

CdTe의 결정성장에 관한 연구 (A Study on the CdTe Crystal Growth)

박민서*, 이재구, 정성훈, 송복식, 문동찬
(광운대학교 전자재료공학과)

김선태
(대전산업대학교 재료공학과)

M.S. Park*, J.G. Lee, S.H. Chung, B.S. Song, D.C. Moon
(Dept. of Electronic Materials Eng. Kwangwoon Univ.)

S.T. Kim
(Dept. of Materials Eng. Taejeon National Univ. of Technology)

Abstract

CdTe crystals were grown by the vertical Bridgman method. P-type CdTe crystals were grown with Cd:Te=1:1.001 wt. % ratio, while n-type CdTe crystals were 1:1. Also, CdTe:In crystals were investigated. Lattice constants were 6.489Å for p-type, 6.480Å for n-type and 6.483Å for CdTe:In. EPD was 10^3 - 10^4 cm⁻² for n-, p-type CdTe, 10^4 - 10^5 cm⁻² for CdTe:In using by E-Ag solution for (111) plane. The carrier concentration, the resistivity, and the Hall carrier mobility measured by the van der Pauw method were $p=5.78 \times 10^{16}$ cm⁻³, $\rho=20.2\Omega$ cm, $\mu_p=75.6$ cm²V⁻¹sec⁻¹ for p-type, $n=2.98 \times 10^{16}$ cm⁻³, $\rho=0.214\Omega$ cm, $\mu_n=978.9$ cm²V⁻¹sec⁻¹ for n-type and $n=7.45 \times 10^{16}$ cm⁻³, $\rho=1.54 \times 10^3\Omega$ cm, $\mu_n=658.4$ cm²V⁻¹sec⁻¹ for CdTe:In crystals. Transmittance of p-type CdTe was 61%, that of n-type was 65%, CdTe:In showed 60% IR transmittance.

서 론

CdTe는 직접전이형의 반도체 ($E_g=1.58$ eV; 300K)을 가지는 II-VI족 화합물반도체이다. II-VI족 화합물중에서 CdTe는 n-형과 p-형으로의 도핑이 용이하기 때문에, 다른 II-VI족 화합물보다는 그 응용의 폭이 넓다. 태양전지의 최대효율을 얻을 수 있는 범위에 반도체를 가지고 있기 때문에 태양전지 분야에서 매우 유용하다. 큰 원자량과 상대적으로 큰 밴드갭, 적절한 운송특성 등은 실온에서 x-선이나 γ -선 검출기로써의 응용을 가능

케 한다. 또한, 높은 전자광학 계수 (electrooptical coefficient)와 1-30 μ m범위에서의 낮은 흡수상수는 전자광학 변조기 (electrooptical modulators; 특히 10.6 μ m에서), 렌즈, Brewster windows, partial reflector와 fiber optics 등의 응용에 대한 연구를 계속하게 하고 있다. HgTe와의 고용체인 MCT(Hg_xCd_{1-x}Te)는 적외선 광 검출기로써 폭 넓은 연구가 진행중에 있다. 또, CdTe는 CdS/CdTe 이중접합을 이용한 TFT(thin film transistors)로의 응용도 기대할 수 있다¹⁾. CdTe와 MCT의 격자부정합이 0.3% 이하이고 MCT나 ZCT(Zn_xCd_{1-x}Te)에 대해 화학적으로 안정하기 때문에 최근에는 MCT의 격자부정합이 0.3% 이하이고 MCT 적외선 검출 시스템에서 MCT나 ZCT 에피성장용 기판으로의 응용을 위한 대구경 단결정 웨이퍼의 개발이 활발하게 이루어지고 있다²⁾. 벌크 단결정 CdTe 성장은 크게 congruent or near-congruent melt growth, Te-rich solution growth, vapor growth로 나뉜다³⁾. congruent or near-congruent melt growth는 큰 단결정을 짧은 시간내에 얻을 수 있는 방법이지만, 높은 congruent melting point (1092 $^{\circ}$ C)에 의한 외부로부터의 오염이 쉽게 된다는 단점을 가지고 있다. 이러한 결정성장 방법들에는 Bridgman 법, Vertical zone refining 법 등이 있다. Te-rich solution growth는 상대적으로 낮은 온도(<900 $^{\circ}$ C)에서 성장이 이루어지기 때문에 오염을 줄일 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 결정의 크기가 작고 결정내 inclusion의 양이 많으며, melt growth보다 성장속이 느리다는 단점을 가지고 있다. 높은 온도에서의 성장에 대한 또하나의 대안이 vapor growth이다. 이러한 방법들에는 sublimation method, direct synthesis, CVT(chemical vapor transport),

PVT(physical vapor transport)⁴⁾ 등의 방법이 있으며 세속적인 연구가 진행중이다. 그러나, CdTe의 비적절한 성질 즉, 낮은 stacking fault energy, 낮은 열 전도도, 낮은 결합 에너지 등은 twins, precipitates, inclusion, dislocation 등을 형성하여 대구경의 단결정 웨이퍼의 성장을 매우 어렵게 만든다.

본 논문에서는 성장율이 빠른 수직 Bridgman 법을 이용하여, CdTe 벌크 단결정을 성장시켜 XRD, EPD (etch pits density)를 이용하여 결정화적인 특성을 조사하였다. 또한 van der Pauw 법을 이용하여 전기적인 성질을 조사하였다. FTIR (Fourier Transformation InfraRed spectroscopy)을 측정하여 광학적인 성질을 조사하였다.

실험 방법

결정성장에 사용된 전기로 내경은 30mm이며 내부의 열대류를 막고 앰플의 깨어짐에 대비하기 위한 내부장치로써 알루미늄 튜브를 사용하였다. 결정성장시에 고온부는 CdTe의 녹는점보다 50°C 정도 높은 1140°C로 유지하였고, 저온부는 800°C로 유지하였다. 온도구배는 Pt-13%RhPt로 실험중에 보정하였으며 전기로내의 온도구배는 10-40°C/cm였다.

결정성장용 앰플을 만들기 위한 석영관의 직경은 10mm였으며 16mm까지 변화시켰다. 석영관 내부의 세척을 위해 석영관은 K₂Cr₂O₇:H₂SO₄=1:1 용액속에서 24시간 이상 담구어 두었으며 증류수로 심회 이상 세척되었다. 삼염화에틸렌, 아세톤, 메탄올, 증류수의 4단계 세척을 수행하였다. 성장시 CdTe가 앰플 내벽에 붙는 것을 방지하기 위해서 성장용 앰플을 1000°C에서 10분간 열분해에 의해 카본 코팅시킨 후 1000°C, 10⁻⁵ Torr의 진공에서 2시간동안 베이킹을 하였다. p-형 샘플은 Te:Cd = 1.001:1, n-형의 경우는 1:1의 전량비로 준비하였는데, 이는 congruent melting point에서의 조성이 약간 Te-rich쪽으로 편향되기 때문이다. CdTe:In의 경우 In은 0.1 wt %로 첨가되었다. 산화막과 그밖의 불순물을 제거하기 위해서 Cd은 4단계 세척후에 묽은 HNO₃으로 에칭되었으며, Te은 10⁻⁶Torr의 진공에서 베이킹시켜 정제 하였다. 시편들을 앰플에 넣은 후 10⁻⁶ Torr의 진공도에서 진공봉입하여 전기로 내부에 장착하였다. 성장시 급격한 기화에 의한 앰플의 부담을 줄이기 위해서 처음 12시간 동안은 500°C로 유지되었고, CdTe의 합성을 위해서 800°C 4시간동안 가열하였다. 합성된 CdTe의 용융은 앰플을 1140°C에서 7시간동안 유지함으로써 이루어졌고, 그 후 결정성장을 위해 직류모터를 이용하여 앰플이 저온부에 도달할때까지 5mm/h의 속도로 하강시켰다. 저온부에 도달한 앰플은 100°C/h로 400°C까지 냉각시켰으며, 그 후에는 공기중에서 냉각을 시켰다. 웨이퍼를 만들기 위해서는 잉곳을 3mm 두께로 절단하였으며, 0.05µm Al₂O₃ 파우더를 사용하여 최종두께가 1mm 되도록 연마하였다. 연마된 웨이퍼는 4단계세척을 거쳐, mirror표면을 위해 E 용액(etch E; 10ml HNO₃+20ml H₂O+4g K₂Cr₂O₇)⁵⁾ 속에서 5-30초 동안 에칭을 하였다.

격자상수를 알기위한 XRD 측정은 파우더의 형태로 CuKα를 이용하였다. EPD(etch pit density) 측정을 위

하여, 시편들을 E-Ag 용액 (10ml etch E + 0.5 mg AgNO₃)⁶⁾ 속에서 10-60초 동안 에칭시켜 광학현미경을 사용하여 EPD를 조사하였다. 시편들의 농도와 이동도, 비저항을 알기위해서 3kG의 자장에서 van der Pauw 법을 이용하여 실온에서 측정하였다. 측정을 위하여 시편들을 1%Br-Methanol로 5-30초 동안 에칭하였고, 음성 선풍은 Cd-rich 시편의 경우는 Au 증착에 의해서, Cd-rich 시편은 In을 증착한 후 300°C에서 1시간동안 열처리 하였다. 적외선 영역에서의 광투과도를 조사하기 위해 파수 400 cm⁻¹~4000cm⁻¹ 범위에서 FTIR을 이용하여 실온에서 수행하였다.

결과 및 고찰

그림 1에 수직 Bridgman법을 이용하여 성장된 CdTe 결정을 나타내었다. 결정성장의 텀 부분에서는 양호하나 결정성장이 이루어지지만 결정의 끝부분에서는 냉각과정에서 발생한 앰플과의 열팽창을 및 열 전도도의 차이로 인한 낮은 열전달과 열손실에 의해 다결정립의 결정이 성장되었다⁶⁾.

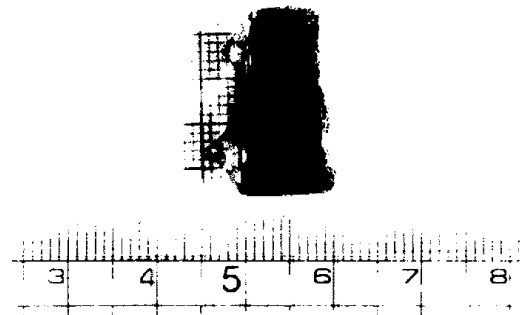
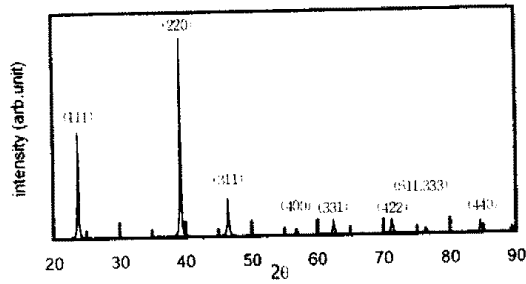


그림 1. 수직 Bridgman 법에 의해 성장된 CdTe 결정.
Fig. 1. CdTe crystals grown by vertical Bridgman method.

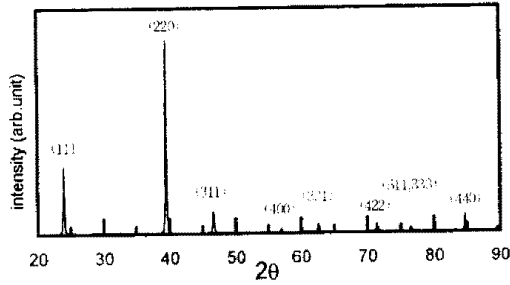
그림 2는 각 시편의 XRD 패턴이다. p-형 결정의 (111)과 (220) 피크의 차이가 n-형 결정보다 작았고 CdTe:In의 경우에는 (311) 피크의 값이 상대적으로 증가했다. 최소자승법으로 얻은 각 결정의 격자상수는 n-형의 경우 6.480Å 이었고 p-형 결정이 6.487Å, CdTe:In 이 6.483Å 이었다.

그림 3은 E-Ag 용액을 이용하여 (111)면에 대하여 얻은 EPD를 나타낸 것이다. undoped인 경우는 모두 10³-10⁴ cm⁻² 범위였고, In이 도핑된 경우에는 10⁴-10⁶ cm⁻² 범위였다. 사진에는 나와있지 않지만, 결정의 전반적인 부분에서 twin을 관찰할 수 있는데, 이는 일반적인 II-VI족 화합물반도체에서 쉽게 관측되는 것으로 구조적인 조건이나 결합의 이온성(ionicity) 및 성장율이나 결정의 직경 및 성장온도와 같은 결정성장조건에 의해서 영향받는다. CdTe에서 twin의 수를 줄이기 위해서는 성장율을 낮추거나 고상/액상 계면의 섭동을 최소화하여야 한다⁷⁾.

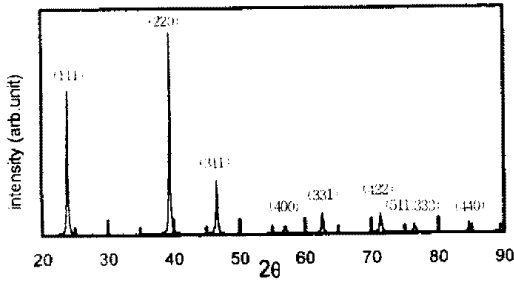
표 1은 van der Pauw법을 이용하여 측정한 각 결정의 전기적 성질에 관한 것이다. p-형 결정은 Te:Cd=1.001:1로 성장되었기 때문에 결정내에 존재하는 Cd vacancy에 의해 p-형의 전도형을 가지며, n-형보다는 상대적으로 높은 비저항을 보인다. 반면에,



(a) p-CdTe



(b) n-CdTe



(c) CdTe : In

그림 2. CdTe의 XRD 패턴

(a) p-CdTe (b) n-CdTe (c) CdTe : In

Fig 2. XRD pattern of CdTe

(a) p-CdTe (b) n-CdTe (c) CdTe : In

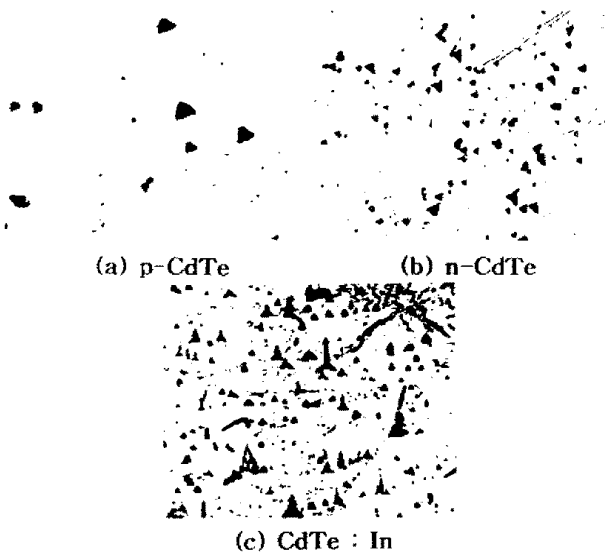


그림 3. 성장된 CdTe의 EPD

(a) p-CdTe (b) n-CdTe (c) CdTe : In

Fig 3. EPD for an as-grown CdTe wafer

(a) p-CdTe (b) n-CdTe (c) CdTe : In

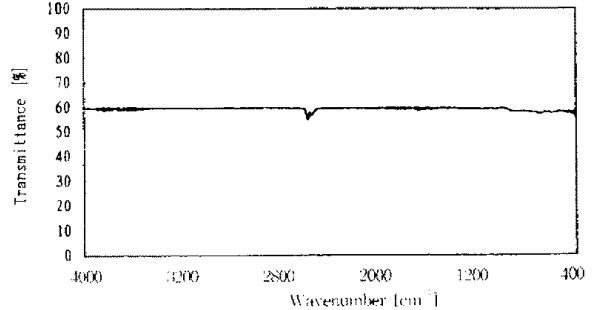
Te:Cd=1:1로 성장된 n-형의 결정은 녹는점 근처에서의 상태도에서도 알 수 있듯이 Cd-rich 조건이 되기때문에 Cd interstitial에 의해 n-형의 전도형을 가진다^{8,9)}.

표 1. 성장된 CdTe 시편의 홀효과 측정결과

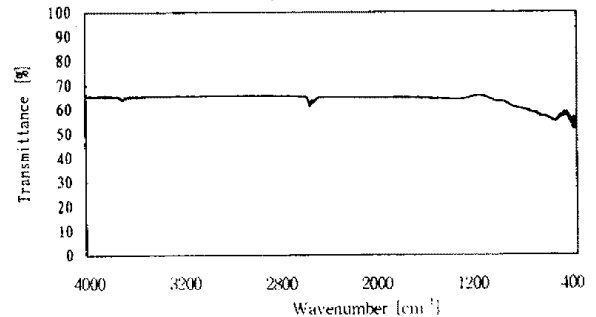
Table 1. The results of the Hall effect measurement for the CdTe crystals grown by vertical Bridgman method.

시편	비저항(Ωcm)	이동도($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$)	캐리어 농도(cm^{-3})
p	20.2	75.6	5.58×10^{16}
n	0.214	978.9	2.98×10^{16}
CdTe:In	1.54×10^3	654.4	7.45×10^{16}

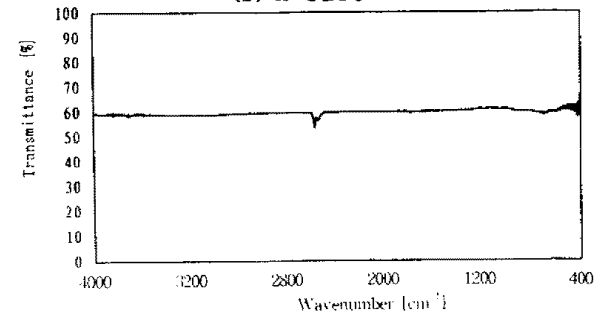
그림 4는 FTIR을 이용하여 측정한 각 결정의 투과도를 나타낸 그림이다. p-형 결정은 $4000\text{--}800\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 약 61%의 광투과도를 보였고, n-형 결정은 $4000\text{--}1200\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 균일한 약 65%의 투과도를 보였다. In이 도핑된 경우의 광투과도는 약 60%로 전 범위에 걸쳐서 거의 일정했지만 도핑되지 않은 경우와 비교할때 다소 낮은 광 투과도를 보였다.



(a) p-CdTe



(b) n-CdTe



(c) CdTe : In

그림 4. 실온에서 측정된 CdTe 결정의 FTIR 스펙트라

(a) p-CdTe (b) n-CdTe (c) CdTe : In

Fig 4. FTIR spectra of CdTe crystals at room temperature

(a) p-CdTe (b) n-CdTe (c) CdTe : In

결론

CdTe결정을 브리지만 방법으로 성장하였다. p-형 CdTe결정의 경우에는 질량비를 Cd:Te = 1:1.001로 성

장시했으며, n-형 CdTe결정의 경우에는 1:1로 하였다. 또한, CdTe:In의 경우도 관찰하였다. p-형의 격자상수는 6.489 Å 이었고, n-형과 CdTe:In의 격자상수는 각각 6.480 Å 과 6.483 Å 이었다. (111)방향에 대해서 E-Ag 용액을 사용하여 측정된 n-형과 p-형 CdTe의 EPD는 10^3 - 10^4 범위였고, CdTe:In의 경우에는 10^4 - 10^9 이었다. van der Pauw 방법으로 측정된 캐리어 농도, 비저항, 캐리어 이동도는 p-형에 대해서는 $p=5.78 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\rho=20.2 \Omega \text{cm}$, $\mu_p=978.9 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 였고, n-형의 경우는 $n=2.98 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\rho=0.214 \Omega \text{cm}$, $\mu_n=978.9 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 였으며, CdTe:In의 경우에는 $n=7.45 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\rho=1.54 \times 10^3 \Omega \text{cm}$, $\mu_n=658.4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ 였다. 광 투과도는 p-형이 약 61%, n-형이 65%였고, CdTe:In의 경우에는 60%의 측정결과를 보였다.

참 고 문 헌

- [1] The Encyclopedia of Advanced Materials, Vol.1, 308, edited by D.Bloor, R.J.Brook, M.C.Flemings, S.Mahajan (Elsevier, 1994)
- [2] R.Triboulet, A.Durand, P.Gall, J.Bonnafe and J.P.Fillard, J. Crst.. Growth, 117, 227, 1992
- [3] K. Zanio, "Semiconductors and Semimetals", Vol.13, R.K.Willardson and A.C.Beer Eds., (Academic Press. New York, 1978)
- [4] W.Palosz and H.Widemeier, J. Cryst. Growth, 129, 653, 1993
- [5] LB Series, K.H.Hellwege, O.Madelung, Group III, Vol.17d, 189 (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984)
- [6] M.Pfeiffer and M.Mühlberg, J. Cryst. Growth, 118, 269, 1992
- [7] A.W.Vere, S.Cole and D.J.Williams, J. Elec. Mater., 12, 3, 551, 1983
- [8] S.Seto, A.Tanaka, Y.Masa and M.Kawashima, J. Cryst. Growth, 117, 271, 1992
- [9] N.Yellin, A.Zemel and R.Tenne, J. Elec. Mater., 14, 2, 85, 1985