

HWE에 의하여 성장된 CdS : In 박막의 전기광학적 특성과 그 응용

최용대 · 윤희중 · 김진배* · 이완호*
신영진** · 양동익**

목원대학교 물리학과, *중앙대학교 물리학과
**전북대학교 물리학과
(1992년 7월 14일 접수)

Electro-Optical Characteristics of CdS : In Films Grown by Hot-Wall Evaporation and Its Application

Yong Dae Choi, Hee Joong Yun, Jin Bae Kim*, Wan Ho Lee*
Yeong Jin Shin** and Dong Ik Yang**

Department of Physics, Mokwon University, Taejon 301-729
**Department of Physics, Chung-Ang University, Seoul 156-756*
***Department of Physics, Jeonbuk National University, Jeonju 560-756*
(Received July 14, 1992)

요 약—HWE(Hot-Wall Epitaxy) 방법에 의하여 pyrex 유리기판 위에 CdS 다결정 박막을 성장하였다. X-선 회절실험 결과 CdS 박막은 육방정이었다(0002)면보다 (10 $\bar{1}$ 3)면이 강하게 성장됨을 알 수 있었다. 전자현미경으로 표면을 분석한 결과 입자의 크기는 기판의 온도가 480°C, 증발원의 온도가 610°C 일 때 1~1.5 μ m로서 가장 컸다. 박막의 표면저항은 4-point probe로서 측정된 결과 $10^{-8} \Omega/\square$ 이상이었다.

성장된 CdS 다결정 박막의 photoluminescence를 20 K에서 측정하였는데 bound exciton, donor-acceptor pair에 의한 발광이 관측되었다. Spectral response의 peak는 505 nm이었다. CdS 다결정 박막의 표면저항을 줄이기 위하여 여러 가지 온도에서 Indium을 확산시켰다. 그 결과 표면저항은 $\sim \times 10^4$ 에서 $\sim \times 10^3 \Omega/\square$ 정도 감소되었다. 500°C 에 In을 1시간 확산시켰을 때 표면저항은 $1300 \Omega/\square$ 이었다. 이 때 CdS : In의 운반자 농도는 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 이동도는 $1.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, 비저항은 $1.3 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ 이었다. CdS : In의 photoluminescence는 20 K에서 Gaussian curve를 보여 주었으며 peak의 위치는 510 nm이었다. CdS : In 박막의 spectral response의 peak는 상온에서 500 nm이다. CdS : In 광전도 cell의 sensitivity $\gamma=0.77$ 이고, 최대 허용소비전력은 $p=120 \text{ mW}$, 100 lux에서 rise time은 8 msec, decay time은 6 msec이다.

Abstract—CdS polycrystalline thin films are grown on the pyrex plates by HWE(hot-wall epitaxy). The analysis of X-ray diffraction patterns shows that the crystal structures are hexagonal. Diffraction line by (0002) and (10 $\bar{1}$ 3) are mainly observed. The grain size of CdS polycrystalline thin films grown at the temperature 480°C of the substrate and at the temperature 610°C of the source

*(ISRC 92-E-0047) 이 논문은 1992년도 교육부 학술연구조성비에 의하여 연구되었음

1~1.5 μm , and the thickness of the films is 1 μm . The sheet resistivity of the thin films is over $10^8 \Omega/\square$.

Photoluminescence of the CdS polycrystalline thin films are measured at 20 K. The emissions due to bound exciton (I_1, I_2 line) and donor-acceptor pair are observed. The peak of the spectral response is located at the wavelength of 505 nm. Indium is diffused on CdS polycrystalline thin films to reduce the sheet resistivity at the various condition. As a result of it, the sheet resistivity is reduced from $\sim \times 10^1$ to $\sim \times 10^3 \Omega/\square$. When Indium is diffused on CdS thin films at 500°C for an hour, the sheet resistivity of their thin films is 1300 Ω/\square . CdS : In films have carrier concentration $1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, mobility 1.8 $\text{cm}^{-2}/\text{V}\cdot\text{sec}$ and resistivity $1.3 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ at room temperature.

The profiles of photoluminescence spectra of CdS : In films show Gaussian type curves at 20 K, the maximum peak is located at the wavelength of 510 nm. The peaks of the spectral responses is located at the wavelength of 500 nm at room temperature. The sensitivities γ of the best CdS photoconductive cells have 0.77, and its maximum allowable dissipated power 120 mW. Its rise time has 6 msec, and its decay time 20 msec.

1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체중 CdS는 에너지 띠간격이 상온에서 2.42 eV로 가시영역의 빛을 얻을 수 있어서 전기광학적인 소자로의 응용에 많은 관심을 가져왔다 [1-3]. 또한 CdS 화합물 반도체는 광의 투과도와 전기전도도가 크기 때문에 CdS/CdTe, CdS/InP, CdS/CuInSe₂ 등과 같은 효율높은 이중접합 태양 전지의 창(window) 물질로서 널리 사용되고 있다[4, 5]. 태양전지에 응용하기 위해서는 CdS층의 전기적 성질을 제어하는 것이 중요하다. 그 결과 CdS 박막의 제작과 그에 따른 특성에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다.

많은 연구자들은 진공증착, 스퍼터링, 화학증착, spray pyrolysis 등과 같은 증착법에 의하여 CdS 박막을 제작해 왔다. 이러한 방법에 의하여 성장된 박막은 일반적으로 다결정이고 저항이 매우 크며 대단히 낮은 이동도를 가지고 있는 것으로 보고되고 있다[6, 7]. T. Hayashi 등은 Indium을 과도하게 도핑하여 낮은 저항의 CdS 박막을 성장하였지만, 박막의 결정성이 좋지 못함을 보고했다[8]. H. Jager는 유리 기판위에 성장된 CdS 박막은 흡수단의 파장이 짧아질수록 운반자의 농도가 증가함으로 보고하였고[9], 또한 P. Chartier는 증착방법 및 기판을 달리하여 성장시킨 CdS 박막의 광전류와 결정구조에 대하여 발표하였다 [10].

S. Bhushan은 회토류 원소를 CdS 박막에 도핑하여 광전류와 암전류의 비가 10^5 배인 고감도의 박막을

제작하였다고 발표하였으며[11, 12] E. Bertran 등 일부의 연구자들은 In을 도핑하여 박막의 두께에 따른 운반자 농도, 이동도 및 grain size 등에 대한 연구 결과를 발표했다[8, 9, 13]. 광전도 센서에 대한 응용에 관한 연구는 N.V. Joshi 등에 의해서도 보고되고 있다 [14].

HWE 방법의 장점은 박막을 열역학적 평형상태하에서 적층성장할 수 있는 것이다. 이 장치는 가열된 증발관 내에서 직접 증발원을 증발시켜 증기압을 높게 유지시킬 수 있고, 증발원과 기관의 온도차를 좁힐 수 있으며 화합물을 증착할 때는 필요에 따라 보충원을 사용하여 부족한 원소의 증기압을 보완할 수 있다. 이 같은 구조의 특징은 기관에 입사되는 분자의 충돌율을 임의로 조절하여 화학당량적 성분비를 갖는 물질을 얻을 수 있으며 또한 열역학적 평형상태하에서 결정막을 성장시킬 수 있으므로 양질의 결정박막을 성장시킬 수 있다[17].

HWE 방법을 이용한 CdS 다결정 박막의 제작은 A.K. Pal, K.K. Muravyeva 그리고 N.R. Parikh 등에 의하여 이루어졌다[18-20].

본 연구는 CdS photoconductive cell을 제작하기 위하여 HWE 방법으로 Pyrex 기관 위에 CdS 박막을 성장하였다. 성장된 CdS 박막은 표면 분석과 표면 비저항, Hall 효과, PL(photoluminescence), photocurrent를 측정후 Indium을 진공 중에서 도핑시켜 photoconductive cell을 제작하였다.

2. 실험 및 측정

2.1. 박막 제작

준폐관 HWE 방법으로 pyrex 기판위에 CdS 다결정 박막을 성장시켰다. 본 연구에 사용된 HWE 장치는 열원으로 할로겐 램프를 사용하였다. 증발원은 순도 5N CdS 분말을 사용하였고 기판의 크기는 11 mm × 1011 mm × 0.7 mm이다. 먼저 기판으로 사용할 pyrex 기판을 증성세제로 닦고 물에 세척한 후 $K_2Cr_2O_7$ 과 H_2SO_4 과포화 용액에 담긴 다음 증류수, 아세톤, 메칠알콜 순으로 초음파 세척한 후 고온에서 순간적으로 건조시켜 사용하였다.

결정성장은 세척된 기판과 증발원을 박막 성장기 구인 HWE 장치속에 넣고 내부의 진공도를 2×10^{-5} torr 이하로 진공 배기시킨다. 충분히 배기시킨 다음 먼저 기판에 흡착된 불순물을 제거하기 위하여 기판부의 온도를 550°C로 상승시킨 후 다시 400~480°C로 기판의 온도를 유지하였다. 다음 증발원과 증발관벽의 온도를 200°C로 30분간 예비가열시켜 증발원과 관벽에 흡착된 수분과 불순물을 제거하였다. 증발원의 온도를 610°C로 상승시켜 1시간 동안 박막을 성장하였다.

2.2. 박막의 열처리

CdS 다결정 박막의 열처리에 따른 물성 변화를 관찰하기 위하여 여러 가지 조건에서 열처리하였다. 석영관으로 ampoule을 만들어 성장된 CdS 다결정 박막과 3.87×10^{-4} mole의 In을 넣고 $\sim 10^{-6}$ torr로 배기한 후, 진공공입하여 1단 전기로에서 열처리하였다. 이 때 In은 일본 Rare Metallic사의 순도 5N의 시약을 사용하였다. 열처리과정은 2가지로 하였는데, Group-I은 성장조건이 같은 시료들을 다른 열처리 조건에서 열처리하였고, Group-II는 성장 조건이 다른 시료를 같은 열처리 조건에서 열처리 하였다. 시료의 성장조건 및 열처리 조건을 표 1에 나타내었다.

2.3. 측정

성장된 CdS 박막의 X-선 회절무늬를 회절각 10~90° 사이에서 측정하였으며 이 때 사용한 X-선 파장은 $CuK\alpha$ 1.5418 Å이고 주사속도는 0.2°/min이었다.

박막의 표면상태와 단면을 SEM과 광학현미경으로 관찰하였다. 단결정 박막의 결정구조와 방위는 ECP

(Electron Channeling Pattern)로 조사하였으며 이 때 주사전자의 주사각 2θ는 30°로 하였고 가속전압은 25 kV이었다.

4-point probe법[21]을 이용하여 성장된 박막의 표면저항을 측정하였다. 이 장치는 IBM PC에 Electrometer(Keithley model 619)와 Current Source(Keithley model 220)를 연결하여 자동화했다. 이 때 시험전류는 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ A의 변화를 주면서 저항이 일정하게 될 때의 값을 표면저항으로 측정했다.

As-grown CdS 다결정 박막과 In이 확산된 박막의 전기적 특성을 규명하기 위하여 운반자 농도, 이동도와 비저항을 Van der Pauw법[22]으로 150 K~300 K 사이의 온도범위에서 측정하였다. 시료의 박막과 전극이 ohmic contact이 되도록 하기 위해 In을 진공증착하였다. Contact의 면적은 직경 1mm의 원형으로 하였다. 진공증착 후, 전극은 H_2 기체속에서 250°C로 3분간 열처리하였다. 전극의 ohmic contact 여부는 curve tracer로 I-V 특성을 조사하여 확인하였다. Hall 효과는 자체 제작한 자동화된 Hall 효과 측정장치를 사용하여 측정하였다. 비저항 측정시 기하학적인 형태에 의해 생기는 오차를 줄이기 위해 측정 부위를 바꾸어 전압과 전류를 측정하여 계산하였다. Hall 전압 측정시 걸어준 자장의 세기는 4 kG 이었고, 시료에 흐르는 전류는 시료가 가열되는 것을 막기 위하여 0.2 mA를 넘지 않도록 하였다.

HWE 방법으로 제작한 CdS 다결정 박막의 성장 조건과 열처리 조건에 따른 PL 스펙트럼의 변화를 20 K에서 조사하였다. 여기광원은 Xe-lamp(150 W)의 빛을 Corning사의 CS 7-60과 7-51 필터를 통과시켜 얻은 400 nm 이하의 자외선을 수정렌즈로 집광하여 사용하였다. 시료에서 발광된 빛은 Spex사의 0.75 m spectrometer로 분광하였으며 이 때 스펙트럼의 측정범위는 480~650 nm이었다.

측정용 cell을 cryostat의 cold finger에 고정하고 D.C 전원을 연결하여 단색광을 cell에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in amp.로 증폭하고 X-Y recorder로 기록하였다. 이 때 사용한 회절격자는 1,180 grooves/mm ($\lambda = 1,900 \sim 9,100 \text{ \AA}$)를 사용하였다.

성장된 시료를 photoconductive cell로 제작하기 위하여 전극용 mask를 사용하여 In을 진공증착하였다. 증착후 H_2 gas를 흘려 주면서 250°C에서 3분동안 증착면을 열처리한 후 silver paste로 전극을 부착하

였다. 이와 같이 제작된 시료의 sensitivity는 tungsten lamp를 광원으로 하여 빛의 세기를 5 lux에서 1,000 lux까지 변화시키면서 cell의 저항변화를 측정하여 구하였다.

Cell의 최대허용 소비전력(maximum allowable power dissipation : MAPD)은 할로겐 lamp의 조도를 300 lux, 800 lux, 1,500 lux로 각각 고정하고 공급전압을 5 V에서 부터 증가시킬 때 선형을 이루다가 편향 되기 직전의 값들을 mW로 표시했다.

Cell의 rise time과 decay time은 할로겐 lamp의 1,000 lux와 100 lux의 빛을 chopper를 통과하여 cell에 조사시켜 cell에 직렬로 연결된 저항에 걸린 전압을 오실로스코프로 측정했다.

3. 결과 및 논의

3.1. 결정구조 및 표면구조

HWE법으로 증발원의 온도를 610°C로 고정하고, 기판의 온도를 420°C부터 20°C 간격으로 하여 500°C까지 pyrex 기판위에 CdS 다결정 박막을 성장하였다. 그림 1의 SEM 사진으로 보아 기판의 온도가 420°C~460°C일 때는 grain size가 1µm 정도로 큰 변화는 없었으나, 480°C일 때는 grain size가 1µm 이상으로 성장됨을 알 수 있다. 기판의 온도가 500°C인 경우는 480°C보다 약간 작아졌다. SEM 사진



그림 1. Surface morphology of CdS films grown on the pyrex plate by HWE. Source temp. 610°C ; Substrate temp. 480°C .

으로부터 증발원의 온도가 610°C일 때는 기판의 온도가 480°C인 경우가 CdS 다결정 박막의 최적성장 조건이라고 분석된다. 이상과 같은 성장조건에서 1시간동안 성장된 박막의 두께는 1~2µm이었다.

그림 2는 그림 1에서 보인 박막의 단면사진이다. 이 사진으로부터 측정된 박막의 두께는 1µm이고 성장률은 1µm/hr임을 알 수 있다.

표 1의 I그룹에 표시된 것처럼 동일한 조건에서 성장된 CdS 다결정 박막을 2×10^{-5} torr의 진공속에서 200°C~500°C로 100°C 간격으로 In을 도핑시켰는데, 그 중 400°C로 도핑시킨 SEM 사진을 그림 3에

표 1. Annealing conditions of the CdS thin films

Group	No	Source Temp.(°C)	Substrate Temp.(°C)	Growth Time(hr)	Annealing		
					Ambience	Temp.(°C)	Time(hr)
I	61	610	440	1	In	200	1
	62	610	440	1	In	300	1
	64	610	440	1	In	400	1
	57	610	440	1	In	5500	1
II	52	610	410	1	N ₂	550	0.5
	54	610	410	1	In	400	1
	53	610	420	1	In	400	1
	55	610	430	1	In	400	1
	56	610	440	1	In	400	1
	63	610	450	1	In	400	1
	65	610	460	1	air	600	1

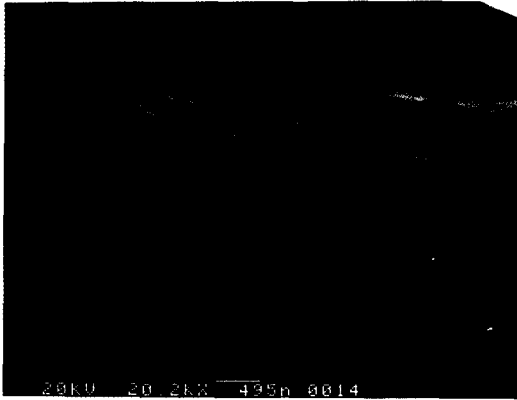


그림 2. Cross-sectional view of CdS layer grown on the substrate of the pyrex plate.



그림 3. Surface morphology of CdS film annealed in In atmosphere. (Annealing temp. 400°C).

보였다. As-grown 상태에서 볼 수 없었던 In의 입자들이 CdS 입자들 사이에 도핑되어감을 알 수 있다. 그림 3으로부터 CdS 다결정 박막에 In이 도핑되는 최대 조건인 열처리 온도는 400°C임을 알 수 있다.

그림 4는 X-선 회절무늬로 (a)는 박막을 성장시키기 위하여 사용된 CdS 분말의 X-선 회절무늬로 wurtzite 구조를 나타내고 있으며, (b)는 이러한 CdS 분말을 사용하여 HWE 방법으로 성장시킨 CdS 다결정 박막의 X-선 회절무늬이다. 이 회절무늬로부터 pyrex 기판 위에 성장시킨 CdS 다결정 박막은 wurtzite 구조의 (0002), (10 $\bar{1}$ 3)면이 다른 면보다 대단히 우세하게 성장됨을 알 수 있다. W.H. Lee 등도 이와 같은 결과를 보고 하고 있다[23]. 다른 방법에 의하여 CdS

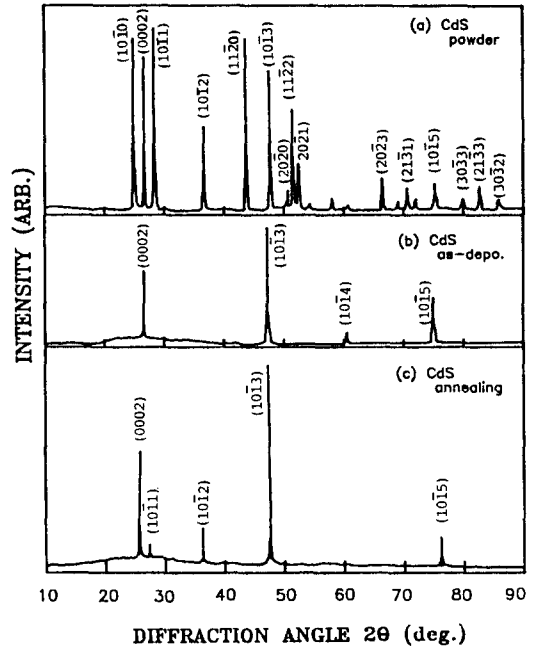


그림 4. X-ray diffractograms of (a) pure CdS powder, (b) as-deposited film grown by HWE, (c) CdS film annealed in N₂ atmosphere at 550°C for 0.5 h.

다결정 박막을 유리기판 위에 성장시킬 경우 (0002)면만 나타났으나[24-27] 본 연구에서는 (10 $\bar{1}$ 3)면이 가장 우세하게 나타났다. (c)는 CdS 다결정 박막을 N₂ 기체 분위기에서 550°C로 30분동안 열처리한 후 조사된 X-선 회절무늬이다. 열처리 후에도 (0002), (10 $\bar{1}$ 3)면의 peak가 더 우세하게 성장함을 알 수 있다. N.E. Korsunskaya 등은 CdS, CdSe, Cd(S, Se)에서 저온에서 양호한 전도막은 (0001)면으로 성장된다고 보고하고 있는데[28], 본 연구의 CdS 다결정 박막은 (0002)면이 존재하는 것으로 보아 저온에서도 양질의 전도체임을 알 수 있다.

3.2. 전기적 특성

그림 5는 4-point probe를 이용하여 표 1의 I그룹에 표시된 것처럼 동일한 조건에서 성장된 다결정 박막에 대하여 In 분위기에서 열처리 온도가 다른 경우의 각 시료의 표면 비저항을 보인 그림이다. As-grown CdS 다결정 박막을 300°C ~ 500°C의 온도로 In을 확산시킬 경우 표면 비저항은 약 10³ Ω/□임을 알 수 있었다.

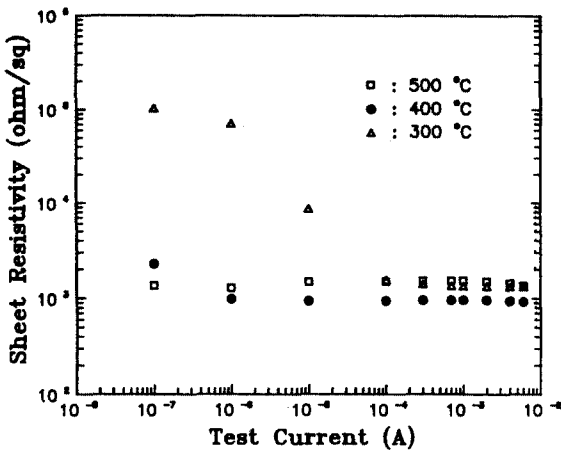


그림 5. Sheet resistivity of CdS : In thin films for In-annealing temperature.

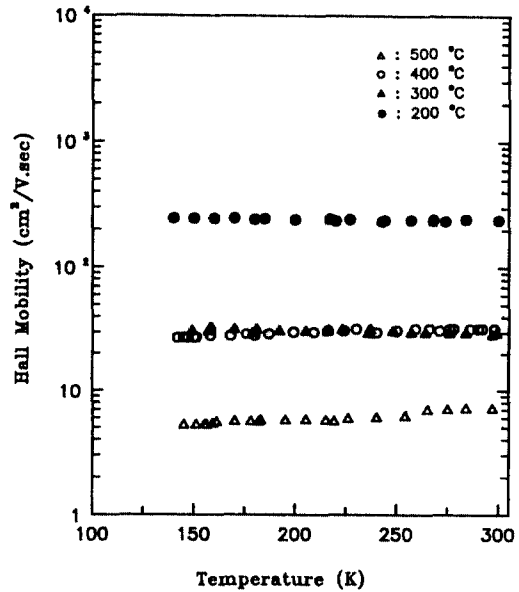


그림 7. Temperature dependence of Hall mobility for CdS films annealed in In atmosphere of I-group.

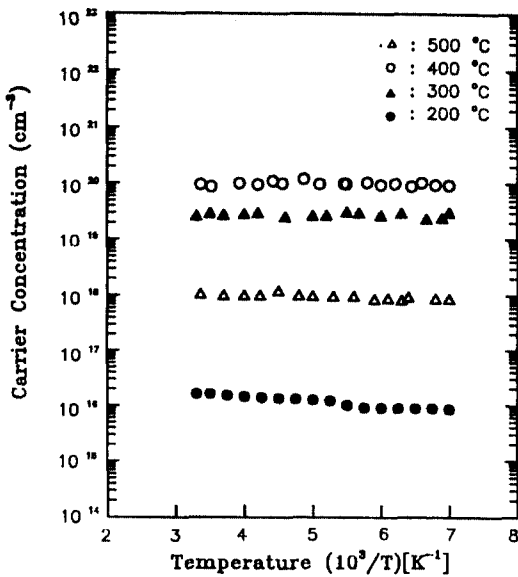


그림 6. Temperature dependence of carrier concentration for CdS films annealed in In atmosphere of I-group.

200°C로 In을 도핑시켰을 때는 $2.6 \times 10^7 \Omega/\square$ 로 측정되었고, as-grown 박막의 표면 비저항은 $10^8 \Omega/\square$ 이상으로 측정하기가 곤란하였다.

표 1의 II-group의 표면 비저항은 기판의 온도가 410°C에서 40°C로 증가함에 따라 표면 비저항이 증가했다.

본 연구에서 HWE 방법으로 성장시킨 as-grown CdS 다결정 박막은 전기적 특성을 조사하거나 photoconductive cell로 제작하기에는 비저항이 너무 커서 열처리에 의하여 In을 도핑시켜 비저항을 감소시켰다.

그림 6은 표 1의 I-group에 속하는 동일한 조건에서 성장한 시료들을 각기 다른 온도에서 In을 도핑시켰을 때 운반자 농도와 측정온도와의 관계를 나타낸 것이고, 그림 7은 그림 6 시료들의 온도에 따른 Hall 이동도의 변화를 나타낸 것이다.

In의 확산온도가 증가함에 따라 운반자 농도가 증가하였으나 500°C로 도핑시켰을 때는 열처리 온도가 높아 기판으로부터 CdS가 재증발되어 운반자 농도가 감소함을 보여주고 있다. 각 시료들의 운반자 농도는 온도에 대하여 일정한 값을 유지하고 있는데, 이것은 T. Hayashi 등은 In이 CdS의 Cd과 치환되어 donor를 이룰 경우 운반자 농도는 온도의존성이 작은 것으로 보고하고 있다[29].

그림 7로부터 Hall 이동도는 열처리 온도가 증가함에 따라 감소함을 보이고 있다. 그러나 각 시료들이 온도에 대하여 일정한 이동도의 값을 갖는 것은 열처리 온도에 따라서 박막 내부에 형성되는 결함 및

표 2. Electrical characteristics of CdS:In films at room temperature

Sample No.	Sample thickness(μm)	Carrier concentration(cm ⁻³)	Resistivity (Ω-cm)	Mobility (cm ² /V-sec)
I-61	1.0	1.2×10 ¹⁶	2.2×10	1.7×10
62	1.5	4.2×10 ¹⁹	2.0×10 ⁻¹	2.6×10
64	1.3	9.2×10 ¹⁹	6.7×10 ⁻³	3.6×10
57	1.2	1.2×10 ¹⁸	1.3×10 ⁻²	1.8
II-54	1.6	2.8×10 ¹⁹	1.0×10 ⁻²	2.0
53	1.5	1.6×10 ¹⁹	1.1×10 ⁻²	3.6×10 ⁻¹
55	1.5	1.8×10 ¹⁹	9.5×10 ⁻³	3.6×10 ⁻¹
56	1.4	2.6×10 ¹⁹	6.7×10 ⁻³	3.5×10
63	1.2	1.7×10 ¹⁹	9.9×10 ⁻³	3.6×10

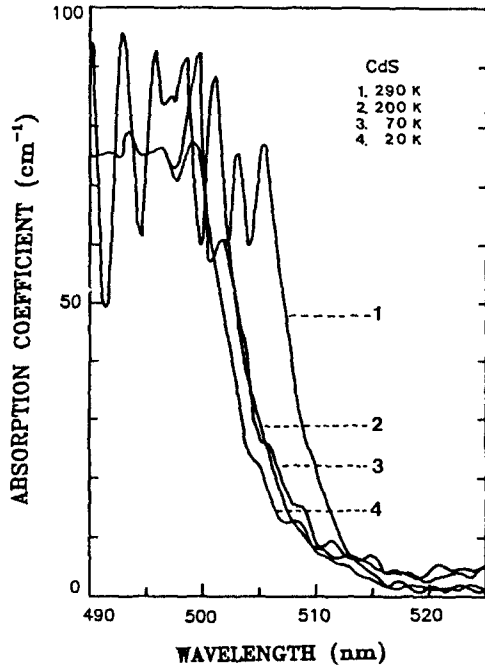


그림 8. Absorption coefficient of CdS polycrystalline films at 20, 70, 200, and 290 K respectively.

불순물의 형태와 농도가 변하지 않기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

표 1의 II-group으로서 기판의 온도를 달리하여 성장시킨 박막은 기판의 온도가 20°C 간격으로 높아 질수록 운반자 농도는 감소하는 경향을 보였고, 이동도는 In의 농도가 큰 시료이거나 기판의 온도가 증가할 때 적어진다는 것을 알 수 있었다. 상온에서

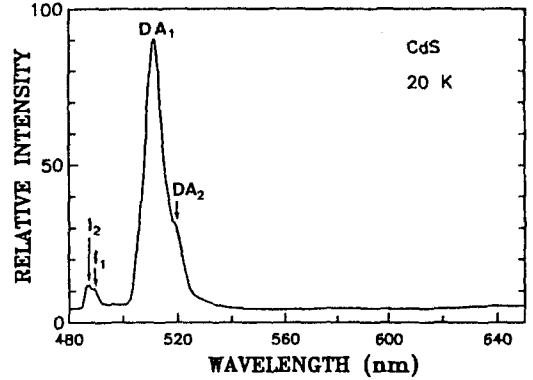


그림 9. PL spectrum of as-grown CdS polycrystalline films grown on pyrex plate at substrate temp. 440°C and source temp. 610°C.

표 1의 시료의 Hall 효과 결과를 정리하였다.

3.3. 광학적 특성

성장된 CdS 다결정 박막의 광학적 특성을 규명하기 위하여 광흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 조사하였다. 그림 8로부터 측정된 에너지 띠 간격은 300 K에서 2.41 eV이고, 흡수계수는 9×10⁴ cm⁻¹으로서 문헌의 값 8×10⁴ cm⁻¹과 거의 일치하였다[30]. Band gap의 온도계수는 20 K~200 K의 범위에서 -3.4×10⁻⁴ eV/K로 문헌의 값 -3.3×10⁻⁴ eV/K와 일치하였다[30].

대부분의 반도체에서는 고온(T>θ)에서는 E_g가 1/T에 비례하고 저온(T<<θ)에서는 E_g가 1/T²에 비례한다. 여기서 θ는 Debye 온도이다[31, 32].

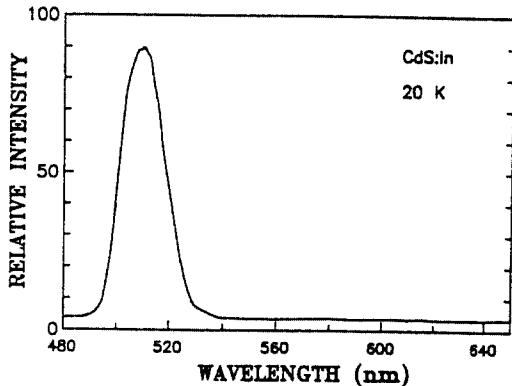


그림 10. PL spectrum of CdS : In polycrystalline films grown on pyrex plate at substrate temp. 440 °C, source temp. 610°C and annealing temp. 500°C for an hour.

그림 9는 증발원의 온도 610°C, 기판온도 440°C로 pyrex 기판위에 성장시킨 CdS 다결정 박막의 PL 스펙트럼이다. CdS의 경우 480 nm~500 nm 영역의 blue edge emission 스펙트럼은 free exciton과 bound exciton에 의한 peak이다.

본 연구에서는 free exciton에 의한 발광은 관측되지 않았으며 bound exciton에 의한 발광인 I_2 (2.546 eV), I_1 (2.533 eV)에서 peak를 갖는 발광 스펙트럼이 관측되었고 이들은 각각 중성 donor, 중성 acceptor에 의한 것으로 해석된다. 500 nm~540 nm 영역의 green edge emission 스펙트럼은 2.424 eV, 2.390 eV에서 peak를 갖는 스펙트럼으로서 이들은 각각 donor-acceptor pair(DA₁, DA₂로 함)에 의한 발광이다.

Donor-acceptor(DA) pair 발광 스펙트럼은 온도의 증가에 의하여 발광의 감소가 나타났다. 여기강도를 변화시켜줄 때 DA pair emission 스펙트럼 peak는 여기 강도가 증가함에 따라 peak의 위치가 점차 높은 에너지 쪽으로 이동하였다. 이것은 DA pair emission의 특징으로 보고 있다[33].

그림 10은 기판온도 440°C, 증발원의 온도를 610°C로 성장시킨 CdS 다결정 박막을 500°C의 In 분위기에서 1시간 동안 열처리된 시료의 PL 스펙트럼이다. 그림 9의 as-grown 박막의 PL 스펙트럼과 비교할 때 bound exciton 발광 peak인 I_1 , I_2 가 관측되지 않고 있음을 보여주고 있다.

I. Broser 등은 In이 과도하게 도핑된 CdS : In 결정의 특징은 In의 농도가 증가함에 따라 PL band는

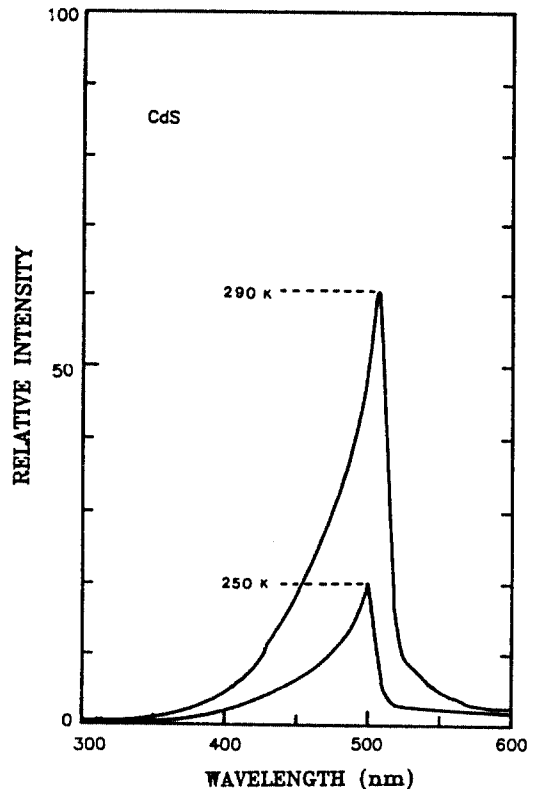


그림 11. Spectral response of as-grown CdS thin film.

broad 해지고 에너지가 큰 쪽으로 이동한다고 보고하고 있다[34, 35]. 이러한 내용으로 볼 때 그림 10의 시료는 PL band가 broad해진 것으로 보아 Hall Effect에서 측정된 것과 같이 In이 과도하게 도핑되어 있음을 알 수 있다.

그림 10의 시료 온도를 20 K로부터 증가시키면서 측정된 PL 스펙트럼은 as-grown 박막보다 발광상태가 양호하였다.

3.4. CdS Photoconductive Cell 제작 및 그 특성

증발원의 온도 610°C, 기판온도 440°C로 성장시킨 CdS 다결정 박막을 as-grown 상태의 시료와, In 분위기에서 500°C로 1시간 동안 열처리한 시료를 이용하여 photoconductive cell을 제작하고 그 특성을 측정하였다.

Photoconductive cell 표면에 단색광을 조사할 때 흐르는 광전류와 단색광과의 관계로서 광전류 스펙

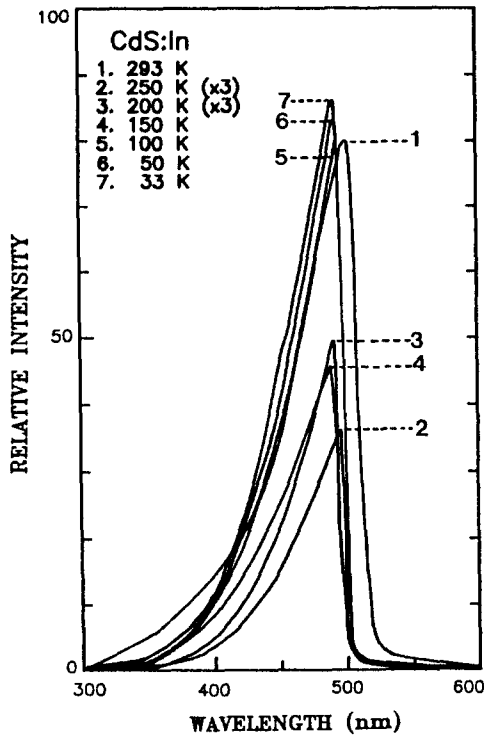


그림 12. Spectral response of CdS:In thin film.

트럼을 말하는 spectral response를 조사했다[36].

그림 11에 as-grown 박막의 광전류를 보였다. 상온에서의 광전류는 J.P. Zielinger 등이 구한 이론치와 일치하였다. 또한 이 curve는 W. Veith가 발표한 curve와 잘 일치함을 알 수 있었다[37]. 이 curve에서 알 수 있듯이 파장 450 nm~510 nm 범위의 광을 검출하는 photodetector로 활용할 수 있음을 알 수 있다. 광전류는 505 nm에서 peak가 나타났으며 250 K보다 낮은 온도에서는 박막의 비저항이 커서 광전류를 측정하지 못했다.

그림 12는 In이 doping된 photoconductive cell의 광전류를 보여주고 있다. 상온에서는 500 nm에서 광전류 peak가 나타나고, 나머지 온도에서는 490 nm에서 관측되었다. As-grown 상태의 시료보다 저온에서 광전류가 잘 측정됨을 알 수 있다.

Photoconductive cell의 sensitivity(γ)는 광전도면에 입사하는 빛의 세기와 cell의 출력신호와의 관계이다. Sensitivity는 빛을 쏘일 때의 cell의 전류(A)와 cell의 저항(Ω)으로 표현하는데 보통 cell의 저항으로 표시

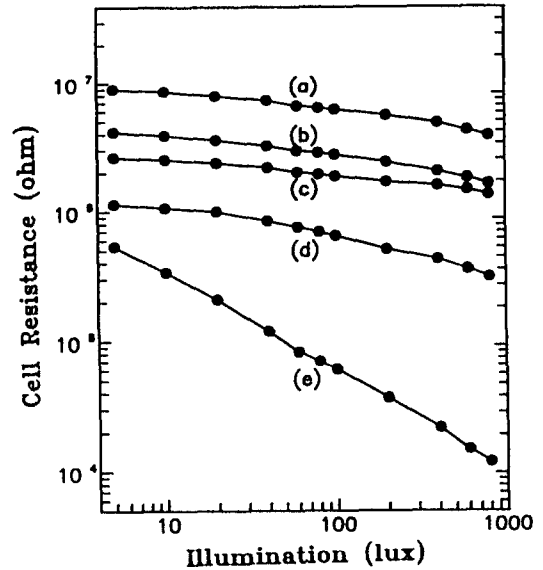


그림 13. Cell resistance vs. illumination characteristics; (a) as-grown CdS, (b) CdS: air, (c) CdS: N₂, (d) as-grown CdSS, (e) CdS: In

한다.

Tungsten lamp를 광원으로 하여 빛의 세기는 5 lux에서 1,000 lux까지 변화시켜 cell의 저항변화를 측정하였다. 이 관계에서 선형의 구배를 γ characteristic이라고 부른다[38].

그림 13은 성장조건이 동일한 (a) as-grown 박막, (b) 공기 중에서 열처리된 박막, (c) 질소분위기에서 열처리된 박막, (d) as-grown 박막, (e) In이 도핑된 박막의 illumination의 변화에 대한 cell의 저항 관계를 나타내는 그림이다.

이 그림으로부터 sensitivity γ 의 값은 (a) 0.26, (b) 0.21, (c) 0.27, (d) 0.18, (e) 0.77이었다. In이 도핑된 cell의 γ 값이 가장 큼을 알 수 있다.

Photoconductive cell에 인가전압을 변화하면서 일정한 세기의 빛을 쏘일 때 흐르는 전류(illumination current)와의 관계가 선형으로 유지된다. 광원으로는 할로겐 램프를 사용하면서 빛의 조도를 300, 800, 1, 500 lux로 고정하고 공급전압을 5V에서부터 증가시킬 때 선형을 이루다가 편향되기 시작한다. 이와 같이 선형이 편향되기 직전의 값을 mW로 표시하여 최대 허용소비전력(maximum allowable power dissipation : MAPD)이라고 부른다.

그림 14은 In이 도핑된 박막을 이용하여 제작된

표 3. Response time of CdS photoconductive cell grown by HWE

Sample	Response time(100 lux)		Response time(1000 lux)	
	Rise time(ms)	Decay time(ms)	Rise time(ms)	Decay time(ms)
As-grown CdS	4	2	3	1
CdS : In	8	6	6	3

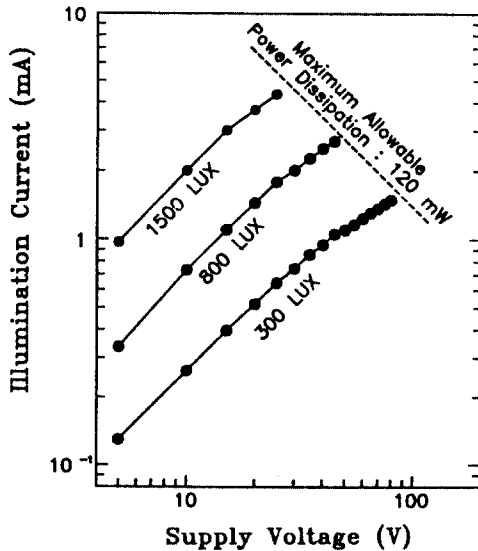


그림 14. Illumination current vs. voltage characteristics of CdS polycrystalline film annealed at 500°C in In atmosphere for an hour.

photoconductive cell의 MAPD를 구하였는데 그 값은 120 mW로 측정되었다.

Photoconductive cell의 response time은 cell에 빛이 조사된 후 전류의 peak 값의 63%가 될 때까지 요구되는 시간(rise time)과 빛이 제거된 후 peak 값의 37%로 감소하는데 걸리는 시간(decay time)으로 구분한다[39].

In이 도핑된 CdS 박막으로 제작된 photoconductive cell에 100 lux와 1,000 lux를 쪼일 때의 rise time과 decay time을 표 3에 나타내었다. 문헌의 값들과[40]. 비교해 본 결과 조명도가 적은 빛에서도 예민하게 반응하도록 개선할 필요가 있다고 본다.

4. 결 론

HWE 방법에 의하여 pyrex 유리기판 위에서 성장된 CdS 다결정 박막에 대한 결론은 다음과 같다.

1. 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 420°C에서 500°C의 범위에서 성장시킨 CdS 박막은 X-선 회절 pattern 조사결과 wurtzite 구조의 (0002)면보다

(1013)면이 강하게 성장됨을 알 수 있었다. 전자현미경으로 표면을 분석한 결과 입자의 크기는 기판의 온도가 480°C, 증발원의 온도가 610°C 때 1~1.μm로서 가장 컸으며 이 때 성장률은 1 μm/hr이었다.

2. SEM 사진으로부터 CdS 다결정 박막에 In이 doping 되는 최대조건인 열처리 온도는 400°C이다.

3. As-grown 박막의 표면 비저항은 10⁸ Ω/□ 이상이었는데 300°C~500°C의 In 분위기에서 열처리할 경우 10~1,000 Ω/□ 정도로 감소했다.

4. 동일한 조건에서 성장된 박막을 200°C~400°C의 In 분위기에서 열처리할 때 운반자 농도는 증가하나 이동도는 감소한다.

5. 파장에 따른 흡수 스펙트럼으로부터 상온에서의 에너지 band gap은 2.42 eV, 흡수계수는 9×10⁴ cm⁻¹, band gap의 온도계수는 -3.4×10⁻⁴ eV/K이었다.

6. CdS 다결정 박막의 PL 스펙트럼으로부터 bound exciton에 의한 peak인 I₂(2.546 eV), I₁(2.533 eV)의 발광스펙트럼이 관측되었다. 또 donor-acceptor pair에 의한 발광인 green edge emission의 peak(2.424 eV, 2.390 eV)가 관측되었다.

7. CdS 다결정 박막의 표면저항을 줄이기 위하여 In 분위기에서 열처리 하였다. 500°C의 In 분위기에서 열처리된 다결정 박막은 bound exciton의 peak가 관측되지는 않으나 PL band는 broad해지고 단파장대로 약간 이동한다. 발광상태는 as-grown 박막보다 양호하였다.

8. In 분위기에서 열처리된 박막(CdS : In)으로 제작된 photoconductive cell은 질소나 공기분위기에서 열처리된 박막이나 또는 as-grown 박막으로 제작된 photoconductive cell보다 특성이 우수하였다. CdS : In photoconductive cell의 광전류 peak는 500 nm에

서 관측되었고 저온에서도 관측이 잘 되었다. 최대 허용소비전력은 120 mW, sensitivity $\gamma=0.77$, 100 lux의 빛을 받을 때 rise time은 8 msec, decay time은 6 msec이었다.

참고문헌

1. K. Sasaki, Y. Kudo, H. Watanabe and O. Hamano, *Thin Solid Films* **89**, 287 (1982).
2. A.N. Geogobiani, *Sov. Phys. -Usp.* **17**, 424 (1974).
3. S. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **11**, 2051 (1979).
4. J.S. Lee, H.B. Im, A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1790 (1987).
5. J.S. Lee, Y.K. Jun and H.B. Im, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 248 (1987).
6. A.L. Dawar, A. Kumar and P.C. Mathur, *Thin Solid Films* **201**, L1(1991).
7. M. Muller, H. Tian and U. Becker, *Thin Solid Films* **199**, 95 (1991).
8. T. Hayashi, T. Nishikura, T. Suzuki and Y. Ema, *J. Appl. Phys.* **64**(7), 3542 (1988).
9. H. Jager and E. Seipp, *J. Appl. Phys.*, **52**(1), 425 (1981).
10. Ch. Bouchenaki, B. Ullrich, J.P. Zielinger and P. Chartier, *J. Crystal Growth*, **101**, 797 (1990).
11. S. Bhushan and D. Thakur, *J. Mater. Sci.*, **3**, 35 (1992).
12. S. Bhushan and S.K. Sharma, *J. Mater. Sci.*, **1**, 165 (1990).
13. E. Bertran, J.L. Morenza and J. Esteve, *Thin Solid Films*, **123**, 297 (1985).
14. N.V. Joshi and A. Serfaty, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**(8), 927 (1991).
15. U. Neukirch, I. Broser and R. Rass, *J. Crystal Growth* **101**, 743 (1990).
16. I. Broser, R. Broser and E. Birkicht, *J. Crystal Growth* **101**, 497 (1990).
17. A. Lopez-Otero, *Thin Solids Films*, **49**, 3 (1978).
18. A.K. Pal, *Solar Energy Mater.*, **10**, 223 (1984).
19. K.K. Muravyeva, I.P. Kalinkin and I.N. Anikin, *Thin Solid Films* **10**, 355 (1972).
20. N.G. Dhere and N.R. Parkihn, *Thin Solid Films*, **60**, 257 (1979).
21. W.R. Runyan, *Semiconductor Measurements and Instrumentation*, 1st ed. (McGraw-Hill LTD, Texas, 1975), p. 69.
22. Van der Pauw, *Philps Res. Rep.*, **13**, 1 (198).
23. W.H. Lee, I.H. Choi, J.B. Kim and E.Y. Lee, *New Physics* **31**(3), 315 (1991).
24. J.L. Rivera Hernandez, J.M. Gracia-Jimenez, R. Silva Gonzalez and G.M. Montes, *J. Appl. Phys.*, **68**(3), 1375 (1990).
25. A.L. Dawar, P.K. Shishodia, A. Kumar and P.C. Mather, *Thin Solid Films* **201**, L1 (1991).
26. A. Schmidt, M. Muller, J. Grohs, M. Kunz, A. Dau-nois and A.K. Kar, *J. Crystal Growth* **101**, 758 (1990).
27. C. Bouchenaki, B. Ullrich and J.P. Zielinger, *J. Crystal Growth* **101**, 797 (1990).
28. N.E. Korsunskaya, I.V. Markevich, E.P. Shulga and M.K. Sheinkman, *Semicond. Sci. Technol.*, **7**, 92 (1992).
29. T. Hayashi, T. Nishikura, T. Suzuki and Y. Ema, *J. Appl. Phys.* **64**(7), 3542 (1988).
30. D.L. Dexter, Proc. Int. Conf. Phys. Semicond., (Per-gamon Press, Rochester, 199), p. 473.
31. J. Jongler, C. Hetroit, P.L. Vuillermoz and J. tribou-let, *J. Appl. Phys.* **51**, 3171 (1980).
32. Y.P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
33. S. Iida and M. Toyama, *J. Phys. Soc. Japan.*, **22**, 1298 (1967).
34. I. Broser, R. Broser and E. Birkicht, *J. Crystal Growth*, **101**, 497 (1990).
35. U. Neukirch, I. Broser and R. Rass, *J. Crystal Growth*, **101**, 743 (1990).
36. Y.J. Shin, D.I. Yang, T.S. Jeong, H.K. Shin, T.S. Kim, J.H. Song, H. Lee, S.Y. Lim, Y.D. Choi, P.Y. Yu and K.J. Hong, *New Physics* **32**(2), 289 (1992).
37. R.H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, 2nd ed.(John Wiley & Sons, New York, 1967), p. 168.
38. HAMAMATSU PHOTONICS K.K. Solid State Di- vision, CdS photoconductive Cells (Hamamatsu, Ja- pan, 1987), p. 9.
39. W. Budde, *Physical Detectors of Optical Radiation*, 1st ed.(Academic Press, New York, 1983), p. 223.