

CdS 박막의 구조적 및 광학적 물성에 미치는 아르곤 및 질소 이온 주입 효과

Argon and Nitrogen Implantation Effects on the Structural and Optical Properties of Vacuum Evaporated Cadmium Sulphide Thin Films

이재형, D. Mangalaraj, 이준신*
(Jaehyeong Lee, D. Mangalaraj, and Junsin Yi)

Abstract

Vacuum evaporated cadmium sulphide (CdS) thin films were implanted with Ar⁺ and N⁺ for different doses. The properties of the ion implanted CdS thin films have been analysed using XRD, optical transmittance spectra, and Raman scattering studies. Formation of Cd metallic clusters were observed in ion implanted films. The band gap of Ar⁺ doped films decreased from 2.385 eV of the undoped film to 2.28 eV for the maximum doping. In the case of N⁺ doped film the band gap decreased from 2.385 to 2.301 eV, whereas the absorption coefficient values increased with the increase of implantation dose. On implantation of both types of ions, the Raman peak position appeared at 299 cm⁻¹ and the FWHM changed with the ion dose.

Key Words : Cadmium sulphide (CdS), Ion implantation, Solar cells, Raman scattering

1. 서론

II-VI 족 화합물 반도체인 CdS는 실온에서 밴드 갭(band gap)이 2.42 eV인 직접 천이형 물질로서 CdS/CdTe, CdS/CuInSe₂와 같은 이중접합 태양전지의 창층(window layer) 물질로 많이 사용되고 있다[1-3]. 태양전지의 창층으로 요구되는 특성으로는 가시광 영역에서의 높은 광 투과율 및 낮은 전기 저항이다. 특히, 전지의 직렬저항을 낮추고, 작은 밴드 갭을 갖는 물질로의 band bending을 제한하며, 전도대와 Fermi level과의 에너지 갭을 최소화하기 위해 낮은 비저항의 CdS 박막이 요구된

다[4]. 비록 비저항 및 광 투과율과 같은 물성들은 박막 제조 조건에 크게 의존하지만 일반적으로 도핑(doping)되지 않은 CdS 박막은 높은 전기적 비저항을 나타낸다. 보통 도핑되지 않은 CdS 박막은 n-type 전도특성을 나타내며, 10¹⁴~10¹⁶ cm⁻³의 캐리어 농도 및 300 cm²/V-sec 정도의 이동도를 갖는다. 따라서 단지 제조 조건만을 변화시켜 우수한 전기적, 광학적 특성을 갖는 CdS 박막을 성장시키는 것은 어렵다. 높은 CdS 박막의 비저항을 감소시키기 위해 일반적으로 사용되는 방법은 인듐(indium), 보론(boron) 등과 같은 의도적인 불순물을 CdS 내부로 도핑하는 것이다[3,5-7]. 불순물을 도핑하는 여러 방법들 중 이온 주입법(ion implantation)의 경우 도핑되는 불순물의 양을 정확히 조절할 수 있으며, 고농도의 얇은 접합을 형성할 수 있다는 장점이 있어 CdS 박막의 이온 주입에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[8-11]. 그

* : 성균관대학교 정보통신공학부
(경기도 수원시 장안구 천천동 300,
Fax : 031-290-7159
E-mail : yi@yurim.skku.ac.kr)

2001년 10월 10일 접수, 2001년 11월 6일 1차 심사 완료
2002년 3월 13일 최종 심사 완료

러나 이온 주입에 따른 격자손상이 박막 내에 발생할 수 있으며, 그 결과 막의 전기적, 광학적 특성이 변화된다. 특히, 반도체 내에 주입한 이온들이 전기적으로 비활성인 이온들인 경우 이온 주입에 따른 특성 변화는 격자 결함에 의한 결과일 것이다.

본 논문에서는 진공 증착한 CdS 박막 내에 전기적으로 비활성인 Ar^+ 및 N^+ 이온을 주입하고, 박막의 구조적, 광학적 특성에 미치는 이온 주입의 효과를 조사하였다.

2. 실험

CdS 박막을 증착시킬 기판으로 Corning 7059 유리를 세제액으로 세척한 후 질소 gun으로 건조하여 사용하였다. 시편 제작에 사용된 장비로는 기존의 저항성 가열 증착기(thermal evaporator)로서 시편제작을 위해 먼저 chamber 안을 mechanical pump와 diffusion pump를 이용하여 10^{-6} Torr 이하로 배기한 후 증착원료인 CdS powder(99.999%, Koch-Light Laboratories, England)를 Mo boat로부터 증발시켜 박막을 제조하였다. 증착 중 chamber 내의 진공은 약 2×10^{-5} Torr 이었으며, 기판 온도는 기판 지지대 위에 부착된 히터를 이용하여 $100^\circ C$ 로 유지시켰다. 한편, CdS 박막의 이온 주입 효과를 조사하기 위해 420 nm의 두께를 갖는 CdS 박막에 140 keV의 Ar^+ 이온과 100 keV의 N^+ 이온을 실온에서 에너지 가속기(J-15, Sames)를 사용하여 주입하였다. 이때 챔버 내의 진공은 10^{-7} Torr 이하로 유지시켰으며, 이온 주입 양(dose)은 $10^{15} \sim 10^{17}$ ions/cm²로 변화시켰다. 빔 전류는 Ar^+ 이온의 경우 0.6~1 μA 를 유지하였으나, N^+ 이온의 경우 이온 주입 시 시편이 가열되는 것을 방지하기 위해 0.3 μA 이하로 유지하였다.

CdS 박막의 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절검사(Philips, PW 1390)를 하였으며, 박막 표면의 거칠기는 AFM(Atomic Force Microscope)을 이용하여 측정하였다. 파장에 따른 광 투과율은 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Shimadzu, Japan)를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때의 파장범위는 400~900 nm로 하였다. 이온 주입에 따른 CdS 박막의 라만 산란 스펙트럼은 Raman spectrometer(SPEX, 14018)를 이용하여 측정하였다. 이때 광원으로는 30 mW의 Ar^+ laser의 488 nm line을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1과 2는 각각 Ar^+ 및 N^+ 이온 주입 양을 달리하여 제조한 CdS 박막의 X-선 회절 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 모든 시편에서 hexagonal phase의 (002) 및 (101), (102), (103), (112), (004)면에 해당하는 peak이 관찰되었다. 또한 $2\theta = 26.6^\circ$ 에서 매우 큰 세기의 peak이 관찰되는데, 이러한 결과로부터 진공 증착된 CdS 박막은 이온 주입 양에 관계없이 hexagonal의 (002)면 방향으로 매우 강한 우선 방위를 가지며 성장했음을 알 수 있다. 표 1로부터 이온 주입한 시편의 (002) 및 (103)면에 해당하는 peak의 FWHM(full width half maximum)은 이온 주입하지 않은 시편의 FWHM인 0.389과 1.430보다 큰 것을 알 수 있다. 그러나 (103) peak의 경우 이온 주입 양이 증가함에 따라 FWHM은 감소한다. 이것은 이온 주입에 의해 발생한 격자손상으로 인해 (002)면 방향으로의 우선 방위가 감소하고, (103)면 방향으로의 우선 방위가 증가한 것으로 생각된다. 한편 그림 1에서 이온 주입한 시편의 경우 이온

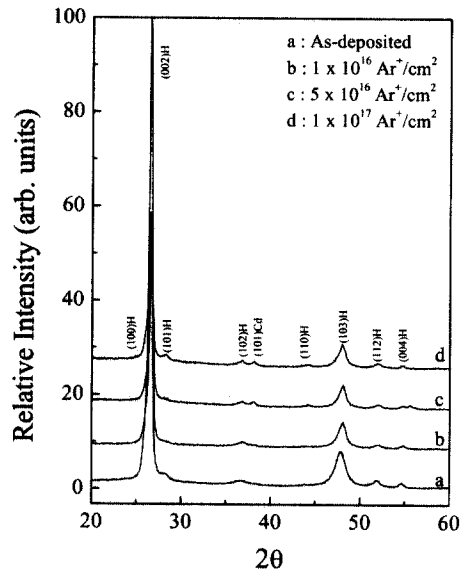


그림 1. Ar^+ 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 X-선 회절 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of as-deposited and Ar^+ implanted CdS films with different doses.

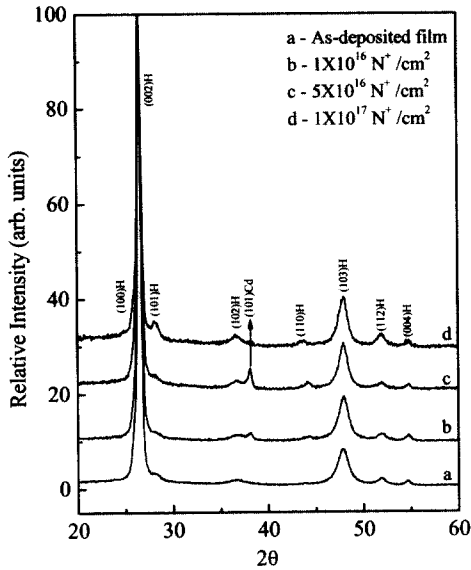


그림 2. N⁺ 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 X-선 회절 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of CdS thin films implanted with nitrogen ions at various doses.

주입하지 않은 경우 관찰되지 않았던 hexagonal phase의 (100) 및 (110)면에 해당하는 peak들이 관찰된다. 이러한 결과들로부터 이온 주입에 따라 CdS 박막의 결정 구조는 변화되지 않지만 여러 면 방향으로 결정 성장이 이루어짐을 알 수 있다. 또한 $2\theta = 38.2^\circ$ 에서 관찰되는 peak은 hexagonal Cd의 (101) 또는 cubic phase CdO의 (200)면에 해당하는 peak이다. 이온 주입 중 챔버 안은 고진공으로 유지되었고, 적절하게 질량 분석된 이온이 스스로 사용되었기 때문에 이 peak은 CdS 박막 내에 S 원자들의 소실에 의해 생성된 Cd clusters에 기인하는 것으로 생각된다. 이와 유사한 결과가 Narayanan 등[9]에 의해 보고되었다.

그림 3과 4는 각각 Ar⁺ 및 N⁺ 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. 그림으로부터 낮은 흡수를 나타내는 영역에서 높은 굴절지수 갖는 박막에서 보통 나타나는 interference pattern을 볼 수 있다. 또한 500 nm 부근의 파장에서 급격한 흡수단(absorption edge)이 관찰되는데, 이 파장은 CdS의 밴드 갭에 해당한다. 또한 이온

의 종류에 관계없이 주입 양이 증가함에 따라 흡수단 이상의 파장영역에서의 광투과율이 감소함을 볼 수 있다.

그림 3과 4의 광투과율 곡선으로부터 여러 파장에서의 흡수계수를 계산하여 그림 5와 6에 나타내었다. 그림에서 Ar⁺와 N⁺ 이온 주입 양이 증가함에 따라 흡수단이 보다 장파장 쪽으로 이동함을 볼 수 있는데, 이러한 흡수단의 이동은 CdS 박막의 밴드 갭이 감소함을 의미한다. 또한 이온의 종류에 관계없이 주입 양이 증가함에 따라 흡수계수

표 1. Ar⁺ 및 N⁺ 이온 주입한 CdS 박막의 (002)면 및 (103)면에 대한 FWHM.

Table 1. Values of FWHM for (002) and (103) peaks of Ar⁺ and N⁺ ion implanted CdS films.

Dose (ions/cm ²)	Ar ⁺		N ⁺	
	(002)	(103)	(002)	(103)
1×10^{15}	0.434	1.259	0.406	1.259
1×10^{16}	0.465	1.006	0.410	1.095
1×10^{17}	0.482	0.906	0.468	0.946

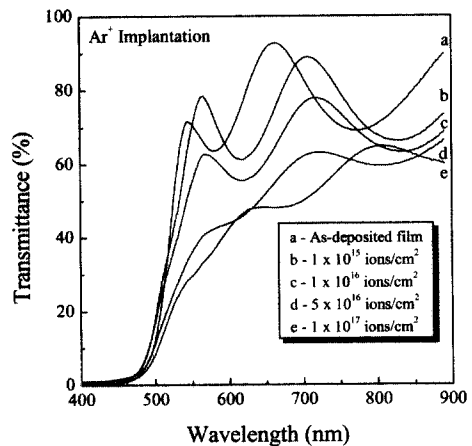


그림 3. Ar⁺ 이온 주입 양을 달리하여 제조한 CdS 박막의 광 투과율.

Fig. 3. Optical transmittance spectra of Ar⁺ implanted CdS films with different doses.

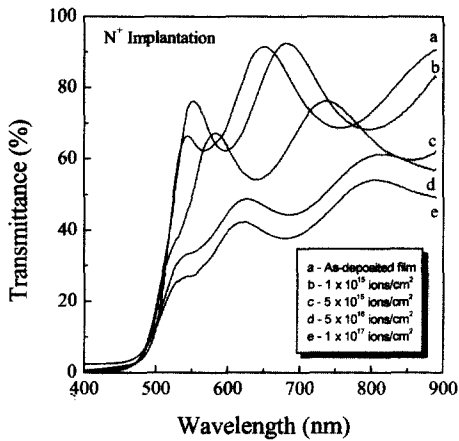


그림 4. N⁺ 이온 주입 양을 달리하여 제조한 CdS 박막의 광 투과율.
 Fig. 4. Optical transmittance spectra of N⁺ implanted CdS films with different doses.

가 증가하는데, 이러한 흡수계수의 증가는 이온 주입에 의한 캐리어 농도의 증가 및 sulphur 원자의 소실에 의한 metallic cadmium clusters의 생성, 밴드 갭 내의 결함 준위의 생성과 같은 몇 가지 요인에 기인한다. 본 연구에서 관찰되는 흡수계수의 증가는 우선적으로 Ar⁺와 N⁺ 이온 주입에 의한 밴드 갭 내의 결함 준위의 생성 및 metallic cadmium clusters의 생성에 기인한 것으로 생각된다. 이와 유사한 결과가 Narayanan 등[10]에 의해 Ar⁺ 이온 주입된 CdS 박막에서 보고되었다. 또한 Tell과 Gibson[8]도 Bi/Xe 이온 주입된 CdS 막에서 광 흡수의 증가를 보고했다. 한편, 그림 5, 6으로부터 Ar⁺ 및 N⁺ 이온 주입 양이 증가함에 따라 흡수단의 급격한 정도(sharpness)가 감소함을 알 수 있다. CdS와 같이 가전자대(valance band)와 전도대(conduction band)가 parabolic한 상태일도를 갖는 직접천이형 반도체인 경우 입사 광자 에너지(photon energy)에 따른 흡수계수는 다음과 같이 표현될 수 있다.[11]

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} / h\nu \quad (1)$$

여기서 A는 상수, hν는 광자 에너지이고, E_g는 광학적 밴드 갭이다. 따라서 식 (1)을 이용하여 (α · hν)² - hν plot의 선형적인 부분에서 광자 에

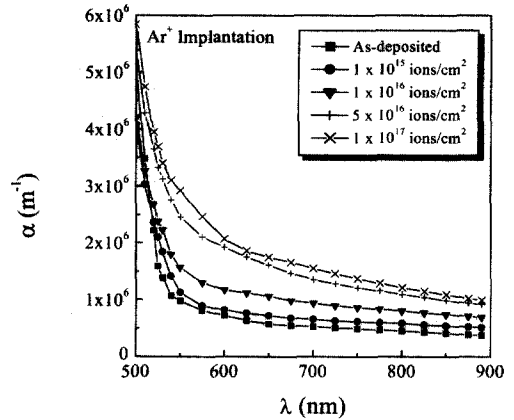


그림 5. Ar⁺ 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 흡수계수 변화.
 Fig. 5. Variation in absorption coefficient of Ar⁺ implanted CdS films with wavelength.

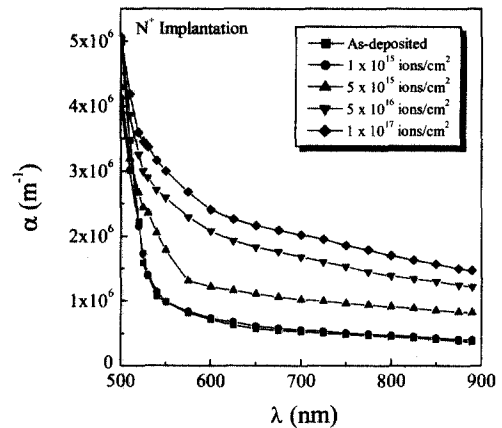


그림 6. N⁺ 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 흡수계수 변화.
 Fig. 6. Variation in absorption coefficient of N⁺ implanted CdS films with wavelength.

너지 축으로 외삽하여 그 절편으로부터 에너지 밴드 갭을 구할 수 있다. 이러한 방법에 의해 구한 CdS 박막의 광학적 밴드 갭을 표 2에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 Ar⁺ 및 N⁺ 이온 주입한 CdS 박막의 밴드 갭은 이온 주입하지 않은 CdS 박막의 밴드 갭(2.385 eV)보다 작으며, 이온 주입 양이 증가함에 따라 점점 감소한다. 일반적으로 이온

표 2. Ar⁺ 및 N⁺ 이온 주입한 CdS 박막의 에너지 밴드 갭.

Table 2. Estimated band gap values of Ar⁺ and N⁺ ion implanted CdS films.

Dose / Ion	1 × 10 ¹⁵	5 × 10 ¹⁵	1 × 10 ¹⁶	5 × 10 ¹⁶	1 × 10 ¹⁷
	(ions/cm ²)				
Ar ⁺	2.365	-	2.342	2.313	2.280
N ⁺	2.369	2.357	-	2.335	2.301

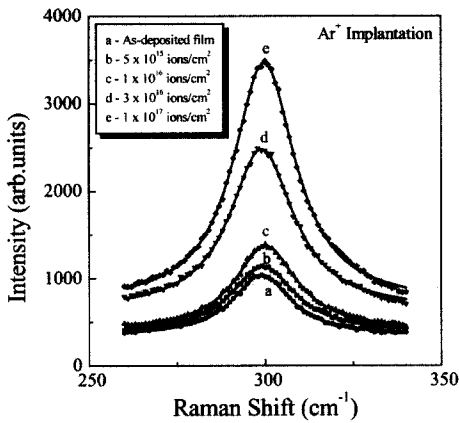


그림 7. Ar⁺ 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 라만 스펙트럼.

Fig. 7. Raman spectra of as-deposited and Ar⁺ implanted CdS films.

주입 시 vacancy, interstitial, antisite defect와 같은 점 결함이 생성되는데, 이러한 결함들은 결과적으로 band tailing을 생성시킨다. 따라서 그림 5, 6 및 표 2에서 관찰되는 흡수단의 급격한 정도 및 밴드 갭의 감소는 이온 주입 시 생성된 결함들로 인한 band tailing 효과에 의한 것으로 생각된다. Narayanan 등[9,10]도 화학적 방법으로 증착된 CdS 박막에 Ar⁺ 이온 주입한 경우 유사한 결과를 나타낸다고 보고하였다.

그림 7은 Ar⁺ 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이온 주입하지 않은 CdS 박막의 경우 299 cm⁻¹에서 관찰되는 peak은 CdS 내에서의 A₁(LO) phonon에 기인한 것이다.[17,18] 이온 주입한 시편의 경우 주입 양에 관계없이 peak 위치는 크게 변하지 않는다. 또한 이

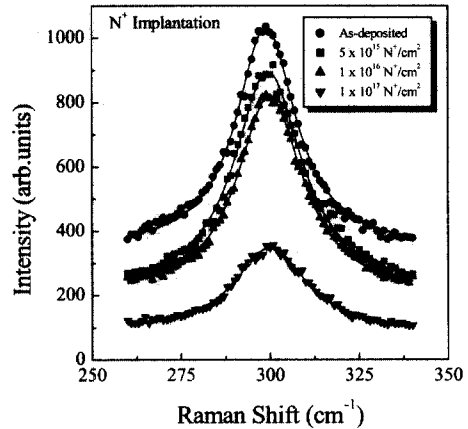


그림 8. N⁺ 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 라만 스펙트럼.

Fig. 8. Raman spectra of as-deposited and N⁺ implanted CdS film.

은 주입 양이 작은 경우 이 peak의 FWHM은 증가하지만 이온 주입 양을 더욱 증가시키면 감소한다. 이러한 FWHM의 감소는 이온 주입에 따른 열처리 효과에 의한 것으로 생각된다. 즉, 큰 이온 주입 양의 경우 이온 주입에 따른 시편의 온도가 크게 증가하여 재결정화가 일어나고, 그 결과 FWHM이 감소한 것으로 생각된다. 이것은 앞의 X-선 회절 결과와도 일치하는데, 표 1에서도 볼 수 있듯이 Ar⁺ 이온 주입 양이 증가함에 따라 (002)면 방향으로의 FWHM은 증가한 반면 (103)면의 FWHM은 오히려 감소한다.

그림 8은 N⁺ 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 N⁺ 이온 주입 양이 증가함에 따라 peak 세기가 감소하는데, 이것은 이온 주입에 따른 격자 손상에 의한 것으

로 생각된다. N^+ 이온을 주입한 시편의 경우 peak 위치는 Ar^+ 이온을 주입한 경우와 유사하게 거의 일정하나 FWHM은 이온 주입 양의 증가에 따라 계속 증가한 것으로 조사되었다. N^+ 이온 주입 시 beam 전류는 상대적으로 낮은 레벨인 $0.3 \mu A$ 정

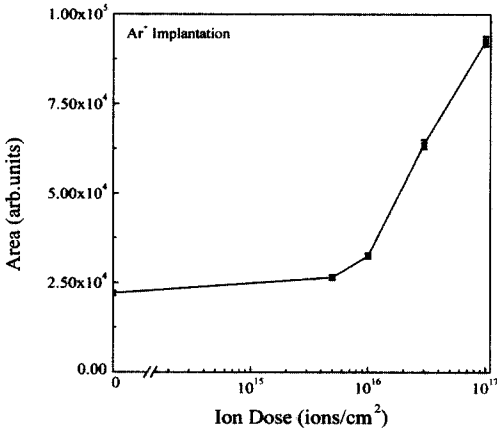


그림 9. Ar^+ 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 라만 peak 면적 변화.

Fig. 9. Variation in the area of the Raman peak of Ar^+ implanted CdS films with different doses.

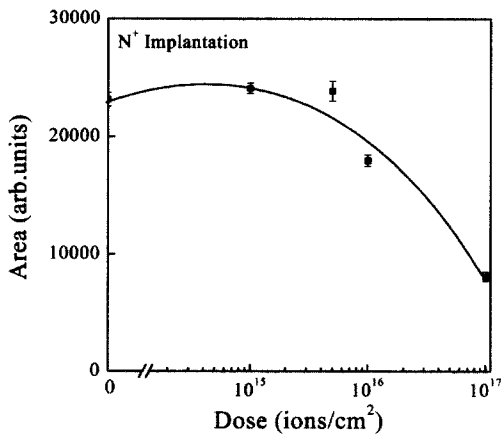


그림 10. N^+ 이온 주입 양에 따른 CdS 박막의 라만 peak 면적 변화.

Fig. 10. Variation in the area of the Raman peak of N^+ implanted CdS films with different doses.

도였기 때문에 Ar^+ 이온 주입의 경우처럼 열처리 효과에 의한 것이 아니라 이온 주입에 따른 격자 왜곡(disorder)에 기인한 것으로 생각된다.

그림 9와 10은 각각 Ar^+ 및 N^+ 이온 주입에 따른 라만 peak 면적의 변화를 나타낸 것이다. Peak 면적은 Ar^+ 이온 주입 양이 많아짐에 따라 증가하지만 N^+ 이온의 경우 이와 반대로 감소함을 볼 수 있다. 일반적으로 라만 peak의 면적은 이온 주입에 따른 격자 왜곡에 의해 감소하는데[12], N^+ 이온 주입의 경우 이와 잘 일치한다. 그러나 Ar^+ 이온의 경우 peak 면적은 오히려 증가한다. 이러한 면적 증가의 원인으로 두 가지의 가능성을 고려할 수 있는데, 첫째는 공명 라만 산란(resonance Raman scattering, RRS)이고, 다른 하나는 표면 향상된 라만 산란(surface enhanced Raman scattering, SERS)이다. 앞서 표 2에서 볼 수 있듯이 Ar^+ 이온

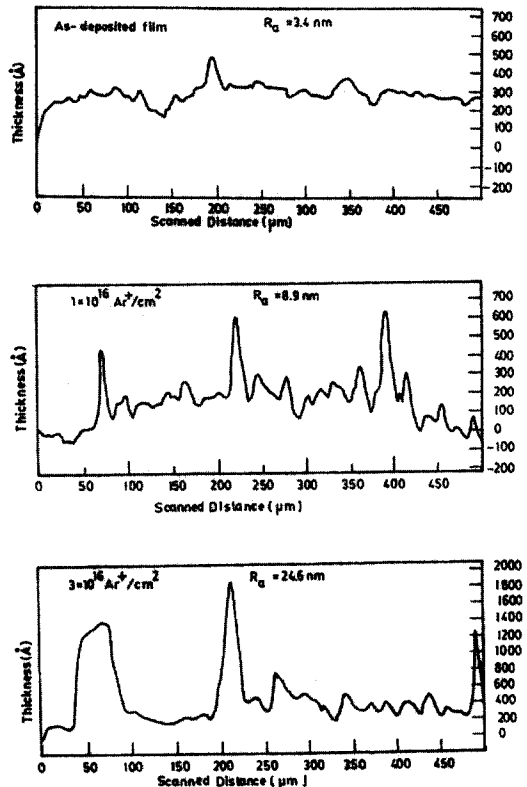


그림 11. Ar^+ 이온 주입에 따른 CdS 박막의 표면 거칠기.

Fig. 11. Surface roughness profiles of as-deposited and Ar^+ implanted CdS films.

주입 양이 증가함에 따라 밴드 갭은 감소하므로 그림에서 관찰되는 peak 면적의 증가는 RRS 효과에 의한 것이 아님을 알 수 있다. 한편, 라만 peak 면적은 이온 주입에 따른 표면 거칠기의 증가로 인한 SERS에 의해 커질 수 있다. 그림 11은 Ar^+ 이온 주입 양에 따른 표면 거칠기를 나타낸 것이다. Ar^+ 이온 주입하지 않은 CdS 박막의 경우 평균 표면 거칠기는 3.4 nm이지만, 이온 주입 양이 1×10^{16} 과 3×10^{16} ions/cm²인 경우 각각 8.9 및 24.6 nm로 이온 주입 양이 많을수록 더욱 커진다. 이보다 높은 이온 주입 양(10^{17} ions/cm²)의 경우 profilometer stylus의 매우 큰 진동으로 인해 측정할 수 없었다. 이러한 결과들로부터 Ar^+ 이온 주입한 시편에서 관찰되는 peak 세기의 증가는 표면 거칠기의 증가에 따른 SERS 효과 때문임을 알 수 있다. 한편, N^- 이온을 주입한 시편의 표면 거칠기는 Ar^+ 이온을 주입한 경우만큼 증가하지는 않았다.

4. 결론

진공 증착된 CdS 박막에 Ar^+ 이온 및 N^- 이온을 주입하고, 박막의 구조적 및 광학적 특성에 미치는 이온 주입 효과를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ar^+ , N^- 이온의 종류에 관계없이 이온 주입에 따른 격자 손상으로 인해 (002)면 방향으로의 우선 방위는 감소한 반면, (103)면으로의 우선 방위는 증가하였으며, metallic Cd clusters가 이온 주입한 시편에서 형성되었다.
2. Ar^+ 및 N^- 이온 주입 양에 따라 CdS 박막의 흡수 계수는 지수함수적으로 증가하였고, 밴드 갭은 감소하였다.
3. 이온 주입하지 않은 CdS 박막의 라만 peak 위치는 299 cm⁻¹로, 이는 CdS의 $A_1(LO)$ 모드로부터의 산란에 기인한 것이다.
4. 라만 peak 위치는 Ar^+ 이온 주입 양에 관계없이 거의 일정하나 FWHM은 높은 이온 주입 양의 경우 열처리 효과로 인한 재결정화에 의해 감소하였다. 한편, Ar^+ 이온 주입에 따른 peak 면적의 증가는 CdS 박막의 표면 거칠기의 증가 때문으로 조사되었다.
5. N^- 이온 주입 양이 증가함에 따라 라만 peak 세기는 이온 주입에 따른 격자 손상으로 인해

감소하였고, 이 peak의 FWHM은 Ar^+ 이온의 경우와는 반대로 계속 증가하였다.

참고 문헌

- [1] 이재형, 송우창, 남준현, 신성호, 박광자, "CdS/CdTe 태양전지 특성에 미치는 CdTe 박막의 기판온도 영향에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 10권, 4호, p. 369, 1997.
- [2] 정해원, 이천, 신재혁, 신성호, 박광자, "스퍼터링에 의한 CdTe박막 제조 조건이 CdTe/CdS 태양전지의 특성에 미치는 영향", 전기전자재료학회논문지, 10권, 9호, p. 930, 1997.
- [3] 이재형, 이호열, 박용관, 신성호, 신재혁, 박광자, "보론 도핑된 CdS 박막의 물성에 미치는 열처리 효과", 전기전자재료학회논문지, 12권, 3호, p. 263, 1999.
- [4] W. J. Danaher, L. E. Lyons, and G. C. Morris, "Some properties of thin films of chemical deposited cadmium sulphide", Solar Energy Materials, Vol. 12, p. 137, 1985.
- [5] I. Gunal and H. Mamikoglu, "On the temperature dependence of the intergrain barriers in polycrystalline CdS thin films", Thin Solid Films, Vol. 185, p. 1, 1990.
- [6] P. J. Sebastian, "p-type CdS thin films formed by Cu doping in the in situ chemical bath", Appl. Phys. Lett., Vol. 62, p. 2956, 1993.
- [7] H. Chavez, M. Jordan, J. C. McClure, G. Lush, and V. P. Singh, "Physical and electrical characterization of CdS films deposited by vacuum evaporation, solution growth and spray pyrolysis", J. Sci. Mater. Electron., Vol. 8, p. 151, 1997.
- [8] B. Tell and W. B. Gibson, "Properties of ion-implanted Bi in CdS", J. Appl. Phys., Vol. 40, p. 5320, 1969.
- [9] K. L. Narayanan, K. P. Vijayakumar, K. G. M. Nair, B. Sundarakkannan, R. G. V. Narasimha, and R. Kesavamoorthy, "Raman scattering and optical absorption studies of Ar^+ implanted CdS thin films", Nucl. Instr. Meth. B, Vol. 132, p. 61, 1997.
- [10] K. L. Narayanan, K. P. Vijayakumar, K. G.

M. Nair, and N. S. Thampi, "Effect of irradiation-induced disorder on the optical absorption spectra of CdS thin films", *Physica B*, Vol. 240, p. 8, 1997.

- [11] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, Chap. 3, 1983.
- [12] T. Motooka and O. W. Holland, "Amorphization processes in ion implanted Si: ion species effects", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 61, p. 3005, 1992.