에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[7-9]. 그러나 이온 주입에 따른 격자손상이 박막 내에 발생할 수 있으며, 그 결과 막의 전기적, 광학적 특성이 변화된다.

본 논문에서는 진공 증착한 CdS 박막 내에 고에너지 질소 이온을 주입하고, 이온 주입 양에 따른 박막의 구조적, 광학적 물성 변화를 조사하였다.

II. 실험방법

CdS 박막을 증착할 기판으로는 Corning 7059 유리를 세제 액으로 세척한 후 사용하였다. 증착에 사용된 장치는 저항성 가열 증착기(thermal evaporator)로서, 시편 제작을 위해 먼저 챔버(chamber) 안을 10^{-6} Torr 이하로 유지시킨 후 증착원료인 CdS(Cerac Co., 99.999%) 분말을 텅스텐 보트(boat)로부터 증발시켜 박막을 제조하였다. 증착 중 챔버 내의 진공은 10^{-5} Torr 이하로 유지시켰으며, 증착 속도는 보트에 흐르는 전류량으로 조절하였다. 실험의 재현성을 위해 기판 옆에

위치한 두께측정 센서(thickness monitor)를 이용하여 증착 속도를 측정하였다. 기판온도는 기판 지지대 위에 부착된 히터를 이용하여 약 100°C 로 유지시켰다. 최종 증착된 박막의 두께는 surface profiler(α -step, Tencor 500)을 이용하여 측정하였다. 한편, CdS 박막의 질소 이온 주입 효과를 조사하기 위해 420 nm의 두께를 갖는 CdS 박막에 100 keV의 에너지를 갖는 질소 이온을 실온에서 에너지 가속기(J-15, Sames)를 사용하여 주입하였다. 이때 챔버 내의 진공은 10^{-7} Torr 이하로 유지시켰으며, 이온 주입 양(dose)은 $10^{15}\sim 10^{17}$ ions/cm²로 변화시켰다. 빔 전류는 이온 주입 시 시편이 가열되는 것을 방지하기 위해 0.3 μA 이하로 유지하였다.

CdS 박막 두께 및 조성을 조사하기 위하여 Rutherford backscattering spectrometry(RBS) 분석을 하였다. 2 MeV의 He⁺ 빔 이온 소스(source)로 사용되었고, 산란각(scattering angle)은 170° 이었다. 박막의 결정구조와 우선성장 방향을 조사하기 위해 X-선 회절검사(Philips, PW 1390)를 하였으며, 파장에 따른 광 투과율은 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Shimadzu, Japan)를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때의 파장범위는 400~900 nm로 하였다. 이온 주입에 따른 CdS 박막의 라만 산란 스펙트럼은 Raman spectrometer (SPEX, 14018)를 이용하여 측정하였다. 이때 광원으로는 30 mW의 Ar⁺ laser의 488 nm line을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 CdS 박막의 RBS 분석 결과를 나타낸 것으로 Cd 및 S에 대응하는 두개의 peak이 관찰된다. 질소 이온 주입하지 않은 CdS 박막은 화학양론적(stoichiometric) 조성을 나타내며, RBS로부터 계산된 박막 두께는 약 420 nm로서, surface profiler에 의해 측정된 두께인 405 nm와 거의 일치하였다.

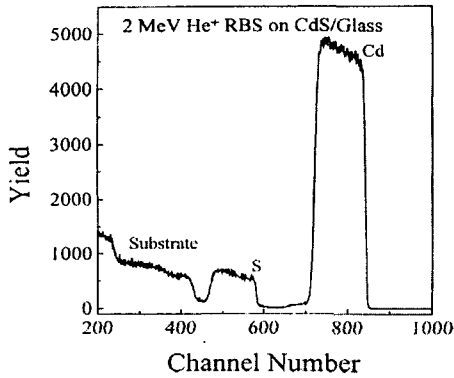


그림 1. 진공증착한 CdS 박막의 RBS 스펙트럼
Fig. 1. RBS spectrum of the as-deposited CdS film

그림 2는 질소 이온 주입된 CdS 박막의 X-선 회절 결과를 나타낸 것이다. 그림으로부터 $2\theta=26.6^\circ$ 에서 매우 큰 세기의 peak이 관찰되는데, 이는 hexagonal phase의 (002)면 또는 cubic phase의 (111)면에 해당한다. 또한 모든 시편에서 hexagonal phase의 (101), (102), (103), (112), (004)면에 해당하는 peak이 관찰되었다. 이러한 결과들로부터 CdS 박막은 질소 이온 주입 양에 관계없이 hexagonal의 (002)면 방향으로 매우 강한 우선 방위를 가지며 다결정 형태로 성장했음을 알 수 있다. 그러나 (002) peak 세기는 이온 주입 양이 증가할수록 감소하는데, 이는 (002) 우선 방위의 정도가 감소함을 의미한다. 한편, 질소 이온 주입한 시편들의 경우 hexagonal phase의 (100) 및 (110)면에 해당하는 새로운 peak들이 관찰되는데, 질소 이온 주입에 따라 CdS 박막의 결정 구조는 변화되지 않지만 여러 면 방향으로 결정 성장이 이루어짐을 알 수 있다. 또한 질소 이온 주입 양이 1×10^{16} 과 5×10^{16} ions/cm²인 경우 $2\theta=38.14^\circ$ 에서 새로운 peak이 관찰되는데, 이것은 hexagonal Cd의 (101) 또는 cubic phase CdO의 (200)면에 해당하는 peak이다. 이온 주입 중 챔버 안은 고진공으로 유지되었고, 적절하게 질량 분석된 이온이 소스로 사용되었기 때문에 이 peak은 CdO에 보다는 CdS 박막 내에 S원자 소실에 의해 생성된 Cd의 (101)면에 해당하는 생각된다. Narayanan 등[8]과 Mady[10] 등도 이와 유사한 결과를 보고하였다.

본 연구에서 제조한 모든 CdS 박막의 경우 (002) 및 (103)면에서의 반사는 모두 관측되므로 이들 peak

의 FWHM(full width half maximum)을 구하여 표 1에 나타내었다. (002)면 peak의 FWHM은 질소 이온 주입 양이 증가함에 따라 커지지만 (103)면의 경우 반대로 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 이온 주입에 따른 박막 내 격자손상으로 인해 (002)면 방향으로의 우선 방위가 감소하고, (103)면 방향으로의 우선 방위가 증가한 것으로 생각된다.

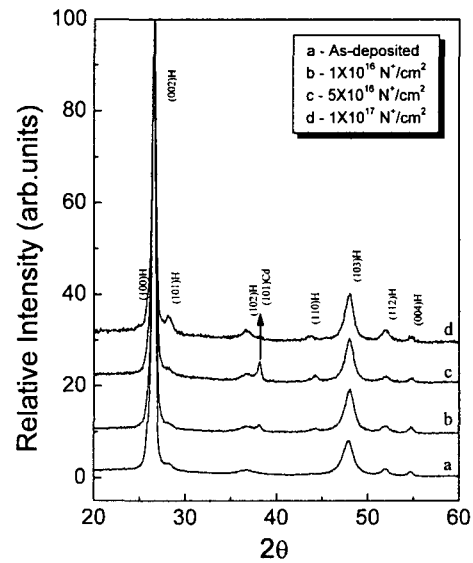


그림 2. 질소 이온 주입한 CdS 박막의 X-선 회절 패턴
Fig. 2. XRD patterns of N⁺ implanted CdS films with different doses

표 1. 질소 이온 주입한 CdS 박막의 (002)면 및 (103)면에 대한 FWHM

Table 1. Values of FWHM for (002) and (103) plane of N⁺ ion implanted CdS films

Dose (ions/cm ²)	(002)	(103)
as-deposited	0.389	1.430
1×10^{16}	0.406	1.259
5×10^{16}	0.410	1.095
1×10^{17}	0.468	0.946

그림 3은 질소 이온 주입된 CdS 박막의 광투과율을 파장 범위 400-900 nm에서 나타낸 것이다. 그림으

로부터 낮은 흡수를 나타내는 영역에서 일반적으로 높은 굴절지수 갖는 박막의 경우 나타나는 간섭(interference) pattern을 볼 수 있다. 또한 CdS의 밴드 갭(band gap)에 해당하는 500 nm 부근의 파장에서 급격한 흡수단(absorption edge)이 관찰되는데, 이것은 제조한 CdS 박막의 결정성이 우수함을 의미한다. 또한 질소 이온 주입된 시편의 경우 전체 파장영역에서 광투과율이 감소함을 볼 수 있다.

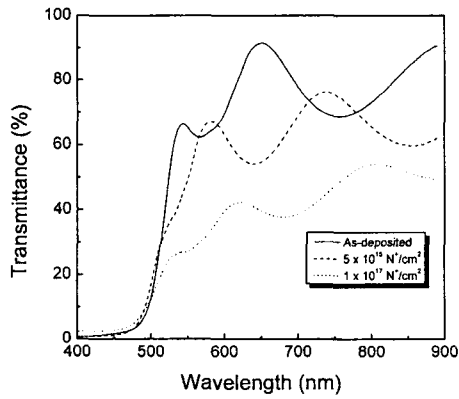


그림 3. 질소 이온 주입한 CdS 박막의 광 투과율
Fig. 3. Optical transmittance of N+ implanted CdS films with different doses

CdS 박막의 파장에 따른 광흡수 계수(absorption coefficient)를 광투과율 곡선으로부터 Swanepoel[11]에 의해 주어진 관계식을 이용하여 계산하였고, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 질소 이온 주입량이 증가함에 따라 흡수단이 장파장 쪽으로 이동함을 볼 수 있는데, 이것은 CdS 박막의 밴드 갭이 감소함을 의미한다. 또한 질소 이온 주입량이 증가함에 따라 전 파장 영역에서 흡수계수가 증가하는데, 이러한 흡수계수의 증가는 이온 주입에 따른 운반자(carrier) 농도의 증가, sulphur 원자의 소실에 의한 metallic cadmium clusters의 생성 및 밴드 갭 내의 결함 준위(defect level)의 생성과 같은 몇 가지 요인에 기인한다. 그림 5에서 흡수계수는 질소 이온 주입량이 많아짐에 따라 지수 함수적으로 증가함을 볼 수 있는데, 따라서 그림 4에서 관찰되는 흡수계수의 증가는 우선적으로 질소 이온 주입에 따른 밴드 갭 내 결함 준위의 생성 때문임을 알 수 있다. 이와 유사한 결

과가 Narayanan 등[9]에 의해 Ar+ 이온 주입된 CdS 박막에서 보고되었다. 또한 Tell과 Gibson[7]도 Bi/Xe 이온 주입된 CdS 막에서 광 흡수의 증가를 보고하였다.

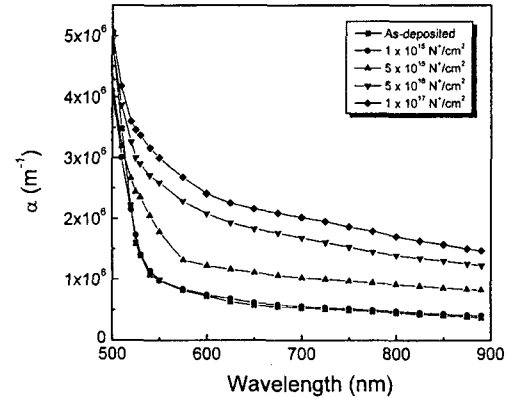


그림 4. 질소 이온 주입한 CdS 박막의 흡수계수 변화
Fig. 4. Variation in absorption coefficient for N+ implanted CdS films with different doses

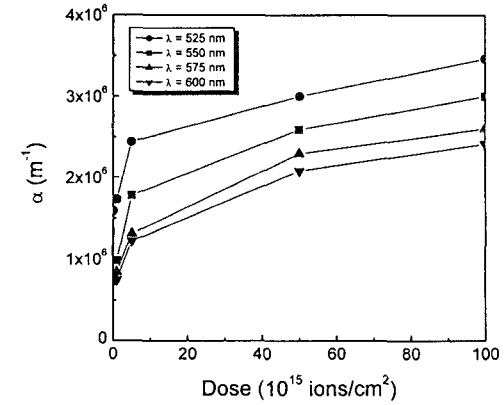


그림 5. 질소 이온 주입량에 따른 CdS 박막의 흡수계수 변화

Fig. 5. Variation in absorption coefficient of N+ implanted CdS films as a function of the dose

CdS와 같이 가전자대(valance band)와 전도대(conduction band)가 parabolic한 상태 밀도를 갖는 직접 천이형 반도체인 경우 입사 광자(photon) 에너지에 따른 흡수계수는 다음과 같이 표현될 수 있다[12].

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} / h\nu \quad (1)$$

여기서 A 는 상수, $h\nu$ 는 광자 에너지이고, E_g 는 광학적 밴드 갭이다. 따라서 식 (1)을 이용하여 $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ plot의 선형적인 부분에서 광자 에너지 축으로 외삽하여 그 절편으로부터 에너지 밴드 갭을 구할 수 있다. 이러한 방법에 의해 구한 CdS 박막의 광학적 밴드 갭을 그림 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 질소 이온 주입한 CdS 박막의 밴드 갭은 이온 주입하지 않은 박막의 밴드 갭(2.385 eV)보다 작으며, 이온 주입 양이 증가함에 따라 점점 감소한다. 이것은 질소 이온 주입 양 증가에 따라 격자의 무질서(disorder) 또한 증가하기 때문으로 생각된다[8].

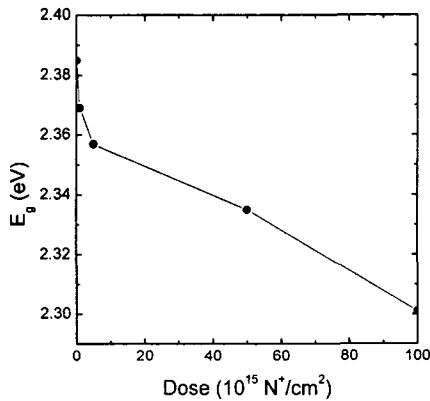


그림 6. 질소 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 광학적 밴드 갭

Fig. 6. Optical band gap of N^+ implanted CdS films as a function of the dose

그림 7은 질소 이온 주입에 따른 CdS 박막의 라만 (Raman) 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 스펙트럼은 Lorentzian 함수로 fitting하여 peak 위치, FWHM, peak 면적 등을 구하였다. 질소 이온을 주입하지 않은 박막의 경우 A_1 longitudinal-optical (LO) phonon에 의한 라만 peak이 299 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 또한 이 peak의 FWHM은 20.2 cm^{-1} 로 단결정의 경우(6.5 cm^{-1})보다 훨씬 큰 값을 갖는데, 이것은 CdS 박막이 다결정 형태로 성장되었기 때문이다. 또한 질소 이온 주입 양이 증가함에 따라 peak 세기가 감소하는데, 이것은 이온 주입에 따른 격자 손상에 의한 것으로 생각된다.

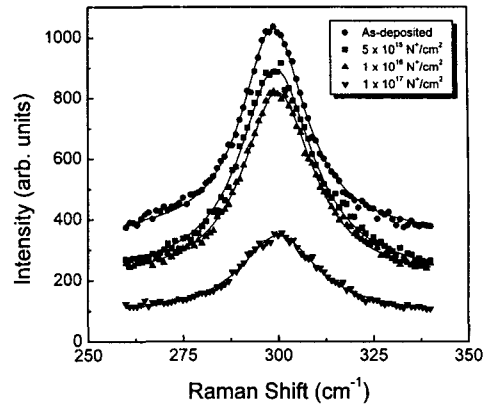


그림 7. 질소 이온 주입한 CdS 박막의 라만 스펙트럼
Fig. 7. Raman spectra of as-deposited and N^+ implanted CdS films

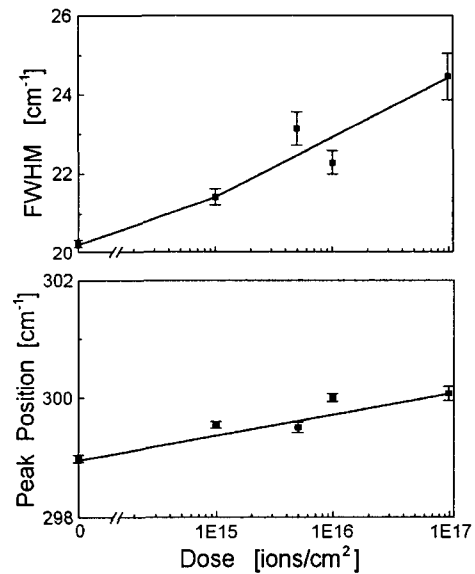


그림 8. 질소 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 라만 peak 위치 및 FWHM 변화
Fig. 8. Variation in Raman peak position and FWHM of N^+ implanted CdS films as a function of the dose

그림 8은 질소 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 라만 peak 위치 및 FWHM 변화를 나타낸 것이다. 질소 이온 주입된 박막의 peak 위치는 주입 양에 관계 없이 거의 일정하나 FWHM은 이온 주입 양의 증가에 따라 계속 증가한 것으로 조사되었다. 질소 이온 주입 시 beam 전류는 상대적으로 낮은 레벨인 0.3μ

A 정도였기 때문에 열처리 효과에 의한 것이 아니라 이온 주입에 따른 격자 왜곡(disorder)에 기인한 것으로 생각된다.

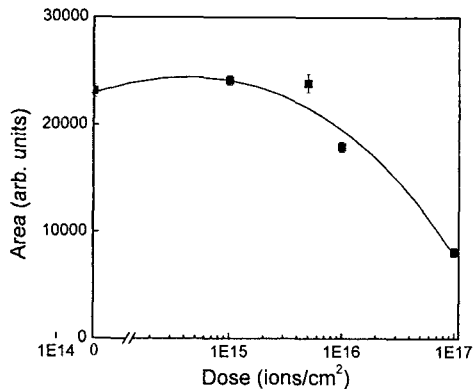


그림 9. 질소 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 라만 peak 면적 변화

Fig. 9. Variation in the area of Raman peak of N+ implanted CdS films as a function of the dose

그림 9는 질소 이온 주입에 따른 라만 peak 면적의 변화를 나타낸 것이다. 이온 주입 양이 작은 경우 peak 면적은 거의 일정하나 높은 이온 주입 양에서는 크게 감소함을 볼 수 있다. 일반적으로 라만 peak의 면적은 이온 주입 양이 증가함에 따라 감소한다[13]. 이것은 고에너지 이온 주입에 의한 격자 손상 때문이다[8].

V. 결 론

진공 증착된 CdS 박막에 100 keV의 고에너지 질소 이온을 주입하고, 이온 주입량에 따른 박막 물성 변화를 조사하였다. 진공 증착한 CdS 박막은 (002)면 방향으로 우선방위를 가지며 hexagonal 구조로 성장하였다. 질소 이온 주입으로 인해 (002)면 방향으로의 우선 방위는 감소한 반면, (103)면으로의 우선 방위는 증가하였다. 또한 metallic Cd clusters가 이온 주입한 시편에서 형성됨을 알 수 있었다. 질소 이온 주입 양이 증가함에 따라 광흡수계수는 지수 함수적으로 증가하였고, 밴드 갭은 감소하였다. 진공 증착한 CdS 박막은 A₁ LO phonon에 의한 라만 산란이 299 cm⁻¹에서 관찰되었다. 라만 peak 세기는 이온 주입에 따른

격자 손상으로 인해 감소하였다. 라만 peak 위치는 질소 이온 주입 양에 따라 거의 일정하지만 반면에, peak의 FWHM은 이온 주입 양이 증가함에 따라 커졌고, peak 면적은 감소하였다.

참고문헌

- [1] V. Vincent, in Active and Passive Thin Film Devices, edited by T. J. Coutts (Academic Press, London, 1978) Chap. 9
- [2] A. Goetzberger, C. Hebling, and H. W. Schock, "Photovoltaic materials, history, status and outlook", Materials Science and Engineering: R: Reports, Vol. 40, pp.1-46, 2003
- [3] W. J. Danaher, L. E. Lyons, and G. C. Morris, "Some properties of thin films of chemical deposited cadmium sulphide", Solar Energy Materials, Vol. 12, pp.137-148, 1985
- [4] I. Gunal and H. Mamikoglu, "On the temperature dependence of the intergrain barriers in polycrystalline CdS thin films", Thin Solid Films, Vol. 185, pp.1-7, 1990
- [5] P. J. Sebastian, "p-type CdS thin films formed by in situ Cu doping in the chemical bath", Appl. Phys. Lett., Vol. 62, pp.2956-2958, 1993
- [6] 이재형, 이호열, 박용관, "보론 도핑에 따른 CdS 박막 및 CdS/CdTe 태양전지 특성", 대한전기학회 논문지, Vol. 48C, No. 8, pp.563-569, 1999
- [7] B. Tell and W. B. Gibson, "Properties of ion-implanted Bi in CdS", J. Appl. Phys., Vol. 40, pp.5320-5323, 1969
- [8] K. L. Narayanan, K. P. Vijayakumar, K. G. M. Nair, B. Sundarakkannan, R. G. V. Narasimha, and R. Kesavamoorthy, "Raman scattering and optical absorption studies of Ar+ implanted CdS thin films", Nucl. Instr. Meth. B, Vol. 132, pp.61-67, 1997
- [9] K. L. Narayanan, K. P. Vijayakumar, K. G. M. Nair, and N. S. Thampi, "Effect of irradiation-induced disorder on the optical absorption spectra of CdS thin films", Physica B,

Vol. 240, pp.8-12, 1997

- [10] K. H. A. Mady, Z. S. Moustafa, M. S. Selim, A. A. Gabr, J. Mater. Sci. Vol. 23, pp.2403, 1988
- [11] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", J. Phys. E. Sci. Instrum., Vol. 16, pp.1214-1222, 1983
- [12] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, Fundamentals of Solar Cells, Academic Press, Chap. 3, 1983
- [13] T. Motooka and O. W. Holland, "Amorphization processes in ion implanted Si: Ion species effects", Appl. Phys. Lett., Vol. 61, pp.3005-3007, 1992

저자소개



이재형(Jae-Hyeong Lee)

1991년 8월 성균관대학교 전기공학과 졸업(공학사)

1994년 2월 성균관대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사)

1998년 8월 성균관대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사)

2002년 4월~2003년 2월 성균관대학교 정보통신공학부 연구교수

2003년 3월~현재 군산대학교 전자정보공학부 전임강사

※관심분야 : 태양전지, 광전소자, 화합물 반도체



홍석주(Seok-Ju Hong)

2000년 충주대학교 전자공학과 졸업(공학사)

2002년~현재 충주대학교 산업대학원 석사 과정(충주대학교 ITEC 연구원)

※관심분야 : 반도체 소자, 태양전지



양계준(Kea-Joon Yang)

1978년 충남대학교 공업교육학과 졸업 (전기전공, 공학사)

1984년 충북대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사)

1994년 성균관대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사)

1987년~현재 충주대학교 전자공학과 교수(충주대학교 ITEC 전임연구원)

※관심분야 : 전자재료, 컴퓨터시스템 설계