

AlO_x와 SiO₂ 형판위 CdSe와 CdS 박막의 우선방위(Preferred Orientation) 특성

The Preferred Orientation of CdSe and CdS Thin Films on the AlO_x and SiO₂ Templates

이 영 건* 장 기 석*
Young-Gun Lee Ki-Seog Chang

Abstract

In order to find the structural characteristics of the thin films of group II-VI semiconductor compounds compared with those of powder materials, films were made of 4 powders of ZnS, CdS, CdSe, and CdTe(Aldrich), each with 99.99 % purity. For the ZnS/CdS multi-layers, the ZnS layer was coated over the CdS layer on an AlO_x membrane, which served as a protective layer within a vacuum at the average speed of 1 Å/sec. After studying the structures of the group II-VI semiconductor thin films by using X-ray spectroscopy, we found that the ZnS, ZnS/CdS, CdS, and CdSe films were hexagonal and exhibited some degree of preferred orientation. Also, the particles of the thin films of II-VI semiconductor compounds proved to be more homogeneous in size compared to those of the powder materials. These results were further verified through scanning electron microscopy(SEM), EDX analysis, and powder and thin film X-ray diffraction.

Keywords : Vacuum Coating Technique, Preferred Orientation, Semiconductor Thin Films, ZnS, CdS, (Zn, Cd)S, CdSe, CdTe, Sphalerite/Wurtzite Nanostructures

1. 서론

일반적으로 화합물 반도체인 III-V족 및 II-VI족 반도체화합물은 입방정계(zinc blende, sphalerite) 구조와 육방정계(wurtzite) 구조를 갖는다(Table 1)^[1~7].

본 연구의 대상물질인 CdTe, CdSe, CdS 및 ZnS 반

Table 1. Sphalerite Structure and Wurtzite Structure

Structure	Zinc Blende (Sphalerite)	Wurtzite
Lattice	fcc	hcp
Anion	(0, 0, 0)	(0, 0, 0) (2/3, 1/3, 1/2)
Cation	(1/4, 1/4, 1/4)	(2/3, 1/3, 7/8) (0, 0, 3/8)
Electronic Materials	III-V & II-VI semiconductors	II-VI semiconductors

† 2012년 5월 11일 접수~2012년 7월 20일 게재승인

* 공군사관학교(Korea Air Force Academy)

책임저자 : 장기석(eunja59@naver.com)

도체화합물은 입방정계(zinc blende, sphalerite)구조와 육방정계(wurtzite)구조가 일반적이다. II-VI족 화합물 반도체의 경우, 제조과정 및 입자 크기 조절에 의해 구조가 결정되고, 구조 및 입자크기에 따라서 밴드갭 조절이 가능하다고 보고되었으며^[8], 화학적 및 물리적 성질변화를 측정하는 제조과정에서 박막구조의 우선방위(preferred orientation)를 연구할 수 있었다.

2. 실험

가. 분말 시료

사용한 시료는 Aldrich사의 순도 99.99% ZnS, CdS, CdSe와 CdTe 분말로 미세하며 흰색, 노란색과 검정에 가까운 색을 띄고 있다. 분말시료는 IR 정제기(pelletizer)를 이용하여 ZnS, CdS, CdSe와 CdTe 정제(ZnS, CdS, CdSe and CdTe pellet)로 만들고, 금(Au)으로 코팅하였다. ZnS, CdS, CdSe와 CdTe 분말시료의 SEM과 EDX 분석결과는 Fig. 1과 같다.

나. 박막 제조^[1~6]

박막 제작에 사용한 진공 증착기는 Varian사의 3118 system이고, 진공 장치는 mechanical pump와 oil diffusion pump, liquid nitrogen trap으로 구성되어 있으며, chamber는 pyrex 유리이다. 진공도는 열전대와 ion gauge로 측정하였고, boat 재료는 텅스텐을 사용하였다. 박막의 제작 조건은 Inficon사의 IC6000 thickness controller로 조절하였고, 두께 측정은 수정 발진기의 진동을 이용하였다. 증착기 chamber 내의 진공도는 mechanical pump와 oil diffusion pump를 사용하여, 6×10^{-6} torr로 유지하였다. ZnS분말과 CdS분말을 증착하는 동안에는 7×10^{-6} torr까지의 변화가 있었다. 증착 과정은 boat에 ZnS 분말과 CdS 분말을 각각 넣고, shutter를 닫은 상태에서 전압은 5 V로 고정하고 전류를 5분 동안 천천히 증가시켰으며, 시료의 기화가 충분히 안정된 후 shutter를 열어주었다. 2 % 정도의 전류가 증가하더라도 boat 내의 시료가 떨리다가 튀어나가는 현상이 생겨서 빠른 증착 속도로 가열시키지는 못했고, 평균 증착속도가 1 Å/s로 유지되도록 IC6000을 동작시켰다. 증착되는 박막의 두께가 커질수록 색깔 변화가 관측되었으므로, 계측기와 박막의 색깔 변화를 참조하여 계측기를 보면서 최종 두께를 결정하였다. 가열되는 동안의 증착 속도는 ± 0.1 Å/s의 변화가 있었다. 하

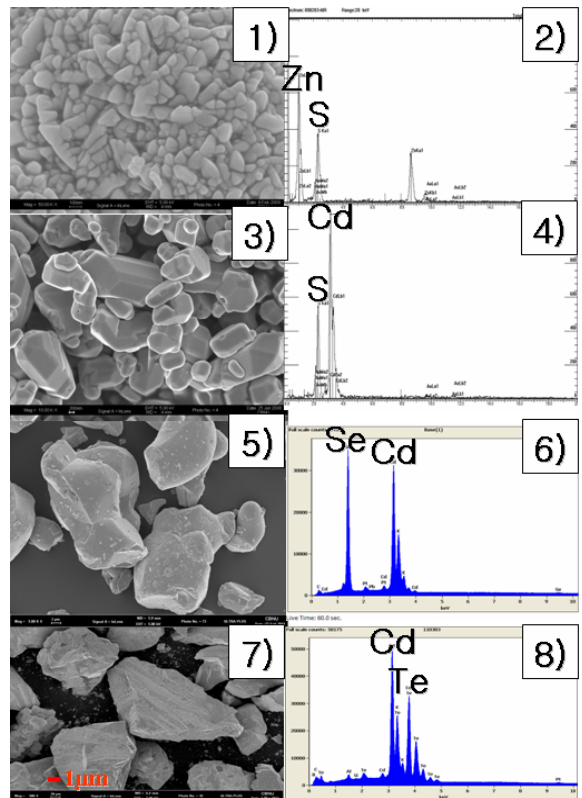


Fig. 1. 1), 3), 5) and 7) SEM views (left) of ZnS, CdS, CdSe and CdTe powders. 2), 4), 6) and 8) Energy dispersive X-ray spectrometric analyses (right) with the presence of (Zn, S) on ZnS pellet, (Cd, S) on CdS pellet, (Cd, Se) on CdSe pellet and (Cd, Te) on CdTe pellet, respectively

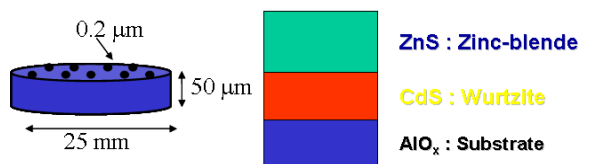


Fig. 2. Systematic diagrams of the template (left) AlO_x layer, ZnS layer, and CdS layer (right)

나의 예로, ZnS/CdS 두층 박막제조는 다음과 같다: 증착되는 ZnS와 CdS는 분말 상태에서 기화되어 진공 chamber안에 고루 퍼졌다. 이 기체 ZnS와 CdS는 boat 위에 설치된 AlO_x 기판에서 차례로 응축되어 다시 고체로 안정되면서 박막을 형성하는데, ZnS 층은 위에, CdS 층은 아래에 위치하였다. 기판은 슬라이드 유리

판(SiO₂)과 다공성 산화알루미늄 형판(AIO_x)을 사용하였다(Fig. 2).

다. 분광학적 특성

1) X-선 측정

사용하였던 ZnS, CdS, CdSe 및 CdTe 분말시료, SiO_x 유리판 위에 코팅된 각각의 박막과 AIO_x 형판을 이용하여 합성된 각각의 박막 생성물의 X-선 회절패턴(X-ray powder diffraction pattern, X-ray source : CuK α monochromatic radiation)은 필립스사의 회절기(philips diffractometer)를 이용하여 측정하였다. 또한, 단결정의 결정구조로부터 얻어진 자료와 함께 컴퓨터 프로그램의 하나인 LAZY-PULVERIX(the computer program LAZY-PULVERIX)^[9]에 의해서 계산된 피크의 모양과 위치를 비교하여 합성된 물질을 확인하였다.

2) 박막 측정

주사현미경(SEM : Scanning Electron Microscope)을 이용한 나노튜브의 형상을 다음과 같은 절차로 측정하였다. AIO_x 형판 위에 코팅된 ZnS, CdS, ZnS/CdS 및 CdSe 박막을 접착제를 이용하여 종이 타월에 부착시킨다. 접착제가 굳은 다음, 사포를 이용하여 박막 표면의 일부를 제거한다. 시료는 양면 구리 테이프를 사용하여 SEM stubs에 고정시키고, Anatech sputter coater를 이용하여 20 nm-Au를 코팅한다. 튜브 형상은 주사현미경, Phillips 505 microscope를 이용하여 얻었다. SEM 단면사진을 이용하여 CdSe 박막, ZnS/CdS 박막 및 CdS 박막의 표면형상을 관찰하였다. 또한, 에너지 분산 X-선 분광학 분석(Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis - KeveX Super 8000 Microanalyzer)을 통해서 원자 Zn, 원자 Cd, 원자 S 원자 Se를 확인하고, ZnS, CdS, ZnS/CdS 및 CdSe 박막의 표면성분 분포를 조사하였다.

3. 결과 및 토론

가. ZnS/CdS 박막의 표면형상 측정

Table 2와 Fig. 3은 다공성 AIO_x 형판에 ZnS, CdS, ZnS/CdS, 및 CdSe를 증착한 후, Au 금속을 코팅한 시편 표면의 SEM과 EDX 사진이다. 불행하게도, CdTe 박막은 우리의 진공증착기로 제조할 수 없었다. 예를 들어 설명하면, Fig. 3. 1)에서처럼 증착된 ZnS의 박막

은 기판으로 사용된 AIO_x 형판(약 50 μ m 길이와 약 200 nm 직경의 다공성 필터) 위에 균일한 나노크기 - 박막형태의 입경을 형성하였다. 증착속도와 박막두께에 의해서 입자의 크기를 결정할 수 있었다. 아울러, Table 2 EDX 측정결과 중, CdS 박막 위에 ZnS 보호 박막으로 다층의 시료로 제작된 ZnS/CdS 박막을 예로 들어서 설명하면 다음과 같다: EDX 분광학의 wt.%와 at.%의 정량적 분석에 의하면, ZnS 분말시료는 %원자비(S:Zn = 33.93 at.:%66.07at.% \approx 1:2)이고, CdS 분말시료는 %원자비(S:Cd = 41.73 at.:%58.27at.% = 2:3)이다. 이는 코팅을 위한 분말시료부터 다수의 S원자가 O원자로 산화된 상태로 해석할 수 있다. 진공 코팅 후, 다층 ZnS/CdS 박막시료의 %원자비가 S:Zn:Cd = 34.15at.:%40.34at.:%25.51at.% \approx 7:8:5; 즉, S:Zn+Cd = 34.15at.:%65.85at.% \approx 1:2로 측정되어, 박막결정은 출발물질인 분말시료와 비슷한 %원자비를 나타냈다. 임의로 EDX 분석결과로부터 (Zn_x, Cd_y) 함량분포를 계산하면, %Cd원자/%Zn원자는 8/5로 Zn_{0.6}Cd_{0.4}S의 고용체(solid solution)로 계산되었다.

현재까지의 실험에서는 원래 계획하였던 형판을 이용한 나노튜브와 나노와이어는 제조하지 못 하였으나, 향후 연구에서 계속될 예정이다.

Table 2. Energy dispersive X-ray spectrometry analysis of ZnS and CdS powders, ZnS, CdS, and ZnS /CdS thin films on AIO_x template(Fig. 2 & 4).

El.	Line	Type	% Wt.	Cnt. /s	% Atomic	
S	K α	Powders	ZnS	20.12	54.40	33.93
			CdS	16.96	77.45	41.73
		Thin Films	ZnS	15.84	50.13	27.73
			CdS	9.87	72.44	42.16
			(Zn,Cd)S	16.58	37.00	34.15
Zn	K α	Powders	ZnS	79.88	57.24	66.07
		Thin Films	ZnS	84.16	29.65	72.27
			(Zn,Cd)S	39.95	9.32	40.34
Cd	L α	Powders	CdS	83.04	153.77	58.27
		Thin Films	CdS	46.49	142.93	57.84
			(Zn,Cd)S	43.47	38.90	25.51

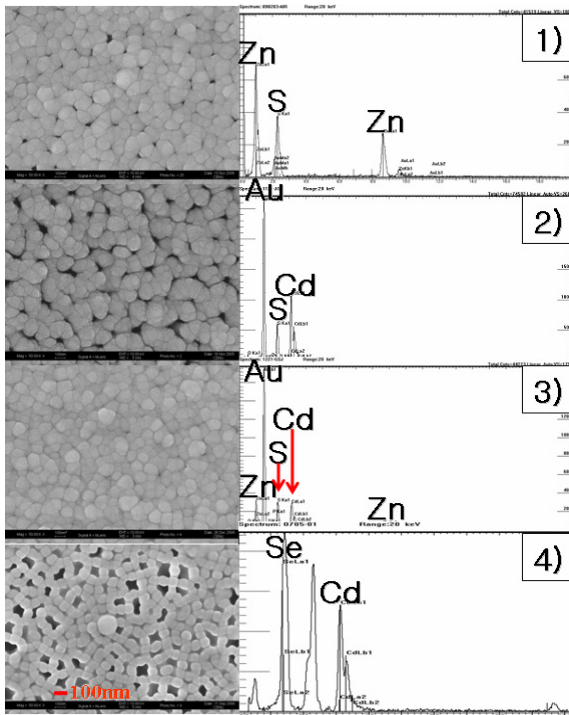


Fig. 3. 1) SEM view (left) of ZnS thin films on the AlO_x template. Energy dispersive X-ray spectrometric analysis (right) with the presence of (Zn, S) on ZnS thin films on the AlO_x template. 2) SEM view (left) of CdS thin films on the AlO_x template. Energy dispersive X-ray spectrometric analysis (right) with the presence of (Cd, S) on CdS thin films on the AlO_x template. 3) SEM view (left) of ZnS/CdS thin films on the AlO_x template. Energy dispersive X-ray spectrometric analysis (right) with the presence of (Zn, Cd, S) on ZnS/CdS thin films on the AlO_x template. 4) SEM view (left) of ZnS/CdS thin films on the AlO_x template. Energy dispersive X-ray spectrometric analysis (right) with the presence of (Cd, Se) on CdSe thin films on the AlO_x template.

나. ZnS, CdS 및 CdSe 분말과 박막, ZnS/CdS 박막의 X-선 회절분석

Fig. 4는 화합물 반도체 ZnS, CdS와 CdSe 분말시료, CdS, ZnS/CdS와 CdSe를 증착한 박막시료에 대한 XRD 분석을 실시한 결과이다.

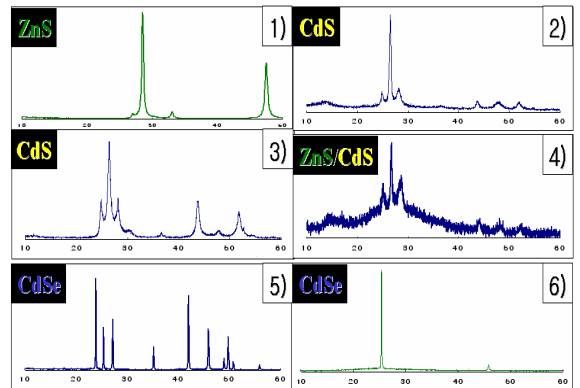


Fig. 4. 1) X-ray diffraction trace of the ZnS powders. 2) X-ray diffraction trace of the CdS thin films on the AlO_x membrane. 3) X-ray diffraction trace of the CdS powders. 4) X-ray diffraction trace of the ZnS/CdS thin films on the AlO_x membrane. 5) X-ray diffraction pattern of the CdSe powders. 6) X-ray diffraction pattern of the CdSe thin films on the SiO_x membrane.

ZnS 박막의 결정구조는 입방정계(cubic system)의 sphalerite 구조(Fig. 4. 1))이고, CdS 및 CdSe 화합물 분말시료의 결정구조는 육방정계이며(Fig. 4. 3)과 5)), 공간군(space group)은 P6₃mc (186)이다. 따라서 음이온이 hcp 구조이고 4배위 공간의 반이 양이온으로 채워진 구조인 우르짜이트(wurtzite) 구조이다. Fig. 4. 2)은 AlO_x 형판 위에 코팅된 CdS 박막으로 Fig. 4. 5)의 분말시료 X-선 회절모형과 서로 유사한 형태의 X-선 회절모형을 보였다. Fig. 4. 6)의 2θ = 13 부근의 X-선 회절피크는 AlO_x 형판에 대한 것으로 무정형의 Al 원자와 O 원자의 거리만이 나타났다. Fig. 4. 3)과 2)의 비교분석에 의하면, CdS 박막의 경우, 피크 (002)에서 결정립의 우선방위(preferred orientation) 경향성은 나타났으나 피크의 위치는 CdS 분말결정의 X-선 회절모형과 같았다. 이미 앞서서 언급하였던 EDX 자료(Fig. 1과 3 및 Table 1, CdSe 박막도 EDX에 의해서 분석하였다.)가 화합물 CdS의 원자 Cd과 원자 S가 존재하기 때문에 분말 시료와 박막 시료의 차이를 먼저 우선방위의 경향성만이 있었다고 해석할 수 있다. 이는 박막 상태의 화합물 반도체 CdSe의 시료가 보였던 X-선 회절분석 결과, (002) 피크만이 우선하는 결정립의 우선방위(preferred orientation) 결정화^[1]와 달리, CdS X-선 회절모형은 (002) 피크에서 약간 우선하는 경향성이

다. Choi와 Chen 그룹^[10~12]은 화합물 반도체 CdSe와 GaAs을 전자빔 증착법에 의해서 결정화하였다. 이 과정에서 CdSe는 입방정계(zinc blend)로 결정화되었으며, X-선 회절분석법에 의해서 (002) 피크와 (400) 피크로 우선방위를 보고하였고, 우리는 이를 밀바탕으로 CdS 박막결정의 X-선 회절모형을 분석하였다. 끝으로, 입방정계의 Fig. 4. 1)의 ZnS 구조와 비교하면 Fig. 4. 4)의 ZnS/CdS 박막의 경우, CdS 박막구조의 피크모형과 위치가 일치하지만 피크의 세기가 비교적 약하다. X-선 회절 분석결과에 있어서도 무정질 불순물로서 AlO_x 형판의 피크가 남아 있음을 확인하였다.

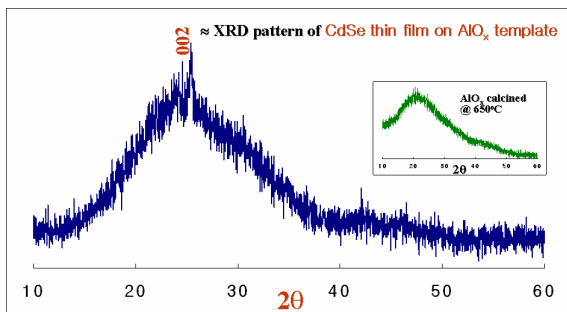


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the CdSe thin films on the AlO_x membrane(Our experimental XRD data of the AlO_x membrane are in the small graph.).

4. 결론

AlO_x 와 SiO_2 형판을 이용한 진공 코팅방법으로 CdSe, CdS, ZnS(sphalerite)/CdS wurtzite 구조의 박막을 합성하였다. 합성결과는 주사 전자현미경 분석법 및 박막 X-선 회절분석법과 형광분석법에 의해서 확인하였다. 특별히 X-선 회절분석결과, ZnS/CdS 박막의 X-선 모형과 피크위치는 CdS 분말시료와 일치하였으며, ZnS/CdS 박막의 (002)피크에서 우선방위 경향이 있었다. 무엇보다도 Fig. 4와 Fig. 5에서 보인 결과를 통해서 AlO_x 와 SiO_2 기질 위의 CdSe 박막은 CdS 박막보다도 (002)피크에서 우선방위 경향이 훨씬 크게 나타났다. 이결과는 육방형구조(wurtzite)의 격자상수(단위 : Å) 비, 즉, CdS : $a/c = 4.137/6.716 = 0.616$ 과 CdSe = $4.300/7.012 = 0.613$ 으로 CdSe 화합물의 경우에 격자상

수 c-축(axis)의 길이가 상대적으로 길기 때문에 보다 우선방위의 가능성이 높다고 해석할 수 있다.

후 기

본 연구는 공군사관학교 항공우주연구소(the Aerospace Research Institute of the Korea Air Force Academy)의 지원으로 이루어졌으며, KSC는 기금을 제공한 공군 및 공군사관학교에 감사한다.

References

- [1] Chang, K. S., Hwang, C. S., Park, Y. H., "Vacuum Coating Synthesis and Characterization of the CdSe Nanostructures as a Semiconductor", Kor. J. Crystall., 15(1), 18, 2003.
- [2] Chang, K. S., "The Optical Characteristics of CdS Thin Films and Powders", Kor. J. Crystall., 19(1), 25, 2008.
- [3] Chang, K. S., "Structural and Optical Characteristics of ZnS/CdS Powders and Thin Films", J. KIMST, 13(4), 659, 2010.
- [4] 나은경, "마이크로웨이브 법을 이용한 ZnS/CdS 나노 입자 합성", 울산대학교 생명화학공학과, 2007.
- [5] 임영민, "(Zn, Cd)S증착막의 전기적 성질", 인하대학교 응용물리학과, 1985.
- [6] Lee, J. H., Lim, D. G., Lee, J. S., "Principle of Solar Cell", P165, 2005.
- [7] Park, Y. T., Lee, S. G., Cheong J. J., Bull. Korean Chem. Soc., 18(11), 1135, 1997.
- [8] Manna, L, Scher, E. C., Alivisatos A. P. J. Am. Chem. Soc., 122, 12700, 2000.
- [9] Yvon, K., Jeitscho, W., Parthe E. J. Appl. Cryst., 10, 73, 1997.
- [10] Choi, Y. D., Kim, W. T., Park, H. J., Kor. Phys. Soc., 30(1), 79, 1997.
- [11] Chen, C. C., Chao, C. Y., Lang, Z. H., Chem Mat., 12, 1516, 2000.
- [12] Necheva, D., Levi, Z., Pamukchieva, V. J. Phys. : Condens. Matter., 12, 3967, 2000.