

전착법에 의한 $CdSe_xTe_{1-x}$ 박막의 제작과 결정구조 분석

김 영 유 · 이 기 선*

공주대학 물리교육과 · 충남대학교 물리학과*

Electrochemical Deposition of $CdSe_xTe_{1-x}$ Thin Films and Analysis of Their Crystal Structure

Young-You Kim · Ki-Seon Lee*

Dept. of Physics Education, Kongju National Univ.
Dept. of Physics, Chungnam National Univ.*

요 약

음극 전착법에 의해서 $CdSe_xTe_{1-x}$ 박막을 제작하고 그 결정구조를 조사하였다. 전착 전위 $-0.45V$ vs. $Ag/AgCl$ 근처에서 몰비 x 값에 관계없이 일정한 한계전류가 나타났으며, 생성박막은 몰비 $x=0\sim 0.8$ 범위에서 cubic zinc-blende 구조이었으며 $x=1$ 에서 hexagonal wurtzite 구조이었다.

ABSTRACT

$CdSe_xTe_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) thin films were deposited cathodically on Ti substrates in aqueous sulfuric acid solution containing 1M $CdSO_4$ and 1mM($TeO_2 + SeO_2$). The limiting current was observed in deposition potential ranging from -0.20 to -0.65 vs. $Ag/AgCl$; although its value has changed a little depending on the mole ratio x , the limiting current was almost constant in deposition potential of $-0.45V$ in spite of the change of mole ratio x . The crystal structure of the $CdSe_xTe_{1-x}$ thin films was cubic zinc-blende in the range of mole ratio $x=0\sim 0.8$, and hexagonal wurtzite in the mole ratio $x=1$. When the mole ratio changed from $x=0$ to $x=0.8$, diffraction peaks was shifted to the larger diffraction angle.

I. 서 론

II-VI족 화합물 반도체(CdS, CdSe, CdTe 등)는 직접 천이형의 반도체로서 광흡수 계수가 커서 태양에너지의 높은 변환 효율을 얻을 수 있을 것으로 기대되고, 또한 III-V족 화합물 반도체에 비해 박막의 제작이 용이하기 때문에 값싸고 효율이 높은 태양전지용 재료로서 광범위하게 이용할 수 있을 것으로 평가되고 있다.^{1),2)}

태양전지의 실용화를 위해서는 생산 원가가 저렴하고 면적이 큰 반도체를 제작해야 한다. 단결정 반도체는 효율의 측면에서 이상적인 태양전지용 재료이지만 제작원가가 높고 면적이 큰 반도체 제작이 어렵기 때문에 근년에는 다결정 박막 반도체가 태양전지용 재료로서 주목을 받고 있다. CdSe_xTe_{1-x} 박막 반도체는 그 결정 구조와 화학량론 비(stoichiometry ratio)에 따라 energy band gap이 1.35~1.45eV 정도로서 태양빛을 전기 에너지로 변환하는 데 거의 이상적이기 때문에 중요한 태양전지용 변환 재료중의 하나로 각광받고 있다.

CdSe_xTe_{1-x} 반도체 박막의 전착법에 의한 제작과 특성 및 응용에 관한 연구는 1980년대에 들어서 시작되었으나 현재까지는 주로 2원계 박막인 CdSe에 대한 연구와 CdTe에 대한 연구가 각각 별도로 진행되고 있는 실정이다. 이에 대한 주요한 연구 결과를 살펴보면, 1982년 G.Hodes등³⁾은 CdSe와 CdTe박막을 0.2M CdSO₄와 10mM SeO₂ 그리고 20mM TeO₂를 알카리 용액속에서 전착 전위 -650mV vs. SCE(saturated calomel electrode)의 조건속에서 Ti 기판 위에 전착시키고 그 결정 구조를 조사하였으며, 1985년 M.Abramovich등⁴⁾은 0.006M SeO₂+0.024M TeO₂+0.2M CdSO₄+1M H₂SO₄의 전해액 속에서 전착전위 -0.7V vs. SCE의 조건에서 CdSe_{0.65}Te_{0.25}박막을 제작하여 결정 구조와 photoluminescence spectrum 등을 조사한 바 있다. 그리고 J.H. Rosamilia⁵⁾등은 전착 CdTe박막의 응용에 대한 기초 연구를, K. Uosaki⁶⁾⁻⁸⁾등은 전착 CdTe박막의 특성에 대한 연구를, R.D. Engelken⁹⁾등은

전착 CdTe박막의 생성 mechanism 규명에 대한 기초 연구를 수행해 오고 있으며, 그 외에도 전착 Cd-Chalcogenide박막에 대한 연구가 계속적으로 이루어지고 있다.¹⁰⁻¹³⁾

본 연구에서는 II-VI족 반도체 재료인 CdSe_xTe_{1-x} 3원계 박막을 음극전착법으로 제작하고 그 생성반응과 결정구조를 조사하였다.

II. 실험

1. 박막의 제작

CdSe_xTe_{1-x} (0<x<1, x의 간격 0.2) 박막을 제작하기 위해서 CdSO₄ (Wako Chemical Co., 순도 99.5%), SeO₂(Wako Chemical Co., 순도 99%), TeO₂(Wako Chemical Co., 순도 99%)를 사용하였으며 전해액은 1M CdSO₄와 1mM(SeO₂+TeO₂)를 혼합하여 TeO₂가 최대 용해되는 pH 1.4¹⁴⁾인 상태에서 반도체 제작용 DI water(Fisher Scientific Co., HPLC Grade)를 이용하여 준비하였다. 기판은 Ti판(Nilaco Co., 두께 0.3mm)을 사용하였으며 사용 전에 chloroform과 ethyle alcohol로 5-6회 정도 닦은 후 chloroform 증기를 2-3분간 쪼여 기름 성분을 제거한 다음 순수로 닦아내었다. 그리고 실험을 시작하기 전에 47% HF(Morita Kagaku Kogyo Co., Ltd., 특급) 용액에 2분 동안 담가서 기판 표면의 산화층을 제거하였다. 이렇게 처리된 기판을 teflon으로 만든 holder로 고정시켜서 작동 전극으로 사용하였으며 그 면적은 약 0.79cm²이었다.

보조 전극은 백금박(Nilaco Co., 순도 99.98%, 두께 0.3mm, 면적 약 20cm²)을 사용하였으며 기준 전극으로는 Ag/AgCl 전극(Aldrich Chemical Co.)을 사용하였다.

전착 전위는 Potentiostat(Hokuto Denko Co., HA 301)를 이용하여 필요한 전압을 일정하게 조절하였다.

박막의 제작은 실온에서 실시하였으며, 박막의 광학적 특성을 높이기 위하여 암실에서 실시하였다.¹⁵⁾ 전해액은 사용 직전에 고순도 질소 기체를 약 20분 동안 통과시켜서 용액 속에 녹아 있는 산소를 충분히 제거하였다.

2. 박막의 열처리 및 결정구조 분석

제작한 박막의 열처리는 150°C, 350°C 및 500°C에서 4시간 동안 실시하였다. 열처리를 할때의 승온, 강온, 보온 시간 등은 Digital Program Controllers(REX-P100, RKC Instrument Inc.)를 사용하여 조절하였다. 그리고 열처리시에 박막의 산화를 방지하기 위하여 고순도의 헬륨 기체를 박막에 계속적으로 통과시켰다. 제작된 박막의 결정 구조를 조사하기 위하여 X-선 회절 장치(Rigaku, RU-200)를 이용하여 회절 강도와 산란각 θ 를 측정하였다. 이때 가속 전압은 40kV, 전류는 20mA이었으며, 회절 강도는 기록계에 자동으로 기록되도록 하였다. 단색 X-선을 얻기 위하여 target는 파장이 1.5405 Å인 $CuK\alpha$ 로, 필터는 Ni를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. $CdSe_xTe_{1-x}$ 박막의 생성 반응

전착 장치에 1M $CdSO_4$ 와 1mM($SeO_2 + TeO_2$)가 포함된 pH=1.4(18°C)의 전해액을 넣고 정전위법에 의해 Ti기판을 작동 전극으로 할 때 전착 전위와 환원 전류 사이의 관계는 Fig.1과 같다. 어느 경우에도 몰비(mole ratio) x값에 관계없이 전착전위가 0V vs. Ag/AgCl에서 (-)쪽으로 증가하면서 환원 전류가 흐르기 시작하여 (-)쪽으로 증가하다가 거의 일정한 한계 전류를 나타내고 있다. SeO_2 의 비율이 증가할수록 환원 전류가 나타나는 전위가 (-)쪽으로 shift되었다. 이와같은 현상은 Te전착에 필요한 표준 전위보다 Se전착에 필요한 표준 전위가 더 (-)쪽에 있기 때문으로 생각된다. 또한 전착 전위가 -0.65V 보다 더 낮아지면 매우 큰 환원 전류가 관측되는데 이것은 -0.65V 보다 낮은 전착 전위에서는 금속 Cd가 석출되기¹⁶⁾ 때문에 TeO_2 나 SeO_2 의 농도에 관계없이 대단히 큰 환원 전류가 흐르게 된다고 생각된다.

한편 전착 전위 -0.20V ~ -0.60V 사이에서 $TeO_2 + SeO_2$ 의 확산에 의하여 나타나는 일정한 한계 전류(limiting current)가 관측되었다. 이

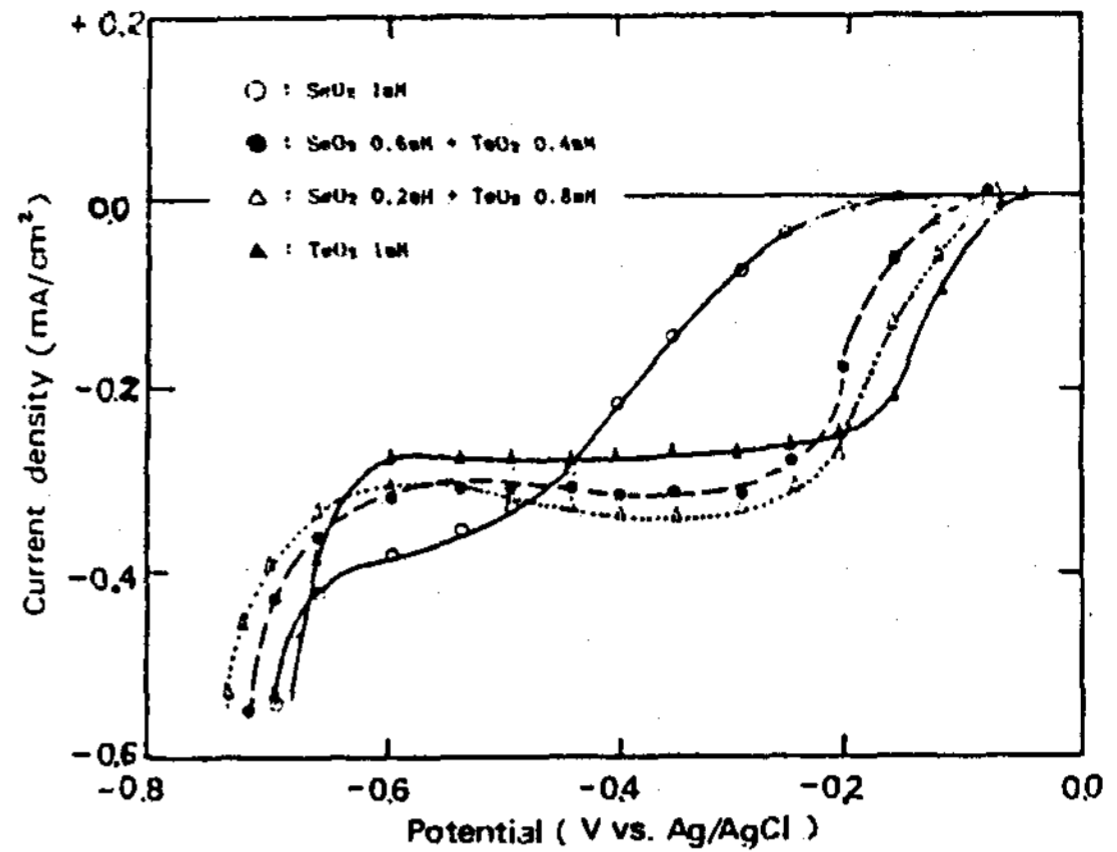


Fig.1 Current density-deposition potential relations of Ti electrode in sulfuric acid solution containing 1M $CdSO_4$ and 1mM($SeO_2 + TeO_2$)

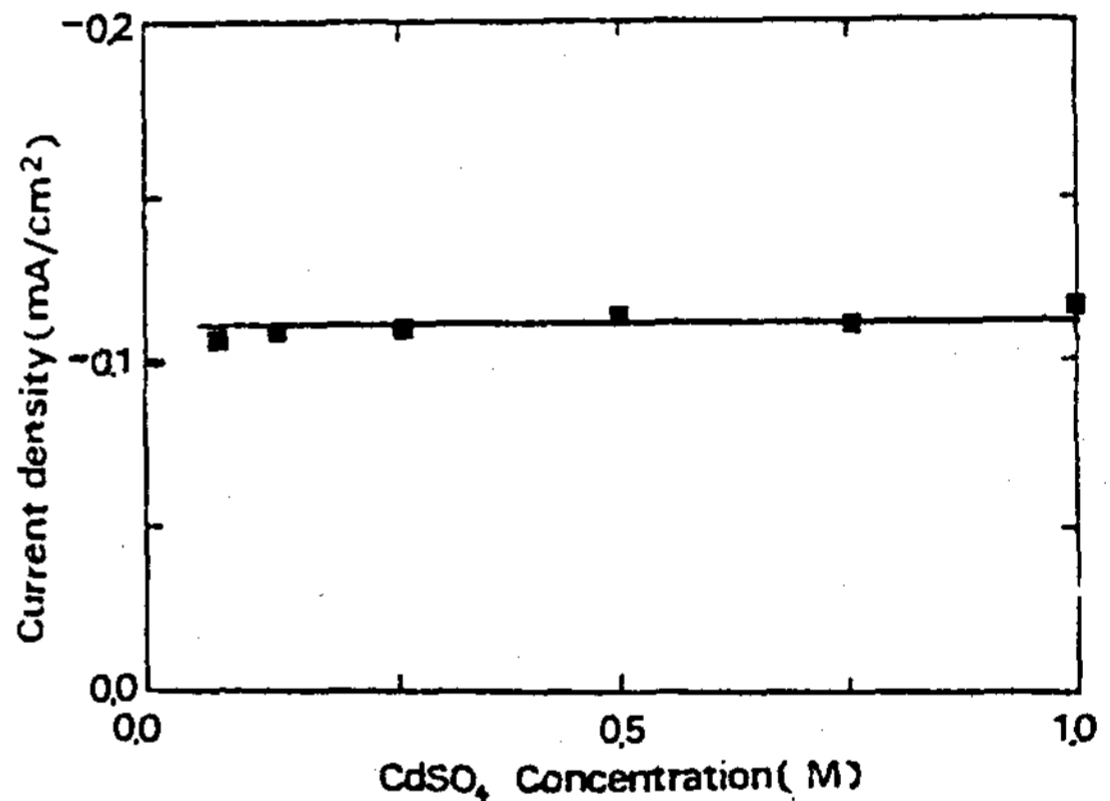


Fig.2 $CdSO_4$ concentration dependence of the current density at -0.45V vs. Ag/AgCl

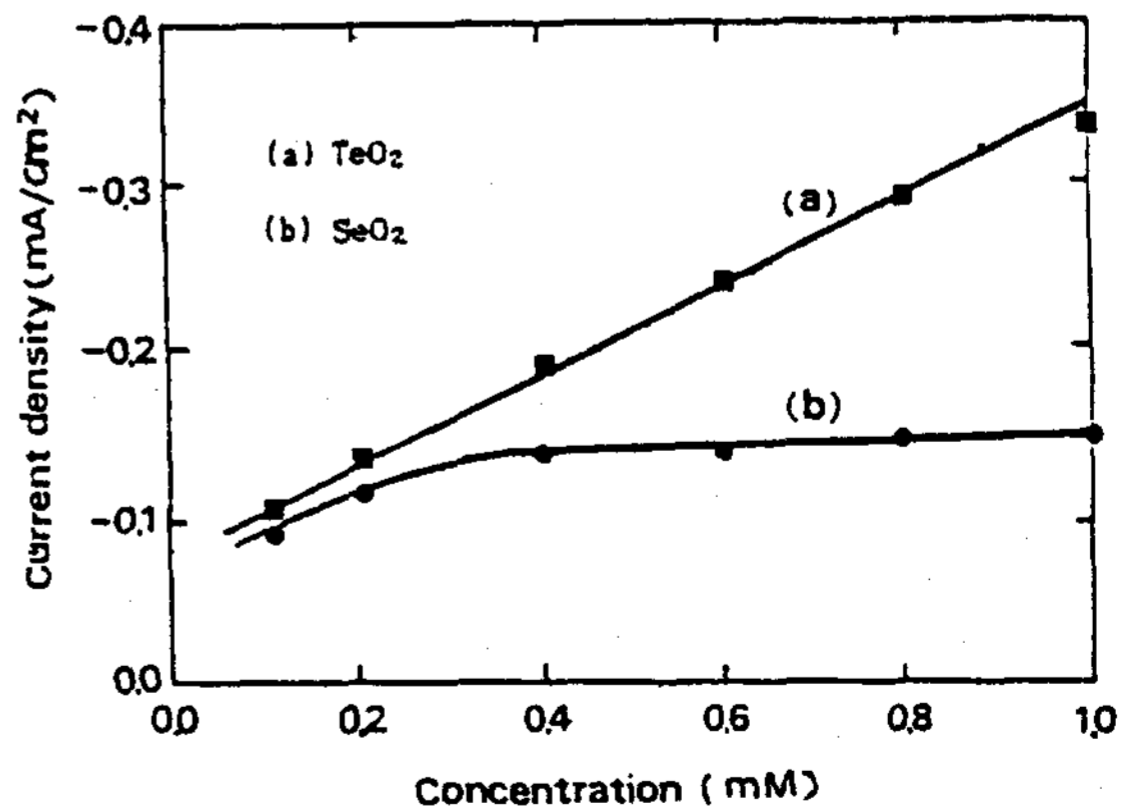


Fig.3 TeO_2 and SeO_2 concentration dependence of the current density at -0.45V vs. Ag/AgCl

한계 전류 영역에서는 TeO₂나 SeO₂의 확산에 의해 전류의 크기가 영향을 받게 될 것이므로 용액 중의 TeO₂와 SeO₂의 몰비에 비례하여, 전착 박막 중의 Te와 Se가 조성되어 CdSe_x·Te_{1-x} 박막이 생성되는 것으로 생각된다.

여기서 관측된 한계 전류와 CdSO₄의 농도 사이의 관계를 조사해 보면 Fig.2와 같고 한계 전류와 TeO₂ 및 SeO₂의 농도 사이의 관계는 Fig.3과 같다. 이 결과 전착 전위 -0.20V ~ -0.60V에서 나타난 한계 전류는 CdSO₄의 농도 변화에 관계없이 일정하며 TeO₂ 및 SeO₂의 농도에는 비례하였다.

표면의 uniformity는 약 15% 오차이었으며 헬륨 기체 속에서 350°C로 4hrs의 열처리에 의해 오차 5~7% 정도로 균일해졌다. 몰비 x의 값에 따라 한계 전류가 조금씩 차이가 나기 때문에 같은 제작 조건에서 두께는 몰비 x값에 따라 조금씩 차이가 있다. x=0인 경우, 즉 CdTe 박막은 약 18°C에서 15hrs 동안 전착한 결과 그 두께는 약 3.5 μm이었다. 이 결과는 A. Mondal¹⁷⁾가 CdS 박막을 18hrs 전착하여 3 μm의 두께를 얻은 결과와, G. Fulop¹⁸⁾가 CdTe 박막을 20hrs 전착하여 4 μm의 두께를 얻은 결과와 비슷하였다.

3. 생성 박막의 결정 구조

한계 전류 범위 내의 전착 전위 -0.45V vs. Ag/AgCl에서 박막을 제작한 결과 기판 위에 검은 색의 물질이 전착되었다. 이 물질의 결정 구조를 알아 보기 위하여 생성 박막의 X선 회절 측정을 한 결과 Fig.4와 같은 회절 peak를 얻었다.

Fig.4(a)에서와 같이 몰비 x=0인 CdTe 박막의 회절 peak는 기판(Ti)의 회절선 외에 2θ = 23.8°, 39.3°, 46.3°, 에 CdTe의(111), (220), (311)면에 대응하는 회절 peak¹⁹⁾가 아주 약하게 나타났지만, cubic zinc-blende 구조를 가진 CdTe 박막이 생성되었음이 확인되었다.

이 결과는 R.N. Bhattacharya²⁰⁾에 의해 보고된 전착 CdTe 박막 결정 구조와도 일치하였다. 몰비 x값이 0.2~0.8 사이에서는 Fig.4(b)와 같이 회절 peak의 강도가 미약하여 결정 구조를 얻

기가 어려웠으며 x=1인 경우, 즉 CdSe 박막에서는 Fig.4(c)에서와 같이 일반적으로 알려진 CdSe의 안정한 구조인 hexagonal wurtzite 구조²¹⁾의 회절 peak가 확실하게 나타났다. 한편 몰비 x=0~0.8 사이에서는 이 peak 외에 2θ = 27.8°에 금속 Te의 (102)면에 의한 회절선²²⁾이 관측되었다. 이 결과로 박막이 생성될 때 금속 Te도 함께 석출됨을 확인할 수 있었다.

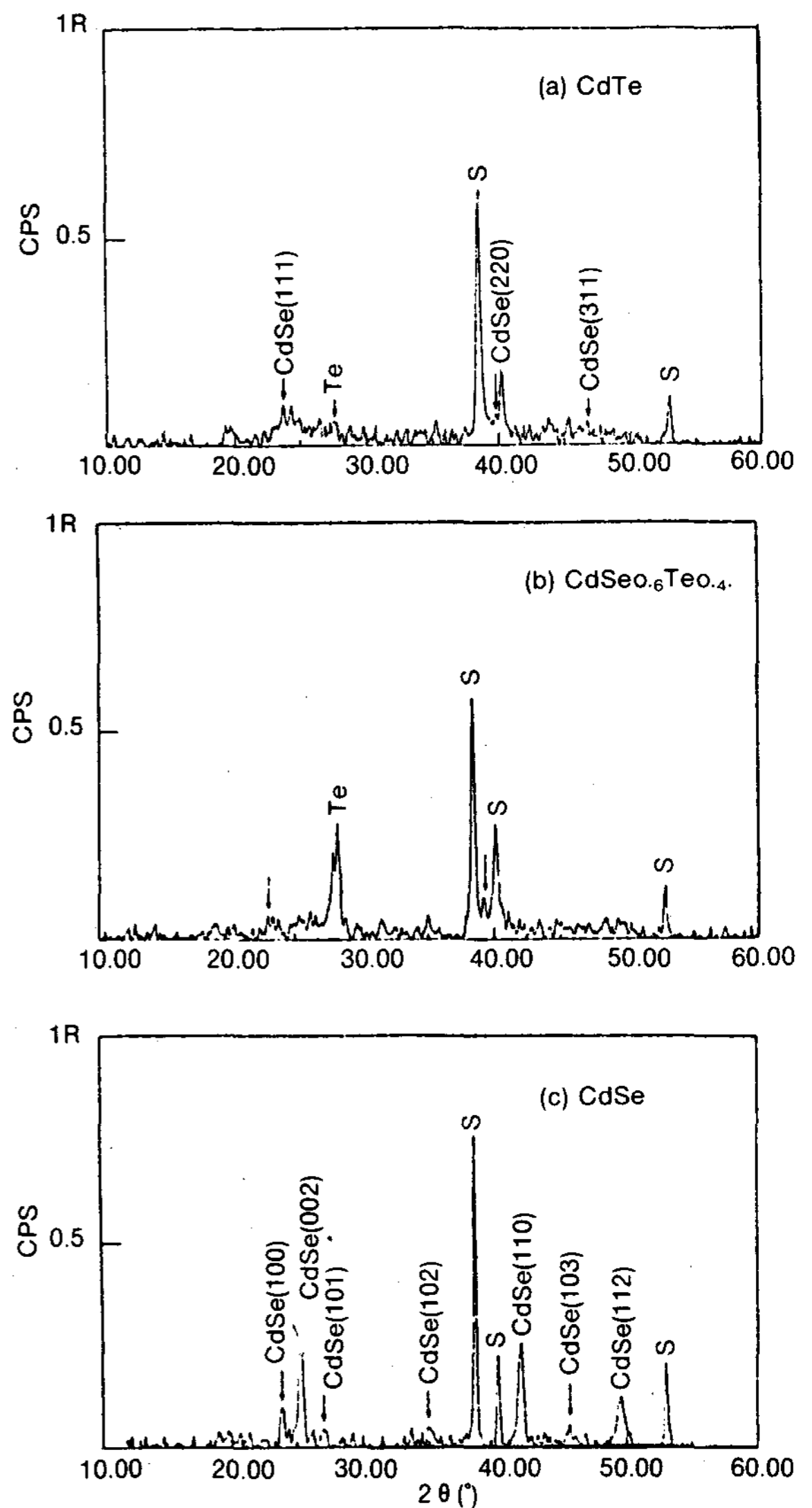


Fig.4 X-ray diffraction patterns of the films deposited in sulfuric acid solution containing 1M CdSO₄ and 1mM(TeO₂+SeO₂) at -0.45V vs. Ag/AgCl.

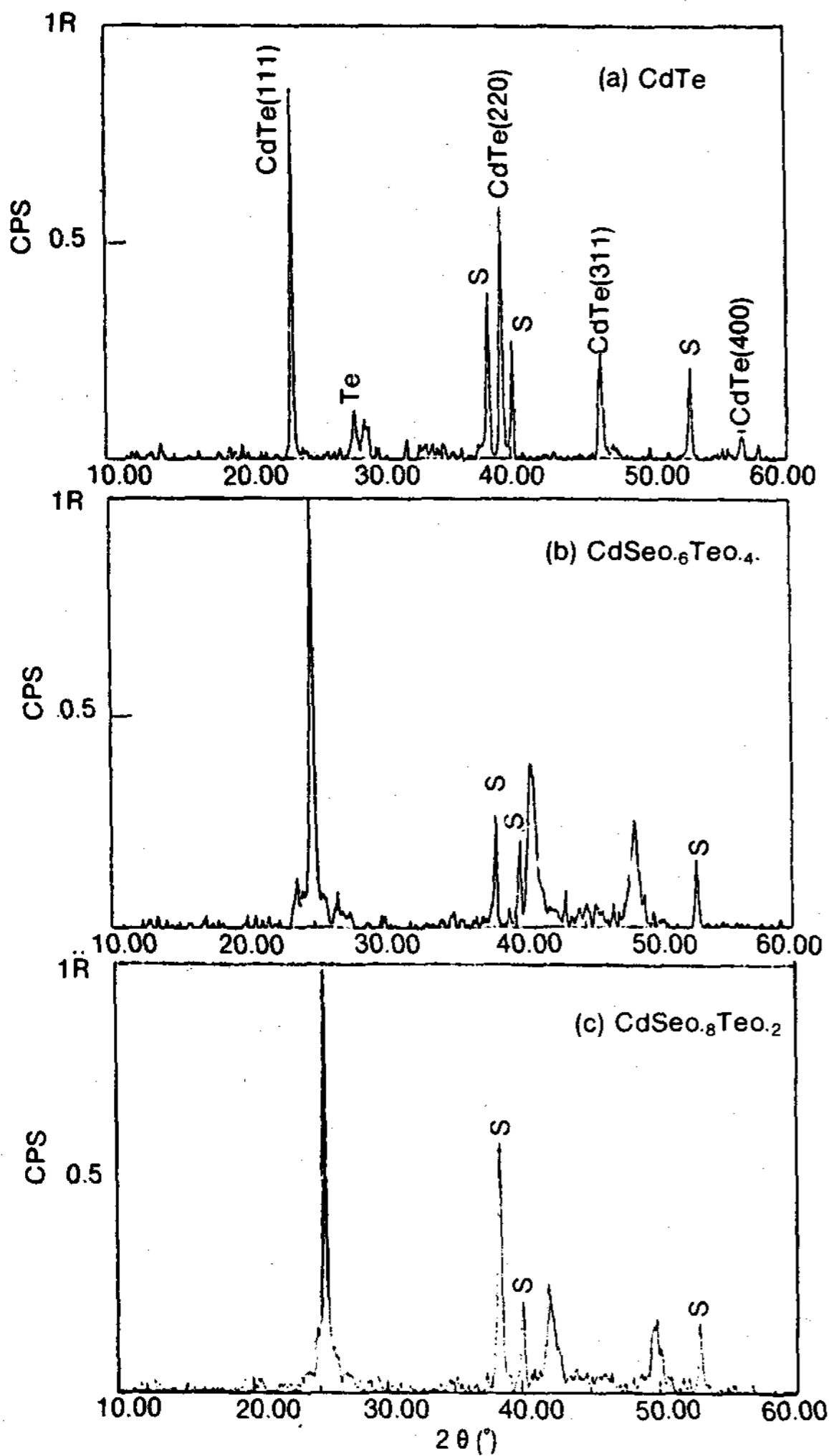


Fig.5 X-ray diffraction patterns of the films deposited in sulfuric acid solution containing 1M $CdSO_4$ and 1mM(TeO_2+SeO_2) at $-0.45V$ vs. $Ag/AgCl$ and annealed at $350^\circ C$ for 4hrs in He gas

결정화도를 향상시키고 회절 peak 사이의 상관관계를 명확히 얻기 위하여 헬륨 기체 속에서 $350^\circ C$ 로 4시간 열처리를 한 후 X선 회절 측정을 하였다. 그 결과 Fig.5와 같은 X선 회절 peak를 얻었다. 열처리에 따라 각 결정면에 대응하는 회절 peak의 강도가 훨씬 증가하고 x값이 0에서 0.8까지 증가함에 따라 회절 peak의 위치가 회절각이 큰쪽으로 shift되어 나타나는 것을 알 수 있었다. 이 결과로 몰비 $x=0\sim 0.8$

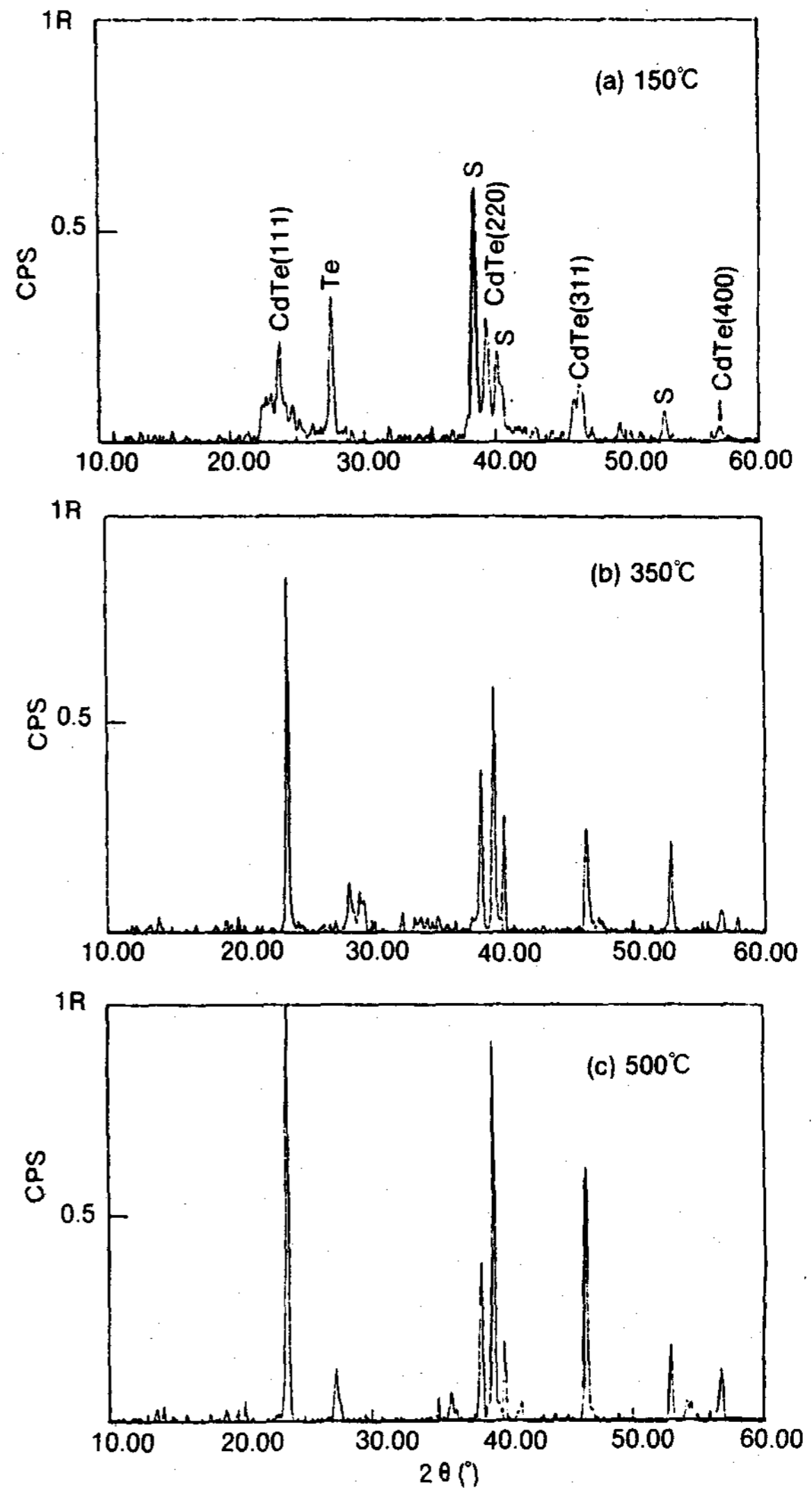


Fig.6 X-ray diffraction patterns of the CdTe films annealed at $150^\circ C$, $350^\circ C$, and $500^\circ C$, for 4hrs in helium gas.

사이에서 제작된 박막의 구조는 모두 cubic zinc-blende구조이며, $x=1$ 인 경우, 즉 CdSe의 박막은 hexagonal wurtzite 구조임을 알 수 있었다. 그리고 열처리에서 의해 금속 Te의 회절 peak는 상당히 감소되는데 이것은 금속 Te가 박막에서 증발되었다는 것을 암시한다.

전해액 중에 TeO_2 가 포함이 된 경우에 제작된 박막에서의 결정 구조가 cubic zinc-blende로 나타나는 까닭은 Fig.3에서 알 수 있는 바와

같이 TeO₂가 한계 전류에 미치는 영향이 SeO₂보다 크기 때문인 것으로 여겨진다.

한편, 열처리 온도와 X선 회절 peak 강도 사이의 관계는 Fig.6과 같다. 몰비 x값이 0인 CdTe박막에서 열처리 온도가 증가할수록 박막의 회절 peak의 강도는 증가하였다. 특히 2θ = 46.3°에 CdTe의 (400)면¹⁹⁾의 peak까지도 확실하게 나타났다. 이 때 금속 Te의 peak는 반대로 감소하므로 열처리를 통해 금속 Te를 제거시킬 수 있었다. 실제로 Fig.7에서와 같이 열처리 온도가 증가하면 CdTe(111면)의 회절 peak의 강도는 증가하며 금속 Te의 peak는 상대적으로 감소되는 것을 알 수 있었다. 이것은 여분의 금속 Te를 가지고 있는 박막을 열처리하면 금속 Te는 표면으로부터 먼저 증발하고 결정 내의 Te의 분열 반응은 최대한 억제되기 때문이라고 생각된다.

결론적으로, 몰비 x=0인 경우에서 얻어진 CdTe박막을 헬륨 기체 속에서 500°C로 4hrs 동안 열처리한 결과 ASTM data¹⁹⁾와 거의같은 순수한 구조를 얻을 수 있었다.

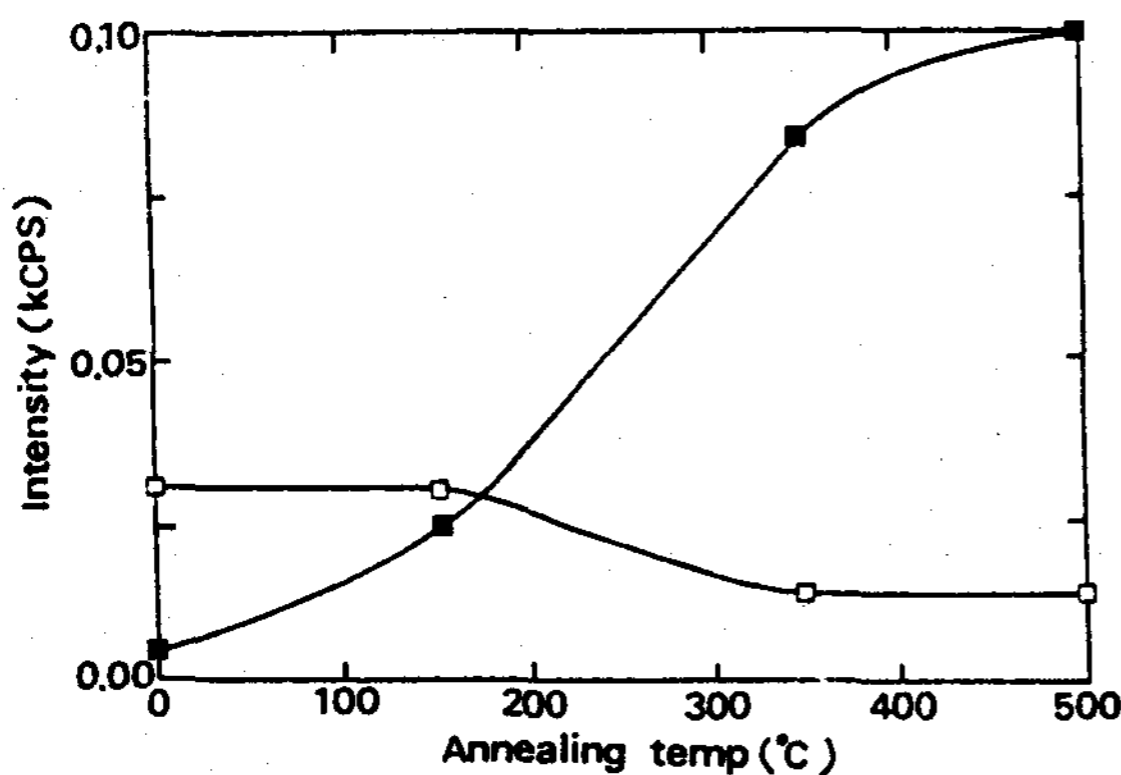


Fig.7 Annealing temperature dependence of the intensity of the X-ray diffraction peak due to CdTe(111) face(■) and free Te(□) in the films used for experiments presented in Fig.6.

V. 결론

본 연구에서는 태양에너지 변환 재료 중의

하나인 CdSe_xTe_{1-x} 계 화합물 반도체 박막을 전착법으로 제작하는 방법을 확립하기 위해 그 생성 반응과 결정구조를 조사하였다.

1. 1M CdSO₄와 1mM(SeO₂+TeO₂)가 포함된 pH=1.4인 전해액에서의 한계 전류는 전착 전위가 -0.20~-0.65V vs. Ag/AgCl에서 나타나며 그 값은 몰비 x값에 따라 차이가 있다. 한계 전류는 전착 전위 -0.45V 근처에서 몰비 x값에 관계없이 거의 일정하며 이 전류 내에서 전착 CdSe_xTe_{1-x} 반도체 박막의 제작이 가능하였다. 또한 이 한계 전류는 [CdSO₄]의 농도에는 거의 무관하며 [TeO₂]의 농도에 비례한다.
2. 박막의 두께는 전착 시간에 비례하며, 몰비 x=0인 경우에 18°C에서 15시간의 전착으로 약 3.2 μm의 CdTe박막을 얻었다.
3. 전착 전위 -0.45V vs. Ag/AgCl에서 제작한 CdSe_xTe_{1-x} 박막은 몰비 x=0~0.8범위에서 cubic zinc-blende구조를 가지며, x의 값이 커질수록 X선 회절 peak는 회절각이 큰쪽으로 shift되어 나타났다. 그리고 몰비 x=1인 경우에는 hexagonal wurtzite 구조를 가진다.
4. X선 회절 측정 결과 금속 Te peak도 함께 나타나는 것으로 보아 박막 표면에 금속 Te가 존재하고 있는 것으로 판단되며, 이 peak는 헬륨 기체속에서 350°C로 4시간 동안 열처리를 하여 거의 소멸시킬 수 있었다. 따라서 몰비 x=0인 박막을 열처리하여 순수한 single phase CdTe를 얻을 수 있다.

REFERENCES

1. J.G. Werthen, J.P. Haring, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, J. Appl. Phys., 54, 5982(1983).
2. 辻高輝, 太陽電池(パワー社, 1986) p.41.
3. G. Hodes, J. Manassen and S. Neagu, Thin Solid Films, 90, 436(1982).
4. M. Abramovich, M.J.P. Brasil, F.Decker, J.R. Moro and P. Motisuke, J. of Solid State Chemistry, 59, 4(1985).

5. J.M. Rosamilia and B. Miller, *J. Electroanal Chem.*, 215, 249(1986).
6. K. Uosaki, N. Karube, T. Kadowaki, S. Sato and H. Kita, *J. Chem. Society of Japan*, 11, 2006(1987).
7. K. Uosaki, H. Kita, *Electrochim. Acta.*, 29, 279(1984).
8. M. Takahashi, K. Uosaki and H. Kita, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 266(1986).
9. R.D. Engelken, T.P. Van Doren, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2904(1985).
10. M. Skyllas-Kazacos and B. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2378(1980).
11. M. Skyllas-Kazacos and B. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2378(1980).
12. M.A. Russak and C. Creter, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 556(1984).
13. B. Miller and J.M. Rosamilia, *Anal. Chem.*, 55, 1281(1983).
14. S.I. Zhdanov, in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, ed. by A.J. Bard (Marcel Dekker Inc., New York, 1975) Chap. IV-8.
15. K. Uosaki, unpublished, Hokkaido Univ., Japan.
16. K. Uosaki, M. Takahashi and H. Kita, *J. Appl. Phys.*, 55, 3879(1984).
17. A. Mondal, T.K. Chaudhuri and P. Pramanik, *Solar Energy Materials*, 7, 431(1983).
18. G. Fulop, M. Doty, P. Meyers, J. Betz, and C.H. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, 40, 327(1982).
19. ASTM X-Ray Powder Data, 15-770.
20. R.N. Bhattacharya, *J. of Applied Electrochemistry*, 16, 168(1986).
21. ASTM X-Ray Powder Data 8-459.
22. ASTM X-Ray Powder Data 4-554.

Electrochemical Deposition of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Thin Films and Analysis of Their Crystal Structure

Young-You Kim · Ki-Seon Lee*

Dept. of Physics Education, Kongju National Univ.
Dept. of Physics, Chungnam National Univ.*

ABSTRACT

$\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) thin films were deposited cathodically on Ti substrates in aqueous sulfuric acid solution containing 1M CdSO_4 and 1mM($\text{TeO}_2 + \text{SeO}_2$). The limiting current was observed in deposition potential ranging from -0.20 to -0.65 vs. Ag/AgCl: although its value has changed a little depending on the mole ratio x , the limiting current was almost constant in deposition potential of -0.45V in spite of the change of mole ratio x . The crystal structure of the $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ thin films was cubic zinc-blende in the range of mole ratio $x=0 \sim 0.8$, and hexagonal wurtzite in the mole ratio $x=1$. When the mole ratio changed from $x=0$ to $x=0.8$, diffraction peaks were shifted to the larger diffraction angle.

The Fabrication of $n^+ - p^+$ InP Solar Cells by the Diffusion of Sulphur

Ki Ung Jung · Seon Tai Kim · Dong Chan Moon

Electronics & Telecommunication Research Institute
Department of Materials, Daejeon National University of Technology*
Department of Electronic Materials, Kwang Woon University**

ABSTRACT

$n^+ - p^+$ Inp homojunction solar cells were fabricated by thermal diffusion of sulphur into a $-p^+ - \text{InP}$ wafer ($p = 4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$), and a SiO film (600\AA thick) was coated on the n^+ layer as an antireflection (AR) coating by an e-beam evaporator. The volume of the cells were $5 \times 5 \times 0.3 \text{mm}^3$. The front contact grids of the cells with 16 finger pattern of which width and space were $20 \mu\text{m}$ and $300 \mu\text{m}$ respectively were formed by photolithography technique.

The junction depth of sulphur were as shallow as about $0.4 \mu\text{m}$. We found out the fabricated solar cells that, with increasing the diffusion time, short circuit current densities (J_{sc}), series resistances (R_s) and energy conversion efficiencies (η) were increased.

The cells show good spectral responses in the region of $5,000 - 9,000\text{\AA}$. The short circuit current density, the open circuit voltage (V_{oc}), the fill factor (F.F) and the energy conversion efficiency of the cell were 13.16mA/cm^2 , 0.38V , 53.74% and 10.1% respectively.