

ZnS첨가에 따른 CdZnS박막 특성에 관한 연구
The effect of ZnS on the Characteristics of CdZnS thin films

이재형^o, 남준현, 송우창, 박용관
성균관대학교 전기공학과

Lee J. H., Song W. C., Nam J. H., Park Y. K.
Dept. of Elec. Eng., Sung Kyun Kwan Univ.

Abstract

In this paper, structural, optical and electrical properties of CdZnS thin films prepared by electron beam evaporation method were studied. The crystal structure of CdZnS films deposited was hexagonal type with preferential orientation of the (002) plane parallel to the substrate. The result of optical transmittance of the CdZnS film show that absorption edge is shifted to ZnS and optical bandgap was larger with increasing ZnS content. The resistivity of the CdZnS film is decreasing with increasing ZnS content and minimum for 20 mole%.

1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체인 CdS는 상온에서 band gap이 2.43[eV]인 직접천이형 n-type 반도체로서 적절한 조건하에서 증

착될 때 낮은 비저항과 가시광영역에서 높은 광투과율을 가지므로 CdS/CdTe, CdS/CuInSe₂ 이중접합 태양전지 등의 광투과층의 물질로 많이 사용되고 있다. 더욱이 band gap이 3.68[eV]인 ZnS를 CdS에 치환하면 광투과층의 밴드갭을 증가시키고, 태양전지의 개방전압(open circuit voltage) 및 단락전류(short circuit current)를 증가시킬 수 있어 CdZnS박막에 대해 많은 관심을 끌어왔다.¹⁾

이러한 다결정 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 제조방법으로는 진공증착법^{2, 3)}, spray pyrolysis⁴⁾ 및 소결법⁶⁾등 여러 가지가 있는데 이중 진공증착법의 경우 박막제작이 용이할 뿐만 아니라 저 가격이면서 대면적의 저상용 태양전지를 제작할 수 있는 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 간단한 증착방법이면서도 종래의 저항성 가열 증착법을 보완할 수 있는 전자빔 증착법을 이용하여 CdS에 ZnS를 10, 20, 30[mole%]로 첨가한 CdZnS박막을 제조하여 첨가량에 따른 특

성변화를 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시편제작

CdZnS 박막을 증착할 기판으로 Corning 7059 glass를 Trichloroethylene, acetone, ethylalcohol 순으로 20분간 초음파 세척하고 D.I.water로 rinse하여 건조기에서 물기를 제거한 후 사용하였다.

증착에 사용된 증착기로는 전자빔 진공증착기 (Electron Beam Vacuum Evaporator, ANELVA Co.)로서 시편제작을 위해 chamber 내를 10^{-6} [torr] 이하로 배기한 후 전압을 4[KV] 정도로 유지시키고, filament에 흐르는 전류를 조절하여 10^{-5} [torr]의 증기압으로 CdZnS를 tungsten crucible로부터 증발시켜 박막을 제조하였다. 이때 증착속도는 10[A/sec]를 유지하였고, 기판온도는 substrate holder 위에 부착된 할로겐 램프를 이용하여 실온에서 200[°C]의 범위에서 약 1[μm]정도의 두께로 증착하였다.

2.2 측정

증착된 박막의 구조적 특성을 조사하기 위해 X선 회절검사를 하였고, 제조된 박막의 미세구조와 결정립의 크기를 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하였으며, SEM에 부착된 EDX(Energy Dispersive X-ray analysis) 측정을 통해 CdZnS박막내부의 Cd와 Zn, S의 성분비 변화를 관찰하였다. 또한 파장에 따른 광흡수 및 투과율은 spectrophotometer를 이용하여 측정하였고 증착된 박막의 비저항은 four-point법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

진공증착된 CdZnS박막의 결정구조를 조사하기 위하여 X-선 회절 검사를 하였고

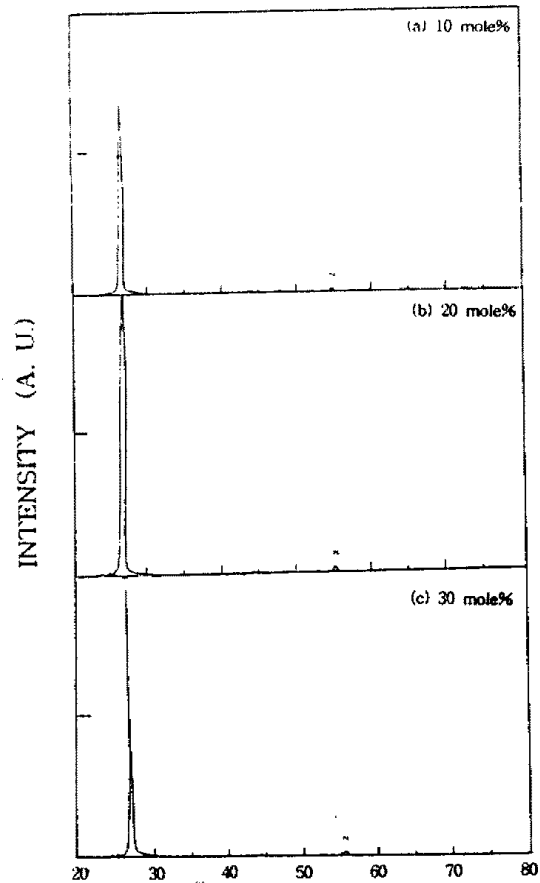


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the CdZnS thin films for various ZnS mixture ratio

그 결과를 그림 1에 나타내었다. X-ray 회절결과에 의하면 CdS분말과 ZnS분말은 각각 hexagonal, cubic 구조였고 CdS에 ZnS를 첨가하여 증착한 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 막은 첨가량에 관계없이 hexagonal 구조를 가지며 (002)면에 대응되는 방향으로 우선방위를 가지고 성장했음을 관찰할 수 있었다. 또한 XRD 결과로부터 ZnS를 첨가함에 따라 X-선 회절 peak가 이동되었고 hexagonal 구조를 나타낸 것으로부터 고용체를 형성했다는 것을 알 수 있었다. 또한 첨가량이 증가함에 따라 결정구조에는 변화없이 (002)면 방향의 peak의 상대적인 세기는 점차 증가하는데 이것으로부터 첨가량이 많아짐에 따라 결정성이 향상되며 C축방향으로의 방향성이 증가함을 알 수 있다. 그러

나 20[mole%] 이상의 ZnS를 첨가할 경우 peak의 intensity는 다시 감소함을 관찰할 수 있는데 이러한 결과로부터 지나치게 ZnS를 첨가할 경우 박막의 결정성 및 방향성이 오히려 저해된다고 생각된다.

Table 1. Comparison of the amount of ZnS added with the estimated Zn composition of the $Cd_{1-x}Zn_xS$ films

ZnS before evaporate (mole%)	Zn in CdZnS films (mole%)
10	9.8
20	17.3
30	27.1

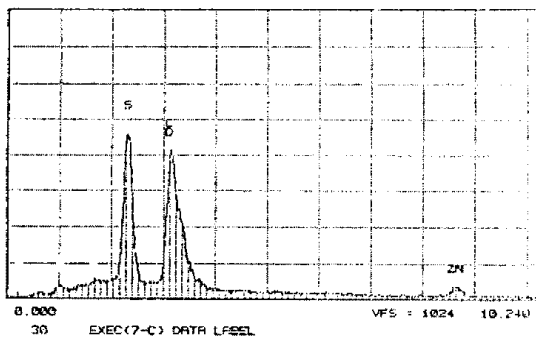


Fig. 2 EDAX energy spectrum of the CdZnS thin film

표 1에는 증착전에 첨가한 ZnS량과 박막에 고용체로 잔류하는 Zn조성을 나타내었다. 박막에 잔류하는 Zn조성은 증착전에 첨가한 ZnS량의 대략 90%정도에 해당하여 증착중 증발한 Zn의 양은 매우 적음을 알 수 있는데 그림 2의 EDX 분석결과로부터 확인할 수 있었다.

ZnS 첨가량에 따른 CdZnS박막의 가시광 영역에서의 광투과율을 spectrophotometer를 이용하여 측정하였고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 첨가량이 증가함에 따라

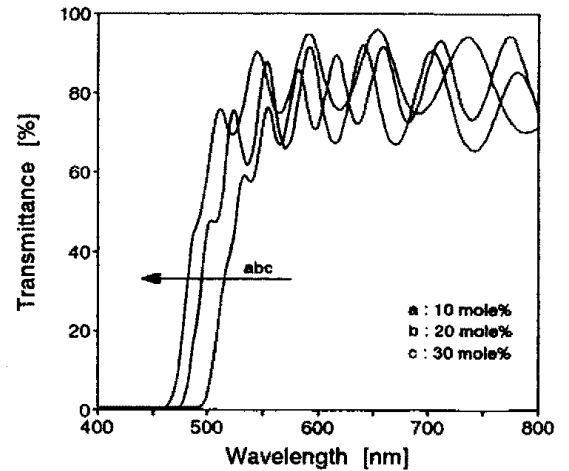


Fig. 3 Transmittance for various ZnS mixture ratio

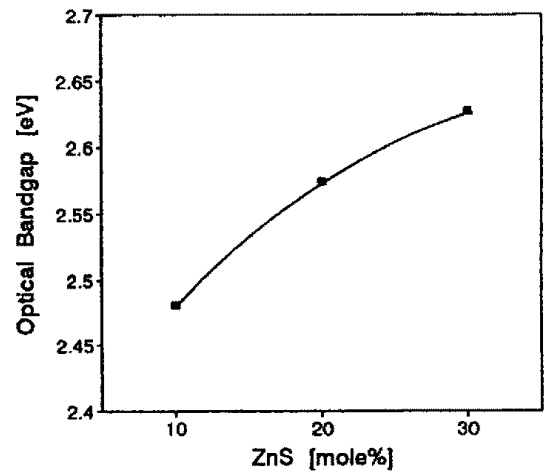


Fig. 4 Optical bandgap for various ZnS mixture ratio

고용체를 이루면서 흡수단은 ZnS의 흡수단 쪽으로 이동되었고 흡수단 이상의 파장에서 상대적인 광투과도는 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 광투과도 곡선에서 구한 $\alpha^2-h\nu$ plot에서 최소자승법에 의한 외삽법에 의해 광에너지 축($h\nu$)의 절편으로부터 구한 optical band gap을 그림 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 CdZnS박막의 bandgap은 ZnS첨가량이 증가함에 따라 직선적으로 증가하는 경향을 보였다.

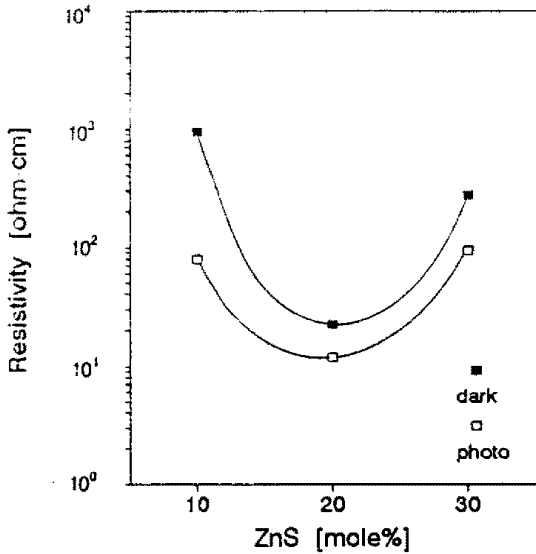


Fig. 5 Resistivity for various ZnS mixture ratio

한편 제조된 CdZnS박막의 첨가량에 따른 전기비저항을 그림 5에 나타내었다. 첨가량이 증가함에 따라 비저항은 감소하여 20[mole%]에서 최소값을 가지며 그 이상의 첨가량에서는 오히려 증가하는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

진공증착된 CdZnS박막은 ZnS첨가량에 관계없이 기판에 수직한 (002)면에 대응되는 방향으로 우선방위를 가지며 hexagonal 구조로 성장했음을 관찰할 수 있었다.

또한 ZnS첨가량이 증가함에 따라 흡수단은 ZnS의 흡수단쪽으로 이동되었고 흡수단 이상의 파장에서 상대적인 광투과도는 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다.

비저항의 경우 첨가량증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며 가장 낮은 비저항을 갖는 ZnS첨가량은 20mole%로 조사되었다.

참고문헌

1. R. A. Michelson, W. S. Chen, Y. R. Hsiao and V. B. Lowe, IEEE Trans. Electron Devices A, ED-31, (1984)542
2. D. Bonnet, Phys. Stat. Sol. (a), 11(1972)K135
3. L. C. Burton and T. L. Hench, Appl. Phys. Lett. , 29 (1976) 612
4. R. S. Feigelson, A. N'Biaye, S-Y. Yin and R. H. Bube, J. Appl. Phys. , 48 (1977) 3162
5. R. B. Hall, R. W. Birkmire, J. E. Phillips and J. D. Meakin, Appl. Phys. Lett. ,38 (1981)925
6. Y. S. Seol, H. B. Im, J. Mat. Sci. , 22(1987) 3533