

다공질규소에 전착된 CdTe 화합물 박막의 특성과 효과

김영유, 이춘우, 류지욱, 홍사용, 박대규, 육근철*

공주대학교 물리학과, 공주 314-701

*공주대학교 물리교육과, 공주 314-701

(1998년 11월 5일 접수)

The properties and effects of the electrodeposited CdTe compound film on the porous silicon

Young-You Kim, Choon-Woo Lee, Ji-Wook Ryu, Sayong Hong, Dae-Kyu Park and Keun Cheol Yuk*

Department of Physics, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

*Department of Physics Education, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

(Received November 5, 1998)

요 약 나노 구조를 갖는 다공질규소의 표면과 투명하고 전도성을 갖는 접착 방법을 얻기 위해 다공질규소 표면에 CdTe 화합물 박막을 전착시키는 방법을 시도하였다. CdTe 화합물 박막은 1 M의 CdSO₄와 1 mM의 TeO₂가 혼합된 전해액 속에서 전착 전위 -2.3 V(vs. Ag/AgCl)로 다공질규소의 표면에 전착시켰다. X선 회절 측정 결과 다공질규소 표면에 CdTe 화합물 박막이 생성되었음이 확인되었고, AES 분석결과 표면에서 약 80 nm 깊이까지 Cd 및 Te 원소가 균일하게 존재하였다. 그리고 CdTe 화합물 박막이 전착된 다공질규소의 PL 특성은 발광의 세기는 약간 감소하였고 최대파장값은 고에너지 쪽으로 이동하였다. 이 결과로 보아 CdTe 전착 박막이 나노 구조를 갖는 다공질규소와 투명하고 전도성을 갖는 접착 물질로 이용될 수 있음이 밝혀졌다.

Abstract The properties and effects of the electrodeposited CdTe compound film on the porous silicon. To find ways to achieve good mechanical contact on the nanostructure porous silicon layer while keeping the interface transparent, we tried to electrodeposit a CdTe compound film on the porous silicon surface. The CdTe compound film was fabricated with -2.3 V vs. Ag/AgCl potential difference in the electrolyte solution containing 1 M of CdSO₄ and 1 mM of TeO₄. X-ray diffraction results confirmed the existence of CdTe compound film on the porous silicon surface. Auger depth profile showed that Cd and Te were uniformly distributed up to a 80 nm distance from the surface. The photoluminescence of the sample with a CdTe compound film was weaker in intensity than that without the film and the maximum wavelength was shifted to the higher energy. These results indicate that the contacting CdTe compound film was infiltrated to the nanostructure of porous silicon.

1. 서 론

다공질규소(porous silicon)에서 가시광 영역의 PL (photoluminescence) 현상[1] 과 EL(electroluminescence) 현상[2]이 발견된 후 이를 광전자 소자로 이용하기 위한 여러 연구들이 진행되고 있다. 상온에서 다공질규소의 PL 효율은 1~5%, 감쇠 시간(dacay time)은 1~100 μs 정도이고, 저온에서는 각각 10%, 10 ms 정도로 나타나고 있으나[3], EL의 효율은 액체 접착의 경우 0.1~1%[4, 5], 고체 접착의 경우 ≤0.01%[6] 정도이다.

이와 같이 액체 접착에 의한 EL의 효율이 고체 접착

보다 좋은 이유는 미세한 나노구조를 갖는 다공질규소의 표면과 전해질 사이의 접착 면적이 넓어 두 계면 사이에 전하 운반자들의 이동에 원활한 조건이 형성되기 때문이다. 고체 접착의 경우에는 Au나 ITO를 이용하는 투명 접착이나 도전성 고분자 재료에 의한 접착 방법 등이 이용되고 있다[7-10]. 그러나 이 방법으로는 다공질구조 표면의 일부에만 접착이 이루어져 나노구조를 갖는 내부 표면과는 접착이 거의 이루어지지 않고 있다. 이 때문에 두 물질의 경계 사이의 전도층은 아주 좁고 전하 운반자들의 이동이 극히 일부분에서만 이루어지게 된다. 따라서 다공질규소 표면과의 접착 면적을 크게 하

기 위해서는 전도성 물질을 다공질규소의 미세구조 속으로 채움으로써 내부 표면과의 접촉을 실현하는 방법 등의 개발이 필요하다.

Bsiesy 등[11]은 고분자 도전성 물질로, Jeske 등[12]은 전기도금 방법에 의해 금속 물질로 다공질규소의 미세공을 채우려는 시도를 하였으나 효과적인 결과를 얻지 못했으며 최근에는 전착법(electrochemical deposition)으로 II-VI 화합물 박막을 제작하여 이를 이용하는 방법이 시도되고 있다[13, 14].

전착법에 의한 CdTe 화합물 박막의 제작은 Panicker 등[15]에 의해 처음으로 보고 되었으며, 체계적인 연구는 Uosaki 등[16]에 의해 이루어졌다. 전착법에 의해 제작된 박막은 표면의 균일도가 다소 낮아 정교한 반도체 소자에는 이용되기 어렵지만, 상온에서 저비용으로 대면적의 박막을 얻을 수 있고, 장치가 간단하여 대량 생산 체제로 전환 가능한 점 등의 장점이 있다[17]. 그리고 전해액의 조성, 전착전위, 전류밀도 등의 조절이 용이하여 다양한 조건의 박막을 얻을 수 있어, 다공질규소 나노 구조와의 접촉 효과를 높일 수 있을 것으로 기대된다. 그리고 CdTe 화합물 박막은 전착 조건에 따라 p형 및 n형의 반도체를 얻을 수 있고, 이 방법으로 제작된 CdTe 박막은 에너지 간격이 비교적 크고 직접반도체이기 때문에 다공질규소와의 이질 접합에 적절하게 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 나노 구조를 갖는 다공질규소의 표면과 투명하고 전도성을 갖는 접촉 방법을 얻기 위해 다공질규소의 표면에 CdTe 화합물 박막을 전착시켜 두 물질 사이의 접촉 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

다공질규소는 붕소(B)가 도핑(doping)된 비저항 0.06~0.12 cm의 p형(100) 단결정 규소 웨이퍼를 10% HF-에탄올 용액 속에 넣어, Galvanostat/Potentiostat (Hokuto Denko, HA-301)를 이용하여 전류밀도 20 mA/cm²로 300s 동안 제작하였다. 이때 용액과 웨이퍼의 접촉 면적은 약 0.385 cm²이고, 웨이퍼 뒷면은 순도 99.99%의 인듐-아연 합금으로 음접촉시켜 양극으로 하고 음극은 백금선을 사용하였다.

다공질규소의 표면에 CdTe 박막을 전착시키기 위해 Fig. 1과 같은 3극 1실형 전착장치제작하여 사용하였으며, 이때 다공질규소는 작업 전극(working electrode)으로, 상대 전극(counter electrode)으로는 백금선을, 기준 전극(reference electrode)으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 전착 전위는 Galvanostat/Potentiostat와

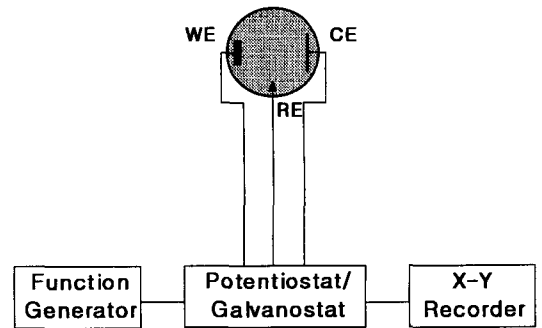


Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical deposition bath.

Arbitrary Function Generator(Hokuto Denko, HB-105)를 사용하여 조절하였다. 전해액은 1M의 CdSO₄와 1 mM의 TeO₂를 혼합하여 수소이온 농도 1.4로 맞추었다[16]. 전착은 상온의 암실에서 실시하였으며, 전착 직전에 고순도 질소 기체를 전해액 속으로 20여분 간 통과시켜 전해액에 용해되어 있는 산소를 충분히 제거하였다.

전착 CdTe 화합물 박막의 결정 구조는 X선 회절장치(Rigaku RU-2000)를 이용하여 조사하였으며, 박막의 조성비 및 깊이윤곽(depth profile)은 AES(V.G. MICROLAB 300R)를 이용하여 분석하였고, 표면의 미세구조는 원자현미경(Park Scientific Instruments)으로 관찰하였다. 다공질규소의 PL 특성은 CdTe 박막 전착 전후로 나누어 조사하였으며 특성 조사는 CCD가 부착된 단색화장치(SPEX, 750MP)를 이용하였고, 이때 여기 광원은 파장이 442 nm이고 출력이 10 mW인 He-Cd 레이저(Liconix, 4210N)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

다공질규소 표면에 CdTe 박막을 전착시키는 반응에서 전착 전위와 환원 전류 사이의 관계는 Fig. 2와 같다. 전착 전위가 0 V(vs. Ag/AgCl)에서 (-)쪽으로 증가하면 처음에는 환원 전류가 흐르지 않고, -2.0 V에서 흐르기 시작한 후 -2.4 V 까지 거의 일정한 한계 전류(limiting current)가 나타난다. 전착 전위가 -2.4 V 보다 낮아지면 환원 전류가 급격히 증가하는데 이것은 TeO₂의 농도에 관계없이 Cd²⁺ 이온이 환원 반응에 의해 금속 Cd로 석출되기 때문이다. 본 실험에서는 전착 전위가 -2.0~-2.4 V 범위에서는 TeO₂의 확산에 의한 일정한 한계 전류가 나타났다.

전착 CdTe 화합물 박막은 한계 전류 내의 전위에서 전착되는 것으로 알려져 있어[16], 본 연구도 이 범위

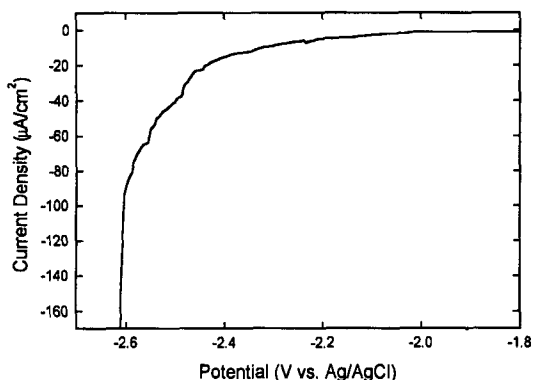
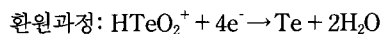
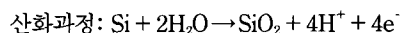
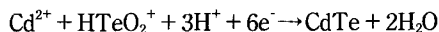


Fig. 2. Current density-deposition potential relations of porous silicon in sulfuric acid solution containing 1 M CdSO₄ and 1 mM TeO₂.

내인 -2.3 V의 전위로 시료를 제작하였다. 이때 음극에서의 산화 환원 반응이 다음과 같이 일어난다.



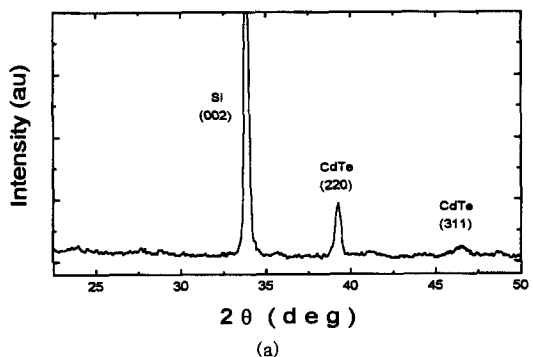
그러므로 CdTe 박막이 생성되는 전체적인 반응 기구는 다음과 같이 생각할 수 있다.



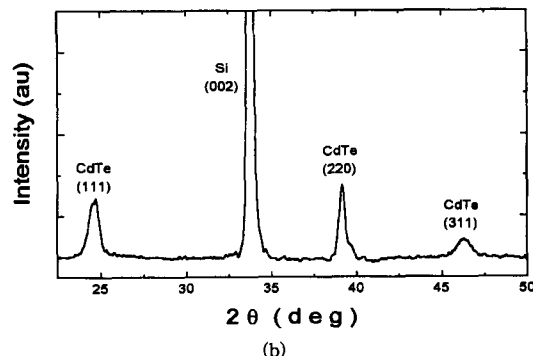
나노 구조를 갖는 다공질규소의 표면에 전착시켜 형성된 검은색 박막의 결정 구조를 알아보기 위해 X선 회절 분석한 결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3(a)에서와 같이 전착 전위 -2.3 V로 2시간과 10시간 동안 전착시킨 시료에서는 $2\theta = 23.8^\circ, 39.3^\circ, 46.3^\circ$ 에서 섬아연광 구조를 갖는 CdTe의 (111), (220), (311)면에 대응되는 회절 봉우리가 나타나 CdTe 박막이 성장되었음이 확인되었다. 전착시간이 2시간인 경우에는 결정 성장 상태가 불완전한 것으로 나타났다.

다공질규소 표면위에 전착 전위 -2.3 V로 10시간 동안 전착시킨 CdTe 화합물 박막의 조성비를 알아보기 위해 표면의 오제 스펙트라(Auger spectra)를 조사한 결과는 Fig. 4와 같다. 오제 전자의 에너지 10 keV에서 Cd 및 Te 각 원소의 스펙트라 세기로 부터 구한 조성비는 약 Cd_{0.4}Te_{0.6}으로 나타났다.

그리고 10 keV의 에너지를 갖는 오제 전자(Auger electron)로 Fig. 4에 이용된 시료의 CdTe/Si 깊이윤곽을 분석한 결과는 Fig. 5와 같다. 이 분석에서 367.5 eV의 MNN 천이로부터 Cd가 존재하는 것을 알 수 있으며, 488.8 eV의 MNN 천이로부터 Te가 존재하는 것을 알 수 있다. 그리고 499.4 eV의 KLL 천이로부터 표면에서 80 nm 근처에 미량의 O가 존재하였다. 이 그림에서 Ar⁺ 이온의 때려내기(sputtering)의 에칭률이 평균 1.7 Å/s 이므로 CdTe 박막층의 깊이는 약 80 nm 정도로 추정되며, 이 깊이에서 Cd나 Te는 사라지고 bulk Si이 나타나기 시작했다. 또한 이 경계에서 SiO_x 형태의 O가 약간



(a)



(b)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the CdTe compound films electrodeposited in sulfuric acid solution containing 1 M CdSO₄ and 1 mM TeO₂ at -0.23 V (vs. Ag/AgCl) on the porous silicon, (a) deposition time is 1.5 h and (b) 10 h.

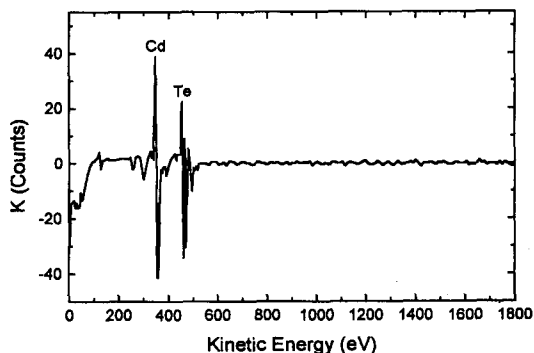


Fig. 4. Auger spectra of the CdTe compound film electrodeposited in sulfuric acid solution containing 1 M CdSO₄ and 1 mM TeO₂ at -0.23 V(vs. Ag/AgCl) on the porous silicon.

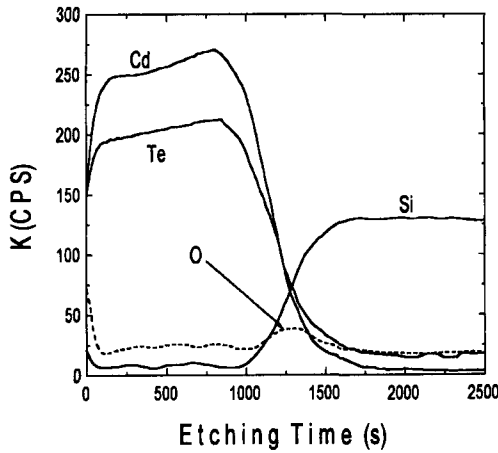


Fig. 5. Auger depth profile of the CdTe compound film of the Fig. 4 sample.

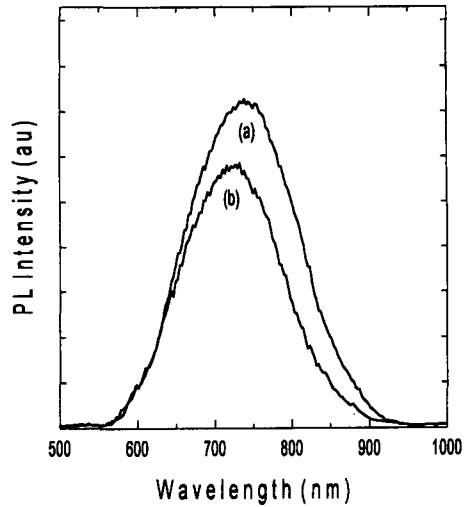


Fig. 7. PL properties of (a) porous silicon and (b) after CdTe compound film electrodeposited in sulfuric acid solution containing 1 M CdSO₄ and 1 mM TeO₂ at -0.23 V(vs. Ag/AgCl).

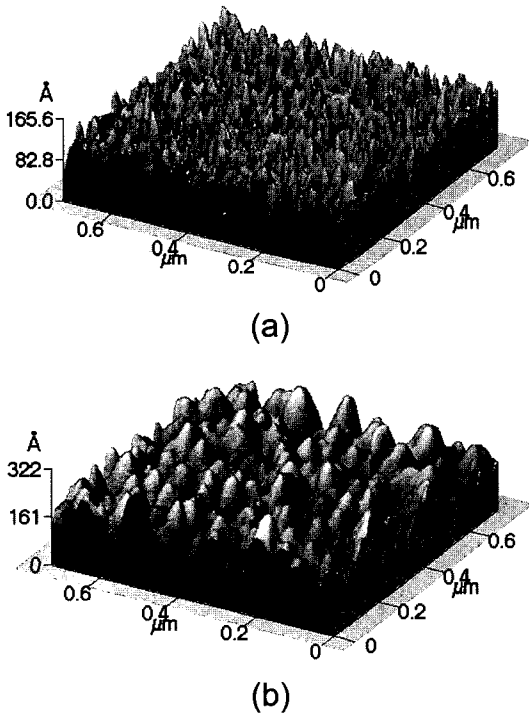


Fig. 6. AFM photograph of (a) porous silicon without CdTe compound film and (b) porous silicon with CdTe compound film electrodeposited in sulfuric acid solution containing 1 M CdSO₄ and 1 mM TeO₂ at -0.23 V(vs. Ag/AgCl).

나타났는데 이는 규소 웨이퍼의 자연 산화막으로 보여진다. 그리고 AES 분석에서 흔히 존재하는 O가 표면에서부터 80 nm 깊이 까지 전혀 나타나지 않았는데, 이는 전착전에 전해액 속으로 질소 기체를 통과시켜 용액 내

의 산소를 완전히 제거시켰기 때문으로 보여진다.

CdTe 화합물 박막 전착 전후 표면의 형태를 원자현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 6과 같다. Fig. 6(a)에서와 같이 전착전 다공질규소의 표면은 잔류 규소의 평균 직경은 수 ~20 nm 정도의 나노 구조를 나타냈으나, 다공질규소 표면위에 CdTe를 전착시킨 시료의 표면은 Fig. 6 (b)에서와 같이 나노 구조를 갖는 다공층이 거의 채워진 것으로 나타났다.

Fig. 7은 CdTe 화합물 박막 전착 전후 다공질규소의 PL 특성을 나타낸 것이다. CdTe 화합물 박막을 전착하기 전인 다공질규소에서의 PL 특성은 Fig. 7(a)와 같이 봉우리 파장이 720 nm인 가우시안 형태로, 그 반폭치는 약 0.37 eV로 나타났다. 반면에 CdTe가 전착된 시료에서의 PL 특성은 발광의 세기는 약간 감소하였으나 그 차이는 적었으며, 최대 봉우리는 약 20 nm 정도 고에너지 쪽으로 이동하였다. 이 시료에서 PL의 세기가 감소한 것은 다공질규소와 CdTe 박막 사이에 격자 어긋남(mismatch)과 관련이 있을 것으로 추정되며, 이 문제는 CdTe 박막을 제작될 때 그 에너지 간격이 다공질규소의 에너지 간격과 일치된다면 해결될 것으로 보여진다.

이 같은 결과는 CdTe 박막을 전착시킨 다공질규소에서 PL 특성이 완전히 사라졌다는 Montes 등[18]의 최근 보고와는 상반되게 나타나, 전착법이 나노 구조를 갖는 다공질규소의 표면과 접촉 방법으로 이용될 수 있는 것으로 나타났다.

4. 결 론

나노 구조를 갖는 다공질규소의 표면과 투명하고 전도성을 갖는 접촉 방법을 얻기 위해 전착법으로 다공질규소 표면에 CdTe 화합물 박막을 전착시켜 그 접촉 특성을 조사하였다. X선 회절 및 AES 분석 결과 CdTe 박막이 효과적으로 접촉된 것을 확인할 수 있었다. 그리고 CdTe 화합물 박막을 전착시킨 후 다공질규소의 발광 특성은 PL의 세기가 약간 감소하였으나 그 차이는 적었으며 최대봉우리 파장이 고에너지 쪽으로 이동하였다. 이상의 결과에서 전착법에 의해 제작된 CdTe 화합물 박막은 나노 구조를 갖는 다공질규소와 전도성 접촉을 넓힐 수 있는 방법으로 이용가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 교육부 학술연구조성비(기초과학, BSRI-97-2450)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 AES 분석에 많은 도움을 준 한국전자통신연구원 이재진 박사님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1046.
- [2] A. Halimaoui, G. Bomchil, C. Oules, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérimo, M. Ligeon and F. Muller, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 304.
- [3] L.T. Canham, A.G. Cullis, C. Pickering, O.D. Dosser, T.I. Cox and T.P. Lynch, Nature 368 (1994) 133.
- [4] P.M. Fauchet, Journal of Luminescence 70 (1996) 294.
- [5] A. Bsiesy, F. Muller, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Herino, R. Romestain and J.C. Vial, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 637.
- [6] L.T. Canham, T.I. Cox, A. Loni and A.J. Simons, Applied Surface Science 102 (1996) 436.
- [7] A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski and W. Lang, IEEE Electron Device Lett. 12 (1991) 69.
- [8] N. Koshida and H. Koyama, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 256 (1992) 219.
- [9] N. Koshida, H. Koyama, Y. Yamamoto and G.J. Collins, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2655.
- [10] E. Bassous, M. Freeman, J.M. Halbout, S.S. Iyer, V.P. Kesan, P. Munguia, S.F. Pešarcik and B.L. Williams, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 256 (1992) 23.
- [11] A. Bsiesy, Y.F. Nicolau, A. Ermolieff, F. Muller and F. Gaspard, Thin Sol. Films 255 (1995) 43.
- [12] M. Jeske, J.W. Schultze, M. Thönissen and H. Mander, Thin Solid Films 255 (1995) 63.
- [13] J.M. Fisher, L.E.A. Berlouis, L.J.M. Sawers, S.M. MacDonald, S. Affrossman, D.J. Diskett and M. G. Astles, J. Cryst. Growth 138 (1994) 86.
- [14] Y. Sugimoto and L.M. Peter, J. Electroanal. Chem. 386 (1995) 183.
- [15] M.P.R. Panicker, M. Knaster and F.A. Kröger, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 566.
- [16] K. Uosaki, M. Takahashi and H. Kita, J. Appl. Phys. 55 (1984) 3879.
- [17] G. Hodes, J. Manassen and S. Neagu, Thin Solid Films 90 (1982) 436.
- [18] L. Montes, E. Muller, F. Gaspard and R. Herino, Thin Solid Films 297 (1997) 35.