

〈연구논문〉

## E-Beam 증착기법에 의해 성장된 $CdS_{1-x}Se_x$ 발광소자의 특성연구<sup>†</sup>

양동익 · 박성문 · 라경숙 · 최용대\*

전북대학교 물리교육과, \*목원대학교 물리학과  
(1994년 2월 7일 접수)

### A Study on the Characteristics of $CdS_{1-x}Se_x$ Luminescent Devices grown by Electron Beam Evaporation Technique

Dong-Ik Yang, Sung-Mun Park, Kyung-Suk La and Yong-Dae Choi\*

Department of Physics Education, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

\*Department of Physics, Mokwon University, Taejeon 301-729, Korea

(Received February 7, 1994)

**요 약** - 본 연구는 CdS, CdSe 분말을 불순물, flux와 혼합하여 질소분위기에서 소결한 후 전자빔으로 증착하여 적절한 조건에서 열처리 하였다. 이 박막의 결정구조를 X-ray 회절 실험을 통하여 조사하고, 제작된  $CdS_{1-x}Se_x$  발광 소자의 전기적 특성은 Hall 효과 측정을 이용하고, 광학적 특성은 광발광 및 광전류 스펙트럼, 감도, 최대 허용소비전력, 응답시간 등을 분석하여, 발광소자로서의 기능을 검토하였다.

**Abstract** - We report the crystal growth and the electro-optical properties of  $CdS_{1-x}Se_x$  luminescent films. The  $CdS_{1-x}Se_x$  films were grown by electron beam evaporation technique in a high vacuum. X-ray diffraction pattern has been used to examine the structure of the films. The electrical and optical properties of these photoconductive devices have been studied by Hall effect measurements; PL spectra, PC spectra, sensitivity, maximum allowable power dissipation and response time.

## 1. 서 론

CdS와 CdSe를 모체로한 화합물  $CdS_{1-x}Se_x$ 는  $x$ 의 모든값에 대해 direct band gap과 wurtzite 구조[1]를 가지며, 근적외선 영역과 가시 영역에서 발광 소자로서의 장점을 고루 구비하고 있음이 입증되어[2], 이의 연구 개발 여하에 따라서는 다방면으로 이용 가능한 우수한 semiconductor materials로 지목되고 있다. 일반적으로 luminescent device에는 phosphor film이 주로 이용되고 있으며, 종래의 진공 증착법에 의하여 제작된 thin film의 단점을 개선하기 위하여 최근에는 molecular beam epitaxy(MBE), e-beam evaporation

(EBE) 방법 등을 통하여 그 광학적 특성을 향상시키고 있다.

본 연구에서는  $x$ 값이 0, 1인 CdS, CdSe를 EBE technique으로 양질의 luminescent film을 제작하여 적절히 annealing하므로써 X-ray diffraction, scanning electron microscopy(SEM)을 통하여 그 결정구조가 발광 특성에 어떤 기여를 하는가를 조사하고, 제작된 luminescent device의 Hall effect, PL spectra, PC spectra와 sensitivity, maximum allowable power dissipation(MAPD), response time 등을 측정하였다.

## 2. 시료제작

$CdS_{1-x}Se_x$  광전도 소자를 제작하기 위하여 e-beam

<sup>†</sup>이 논문은 1993년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)의 지원에 의하여 연구되었음.

증착기법으로 진공 증착하여 양질의 박막을 만들었다. 여기에 사용된 장치는 ANELVA사의 vacuum coater system(VI-5R)을 이용하였다. 특히 e-beam 증착기법은 전자선의 강도를 조절하여 증착속도를 제어할 수 있으며, 전자선으로 시료의 표면만을 국부적으로 가열하여 증발시킬 수 있으므로 crucible 등 용기와 반응물 막을 순수하고도 평활한 박막을 얻을 수 있는 장점이 있다[3].

순도가 5 N인 CdS와 CdSe 분말에 각각 불순물 Ag와 flux(AgCl<sub>2</sub>)를 첨가하여 850°C로 1시간 동안 전기로에서 소결한다. 소결된 시료를 분말로 만들어 직경 8 mm의 pellet type이 되도록 약 10000 lb의 압력을 가하여 target source를 제작하였다. 제작된 target source를 e-beam의 가속전압 및 current, 가열되는 source와 증착면과의 거리, chamber내의 진공도 및 증착시간 등을 고려하여 박막을 증착하였다. 기판은 Pyrex 유리를 사용하였고, 기판의 온도는 250°C로 하였으며 electron beam의 가속전압은 4 kV, 전류는 25 mA로 유지하여 약 3시간 동안 증착하였다. 이때 진공도는 약  $1.5 \times 10^{-7}$  torr 정도로 하였으며, evaporation source와 기판 사이의 거리는 10 cm로 고정하였다. CdS 박막은 1 atm의 Ar gas 분위기에서, CdSe 박막은 Cd 분위기에서 550°C로 30분 동안 열처리한 후 In으로 전극을 증착하여 광전도 소자를 제작하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. X-ray 회절무늬

제작된 CdS, CdSe 박막의 결정구조를 확인하기 위하여 X-ray 회절무늬를 조사하였다. 이때 사용한 X-ray는 Cu-K $\alpha$ 인 파장 1.542 Å이며 관전압은 35 kV, 전류는 20 mA로 하였다. 회절각  $2\theta$ 는 20°에서 90°, 주사 속도는 1°/min로 하면서 회절무늬를 기록하였다.

열처리한 후 CdS, CdSe 증착막의 경우 ( $hkl$ ) 면 간격  $d$ 에 의한 값이 ASTM card와 일치하는 값들이어서 육방정계로 성장되었음을 알 수 있고, 대체로 특정한 면 즉 (00·2)면이 우세하게 나타나고 있어 박막 결정의  $c$ -축이 기판에 수직으로 성장되는 것으로 보여진다. 외삽법으로 구한 격자상수값이 CdS는  $a=4.129$  Å,  $c=6.704$  Å이며 CdSe는  $a=4.287$  Å,  $c=7.010$  Å이었다. 또한 열처리 과정 후 peak들이 예리하게

변하면서 그 세기가 강해지고 있어 결정성이 향상되었음을 알 수 있으며, 이는 뒤에서 논의할 PL peak의 width가 열처리 후 좁아지는 것으로부터도 확인할 수 있다.

#### 3.2. 박막의 Morphology

CdS, CdSe 증착막과 Ar, Cd 분위기에서 열처리된 CdS, CdSe 박막의 grain boundary를 SEM(Scanning Electron Microscopy) 사진으로 조사하였다. 측정시 가속전압은 25 kV, 배율은 5000배로 하였다. SEM 장치는 Japan Electron Optic Lab.사의 model JSM-35 C이다. e-beam 방법으로 증착한 박막과 열처리한 CdSe 박막의 grain size는 1  $\mu$ m 정도로 성장되었다. 이때 박막의 두께는 1~2  $\mu$ m 정도로 나타났다. 열처리하지 않은 CdS, CdSe 증착막의 grain boundary는 선명하지 않으며, grain size도 매우 작았으나 열처리 과정 후에는 모두 향상됨을 알 수 있었다.

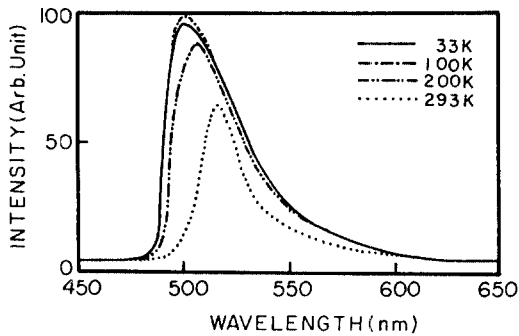
#### 3.3. Hall Effect

Hall 효과를 측정하기 위해 cryostat의 cold finger에 cell을 고정하고 cell에 인가되는 전기장에 수직으로 ~2 kG의 전자석을 놓고 온도를 293 K에서 30 K까지 변화시키면서 van der Pauw 방법으로 측정하였다. CdS, CdSe 박막의 Hall 효과 측정 결과를 표 1에 나타내었다. 이때 Hall 계수가 음의 값이어서  $n$ 형 반도체임을 확인할 수 있었다. Ar, Cd 분위기에서 열처리한 CdS, CdSe 박막의 carrier density가  $4 \times 10^{14}$  cm<sup>-3</sup>,  $7 \times 10^{13}$  cm<sup>-3</sup> 정도이고, Hall mobility는  $6.6 \times 10^2$  cm<sup>2</sup>/V·sec,  $1.6 \times 10^2$  cm<sup>2</sup>/V·sec 정도이어서 고속의 IC 회로에는 불충분하나 photosensor로서는 충분하다고 분석된다.

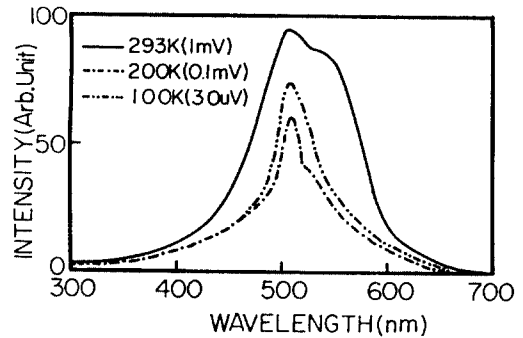
#### 3.4. Photoluminescence

표 1. Hall data of CdS, CdSe thin films

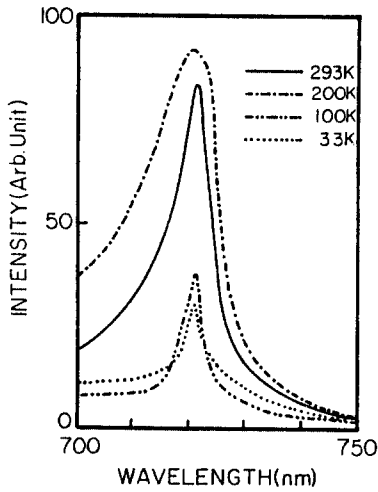
Sample	Carrier concentration(cm <sup>-3</sup> )	Mobility (cm <sup>2</sup> /V·sec)
CdS(as-dep.)	$9.1 \times 10^{11}$	$1.3 \times 10^0$
CdS(Ar)	$4.3 \times 10^{14}$	$6.6 \times 10^1$
CdSe(as-dep.)	$6.0 \times 10^{11}$	$2.0 \times 10^1$
CdSe(Cd)	$7.4 \times 10^{13}$	$1.6 \times 10^2$



(a)



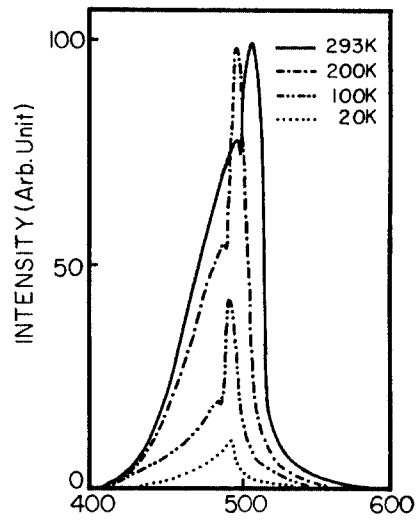
(a)



(b)

그림 1. (a) Ar 분위기에서 550°C 30분 동안 열처리한 CdS PL spectrum. (b) Cd 분위기에서 550°C 30분 동안 열처리한 CdSe PL spectrum.

CdS, CdSe 박막을 cryostat 안에 있는 cold finger에 고정하여 진공으로 배기하고 광원으로 고압 수은등 (HBO 100W)에서 나오는 빛을 UV 필터(Corning 7-54)로 걸러 365 nm의 자외선만을 수정창을 통하여 박막 시료에 조사하였다. Cryostat와 온도조절기를 사용하여 cryostat의 온도를 상온에서 저온으로 내려가며 실험하였다. 그림 1은 제작된 박막을 Ar, Cd 분위기에서 550°C로 열처리한 시료 및 열처리하지 않은 PL spectrum이다. CdS의 경우 열처리 전보다 후가 0.24 eV의 band gap 확장이 일어났고, spectrum의 반폭치가 줄어든 것으로 보아 결정도가 증가했음을 알 수 있다. 제작된 박막 중 CdS는 peak의 위치가 상온에서 520 nm에 위치하고 있으며, CdSe는 저온 33 K에서 상온 293 K까지 발광 peak가 거의 722



(b)

그림 2. (a) 증착된 CdS cell의 photocurrent spectrum. (b) Ar 분위기에서 550°C 30분 동안 열처리한 CdS cell의 photocurrent spectrum.

nm 정도의 값에 고정되어 있는 것으로 보아 energy band gap이 온도와는 무관함을 알 수 있고, dopant Ag가 CdSe의 energy band gap내에서 localize되고 있음을 알 수 있다.

### 3.5. Photocurrent

광전류 측정하기 위한 시료는 광발광 측정용 cell를 사용하였다. Photocurrent를 측정하기 위해 회로망을 만들고, photocurrent 측정용 cell을 cryostat의 cold finger에 고정한 다음, D.C 전원을 연결하여 단색광을 cell에 조사하면서 나오는 광전류를 Lock-in-amplifier (PAR.5208)로 증폭하고, X-Y recorder(MFE, 815M)

표 2. The energy values of the double peaks of the as-deposited CdS cell and of the CdS cell annealed in Ar 1 atmosphere

T(K)	Eg(eV)	Peak wavelength(nm) <energy(eV)>	
		As-deposited films	annealed films
293	2.4276	510(2.4310)	509(2.4360) 501(2.4760)
250	2.4500	508(2.4406)	506(2.4500) 498(2.4900)
200	2.4760	508(2.4406)	499(2.4850) 496(2.5300)
150	2.5020	508(2.4406)	484(2.5100) 486(2.5510)
100	2.5280	508(2.4406)	
50	2.5540		
33	2.5628		

로 기록하였다. 이때 사용한 광원은 할로겐 램프(650 W)이다. 광원에서 나오는 빛은 light chopper(PAR, 192)를 거쳐 monochromator(Jarrell Ash, 82-020, 0.5 m)에서 분광하여 단색광이 되었다. 이때 사용한 회절격자(Jarrell Ash, 82-000 f: 0.5 m series-용)는 1180 groove/mm( $\lambda = 190 - 910$  nm)를 사용하였다.

제작된 CdS, CdSe cell의 PC spectrum을 그림 2, 3에 보였다. 그림 2에서는 CdS 열처리한 박막의 광전류 봉우리는 열처리 하지 않은 cell보다 단파장대로 이동하였으며, 이 박막들은 거의 두 개의 peak들로 분리되어 있다. 표 2에 열처리 전후의 CdS cell의 온도에 따른 peak 값들을 표시하였다. 표에서 energy band gap과 peak의 위치가 다른 이유는 입사되는 빛의 polarization 효과 때문으로 CdS의 경우 c-축과 평행한 경우와 수직인 경우 0.018 eV(band gap의 1%)만큼의 차이가 있다. 이런 PC spectra의 peak 값들은  $\Gamma_0$  가전자대의 전자들이 photon energy를 흡수하여  $\Gamma_7$  전도대로 여기되면서 얻어진 것들이다.

그림 3(a)는 열처리하지 않은 CdSe의 경우로 band gap보다 단파장대의 broad한 봉우리가 관측되었고, 585 nm 근방에서 peak를 이루다가 691 nm에서 적은 봉우리가 관측되었다. 단파장대의 broad한 광전류 봉우리는 energy band gap보다 큰 에너지 영역이다. 이 영역에서 세기가 강한 광전류는 주로 표면에 의한 것으로 고찰되며, 이러한 현상은 200, 100, 33 K에서도 일어났다.

그림 3(b)는 증착된 CdSe 박막을 1기압의 Cd 분

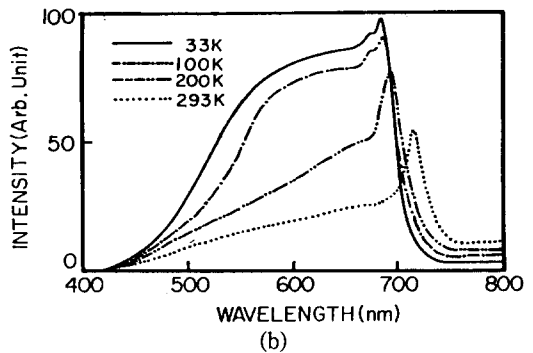
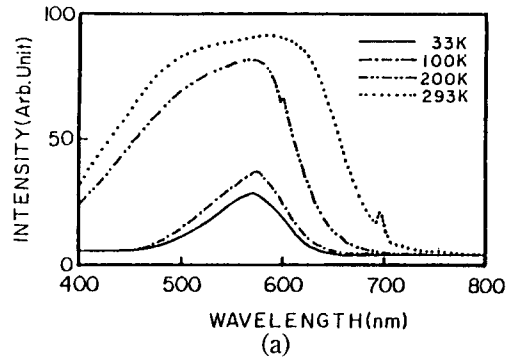


그림 3. (a) 증착된 CdSe cell의 photocurrent spectrum. (b) Cd 분위기에서 550°C 30분 동안 열처리한 CdSe cell의 photocurrent spectrum.

위에서 550°C로 30분간 열처리한 시료의 PC spectrum이다. 그림에서 보는 바와 같이 100 K와 33 K에서는 에너지 간격이 0.024 eV 정도 차이가 나는 두 개의 봉우리가 있음을 알 수 있다. 이 두 개의 봉우리로부터 crystalline field splitting effect에 연유된 값으로 보여진다[4,5]. 이 두 개의 봉우리 가운데 장파장의 것은 energy band gap에 대응하고, 단파장대의 것은 exciton B의 것으로 보여진다.

### 3.6. Sensitivity

광전도 박막의 sensitivity는 sensitive surface에 입사하는 빛의 강도와 주어진 회로에서 박막의 resistance 사이의 관계이다. Illumination source는 tungsten filament lamp를 사용하였고 빛의 강도를 0 lx에서 1000 lx까지 변화시키면서 cell의 저항변화를 측정했다. 이때 0 lx의 저항값은 10 lx의 빛을 제거하고 10초 후에 측정된 값으로 정의하였다. Illumination의 변화에 대한 cell의 resistance 그림의 구배(slope)에서 얻어지는 값을  $\gamma$  characteristics이라고 부르며 곡선상의

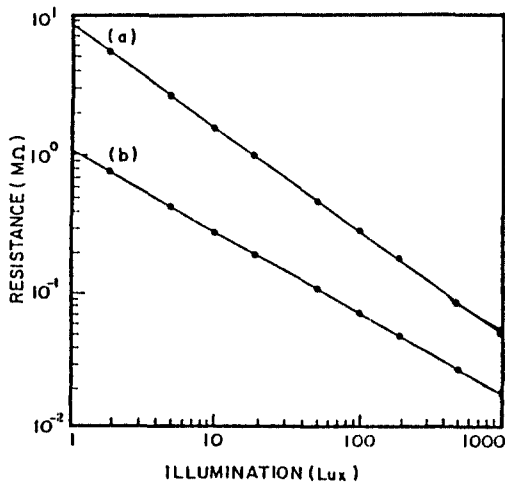


그림 4. Ar 분위기에서 열처리한 CdS cell (a)과 Cd 분위기에서 열처리한 CdSe cell (b)의 illumination 변화에 대한 cell의 resistance와의 관계.

어떤 두 점을 지나는 직선의 기울기  $\gamma_a^b$ 는[6]

$$\gamma_a^b = \tan\theta = \frac{\log R_a - \log R_b}{\log b - \log a} = \frac{\log(R_a/R_b)}{\log(b/a)}$$

로 나타낸다. 이때  $R_a$ 와  $R_b$ 는 각각  $a$  lx와  $b$  lx에서의 cell의 저항치이다. CdS, CdSe 증착막을 Ar, Cd 분위기에서 열처리하여 illumination의 변화에 대한 막막의 resistance와의 관계를 그림 4에 보였다. 이 그림으로부터 sensitivity의 값은 각각 0.72, 0.62이었다.

### 3.7. Maximum Allowable power Dissipation

그림 5는 Ar 및 Cd 분위기에서 열처리한 CdS, CdSe 막막의 supply voltage에 대한 illumination 전류의 관계를 나타냈다. 광원으로 hallogen lamp를 사용하면서 빛의 조도를 300 lx, 500 lx, 800 lx로 고정시킨 후 supply voltage를 1 volt로부터 점점 증가시켜 CdS 경우 100 V, CdSe는 300 lx의 경우 63 V, 500 lux의 경우 50 V, 800 lx의 경우 38 V 이내에서 선형 관계의 illumination 전류-전압특성이 나타나고, 그 이상의 전압을 인가했을 때는 선형이 편향되어 power dissipation이 나타난다. 그림에서 알 수 있듯이 maximum allowable power dissipation은 각각 6.1 mW, 21.6 mW로 관측되었다.

### 3.8. Response Time

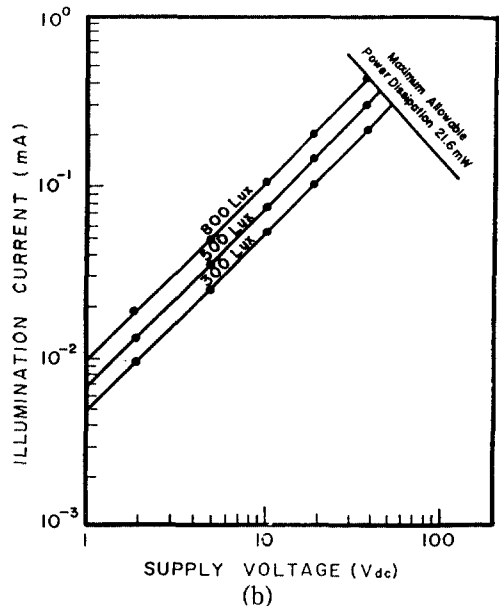
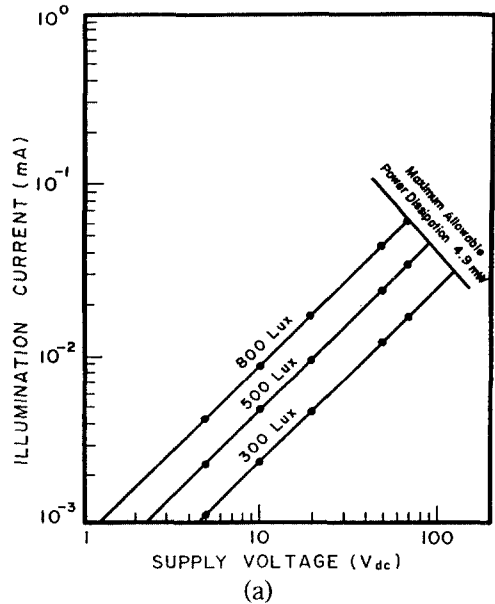


그림 5. (a) Ar 분위기에서 열처리한 CdS cell의 supply voltage에 대한 illumination current와의 관계. (b) Cd 분위기에서 열처리한 CdSe cell의 supply voltage에 대한 illumination current와의 관계.

광전도 cell에서 여기된 전자의 반응시간을 측정하기 위하여 회로를 만들어 광원인 hallogen lamp에서 나오는 빛을 자체 제작한 chopper를 거쳐 cell에 조사하며, 조도계로 조도(lx)를 측정하고 oscilloscope 화면으로 시간에 따라 변하는 광전도도의 변화를 측정

표 3. Response time of CdS, CdSe thin film

Sample	Response time (120 lx)	
	Rise time (ms)	Decay time (ms)
CdS(as-dep.)	35.0	37.0
CdS(Ar)	13.2	43.8
CdSe(as-dep.)	30.3	35.4
CdSe(Cd)	19.0	30.3

하였다. CdS, CdSe 박막에 120 lx의 빛을 쬐일 때 response time을 구한 각각의 response time을 측정된 값을 표 3에 보였다.

#### 4. 결 론

e-beam 증착기법을 이용하여 기판의 온도가 250 °C에서 부착성이 좋은 균질의 증착막을 얻을 수 있었으며 CdS, CdSe 박막은 육방정계로 성장되었고 (002)면이 우세하게 나타나 c-축이 기판에 수직으로 성장되는 경향을 보여주고 있다. Ar 및 Cd 분위기에서 550°C, 30분간 열처리한 CdS, CdSe 박막의 grain size가 1 μm 정도로 성장되어 좋은 형광막을 얻을 수 있었다. Hall effect 측정결과 CdS, CdSe 박막은 모두 n-type이었고 상온에서 carrier density가 약  $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  정도이고 이동도가  $6.6 \times 10^2 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ ,  $1.6 \times 10^2 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$  정도로 발광소자로의 이용 가능성은 충분하다. CdS 박막의 경우 PL spectra

측정결과 열처리 후가 전보다 band gap이 0.24 eV 상승했으며, crystal quality가 spectrum의 반폭치 감소로부터 향상되었음을 알 수 있었다.

CdS 및 CdSe 박막의 Photocurrent spectrum 분석 결과 crystal field 영향으로 인한 가전자대의 splitting 현상이 광전류 봉우리의 갈라짐 현상으로부터 계산할 수 있었으며 그 값이 0.024 eV이었다. 이들 발광소자의 sensitivity  $\gamma$ 는  $\gamma_{\text{Ar}}=0.72$ ,  $\gamma_{\text{Cd}}=0.62$ 이었으며, MAPD는  $\text{MAPD}_{\text{Ar}}=4.9 \text{ mW}$ ,  $\text{MAPD}_{\text{Cd}}=21.6 \text{ mW}$ 이었고, response time은 수십 ms 정도로 나타났다.

#### 참고문헌

1. G. Celgart, R. Stegmann and L. John, *Phys. Stat. Sol.(a)* **59**, 27 (1980).
2. R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids* (Wiley, New York, 1960).
3. S. Schiller, U. Heisig and S. Panzer, "ELECTRON BEAM TECHNOLOGY" (New York, JOHN WILEY & SONS, 1982) pp. 150-155.
4. B. Ray, *II-VI Compounds* (Pergamon Press, Oxford, 1969), p. 54.
5. B. Segall and D. T. F. Marple, in "Physics and Chemistry of II-VI compounds", ed. by M. Aven and J. S. Prener (North Holland, Amsterdam, 1967) Chap. 7.
6. N. V. Joshi, *Photoconductivity: Art, Science and Technology* (MARCEL DEKKER, INC., New York, 1990), p. 9.