creative commons

COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000241952

2011년도 8월

교육학석사(물리교육)학위논문

분무열분해법으로 성장된 CdS:Cu 박막의 구조와 광학적 특성

조선대학교 교육대학원

물리교육전공

박 정 복

분무열분해법으로 성장된 CdS:Cu 박막의 구조와 광학적 특성

Structure and Optical Properties of CdS:Cu Films Deposited by Spray Pyrolysis

2011년 8월

조선대학교 교육대학원

물리교육전공

박 정 복

분무열분해법으로 성장된 CdS:Cu 박막의 구조와 광학적 특성

지도교수 서 동 주

이 논문을 교육학 석사학위(물리교육) 청구논문

으로 제출함.

2011년 4월

조선대학교 교육대학원

물리교육 전공

박 정 복

박정복의 교육학 석사학위 논문을 인준함.

심사위원장 조선대학교 교수 최성휴 인

심사위원 조선대학교 교수 김현구 인

심사위원 조선대학교 교수 서동주 인

2011년 6월

조선대학교 교육대학원

목 차

그 림 목 차 3
ABSTRACT 5
Ⅰ. 서 론 6
Ⅱ. 이 론 8
A. 결정구조 8
B. 반도체의 광흡수 11
Ⅲ. 실 험 13
A. CdS:Cu 박막의 성장 13
B. CdS:Cu 특성 측정 16
1. 박막의 결정구조 16
2. 박막의 표면 형태 및 화학적 조성 16
3. 광 투과율과 광 흡수율 측정 17
Ⅳ. 실험결과 및 고찰 18
A. CdS:Cu 박막의 결정 구조 18
B. CdS:Cu 박막의 표면형태와 화학적 조성 21
C. CdS:Cu 박막의 광투과율와 광학적 에너지 간격 25
Ⅴ. 결 론 34

참고문헌 ····· 35

그 림 목 차

Fig. 1. Direct and indirect transition in semiconductor.
(A) direct transition (B) indirect transition - 13
Fig. 2. Spray pyrolysis system for preparing CdS : Cu films. - 15
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CdS films deposited at various substrate temperatures (350 ℃ ~ 475 ℃). - 19
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CdS : Cu films deposited with Cu concentration ranging from 0 to 10.0 at.%. - 20
Fig. 5. Surface morphologies of CdS : Cu films deposited with different Cu concentration ranging from 0 to 8.0 at.%. - 22
Fig. 6. EDS spectra of CdS : Cu films prepared with Cu concentration ranging from 0 to 8.0 at.%. - 24
Fig. 7. Optical transmittance spectra of CdS : Cu films deposited with Cu concentration ranging from 0 to 8.0 at.%. - 26
Fig. 8. Plot of $(\alpha \cdot h\upsilon)^2$ versus photon energy $h\nu$ for of CdS : Cu film deposited with 0.0 at % of Cu Concentration. - 28
Fig. 9. Plot of $(\alpha \cdot h\upsilon)^2$ versus photon energy $h\nu$ for of CdS : Cu film deposited with 2.0 at % of Cu Concentration. - 29
Fig. 10. Plot of $(\alpha \cdot h\upsilon)^2$ versus photon energy $h\nu$ for of CdS : Cu film deposited with 4.0 at % of Cu Concentration. - 30
Fig. 11. Plot of $(\alpha \cdot h\upsilon)^2$ versus photon energy $h\nu$ for of CdS : Cu film

deposited with 6.0 at % of Cu Concentration. - 31

Fig. 12. Plot of $(\alpha \cdot h\nu)^2$ versus photon energy $h\nu$ for of CdS : Cu film deposited with 8.0 at % of Cu Concentration. - 32

Fig. 13. Plot of optical energy band gap of CdS : Cu films. versus Cu concentration. - 33

ABSTRACT

Structure and Optical Properties of CdS:Cu Films Deposited by Spray Pyrolysis

Park Jeong - Bok.
Adviser : Prof. Dong Ju Seo, Ph. D.
Department of Physics Education
Graduate School of Education,
Chosun University

CdS : Cu films were deposited on the glass substrates by spray pyrolysis. Structure and optical properties of CdS : Cu films have been studied using XRD(X-ray Diffractometer), SEM(scanning electron microscope), EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy) and UV-VIS-NIR Spectrophotometer. The crystal structure of CdS films deposited at 425℃ was hexagonal structure with lattice constant $a_0 = 4.139$ Å, $c_0 = 6.723$ Å. The CdS : Cu films prepared with Cu concentration up to 8.0 at.% were identified as Cu-doped CdS (CdS : Cu) with (100) and (002) preferred orientation. The optical transmission of the CdS : Cu films were about 50 ~ 80 % in the wavelength range from 300 nm to 1200 nm and increased with increasing Cu concentration. The optical energy band gaps of the CdS : Cu films increasing with increasing Cu concentration.

Ⅰ. 서 론

CdS는 Ⅱ-Ⅵ 화합물 반도체로서 가시광선 영역에서 광감응이 있으며, 다결정 박막 태양전지로서 가장 광범위하게 연구되고 있다. 또 CdS의 비저항을 작게 하기 위하여 In, Hg, O_2, Mn, Cu, Al 등을 불순물로 미량 첨가하여 CdS 박막의 광전도성과 전기전도도를 향상시킬 수 있다[1-2]. CdS 박막은 상온에서 에너지 갭이 2.42 eV[3]로 크고 투과영역이 대부분의 태양관을 통과시킬 수 있기 때문에 CdS/CdTe, CdS/Cu_2S, CdS/$CdInSe_2$ 태양전지 창의 재료로써 널리 사용되고 있으며, 태양전지의 효율을 향상시키기 위해 CdS 박막의 전기적, 광학적 특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-5]. 태양전지의 창으로 요구되는 특성으로는 가시광 영역에서의 높은 광 투과율 및 낮은 전기저항이다. 특히, 전지의 직렬저항을 낮추고, 작은 밴드 갭을 갖는 물질로의 band bending을 제한하며, 전도대와 Fermi level과의 에너지 갭을 최소화하기 위해 낮은 비저항의 CdS 박막이 요구된다[6]. 비록 비저항 및 광 투과율과 같은 물성들은 박막 성장 조건에 크게 의존하지만 일반적으로 도핑되지 않은 CdS 박막은 높은 전기적 비저항을 나타낸다. 보통 도핑되지 않은 CdS 박막은 n-type 전도특성을 나타내며, $10^{14} \sim 10^{16} cm^{-3}$의 캐리어 농도 및 300 cm^2/V-sec 정도의 이동도를 갖는다[7]. 따라서 단지 성장 조건만을 변화시켜 우수한 전기적 광학적 특성을 갖는 CdS 박막을 성장시키기는 어렵다. 높은 CdS 박막의 비저항을 감소시키기 위해 일반적으로 사용되는 방법은 인듐(indium), 보론(boron) 등과 같은 불순물을 CdS 박막에 도핑하는 것이다[8].

CdS : Cu 박막의 성장하는 방법에는 진공증착법[9-11], rf-Sputtering 법[12-14], chemical bath deposition(CBD)와 분무열분해법과 같은 화학적 방법[15-20] 등이 이용되고 있다. 고진공을 이용하는 방법은 화학적 조성을 조절하는 것은 우수하나, 고가의

진공장치를 필요로 하며 박막의 성장속도가 느리다는 단점이 있다. 그러나 분무열분해법은 고용체 용액을 가열된 기판위에 분무하여 반도체 박막 및 황화물 박막을 성장시키는 방법으로서 박막성장 과정이 다른 방법에 비하여 간단해 상용의 전도성 박막성장 등에 많이 이용되고 있다. 또한 분무열분해법은 용액의 조성을 자유롭게 조정함으로써 화학적 조성이 일정한 혼합물로 분무할 수 있고 기판의 크기나 모양에 제한 받지 않는다는 장점이 있다[15-20].

본 실험에서는 분무열분해법으로 cadmium acetate(Aldrich, 99.9%), thiourea, copper chloride(Aldrich, 99.9%)를 포함하는 분무용액을 가열된 유리기판 위에 분부하여 CdS : Cu 박막을 성장시켰다. 성장된 박막의 결정구조를 규명하기 위하여 X-선 회절분광기(X-ray Diffractometer)를 이용하였으며, Cu의 농도에 따른 CdS : Cu 박막의 표면과 미세구조, 화학적 조성은 주사전자현미경(Scanning Electon Microscopy)과 에너지 분산 X-선분광기(Energy dispersive X-ray spectroscopy)을 이용하여 관찰하면서 시료 표면의 원소를 정량 분석하였다. UV-VIS-NIR Spectrophotometer를 이용하여 CdS : Cu 박막에 입사한 빛의 파장을 변화시키면서 광투과율과 광흡수 스펙트럼을 측정하였고 광흡수 스펙트럼으로부터 시료에 입사한 빛 에너지($h\nu$) 와 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 의 관계를 그려 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점의 직선 부분을 외삽하여 CdS:Cu 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구하였다.

Ⅱ. 이 론

A. 결정구조

일반적으로 결정구조를 분석하기 위해 X-ray 회절법이 많이 이용되고 있다. Laue는 단결정 시료의 원자면에 입사한 단색 X-ray는 회절되고, 회절된 X-ray의 방향과 세기는 결정의 구조와 화학적 조성에 기인한다고 보고하였다[21]. 원자면에 X-ray를 Θ의 각으로 입사시킬 경우 보강간섭이 일어날 조건, 즉 Bragg 조건은

$$2\ d\ \sin\theta\ =\ n\ \lambda \tag{1}$$

식으로 주어지는데 여기서 d는 두 격자면 간의 거리, λ는 입사 X-ray의 파장, Θ는 결정면에 입사하는 X-ray의 입사각, n은 1, 2, 3, · · · 등의 정수이며 각 Θ에서 보강간섭이 일어날 조건들이다. 회절 된 X-ray가 검출기에 들어오면 하나의 봉우리를 형성하며 산란각 2Θ를 변화시키면서 검출기에 들어오는 X-ray의 강도를 2Θ의 함수로 기록할 때 회절 X-ray 세기 I는

$$I \simeq \delta\,(\overrightarrow{\Delta k} - \overrightarrow{G_{hkl}})\,|\overrightarrow{F_{hkl}}|^{2} \cdot N\,\left(\frac{1+\cos^{2}\theta}{\sin 2\theta\ \sin\theta}\right) \tag{2}$$

이다. 여기서 $\overrightarrow{G_{hkl}}$ 은 역격자 vector이며, $\overrightarrow{\Delta k}$ 는 wave vector, N은 동일한 Bragg angle Θ를 갖는 결정면의 수, $\overrightarrow{F_{hkl}}$ 은 기하학적 구조인자이다[22]. 모든 결정체는 결정체 특유의 결정구조를 가지고 있으며, 본 실험에서 성장한 CdS : Cu 박막은 단위세포가 육방구조를 이루므로 면간거리 d와 격자상수와의 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{3}$$

여기에서 h,k,l 은 Miller 지수이다[21-23]. 식 (1)에서 2Θ를 알면 d값을 구할 수 있기 때문에 각각의 회절 peak에 대응하는 면지수(hkl)값을 식 (3)에 대입하여 CdS : Cu 박막의 격자상수를 계산할 수 있다. 이 때, 격자상수 값은 Θ값에 따라서 보정해야 하며 식 (1)의 양변을 미분하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta\lambda = 2\Delta d \sin\theta + 2d\cos\theta\Delta\theta \tag{4}$$

여기서 양변을 $2d\sin\theta(=n\lambda)$으로 나누면

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} - \cot\theta\cdot\Delta\theta \tag{5}$$

이 되고, 사용된 X-ray 파장은 단일 파장이므로 $\Delta\lambda = 0$ 이고, 식 (5)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta\cdot\Delta\theta \tag{6}$$

따라서 Θ가 90°에 가까워짐에 따라 cotΘ가 0에 가까워지므로 Δd/d 가 0에 근사되어 Θ=90° 부근에서의 반사에 의해 얻어진 봉우리들로부터 격자상수를 계산하면 오차를 줄일 수 있다. 그러나 실제로는 Θ=90°에서는 측정이 불가능하므로 통계 처리하는데 Θ의 여러 값에 대하여 격자상수를 구하고 Θ=90°에 근접시키는 방법이 사용되며,

Nelson-Riley 의 보정식[23]을 이용할 수 있다.

$$\frac{\cos^2\theta}{2}\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right) \tag{7}$$

식 (3)을 이용하여 구한 격자상수 값들을 식 (7)을 이용하여 보정한다.

B. 반도체의 광흡수

반도체의 에너지 띠 구조는 흡수 스펙트럼을 측정하여 구할 수 있다. 반도체에서 광흡수 과정은 반도체 내의 전자가 조사된 광자 에너지 $h\nu$에 의해 여기되어 보다 높은 에너지 준위로 전이하게 됨에 따라 일어난다. 이러한 전이가 같은 종류의 띠 사이에서 일어나면 띠내 전이(intraband transition)라고 하고, 다른 종류의 띠 사이에서 일어나면 띠간 전이(interband transition)라고 한다. 띠간 전이는 반도체의 에너지띠 간격을 결정하는데 이용되며, 에너지 띠 간격은 흡수가 급격하게 일어나는 기초 흡수단으로부터 알 수 있다. 반도체의 에너지 띠 간격은 가전자띠단과 전도띠단 사이의 에너지 차이이다[24].

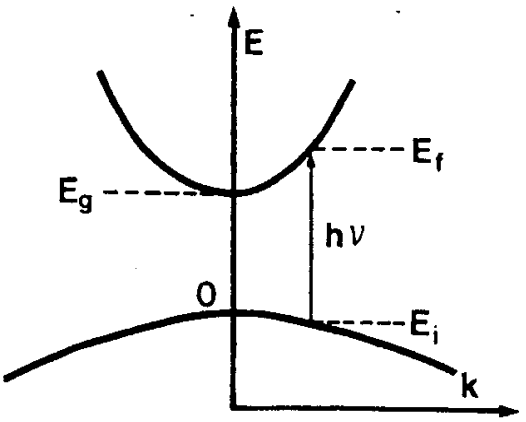
반도체에서 전자의 전이 과정은 그림 1에서 보여주는 바와 같이 전자가 에너지 띠 간격 E_g와 거의 같거나 큰 광자 에너지만을 흡수하여 가전자띠에서 전도띠로 전이할 때 일어나며, 광자에너지(photon energy)만을 수반하는 직접전이 그림 1(A)와 포논 에너지(phonon energy) E_p를 함께 수반하는 간접전이 그림 1(B)로 구분된다[24]. 이때 광자는 전이에 필요한 에너지를 전자에 주고 포논은 전이에 필요한 운동량을 전자에 공급한다. 일반적으로 반도체에서 입사한 광자 에너지와 광학적 에너지 띠간격 E_g 사이에는

$$(\alpha \cdot h\upsilon) \sim (h\upsilon - E_g)^n \qquad (8)$$

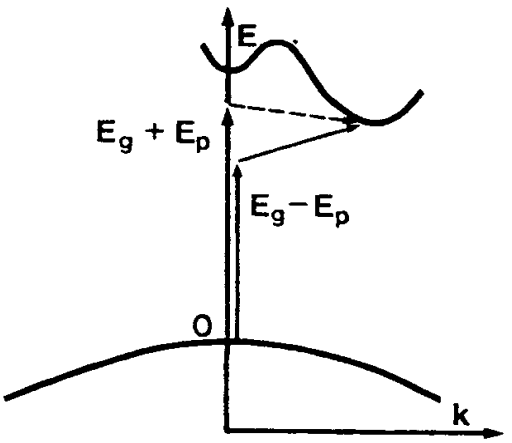
이 성립한다[24].

여기서 h는 Planck 상수, ν는 시료에 입사한 빛의 진동수, E_g는 반도체의 광학적 에너지 띠 간격이다. 여기서 n은 광학적 전이에 의존하며, 직접 허용된 전이의 경우 2,

직접 금지된 전이의 경우 2/3, 간접 허용된 전이의 경우 1/2, 간접 금지된 전이의 경우 1/3이다. CdS : Cu 박막은 직접 허용된 전이형 반도체로서 광학적 에너지 띠 간격은 광자에너지 대 광흡수 그래프로부터 $(\alpha \cdot h\upsilon)^2 = 0$ 인 점을 외삽하여 구할 수 있다[24-25].



(A)



(B)

Fig. 1. Direct and indirect transition in semiconductor.

(A) direct transition. (B) indirect transition

Ⅲ. 실험

A. CdS : Cu 박막의 성장

본 실험에서는 CdS : Cu 박막을 분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시켰다. 그림 2와 같은 분무열분해장치는 전기로, 자동 온도 조절장치, 분무기, 가스 제어장치로 구성되어 있다. 전기로는 석영관(직경 70 mm)에 칸탈선을 감고 내화벽돌과 고온용 석면으로 절연 및 차폐한 원통형으로 외부는 stainless steel로 되어 있다. 자동 온도 조절장치는 프로그램화하여 일정시간 동안 전기로의 온도를 ± 1 ℃ 이내에서 일정하게 유지되도록 설계되었다. 석영 유리로 제작된 분무기는 노즐이 이중으로 되어 있고, 가스 제어장치는 자동 온도 조절장치에 연결되어 있어서 전기로의 온도가 지시한 일정한 온도에 도달하면 운반자 가스가 유입되어 용액이 기판에 분무되도록 하였다.

기판의 청결도는 CdS : Cu 박막의 성장과 특성에 중요한 변수로 작용하기 때문에 기판으로 사용된 유리기판(Corning 2948)을 화학적 세척과 초음파 세척한 후 건조하여 사용하였다. CdS 박막과 CdS : Cu 박막을 성장시키기 위해 사용한 시약은 cadmium acetate(Aldrich, 99.9%), thiourea, copper chloride(Aldrich, 99.9%) 이다. 이들 시약을 이차증류수에 녹여 0.02 mole의 분무용액을 만들어 사용하였다. 분무 시 기판과 분무기 사이의 거리는 25 cm로 일정하게 유지하였고, 분무용액을 약 2 mL/min의 분무율로 425 ℃로 일정하게 유지된 유리기판 위에 분무한 다음 전기로 내에서 냉각시키면 유리기판 위에 투명한 CdS 박막이 성장된다[20]. CdS : Cu 박막은 CdS 박막 성장시에 사용한 분무용액에 copper chloride 첨가하여 가열된 기판위에 분무하여 성장시켰다.

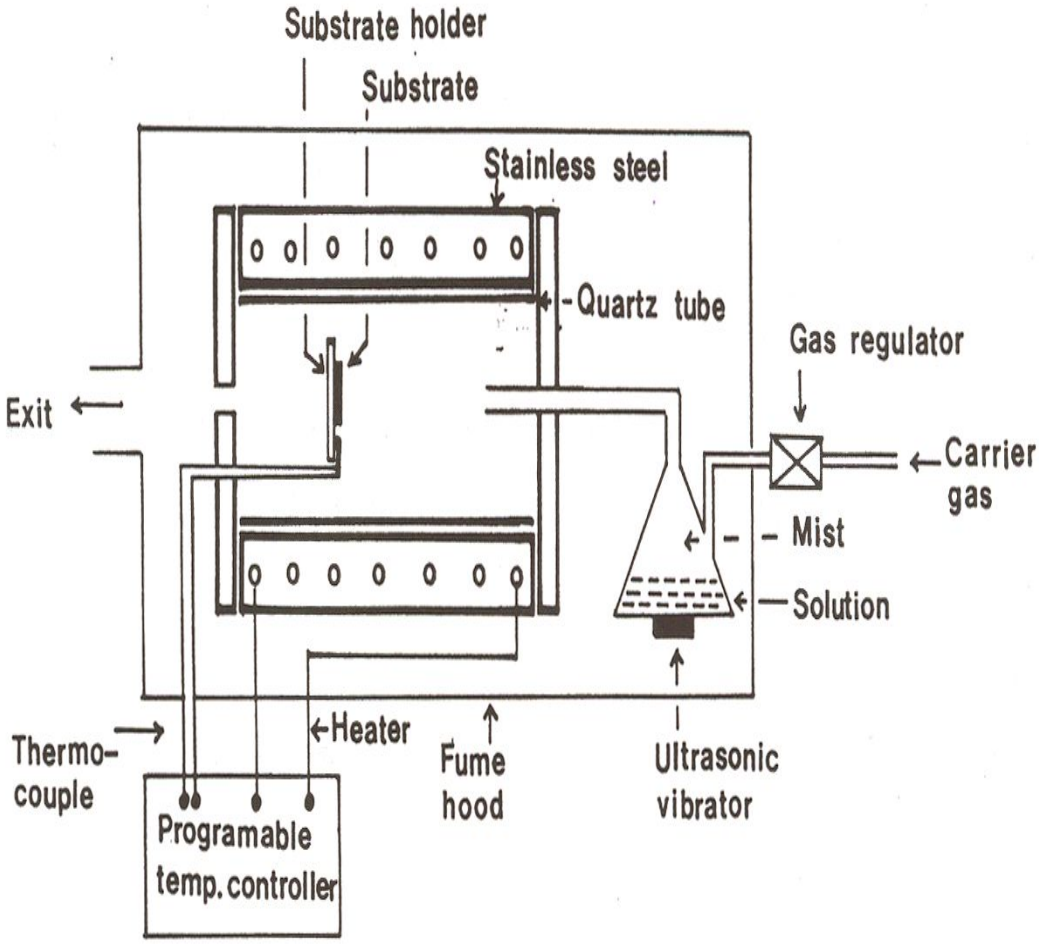


Fig. 2. Spray pyrolysis system for preparing the CdS : Cu films.

B. CdS : Cu 박막의 특성 측정

1. 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판위에 성장된 CdS : Cu 박막의 결정구조와 격자상수를 조사하기 위해 X-선 회절분광기 (XRD, PANalytical. X' pert PRO MPD, Netherlands)를 사용하였다. 이 때 X-선은 CuK_{α}선(λ = 1.5418 Å)이고, 가속전압은 40 ㎸, 필라멘트 전류는 30 ㎃, scanning speed는 2 °/min, 측정각도 범위는 2Θ를 10° ~ 70°까지 변화 시키면서 X-선 회절무늬의 세기를 기록하였다. X-선 회절무늬는 실온에서 측정하였으며 각 Θ에 따른 면 간격 d와 Miller 지수(hkl)로 부터 CdS : Cu 박막의 격자상수를 Nelson-Riley의 보정식을 이용하여 구했으며, 결정구조를 확인하였다.

2. 박막의 표면형태 및 화학적 조성

시료의 성장온도의 변화에 따른 CdS : Cu 박막의 표면과 미세구조는 주사전자현미경 (Hitachi, FE-SEM S-4800, Japan)을 이용하여 시료의 표면을 100,000배로 관찰하였다. 시료의 화학적 조성은 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Horiba, 7593-H, UK)를 이용하여 시료를 구성하고 있는 각각의 원소로부터 방출되는 특성 X-선의 피크와 면적을 환산하여 정성·정량 분석하였다.

3. 광투과율과 광흡수율의 측정

분무열분해법으로 성장된 CdS : Cu 박막의 광투과 특성 측정은 UV - VIS - NIR Spectrophotometer (Hitachi, U-3051, Japan)를 이용하여 400~1200 nm 영역에서 측정하였고, 광흡수 스펙트럼으로부터 박막에 입사한 빛 에너지($h\upsilon$)에 대응하는 광흡수계수 (α)를 측정하였다. 그리고 광자에너지 대 광흡수 그래프로부터 $(\alpha \cdot h\upsilon)^n = 0$ 인 점을 외삽하여 CdS : Cu 박막의 직접전이 에너지 띠 간격을 구하였다.

Ⅳ. 실험결과 및 고찰

A. CdS:Cu 박막의 결정구조

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 CdS 박막의 성장온도 변화에 따른 X-선 회절무늬는 그림 3과 같다. 그림 3에 나타 낸 바와 같이 (a)~(f)는 기판의 온도를 각각 350℃, 375℃, 400℃, 425℃, 450℃, 475℃로 성장시킨 시료의 X-선 회절무늬로서 (002)면의 세기가 425℃까지는 증가하는 반면 그 이상의 온도에서는 감소함을 알 수 있고, 425℃에서 성장시킨 박막의 경우 CdS의 (002), (100), (110), (103), (112), (004) 면 등이 뚜렷하게 성장된 육방구조의 다결정 박막임을 확인 할 수 있다. X-선 회절무늬로부터 확인한 Miller 지수(hkl)와 면 간격 d로 부터 계산한 CdS 결정의 격자상수를 계산한 후 Nelson-Riley의 보정식을 이용하여 구한 격자상수는 $a_0 = 4.139$ Å, $c_0 = 6.723$ Å 임을 알 수 있었다. 이 값은 JCPDS 카드(06-0314)의 bulk CdS의 격자상수와 잘 일치하였다.

분무열분해법으로 기판의 온도를 425℃로 일정하게 유지하면서 불순물로 도핑한 Cu의 농도를 변화시키면서 성장한 CdS : Cu 박막의 X-선 회절무늬는 그림 4와 같다. 그림 4에서 (a) ~ (f)는 Cu 농도를 0 ~ 10.0 at.% 범위 내에서 2.0 at.% 씩 변화시키면서 유리기판 위에 성장시킨 CdS : Cu 박막의 X-선 회절무늬로서, CdS 격자의 봉우리의 위치 (2θ)는 변화하지 않았지만 CdS 격자의 (002) 면의 봉우리 세기는 Cu농도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 다. 본 실험에서 불순물로 첨가한 Cu의 농도범위 내에서 Cu 농도가 증가하여도 X-선 회절무늬의 세기는 변하지만 CdS 격자의 봉우리의 위치 (2θ)는 변화하지 않으므로 CdS : Cu 박막의 결정구조는 거의 변화하지 않음을 확인할 수 있다.

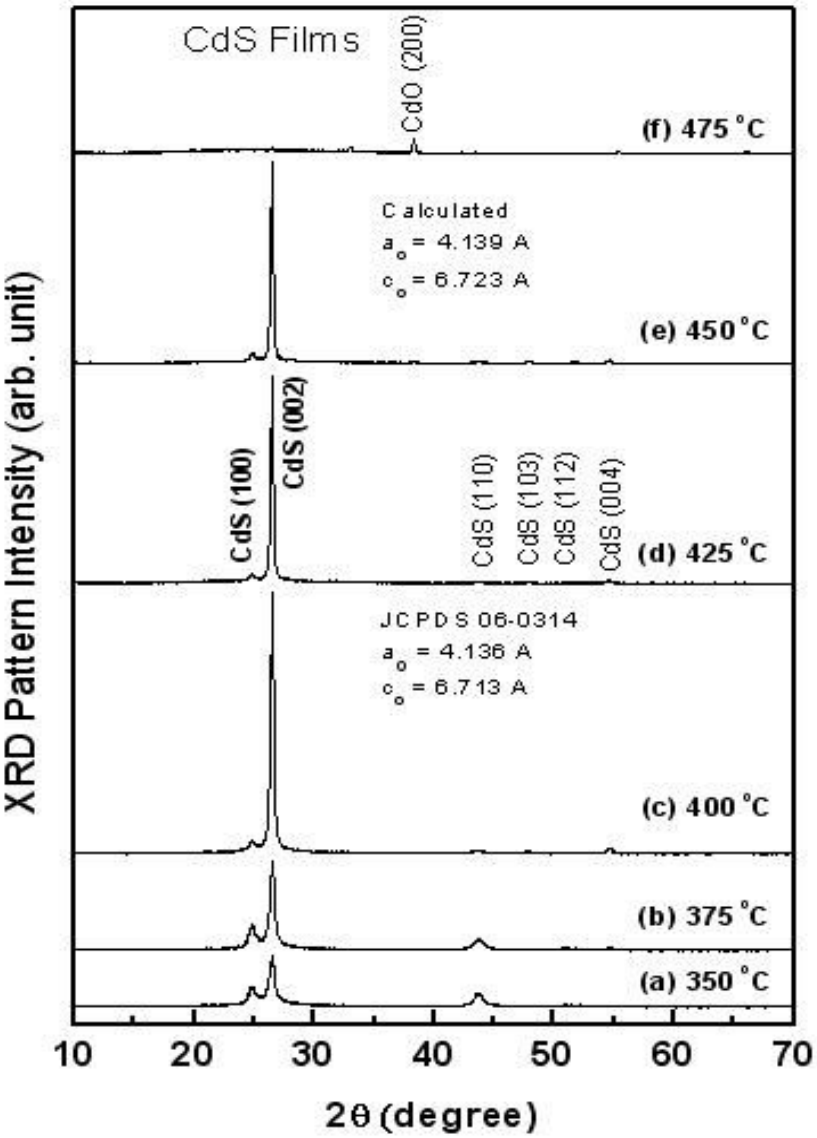


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CdS films deposited at substrate temperatures (350 ℃ ~ 475 ℃).

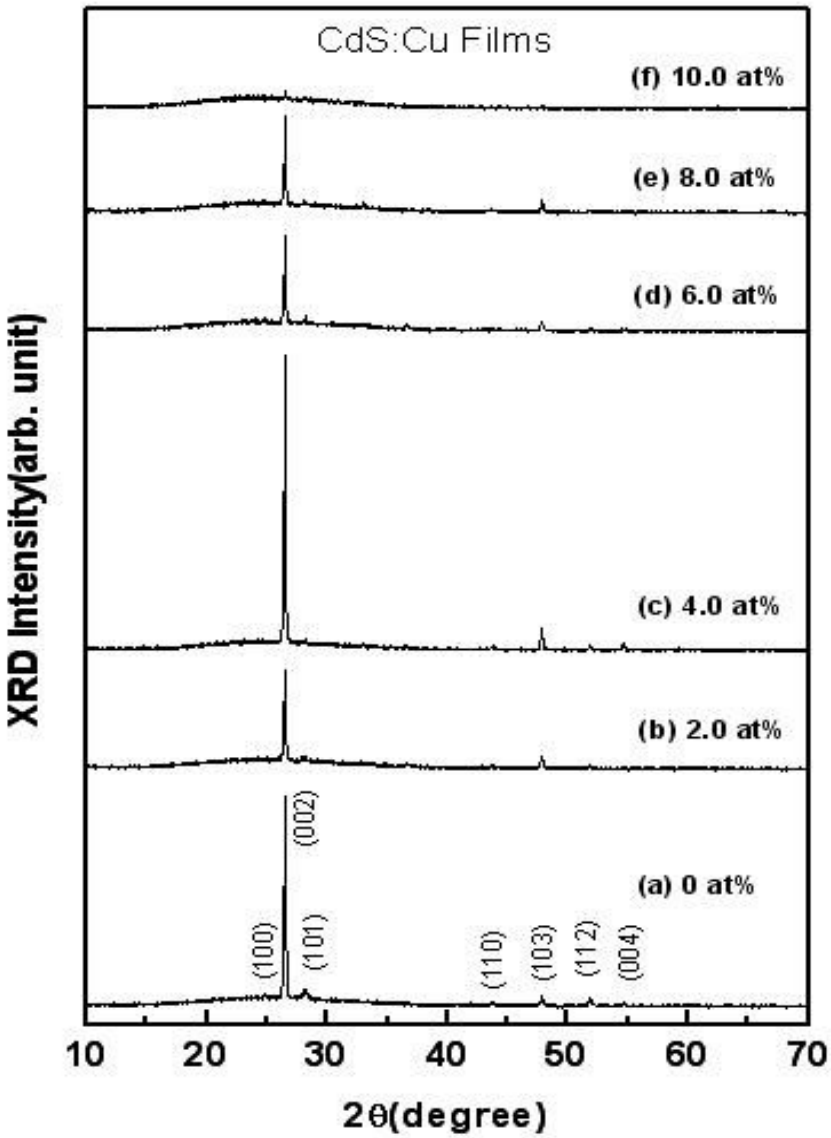


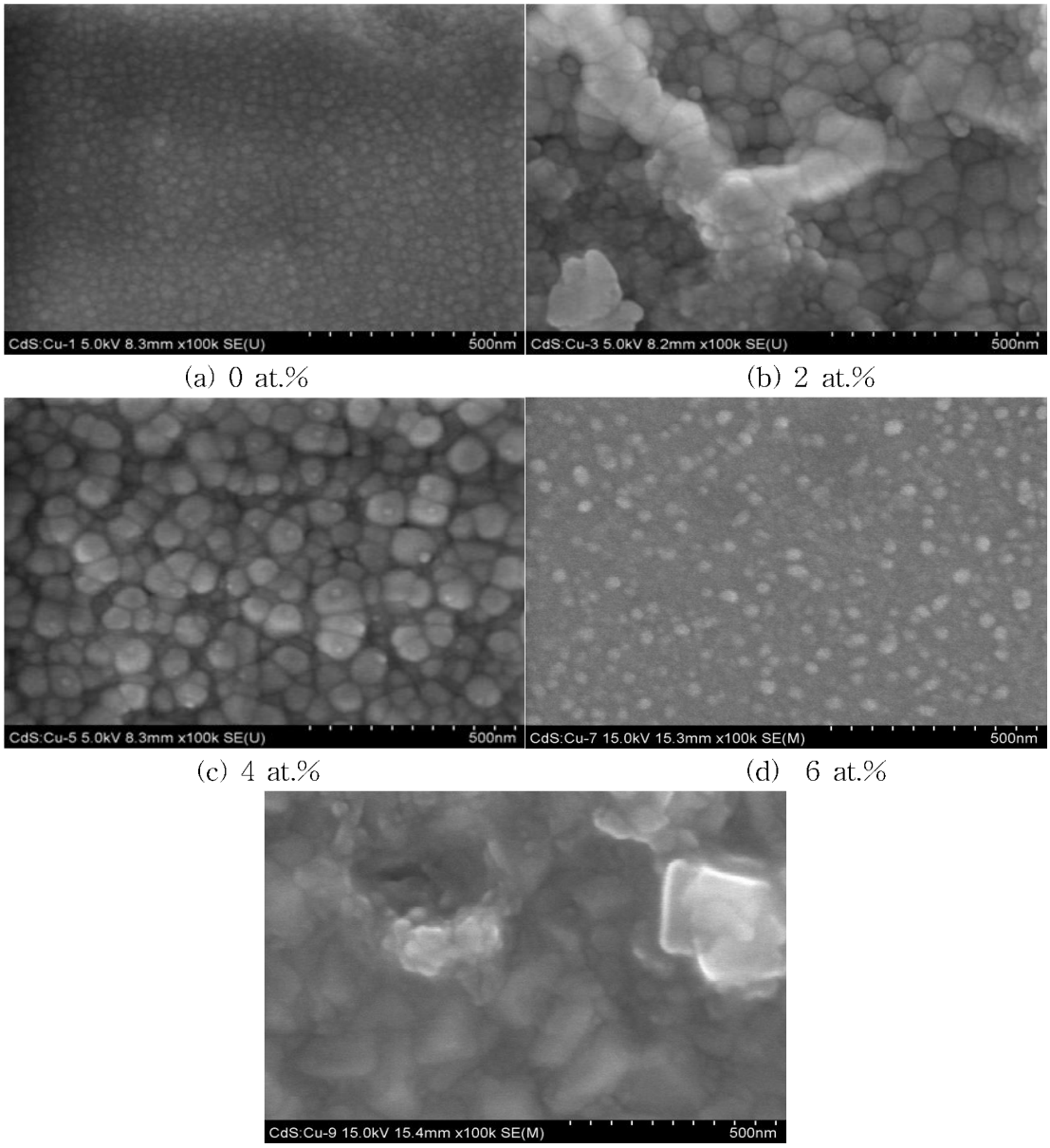
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CdS : Cu films deposited with Cu concentration ranging from 0 to 10.0 at.%.

B. CdS:Cu 박막의 표면형태와 화학적 조성

분무열분해법으로 유리기판 위에 성장시킨 CdS : Cu 박막의 Cu 농도에 따른 표면형태를 주사전자현미경을 이용하여 100,000배 관찰한 결과는 그림 5와 같다. 그림 5에서 나타난 바와 같이 (a), (b), (c), (d), (e)는 불순물로 첨가한 Cu의 농도를 0 at.%, 2 at.%, 4 at.%, 6 at.%, 8 at.% 로 유지하면서 성장시킨 CdS : Cu 박막의 표면사진으로서 CdS : Cu 박막이 유리기판 위에 낱알 형태로 성장됨을 알 수 있다. 불순물의 농도가 4.0 at.% 일 때는 낱알 형태의 조밀하고 균일하게 성장됨을 확인할 수 있었고, 6.0 at.%에서는 좁쌀과 같은 결정을 이루고, 8 at.% 일 때 결정의 크기가 급격하게 커짐을 알 수 있었다. 또한 CdS : Cu 박막의 Cu 농도 변화에 따른 표면의 형태는 Cu 농도가 증가함에 따라 CdS : Cu 결정입자의 크기가 증가했다가 다시 감소하는 불균일함을 보였다. 그리고 대체적으로 농도에 따른 입자의 모양을 보면 유리기판위에 불규칙적이지만 육방구조로 결정을 이룬 것을 관찰할 수 있다. 그리고 CdS : Cu 결정입자의 크기는 평균 25~150 nm 이었는데 이결과는 Debye-Scherrer 식[21]을 사용하여 CdS : Cu 박막의 (002)면 X-선 회절무늬의 세기와 반치폭(FWHM)으로부터 계산하여 구한 결정입자의 크기와 거의 일치함을 알 수 있다. CdS : Cu 박막의 미세한 결정의 크기는 Debye-Scherrer 식[21]을 이용하여 CdS : Cu 박막의 (002)면 X-선 회절 무늬 세기와 반치폭(FWHM)으로 부터 계산 할 수 있다.

$$t = \frac{0.9\ \lambda}{B\ \cos\theta_B}$$

여기서 t는 결정입자의 크기, B는 X-선 회절 무늬 피크의 최대강도의 1/2이 되는 곳에서 측정한 회절선의 반치폭, λ는 X-선 파장, θ 는 회절 무늬 피크의 위치이다.



(a) 0 at.%

(b) 2 at.%

(c) 4 at.%

(d) 6 at.%

(e) 8 at.%

Fig 5. Surface morphologies of CdS : Cu films deposited with different Cu concentration ranging from 0 to 8.0 at.%.

분무열분해법으로 Cu 농도를 변화시키면서 유리기판위에 성장시킨 CdS : Cu 박막의 EDS 스펙트럼은 그림 6과 같다. 표준시료로서 산소(O)의 K-line (quartz), 구리(Cu)의 K-line, 카드뮴(Cd)의 L-line 사용하여 CdS : Cu 박막의 각 원소에서 방출되는 특성 X-선 피크의 면적을 환산하여 시료를 구성하고 있는 각 원소를 정량 분석하였다. 그림 6에 나타난 바와 같이 (a), (b), (c), (d), (e) 는 불순물로 첨가한 Cu의 농도를 0 .0 at.%, 2.0 at.%, 4.0 at.%, 6.0 at.%, 8.0 at.% 로 성장시킨 CdS : Cu 박막의 원자로부터 방출되는 EDS 스펙트럼으로서 Cd 와 Cu 원자의 비와 박막 성장시에 사용한 분무용액의 금속 이온의 비와 거의 일치하였고, Si 봉우리는 유리 기판의 성분으로 판단된다.

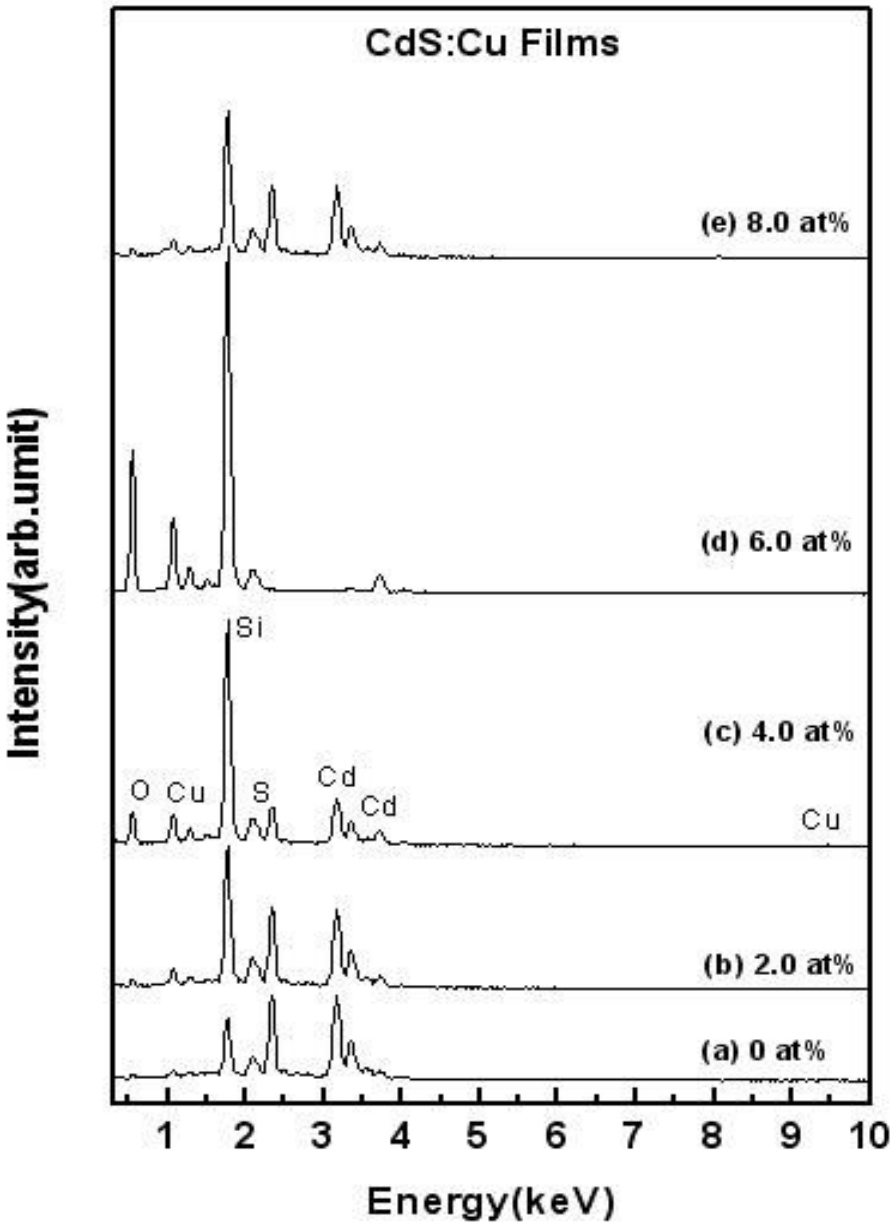


Fig. 6. EDS spectra of CdS : Cu films prepared with an Cu concentration ranging from 0 to 8.0 at.%.

C. CdS:Cu 박막의 광 투과율과 광학적 에너지 간격

CdS : Cu 박막의 광투과율 스펙트럼은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (Hitachi, U-3051, Japan)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 불순물로 첨가한 Cu 농도를 2.0 at. %씩(0.0 at. %, 2.0 at. %, 4.0 at. %, 6.0 at. %, 8.0 at. %) 증가시키면서 성장한 CdS : Cu 박막의 광투과율을 300 K에서 측정한 결과는 그림 7과 같다. CdS : Cu 박막의 광투과율은 300 ~ 1200 nm 영역에서 50 % ~ 80 % 이었으며, Cu 농도가 증가함에 따라 광투과율이 증가함을 알 수 있다. 그리고 파장이 Cu의 농도가 4.0 at. %, 6.0 at. %의 광투과율을 보면 500 nm일 때 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 Cu의 농도가 증가함에 따라 CdS : Cu 박막의 기초흡수단이 단파장 쪽으로 이동함을 알 수 있었다.

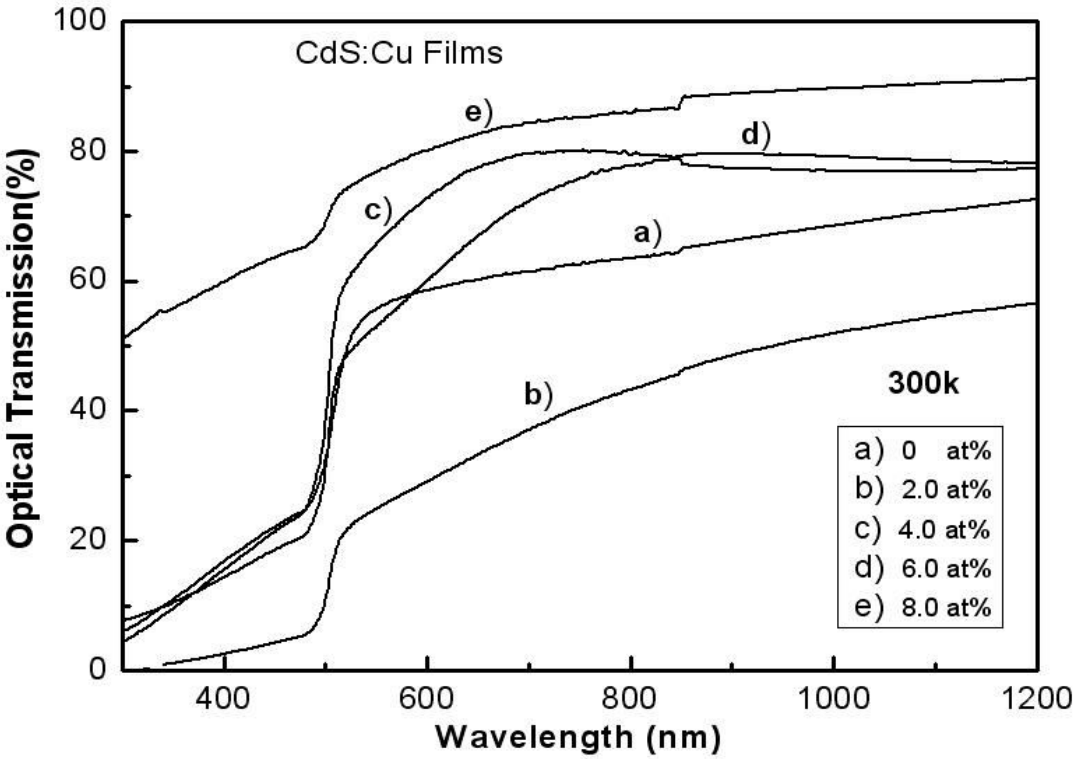


Fig. 7. Optical transmittance spectra of CdS : Cu films deposited with Cu concentration ranging from 0 to 8.0 at.%.

시료의 광투과율과 반사율로부터 환산한 광흡수계수(α)와 입사한 빛 에너지($h\nu$) 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$(\alpha \cdot h\nu)^{n} \cong A(h\nu - E_{g}) \tag{16}$$

여기서 h는 Planck 상수, ν는 입사한 빛의 진동수, E_g 는 광학적 에너지 간격, n 은 직접전이의 경우 2, 간접전이의 경우 1/2 이며, CdS 박막은 직접전이형 반도체 박막으로 알려져 있다.[24-25]. 그림 8은 불순물로 Cu를 도핑 하지 않고 425 ℃에서 성장시킨 CdS 박막에 입사한 빛 에너지($h\nu$) 와 $(\alpha \cdot h\nu)^{2}$ 의 관계를 나타낸 그림으로서 $(\alpha \cdot h\nu)^{2} = 0$ 인 점의 직선 부분을 외삽하여 CdS 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구한 결과 그 값은 2.366 eV 이었다. 이 실험결과는 P. N. Gibson, M. E. Ozsan, D. Lincot, p. Cowache, and D. Summa.등이 성장시킨 CdS 박막의 광학적 에너지 값 2.42 eV와 비교하면 타당한 값이라 할 수 있다[3].

Cu 농도 변화시키면서 성장시킨 CdS : Cu 박막의 광학적 에너지 띠 간격은 Cu를 첨가하지 않고 성장시킨 시료에서 구한 방법과 동일한 방법(그림8 참조)으로 구하였고, 그 결과는 그림 9, 그림 10, 그림11, 그림 12와 같다. 그림 9, 그림 10, 그림11, 그림 12에 나타난 바와 같이 불순물을 2.0 at%. 4.0 at%, 6.0 at%, 8.0 at% 첨가하여 성장시킨 CdS : Cu 박막의 입사한 빛 에너지($h\nu$) 와 $(\alpha \cdot h\nu)^{2}$ 의 관계를 나타낸 그림으로서 $(\alpha \cdot h\nu)^{2} = 0$ 인 점의 직선 부분을 외삽하여 CdS : Cu 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구한 결과 각각 2.405 eV, 2.403 eV, 2.413 eV, 2.351 eV이었다. Cu 농도변화에 따른 CdS : Cu 박막의 광학적 에너지의 변화는 그림 13과 같다. 그림 13에 나타낸바와 같이 CdS : Cu 박막에서 Cu 농도가 6.0 at.% 까지는 CdS : Cu 박막의 광학적 에너지 띠 간격은 대체적으로 약간 증가하는 반면 그 이상의 Cu의 농도에서는 약간 감소함을 알 수 있다.

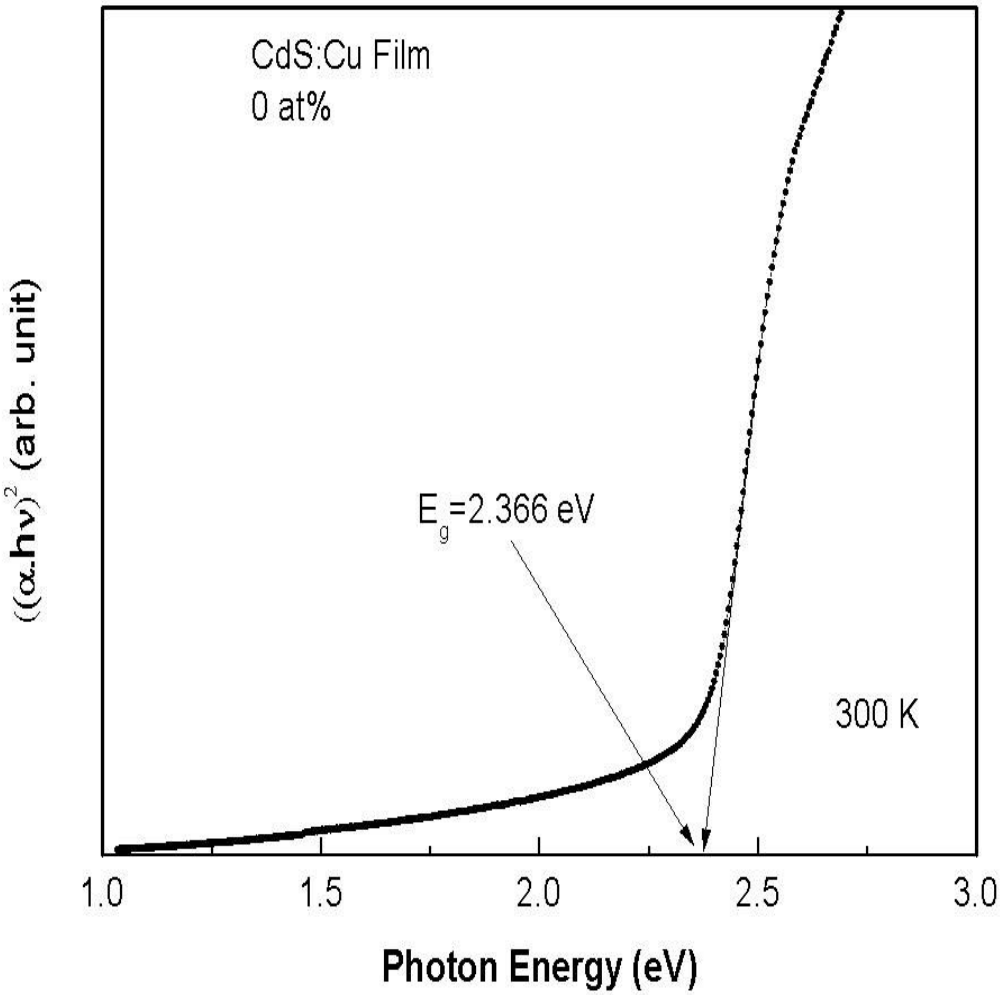


Fig. 8. Plot of $(\alpha \cdot h\upsilon)^2$ versus photon energy $h\nu$ for of CdS : Cu film deposited with 0.0 at % of Cu Concentration.

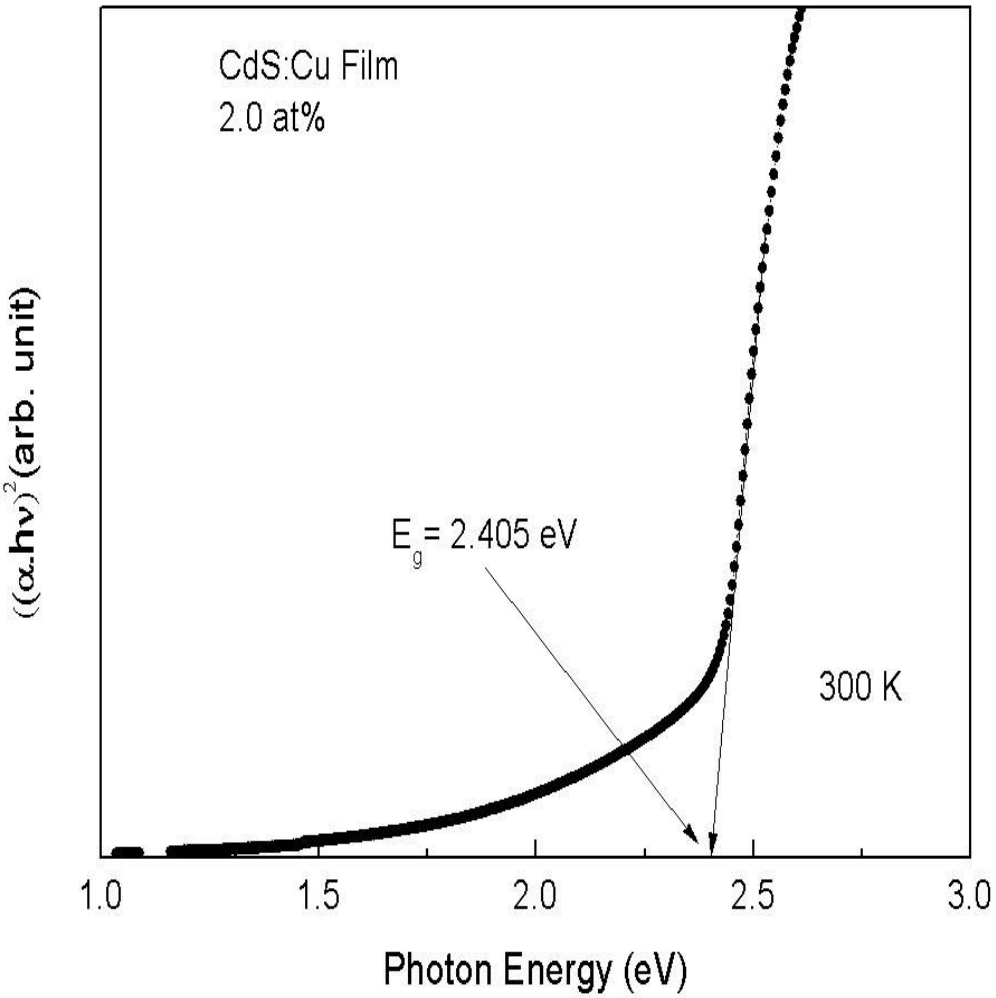


Fig. 9. Plot of $(\alpha \cdot h\upsilon)^2$ versus photon energy $h\nu$ for of CdS : Cu film deposited with 2.0 at % of Cu Concentration.

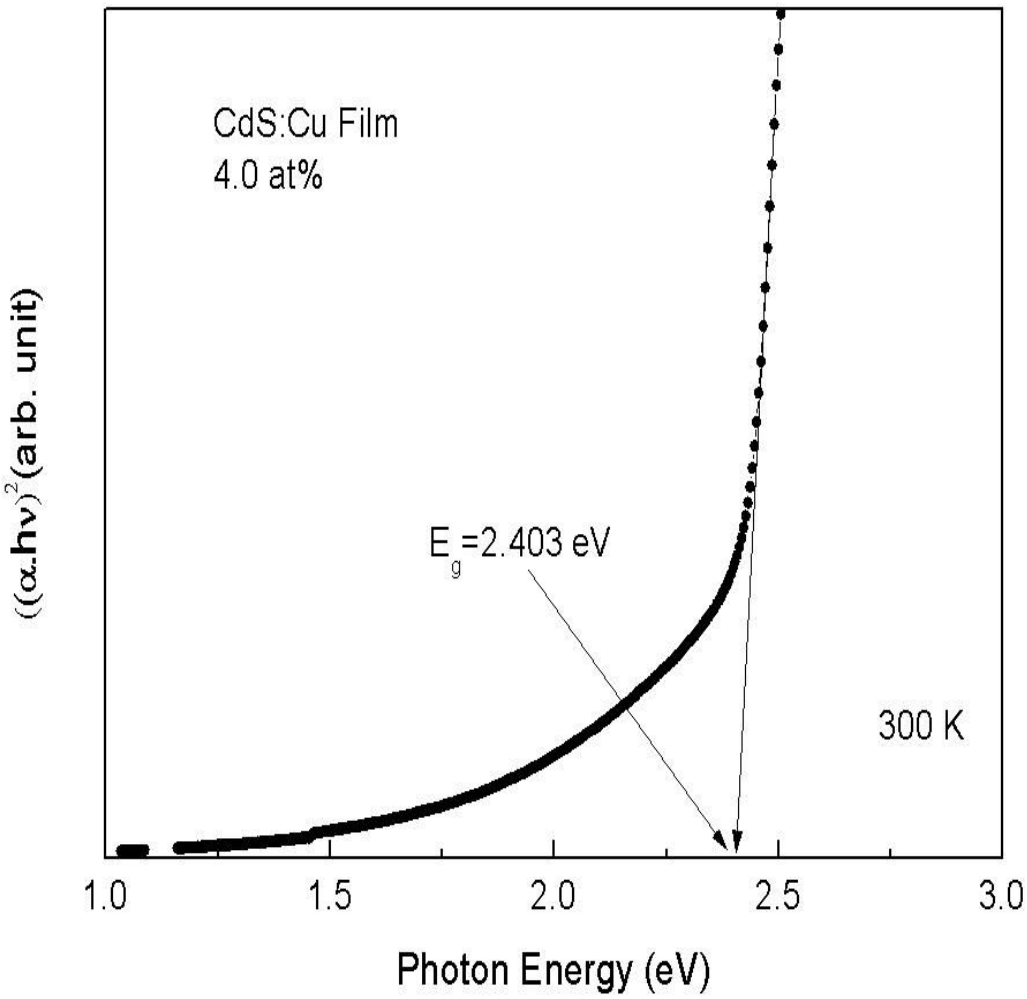


Fig. 10. Plot of $(\alpha \cdot h\nu)^2$ versus photon energy $h\nu$ for of CdS : Cu film deposited with 4.0 at % of Cu Concentration.

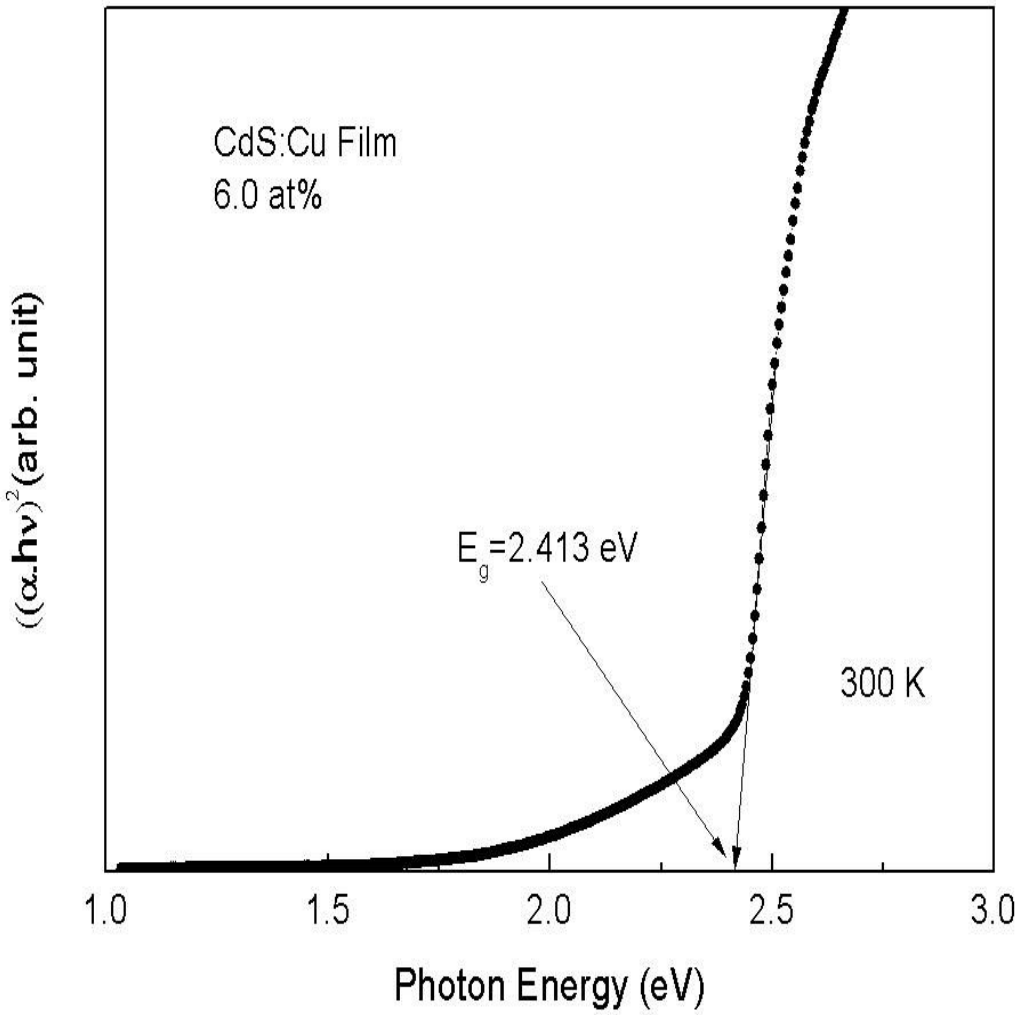


Fig. 11. Plot of $(\alpha \cdot h\nu)^2$ versus photon energy $h\nu$ for of CdS : Cu film deposited with 6.0 at % of Cu Concentration.

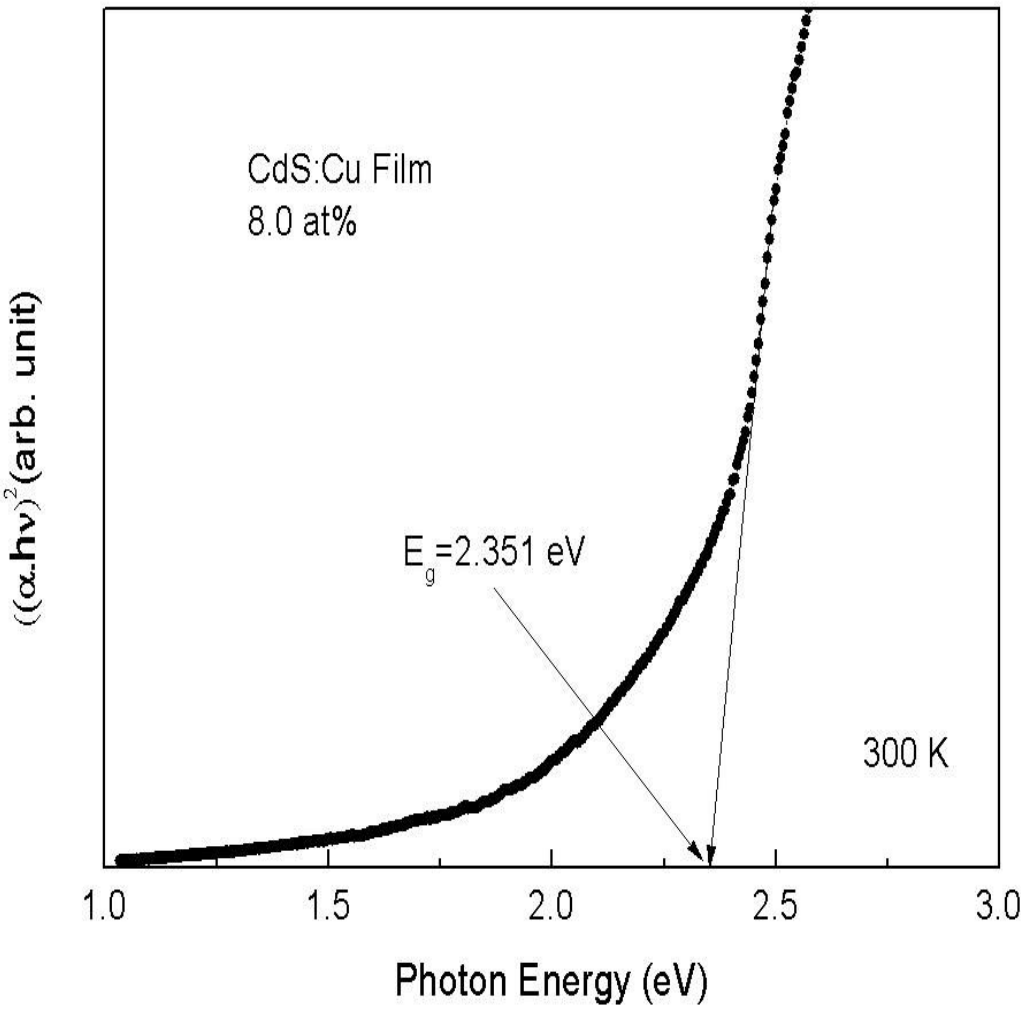


Fig. 12. Plot of $(\alpha \cdot h\nu)^2$ versus photon energy $h\nu$ for of CdS : Cu film deposited with 8.0 at % of Cu Concentration.

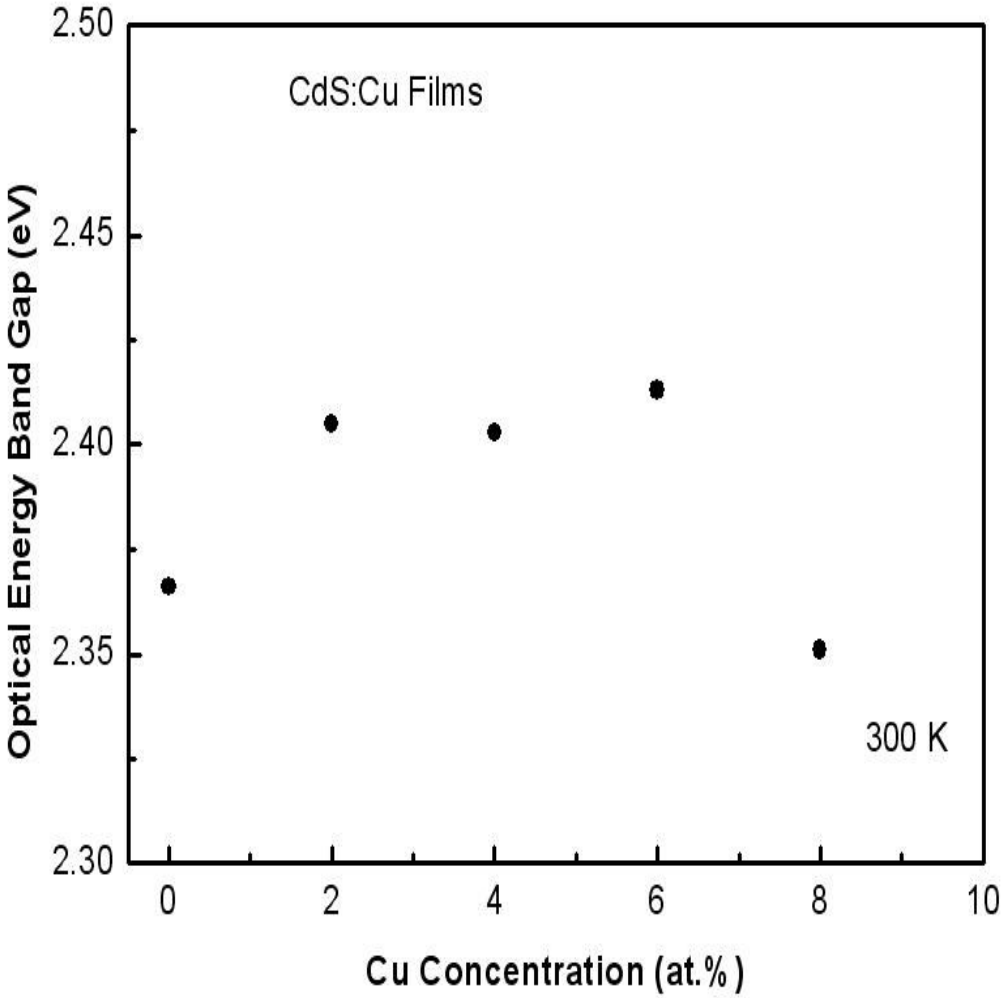


Fig. 13. Fig. 13. Plot of optical energy band gap of CdS : Cu films versus Cu concentration.

V. 결 론

CdS 박막과 CdS : Cu 박막을 분무열분해법으로 유리기판위에 성장시켰다. CdS : Cu 박막과 불순물로 첨가한 Cu 농도 변화에 따른 CdS : Cu 박막의 결정구조, 박막의 표면형태와 미세구조, 화학적 조성, 광투과율과 흡수율을 연구하였다. 또한 시료에 입사한 빛에너지($h\nu$) 와 $(\alpha \cdot h\nu)^2$의 그림에서 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점의 직선 부분을 외삽하여 CdS : Cu 박막의 광학적 에너지 띠 간격을 구한 결과 결론은 다음과 같다.

1. 유리기판을 425°C 에서 성장한 CdS 박막은 (002), (100) 면 등이 뚜렷하게 성장된 다결정 박막이었고, 결정구조는 육방구조이며, 격자상수 $a_0 = 4.139$ Å, $c_0 = 6.723$ Å 이었다.
2. CdS : Cu 박막의 표면은 낱알 형태로 성장되었고, Cu의 농도가 4.0 at% 일 때 박막의 표면의 결정이 대체적으로 균일하게 성장되었고, 결정의 크기는 50 ~ 100 nm이었다.
3. CdS : Cu 박막의 표면 원자로부터 방출되는 EDS 스펙트럼으로부터 Cd와 Cu 원자의 비와 박막 성장시에 사용한 분무용액의 금속 이온의 비와 거의 일치하였다.
4. Cu 농도에 따른 CdS : Cu 박막의 광투과율은 300 ~ 1200 nm 영역에서 50% ~ 80% 이상이었고, Cu 농도가 증가함에 따라 광투과율은 증가하였다. 또한 CdS : Cu의 기초흡수단이 Cu 농도가 증가함에 따라 단파장 쪽으로 약간씩 이동함을 알 수 있다.
5. CdS : Cu 박막의 광학적 에너지 갭은 Cu 의 농도가 증가함에 따라 약간 증가하다가 Cu의 농도가 8.0 at.% 일 때 감소함을 알 수 있다.

참 고 문 헌

[1] A. Goldenbium, G. Popovici, E. Elema, A. Opera and C. Nae, Thin Solid Films **141,** 215 (1986).

[2] E. Vanhoeke, M. Burgelmen and L. Anaf, Thin Solid Films **144,** 223 (1986).

[3] P. N. Gibson, M. E. Ozsan, D. Lincot, p. Cowache, and D. Summa. Thin Solid Films, **34,** 361. (2000).

[4] M. Padraj, S. Rankamar, K. P. Varkey, K. P. Vijayakamar, C. S. Kartha, and K. M. Nair. Phys. Stat. Sol. (a). **202,** 425. (2005).

[5] 이재형, 전기전자재료학회논문지. **21,** 620. (2008).

[6] W. J. Danaher, L. E. Lyons, and G. C. Morris, Solar Energy Materials, **12,** 137. (1985).

[7] I. Gunal and H. Mamikoglu, Thin Solid Films, **185,** 1. (1990).

[8] H. Chavez, M. Jordan, J. C. McClure, G. Lush, and V. P. Singh, J. Sci. Mater. Electron. **8,** 151. (1997).

[9] A. Azens, M. Kitenbergs, U. Kanders, Vacuum **46,** 745 (1995).

[10] J.-G. Zhang, C.E. Tracy, D.K. Benson, S.K. Deb, J. Mater. Res. **8,** 2649 (1993).

[11] V. S. Vaishnav, P. D. Patel and N. G. Patel, Thin Solid Films 487, 277 (2005).

[12] A. Proth and D. F. Willians, J. Appl. Phys. **52,** 6685 (1981).

[13] T. Nanba, T. Takahashi, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, I. Yasui, A. Kishimoto, T. Kudo, J. Non-Cryst. Solids **178,** 233 (1994).

[14] T. Nanba, T. Takahashi, S. Takada, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, T. Kudo, I. Yasui, Jpn. J. Ceram. Soc. **103,** 222 (1995).

[15] A. J. Vakey, A. F. Fort, Thin Solid Films 239, 211 (1994)

[16] M. Morita, Macromol. Chem. Phys. **195,** 609 (1994).

[17] A. Pennisi, F. Simone, Appl. Phys. A **57,** 13 (1993).

[18] S. J. Visco, M. Liu, M. M. Doeff, Y. P. Ma, C. Lampert, L. C. De Jonghe, Solid State Ionics 60, 175 (1993).

[19] E. J. J. Martin, M. Yan, M. Lane, J. Ireland, C. R. Kannewurf, R. P. H. Chang, Thin Solid Films 461, 309 (2004).

[20] Dong Ju Seo, Journal of the korean Phys. Soc. 45, 1575 (2004)

[21] B. D. Cullty, "Element of X-ray Diffraction ", (2nd Edition, 반도출판사, 1990) Chapter 5 and 6.

[22] Elizabeth A. Wood "Crystal Orientation Manual" Columbia University Press. 11-13 (1956)

[23] J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc. 57, 160-174 (1945)

[24] J. I. Pankove, Optical Process in Semiconductors (Dover Pub. inc. New York, (1971) Chapter 3.

[25] I. Aksenov, T. Yasuda, Y. Segawa and K. Sato ; J. Appl. Phys. **74,** 2106 (1993)