

CdS 박막의 열처리효과에 관한 연구

홍성락 · 최치규 · 현동걸

A study on the Annealing Effects of Cds Thin Films

Sung-rak Hong · Chi-kya Choi · Tong-geul Hyun

Summary

The annealing effects of CdS thin films prepared by the chemical vapor deposition method have been investigated.

At 380 °C, the annealing of CdS thin films for 30 minutes in H₂ gas and vacuum (10⁻⁵ torr) has led to enhance the electrical conductivity and crystal structure of them. The resistivities are increased by as much as two and concentrations of the CdS thin films annealed have very fluctuating values, this may be expected to attribute to the surface scattering and surface potential resulted from the defects.

I. 서 론

CdS 박막은 성장하는데 비경제적인 단결정 반도체를 대신할 수 있는 무결정형 물질로서 그 특성과 성장법에 대한 연구가 활발히 전개되어 왔다. 따라서 전기적, 광학적으로 좋은 특성과 동시에 균일하고 넓은 면을 가진 CdS 박막을 성장시키는 방법의 개발은 매우 중요하다고 하겠다.(Chamberlin, 1966; Keating, 1965; Reynolds, 1954; Grimmeiss, 1962; Williams, 1960). CdS 박막의 성장 방법에 무관하게 annealing 과정을 통하여 전기적, 광학적 성질 및 결정성이 좋은 양질의 CdS 박막이 얻어지고 있다.(Ma, 1977).

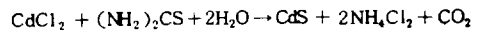
annealing 과정이 CdS 박막에 미치는 영향은 CdS 박막의 성장과정에서 chemisorb 된 산소제거, stress 감소, 재결정화등의 효과가 예상되며, 이 과정은 H₂ gas 및 고진공분위기 속에서 행하여지고 있다. 본 연구에서

는 C.V.D. 방법으로 성장시킨 CdS 박막의 열처리 효과 (H₂ gas 분위기 및 진공분위기)에 따른 박막의 전기적 성질 및 결정구조에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실 험

1. 박막의 성장

본 실험에서 CdS 박막의 성장은 CdCl₂ 0.2 mole 과 Thiourea 0.2 mole의 혼합수용액을 적정온도로 유지된 유리기판위에 증기상태로 살포되어 다음과 같은 화학반정식으로 성장한다.



CdS 박막의 전기적 성질 및 결정구조는 여러가지 성장 조건에 많은 영향을 받는다. (홍성락, 1983) 본 실험에서 사용된 CdS 박막의 성장방법과 이들의 전기적 성질과 결정구조의 측정방법 및 측정기기는 홍성락등이 실

험한 방법과 동일하다. (홍성락, 1983)

2. Annealing 과정

CdS 박막을 annealing 하기전 Van der Pauw's Method 와 X-ray Diffraction Technique 를 이용하여 전기적 성질 및 결정구조를 먼저 조사했다. annealing 은 진공도 10^{-6} torr 의 진공에서와 수소가스분위기속에서 행하였다. 수소가스분위기 및 진공분위기를 충분히 조성시킨 후 열을 가하기 시작했으며 380°C 에서 30분간 행하였다. 이 때 의도된 온도 380°C 를 올리는 데 각각 30 분이 소요되었으며, 냉각과정은 수소가스분위기 및 진공분위기를 계속 유지하면서 상온까지 자연냉각시켰다. 냉각시간은 수소가스분위기속에서 90분, 진공분위기에서 150분 정도가 소요되었다. annealing 과정이 끝난 CdS 박막은 annealing 전과 동일한 방법으로 전기적 성질 및 결정구조를 조사하고, 이것을 annealing 전의 CdS 박막의 성질들과 비교함으로써 annealing 효과를 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 전기적 성질

annealing 과정은 CdS 박막의 전기전도성을 향상시키는 데 많은 기여를 하고 있다.

그림 1은 CdS 박막을 수소가스분위기속에서와 10^{-6} torr 의 진공도인 진공속에서 annealing 한 후의 기판온도와 비저항과의 관계를 나타내었다. 비저항은 기판온도 360°C 이하에서 약 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 정도가 낮아지지만 그 이상의 온도에서는 증가되고 있다. 수소가스분위기에서 annealing 과정보다 진공분위기속에서 annealing 과정이 본 실험에서 성장시킨 CdS 박막의 전기전도성을 향상시키는 데 더욱 더 효과적임을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 박막의 결정성과 비교 고찰하면, CdS 박막의 비저항은 박막성장시 chemisorb 된 산소에 의한 산란보다 저온에서의 결정성장시 불완전한 결정성장장에 따른 결함에 의한 산란이 지배적임을 암시한다.

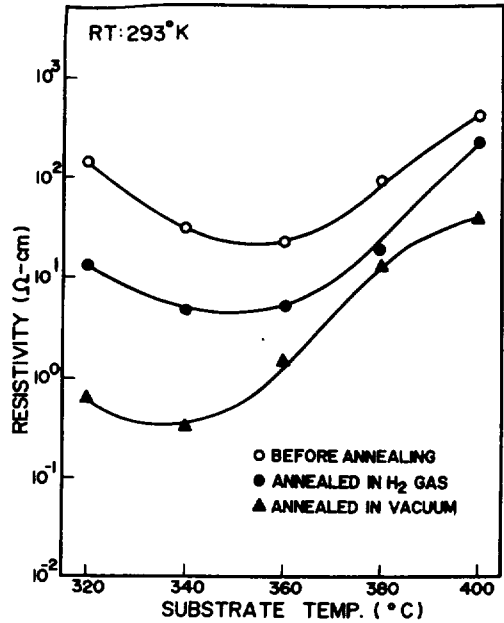


Fig.1 The relation of resistivities and substrate temperatures of CdS thin films before annealing and after annealing at 380°C for 30 minutes in H_2 gas and Vacuum.

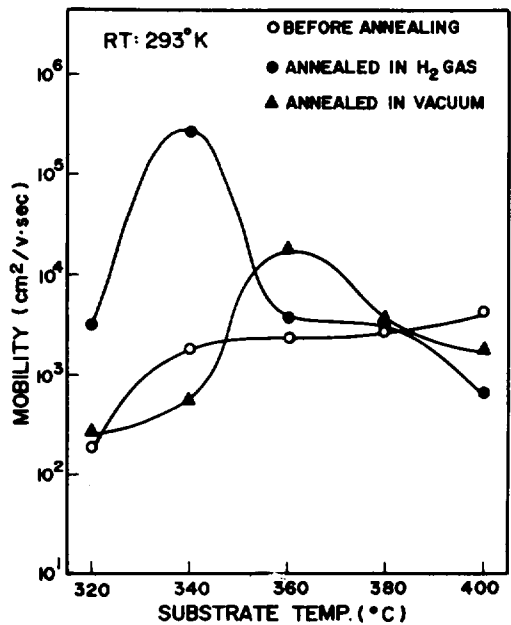


Fig.2 The relation of mobilities and substrate temperatures of CdS thin films before annealing and after annealing at 380°C for 30 minutes in H_2 gas and Vacuum.

그림 2는 기판온도와 annealing 효과에 따른 CdS 박막의 이동도의 변화를 나타낸 그림이다. 수소가스분위기속에서는 기판온도 340°C 부근에서 급격한 증가와 400°C 부근에서 급격한 감소를 보이나, 진공분위기에서는 기판온도 340°C 부근에서 약간 감소하나 360°C 부근에서는 급격한 증가를 보이고 있다. CdS 박막에 chemisorb된 산소는 acceptor로서 그리고 재결합 중심으로서 작용하여 carrier 농도보다는 이동도에 더욱 큰 영향을 미친다. (Vanker, 1978)

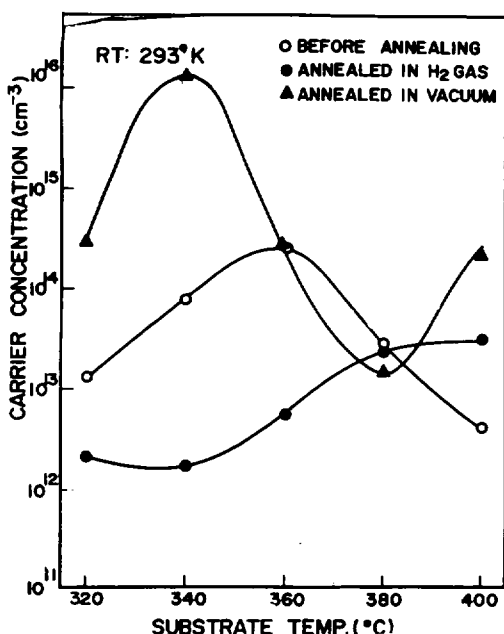


Fig. 3 The relation of carrier concentrations and substrate temperatures of CdS thin films before annealing and after annealing at 380°C for 30 minutes in H₂ gas and Vacuum.

그림 3은 CdS 박막의 annealing 과정을 통하여 얻어진 carrier 농도의 변화를 나타낸 그림이다. 진공분위기속에서 annealing 한 CdS 박막은 기판온도에 따라 심한 요동을 보이는 한편, 수소가스분위기속에서 annealing 한 CdS 박막은 완만한 변화를 보여준다. 그림 2와 비교 고찰하면 carrier 농도의 증가는 많은 산란을 예상할 수 있으며, 이는 이동도를 감소시키는 원인이 된다는 것을 알 수 있다. 기판온도 320°C ~ 340°C의 CdS 박막을 진공분위기속에서 annealing 함으로써 carrier

농도가 급격히 증가하는 데 그 원인은 다음 두 가지로 분석할 수 있다. 첫째는 annealing 함으로써 저온에서의 성장 때문에 생긴 결함을 감소시키며 따라서 표면포텐셜을 감소시키게 된다. 표면포텐셜의 감소는 carrier 농도의 증가의 원인이 된다. 결함의 감소는 동일한 CdS 박막의 X-ray Diffraction Pattern에서 결정성의 발달로 고찰할 수 있다. 결함의 감소는 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이 전기전도성에 많은 영향을 주고 있음을 이미 지적하였다. 둘째는 annealing 과정은 박막의 nonstoichiometry를 증가시켜 CdS 이온이 donor의 역할과 grain간의 장벽높이의 저하를 유도함으로써 carrier 농도를 증가시키게 되고, 따라서 전기전도성을 향상시키는 원인이 된다. chemisorb된 산소의 제거도 carrier 농도를 증가시키는 주 원인이 된다.

2. 박막의 결정구조

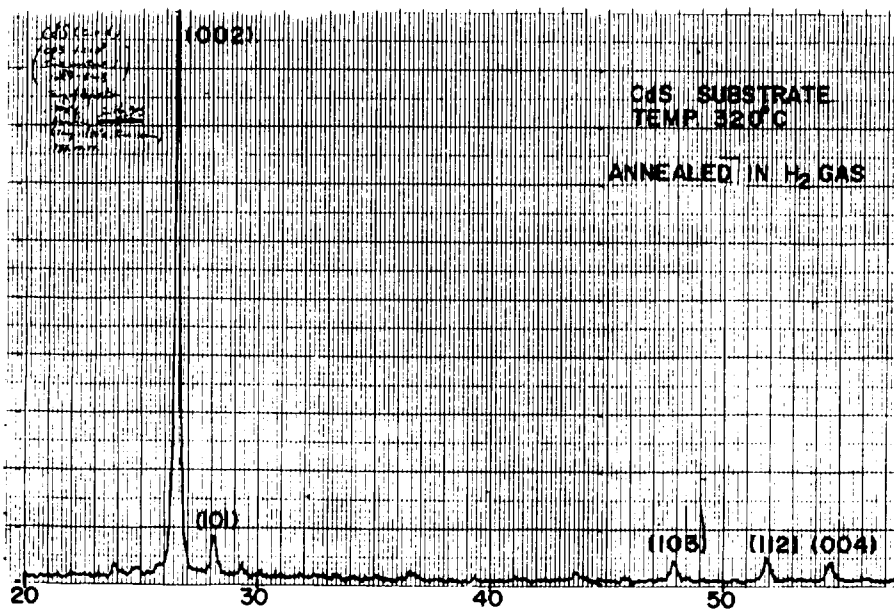
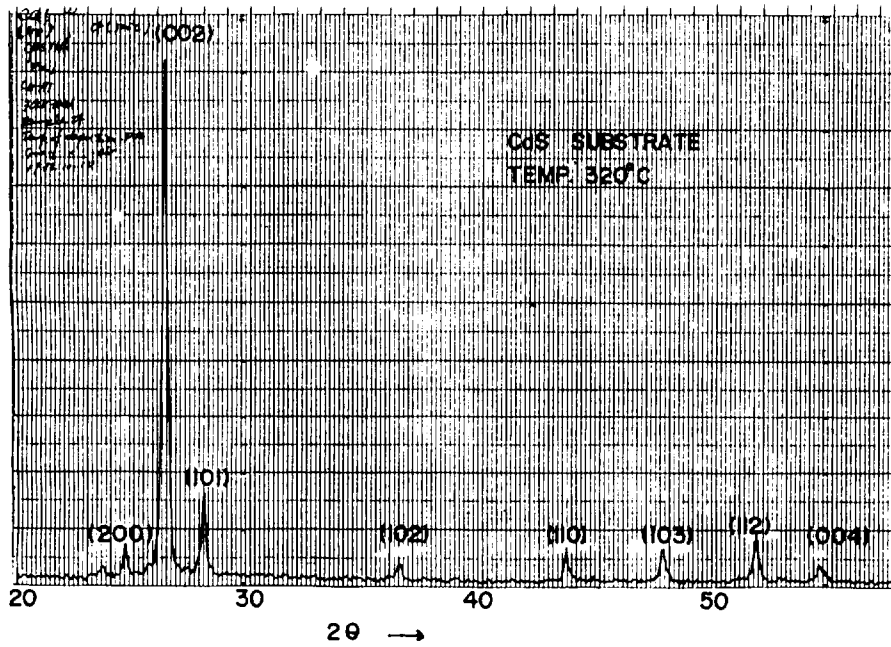
그림 4는 annealing 전 후의 X-ray Diffraction Pattern이다. 그림 4에 의하면 annealing 과정을 거친 CdS 박막의 주방향의 상대강도는 annealing 전 보다 전반적으로 증가하나 다른 방향의 상대강도는 오히려 감소하는 재결정화현상을 보여 주고 있다.

annealing 하기 전에 나타났던 cubic의 (400)면과 (200)면은 annealing 과정을 거침으로서 거의 없어져서 hexagonality의 증가를 보여 주고 있다.

결정성의 발달은 막의 결함의 감소, nonstoichiometry의 감소를 의미하며 이는 홍성락등이 보고 한 바와 같이 전기전도성에 큰 영향을 주고 있다. (홍성락, 1983)

IV. 결 론

본 실험에서 성장시킨 CdS 박막을 수소가스분위기과 진공분위기속에서 annealing 과정을 수행하였으며, annealing 과정 전후의 CdS 박막의 전기적 성질과 결정구조를 비교 고찰함으로써 annealing 효과를 연구 할 수 있었다. annealing 과정을 수행함으로써 CdS 박막에 chemisorb된 산소의 제거, 결함의 감소 및 재결정화가



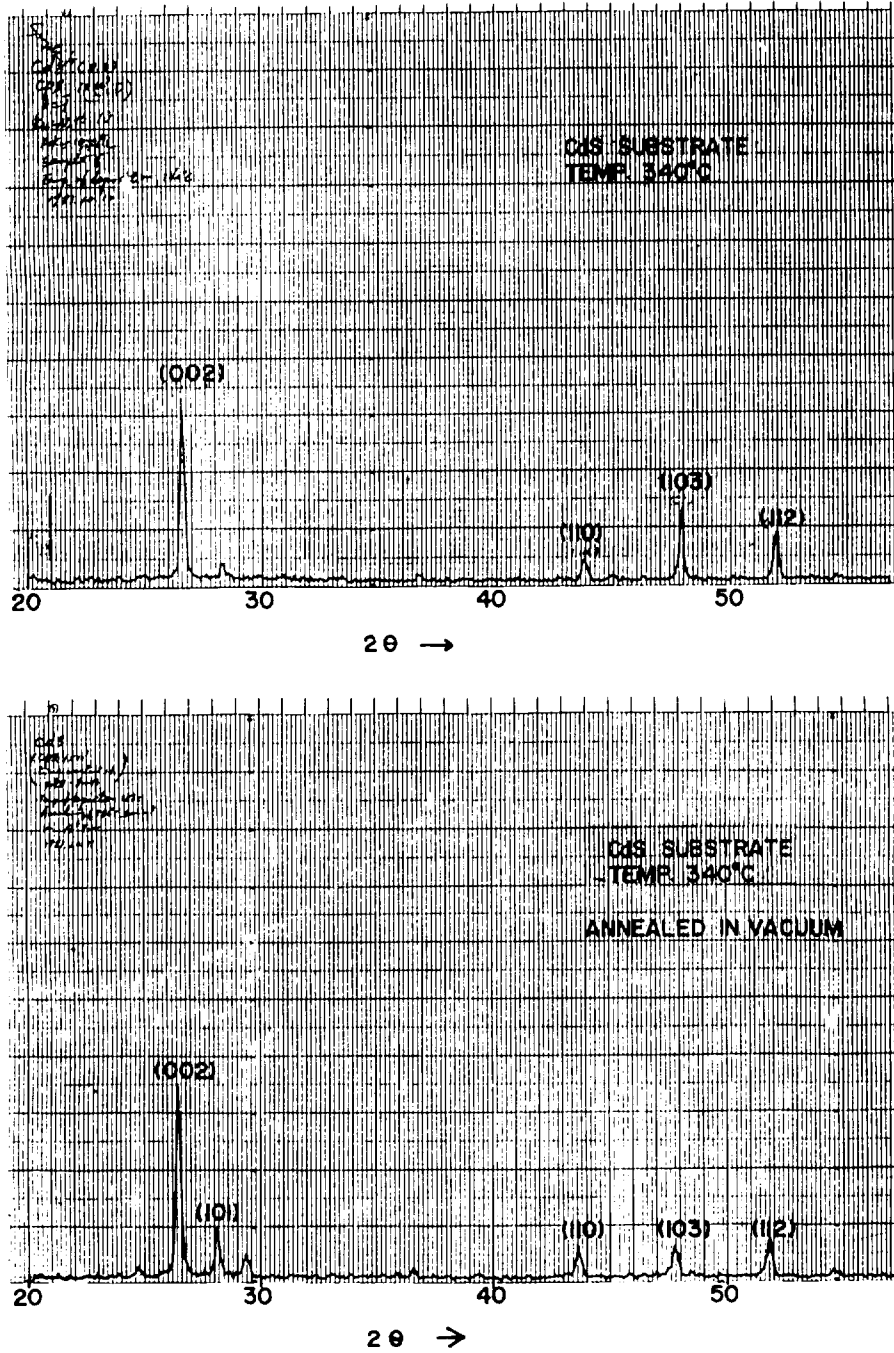


Fig.4 The X-ray diffraction patterns of CdS thin films before and after annealing in H₂ gas and Vacuum.

이루어졌으며, 이와 같은 현상은 CdS 박막의 전기적 성질 및 결정구조에 상당한 영향을 미치고 있었다. 일반적으로 비저항이 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 정도 감소되며, 기판 온도 350°C 부근에서 성장된 CdS 박막의 이동도와 carrier 농도가 증가하며, 또한 같은 온도에서 결정성이

좋은 양질의 CdS 박막을 얻을 수 있었다. 수소가스분위기속에서 보다 진공분위기속에서 더 좋은 전기전도성을 가진 CdS 박막을 얻을 수 있었는데, 이것은 라병욱 등이 얻은 결과와는 상반된 것이다. (라병욱, 1983)

References

- Chamberlin, R. R., Skarman, J. S., *Solid. St. Electron* 9, 819(1966).
- Grimmeiss, H. G., Memming, R., *J. Appl. Phys.* 33 (1962).
- Keating, P. N., *J. Appl. Phys.* 36, 546(1965).
- Ma, Y. Y., Bube, R. H., *J. Electrochim. Soc.*, 124(9) 1430(1977).
- Reynolds, D. C., Czyzak, S. H., *Phys. Rev.* 96, 1705 (1954).
- Vanker, V. D., Jee, A. B., Nath, P., and Chopra, K. L. *Phys. State Sol.* 46(a), 723(1978).
- Williams, R., Bube, R. H., *J. Appl. Phys.* 31 968 (1960).
- 라병욱, 경북대학교 부설 물리화학연구소 논문집(1983)
- 홍성락, 제주대학교 논문집 제 17집 (자연과학편) (1983)