

진공증착법으로 제작한 CdS 박막의 열처리효과

박태성 · 진교원 · 김영호* · 한은주 · 김근목**

수원대학교 전자재료공학과*

수원대학교 물리학과**

Heat-treatment Effects of CdS Thin Films Fabricated by Thermal Evaporation Method.

Tae Sung Park, Gyo Won Chin, Young Ho Kim*, Eun Joo Hahn, Keun Mook Kim**

*Dept. of Electronic Materials Engineering,

**Dept. of Physics, The University of Suwon, Suwon 445-743

(1997년 6월 27일 받음, 1997년 9월 22일 최종수정본 받음.)

초 록 열증착법에 의해서 온도 85°C인 glass 기판 위에 CdS 박막을 제작하였다. 두께가 200nm 정도로 측정된 CdS 박막은 공기 중에서 온도 250°C~550°C 범위에서 각각 30분간 열처리 되었으며 이들 시료에 대하여 4-point probe, XRD, SEM, UV-Spectrophotometer 및 광발광 측정으로 전기적 광학적 특성을 조사하였다. 이들의 일련의 실험값은 열처리 온도 370°C 근처에서 구조의 변화를 보여주었는데, 열처리 온도에 대한 비저항이나 XRD, SEM의 측정은 cubic으로부터 hexagonal 구조로의 변환을 나타내었다. 특히 상온에서 측정된 광발광에서 green edge emission(GEE) 피크가 2.42eV를 나타내었는데 이 때의 발광 중심은 열처리할 때 생긴 S-vacancy에 보상된 산소로 이루어진 'CdO'의 약셉터준위에 기인하는 것으로 해석되며 그 이온화 에너지는 약 0.16eV이었다.

Abstract CdS thin films were fabricated by thermal evaporation on the glass substrate with the temperature at 85°C. The thickness of CdS films measured by thickness monitor were about 200nm. Heat-treatment temperature range was from 250°C to 550°C for 30 minute in the air atmosphere. The optical and electrical properties of as-deposited and the heat-treated CdS thin films were measured by 4-point probe, XRD, SEM, UV-Spectrophotometer and photoluminescence(PL). It has that shown the cubic to hexagonal phase transition was at 370°C and the PL spectra of heat-treated samples exhibited green edge emission(GEE) the peak energy at 2.42eV. This characteristics are due to the compensated 'CdO' within S-vacancy and the ionized energy was about 0.16 eV.

1. 서 론

CdS 박막을 이용한 태양전지는 II-VI족의 CdTe 등^{1,2)} 과 III-V족 InP 등³⁾ 및 Cu₂S, CuInSe₂의 소위 CIS 계열⁴⁾ 과 이종접합에 관한 연구가 많이 진행되어 오고 있다. CdS는 상온에서의 에너지 갭이 2.42 eV로 크고 투과영역이 가시영역을 비롯한 전 태양광 영역에서 넓고 또한 투과율이 높으므로 태양의 창(window action)으로써 적합하다⁵⁾.

특히 최근 미국의 보고서에 의하면 태양전지용으로 사용하기 위해서 그 수명은 20 내지 30년 정도는 되어야 하며 에너지 생산효율면에서 12 US cents/kWh와 180 US \$/m² 이내로써 태양에너지 전환효율이 15% 정도는 유지되어야 할 것을 제안하고 있다. 여기에 유력한 물질로써 CdS 박막으로 n-CdS/p-CdTe 모델을 제안한다. 이 때 필요한 CdS 박막의 두께는 100~200nm 정도가 적합할 것으로 보고 있다⁶⁾.

이와 같은 CdS박막의 제조에는 spray pyrolysis⁷⁾, CBD (chemical bath deposition)^{8,9)}, thermal evaporation technique^{10,11)} sol-gel법¹²⁾ 등이 사용된다. 이를 이용하여 만든 CdS박막은 광기전력(photovoltaic : PV) 또는 광전

도(photoconductivity : PC) 태양전지 소자로 사용되고 있는데 박막의 제조가 비교적 간단하고 제조비용이 저렴하다는 이점이 있다. CdS박막에 대한 물리적 성질은 주로 전기적 특성과 광학적 특성으로 나눌 수 있는데 전기적인 특성은 비저항이나 면저항의 변화에 대한 조사였으며 광학적으로 투과스펙트럼, XRD, SEM 등이 연구되었다. 그러나 CdS 박막의 열처리 온도에 따른 전기적 광학적 특성 연구가 미흡한 실정이다. 특히 열처리 온도에 대하여 결정구조의 변화나 비저항이나 광학적 특성에 관한 연구는 미흡한 실정으로 그 해석과 설명이 부족한 편이다.

따라서 본 연구에서는 열증착법을 이용하여 CdS 박막을 두께 200nm 정도로 제작한 후, 공기중에서 250°C~550°C 온도 범위로 각각 30분씩 열처리하여 열처리 온도에 따른 전기적인 비저항의 변화와 더불어 XRD, SEM의 측정을 하였다. 또한 비저항과 광스펙트럼, 광발광(photoluminescence : PL) 측정으로 결정구조의 변화와 더불어 에너지 갭에 따른 발광 중심을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

CdS 박막제조는 열증착법으로 chamber 내의 진공도가

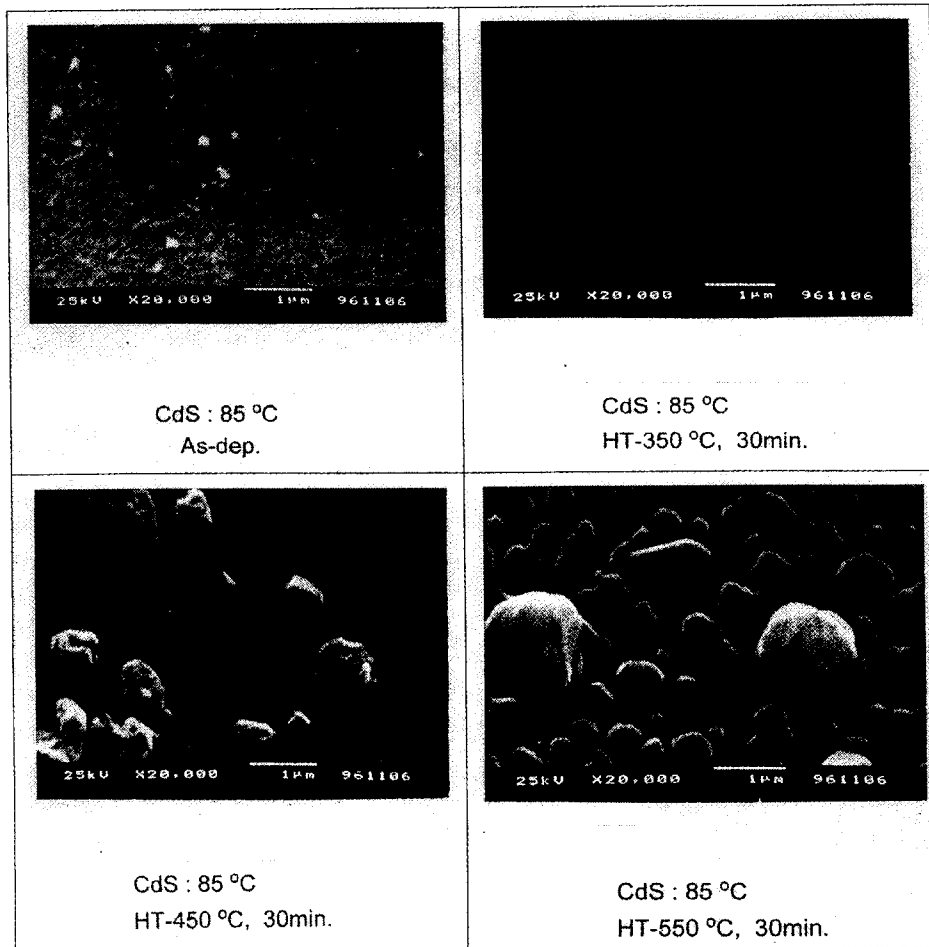


Fig. 1. SEM micrographs of CdS films as deposited and heat-treated at 350, 450, 550°C for 30min.

5×10^{-6} Torr 이하로 유지하면서 기판의 온도가 85°C로 되게 하였다. 이렇게 만든 다음 slide glass 위에 CdS 분말(高純度社, 4N)을 사용하여 증착하였다. 균일한 박막의 두께를 유지하기 위해 두께측정장치 모니터(Model : STM-100/MF)를 참조하였으며 Mo 보트를 사용하여 공급된 전압과 전류는 각각 0.71V, 50A이었다. 이 때 박막의 두께를 200nm 정도의 두께에 이르는 데는 약 3분 가량이 소요되었다. 이와같이 만든 CdS 박막에 대한 열처리 는 동일한 박막을 공기중에서 250~550°C 온도 범위에서 30분간씩 실시하였다.

이들 열처리 전후의 시료에 대하여 주사형 현미경(SEM, Joel JSM-5200)으로 표면을 확인 하였으며 결정구조 분석은 X선 회절장치(XRD, Philips, PW-17)를 사용하였다. 한편, 열처리 전과 열처리후 박막의 비저항은 상온에서 4-point probe(Chang Min, SR-100)법으로 측정하였다.

그리고 광학적 특성에서 광투과 스펙트럼은 분광기(Shimadzu, UV-3101PC)를 사용하여 300~2000nm 파장범위에서 조사하였으며 PL측정은 상온에서 여기광원으로 He-Cd 레이저 325 nm line(20mW)을 사용하였다. 시료로부터 나온 발광 스펙트럼을 이중회절 분광기(CVI DK242)로 분광하여 광증배관 (Burle C31034A-05)으로 검출하였으며 preamp(SR440)으로 증폭한후 photon co

unter(SRS400)에 의해서 IBM pc-386으로 운용하였다.

3. 결과 및 고찰

열증착법에 의한 CdS 박막 제작은 chamber 내의 진공도가 5×10^{-6} Torr 이내로 되도록 유지시키고 기판 위 glass 표면온도가 85°C인 조건에서 수행되었다. 이 때 박막이 증착되는 동안 인가된 전압과 전류는 각각 0.71V, 50A였으며 증착속도가 70nm/min., 200nm 두께로 증착되는데 총 3분 가량이 소요되었다. 이렇게 만들어진 CdS 박막은 공기중에서 열처리용 전기로를 사용하여 250°C에서 550°C 온도 범위로 각각 30분간 열처리하였다.

그림 1과 그림 2는 이들 CdS 박막의 열처리 전과 열처리 후 SEM 사진과 XRD의 특성이다. 그림 1의 SEM의 사진은 열처리 전과 열처리 온도가 증가함에 따른 박막이 변화된 표면상태를 보여주고 있는데 열처리 온도가 350°C 이전 보다 450°C, 550°C로 증대하면서 뚜렷한 결정화가 일어나고 있음을 알 수 있다. 이는 350°C 이하의 온도보다 450°C, 550°C로 점차 온도가 증대하면서 여러 orient가 출현 증대하는 현상으로 나타나고 있는 것이다. 그림 2는 이들 CdS 박막에 대한 X선 산란각 $2\theta=20\sim 60$ 도 범위에서 열처리 전의 시료 및 250, 350, 500, 550°C의 온도에서 30분간 열처리한 CdS 박막을 측정된 XRD 결과이다. 그림에

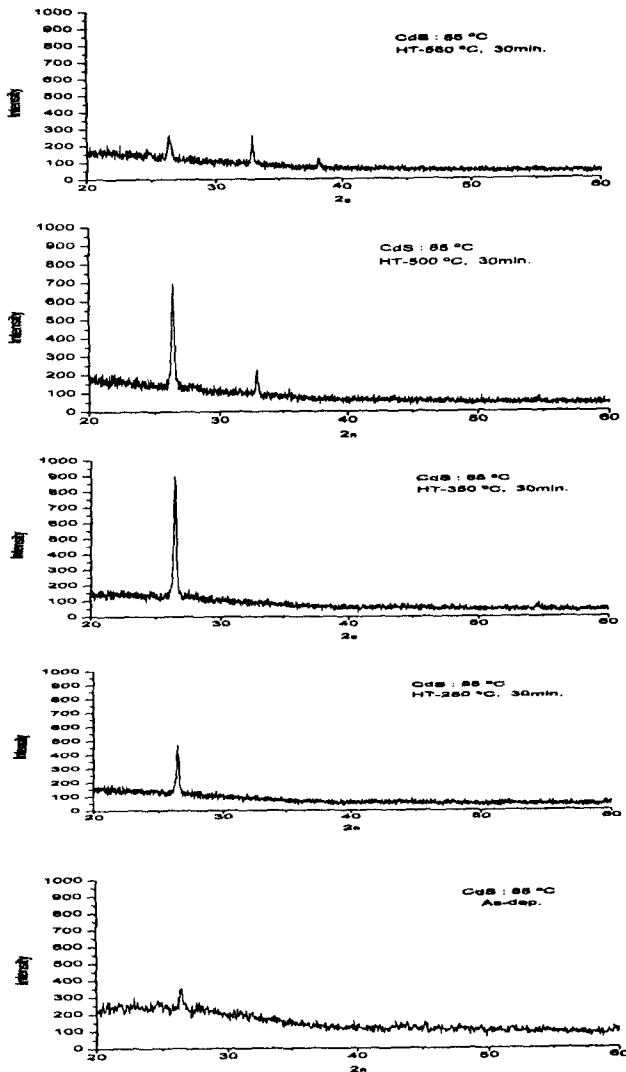


Fig. 2. X-ray patterns of CdS films as deposited and heat-treated at 250, 350, 450, 550°C for 30min.

서 모든 시료의 26.5도의 피이크를 볼 수 있는데 이것은 cubic 구조의 (111)면 또는 hexagonal 구조의 (002)면으로 알려져 있다. cubic의 (111)면과 hexagonal의 (002)면에 대한 피이크의 origin이 불과 1% 미만의 차를 가지는 것으로 되어 있다¹³⁾. 본 실험의 결과에서도 450, 550°C 등 높은 온도에서 열처리한 박막에서 이 피이크 외에 32.5도와 39.2도 등 다른 피이크가 출현하는 현상을 발견하게 된다. 이런 현상에 대하여 정량적으로 확인하는 일은 용이하지 않으나 이미 32.5도와 39.2도에서 해당하는 피이크들은 George 등¹³⁾이 확인한 'CdO'에 일치하고 있으며 JCPDS 카드의 32.5도(CdO의 (111)면, JCPDS file 5-640)와 39.2에서 확인 되었다. 특히 PL 측정에서 S가 빈 자리(S-vacancy)에 의한 악셉터준위에 대한 발광 근원임이 밝혀지고 열처리 온도가 증대하면서 그 피이크가 증대하는 것으로 미루어 열처리로 인해 산소의 개입이 분명한 증거라 할 수 있을 것이다. 즉, 공기중에 있던 산소가 S-vacancy에 대체되어 'CdO'를 만드는 것을 의미한다.

이들 CdS박막에 열처리효과에 대한 전기적 비저항 변화

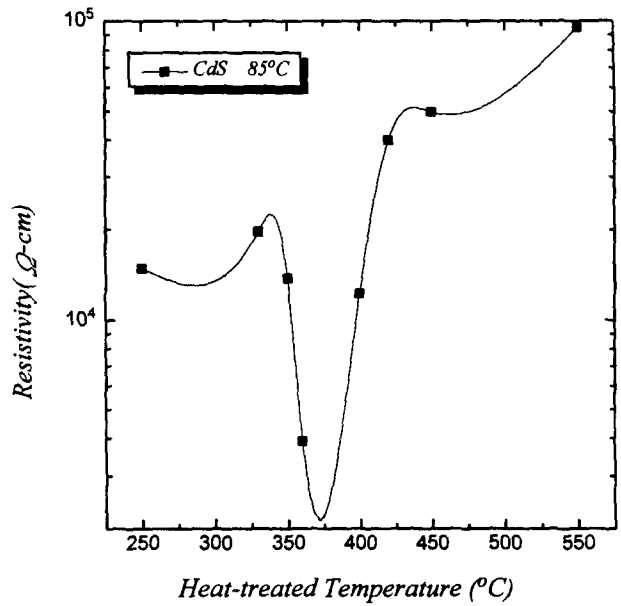


Fig. 3. Dependence of the CdS films resistivity on the heat-treat temperature range from 250 to 550°C measured by 4-point probe method

에도 잘 나타난다. 그림 3은 열처리 전과 열처리한 박막에 대하여 4-point probe 법으로 측정된 비저항 값을 온도에 따라 나타내었다. 열처리 온도에 따라 열처리 전과 250°C에서 30분간 열처리한 CdS 박막은 비저항 값이 $1.90 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 을 보이지만 370°C 근처에서 급격한 비저항의 감소를 보이다가 다시 400°C 이상의 온도에서 $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 으로부터 서서히 증가 $9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 증대하는 것을 볼 수 있다. 이는 이 온도에서 구조에 대한 혼조가 나타나는 것으로써 370°C 이상에서 그 현상이 안정적 변화를 보인다고 말할 수 있을 것이다. 이와 같은 결과는 앞서 측정 한 SEM, XRD 결과와도 일치한다.

박막에 대한 광학적 특성 조사에서도 이런 현상을 잘 보여준다. 그림 4, 그림 5는 상온에서 측정된 광투과곡선과 PL 특성스펙트럼이다. 그림 4에서 열처리 전 및 열처리 온도에 따라 각각의 시료를 300~1100nm 파장 범위에서 광투과곡선을 보여주는데 열처리 전과 후 약 80% 이상의 투과율을 나타내고 에너지 갭 근처에서 두께에 따라 강한 어깨현을 보인다. 그리고 이는 에너지 갭이 증가할 때 단파장 쪽으로 이동하는데 열처리 온도 500°C, 550°C에서 열처리 전이나 250, 350°C 온도에서 열처리한 박막이 동일한 경향을 나타낸다. 또한 광학적인 현상은 PL 특성에서 더욱 분명하다.

그림 5는 상온에서 측정된 열처리 전 및 250, 350, 500°C 및 550°C 온도에서 각각 30분씩 열처리한 CdS박막의 PL 스펙트럼 특성 곡선이다. 열처리 전 CdS박막의 2.36eV의 발광 중심은 GEE(green edge emission), 즉 전도대(conduction band : CB)의 자유전자와 가전자대(valance band : VB) 위 S-vacancy가 만든 악셉터준위와 재결합에 의한 것이고 1.7eV 근처의 넓은 발광중심을 갖는 스펙

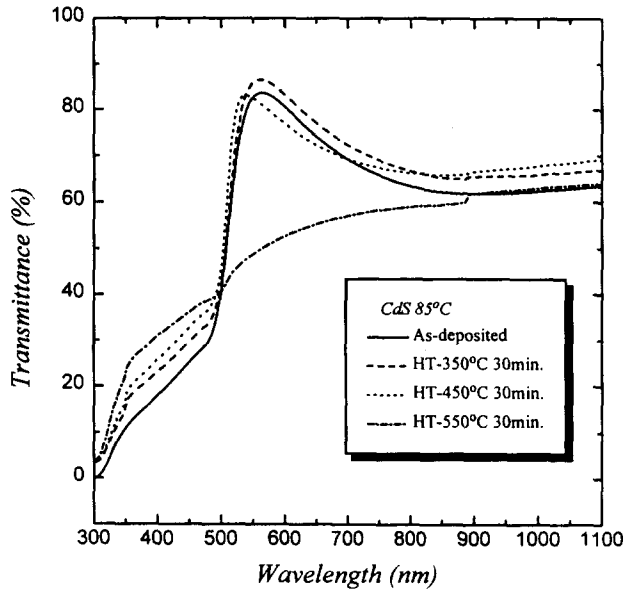


Fig. 4. Optical transmittance spectra of CdS films heat treated at 350, 450, and 550°C for 30 min.

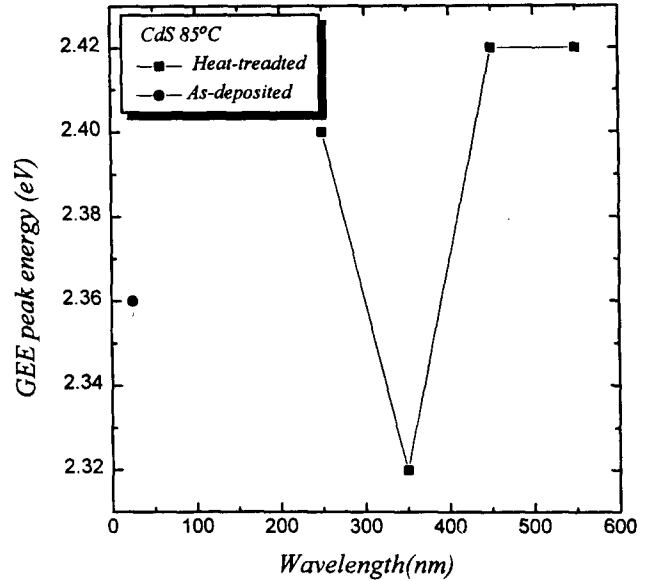


Fig. 6. Dependence of the CdS films green edge emission peak energy on the heat-treated temperature range from 250 to 550°C measured by photoluminescence at 300K

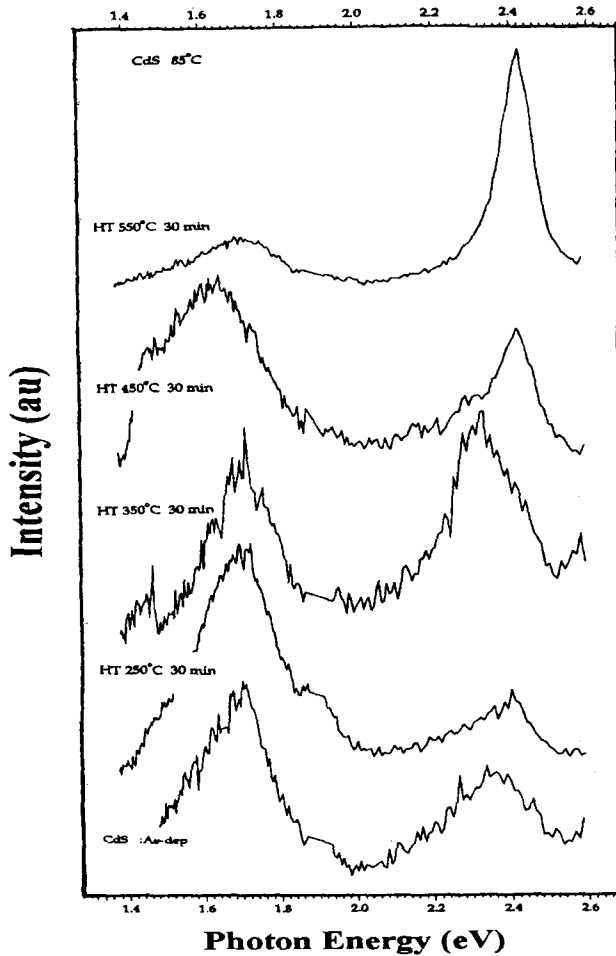


Fig. 5. Photoluminescence spectra for CdS films as deposited and heat-treated at 250, 350, 450, 550°C for 30min.

트럼은 도너준위 아래에 있는 Cd-vacancy 빈자리와 악셉터준위에 만든 S-vacancy 또는 S-interstitial과의 com-

plex, SA(self-activated emission)를 보여준다.

Kulp 등(14)은 77K에서 S-interstitial 원자에 기인하는 VB 위 0.14eV에 받게준위를 보고 하였는데 이 보고에 의하면 본 연구에서 만든 CdS 박막이 상온에서의 에너지 갭이 2.52eV일 때 약 0.16eV 에너지 준위를 나타낸다. 본 연구에서 공기 중에서 열처리 할 때 공기중 산소가 S-vacancy에 들어가 결합되어 보상(compensated)되거나 산소가 interstitial 상태의 'CdO'를 만들어 광학적현상으로 반영된 것으로 해석된다.

이로써 앞서의 XRD결과와, 열처리 온도에 따른 비저항 변화 결과에서 보듯 열처리 온도 370°C 근처에서 결정구조가 cubic 구조로부터 hexagonal 구조로 바뀌는데 이때 본 연구에서는 산소가 비저항의 감소와 더불어 결정구조 변화를 가져오는데 기여함으로써 광학적으로도 영향을 미치는 것으로 생각된다.

그림 6은 이를 토대로 열처리 온도에 따른 GEE 피크의 의존성을 보여주는 그림이다. 열처리 전 CdS 박막의 경우 2.36eV이지만 250, 350°C에서 30분간 열처리한 박막의 경우 각각 2.40eV에서 2.32eV로 감소하는 추세를 나타내었다. 한편 500°C와 550°C에서 열처리한 박막의 경우 GEE 피크의 위치가 2.42eV로 일정한 것은 결정구조가 cubic에서 hexagonal 구조로 이미 변화되었음을 의미한다. 이와 같은 결론은 Zelaya-Angel 등이 chemical bath deposition으로 만든 CdS박막에서 PL측정¹⁵⁾과 photoacoustic spectroscopy법⁸⁾으로 확인한 실험에서의 300°C 보다 높은 온도이고 Ariza Calderon 등의 경우와 거의 일치한다. 이상과 같은 PL 결과로부터 얻은 악셉터준위의 이온화에너지는 열처리 전의 박막과 250, 350°C 온도에서 30분 열처리하였을 때 각각 0.16, 0.12, 0.20eV를 나타냄으로써 500, 550°C에서 30분간 열처리 한 박막의 경우인 평

균값 0.16eV을 나타내었다.

4. 결 론

열증착법으로 CdS 박막을 두께 200nm가 되게 glass 위에 제작하였다. 이때 제작시 진공도는 5×10^{-6} Torr 정도였으며 기판의 온도는 85°C로 유지하였다. 그리고 제작된 박막에 대하여 250~550°C 범위에서 30분간 공기중에서 열처리를 수행하였다. 열처리 온도에 따른 전기적 광학적 특성을 4-point probe법, SEM, XRD, 광투과스펙트럼 및 PL 특성으로 확인하였다. 열처리에 따른 SEM, XRD, 전기 비저항의 변화로부터 구조 변화를 볼 수 있었는데 광투과곡선, PL 측정에서도 확인 되었다. 열처리 온도에 따른 비저항 값은 약 370°C 근처에서 급격한 변화가 있었는데 이는 구조변화에 대한 증거로써 PL 측정으로도 확인되었다. 즉, 전도대에 있는 자유전자가 가전자대 위 악셉터준위와의 재결합에 기인하는 GEE의 피이크가 열처리 전에는 2.36eV이지만 250, 350°C에서 30분 열처리한 박막에 대해서는 각각 2.40eV에서 2.32eV로 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 500, 550°C로 열처리 하였을 때 2.42eV로 일정한 값이 되는것도 알았다. 이는 열처리 온도 370°C에서 결정구조가 cubic에서 hexagonal 구조로 전환됨을 의미하며 열처리 전에는 S-vacancy에 의해서 악셉터준위를 만들고 공기중에서 열처리 해주므로 산소가 보상되어 결합, 'CdO'를 만드는 것으로 사료된다. 또 이와같은 결정구조의 변환을 가져오는 것으로 여겨진다. 여기서 이 악셉터준위에 해당하는 이온화에너지는 약 0.16eV이었다.

5. 참고 문헌

1. S. Duke, R.W. Miles, P.C. Pande, S. Spoor, B. Ghosh, P.K. Datta, M.J. Carter, R. Hill, J. Cryst. Growth **159**, 916(1996)
2. J. Britt, C. Ferekides, Appl.Phys. Lett., **62**(22), 2851(1993)
3. H. C. Jr and E. Bueher, Appl. Phys. Lett., **30**, 247 (1977)
4. J. Britt and C. Ferekides, Appl. Phys. Lett. **26**, 2851(1993)
5. S. C. Sahu and S. N. Sahu, Thin Solid Films **235**, 17 (1993)
6. G. C. Morris, S.K. Das, P.G. Tanner. J. Cryst. Growth **117**, 929(1992)
7. B. Ullrich and T. Kobayaashi, Jpn. J. Appl.Phys., **33**(11), L1523(1994)
8. O. Zelaya-Angel, J. J. Alvarado-Gel, R. Lozada-Morales, H. Vargas, and A. Ferreira da Silva, Appl. Phys.Lett. **64**(3) 291 (1994)
9. H. Ariza-Calderon, R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, J. G. Mendoza-Alvarer, and L. Banos, J. Vac.Sci. Technol. **A14**(4) 2480 (1996)
10. J. Santamaria, I. Mondal, E. Iborra, G. Gonzalez Diaz, and F. Sanchez Quseada, Sol. Energy Mater., **28**, 31(1990)
11. S.C. Schu and S. Chandra, Sol. Cells, **22**, 163(1987)
12. J. Zhao, K. Dou, Y. Chen, C. Jin, L. Sun, S. Huang, J. Yu, W. Xiang, and Z. Ding, J. Lumminescence **66 & 67** 332(1996)
13. P.J. Geroge, A. Sanchez, P. K. Nair, L. Huang, J. Crist. Growth. **158** 53(1996)
14. B. A. Kulp, Phys.Rev. **125**, 1865(1962)
15. O. Zelaya-Angel, A. E. Esparza-Garcia, C. Falcony, R. Lozada-Morales, and R. Ramirez-Bon, Solid State Comm. **94**(1) 81 (1995)