

HWE에 의한 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 성장과 광전도 특성

홍광준 · 유상하
조선대학교 물리학과

Growth of $Cd_{1-x}Zn_xS$ Thin Films Using Hot Wall Epitaxy Method and Their Photoconductive Characteristics

K. J. Hong and S. H. You

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

요 약

HWE 방법에 의해 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막을 (100)방향 Si 기판 위에 성장시켰다. 증발원과 기판의 온도를 각각 600°C, 440°C로 하여 성장시킨 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 이중 결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)값이 265 arcsec로 가장 작았다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도와 Hall 이동도의 온도 의존성을 조사하였다. 광전도 셀의 특성으로 spectral response, 최대 허용소비전력(MAPD), 광전류와 암전류(pc/dc)의 비 및 응답시간을 측정하였다. $Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ 광전도 셀을 Cu 증기 분위기에서 열처리한 경우 감도(γ)는 0.99, pc/dc은 1.65×10^7 그리고 최대 허용소비전력(MAPD)은 338 mW, 오름시간(rise time)은 9.7 ms, 내림시간(decay time)은 9.3 ms로 가장 좋은 광전도 특성을 얻었다.

Abstract

The $Cd_{1-x}Zn_xS$ thin films were grown on the Si(100) wafers by a hot wall epitaxy method (HWE). The source and substrate temperature are 600°C and 440°C, respectively. The crystalline structure of epilayers was investigated by double crystal X-ray diffraction (DCXD). Hall effect on the sample was measured by the van der Pauw method and the carrier density and mobility dependence of Hall characteristics on temperature was also studied. In order to explore the applicability as a photoconductive cell, we measured the sensitivity (γ), the ratio of photocurrent to darkcurrent (pc/dc), maximum allowable power dissipation (MAPD), spectral response and response time. The results indicated that the best photoconductive characteristic were observed in the $Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ samples annealed in Cu vapor comparing with in Cd, Se, air and vacuum vapour. Then we obtained the sensitivity of 0.99, the value of pc/dc of 1.65×10^7 , the MAPD of 338 mW, and the rise and decay time of 9.7 ms and 9.3 ms, respectively.

1. 서 론

$Cd_{1-x}Zn_xS$ 는 II-VI족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 밴드갭이 2.42 eV에서 3.65 eV이고 직접 밴드갭 구조를 갖기 때문에 발광효율이 높아 광소자로 널리 쓰이며 특히 청색 LED로서 응용성이 기대된다.

$Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막은 진공증착,¹⁾ e-beam 증착, HWE(hot-wall epitaxy),²⁾ 스프레이법³⁾과 용액증착법,⁴⁾ CVD법^{5,6)} 등으로 제작될 수 있다.

이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장하도록 하는 방법인데 열역학적인 평형상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로

양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서 HWE 방법을 이용하여 Si(100) 기판위에 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막을 성장시켜 결정성은 이중 결정 곡선(double crystal rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)로부터 측정하였다. EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 조성비를 확인하였으며 van der Pauw⁷⁾ 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도와 Hall 이동도의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 광전도 셀의 특성을 알아 보코자 Cd, Zn, S, Cu, 진공, 공기 분위기에서 열처리하여 스펙트럼 응답(spectrum response), 감도(sensitivity: γ), 최대 허용 소비전력(maximum allowable power dissipation: MAPD), 광전류(pc)와 암전류(dc)의 비 pc/dc 값, 응답시간(rise time, decay time)을 측정하였다.

2. 실험방법

2-1. $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막성장

$Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막은 Fig. 1과 같이 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용

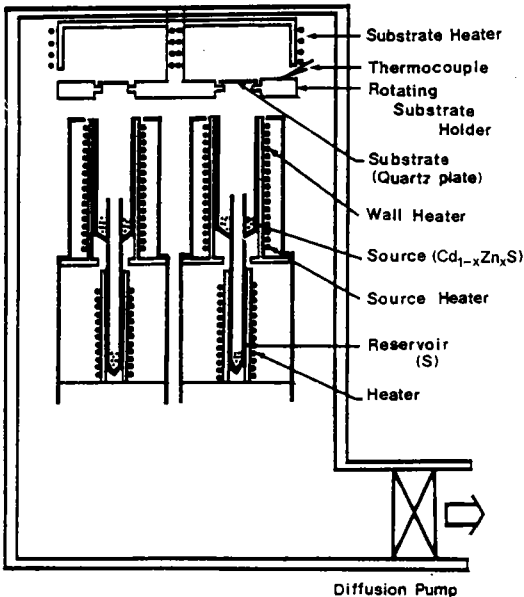


Fig. 1. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

하여 성장하였다. 전기로는 직경 0.5 mm 텅스텐선을 직경 35 mm의 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 스텐레스를 쓰지 않고 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 Aldrich사 순도 5 N의 Cd(Zn)S 분말을 사용하였다. HNO_3 와 HF를 85:15로 혼합하여 chemical etching한 Si(100) 기판과 증발원을 HWE 장치속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막을 성장하였다. 이때 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 증발원의 온도를 $600^\circ C$, 기판의 온도를 $440^\circ C$ 로 하여 $0.5 \mu m/hr$ 성장 속도로 성장하였다.

2-2. 결정구조

HWE 방법으로 성장된 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 결정성은 이중 결정 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD) 장치로 측정하였다. 이때 X-선은 Cu-K α 인 파장 1.542 \AA 를 사용하였다.

2-3. Hall 효과

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2 KG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293 K에서 30 K까지 변화시키면서 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

2-4. 광전도 특성

스펙트럼 응답을 측정하기 위해 광전도 셀에 직류 전원을 연결하여 단색광을 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-Amp(PAR, 5280)로 증폭하고 X-Y기록계(MFE, 815M)로 기록하였다. 이때 할로젠 램프(650 W)에서 나오는 빛을 light chopper(PAR, 19)를 거쳐 monochromater(Jarrel Ash, 82-020, 0.5 m)로 분광하여 단색광으로 사용하였다. 광전도 셀의 감도는 조도에 따른 셀의 저항 변화로써 텅스텐 램프를 광원으로 하여 조도를 10 lux에서 1000 lux까지 변화시켜 셀의 저항을 멀티미터(philips, PM2528)로 측정하였다. pc/dc 비를 구하기 위해 광전류와 암전류는 3000 lux와 0 lux 상태에서 1.5 V의 인가전압을 가하여 흐르는 전류를 측정하였다. 최대 허용 소비전력을 측정하기 위해 조도를 300, 500, 800 lux로 고정시킨 후 공급 전

Table 1. Annealing conditions

Samples	Annealing condition
$Cd_{1-x}Zn_xS$: Cd	Cd 0.0015 g, 300°C, 3 hr (10^2 torr < Cd vapour < 10^3 torr)
$Cd_{1-x}Zn_xS$: Zn	Zn 0.0015 g, 470°C, 1 hr (10^{-6} torr < Zn vapour < 10^{-5})
$Cd_{1-x}Zn_xS$: S	S 0.0015 g, 900°C, 3 hr (10^3 torr < S vapour < 10^4 torr)
$Cd_{1-x}Zn_xS$: vacuum	vacuum, 900°C, 3 hr
$Cd_{1-x}Zn_xS$: air	air, 600°C, 3 hr
$Cd_{1-x}Zn_xS$: Cu	Cu 0.0015 g, 900°C, 3 hr (Cu vapour pressure- 10^{-8} torr)

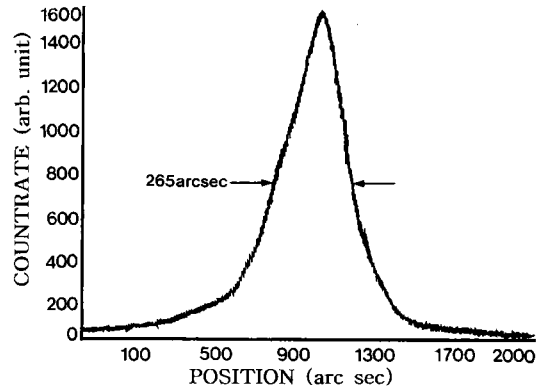
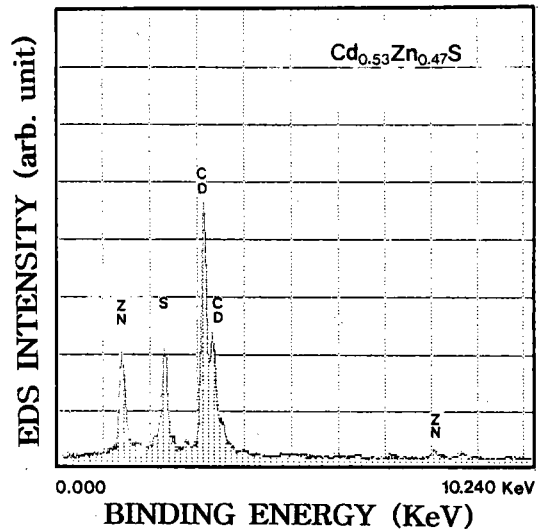
압을 1 V에서 점점 증가시켜 빛 조사에 의한 전류 대 전압 특성의 선형이 편향되어 나타날 때까지 증가시켰다. 이때 조도는 조도계(HS, HS-LA)로 측정하고 전류는 멀티미터(philips, PM2528)로 측정하였다.

응답 시간을 측정하기 위하여 광원인 텅스텐 램프에서 나오는 빛을 light chopper를 거쳐 셀에 조사하였고, 흐르는 광전류를 오실로스코프(GS, 7040A)에 연결하여 시간에 따라 변화하는 광전도도의 변화를 측정하였다. 이때 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 의 열처리 조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3-1. $Cd_{1-x}Zn_xS$ 의 결정구조

HWE에 의한 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 성장은 우선적으로 Si 기판의 불순물을 제거하기 위하여 chemical etching한 후 기판의 온도를 780-820°C로 변화시켜 예비 가열하였다. 이러한 조건에서 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막을 성장시켜 이중 결정 X-선 요동 곡선(DCRC)을 측정한 결과 반폭치(FWHM)는 거의 변화하지 않았다. 또한 불순물이 제거된 Si 기판위에 성장된 박막의 결정성은 성장하는 동안 증발원 및 기판온도와 같은 성장조건에 관계되므로 최적 증발원의 온도를 600°C로 고정하고 기판의 온도를 변화시켜 성장하였다. 성장된 박막들의 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과 가장 좋은 성장 조건은 기판의 온도가 440°C일 때였으며 이때 반폭치(FWHM)는 Fig. 2에서와 같이 265 arcsec였다. $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의

Fig. 2. Double crystal X-ray rocking curve of $Cd_{1-x}Zn_xS$ epilayer.Fig. 3. EDS of $Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ thin films.

성분 및 조성은 EDS(energy dispersive X-ray spectrometer) 스펙트럼을 분석하여 구하였다. Fig. 3은 조성 $X=0.5$ 인 $Cd_{1-x}Zn_xS$ 박막의 EDS 스펙트럼을 보여주고 있으며 이 스펙트럼으로부터 측정되어진 값은 Cd인 경우 출발시 50%였는데 측정된 결과는 53%, Zn의 경우 출발시 50%였는데 측정된 결과는 47% 이어서 $Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다.

3-2. Hall 효과

HWE 방법으로 성장된 CdS, $Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$, ZnS 박막을 van der Pauw 방법으로 293 K에서 33 K까지 변화시키면서 측정한 값들을 Table 2-4에 보였

Table 2. Resultant analysis on hall effect CdS epilayer grown by HWE

Temp. (K)	Carrier density n (m^{-3})	Hall coefficient R_H (m^3/c)	Conductivity σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	Hall mobility μ ($m^2/v\text{-sec}$)
293	6.50×10^{23}	-4.99×10^{-6}	159.41	1.63×10^{-2}
270	6.03×10^{23}	-1.05×10^{-6}	193.71	2.11×10^{-2}
250	4.21×10^{23}	-1.28×10^{-5}	184.93	2.36×10^{-2}
230	3.55×10^{23}	-1.51×10^{-5}	186.75	2.86×10^{-2}
200	3.06×10^{23}	-1.74×10^{-5}	187.65	3.29×10^{-2}
180	2.68×10^{23}	-1.96×10^{-5}	174.44	3.43×10^{-2}
150	2.37×10^{23}	-2.19×10^{-5}	159.12	3.48×10^{-2}
130	2.13×10^{23}	-2.43×10^{-5}	146.80	3.49×10^{-2}
100	1.91×10^{23}	-2.64×10^{-5}	138.73	3.61×10^{-2}
77	1.74×10^{23}	-2.87×10^{-5}	134.84	3.77×10^{-2}
50	1.45×10^{23}	-3.33×10^{-5}	126.38	4.18×10^{-2}
30	1.24×10^{23}	-3.78×10^{-5}	123.48	4.10×10^{-2}

Table 3. Resultant analysis on hall effect $Cd_{0.50}Zn_{0.47}S$ epilayer grown by HWE

Temp. (K)	Carrier density n (m^{-3})	Hall coefficient R_H (m^3/c)	Conductivity σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	Hall mobility μ ($m^2/v\text{-sec}$)
293	9.63×10^{22}	-4.63×10^{-5}	258.67	2.67×10^{-2}
270	7.47×10^{22}	-5.07×10^{-5}	250.30	3.12×10^{-2}
250	3.58×10^{22}	-6.04×10^{-5}	239.83	3.73×10^{-2}
230	2.71×10^{22}	-6.53×10^{-5}	223.75	4.28×10^{-2}
200	1.99×10^{22}	-8.26×10^{-5}	216.28	5.62×10^{-2}
180	1.89×10^{22}	-1.09×10^{-4}	195.02	6.15×10^{-2}
150	1.61×10^{22}	-1.34×10^{-4}	186.47	7.23×10^{-2}
130	8.73×10^{21}	-2.42×10^{-4}	153.20	8.24×10^{-2}
100	7.33×10^{21}	-4.83×10^{-4}	133.74	7.09×10^{-2}
77	6.04×10^{21}	-5.83×10^{-3}	131.22	6.20×10^{-2}
50	5.21×10^{21}	-5.57×10^{-3}	120.91	5.15×10^{-2}
30	5.19×10^{21}	-5.56×10^{-3}	113.83	3.99×10^{-2}

Table 4. Resultant analysis on hall effect ZnS epilayer grown by HWE

Temp. (K)	Carrier density n (m^{-3})	Hall coefficient R_H (m^3/c)	Conductivity σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	Hall mobility μ ($m^2/v\text{-sec}$)
293	1.87×10^{23}	-2.31×10^{-5}	673.23	1.91×10^{-2}
270	1.29×10^{23}	-2.85×10^{-5}	599.26	2.02×10^{-2}
250	1.16×10^{23}	-3.01×10^{-5}	525.48	2.66×10^{-2}
230	1.06×10^{23}	-4.63×10^{-5}	516.66	3.95×10^{-2}
200	7.37×10^{22}	-5.85×10^{-5}	499.64	4.47×10^{-2}
180	5.76×10^{22}	-6.19×10^{-5}	469.53	6.51×10^{-2}
150	3.89×10^{22}	-9.23×10^{-5}	399.33	6.97×10^{-2}
130	3.16×10^{22}	-1.31×10^{-4}	375.17	6.31×10^{-2}
100	1.89×10^{22}	-1.54×10^{-4}	272.46	5.24×10^{-2}
77	1.32×10^{22}	-2.23×10^{-4}	236.57	3.84×10^{-2}
50	1.21×10^{22}	-7.18×10^{-4}	219.41	2.62×10^{-2}
30	1.17×10^{22}	-8.01×10^{-4}	199.47	1.88×10^{-2}

다. 이때 Hall 계수들은 음의 값이어서 n 형 반도체임을 알 수 있었다. CdS, $Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$, ZnS 박막의

운반자 농도와 Hall 이동도의 온도 의존성은 Fig. 4와 5, Fig. 6과 7, Fig. 8과 9에 각각 보였다. CdS인

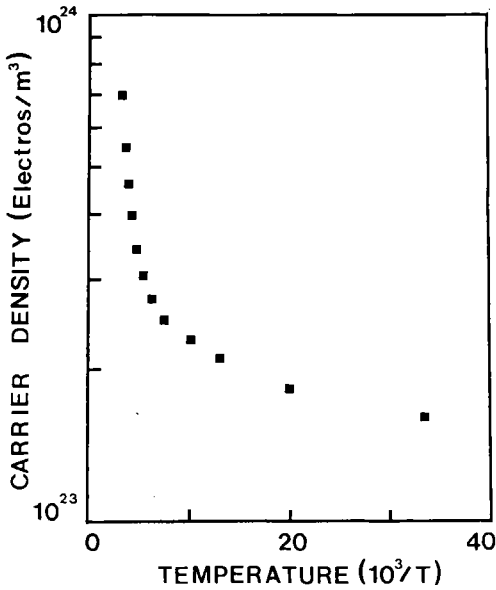


Fig. 4. Temperature dependence of carrier density for CdS epilayer.

경우 Fig. 4의 $\ln n$ 대 $(1/T)$ 에서 활성화 에너지는 0.51 eV였고, Fig. 5로부터 Hall 이동도를 Fujita⁸⁾ 등의 결과와 같이 30 K에서 200 K까지는 압전산란 (piezoelectric scattering)에 따라 감소하는 경향이 있고 200 K에서 293 K까지는 극성산란(polar optical scattering)에 따라 감소하는 경향이 있음을 알

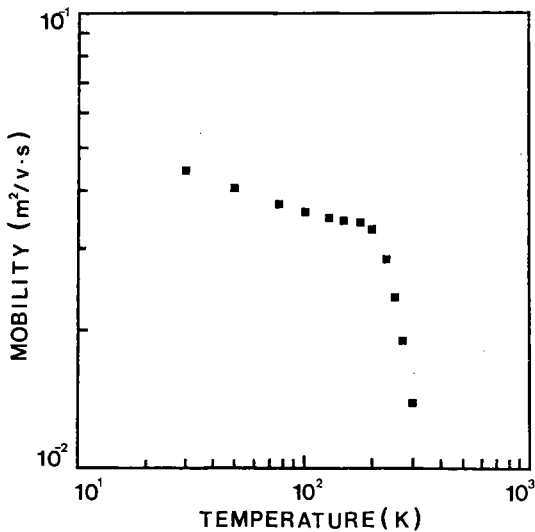


Fig. 5. Temperature dependence of mobility for CdS epilayer.

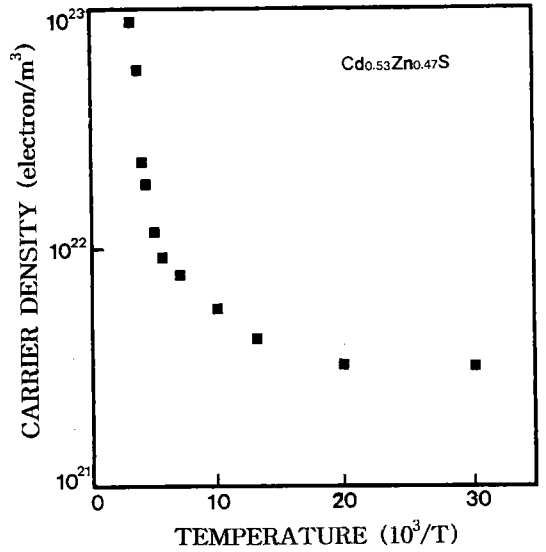


Fig. 6. Temperature dependence of carrier density for Cd_{0.53}Zn_{0.47}S epilayer.

수 있다. Cd_{0.53}Zn_{0.47}S인 경우 Fig. 6에서 활성화 에너지는 0.29 eV이고 Fig. 7에서 Hall 이동도는 30 K에서 130 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 따라 감소하는 경향이 있고 130 K에서 293 K까지는 격자산란(lattice scattering)에 따라 감소하는 경향이 있음을 알 수 있다.

또한 ZnS인 경우 Fig. 8로부터 구한 활성화 에너지

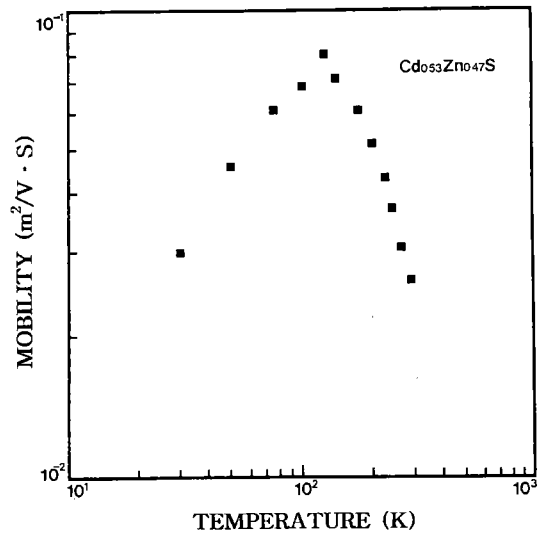


Fig. 7. Temperature dependence of mobility for Cd_{0.53}Zn_{0.47}S epilayer.

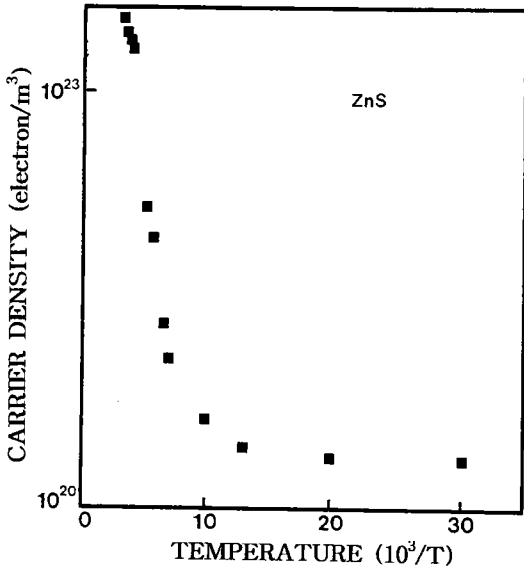


Fig. 8. Temperature dependence of carrier density for ZnS epilayer.

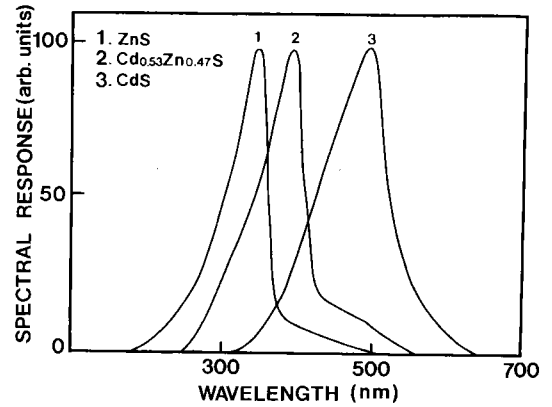


Fig. 10. Photocurrent spectra of Cd_{0.53}Zn_{0.47}S thin film. (1) ZnS, (2) Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, (3) CdS.

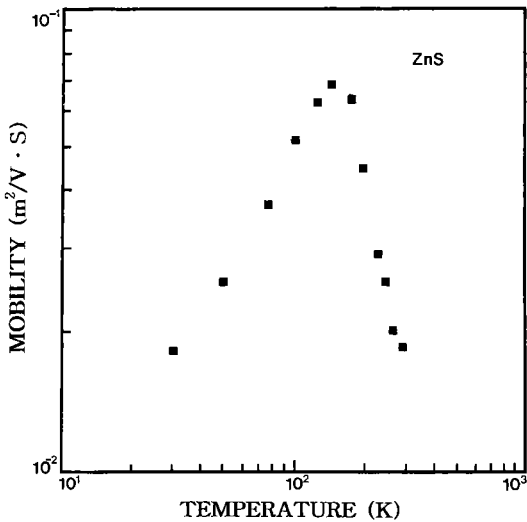


Fig. 9. Temperature dependence of mobility for ZnS epilayer.

지는 0.19 eV이고 Fig. 9로부터 Hall 이동도는 30 K에서 150 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인하고 있으며 150 K에서 293 K까지는 격자산란(lattice scattering)에 의존하고 있음을 알 수 있었다.

3-3. 스펙트럼 응답

HWE 방법으로 각성분에 따라 제작한 Cd_{1-x}Zn_xS 광전도 셀의 스펙트럼 응답을 상온에서 측정하여 Fig. 10과 같이 보였으며 스펙트럼 봉우리 위치를 Table 5에 나타내었다. Fig. 10에서 Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 CdS는 293 K일 때 514.7 nm(2.4088 eV)의 봉우리를 다음과 같이 분석할 수 있다.

엑시톤 결합에너지가 전도대 아래 0.029 eV⁹⁾ 정도에 존재하므로 광학적 밴드갭 E_g(T)¹⁰⁾와 비교하면 2.3986 eV(2.4276-0.029/1²)인 곳이 자유 엑시톤 A₁의 봉우리와 일치한다. 293°C일 때 광전류 514.7 nm(2.4088 eV) 봉우리는 자유 엑시톤 A₁ 봉우리와 0.0102 eV의 오차 범위에서 일치하므로 자유 엑시톤 A₁에 의한 광전류 봉우리로 고찰된다.

Cd_{0.57}Zn_{0.43}S, ZnS의 광전류 봉우리들은 광학적 밴드갭 E_g(T)와 비교해 보면 가전자대 Γ₉(A)에 있는 전자가 전도대 Γ₇으로 광여기에 의해 들떠 전극에 이끌리어 나타난 봉우리로 보이며 이는 가전자

Table 5. Photocurrent peak energy and fine structure Cd_{1-x}Zn_xS of thin film

Cd _{1-x} Zn _x S	Optical band gap E _g (T) (eV)	P.C peak position		Difference	Fine structure of photocurrent
		nm	eV		
CdS	2.4276	514.7	2.4088	0.0102	Free excitation A ₁
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S	2.9796	416.2	2.9789	0.0007	Γ ₉ (A) → Γ ₇
ZnS	3.6513	379.7	3.6497	0.0016	Γ ₉ (A) → Γ ₇

대의 전자가 직접 천이하여 생긴 진성전이에 의한 것으로 여겨진다.

3-4. 광전도 셀 특성

3-4-1. 감도(γ)

광전도 셀의 감도(sensitivity)는 광전도면에 입사하는 조명의 세기와 셀의 출력사이의 관계이다. 감도는 빛을 쬐일 때의 전류와 셀의 저항에 의해 표현될 수 있으며 셀의 저항으로 표시하는 것이 관례이다. 텅스텐 램프를 광원으로하여 조도를 10 lux에서 1,000 lux까지 변화시켜 셀의 저항 변화를 측정하였고, 조도와 저항과의 관계에서 선형의 구배를 γ 특성이라 부르며 식 (1)과 같다.

$$\gamma_{10}^{1000} = \tan\theta = \frac{\log R_{10} - \log R_{1000}}{\log 1000 - \log 10} \quad (1)$$

여기서 R_{10} 와 R_{1000} 은 조도를 10 lux와 1000 lux로 쬐일 때 셀의 각각의 저항 값이다.

Cd_{1-x}Zn_xS 광전도 셀에 쬐이는 빛의 세기를 10 lux에서 1000 lux까지 변화하면서 측정한 CdS, Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, ZnS 셀의 저항값들의 관계를 Fig. 11-13에 보였다. Fig. 11은 (a) 진공, (b) Cu, (c) S, (d) Cd와 (e) 공기에서 열처리한 CdS 시료의 조도에 따른 셀의 변화를 나타낸 성분이다. 이때 γ 값은

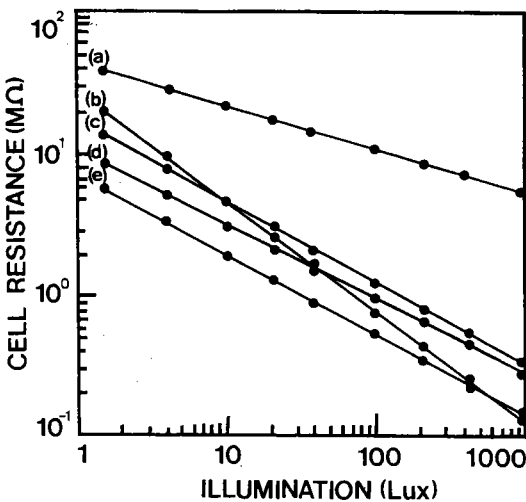


Fig. 11. Cell resistance vs illumination characteristics of CdS epilayer. (a) vacuum, (b) Cu, (c) S, (d) Cd, and (e) air.

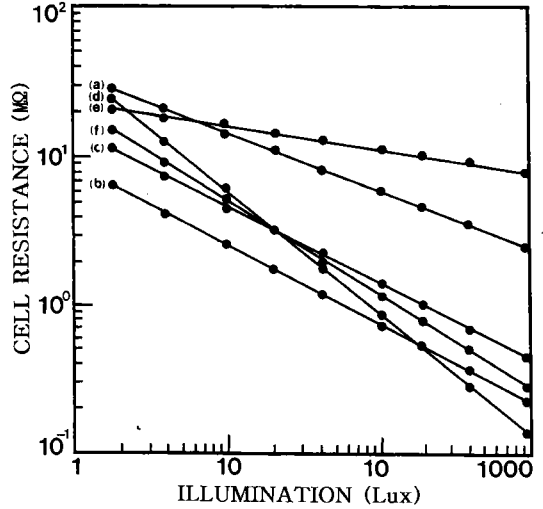


Fig. 12. Cell resistance vs illumination characteristics of Cd_{0.53}Zn_{0.47}S epilayer. (a) Cd, (b) S, (c) Zn, (d) Cu, (e) vacuum, and (f) air.

각각 0.39, 0.98, 0.83, 0.75, 0.89로 Cu 증기분위기에서 열처리한 셀의 감도가 가장 좋았으며 0.8 이상이면 실용화가 가능하다. Fig. 12는 (a) Cd, (b) S, (c) Zn, (d) Cu, (e) 진공, (f) 공기에서 열처리한 Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 시료의 조도에 따른 셀의 변화를 나타낸 성분이다. 이때 γ 값은 각각 0.86, 0.83, 0.85, 0.99, 0.24, 0.91로 Cu 증기분위기에서 열처리한 셀의 감

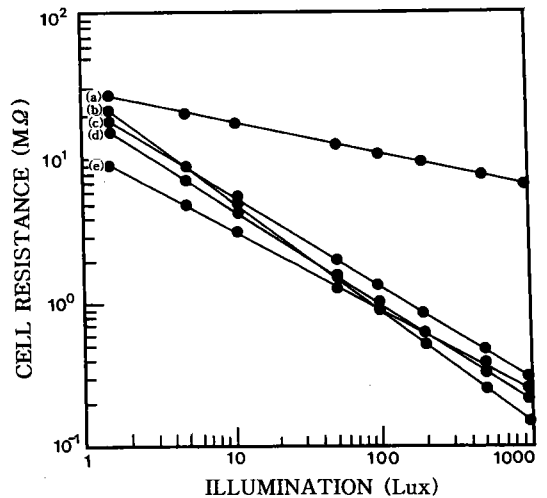


Fig. 13. Cell resistance vs illumination characteristics of ZnS epilayer. (a) vacuum, (b) Cu, (c) S, (d) air, and (e) Zn.

도가 가장 좋았으며 0.8 이상이면 실용화가 가능하다. Fig. 13은 (a) 진공, (b) Cu, (c) S, (d) 공기, (e) Zn에서 열처리한 ZnS 시료의 조도에 따른 셀의 변화를 나타낸 성분이다. 이때 γ 값은 각각 0.26, 0.96, 0.86, 0.90, 0.78로 Cu 증기 분위기에서 열처리한 셀의 감도가 가장 좋았으며 0.8 이상이면 실용화가 가능하다.¹¹⁾

3-4-2. 최대 허용 소비전력(MAPD)

광전도 셀에 일정한 세기의 빛을 쬐이고 직류 인가전압을 변화시킬 때 흐르는 전류(illumination current)와의 관계가 선형으로 유지된다. 공급 전압을 1 V에서부터 점점 증가시킬 때 선형을 이루다가 편향되기 시작된다. 이와 같이 선형이 편향되기 직전의 값을 mW로 표시하여 최대 허용 소비전력이라 한다. Cu 증기 분위기에서 열처리한 CdS 박막의 공급 전압과 빛 조사에 의한 전류의 관계를 Fig. 14에 보였다. 조도를 300, 500 및 800 lux로 고정하고 공급 전압을 1 V에서 점점 증가시킬 때 300 lux는 100 V, 500 lux일 때는 75 V, 800 lux일 때는 54 V 이내에서 선형을 유지하여 최대 허용 소비전력은 318 mW임을 알 수 있다. 이와 같은 방법으로 구한 Cd, S 증기 분위기 및 공기, 진공 분위기에서 열처

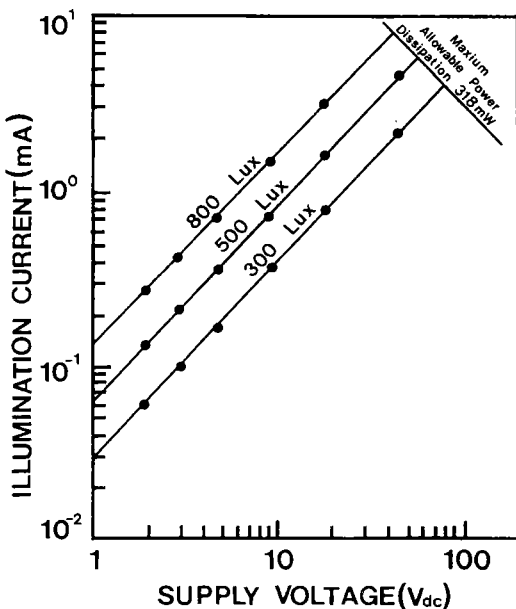


Fig. 14. Illumination current vs voltage characteristics of CdS epilayer annealed in Cu vapour.

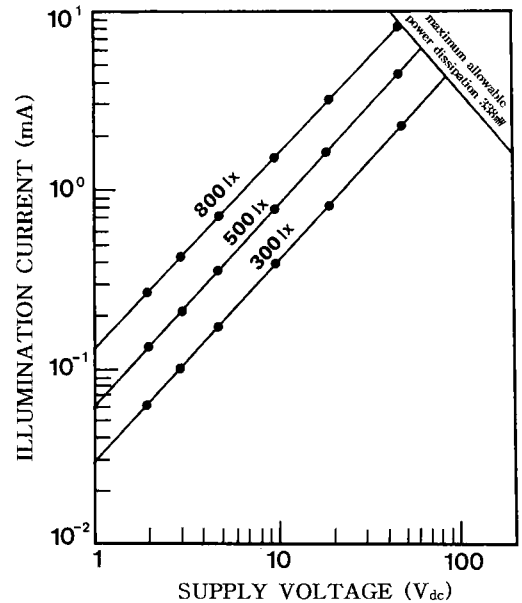


Fig. 15. Illumination current vs voltage characteristics of $\text{Cd}_{0.53}\text{Zn}_{0.47}\text{S}$ epilayer annealed in Cu vapour.

리한 시료의 최대 허용 소비전력은 각각 190, 116, 249, 24 mW로 Cu 증기 분위기에서 열처리한 시료의 MAPD가 가장 크게 나타났다. Cu 증기 분위기에서 열처리한 $\text{Cd}_{0.53}\text{Zn}_{0.47}\text{S}$ 박막의 공급 전압과 빛 조사에 의한 전류의 관계를 Fig. 15에 보였다. 조도를 300, 500 및 800 lux로 고정하고 공급 전압을 1 V에서 점점 증가시킬 때 300 lux는 100 V, 500 lux일 때는 75 V, 800 lux일 때는 54 V 이내에서 선형을 유지하여 최대 허용 소비전력은 338 mW임을 알 수 있다. 이와 같은 방법으로 구한 Cd, S, Zn 증기 분위기 및 공기, 진공 분위기에서 열처리한 시료의 최대 허용 소비전력은 각각 121, 119, 109, 265, 19 mW로 증기 분위기에서 열처리한 시료의 MAPD가 가장 크게 나타났다. Cu 증기 분위기에서 열처리한 ZnS 박막의 공급 전압과 빛 조사에 의한 전류의 관계를 Fig. 16에 보였다. 조도를 300, 500 및 800 lux로 고정하고 공급 전압을 1 V에서 점점 증가시킬 때 300 lux는 100 V, 500 lux일 때는 75 V, 800 lux일 때는 54 V 이내에서 선형을 유지하여 최대 허용 소비전력은 332 mW임을 알 수 있다. 이와 같은 방법으로 구한 Cd, Zn 증기 분위기 및 진공, 공기 분위기에서 열처리한 시료의 최대 허용 소비전

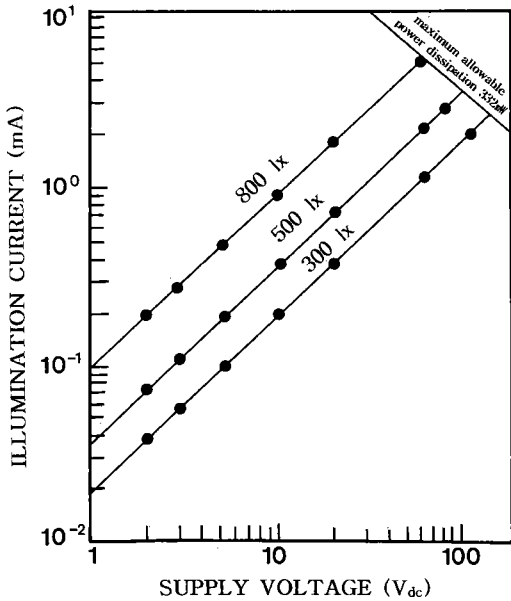


Fig. 16. Illumination current vs voltage characteristics of ZnS epilayer annealed in Cu vapour.

력은 각각 109, 197, 19, 250 mW로 Cu 증기분위기에서 열처리한 시료의 MAPD가 가장 크게 나타났다. 소비전력이 크다는 것은 회로에 연결할 때 공급 전압을 더 증가해도 빛을 받아 흐르는 전류가 선형으로 유지되는 구간이 커서 이용범위가 큰 것을 의미한다.

3-4-3. pc/dc

CdS, Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, ZnS 광전도 셀을 Cd, Zn, S, Cu 증기 분위기 및 공기, 진공 분위기에서 열처리한 시료에 각각 1.5 V의 전압을 걸고 암상태에서 측정된 암전류(dc)와 텅스텐 필라멘트 전구에서 방출하는 백색광(3,000 lux)을 시료에 비추었을 때 나타난 광전류(pc)를 측정하여 Table 6-8에 보였다. CdS 광전도 셀의 경우 암전류에 비해 광전류의 비가 가장 큰 것은 Cu 증기 분위기에서 열처리한 경우로 pc/dc가 9.42×10⁶였으며, Cd_{0.53}Zn_{0.47}S 광전도 셀의 경우 암전류에 비해 광전류의 비가 가장 큰 것은 Cu 증기 분위기에서 열처리한 경우로 pc/dc가 1.65×10⁷였으며, ZnS 광전도 셀의 경우 암전류에 비해 광전류의 비가 가장 큰 것은 Cu 증기 분위기에서 열처리한 경우로 pc/dc가 1.38×10⁶이었다. 10⁵ 이상이면 실용화가 가능하므로 좋은 광전도체

Table 6. Comparison of darkcurrent with photocurrent of CdS thin film grown by HWE method annealed in Cd, S, Cu atmosphere and vacuum (light intensity: 3,000 lux)

Sample	Dark-current (A)	Photo-current (A)	Ratio (pc/dc)
CdS	1.87×10 ⁻³	2.30×10 ⁻³	1.23×10 ⁰
CdS: Air	8.34×10 ⁻⁶	6.40×10 ⁻¹	7.67×10 ⁴
CdS: Vacuum	6.35×10 ⁻³	2.22×10 ⁻¹	3.50×10 ¹
CdS: Cd	7.28×10 ⁻⁵	3.37×10 ⁻²	4.63×10 ²
CdS: S	6.37×10 ⁻⁶	1.35×10 ⁻¹	2.12×10 ⁴
CdS: Cu	1.73×10 ⁻⁷	1.63×10 ⁰	9.42×10 ⁶

Table 7. Comparison of darkcurrent with photocurrent of Cd_{0.53}Zn_{0.47}S thin film grown by HWE method annealed in Cd, Zn, S, Cu, air and vacuum (light intensity: 3,000 lux)

Sample	Dark-current (A)	Photo-current (A)	Ratio (pc/dc)
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S: Cd	1.44×10 ⁻³	2.53×10 ⁻³	1.76×10 ⁰
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S: S	6.25×10 ⁻⁵	2.16×10 ⁻²	3.46×10 ²
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S: Zn	5.50×10 ⁻⁶	1.19×10 ⁻¹	2.16×10 ⁴
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S: Cu	6.04×10 ⁻⁶	1.35×10 ⁻¹	2.34×10 ⁴
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S: vacuum	1.22×10 ⁻⁷	2.01×10 ⁰	1.65×10 ⁷
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S: air	5.89×10 ⁻³	2.66×10 ⁻¹	4.42×10 ⁴
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S: air	7.97×10 ⁻⁶	7.46×10 ⁻¹	9.36×10 ⁵

Table 8. Comparison of darkcurrent with photocurrent of ZnS thin film grown by HWE method annealed in Zn, S, Cu atmosphere and vacuum (light intensity: 3,000 lux)

Sample	Dark-current (A)	Photo-current (A)	Ratio (pc/dc)
ZnS: Air	8.02×10 ⁻⁶	8.74×10 ⁻¹	1.09×10 ⁵
ZnS: Vacuum	5.99×10 ⁻³	2.56×10 ⁻¹	4.27×10 ¹
ZnS: Zn	6.96×10 ⁻⁵	3.72×10 ⁻²	5.34×10 ²
ZnS: S	6.05×10 ⁻⁶	1.67×10 ⁻¹	2.76×10 ⁴
ZnS: Cu	1.42×10 ⁻⁷	1.96×10 ⁻¹	1.38×10 ⁶

로서 이용 가능성이 고찰되었다.¹¹⁾

3-4-4. 응답시간

응답시간은 광전도 셀에 빛이 조사된 후 전류의 peak값이 63%가 될 때까지 요구되는 오름시간 (rise time)과 빛이 제거된 후 peak값의 37%로 감소하는데 걸리는 내림시간(decay time)으로 구분한다. 이 내림시간을 운반자의 수명이라 한다. HWE로 제작한 CdS, Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, ZnS 광전도 셀에 10 lux의 빛을 쬐일 때 CdS인 경우 Table 9에서 보

Table 9. Response time of CdS thin film

Sample	10 lux	
	Rise time (ms)	Decay time (ms)
CdS: Cd	22	20.6
CdS: S	16	12
CdS: Cu	10	9
CdS: air	13	10
CdS: vacuum	33	29.3

Table 10. Response time of Cd_{0.53}Zn_{0.47}S thin film

Sample	10 lux	
	Rise time (ms)	Decay time (ms)
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S: Cd	20.3	26.4
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S: Zn	15.4	11.6
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S: S	13.5	11.1
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S: Cu	9.7	9.3
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S: air	12.1	10.5
Cd _{0.53} Zn _{0.47} S: vacuum	31	29

Table 11. Response time of ZnS thin film

Sample	10 lux	
	Rise time (ms)	Decay time (ms)
ZnS: Zn	21.5	22.0
ZnS: S	14.0	11.3
ZnS: Cu	10.2	9.8
ZnS: air	12.7	10.9
ZnS: vacuum	30.0	27.0

는 바와 같이 응답시간이 가장 빠른 셀은 Cu 증기 분위기에서 열처리한 셀로서 오름시간은 9 ms, 내림시간은 9.5 ms였으며 그 다음으로 공기 분위기, S 증기 분위기, Cd 증기 분위기, 진공 분위기 순서로 점차 느렸다. Cd_{0.53}Zn_{0.47}S인 경우 Table 10에서 보는 바와 같이 응답시간이 가장 빠른 셀은 Cu 증기 분위기에서 열처리한 셀로서 오름시간은 9.7 ms, 내림시간은 9.3 ms였으며 그 다음으로 공기 분위기, S, Zn, Cd 증기 분위기, 진공 분위기 순서로 점차 느렸다. ZnS인 경우 Table 11에서 보는 바와 같이 응답시간이 가장 빠른 셀은 Cu 증기 분위기에서 열처리한 셀로서 오름시간은 10.2 ms, 내림시간은 9.8 ms였으며 그 다음으로 공기 분위기, S, Zn 증기 분위기, 진공 분위기 순서로 점차 느렸다.

응답시간은 오름시간과 내림시간이 각각 20 ms

이내 정도면 실용화¹¹⁾가 가능한데 이러한 응답시간은 빛의 세기와 부하저항, 결정생성 조건, 주변 온도 등 여러 조건과 관계한다.

4. 결 론

HWE 방법으로 Cd_{1-x}Zn_xS 박막을 성장하여 Cd, Zn, S, Cu 증기 분위기 및 공기, 진공 분위기에서 열처리하여 기본물성과 광전도 셀의 특성을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cd_{1-x}Zn_xS 박막은 기판의 온도 440°C, 증발원의 온도 600°C에서 성장하였을 때 반폭치값이 265 arcsec로 가장 좋았다.

2. Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 Hall 효과를 측정된 결과 *n*형 반도체임을 알 수 있었다. CdS, Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, ZnS 박막의 전하농도의 ln *n*대 (1/*T*)에서 구한 활성화 에너지는 각각 0.51, 0.29, 0.19 eV였고, Hall 이동도는 CdS인 경우 30 K에서 200 K까지는 압전산란 (piezoelectric scattering)에 따라 감소하는 경향이 있고 200 K에서 293 K까지는 극성산란 (polar optical scattering)에 따라 감소하는 경향이 있음을 알 수 있다. Cd_{0.53}Zn_{0.47}S인 경우는 30 K에서 130 K까지는 불순물 산란 (impurity scattering)에 따라 감소하는 경향이 있고 130 K에서 293 K까지는 격자 산란 (lattice scattering)에 따라 감소하는 경향이 있음을 알 수 있다. ZnS인 경우는 30 K에서 150 K까지는 불순물 산란 (impurity scattering)에 기인하고 있으며 150 K에서 293 K까지는 격자산란 (lattice scattering)에 의존하고 있음을 알 수 있었다.

3. 스펙트럼 응답을 상온에서 측정된 결과 CdS는 자유 엑시톤 A₁, Cd_{0.53}Zn_{0.47}S, ZnS은 가전자대 Γ₉ (A)에 있는 전자가 전도대 Γ₇으로 광여기에 의해 들떠 전극에 이끌리어 나타난 봉우리로 보이며 이는 가전자대의 전자가 직접 천이하여 생긴 진성전이에 의한 것으로 여겨진다.

4. Cd_{1-x}Zn_xS 박막의 응용소자 광전도 셀로 사용할 수 있는 pc/dc, 감도 (sensitivity), 최대 허용소비 전력 (MAPD) 값이 가장 큰 광전도 셀은 Cd_{0.53}Zn_{0.47}S의 Cu 증기분위기에서 열처리한 셀로 각각 1.65 × 10⁷, 0.99, 338 mW였으며. 또한 응답시간도 오름시간 10 ms, 내림시간 9.5 ms로 가장 빠르게

나타났다.

5. HWE 방법으로 $Cd_{0.53}Zn_{0.47}S$ 박막을 성장하여 Cu 증기 분위기에서 열처리한 셀의 광전도 특성은 소결방법으로 제작한 일본의 Hamamatsu¹¹⁾ 제품과 비교하여 더 나은 특성을 얻었다.

감사의 글

본 논문은 1996년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해 연구되었습니다.

참고문헌

- 1) Lepek, M., Grus, M. and Dogil, B., "Semiconducting properties of Vacuum Evaporated $Zn_{1-x}Cd_xS$: Mu, Cu film", *Thin Solid Films*, **104**, 63-67 (1981).
- 2) Muravyeva, K. K., Kalin Kinn, I. P., Aleacovsky, V. B. and Anikin, I. N., "Epitaxial Growth of AII·BVI type Componnds under Quas-equilibrium Conditions", *Thin Solid Films*, **10**, 355-362 (1972).
- 3) Uplane, M. D. and Pauer, S. H., "Effect of Substrate Temperature on Transport and Optical Properties of Sprayed $Cd_{1-x}Zn_xS$ Films", *Solid State Com.*, **46**(12), 847-850 (1983).
- 4) Budde, W., *Physical Dectors of Optical Radiation*, Academic, New York, 215-224 (1983)
- 5) Sawabe, Atsuhito and Imuzuka, Tadao, "Growth of $Cd_{1-x}Zn_xS$ Thin Films by Electron Assisted Chemical Vapour Deposition", *J. Appl. Phys.*, **46**(2) 15 (1985).
- 6) Cutts, J. J., *Active and Passive Thin Films Device*, Academic, London, 487-594 (1978).
- 7) Vander Pauw, L. J., *Philips. Tech. Res.*, **13**(1), (1985).
- 8) Fujita, H., "Halleffect of Photoelectrons in $Cd_{1-x}Zn_xS$ ", *J. Phys. Soc. Japan*, **20**, 109-122 (1965).
- 9) Ray, B., *II-VI Compounds*, Pergamon, Oxford, Chap. 3 (1969).
- 10) Ray, B., *II-VI Compounds, Science of the Solid State* Pergamon, Oxford, 54 (1969).
- 11) Hamamatsu, *Photonics*, 8 (1987).