

CdSe 박막의 광도전 특성

전 춘생 · 김 동석 · 허 창수 *

인하대 전기공학과
한국전기연구소 *

Photoconductive Characteristics of CdSe Thin Films

Choon Saing Jhoun · Dong Suk Kim · Chang Su Huh *

Inha Univ.
Korea Electrotechnology Research Institute(KERI) *

요 약

본 논문에서는 진공증착법으로 순수한 CdSe 박막과 미소량의 불순물을 첨가한 CdSe 박막을 제작하고, 그후 제작한 박막을 진공중에서 열처리하여 광도전성 박막으로서의 특성을 조사하였다. 증착시 기판의 온도는 200°C 이고 열처리 온도는 400°C 에서 600°C 에 걸쳐 행하였다. 일반적으로 박막의 광도전성은 열처리 온도가 높을수록 향상된다. 제작된 각 시편의 광전류는 조도의 증가에 따라 직선적인 관계가 나타난다. 제작된 각 시편에 대하여 파장범위 380-850nm에서 광도전특성을 조사한 결과 광응답의 최대치는 700nm 부근이며 불순물을 첨가함에 따라 장파장쪽으로 이동한다. 순수한 CdSe 박막의 경우 240°K 부근에서 양호한 광응답 특성이 나타나나 불순물 첨가의 경우에는 온도가 상승함에 따라 양호한 특성이 나타난다.

ABSTRACT

In this paper, photoconductive pure CdSe films and CdSe films doped with various impurities are fabricated by vacuum deposition and subsequent heat treatment in vacuum. The substrate is kept at 200°C during deposition and temperature generally makes the films more photoconductive. The photocurrent of the films increase linearly with light illumination. Spectral response of photoconductivity is measured at the wavelength range of 380nm to 850nm. The maximum response is found at 700nm in pure CdSe films, but it shifts to the longer wavelength in impurity-doped CdSe films. Photo-response of the pure CdSe films are more sensitive at lower temperature, while the impurity-doped films show the opposite trend.

1. 서 론

최근 반도체 기술이 급속히 발전함에 따라 microprocessor를 기초로한 정보처리 기술이 크게 향상되고 있어, 이에 따른 각종 센서에 관한 관심이 높아지고 있다. 이러한 여러가지 센서 중에서 광센서는 그 종류가 다양하며 여러분야에 걸쳐 광범위하게 이용되고 있다.¹⁾ 광 센서를 사용하는데 있어서 가장 중요한 것은 그 센서가 감지할 수 있는 광의 파장 특성이다.

본 연구에서는 가시광영역에서 동작하는 CdSe박막을 진공 증착법(Vacuum deposition)으로 제작하여 CdSe광 센서의 개발에 그 목적을 둔 것이다. CdSe와 같은 광도전성 물질에 대한 연구는 Freichs가 CdSe등의 단결정을 성장시켜 이들 물질의 전기전도도가 빛의 조사에 따라 민감하게 변한다는 것을 발견함으로써 시작되었다.²⁾ 그 후 여러사람들에 의해 CdSe 단결정의 광도전성이 조사되었다.³⁾⁻⁶⁾ 1957년 R.H.Bube와 L.A.Barton에 의해 CdSe 결정의 광도전성에 대한 연구가 행해졌으며, 1960년대 이후부터 CdSe를 비롯한 II-VI족 화합물 반도체 박막의 제조와 그 전기적 특성에 관한 연구가 진행되고 있다.⁸⁾⁻¹¹⁾ 일반적으로 박막은 작성법에 따라 진공증착법, Sputtering method와 같은 물리적 방법과 화학기상성장법(CVD), Plasma CVD법과 같은 화학적 방법으로 구별할 수 있다. 본 연구에서는 진공증착법으로 n형 반도체인 순수한 CdSe 박막과 미소량의 불순물을 첨가한 CdSe 박막을 제작하여, 광 센서로서의 광도전 효과를 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 실험장치 및 시편제작

본 실험에 사용된 진공장치는 배기속도 330 l/mim인 유희전펌프와 10^{-5} torr까지 배기 가능한 유희산펌프로 구성되어 있으며, 실험에 사용된 증발물질은 CdSe와 첨가물질로 As, Al, Sb을 사용하였다. 기판은 76×26×1.3(mm)의 Microscope용 Slide glass를 사용하고, 이때 모든 기판은 중성세제로 지방분을 제거한 후 초

음과 세정을 하고, 증류수, Isopropyl alcohol로 세척하여 항온조에 넣어 약 350°C로 30분정도 건조시켜 사용하였다. 증발원의 히타는 Tungsten wire(0.5mm×3선)을 Spiral 형으로 감고 이 속에 석영 pot를 만들어 넣어 사용하였다. Substrate히타로는 Tungsten halogen lamp에 반사갯을 설치하여 기판의 온도를 조절하였으며 기판의 온도는 열전대(CA)를 사용하여 측정하였다. 증착하기 이전에 기판의 온도를 약 400°C로 하여 1시간동안 배기시키면서 기판의 잔여 불순물을 제거한후 증착시에는 기판의 온도를 약 200°C로 유지시켰다. 이때 Bell jar내부의 진공도는 5×10^{-5} torr이다. 이때 제작된 CdSe 박막의 증착률은 2300 Å/min이다. 기판에 증착된 CdSe 박막의 결정성을 높이기 위해 시편을 진공중에서 각각 400°C, 500°C, 600°C로 30분간 열처리하였으며 이때 온도의 상승시간, 하강시간을 서서히 조절하였다. 시간에 따라 Substrate에 증착된 CdSe와 As, Sb, Al등의 양을 측정하여 불순물의 함량을 계산한 결과 각각 As : 0.37(wt%), Sb : 0.37(wt%), Al : 0.07wt%를 구할 수 있었다. 증착막의 크기는 10×10(mm)로 제작하고 CdSe 박막과 Ohmic contact를 유지하는데 양호한 물질로는 Ga, In 등이 있는데 본 실험에서는 진공증착이 용이한 In을 증착하고 Silver Paste로 리드선을 접속하였다. 그리고 Ohmic contact의 여부를 Oscilloscope로 조사하였다. 열처리 온도의 변화에 따른 박막의 표면상태를 SEM(scanning electron microscope)로 촬영하여 입도(grain)를 관찰하였다. 또한 박막의 결정구조를 X-선 회절기로 조사하였다.

2.2 실험방법

제작된 시편의 광도전 특성을 조사하기 위한 Block diagram은 그림1과 제작된 시편에 대하여 광의 파장에 따른 광전류의 변화와 시편의 온도를 변화시켜 이에 따른 광전류를 Electrometer(미, Keithly Instrument Co., Type 610C)로 측정하여 광도전 특성을 조사하였다. 이때 광에 대한 응답시간을 고려하여 광을 조사시킨 후 약 10초간 경과한후 시편의 도전특성을 조

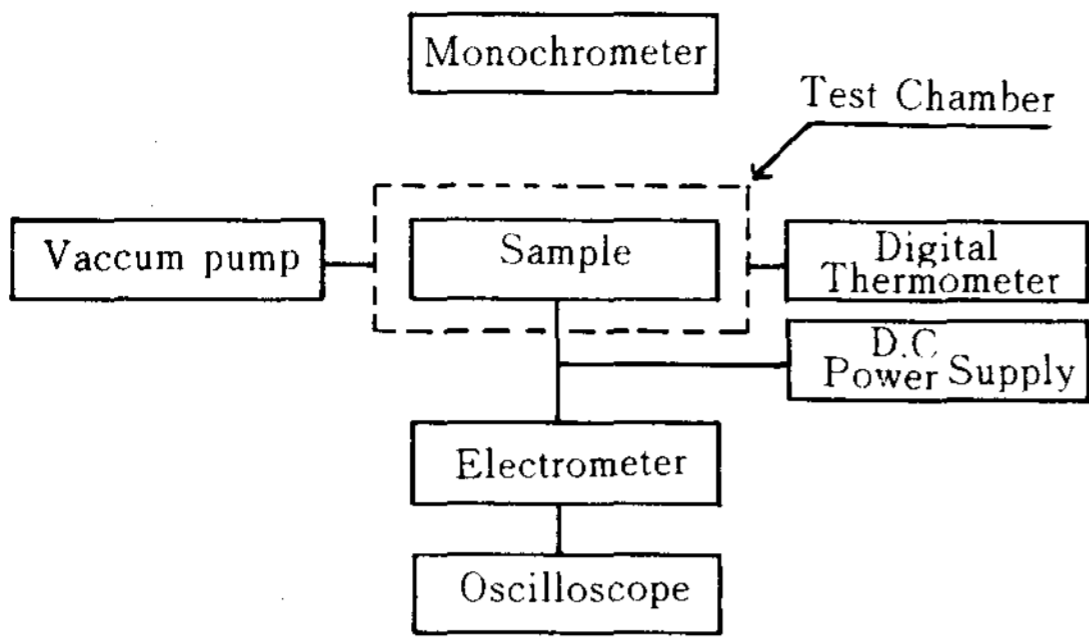


Fig.1 Block diagram of photo conductivity measurements

사였다. 시편을 test chamber에 넣고 공기중의 습기나 기타 다른 물질의 영향을 줄이기 위하여 Vacuum rotary pump로 배기시켰다. 온도변화에 따른 특성을 조사하기 위하여 액체질소를 사용하여 200~300°K 범위내에서 변화시키고 특히 시편에 성애가 생기는 것을 방지하기 위하여 저온부터 온도를 증가시키면서 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 전압-광전류 특성

그림 2.은 순수한 CdSe 시편과 불순물을 첨가한 시편의 전압에 대한 광전류 특성을 나타낸 것이다. 인가 전압에 대하여 파장 700(nm)의 단색광을 조사시킨 광전류와 광을 조사하지 않은 암전류의 변화를 측정하였다. 일정한 파장의 광을 조사하였을때 전압과 전류 특성은 $I=KV^n$ 의 식으로 표시된다.¹³⁾ 이 식에서 n은 상수로서 거의 1에 가까운 값을 갖게 되며, 따라서 I와 V는 직선적인 관계를 유지한다. 본 실험에 의하면 시편을 열처리 하지 않은 경우에는 광도전성이 아주 미약하게 나타났으나, 열처리 과정을 거친 시편은 광도전성이 현저하게 증가함을 볼수 있다. 이와같은 변화는 열처리전의 각종결함이 소멸되기 때문이라 생각된다. 순수한 CdSe 박막의 경우보다 불순물을 첨가하였을때 양호한 광전류 특성을 얻을수 있었다. 그림3은 조도를 변화시켰을 때의 광전류의 변화를 나타낸 것이다. 광원으로서 200(W)

Tungsten lamp를 사용하여 조도 1000lx에서

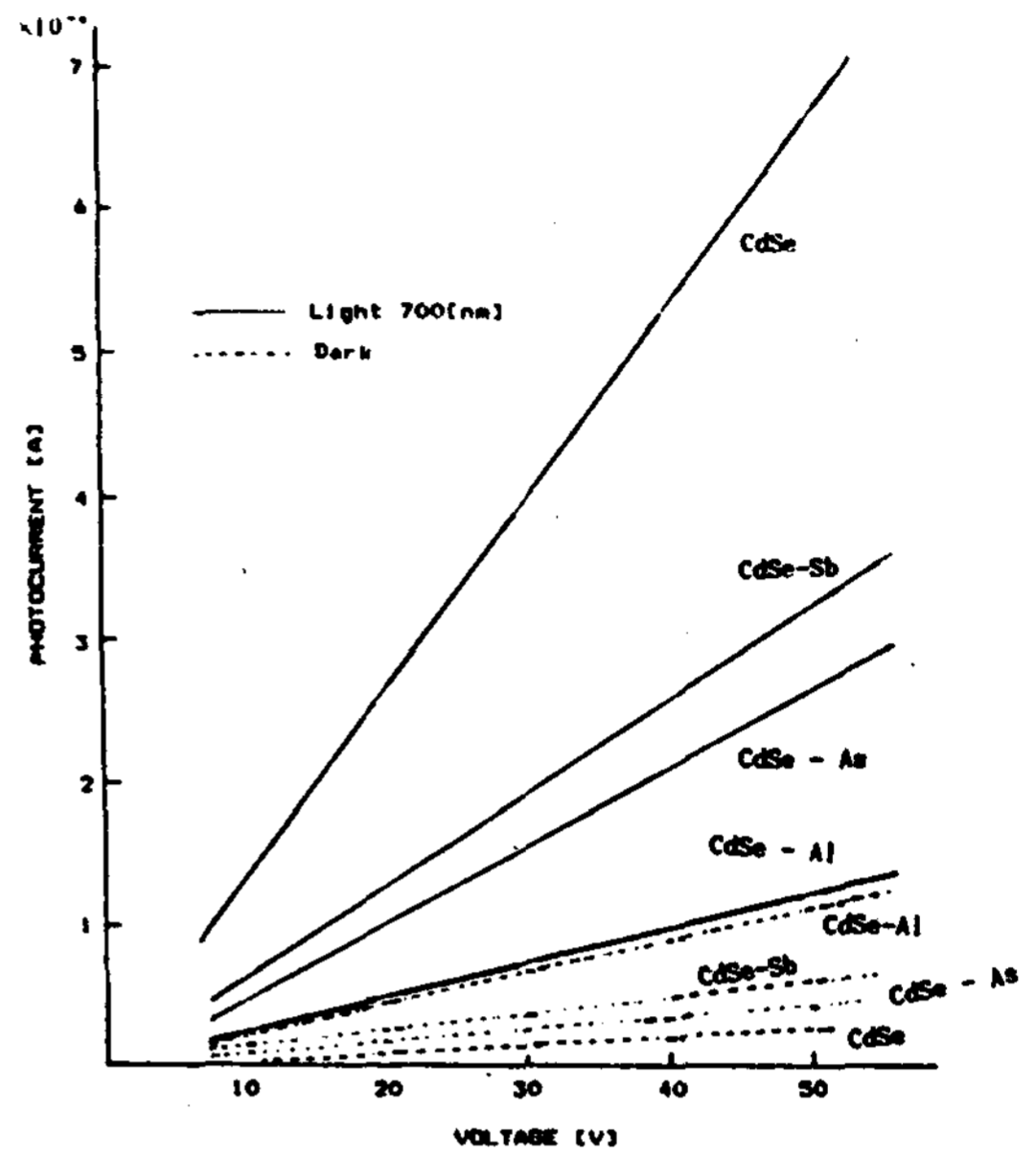


Fig.2 Photocurrent vs. Voltage(Applied vtg. : 10 [V] Annealing Temp. Ta=600[°C])

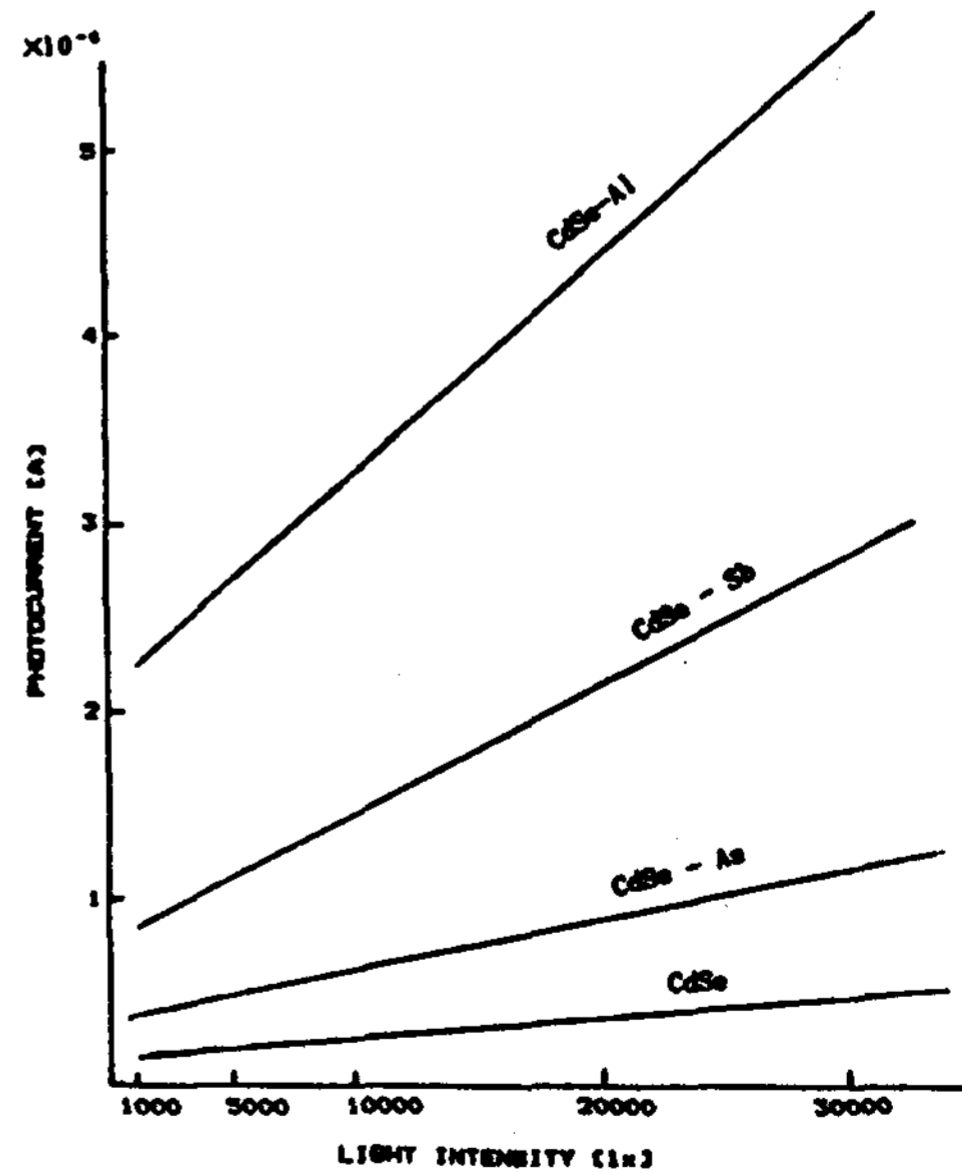


Fig.3 Photocurrent vs. Light Intensity(Applied vtg. : 10[V] Ta=600[°C])

30,000 lx에 걸쳐서 변화시키면서 실험하였다. 조도가 증가함에 따라 광전류가 첨가하였을때 양호한 광전류 특성을 나타내었다. 이 광전류 특성은 일반적으로 실용화되고 있는 광도전체의 특성과 거의 같은 경향을 갖는다.

3.2 광파장-광전류 응답특성

그림4는 순수한 CdSe 시편과 이에 불순물을 첨가한 시편에 대하여 가시광주파수 응답을 조사한 것이다. 전극간에 일정한 전압 10(V)를 인가하고 가시광의 파장변화에 따른 전류 변화를 조사하였다. 순수한 CdSe 시편의 분광 응답 최대치는 700(nm)부근에서 나타났고 불순물을 첨가한 시편의 최대치는 장파장쪽으로 이동하였다. 이것은 불순물의 첨가로 CdSe 박막에 불순물 준위가 형성되어 전도대에 대한 Energy gap이 적어지기 때문이라고 생각한다. 광 주파수 응답의 흡수단(absorption)으로 부터 순수한 CdSe시편의 금지대 폭을 알 수 있다. 순수한 CdSe 박막의 경우 최대 광전류 값을 나타내는 700(nm)파장에 대응하는 에너지는 식 $\lambda \leq hc/Eg(m) = 1.24 \times 1/Eg(\mu m)$ 에서 1.77(eV)이다. 이값은 단결정 CdSe의 경우보다 크다. 이것은 결정구조의 결함에 원인이 있다고 생각된다. 불순물을 첨가한 경우 최대 광전류 값을 나타내는 경우의 파장은 As 첨가의 경우 800(nm), Sb 첨가의 경우 780(nm), Al첨가의 경우 740-760(nm) 부근이다. 본 실험에서 얻은 CdSe시편의 분광 감도 결과는 R.H.Bebe와 L.A.Barton⁴⁾의 실험과 거의 같은 결과를 나타낸다.

3.3 저온도하에서의 광전류 응답 특성

그림5은 저온도 분위기에서 측정한 광응답 특성을 나타낸 것이다. 시편의 온도를 200(°K)로 일정하게 유지하고 여러가지 파장의 단색광을 조사시켜 광전류 변화를 측정하는 것이다. 상온에서 보다는 저온도(200(°K))일때에 파장에 대한 광응답의 최대치가 보다 단파장쪽으로 이동하였다. 이것은 저온도로 갈수록 불순물 준위의 여기상태가 감소하기 때문이라고 볼 수 있다. 즉 여기 상태의 불순물 준위가 감소하면

전자가 전도대로 올라가는데 필요한 광양자가 크게 되어 흡수단이 작아지는데 원인이 있다고 생각한다.

광의 파장이 길어지면 흡수율이 급격히 증가하는 부분(흡수단)이 생긴다. 광속도를 c,

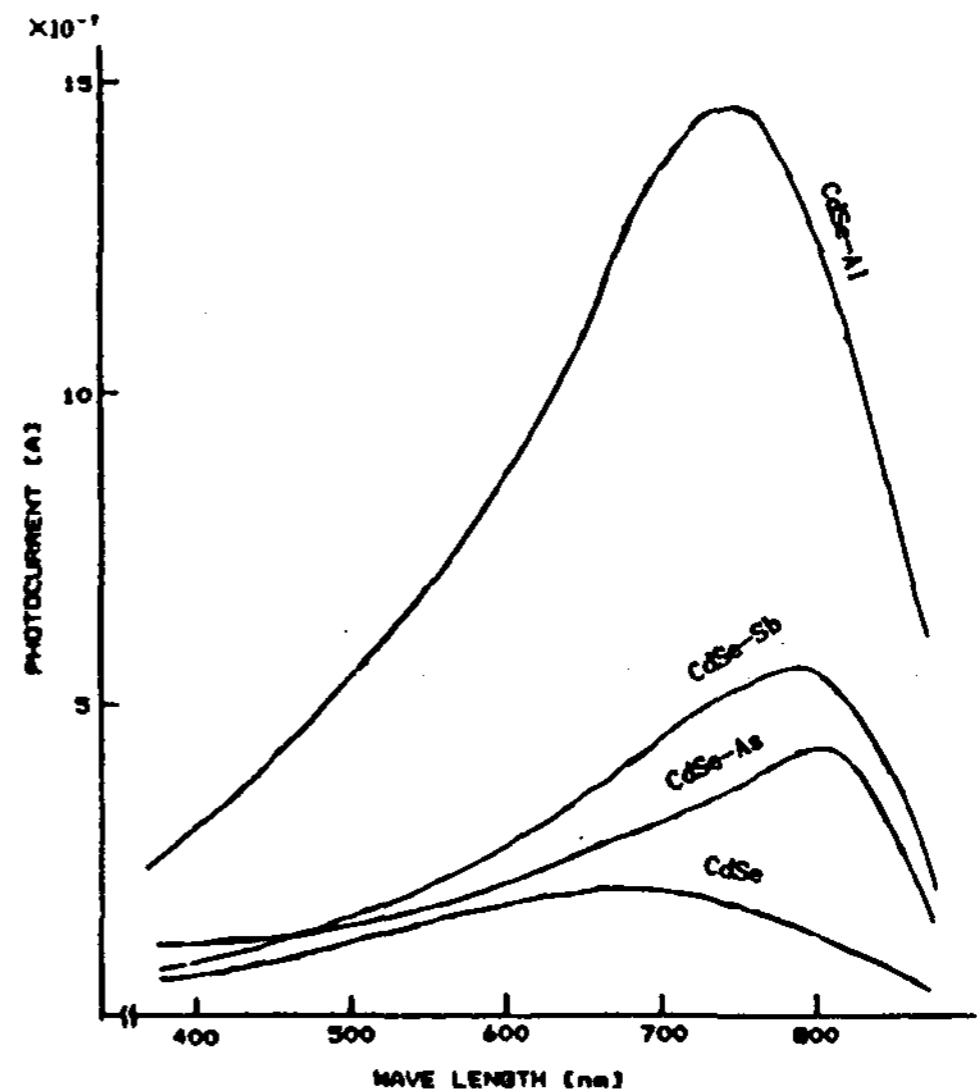


Fig.4 Spectral Response of Photocurrent (Applied vtg. : 10[V] Ta=600[°C])

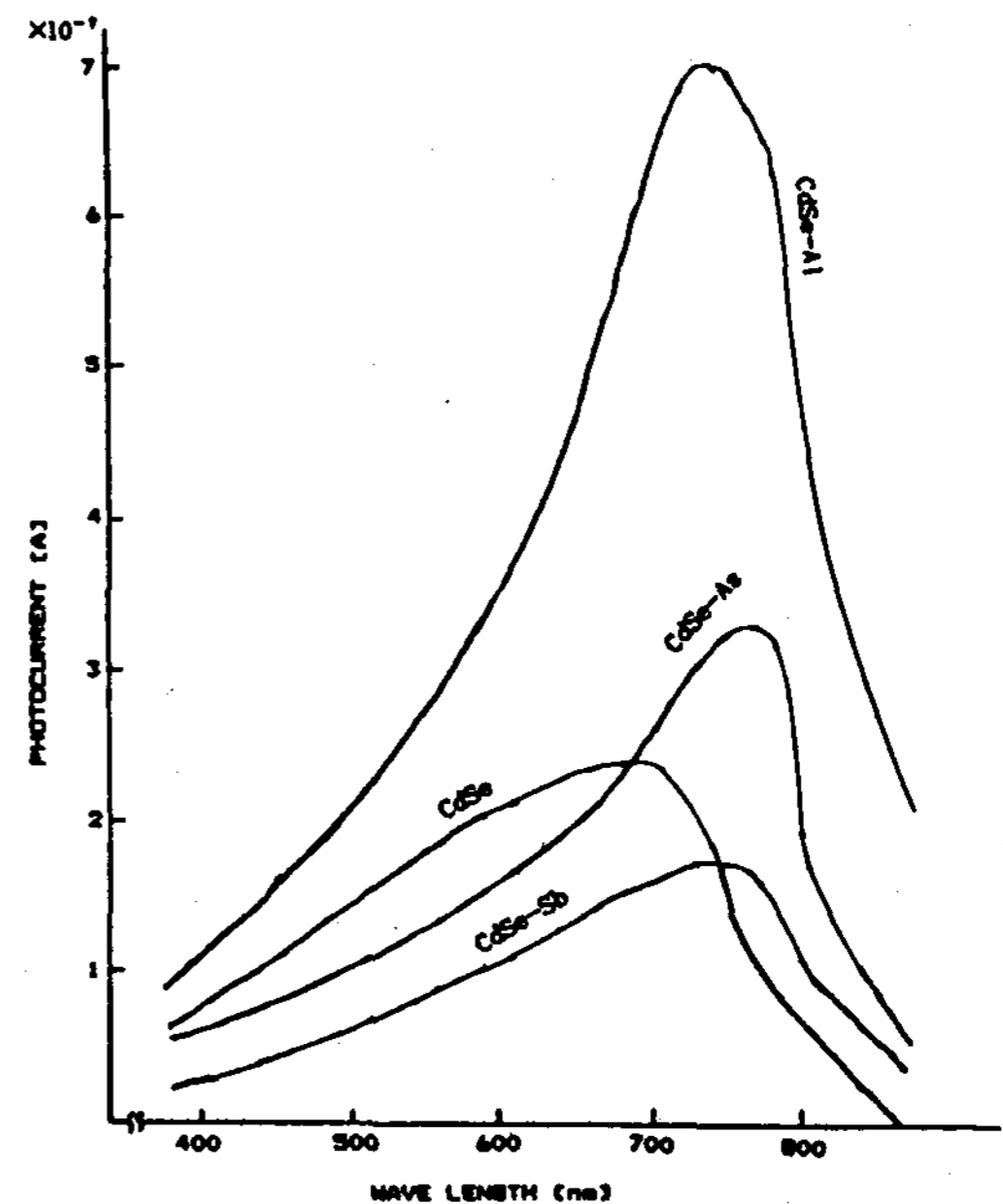


Fig.5 Spectral Response of Photocurrent at 200 K (Applied vtg. : 10[V] Ta=600[°C])

Plank 상수를 h 라 할때 흡수에 있어서 파장 λ 인 광양자 hc/λ 가 가전자대에서 전도대로 전자를 올리는데 필요한 에너지 E_g 보다 작으면 $\lambda = hc/E_g$ 에서 흡수단이 생기게 된다. 그림 6, 7, 8, 9들은 순수한 CdSe박막 및 불순물을 첨가한 시편에 대하여 온도변화에 따른 광응답 특성을 나타낸 것이다. 순수한 CdSe박막의 경우 240(°K) 부근에서 불순물 첨가의 경우에는 온도가 상승함에 따라 더욱 양호한 특성을 나타내었다.

3.4 온도-전도도 특성

그림10은 암상태와 일정한 파장 700(nm)의 단색광을 조사하였을때 온도 변화에 따른 도전율의 의존성을 나타낸 것이다. 광을 조사하지 않은 암상태하에서 온도가 낮아지면 전도도는 $\sigma_D = ae^{-E/KT}$ 로 감소한다. 여기서 E는 활성화 에너지이다. 일정한 파장의 광을 조사하였을때 온도의 의존성은 $\sigma_D - \sigma_{D0} = Ae^{-E/KT}$ 이다.¹³⁾ 본 실험에서 얻은 결과는 거의 이론식과 일치함을 알 수 있었다. 일정한 파장의 광을 조사하였을 때 보다는 암상태에서 시편 온도에 따른 전도도의 의존성이 크게 나타났다.

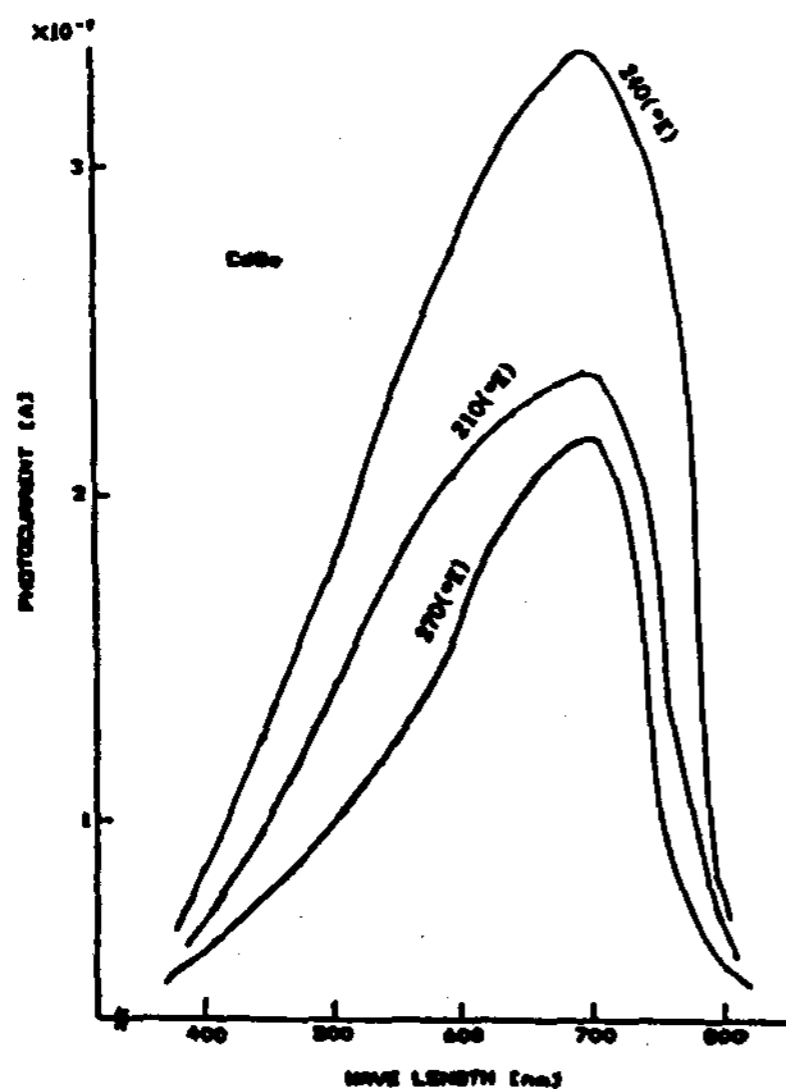


Fig.6 Spectral Response of Photocurrent of pure CdSe films measured at different temperature.
(Applied vtg. : 10[V] Ta=600[°C])

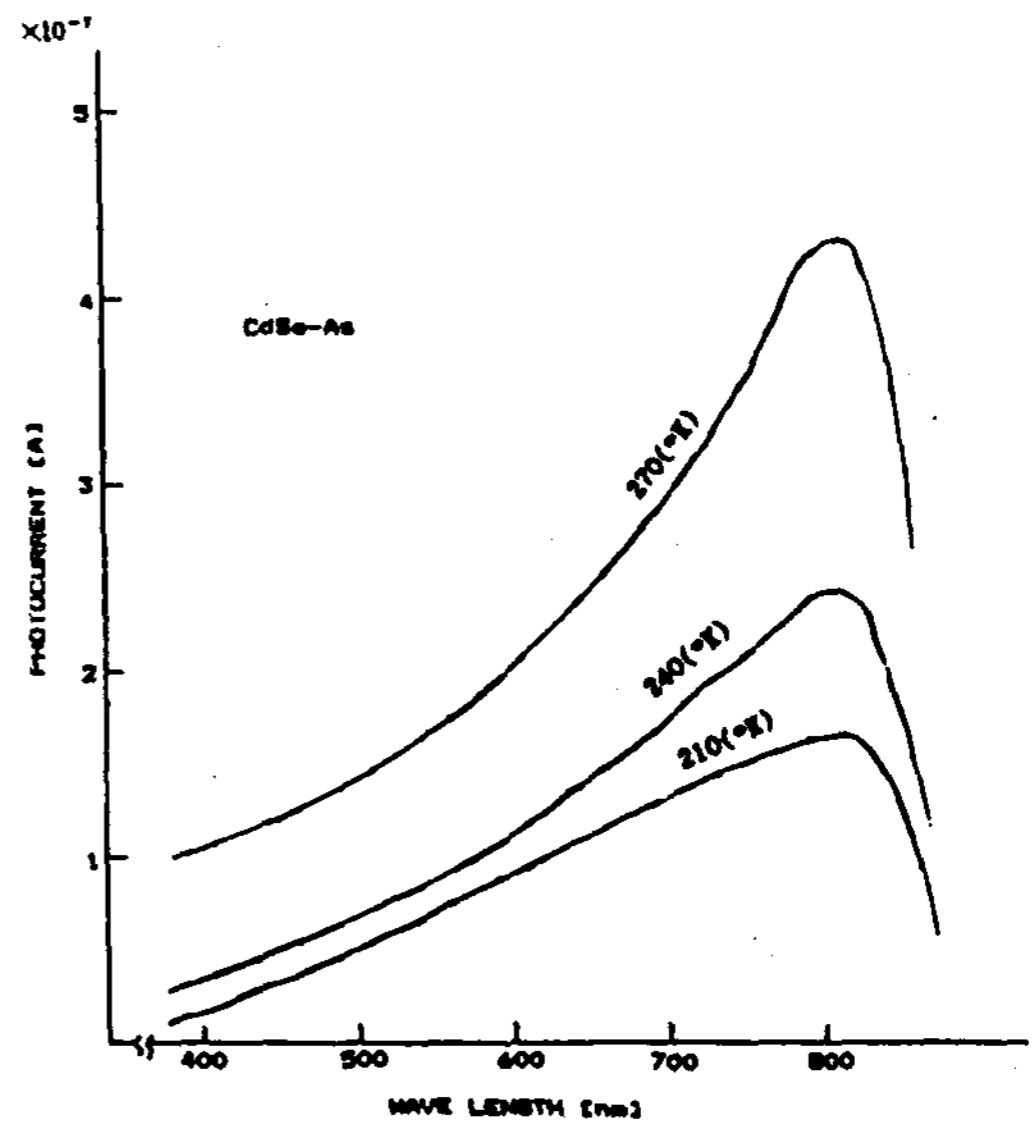


Fig.7 Spectral Response of Photocurrent of As-doped CdSe films measured at different temperature.
(Applied vtg. : 10[V] Ta=600[°C])

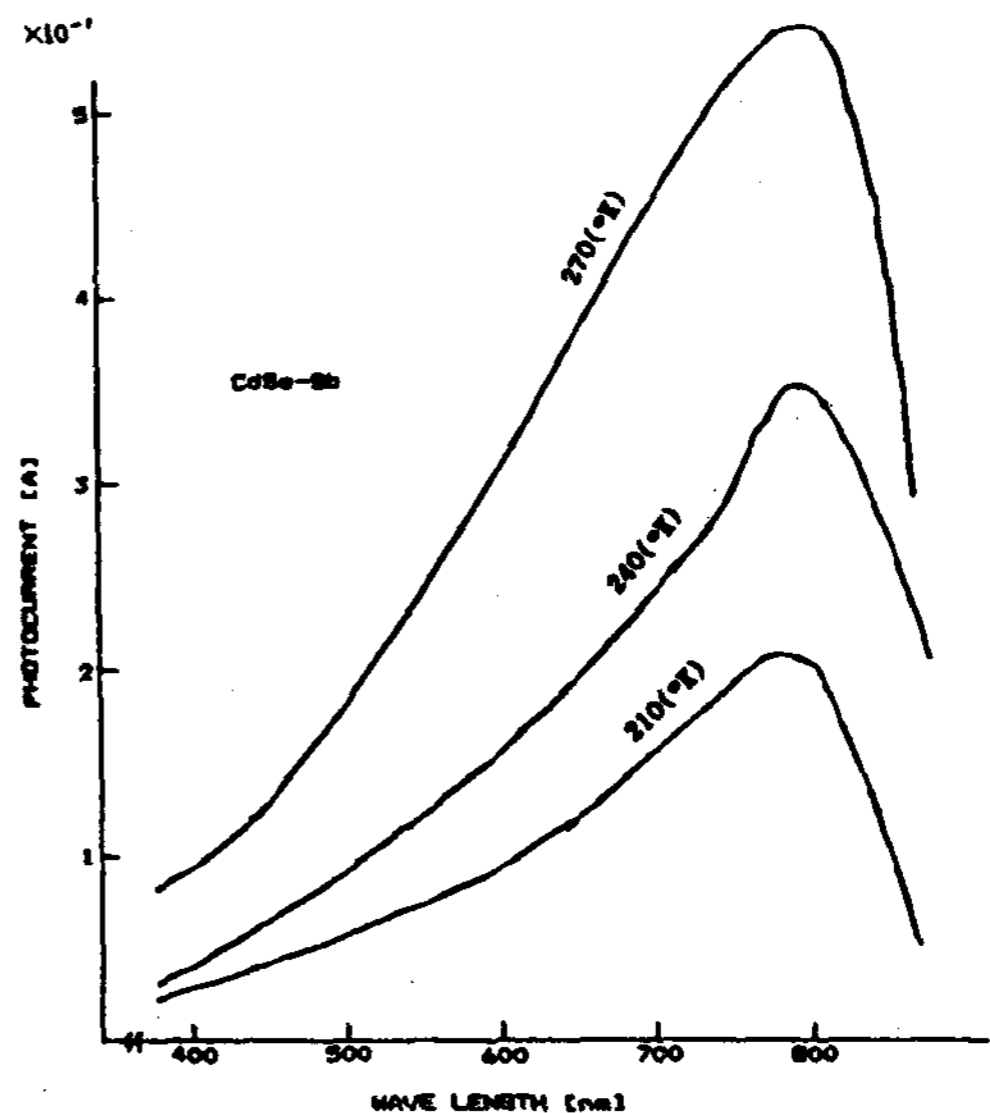


Fig.8 Spectral Response of Photocurrent of Sb-doped CdSe films measured at different temperature.
(Applied vtg. : 10[V] Ta=600[°C])

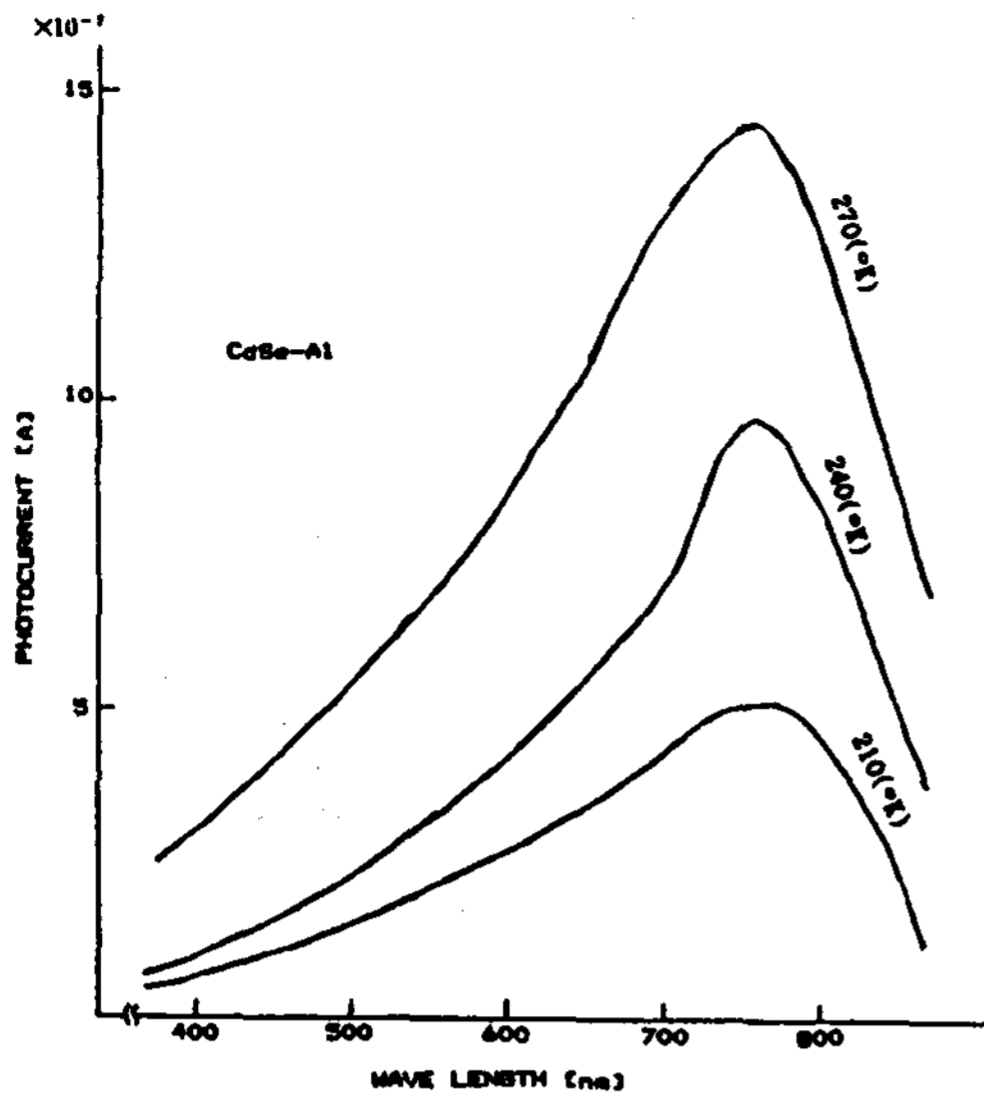


Fig.9 Spectral Response of Photocurrent of Al-doped CdSe films measured at different temperature.
(Applied vtg. : 10 [V] Ta=600 [°C])

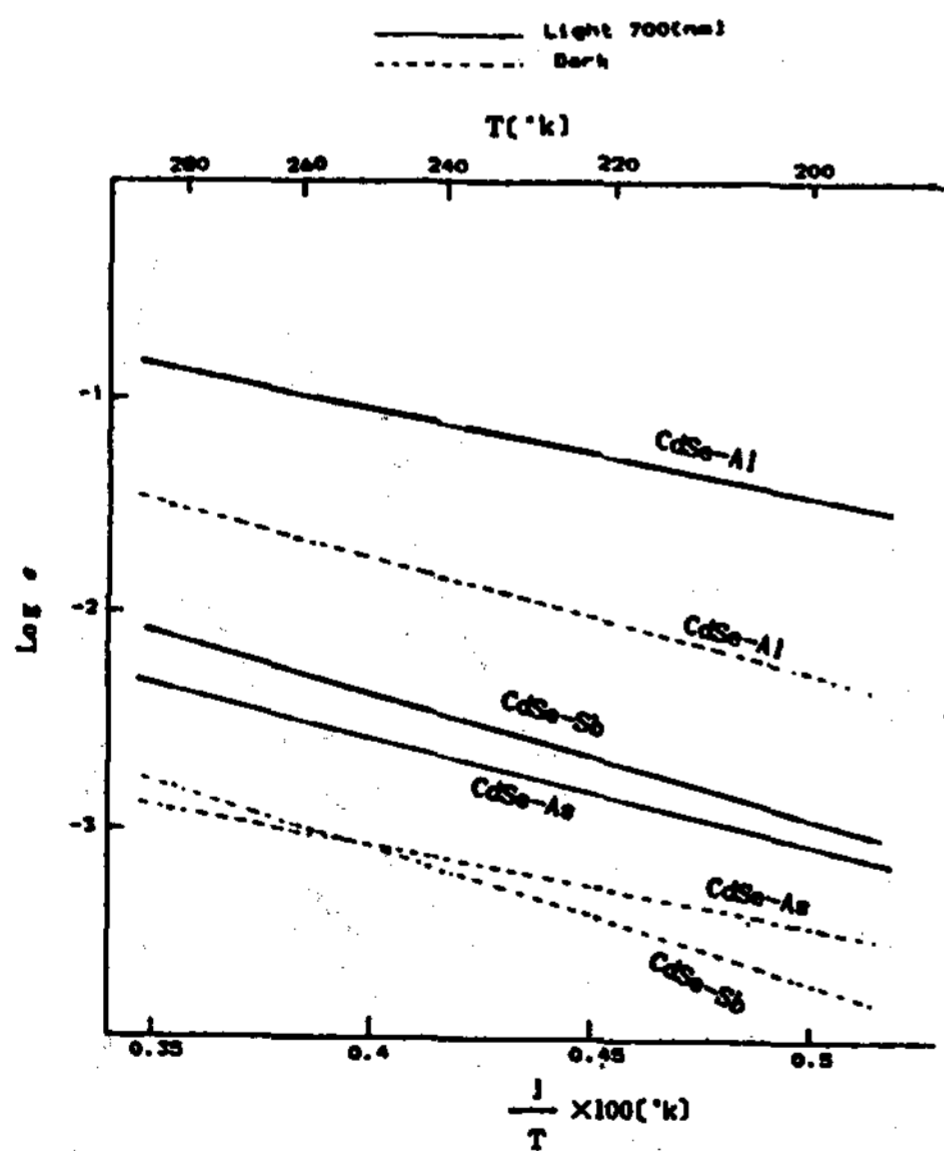


Fig.10 Conductivity vs. Temperature
(Applied vtg. : 10 [V] Ta=600 [°C])

3.5 열처리 온도에 따른 광전류 응답 특성

그림11은 순수한 CdSe시편의 열처리 온도 변화에 대한 광응답 특성을 나타낸 것이다. 순

수한 CdSe시편을 진공중에서 열처리하였을 때 열처리 온도가 증가함에 따라 분광 응답 특성이 향상되었다. 사진1.은 열처리 하지않은 CdSe박막 시편과 400, 500, 600(°C)에서 열처리한 시편의 표면 상태를 나타낸 것이다. 열처리온도가 높아짐에 따라 Grain이 성장하는 것을 볼수 있다. 그림 12, 13, 14는 불순물을 첨가한 시편의 열처리 온도가 증가함에 따라 분광응답 특성이 향상됨을 알수 있다. 그림15.는 실험에 사용된 박막의 결정 구조를 알아보기 위하여 X-선회절 조사한 것이다. 그림15(a)는 열처리 하지 않은 박막의 회절현상으로서 (002)면에 의한 회절선이 나타났다. 즉 결정의 C축이 기판에 수직하게 성장하고 있음을 볼수 있다. 그림15(b), (c), (d)의 경우에서 열처리 온도가 높아짐에 따라 (002)면에 의한 회절선이 날카롭게 나타남을 알 수 있는데 이것으로 결정성이 향상되었다는 것을 확인할 수 있다. 이것은 사진1의 SEM사진의 결과와도 일치한다.

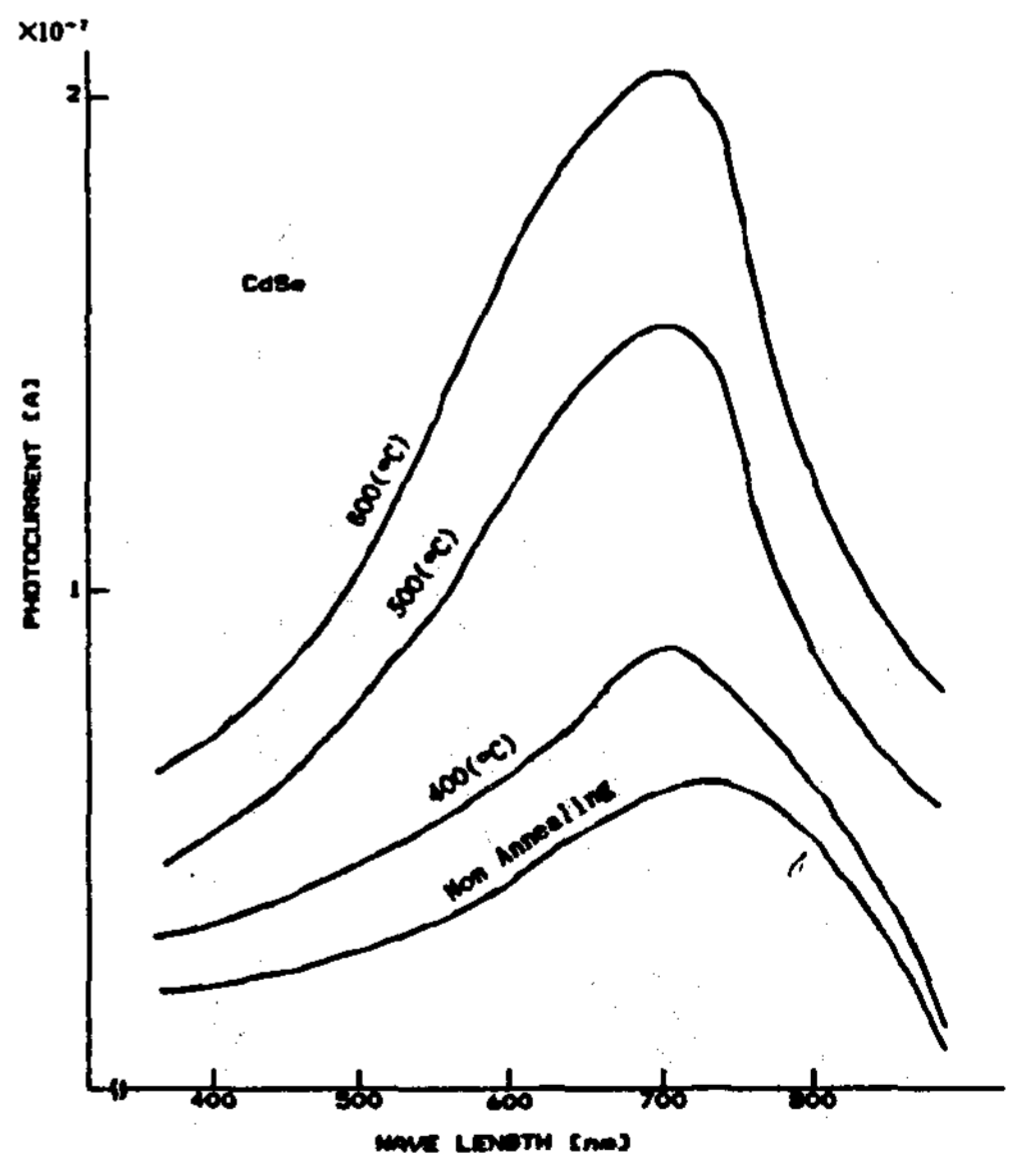
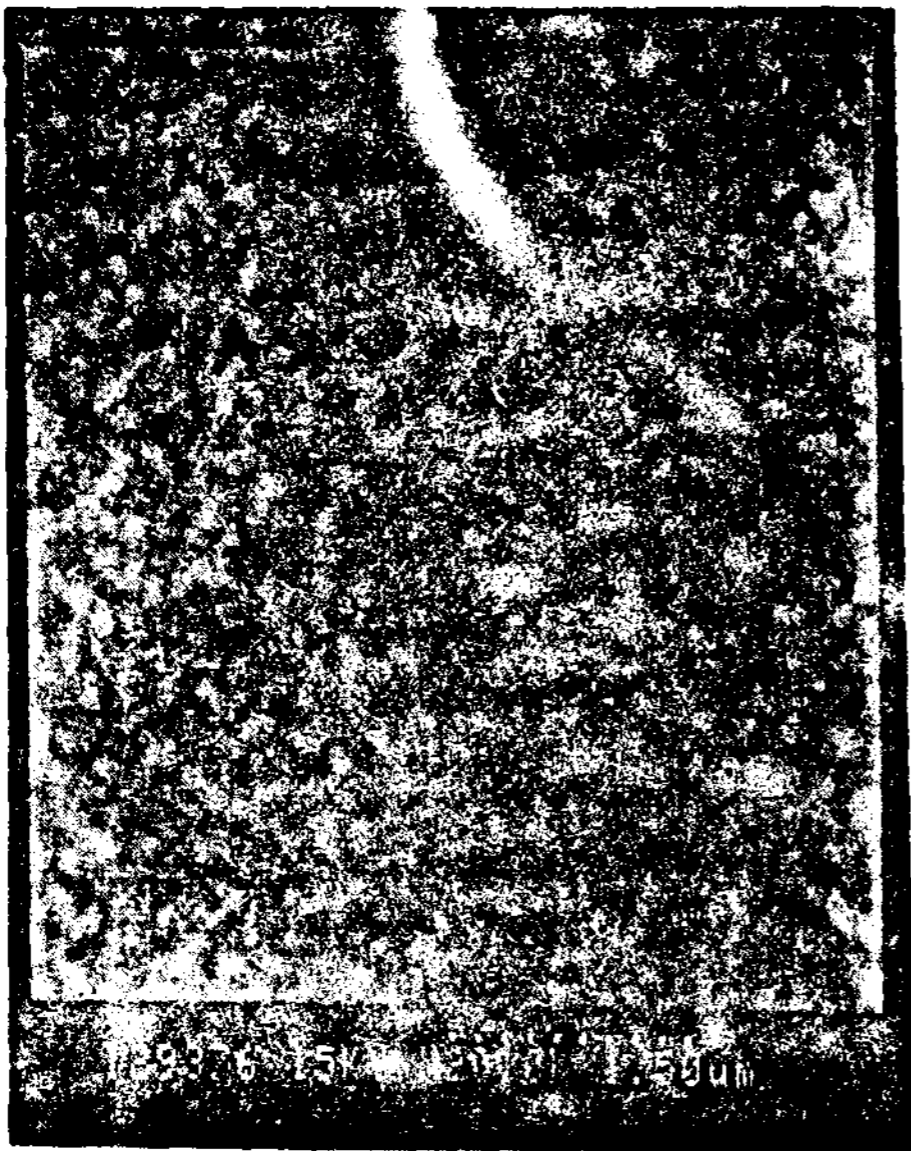


Fig.11 Spectral Response of Photocurrent of pure CdSe films under various annealing temperature.
(Applied vtg. : 10 [V])



(a) Non-annealing



(b) Ta=400°C



(c) Ta=500°C



(d) Ta=600°C

사진1. Scanning electron micrograph of CdSe thin films

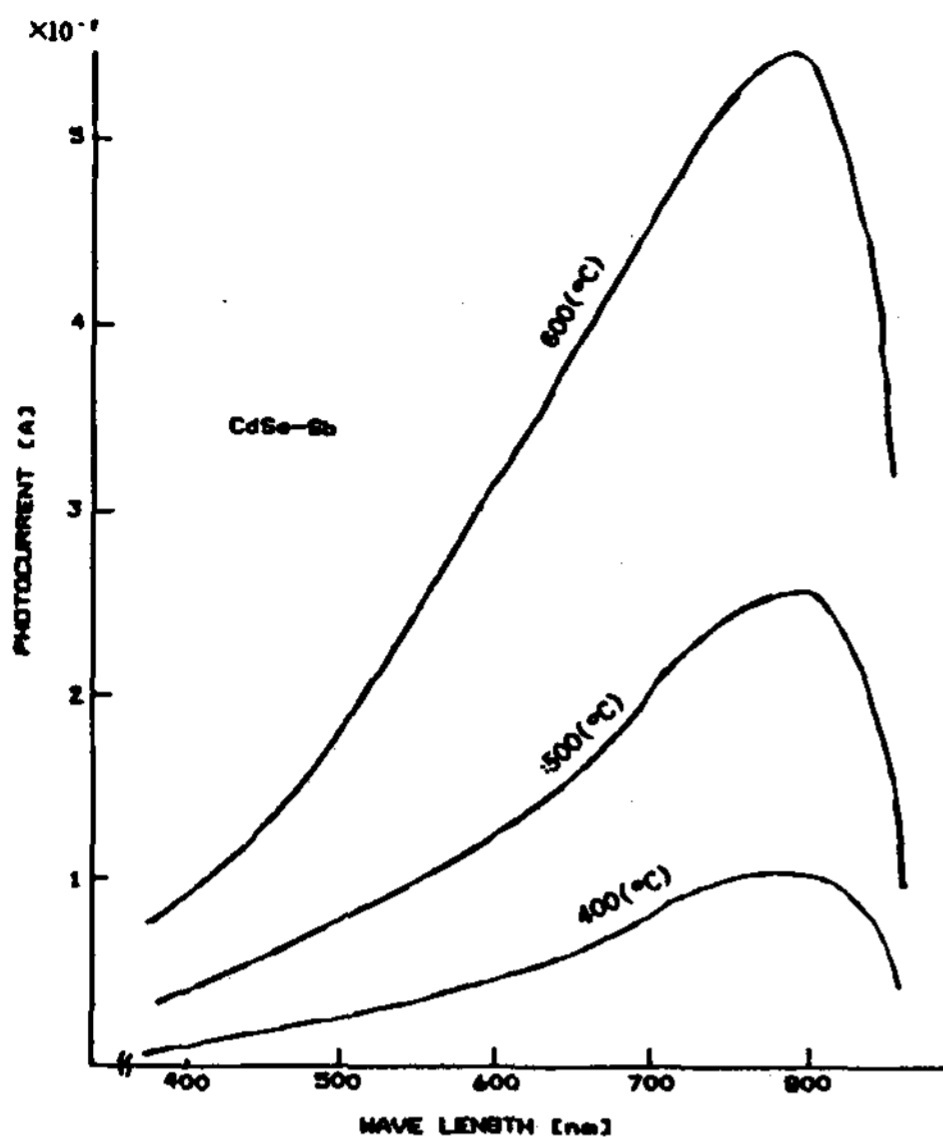


Fig.12 Spectral Response of Photocurrent of Sb-doped CdSe films under various annealing temperature. (Applied Vtg. : 10[V])

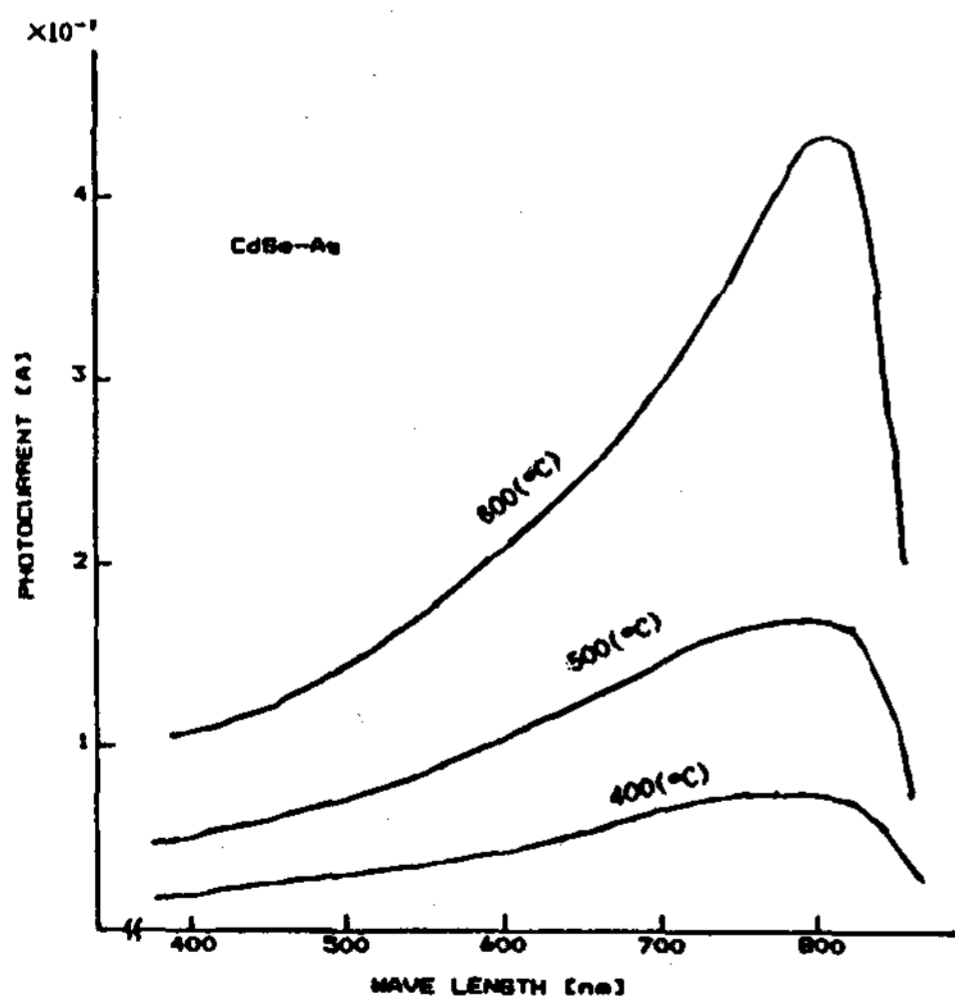


Fig.13 Spectral Response of Photocurrent of As-doped CdSe films under various annealing temperature. (Applied vtg. : 10[V])

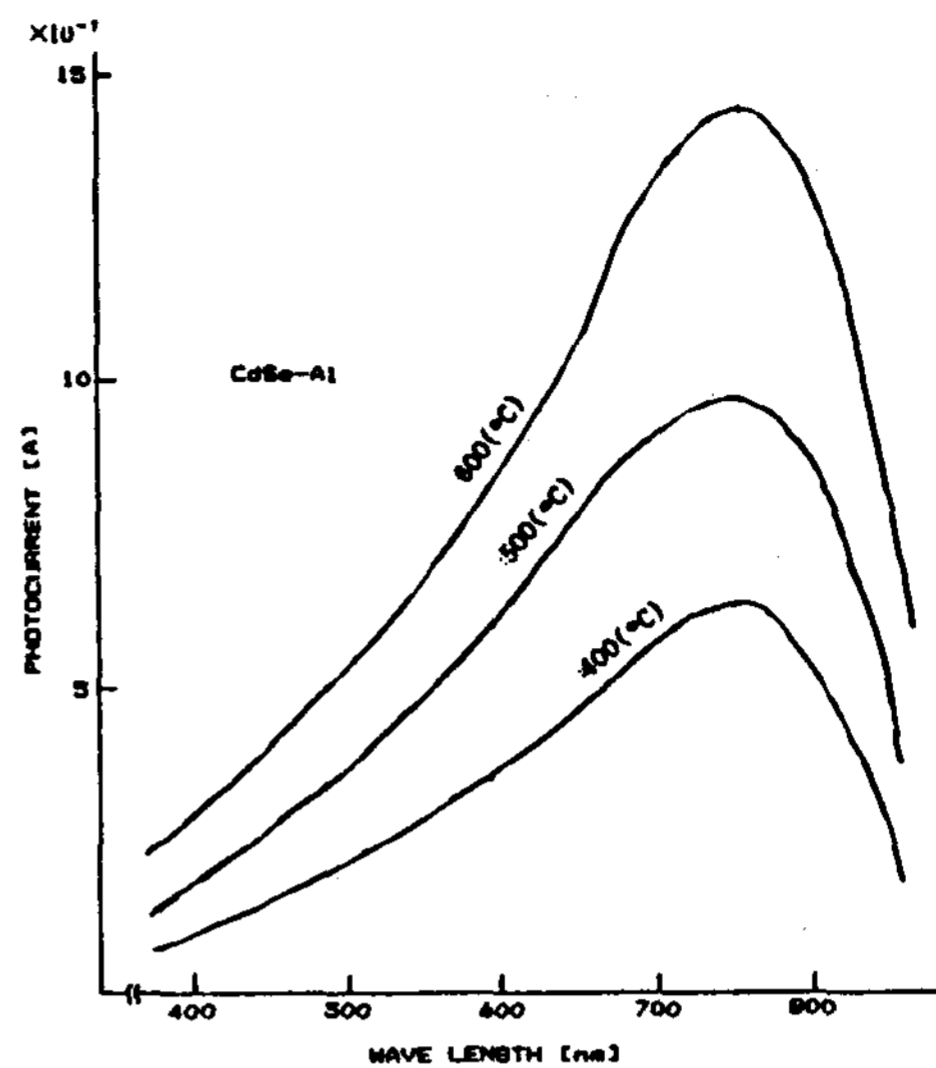


Fig.14 Spectral Response of Photocurrent of Al-doped CdSe films under various annealing temperature. (Applied Vtg. : 10[V])

4. 결 론

II-VI 화합물 반도체인 CdSe를 진공증착한 후 이에 대한 광도전 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 광의 파장 변화에 따른 광응답의 최대치는 순수한 CdSe박막의 경우에는 700(nm)부근이고, 불순물을 첨가함에 따라 장파장 쪽으로 이동하였다.

2) 순수한 CdSe박막의 경우 240(°K) 부근에서 양호한 광응답 특성을 나타내었고 불순물 첨가의 경우에는 온도가 상승함에 따라 특성이 좋아짐을 알 수 있었다.

3) 일정한 파장의 단색광을 조사하였을 때 보다는 암상태하에서 시편 온도 변화에 따른 전도도의 의존성이 크게 나타났다.

4) 순수한 CdSe박막은 열처리 온도(400~600°C)가 증가함에 따라 광응답 특성이 향상되었다.

이미 보고된 CdSe박막에 대한 연구와 본 연구에서 취급한 CdSe박막에 대한 광응답 특성에 비교한 결과 거의 근사한 값을 이루었고 이에 불순물을 첨가하면 더욱 양호한 특성을 가진다는 사실을 확인할 수 있었다.

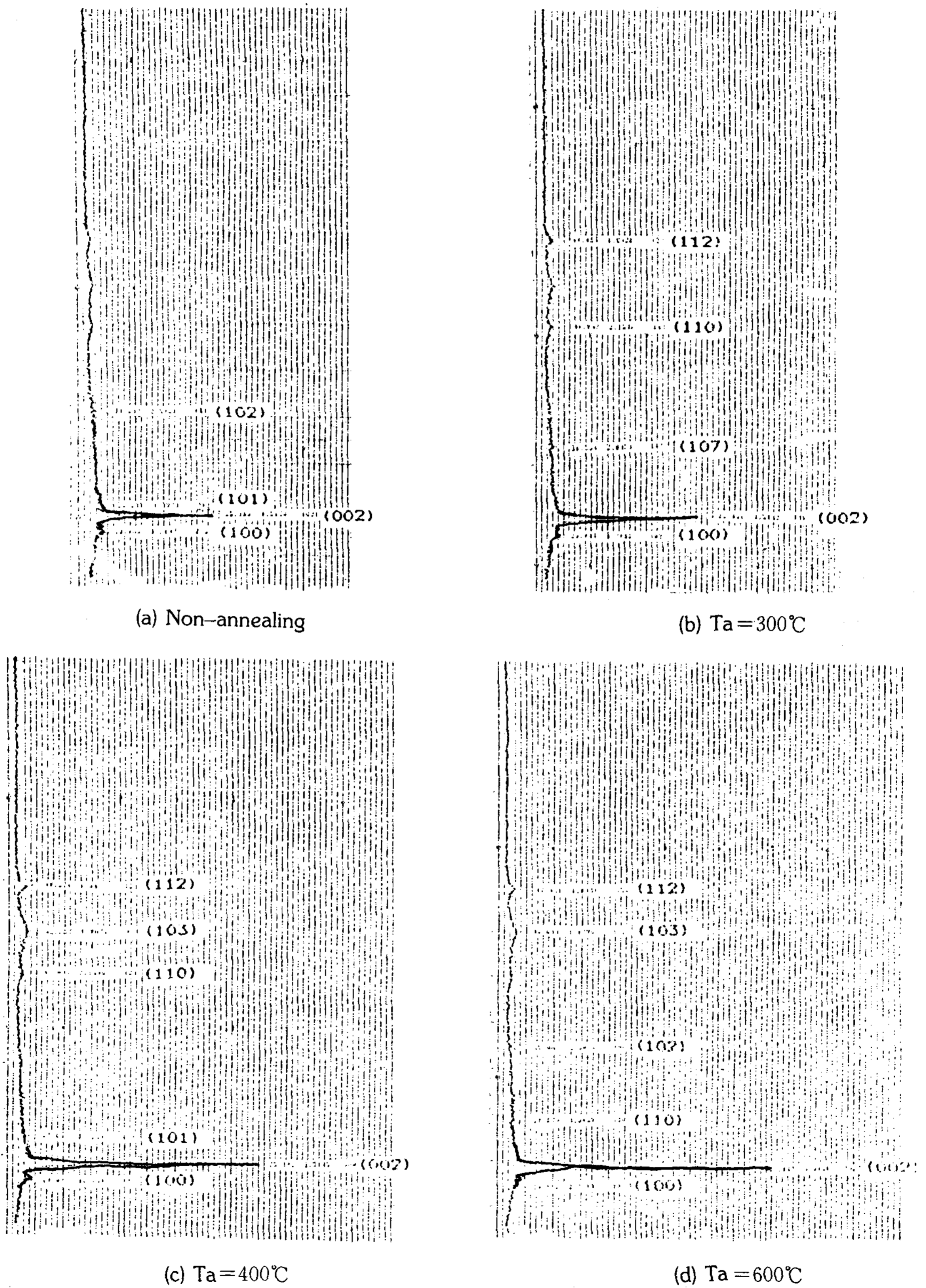


Fig. 15 X-ray diffraction pattern of CdSe thin films

참고 문헌

1. 高稿清, “ヤンサ技術入門”, p.39, 工業調査會.
2. R. Frerichs, “The Photo-Conductivity of “Incomplete Phosphors”, *phys. Rev.*, Vol. 72, p.594, 1947.
3. R. H. Bube, “Analysis of Photoconductivity Applied to Cadmium-Sulfide-type Photoconductors”, *J. Phys. Chem. Solids.*, Vol.1, p.234, 1947.
4. R. H. Bube and L. A. Barton, “Some aspects of photoconductivity in Cadmium Selenide crystal”, *J. Appl. phys.*, Vol.34, p.163, 1963.
5. E. H. Stupp, “Photoconductivity in CdSe”, *J. Appl. phys.*, Vol.34, p.163, 1963.
6. R. H. Bube, “Photoelectronic properties of Imperfections in Cadmium Sulfo-Selenide solid Solutions”, *J. Appl. phys.*, Vol.35, p.586, 1964.
7. Y. Sakai, et al., “Evaporated films of CdSe”, *Jap. J. Appl. phys.* Vol.2, p.662, 1963.
8. K. Shimizu, “Electrical Properties of CdSe evaporated films”, *Jap. J. Appl. Phys.*, Vol.4, p.627, 1965.
9. S. Ray, et al., “Properties of Vacuum-Evaporated CdS thin films”, *Jap. J. Appl. phys*, Vol.19, p.1889, 1980.
10. K. Tanaka, “Photoconductivity of CdSe films prepared by a Vapor evaporating reactive sputtering method”, *Jap. J. Appl. phys.*, Vol.9, p.1070, 1970.
11. R. Zulleg, et al., “Solid State electronics”, Pergamon Pross, 6, p.645, 1963.
12. J. C. Erskine, et al., “CdSe thin film transistors”, *J. Acd. Sci. Techn.*, Vol.15, No.6, p.1823, 1978.
13. Goro. Kuwabara, “The optical and electrical Properties of Cadmium Sulphide films”, *J. phys. Soc. Jap.*, Vol.9, No.1, p.97, 1954.

ABSTRACT

The present study was to investigate the use of a phase change material for hydronic radiant floor heating. Two identical unit test cells sized $1.8\text{m}^L \times 1.8\text{m}^W \times 1.8\text{m}^H$ were built and installed with specially designed $1.6\text{m}^T \times 9\text{cm}^W \times 80\text{cm}^H$ aluminum Ondol-panels holding 1.25kg of calcium chloride hexahydrate(CCH) each.

It was found that the Ondol-panel with CCH reduced the room temperature fluctuations and maintains the phase changing temperature for considerably long duration, 2~4 times of heating hour, over no-CCH one.

Heat Transfer Characteristics for Inward Melting in a Horizontal Cylinder**Sung Bae Yum · Chang Shik Hong***

Dept. of Chemical Technology College of Industry & Art Hongik Univ.

Dept. of Chemical Engineering College of Engineering Seoul National Univ.*

ABSTRACT

Heat transfer characteristics of heat storing processes in paraffin-filled horizontal circular cylinder is studied. The unmelted solid paraffin is allowed to fall on the bottom wall under gravity. In the upper liquid phase, natural convection is considered to take place while in the lower liquid film between the solid paraffin and the wall conduction is thought to take place instead. Experimental analyses are also carried out. The amount of the latent heat stored is obtained by recording the timewisely changing side area of the solid paraffin photographically. The mass of paraffin melted in the upper section is obtained by subtracting the amount of melted mass in the lower section from the total mass melted and therefrom variation of heat transfer rate in each section is studied.

Photoconductive Characteristics of CdSe Thin Films**Choon Saing Jhoun · Dong Suk Kim · Chang Soo Huh***

Inha Univ.

Korea Electrotechnology Research Institute(KERI)*

ABSTRACT

In this paper, photoconductive pure CdSe films and CdSe films doped with various impurities are fabricated by vacuum deposition and subsequent heat treatment in vacuum. The substrate is kept at 200°C during deposition and temperature generally makes the films more photoconductive. The photocurrent of the films increase linearly with light illumination. Spectral response of photoconductivity is measured at the wave length range of 380nm to 850nm. The maximum response is found at 700nm in pure CdSe films, but it shifts to the longer wavelength in impurity-doped CdSe films.

Photoresponse of the pure CdSe films are more sensitive at lower temperature, while the impurity-doped films show the opposite trend.

H₂ production by photoelectrochemical reaction of TiO₂ thin film

Jung, Hyun Chai · Kim, Ki Sun · Nam, Sung Young · Sun, Kyung Ho · Yoon, Dai Hyun

KyungHee Univ. Institute of Solar Energy

ABSTRACT

Photoelectrochemical decomposition of water by the irradiation of light to the TiO₂ thin film soaked in water was observed. The TiO₂ thin film was coated on top of SnO₂ nesa glass by use of spray method and of dip-coating method. The spray technique of SnO₂ nesa film production and dip-coating technique of TiO₂ thin film preparation on top of the SnO₂ nesa film were discribed briefly. TiO₂ film appearance was observed by SEM and I - V characteristic curve were measured for the various thickness of TiO₂ film. The film Thickness 1.8 μm showed the maximum photoelectric current. Xe-lamp was used as light source for the photoelectrochemical reaction of thin film TiO₂ in acidic water(pH=1)

Application of Sun Control Devices and Energy Conservation(Theory and Practice)

Hyun-Joo Han · Yil-Sik Cho* · In-Choon Song

Chungnam Nat'l University

Korea Institute of Energy and Resources*

ABSTRACT

In the present analysis, a number of sun control devices are examined for their performance in promoting the interior visual environment. Two exemplary cases are introduced for their excellence in harnessing the concept of daylighting and passive concepts. Of these, the Johnson Controls branch office building in Salt Lake City manifests the effectiveness of light shelves and clerestory windows in implementing these concepts. Distinct optical characteristics are found for overhangs, light shelves, louvers, and blinds as they interfere with the path of sunlight. Substantial amount of energy could be saved if the fundamentals of these devices are truly understood in their application to residential and commercial buildings. Sustained efforts should be made in this regard by the builders, architects, energy consultants, and educators who make contributions in energy management.