[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 9, No. 8 (1999)

열처리한 CdS 박막의 구조변환에 관한 연구

김 근 묵 · 한 은 주
수원대학교 물리학과

A Study on the Phase Transition of Heat-Treated CdS Thin Films

Keun Mook Kim and Eun Joo Hahn
Dept. of Physics, The University of Suwon, Suwon 445-743

(1998년 10월 1일 받음, 1999년 6월 14일 최종수정본 받음)

초 록 진공증착법으로 CdS 박막을 제작하여 열처리한 시료를 상온에서 SEM, XRD, EDX와 PL 특성을 측정하여 350℃와 450℃사이에서 cubic to hexagonal phase transition을 확인하였다. 열처리 결과 S-빈자리에 O_2와 Si 불순물이 보상되어 CdO 또는 Cd_2SiO_4 주개준위 (donor level)를 만드는데 광발광 측정에서 열처리온도 350℃에서는 2.34eV, 550℃는 2.42eV에서 EE 피이크를 나타내었다. 이러한 특성결과 본 연구에서 결정구조변환 온도는 370℃를 나타내었으며 Ariza-Calderon 등의 CBD박막에 대한 결과인 374℃와 유사한 것으로 확인되었다.

Abstract CdS thin films prepared by vaccum evaperation have been studied the characteristcs of room temperature of scanning electron microscope(SEM), X-ray diffraction(XRD), energy dispersive X-ray(EDX), and photoluminescence(PL) spectra. The cubic to hexagonal structure phase transition has been determined to be 350℃~450℃. The results of compensated donor levels of O_2 and Si impurites at S-vacancy were identified CdO and Cd_2SiO_4 defects. The edge emission peaks measured by PL of room temperature was donor level accoding to theses O_2 and Si impurites were due to 2.43eV(350℃) and 2.42eV(550℃) peak energies respectively. The structure transition annealing temperature was measured 370℃ similar to Ariza-Calderon's result, 374℃ by CBD films.

1. 서 론

II-VI 족 CdS의 박막은 넓은 에너지갭과 높은 투과율을 가지고 있어 광전소자용으로 적합한 물질이다.[1] 이러한 CdS 박막을 제조하는 방법으로는 여러 방법[2~6]이 있지만 진공증착법[2,3]과 CBD (chemical bath deposition) 법[5,6]이 제조방법이 간단하고 비용이 적게드는 이점 때문에 많이 이용되고 있다. 그러나 CBD법은 균일한 조성이나 두께 조절이 용이하지 못한 단점이 있어 이런 면에서 유리한 진공증착법이 많이 사용된다. 이 방법은 기판의 온도와 진공도, 보우트에 인가되는 전압을 조절함으로써 그러한 문제점을 해결할 수 있기 때문이다. 또한 n-CdS/p-CdTe 접합계에서 CdS의 두께가 200nm 정도가 되도록 하였을 때 높은 효율을 얻는다는 보고[1]가 있을 뿐 아니라 최근 Britt 등[7]이 n-CdS/p-CdTe 접합 소자를 채택하여 15.8%의 높은 효율을 얻는데 성공을 거둔 바 있기도 하기 때문이다.

그러나 CdS 박막은 as-grown인 경우 결정구조가 cubic이지만 열처리에 따라 hexagonal로 변화하면서 보다 안정된 구조로 전환닝는 불안정한 결정구조를 갖는 것으로 되어 있다. 이러한 특성에 관하여 Cardona 등[8]은 반사율 측정으로 두 구조의 에너지 갭 변화를 측정하였는데 그 에너지 차가 0.1eV 이내 임을 알아 내었다. 또한 Zelaya-Angel 등[6]도 CBD 로 생장한 CdS 박막에 대하여 X-선 회절을 측정한 결과 온도 505℃에서 열처리하였을 때 결정구조가 cubic에서 hexagonal로 전환되었음을 확인하였다. 한편 Ariza-Calderon 등[9]은 CdS박막에 대한 열처리 조건에 따라 상온에서 PL (광발광)을 측정하여 cubic to hexagonal로 결정구조가 변화하고 있음을 밝혔는데 이 때 시행한 열처리 온도는 374℃ 이었다.[9] 그러나 이러한 실험에도 불구하고 결정구조 변화에 대한 불순물의 역할과 발광메커니즘에 대해서는 아직도 명확한 설명을 하지 못하고 있다.

본래 CdS의 발광에 관한 연구는 1940년 Kröger에 의하여 처음으로 수행되었는데 93K에서 CdS 결정에 대한 PL을 측정하여 발광메카니즘을 설명하였다.[10] 그후 Pedrotti 등[11]이 4.2~77K 온도범위에서 나타나는 edge emission (EE로 약칭)을 green EE과 blue EE 모델로 분류하여 설명하였는데 shallow 주개준위로부터 가전자대 위에 있는 받개 준위로의 전이는 green EE이며 전도대의 자유전자와 받개 준위의 재결합에 기인하는 스펙트럼이 blue EE이라는 모델을 제시하였으나 이러한 모델을 박막에 대하여 채택할 수 있는지 여부는 좀더 많은 연구의 대상이다.

따라서 본 연구에서는 진공증착법으로 만든 CdS 박막에 대하여 as-grown인 시료와 열처리한 시료들에 대하여 X-선회절, 표면에 대한 전자현미경 (SEM) 사진, 그리고 저항측정 등으로 물리적 특성을 살펴봄과 동시에 10K에서

300K의 온도범위에 걸친 PL을 측정하여 열처리 과정에서 불순물의 에너지 상태와 온도의존성을 살펴보았으며 결정 구조 변화에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 및 결과

CdS 박막을 제작하기 위해 진공도는 5×10^{6} torr정도를 유지하고 기판의 온도 85℃인 조건에서 Mo 보우트를 사용하여 slide-glass 위에 박막을 얻었다. 보우트에 인가된 전압과 전류는 각각 0.71V와 50A였으며 두께는 측정모니터(STM-100/MF)를 이용하여 약 200nm가 되도록 하였다. 제조된 CdS 박막은 온도 350℃, 450℃, 550℃의 공기중에서 30분 동안 열처리 하였으며 얻은 박막에 대한 결과는 이미 발표한 바 있다.[12]

그림 1은 이들 시료 중 열처리 온도 550℃에서 5분, 15분, 30분동안 각각 열처리 시간에 따라 박막 표면의 변화를 측정한 SEM 사진이다. 그림에서 보는 것처럼 15분간 열처리한 시료가 5분간 열처리한 것 보다 표면의 균질성이 양호하나 부분적으로 새로운 입자가 도출되고 있으며 열처리 시간이 증가하면서 그 크기가 증대함을 알 수 있다. 이것은 350℃ 온도에서 열처리한 박막의 경우와는 달리 상대적으로 온도가 높아지면서 공기중 산소와 기판으로 사용된 slide glass에서Mg, Si 성분 등이 영향을 미친 것으로 생각된다. 따라서 이를 확인해 보고자 XRD측정(Philips, PW-1710)을 수행하였다.

일반적으로 CdS 박막의 결정구조는 wurzite 구조의 β-type인 cubic 보다 α-type의 hexagonal을 갖는 것으로 되어 있다. 이는 전자보다 후자에서 보다 낮은 표면에너지를 가지고 있기 때문으로 본다.[6] 따라서 시료의 열처리 과정에서의 구조변환을 구별해 내기란 쉽지 않다. 왜냐하면 XRD 피이크 가운데 주 피이크인 $2\theta=26.5$도의 회절선이 cubic 구조에서 (111)면과 hexagonal 구조 (002)면 사이에 피이크 차가 1% 미만에 불과하기 때문이다. 이러한 관점에서 두 구조에 대한 Zelaya-Angel 등[6]이 측정한 XRD에서 30도에서 45도 범위에서의 피이크[9]들의 결과로 이해할 수 있다. 그림 2는 본 실험에서 열처리 온도 450℃, 550℃에서 32.5도와 38도 근처에 나타난 저들이 확인한 소위 'Ⅱ-그룹' 피이크들을 보여주고 있다. 이것은 그들이 분류한 hexagonal 구조임을 보여 주는데 온도 550℃ 에서 열처리한 그림 3의 경우 이를 뒷받침 해 준다. 열처리 시간이 5분에서 10, 15, 30분으로 증가할수록 공기 중의 O_2나 slide glass 기판의 영향을 받아 더 촉진된 것으로 보인다. George 등[13]은 이를 CdO 피이크로 확인하였으며 Zelaya-Angel 등이 CBD법으로 생장한 CdS박막에서는 Cd_2SiO_4[6] 피이크로써 본 실험의 결과와도 거의 일치하는 것이다.

CdS박막에 대한 전기저항은 4-point-probe 법으로 측정하였다. 그림 5는 두께 200nm인 박막에 대하여 열처리 온도에 따라 측정한 비저항 값을 보여 준다. 대개 $10^{3}\sim10^{4}$ Ωcm 범위의 값을 나타내었으나 열처리 온도가 370℃ 근처일 때 최소값을 보여주었는데 이러한 현상은 박막의 두께가 400nm와 500nm인 시료에서도 비슷한 결과를 얻었다.

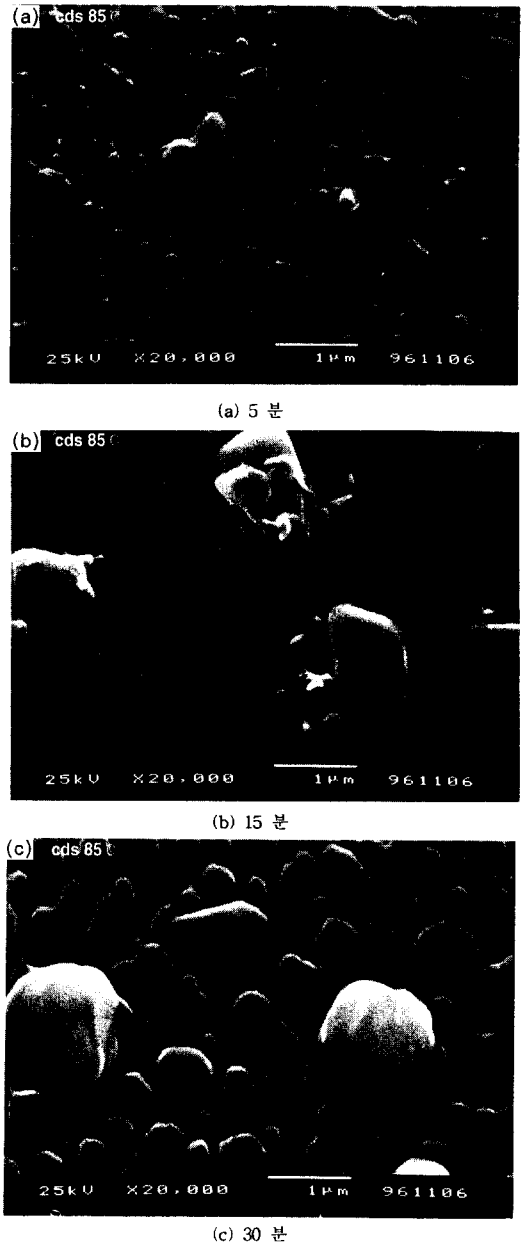

Fig. 1. SEM photographs of heat-treated CdS films at 550℃ for (a) 5min., (b) 15min., and (c) 30min.

이러한 성분분석을 위한 EDX (energy dispersive x-ray) 측정을 하였는데 그림 6(a), (b)는 550℃에서 공기중 열처리 한 박막의 바닥(base) 면과 기포(particle)면에 대한 EDX data이다. 바닥 표면과 기포면의 성분의 차이를 보여주고 있는데 바닥면에서 O_2가, 기포면에서는 Si, Mg 등이 뚜렷이 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 이것은 350℃ 이상 높은 열처리 온도에서는 기판의 영향을 받고 있음을 말해주는 것이다.

CdS 박막에 대한 열처리 효과에 대하여 광학적 확인을 위하여 PL을 측정하였는데 측정장치는 그림 7과 같다. 여기광원으로는 파장 325nm, 출력 20mW인 He-Ne 레이저를 사용하였고 시료로부터 방출된 발광 스펙트럼을 이중회절분광기 (CVI DK242)로 분광하여 광증배관 (Burle

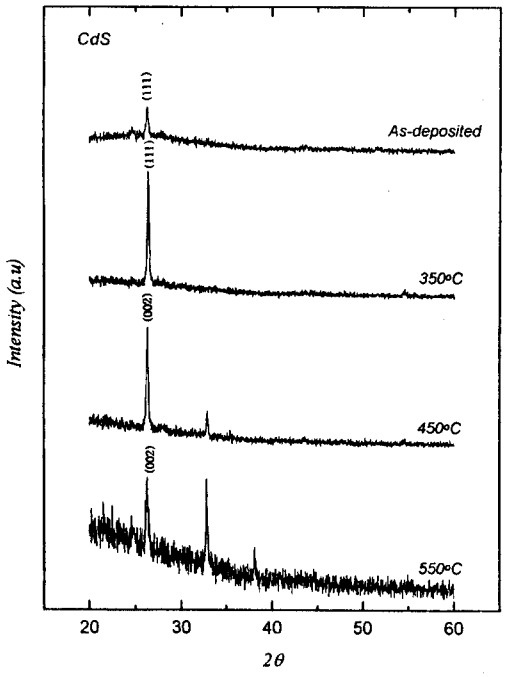

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of deposited and heat-treated CdS films at 350℃, 450℃, and 550℃.

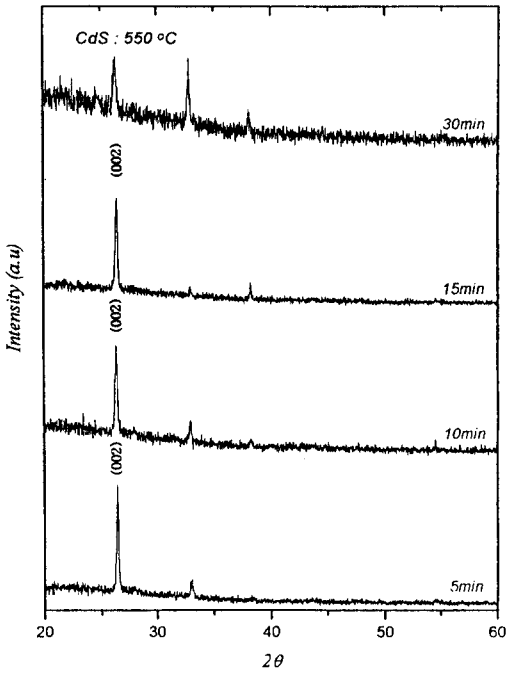

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of heat-treated CdS films at 550℃.

C31034A-05)으로 검출한 후 증폭하였다. 이러한 장치를 통하여 얻은 열처리된 박막의 상온에서의 PL 스펙트럼은 그림 8과 같다. 상온에서 CdS는 주로 금지대의 edge 부분인 2.4eV 근처에 비교적 높은 강도의 EE가 나타나고 있으며 이보다 낮은 약 1.7eV에 red 밴드가 나타난다. 여기서

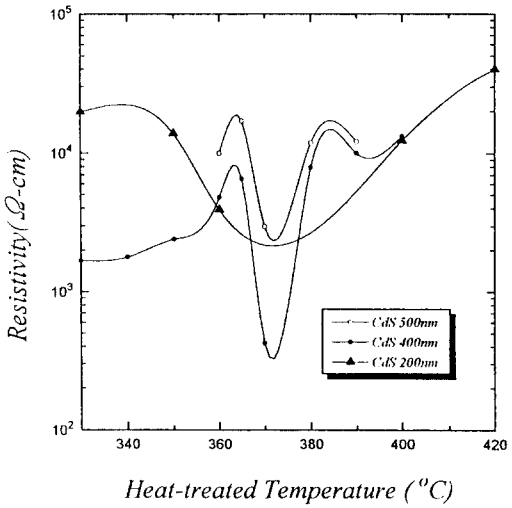

Fig. 4. Temperature dependence of resistivities for heat-treated CdS films.

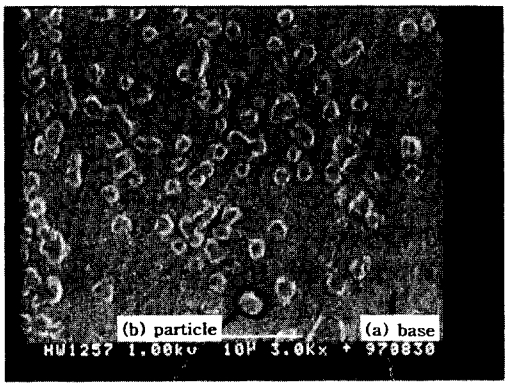

Fig. 5. EDX photographs of heat-treated CdS films at 550℃.

EE는 전자와 양공이 재결합하여 평형상태에 이를 때 전도대와 가전자대에 있는 자유전자와 양공 그리고 주개 또는 받개에 구속된 전자와 양공에 의한 발광으로 에너지갭(E_g)과 받개 에너지(E_a), 및 온도보정 값 α가 $\frac{1}{2} \leq \alpha \leq \frac{3}{2}$ 범위로 주어지는 식(1)[14]

$$EE = E_g - E_a + \alpha k_B T \quad \cdots\cdots (1)$$

으로 전도대 위 받개 준위 불순물을 예측해 낼 수 있다. 그림 8에서 가장 큰 피이크는 자유전자와 Cd-빈자리가 만든 가전자대 위의 받개 준위에 의한 것으로 이온화 에너지(Ea) 0.14eV를 얻을 수 있다. 이것은 상온과 같이 높은 온도에서 주개 불순물 에너지가 높은 열적에너지의 영향으로 인하여 screening되어 나타나지 않게되는 free to bound에 의한 blue EE에 해당된다.[11] 또한 이 피이크가 열처리 온도 450℃인 박막에서 비정상적 이동(shift)을 보인 것은 불순물의 온도의존성이라기 보다는 결정구조 변화에 따른 것[9,15]이라 할 수 있다. 즉 열처리할 때 S-빈자리가 급속히 증가하게 되고 그 빈자리에 O_2나 Si, Mg 등의 불순물들이 보상되어 결정의 구조 변화에 영향을 줌으로써 cubic to hexagonal 구조변환이 일어나는 것으로 해석된다.

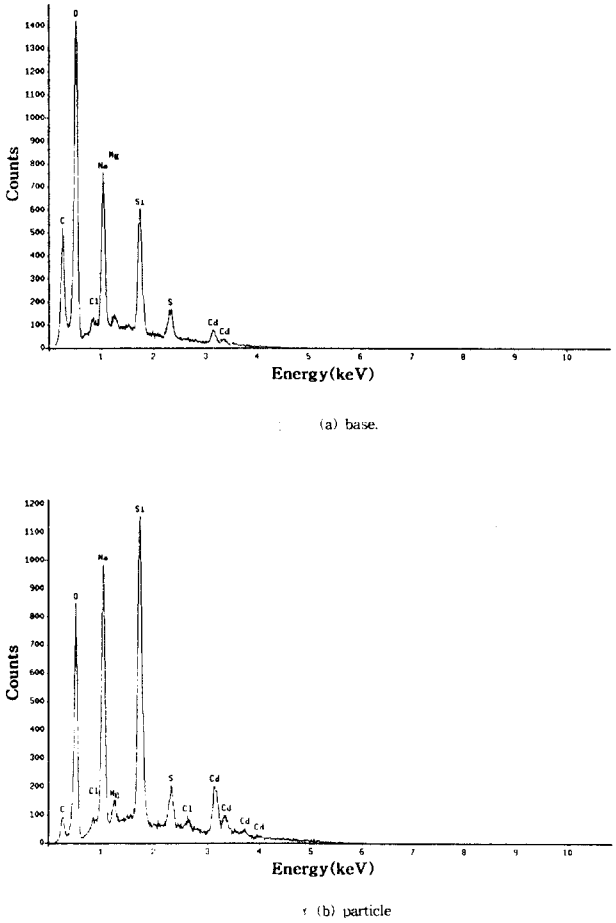

Fig. 6. EDX spectra of heat-treated CdS films on the (a) base, and (b) particle.

이러한 해석의 당위성은 낮은 에너지 범주에 나타나는 넓은 SA (self-activated) 밴드에서 확인할 수 있다. II-VI족인 CdS의 경우 Cd-빈자리와 S-빈자리를 중심으로 나타나는 D-A (donor-acceptor) emission은 열처리 전에서와 250℃, 350℃ 및 550℃ 온도에서 열처리 할 경우 약 1.7eV에서 피이크가 나타나지만 450℃ 온도에서는 이보다 약 0.06eV 작은 1.64eV로 이동하였는데 이것은 S-빈자리(vacancy)가 대략 1eV에 가까운 깊은 준위(deep level)을 형성하기 때문이며 다른 불순물들이 이곳 S-빈자리를 채우는 결과라 볼 수 있다. 따라서 열처리 온도 약 370℃ 근처에서 결정구조가 바뀌는 이유로 보는 것 역시 S-빈자

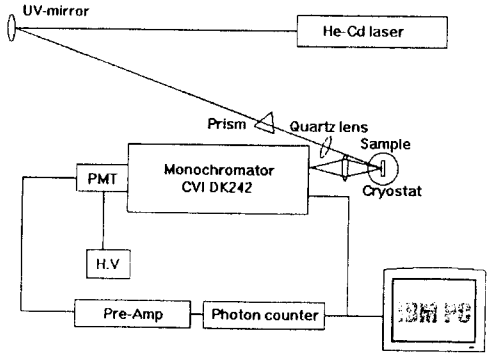

Fig. 7. Block diagram of PL spectrum measurement.

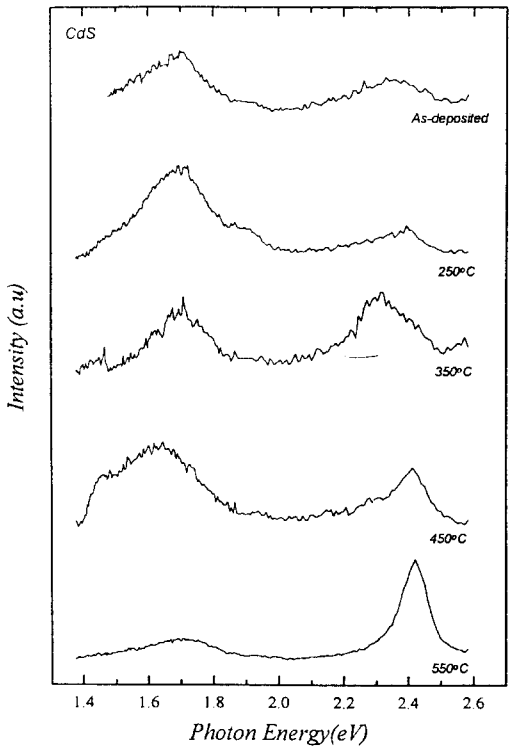

Fig. 8. PL specra of heat-treated CdS films at 300K.

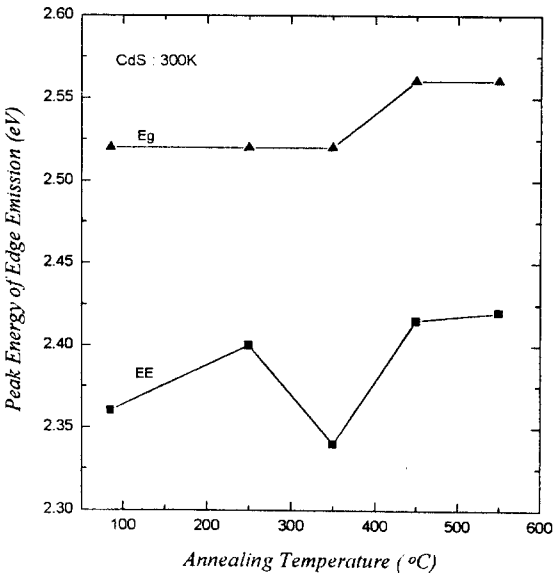

Fig. 9. Energy gaps and edge emission(EE) peak shift of heat-treated CdS films.

리가 채워지는 보상효과 (compensated effect)에 기인하는 것이 타당하다. 즉, 350℃ 이하의 낮은 온도에서는 Cd-빈자리에 의한 결정구조가 cubic으로 나타날 가능성이 우세하지만 열처리 온도가 점차 높아지면서 점차 S-빈자리에 개입한 불순물에 의하여 hexagonal 구조로 바뀌게 되는 것으로 보인다.

그림 9에는 이러한 결과들이 잘 나타나 있다. 열처리 온

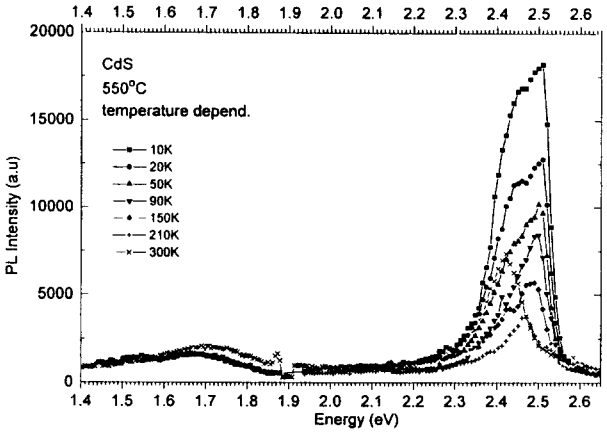

Fig. 10. Temperature dependence of PL specra for heat-treated CdS films.

도에 따른 에너지 갭과 EE 피이크의 변화, 열처리 온도 350℃ 이하의 박막에서는 2.52eV이지만 450℃ 이상의 온도로 열처리한 박막에서는 2.56eV로 변화하였으며 이에 따른 EE는 열처리 전의 2.36eV에서, 열처리 온도 250℃에서는 2.40eV로, 그리고 350℃에서는 2.34eV의 값을 나타내었다. 한편 550℃에서 열처리한 박막에서 EE 피이크가 2.42eV로 이동하였는데 이를 확인하기 위해 10K에서 300K 온도범위에 걸친 피이크의 변화를 측정하여 그림 10에 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 EE 피이크가 2.52eV (10K) 에서 2.42eV (300K) 로 이동함을 확인할 수 있었는데 이는 cubic to hexagonal transition이 일어나는 열처리 온도가 370℃ 근처임을 확인해 주는 것이다. 이와같은 결과는 Ariza-Calderon 등[9]의 CBD박막에서 측정한 온도 374℃와도 거의 일치하는 것이다.

3. 결 론

진공증착법으로 두께 약 200nm의 CdS 박막을 제조하여 열처리조건에 의한 결정구조의 변화를 조사하였다. 열처리한 시료에서 SEM, XRD, EDX 측정 결과는 350℃와 450℃사이에서 cubic to hexagonal transition이 일어났다. XRD로 S-빈자리에 불순물 O_2와 Si가 들어가 보상되어 주개(donor) 준위에 해당하는 CdO 또는 Cd_2SiO_4를 만드는 것으로 해석되는데 PL측정에 의한 광학적 실험에서도 동일한 결과를 보여주었다. 상온에서 측정한 PL의 경우, S-빈자리에 bound된 O_2와 Si 등이 EE 밴드를 만들어 350℃에서 열처리한 시료에서는 2.34eV, 550℃의 경우는 2.42eV에서 피이크를 나타내었다. 그것은 O_2와 Si 불순물이 열처리 온도에 따라 결정구조변화에 결정적인 영향을 미치고 있음을 의미한다. 또한 결정구조변환 온도가 Ariza-Calderon 등의 CBD박막에서 측정한 온도 374℃와 유사한 370℃로 추정된 것은 주목할 만하다. 그러나 열처리 조건에 따른 광학적 메카니즘에 대해서는 많은 연구가 있어야 할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. G. C. Morris, S. K. Das, and P. G. Tanner, J. Cryst. Growth **117**, 929 (1992).
2. S. N. Sahu and S. Chandra, Sol. Cells, **22**, 163 (1987).
3. J. Santamaria, I. Mondal, E. Iborra, G. Gonzalez Diaz, and F. Sanchez Quseada, Sol. Energy Mater., **28**, 31 (1990).
4. 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).
5. C. H. Wu and R. H. Bube, J. Appl. Phys. **45**, 648 (1974).
6. O. Zelaya-Angel, J. J. Alvarado-Gel, R. Lozada-Morales, H. Vargas, and A. Ferreira da Silva, Appl. Phys. Lett. **64**, 291 (1994).
7. J. Britt and C. Ferekides, Appl. Phys. Lett., **62**, 2851 (1992).
8. M. Cardona, M, Weinstein, and G. A. Wolff, Phys. Rev. **A140**, 633 (1965).
9. H. Ariza-Calderon, R. Lozada-Morales, O. Zelay-Angel, J. G. Mendoza-Alvarer, and L. Banos, J. Vac. Sci. Technol., **A14**, 2480 (1996).
10. F. A. Kroger, Physica. **7**, 1 (1940).
11. L. S. Pedrotti and D. C. Raynolds, Phys. Rev. **120**, 1664 (1960).
12. T. S. Park, G. W. Chin, Y. H. Kim, E. J. Hahn, and K. M. Kim, Kor. J. Mater. Res. **7**, 981 (1997).
13. P. J. George, A. Sanchez, P. K. Nair, and L. Hung, J. Crist. Growth, **158**, 53 (1996).
14. M. Yamaguchi, A. Yamamoto and M. Kondo, J. Appl. Phys. **48** 196 (1977).
15. O. Zelaya-Angel, A. E Esparza-Garcia, C. Falcony and R. Lozada-Morales and R. Ramirez-Bon, Solid -State Comm., **94**, 81 (1995).