

전자빔 증착법으로 제작한 Se박막의 광학적 특성

논문
9-5-2

Optical Characteristics of Se Thin Film Fabricated by EBE Method

정 해 덕, 이 기 식*
(Hae-Duck Chung, Ki-Sik Lee)

Abstract

Structural and optical characteristics in Se thin film fabricated by EBE method had been studied. Se thin film was deposited with noncrystalline until substrate temperature of 100°C. Color of its surface had red genealogy, and its optical energy band gap was about 2.45 eV. But Se film was grown with monoclinic at substrate temperature of over 150°C. Also, color of its surface had gray genealogy, and its optical energy band gap was about 2.31 eV. Finally, after heat treatment at 150°C for 15 min with substrate temperature of 100°C, noncrystalline Se was proved to be hexagonal, and color of its surface had dark gray genealogy, and its optical energy band gap was about 2.06 eV. From the results, it was known that Se thin film for photoelectric device with the lowest optical energy band gap was accepted from hexagonal structure.

Key Words(중요용어) : EBE(전자빔 증착), noncrystalline(비정질), monoclinic (단사정계), hexagonal(육방정계), optical energy band gap(광학적 에너지 밴드갭), aging variation(경일 변화)

1. 서 론

원소 반도체로서 광전지 및 정류소자의 재료로 널리 알려진 Se은 1870년대에 빛을 비추면 기전력이 발생하고 저항이 감소하는 광전효과가 인식되었으며 급속과 접촉시키면 정류작용이 나타나는 것도 발견되었다. 그 후 Se 및 그 화합물은 실용화를 위해서 활발히 연구되기 시작하여 최근에는 동색 및 적색의 광전지, 조도계, 사진전송기와 전자사진 재료등에서 널리 사용되고 있다.

한편 Se은 분광감도가 시감도에 잘 일치하여서 박막형 광소자로 사용가능하며 원료의 가격이 Si와 같은 단일원소들보다 저렴할 뿐 아니라, 박막제조 공정이 진공증일때 200°C 이하에서 이루어지므로 막질조절이 용이한 장점들을 가지고 있는 반면, 재료 자체의 물성은 복잡하고 공기중에 노출되

면 스스로 결정성이 변하는 문제등을 야기시키고 있다. 또한 제작시 기판온도에 따라서 결정구조가 크게 달라지며 이종접합시에는 접합부근에서 경일 변화까지 나타나고 있으나 아직까지 이에 대한 체계적인 연구가 없고 다른 광재료와의 접합에 따른 여러가지 특성 분석도 현재 미흡한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 종래의 저항선 가열 진공증착법의 증착율을 정확히 조절할수 없는 단점을 보완할수 있는 EBE법으로 기판온도에 따라 Se박막을 제작하고, 아울러 보다 특성을 개선하기 위하여 증착된 박막을 열처리 하였고, 각각의 경우에서 결정구조, 표면상태 및 에너지 밴드갭에 중점을 둔 광학적 특성을 분석하여 앞으로 넓은 범위에서 수광소자로서 응용 가능한 좋은 Se박막을 만들수 있는 최적 제작조건을 얻고자 하였다.

2. 제작 및 실험

1×10^{-6} Torr를 갖는 진공증착기(KV-660)에서 할로겐램프(250 W×5 EA)로 기판으로 사용된 슬라이드 유리를 가열하면서 Se(Aldrich CO., 99.999

* : 목포대학교 전기공학과
** : 단국대학교 전기공학과
접수일자 : 1996년 2월 22일
심사완료 : 1996년 5월 30일

%)을 EBE법으로 증착하였다. 이때, 박막형성에 중요한 영향을 미치는 기판의 온도는 상온에서도 물론 증착은 잘 되었지만 50℃에서 50℃ 간격으로 200℃까지 하였다. 또한 구조적 특성을 개선하고자 증착된 박막을 공기중에서 열처리하였는데, 이때 온도도 50℃에서 50℃ 간격으로 150℃까지 하였으며, 시간은 5분 간격으로 30분까지 이었고 이에 따른 시료의 번호는 표 1과 같이 나타내었다. 한편, 그 이상의 온도 및 시간은 박리(peeling)현상을 나타내어 더 이상 실험을 진행하기가 어려웠다. 증착두께는 두께모니터(XTC, Leybold Infiction Inc.)를 사용하여 약 1.0 μm로 조절하였고 결정구조는 X선 회절장치(D/MAX-1200, Rigaku, CO.)로 조사하였다. 표면상태는 현미경(KSB-5611)으로 확대사진을 얻었으며, 광흡수도는 상온에서 Monochromator (Baush & Lomb)와 UV-Visible Spectrophotometer (Cary-1, Varian)로 측정하였고 또한 조사된 단색광의 파장과 광흡수계수로 부터 컴퓨터를 통하여 외삽법으로 제작된 Se의 광학적 에너지갭을 구하였다.

표 1. 제작조건에 따른 Se박막의 시료번호
Table 1. Sample Numbers of Se Thin Films by Fabrication Condition

| Sample Number | Fabrication Condition | | |
|---------------|-----------------------|-----------------------------------|----|
| | Substrate temp.[℃] | Heat-treatment temp.[℃] time[min] | |
| S - 1 | 50 | | |
| S - 2 | 100 | | |
| S - 3 | 150 | | |
| S - 4 | 200 | | |
| S - 5 | 100 | 50 | 10 |
| S - 6 | 100 | 50 | 15 |
| S - 7 | 100 | 50 | 30 |
| S - 8 | 100 | 100 | 10 |
| S - 9 | 100 | 100 | 15 |
| S - 10 | 100 | 100 | 30 |
| S - 11 | 100 | 150 | 10 |
| S - 12 | 100 | 150 | 15 |
| S - 13 | 100 | 150 | 20 |
| S - 14 | 100 | 150 | 30 |

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조

증착된 Se박막을 XRD분석하여 그림 1에 나타

내었다. 그 결과 증착된 Se은 기판온도 100℃까지 비정질로 성장되었으나, 기판온도 150℃ 이상에서는 회절각 (2θ) 22.7°에서 면지수 (100)을 크게 갖는 단사정계 결정구조로 성장됨을 볼 수 있었고 기판온도 200℃에서는 이 회절강도가 도리어 작아짐을 알 수 있었는데 이것은 진공중에서 Se의 융점은 200℃보다 낮아지기 때문에 200℃정도의 기판온도는 150℃보다 증착에 오히려 좋지 못함으로 판단하였다. 한편 열처리 온도에 따른 XRD 결과는 그림 2에 보였는데 이것은 기판온도 100℃에서 비정질로 증착된 것을 열처리한 것으로 150℃로 열처리한 경우가 가장 좋은 결정성을 가졌고 열처리 하지않은 것과 매우 다르게 육방정계 결정구조로 성장됨을 볼 수 있었으며 더불어 면지수 (100)의 강도는 작아지고, 반면에 회절각 27.3°에서의 (101)면이 크게 성장되었음을 알 수 있었다. 또한 열처리 시간에 따라서는 20분 보다 15분이 더욱 좋은 결과를 가져왔는데 이것은 Se이 육방정계의 결정구조를 가질때 실온에서 융점이 220℃인 사실로 부터 온도 200℃이상과 시간 20분 이상의 열처리는 도리어 결정성의 약화를 가져오고 있음으로 판단할 수 있었다.

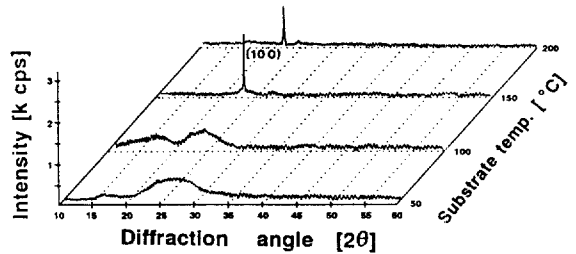


그림 1. 기판온도에 따른 Se박막의 XRD 회절무늬.

Fig. 1. XRD patterns of Se thin films by substrate temperature.

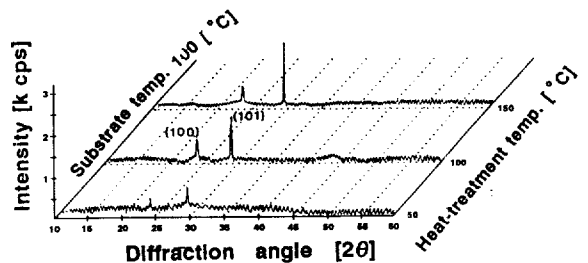


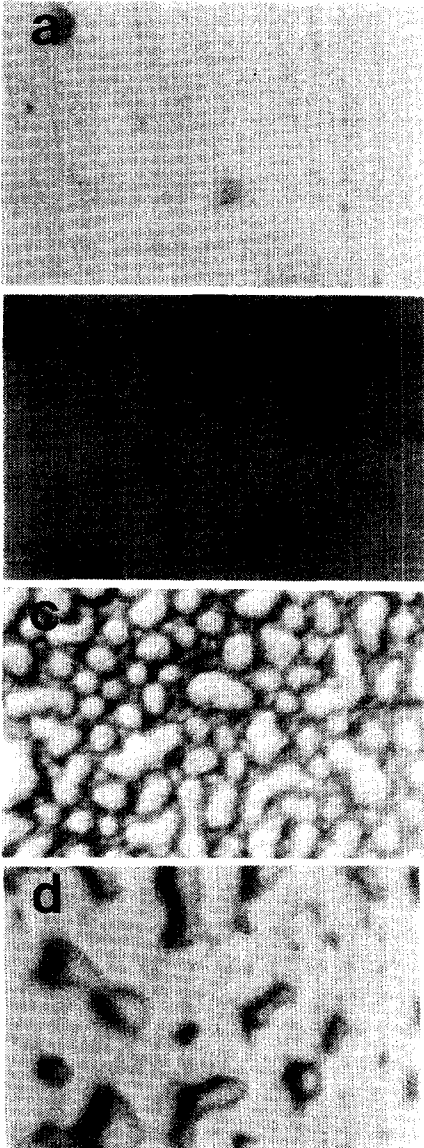
그림 2. 열처리에 따른 Se박막의 XRD 회절무늬.

Fig. 2. XRD patterns of Se thin films by heat-treatment. (heat-treatment time:15[min])

3.2. 표면형상

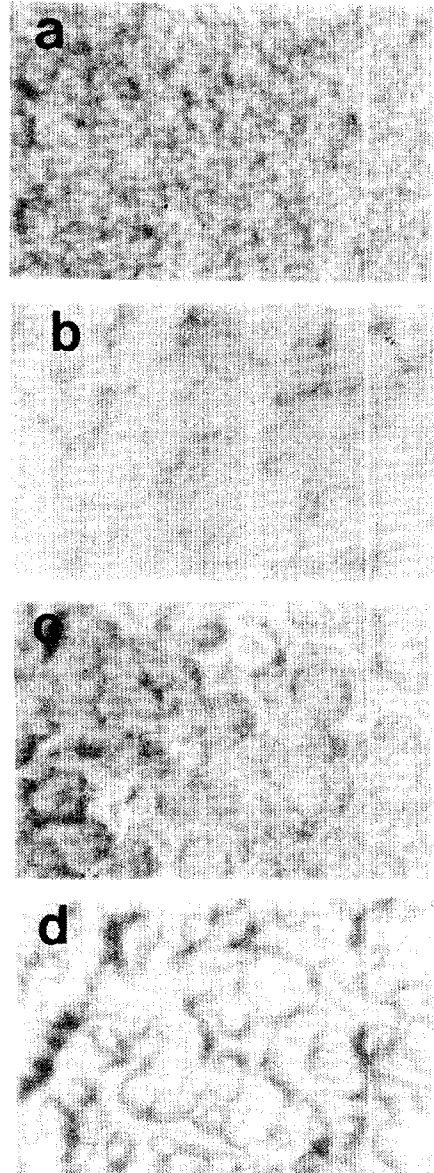
기판온도 및 열처리에 따른 Se박막의 표면상태를 사진 1에 나타내었다. 기판온도 50℃ 와 100℃ 일때의 결과는 사진 1 (a),(b)에서 볼 수 있는 것처럼 표면이 매끄럽고 적색계통을 가졌다. 또한 기판온도 150℃ 와 200℃ 에서는 사진 1 (c),(d)에 나타난 것처럼, 표면 형상이 크게 변하면서 색깔도

회색계통을 보였다. 한편, 기판온도 100℃ 이며 150℃에서 열처리된 경우의 표면은 사진 2에 나타내었는데 전부 진한 회색을 보였으며, 열처리 하지 않은 경우와 표면형상이 매우 달라져 뚜렷한 입자모양을 가졌으며, 가장 길정성장이 양호하게 되었다고 보는 15분일때의 입자크기는 약 0.5 μm 정도임을 확인할 수 있었다.



사 진 1. 기판온도에 따른 Se박막의 표면형상(×1000).

Photo. 1. Surface morphologies of Se thin films by substrate temperature (×1000), (a:S-1, b:S-2, c:S-3, d:S-4)



사 진 2. 열처리에 따른 Se의 표면형상(×1000).

Photo. 2. Surface morphologies of Se thin films by heat-treatment (×1000), (a:S-6, b:S-9, c:S-12, d:S-13)

3.3. 광흡수도와 광학적 에너지갭

제작된 Se박막의 광학적 특성을 알아보기 위하여 먼저 파장에 따른 흡수도를 구하여서 그림 3에 나타내었는데 열처리하지 않고 성장된 Se박막은 그림 3 (a),(b),(c),(d)에 보인 것처럼 각각 500 nm와 540 nm 근방에서 기초흡수가 시작됨을 볼 수 있었다. 또한 열처리된 것은 그림 3 (e),(f)에 나타낸 바와 같이, 앞의 경우들보다 장파장 쪽으로 이동되어서 약 590 nm와 602 nm에서 기초흡수단이 형성됨을 알 수 있었다. 따라서 Se박막의 기초흡수단은 비정질에서 결정질로 됨에 따라 장파장 쪽으로 이동되어 발생됨을 알 수 있었고 그 변화의 크기는 작다고 판단할 수 있었다.

한편 Se박막의 정확한 에너지 밴드갭은 흡수계수와 기초흡수 파장의 관계로 부터 외삽법으로 구하고 그 결과를 그림 4에 보였는데 여기서 Se은 간접천이 밴드갭을 갖고 있음을 확인하였다. 또한 얻어진 밴드갭은 XRD의 결과와 같이 분석하여 보면, Se이 비정질때에는 그림 4 (a),(b)의 경우처럼 2.5 eV와 2.45 eV의 값을 가지며, 단사정계에서는 그림 4 (c),(d)에 나타낸 바와 같이 2.31 eV과 2.28 eV임을 알 수 있었고 Se이 육방정계 결정구조를 갖는 경우에는 그림 4 (e),(f)에 나타낸 바와 같이 2.1 eV과 2.06 eV의 광학적 에너지 밴드갭을 가짐을 알 수 있었다.

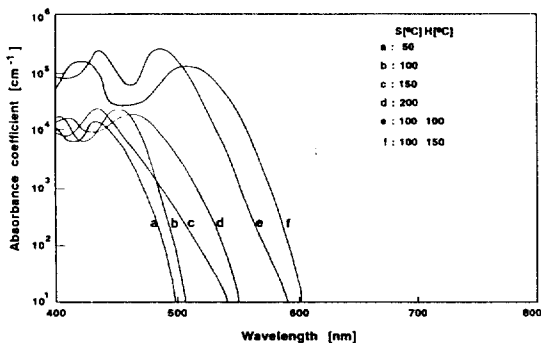


그림 3. Se박막의 광학적 흡수도.

Fig. 3. Optical absorbance spectra of Se thin films. (S:substrate temperature, H:heat-treatment temperature)

4. 결 론

기판온도 및 열처리 조건에 따라 Se박막을 제작하고 그 구조적 및 광학적 특성을 분석하여서 다음과 같은 결과를 얻었다.

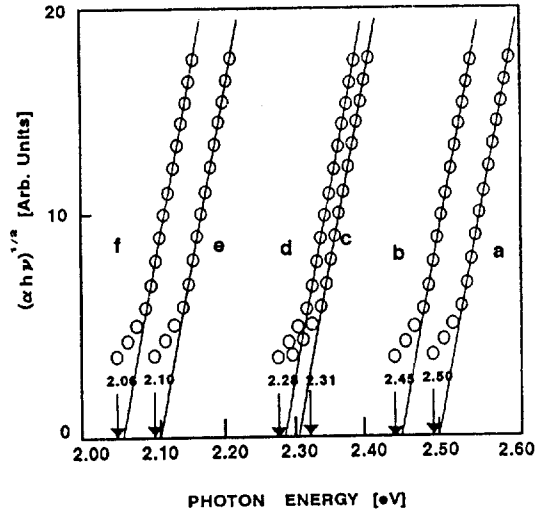


그림 4. Se박막의 입사광 에너지에 따른 $(\alpha h \nu)^{1/2}$ 의 작도.

Fig. 4. Plots of $(\alpha h \nu)^{1/2}$ by incident photon energy for Se thin films. (a:S-1, b:S-2, c:S-3, d:S-4, e:S-9, f:S-12)

1. 슬라이드유리 기판온도 100°C 이하에서 증착된 Se박막은 비정질로서 적색계통의 매끄러운 표면을 보였으며 이때 광학적 에너지 밴드갭은 2.45 eV 정도이었다.
2. 기판온도 150°C 에서 형성된 Se은 (100)면의 회절강도가 크게 나타나는 단사정계 결정구조로 성장되었으며 표면은 회색계통을 나타내었고 에너지 밴드갭은 약 2.31 eV 이었다.
3. 기판온도 100°C, 열처리온도 150°C 및 열처리 시간 15 분 일때 가장 잘 성장된 Se은 (101)면 지수의 회절강도가 크게 나타나는 육방정계 결정구조를 가졌으며 표면형상은 뚜렷한 입자모양을 가지면서 진한 회색 계통을 나타내었다. 또한 2.06 eV 정도의 에너지 밴드갭을 보였다.
4. 따라서 Se은 기판온도에 따라 비정질과 단사정계로 제작되었으며 열처리에 의해서 광소자에 적합한 육방정계의 결정구조를 가졌고 더불어 에너지 밴드갭도 축소됨을 알 수 있었다.
5. 이상의 결과로 부터 가장 작은 에너지 밴드갭을 가져서 수광소자로 적당한 Se박막은 열처리를 통하여 얻은 육방정계 결정구조를 갖는 경우임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 김희규, "비정질반도체의 연구동향과 전망," 새 물리, pp.15, 1975.
2. M.Kawarada and Y.Nishina, "The structure and crystallization of amorphous selenium film," J.J.A.P., vol.16, no.9, pp.1531-1539, 1977.
3. N.F.Mott and E.A.Davis, "Electronic processes in noncrystalline materials," Clarendon press, 1979.
4. A. Kinoshita, T.Nakano and T.Aono, "Thermal crystallization of amorphous Se film," J.J.A.P., vol.19, no.12, pp.2361-2366, 1980.
5. 本間基文 北田正人, "機能材料 入門," 오ーム社, 1982.
6. Y.Ema and T.Hayashi, "Capacitance variation with time in Au/a-Se/Al structure," J.J.A.P., vol.21, pp.398-399, 1982.
7. Y.Ema and T.Hayashi, "Aging effect of capacitance and related effects in Au/a-Se/Al structure," J.J.A.P., vol.21, pp.1665-1670, 1982.
8. 増本健, "アモルファス 金屬 の 基礎," 오ーム社, 1983.
9. H.Ito, M.Oka, T.Ogino, A.Takeda and Y. Mizushima, "Selenium thin-film solar cell," J.J.A.P., vol.23, no.6, pp.719-725, 1984.
10. 家田正彦, "電氣電子材料 핸드북," 朝倉店, 1987.
11. G.C.Park and Y.T.Yoo, "Characteristics of Se/CdS heterojunction fabricated by EBE method," J.K.S.S., Vol.2, pp.87-94, 1993.
12. G.C.Park and W.J.Jeong, "Characteristics of SnO₂/a-Se/Al Sample," J.I.E.E. M.E, Vol.7, pp 7-14, 1994.

저자소개



정해덕

1946년 12월 12일생. 현재 목포대학교 전기공학과 교수.



이기석

1952년 3월 30일생. 현재 단국대학교 전기공학과 교수.