Korean J. Crystallography
Vol. 19, No. 1, pp.25~30, 2008

CdS 분말 및 박막의 광학적 특성

장기석
공군사관학교

The Optical Characteristics of CdS Thin Films and Powders

Ki-Seog Chang
Korea Air Force Academy

Abstract

In order to characterize the optical properties of CdS thin films and CdS powders, the following experiments were performed: CdS wurtzite thin films were made using 99.99% CdS (Aldrich) powder and the AlO_x membranes in 7×10^{-6} torr (here, the average vacuum coating speed is 1 Å/sec.). The surface states of CdS nano-particles with dimensions of 3.87 nm were studied through the fluorescence spectroscopy. From the resulting spectra exhibited, we can see a sharp fluorescence at 451 nm arising from the excitons on the CdS thin films, compared with the 448nm peak of the CdS powders.

1. 서　　론

II족의 원소(Zn, Cd 등)와 VI족 원소(S, Se, Te 등)로 구성되는 II-VI족 화합물 반도체는 모두 직접 천이형 에너지대 구조를 가지고 있으며, 흡수단(absorption edge) 이하의 파장영역에서 흡수 계수가 매우 크다.[1] 따라서 태양광이나 유사한 파장을 조사하는 광원에 의해 광분해하는 화합물 반도체로 CdS나 CdSe 등에 대한 관심은 높다. 비산화물(nonoxides)인 II-VI족 화합물 반도체, CdS, CdSe와 CdTe 등의 박막형 태양전지는 태양광에 직접 노출될 경우 심한 노화/산화문제 및 열화현상과 상대적으로 낮은 효율 때문에 아직까지 실용화에는 한계가 있다.[1]

화합물 반도체의 경우 입자 크기 조절에 의해 밴드갭 조절이 가능하여 물리적/광학적 성질 변화는 결정 크기에 따라 다르다(Fig. 1).[3] 일반적으로 화합물 반도체인 CdS는 zinc blende(sphalerite) 구조와 wurtzite 구조를 갖는다.[2]

따라서 본 연구에서는 AlO_x 형판 위에 진공증착 방식으로 코팅한 CdS 나노구조를 분석하고 광학적 특성을 연구하였다. 또한, 박막의 입자크기에 따른 광학적 흡수 및 발광 스펙트럼을 분말시료와 비교 분석하였다. CdS 나노구조의 광학적 특성은 나노크기의 광센서, 스위치, 전지 등의 응용과 이해에 도움이 될 것이다.

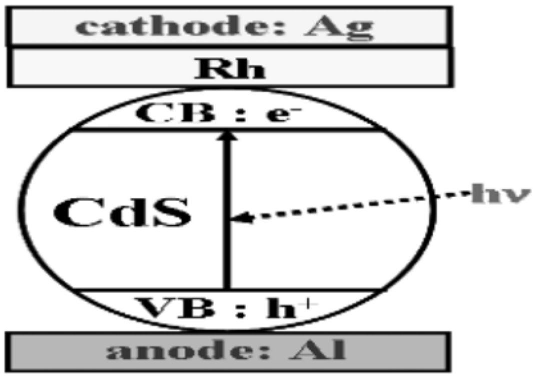

Fig. 1. Systematic diagram of CdS thin film with Rh catalyst as a photocell.[2]

2. 실　　험

분말 시료. 고순도의 CdS 분말을 진공중에서 가열하여 AlO_x 기판 위에 박막을 형성하였다. 사

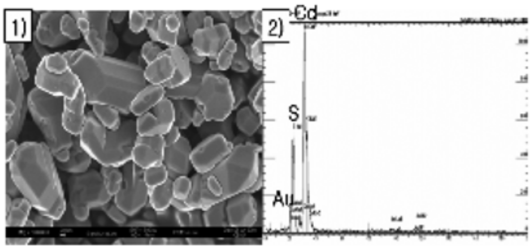

Fig. 2. 1) SEM view of CdS powders. 2) Energy dispersive X-ray spectrometric analysis (right) with the presence of (Cd, S) on CdS pellet.

용한 시료는 Aldrich사의 순도 99.99% CdS 분말로서 미세하여 노란색을 띄고 있다. 분말시료는 IR 정제기 (pelletizer)를 이용하여 CdS 정제 (CdS pellet)로 만들고, 금(Au)으로 코팅하였다. SEM과 EDX 분석결과는 Fig. 2와 같다.

박막 제조[1]**.** 박막 제작에 사용한 진공 증착기 (Fig. 3)는 varian사의 3118 system이고, 진공 장치는 mechanical pump와 oil diffusion pump, liquid nitrogen trap으로 구성되어 있으며, chamber는 pyrex 유리이다. 진공도는 열전대와 ion gauge로 측정하였고, boat 재료는 텡스텐을 사용하였다. 박막의 제작 조건은 Inficon사의 IC6000 thickness controller로 조절하였고, 두께 측정은 수정 발진기의 진동을 이용하였다. 증착기 chamber 내의 진공 과정은 mechanical pump와 oil diffusion pump를 사용하였으며, liquid nitrogen trap을 사용하지 않고, 6×10^{-6} torr의 진공도를 유지하였다. 증착하는 동안에는 7×10^{-6} torr까지의 변화가 있었다. 증착 과정은 boat에 CdS 분말을 넣고, shutter를 닫은 상태에서 전압은 5 V로 고정하고 전류를 5분 동안 천천히 증가시켰으며, 시료의 기화가 충분히 안정된 후 shutter를 열어주었다. 2% 정도의 전류가 증가하더라도 boat 내의 시료가 떨리다가 튀어 나가는 현상이 생겨서 빠른 증착 속도로 가열시키지는 못했고, 평균 증착속도를 1 Å/s로 유지되도록 IC6000을 동작시켰다. 증착되는 박막의 두께가 커질수록 색깔의 변화가 관측되었고, 계측기와 박막의 색깔의 변화를 참조하여 계측기를 보면서 최종 두께를 결정하였다. 가열되는 동안의 증착 속도는 ± 0.1 Å/s의 변화가 있었다. 증착되는 CdS는 분말 상태에서 기화되어 공간에 퍼졌다. 이 기체 CdS는 boat 위에 설치된 기판에서 응축되어 다시 고체로 안정되면서 박막을 형성하였다. 기판은 슬라이드 유리판과 다공성 산화알루미늄 형판을 사용하였다.

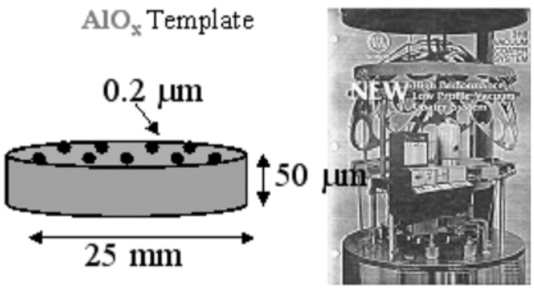

Fig. 3. Systematic diagram (left) of AlO_x template and vacuum coater (right) for the CdS nanostructure fabrication.

분광학적 특성

X-선 측정. 사용하였던 CdS 분말시료, SiO_x 유리판 위에 코팅된 CdS 박막과 AlO_x 형판을 이용하여 합성된 CdS 생성물의 X-선 회절패턴 (X-ray powder diffraction pattern; X-ray source: CuKα monochromatic radiation)은 필립스사의 회절기 (Philips diffractometer)를 이용하여 측정하였으며, 단결정의 결정구조로부터 얻어진 자료와 함께 컴퓨터 프로그램의 하나인 LAZY-PULVERIX(the computer program LAZY-PULVERIX)[4]에 의해서 계산된 피크의 모양과 위치를 비교하여 합성된 물질을 확인하였다.

박막 측정. 주사현미경 (Scanning electron microscope; SEM)을 이용한 나노튜브의 형상을 다음과 같은 절차로 측정하였다. AlO_x 형판 위에 코팅된 CdS 막을 접착제를 이용하여 종이 타월에 부착시킨다. 접착제가 굳은 다음, 사포를 이용하여 박막 표면의 일부를 제거한다. 시료는 양면 구리 테이프를 사용하여 SEM stubs에 고정시킨다. Anatech sputter coater를 이용하여 20 nm-Au를 코팅한다. 튜브 형상은 주사현미경, Phillips 505 microscope를 이용하여 얻었다. SEM 단면사진을 이용하여 CdS 박막의 표면의 두께와 표면형상을 관찰하였다. 또한, 에너지 분산 X-선 분광학 분석 (Energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX) analysis - Kevex Super 8000 Microanalyzer)을 통해서 원자 Cd과 원자 S의 존재를 확인과 함께 CdS 박막의 표면성분 분포를 조사하였다.

형광 측정. CdS 형광체의 분광학적 측정은 Cary exitation, Oriel emission monochromator와 Oriel 350-w Xe lamp가 장착된 Spectrofluorimeter를 사용하였다. 광학적 성질의 측정을 위한 시료는 합성된 분말, 박막 및 양자점의 결정체 상태이며, 발광물질의 형광 분광선은 monochromator를 이용하여 형광파장을 PMT에 집계하였다.

3. 결과 및 토론

CdS 박막 형상 측정

Fig. 4는 다공성 AlO_x 형판에 CdS를 증착한 후, Au 금속을 코팅한 시편 표면의 SEM과 EDX 사진이다. Fig. 4. 1)에서처럼 증착된 CdS의 박막은 기판으로 사용된 AlO_x 형판(약 50 μm 길이와 약 20 nm 직경의 다공성 필터) 위에 균일한 나노크기의 입경을 형성하였다. 증착속도와 박막두께에 의해서 입자의 크기를 결정할 수 있었다. 현재까지의 실험에서는 원래 계획하였던 형판을 이용한 나노튜브와 나노와이어를 제조하지 못 하였으며, 향후 연구에서 계속될 예정이다.

Fig. 4. 2)와 Table 1은 화합물 반도체 CdS를

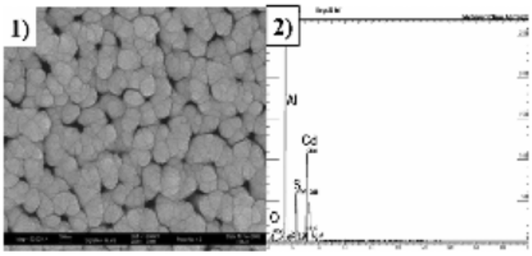

Fig. 4. 1) SEM view of CdS thin films on the AlO_x template. 2) Energy dispersive X-ray spectrometric analysis (right) with the presence of (Cd, S) on CdS thin films on the AlO_x template.

Table 1. Energy dispersive X-ray spectrometry analysis of CdS thin films on AlO_x template and CdS powders (Fig. 2 & 4)

Element	Line	Type	% Weight	Cnt/s	% Atomic
S	K_α	Powders	16.96	77.45	41.73
		Thin Films	9.87	72.44	42.16
Cd	L_α	Powders	83.04	153.77	58.27
		Thin Films	46.49	142.93	57.84

AlO_x 기판에 코팅한 나노튜브 형상의 표면성분 원소들에 대한 에너지 분산 X-선 분광학 분석 (Energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX))을 한 결과이다. X-ray 에너지 분산에 대하여 K_α, K_β 및 L_α, L_β 선 분석으로부터, 나노튜브의 박막표면에 원자 Cd과 원자 S들이 코팅되었음을 확인하였으며, 42.16% S(분말시료, 41.78%): 57.84% Cd(분말시료, 58.27%)로써, 원자 비율은 약 1대 1의 결과를 보였다. 여전히, 사용한 AlO_x 형판의 원자 Al과 원자 O가 포함되었고, Cd 원자의 원자비 이상의 불순물(진공 증착기 1대에 여러 시료가 사용됨. 특별히, 반도체 물질인 CdSe의 사용으로 증착기 chamber 내, Cd 원자가 오염된 상태임 - 10^{-6} torr 증착기의 진공도의 한계에 의한 오염도.)도 포함될 가능성이 높다.

CdS 분말시료와 박막의 X-선 회절분석

Fig. 4는 화합물 반도체 CdS 분말시료와 CdS를 증착한 박막시료에 대한 XRD 분석을 실시한 결과이다. CdS 화합물의 분말시료의 결정계는 육방정계이고(Fig. 5. 1)), 공간군(space group)은 $P6_3mc$ (186)이다. 따라서 음이온이 hcp 구조이고 4-배위 공간의 반이 양이온으로 채워진 구조인 우르짜이트 (wurtzite) 구조이다. Fig. 5. 2)는 AlO_x 형판 위에 코팅된 CdS 박막으로 Fig. 5. 1), 분말시료의 X-선 회절모형과 서로 유사한 형태의 X-선 회절모형을 보였고, Fig. 5. 3)의 작은 X-선 회절모형은 AlO_x 형판에 대한 것으로 무정형의 Al 원자와 O 원자의 거리만이 나탔다. Fig. 5. 1)과 2)의 비교분석에 의하면, CdS 박막의 경우, 피크 (002)에서 결정립의 우선방위(preferred orientation)의 경향성은 나타났으나 피크의 위치는 CdS 분말결정의 X-

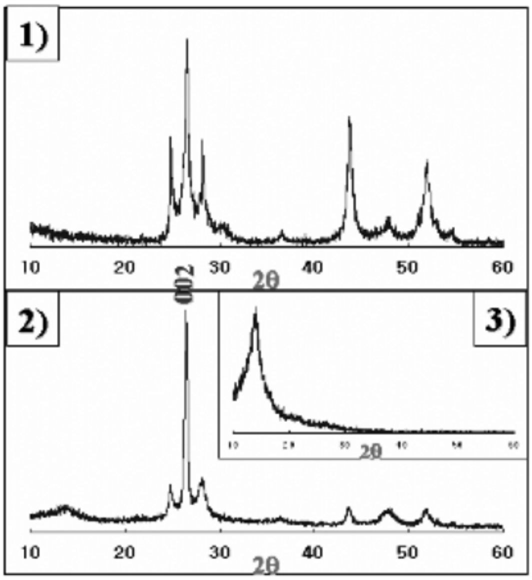

Fig. 5. 1) X-ray diffraction pattern of the CdS powder. 2) X-ray diffraction trace of the CdS thin films on the AlO_x membrane. 3) X-ray diffraction trace of the AlO_x membrane.

선 회절모형과 같았다. 이미 앞서서 언급하였던 EDX 자료(Fig. 2와 4 및 Table 1)가 화합물 CdS의 원자 Cd과 원자 S가 존재하기 때문에 분말 시료와 박막 시료의 차이를 먼저 우선방위의 경향성만이 있었다고 해석할 수 있다. 이는 박막상태의 화합물 반도체 CdSe의 시료가 보였던 X-선 회절분석 결과, (002) 피크만이 우선하는 결정립의 우선방위(preferred orientation) 결정화[1]와 달리, CdS X-선 회절모형은 (002) 피크에서 약간 우선하는 경향성이다. Choi와 Chen 그룹[5,6]은 화합물 반도체 CdSe와 GaAs을 전자빔 증착법에 의해서 결정화하였다. 이 과정에서 CdSe는 입방정계(zinc blend)로 결정화되었으며, X-선 회절분석법에 의해서 (002) 피크와 (400) 피크로 우선방위를 보고하였고, 우리는 이 밑바탕으로 CdS 박막결정의 X-선 회절모형을 분석하였다. 끝으로, Fig. 5. 2)와 Fig. 5. 3)의 무정질 불순물로서 AlO_x 형판의 피크가 남아 있음을 확인하였다.

CdS 박막의 결정립의 크기

화합물 CdS 박막의 X-선 회절 모형을 이용하여 결정립의 크기를 계산할 수 있다. Fig. 6에서 보여준 (002) 피크의 회절곡선의 FWHM(full width at half maximum) 값을 이용하여 결정의 두께를 계산하였다. 두께 계산에 이용한 식은 Scherrer 식이다.

X-선 회절패턴에 대한 계산 결과, 박막의 결정립의 크기는 약 3.87 nm임이 확인할 수 있었다. D. Nesheva[6,7] 등이 SiO_x과 함께 실험하였던 CdS 박막의 최소 두께, 2.5 nm보다 큰 크기였다.

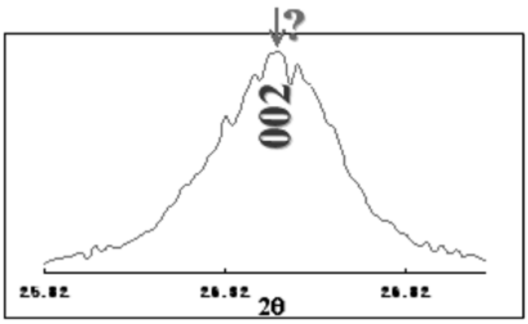

Fig. 6. (002) peak on the X-ray diffraction pattern of the CdS thin films.

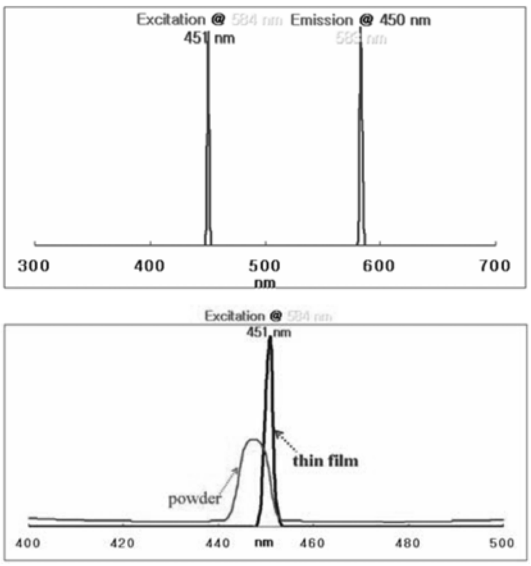

Fig. 7. (Top) Photoluminescence of CdS thin films on the AlO_x template. (Bottom) Excitation peaks of CdS powder and CdS thin films on the AlO_x template.

CdS 분말시료 및 박막시료의 형광

Fig. 7은 CdS 분말(피크위치 : 448 nm) 및 박막(피크위치 : 451 nm) 결정의 흡광 사진이다. Fig. 7의 상대적으로 흡광강도가 낮고 넓은 피크는 원료시료인 CdS 분말결정의 피크이고, 흡광강도가 높고 피크의 폭이 좁은 피크는 진공코팅에 의해서 AlO_x 형판위의 CdS 박막결정의 흡광피크이다. 실험결과 나노크기의 CdS 분말결정보다 진공코팅에 의한 CdS 박막결정이 입자의 크기에 있어서 보다 균일하며 피크의 넓어짐(broadening effect)도 적다. 따라서 흡수단(absorption edge)의 흡수 파장 영역과 세기, 두 가지 요소만으로 CdS 태양전지를 고려할 경우 입자 크기와 균일한 정도가 태양전지로서의 장/단점을 판단하기 어렵다.

Fig. 8은 CdS의 박막(thin films) 및 양자점(quantum dots)의 결정립 크기에 따라서 흡광 및 발광 피크가 달라짐을 보여 주었다. Peng 그룹[8]은 나노결정의 크기에 따라서 형광 피크가 달라짐을 보고하였다. 발광영역은 결정립의 크기, 2~8 nm에 따라서 자외선에서부터 가시광선이 영역이었다. Fig. 8에서 형광 피크는 결정립의 크기가 작아짐에 따라서 CdS 박막은 583 nm의 피크가 측정되었다. 발표된 논문에서 3.4 nm 결정립 크기의 흡광피크는 435 nm이고 4.3 nm 결정립 크기의 흡광피크는 480 nm로 보고하였다. 결과는 참고문헌과 비교해볼 때, 일치된 경향성을 보였다(Fig. 8).[9-12]

공기 중에서 CdS 시료가 시간이 지남에 따라서 발광 및 흡광 피크의 위치가 고에너지로 이동하였고(blue shift), 어느 시점에서 형광 피크가 사라짐을 확인하였다. 이는 CdS 결정립의 크기가 시간이 지남에 따라서 커지다가, 어느 시점에서 CdS 시료가 공기 중의 산소에 의해서 산화되어 분자의 크기가 작은 CdO로 변하기 때문으로 해석할 수 있다. 마치, Cd-S 원자간 거리보다 짧은 Cd-O 원자간 거리에 우선적인 원인이 있었다. CdS 시료의 노화에 의한 결정립 크기의 증가보다도 산화에 의한 CdO 시료의 원자간 거리의 감소가 커서 양자점 효과가 증가한다. 따라서 CdS 나노구조의 경우, 공기 중에서 보다 안정한 ZnS 층으로 CdS 층을 코팅하여 산화를 방지할 수 있고, 흡광 및 발광의 세기변화(세기의 증가)도 연구할 수 있다.

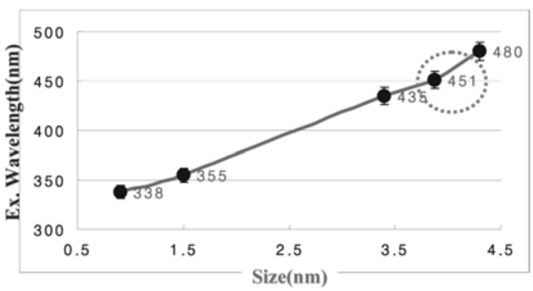

Fig. 8. Excitation peaks for CdS quantum dot and CdS thin film sizes (Our experimental data is in the dotted line).

4. 결　　론

AlO_x 형판을 이용한 진공 코팅방법으로 CdS wurtzite 구조의 박막 합성하였다. 합성결과는 주사 전자현미경 분석법 및 박막 X-선 회절분석법과 형광분석법에 의해서 확인하였다: X-선 회절 분석결과, CdS 박막의 X-선 모형과 피크위치는 CdS 분말시료와 일치하였으며, CdS 박막의 (002) 피크에서 우선방위 경향이 있었다. AlO_x 기질 위의 CdS 박막 두께는 XRD 측정과 Scherrer 방정식에 의해서 약 3.87 nm로 계산하였다. 결정립의 크기에 따른 계산결과는 형광측정 실험의 결과, 주사전자현미경의 사진과 참고문헌의 자료와 비교할 수 있었다. 결과적으로 박막시료의 흡광피크, 451 nm는 결정립의 크기, 3.87 nm와 오차범위에서 선형적으로 일치하였다. 또한, 주사전자현미경에 의해서 확인한 결정립의 크기에 있어서도 분말시료보다 박막의 경우에 균일하였다.

감　　사

본 연구는 공군사관학교 동환 연구기금(Dong-Hwan Research Foundation at Korea Air Force Academy) 및 공군사관학교 항공우주연구소(the Aerpspace Research Institute of the Korea Air Force Academy)의 지원으로 이루어졌으며, KSC는 기금을 제공한 공군 및 최동환 회장(Mr. Dong-

Hwan Choi)께 감사한다.

또한, 공군사관학교 물리학과 박용헌 교수는 박막을 제조해 주었으며, 분광학적 자료의 측정은 부산대학교 물리학과 양호순교수 및 전북대학교 물리학과 부상돈교수 연구실과 충북대학교 공동기기실의 김동현님과 이정희님의 도움으로 수행되었다. 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1) Chang, K. S., Hwang, C. S. and Park, Y. H., *Kor. J. Crystall.*, **15**(1), 18 (2003); Lee, J. H., Lim, D. G. and Lee, J. S., *Principle of Solar Cell*, P_{165} (2005).
2) Park, Y. T., Lee, S. G. and Cheong, J. J., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**(11), 1135 (1997).
3) Manna, L., Scher, E. C. and Alivisatos, A. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12700 (2000).
4) Yvon, K., Jeitscho, W. and Parthe, E., *J. Appl. Cryst.*, **10**, 73 (1997).
5) Choi, Y. D., Kim, W. T. and Park, H., *J. Kor. Phys. Soc.*, **30**(1), 79 (1997).
6) Chen, C. C., Chao, C. Y. and Lang, Z. H., *Chem Mat.*, **12,** 1516 (2000).
7) Necheva, D., Levi, Z. and Pamukchieva, V., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **12**, 3967 (2000).
8) Peng, Z. A. and Peng, X., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 183 (2001).
9) Eychamuller, A., Hasselbarth, A., Katsicas, L. and Weller, H., *Ber. Bunsen-Gas Phys. Chem.*, **95**, 79 (1991).
10) Hasselbarth, A., Eychamuller, A. and Weller, H., *Chem. Phys. Lett.*, **203**, 271 (1993).
11) Bawendi, M. G., Carroll, W. L. and Brus, E. L., *J. Chem., Phys.*, **96**, 946 (1992).
12) Kato, H., Sato, J., Abe, T. and Kashiwaba, Y., *Phys. Stat. Sol.*, **1**(4), 653 (2004).

(Received 19 September 2008; accepted 14 October 2008)
Published online 23 October 2008