

論 文

CdS單結晶의 熱刺激電流에 關한 研究

正會員 柳 龍 澤*

A Study on the Thermally Stimulated Current in CdS Single Crystal

Yong Tek YOO*, *Regular Member*

要 約 本實驗에 파이버-폴리시(piper-polish)法으로 만든 單結晶에 Sb와 In을 이온衝激시킨 스포트에 대하여 熱刺激電流를 測定하였다. Sb와 In을 각각 衝激시켜 熱刺激電流를 測定한 결과 중첩된 피이크가 觀察되었는데 이를 서벌 클리닝(thermal cleaning)法으로 分離하여 147°K에서 0.25eV와 0.31eV의 活性에너지를 얻었다. 스포트를 冷却시키면서 光勵起시키면 0.25eV의 트랩(trap)이 사라지고 0.85eV의 트랩이 새로 나타났다. 光電導가 양호한 結晶에서 T. S. C. 가 잘 測定되었다.

ABSTRACT In this paper, the CdS single crystal, which was grown as piper-polish method, was ion-bombarded with Sb and In, and the thermally stimulated current of the spot that was ion-bombarded was measured. In the sample which was individually bombarded by Sb and In, the over-lapping peak was found, this over-lapping peak was separated by the method of thermal cleaning, showing the trap levels of 0.25(eV) and 0.31(eV) at the temperature of 147°(K) and 181°(K). While the spot is being cooled down and excited with photolight at the same time, the trap level 0.25(eV) disappeared and the new trap level of 0.85(eV) appeared. It can be said that the better photo-conductive crystals, the T. S. C. is better measured.

1. 緒 論

半導체에 있어서 不純物準位の 여러 성질을 밝힌다고 하는 것은 物理的 및 工學的으로 뜻깊은 일이며 최근에 더욱 흥미있게 研究되고 있다.⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾ 특히 光電導體의 諸現象에 관한 機構를 考察함에 있어서 이들 準位の 位置를 결정할 필요가 있으며 이를 위해서는 赤外線消光, 熱發光 및 熱刺激電流(Thermally Stimulated Current: T. S. C.)에 대한 研究가 重要한 의미를 가지고 있다. CdS單結晶의 電子捕獲파라미터의 研究에 있어서 不純物도우프⁽⁵⁾⁻⁽⁶⁾ 結晶에 대해서 研究하는 것은 捕獲의 性質과 機構를 究明하는데 意義있는 것이라 생

각한다. 本實驗에서는 線爆發을 이용하여 CdS結晶에 In 및 Sb을 10kev의 加速에너지로 金屬이온을 衝激시킨 試料에 대해서 T. S. C.를 測定하여 捕獲準위를 밝혔다.

2. 試料製作 및 測定

2.1 結晶製作

CdS單結晶은 파이버-폴리시方法으로 製作하였다. piper⁽⁷⁾法은 一端이 密閉된 石英管속에 圓筒狀CdS燒結體를 昇華시켜 CdS가스를 結晶化시키고 있다. 먼저 鹽酸 및 蒸溜수로 石英管(1.5cm φ50cm)을 깨끗이 씻고 眞空度 10⁻⁵ torr, 800°C에서 1時間정도 加熱하여 石英管내의 不純物을 제거시킨 후 CdS極光粉末 20gr을 石英管내에 充填시키고 재차 10⁻⁵ torr, 800°C로 1時間정도 眞空蒸溜와 동시에 燒成시켜 9mm φ 8cm정도 길이의 圓筒狀CdS燒結體가 만들어진다. 이 燒結體를 미리 乾燥(1100°C)시켜 준비해 둔 石英管 및 3cm φ

* 全南大學校工科大學電氣工學科
Dept. of Electrical Engineering, Chonnam National University, Kwangju-shi, 500 Korea.
論文番號: 82-09 (接受 1982. 2. 25)

100cm길이의 알루미나 (alumina)관속에 二重으로 裝置하고 10^{-6} torr, 1/2氣壓 Ar가스 분위기에서 電氣爐最大溫度(蒸發部) 1150°C, 成長部溫度 750°C~900°C를 유지하면서 0.7mm/hr移動速度로 電氣爐를 이동시켜 얻어진다.

2.2 試料處理

여러 가지 測定에 앞서 結晶의 表面處理가 무엇보다도 重要하다. 이온衝激시키기에 앞서 다음과 같은 순서로 表面處理를 하였다.

- 1) 單結晶을 軟質유리관속에 松脂로 固着시킨 다음 다이아몬드切斷機를 사용하여 C軸에 수직인 면으로 두께 1~2mm로 잘라낸다.
- 2) 먼저 研磨過程에서 金剛砂케이크 No. 5~10순으로 점차 表面을 研磨해간다.
- 3) 다음으로 平面왁스板에 가는 濾판(나이론網系로 자국을 만듦)을 만들어 1.0 μ , 0.6 μ , 0.3 μ 粒度順의 알루미나 (Al₂O₃)와 蒸溜水를 사용하여 거울면과 같이 깨끗하게 닦는다.
- 4) 왁스 및 그 밖의 不純物을 제거하기 위하여 70°C정도의 CCl₄溶液으로 試料를 깨끗이 닦는다.
- 5) 表面이 깨끗히 닦아졌다고 생각될 때 다음과 같은 에칭液(濃硝酸 : 10ml, 蒸溜水 : 20ml,

K₂Cr₂O₇ : 4gr)으로 約30秒間 化學적으로 에칭함으로써 거울면과 같은 광택이 나타난다.

이상과 같이 結晶의 表面處理가 끝나면 1.5mm ϕ 石英管上에 각각 Sb 및 In을 蒸着한 試料를 線煤發裝置를 사용하여 CdS母体에 각각 이온衝激 시간 다음 실리콘 오일空閑氣中 압력남비 (autoclave)에서 조건을 달리하여 熱處理하였다. 이때 最高 400°C, 450kg/cm², 氣壓下에서 30分間 熱處理하였다. 끝으로 醋酸에틸 (ethyle)이나 아세톤 (acetone)으로 깨끗이 씻은 다음 CdS單結晶에 抵抗이 線型的特性을 갖는 In-Hg [인듐-아말감 (indium-amalgam)]電極을 붙이고 低溫槽내에서 液体窒素溫度로부터 室温까지의 범위의 T. S. C. 를 測定하였다.

2.3 이온衝激

裝置의 概略은 그림 1에 표시한 바와 같으며 2cm간격으로 대면하고 있는 直徑 5cm圓板의 銅電極 E₁, E₂에 이온衝激시키려는 金屬線(1.5mm ϕ 石英管上에 Sb, In蒸着) W를 매고 스위치 SW₁을 ON狀態에서 콘덴서 C에 抵抗 R를 통하여 充電시킨다. 5~10kV까지 充電되었을 때 SW₁을 OFF해 두고 트리거 (trigger)用스파이크-갭 (spark-gap) W₂에 小放電을 일으켜 主回路를 통하여 C에

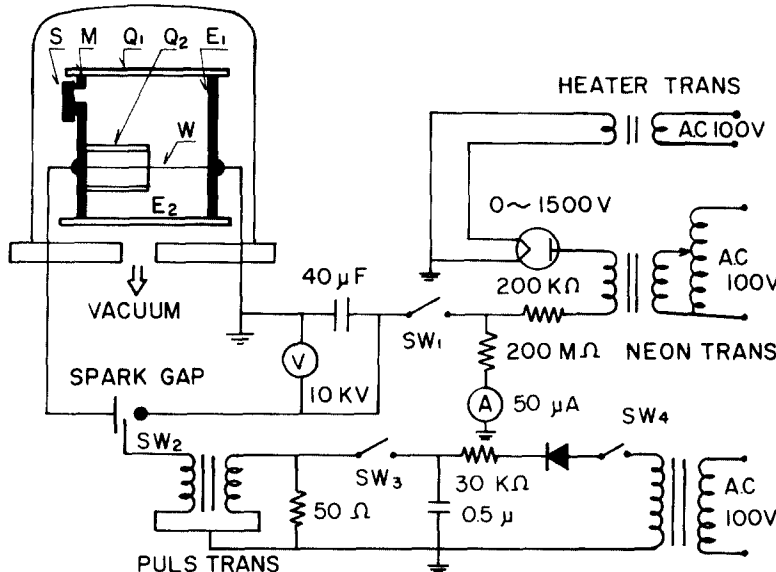


그림 1 이온 衝激裝置
Apparatus of ion bombardment.

저장된 電荷를 放出시킨다. 이 때 金屬線 W는 大電流에 의하여 爆發되어 氣化하고 일부는 이온化하여 電極間電界에 의하여 加速되어 試料 S에 이온衝激을 준다. 雲母板 M (3mm ϕ 小孔을 規則的으로 加工하였음)은 試料의 表面에 過電流에 의한 손상을 막기 위한 絶緣板으로 사용하였으며 石英管 Q₁은 이온化되지 않은 金屬이 試料面에 직접 달라붙지 않도록 한 것이며 Q₂는 이온飛程空間을 작게 함과 동시에 眞空槽 (bellzer)속을 더럽히지 않도록 한 것이다.

2.4 測定方法

CdS單結晶의 T.S.C.測定은 Sb, In을 이온衝激시킨 스포트에 대하여 測定하였는데 그림 2와 같은 測定裝置에서 低溫槽내의 銅板에 검-폼파운드 (gum-compound)로 붙이고 3mm ϕ 스포츠에 2개의 In-Hg電極을 붙친 다음 低溫槽내에서 溫度制御시킨다. 勵起方法으로서는 ①液体窒素 溫度까지 冷却시킨 다음 光勵起시키는 방법과 ②冷却시키면서 光勵起시키는 방법 (excitation while cooling : E.W.C)이 있다. 勵起光源으로서는 크세논 램프 (xenon-lamp)에 5200Å色 필터와, 熱컷필터 (cut-filter)를 사용하였으며 볼록 렌즈를 써서 勵起光을 두 電極사이에 集束시킨다. 勵起光을 15分間 照射한 다음 低溫槽窗口를 차단시켜 結晶을 暗中에 있게 하여 일정한 빠르기로 溫度를 上昇시키면서 이 때의 電流 및 溫度의 變化를 X-

Y記錄計로 기록시킨다. 溫度變化는 銅 콘스탄턴 (constantan)熱電帶로 出力을 X軸에 연결시키고 測定電流는 외부의 雜音에 영향을 받으므로 同軸케이블을 사용하고 接地를 安全하게 취하여 Y軸에 기록시켜 T.S.C.曲線을 얻는다. 그리고 溫度上昇速度를 일정하게 유지하기 위하여 直流電源으로 히이터를 加熱하여 適切히 調整한다. CdS結晶에서 重疊피크가 나타나는데 이것을 “서멀 클리닝法”으로 분리하였다. 즉 얕은 상태에서 捕獲된 電子를 熱的으로 튀어 나오게 한 다음 더 한번 冷却시켰다가 再加熱하면 비교적 깊은 상태의 捕獲最大値가 뚜렷하게 나타난다. 實驗에 사용한 計測器는 微少電流計에는 electro micro-micro Ammeter (E.I.W - ED306)을 사용하였으며 記錄에는 X-Y記錄計 (R.D.K. F-3)을 사용하였다.

히이터電源으로서는 可變直流電源 (Yokogawa Model 571)을 사용하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 熱刺激電流 (T.S.C.)

熱刺激電流라 함은 트랩에 捕獲되어 있는 캐리어가 熱에너지에 의하여 解離되어 傳導帶에 옮겨가 電場에 의해서 加速되어 發生하는 電流이다. 傳導帶로부터 깊이 E의 트랩에 捕獲되어 있는 電子가 傳導帶에 옮겨지기까지는 적어도 E단

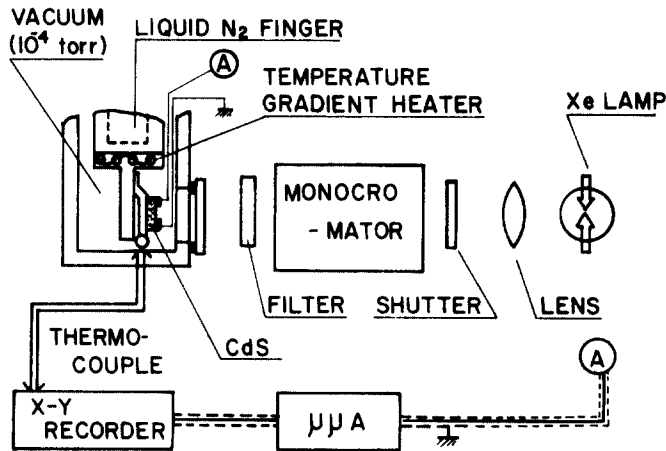


그림 2 溫度制御實驗裝置回路圖
Schematic diagram of the experimental arrangement for obtaining a temperature gradient.

침의 에너지를 흡수하지 않으면 안 된다. 捕獲中心에 捕獲되어 있는 電子의 運動에너지는 Maxwell分布에 따르므로 어느 溫度下에 있어서의 값이 E의 트랩에 捕獲되어 있는 1개의 電子가 튀어 나오는 確率은 다음과 같다.

$$P = \nu \exp(-E/KT)$$

여기서 $\nu = n_c VS_t$ 이다.

단, n_c : 傳導帶의 有效狀態密度

V : 電子의 熱運動速度

S_t : 電子捕獲斷面積

K : Boltzman 定數

ν : 電子의 逸脫振動數

電子가 熱刺激에 의하여 解離되는 基礎方程式은 單一-트랩이라고 가정하였을 때 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn_t}{dt} - \frac{n_c}{\tau} \quad (1)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t \exp(-E/KT) + n_c (N_t - n_t) VS_t \quad (2)$$

n_t : 트랩에 捕獲된 電子密度

N_t : 트랩의 密度

τ : 自由電子의 再結合壽命

T : 試料溫度

E : 트랩準位

이 方程式을 解析하는대는 여러 가지 近似法이 택해지고 있다.⁽⁸⁾ 그림 2와 같이 結晶을 暗中에서 液体窒素溫度까지 완전히 冷却시킨 다음 빛을 照射시켜 캐리어쌍을 발생시킨 다음 빛을 차단시켜 서서히 一定溫度로 상승시키면 T.S.C.를 구할 수 있다. 다음은 本實驗에 적용하고 있는 Bube의 方法⁽⁹⁾을 살피기로 한다.

3-2 Bube의 解析法

極小의 再結合인 경우를 생각하면 熱的으로 暗中에서 解離되는 電子의 密度는

$$\Delta n = -\frac{dn_t}{dt} \tau$$

이다. 일정한 溫度上昇速度를 $\beta = \frac{dT}{dt}$ 라고 하면

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_{t0} P \exp\left(-\int \frac{P}{\beta} dT\right) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta n &= n_{t0} P \exp\left(-\int \frac{P}{\beta} dT\right) \tau \\ &= n_{t0} n_c VS_t \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left(-\int \frac{P}{\beta} dT\right) \tau \end{aligned}$$

$$\ln(\Delta n) = \ln(n_{t0} n_c VS_t \tau) - \frac{E}{KT} - \int \frac{P}{\beta} dT$$

τ, n_c, S_t 와 V 의 溫度依存性을 無視하면 Δn 이 최대로 되는 溫度 T_m 은

$$\frac{d(\ln \Delta n)}{dT} = 0$$

로부터 計算된다.

$$\begin{aligned} \therefore \frac{E}{KT_m^2} &= \frac{P}{\beta} = \frac{1}{\beta} n_c VS_t \exp\left(-\frac{E}{KT_m}\right) \\ \exp(E/KT_m) &= KT_m^2 n_c S_t / \beta E \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E &= KT_m \ln \frac{KT_m^2 n_c VS_t}{\beta E} \quad (4) \\ &= KT_m \{ \ln(KT_m/\beta E) + \ln n_c VS_t \} \\ &= KT_m \left\{ \ln \frac{KT_m^2}{\beta E} + \ln \nu \right\} \\ &= KT_m \ln \nu \left(1 + \frac{\ln(KT_m^2/\beta E)}{\ln \nu} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{\ln(KT_m^2/\beta E)}{\ln \nu} \ll 1$$

$$\therefore E = KT_m \ln \nu$$

여기서 T.S.C.의 極大值溫度를 測定하면 트랩의 깊이 E가 計算된다. 溫度上昇速度를 바꾸면

$$E = KT_m \ln \frac{KT_m^2 n_c VS_t}{\beta E}$$

$$\frac{E}{KT_m} = \ln \frac{T_m^2}{\beta} + \ln \frac{Kn_c VS_t}{E}$$

$$\ln \frac{T_m^2}{\beta} = \frac{E}{KT_m} - \ln \frac{\nu K}{E}$$

$\ln \frac{T_m^2}{\beta}$ 와 $1/T_m$ 을 Y軸과 X軸座標를 취하면

$$\text{slope} = E/K$$

$$\therefore E = K \cdot \text{slope}$$

또한 강한 再結合인 경우에는 熱勵起電流가 最大值로 될 때 페르미 레벨(Fermi level)이 트랩의 깊이와 일치하게 된다.

3-3 CdS : Sb, In의 T.S.C.

CdS結晶母체에 Sb을 衝激시킨 스포트에 대하여 T.S.C.를 測定하였다. 그림 3은 溫度上昇速度 β 를 각각 0.11°C/S ~ 0.92°C/S까지 변화시켰을 때의 T.S.C.特性이다. 여기서 a曲線은 뚜렷한 重疊된 피이크 모양을 보여주며 다른 曲線들도 비슷한 모양을 하고 있다. 그리고 β 값을 빨리 할수록 溫度最大值의 位置는 高溫側에 이동되어 가고 있음을 보여주고 있다.

그림 4는 그림 3의 溫度最大值 T_m 에 대하여 $1/T_m$ 과 T_m^2/β 로 플롯(plot)시킨 것이다. 이것은 溫度最大值 151°K에 대응하는 것이며 이 그

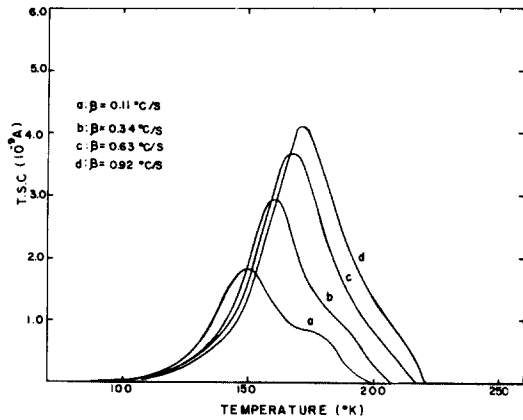


그림 3 溫度差에 따른 T.S.C.曲線
T.S.C. curves as a function of heating rate.

래프의 기울기로부터 트랩準位 0.25eV가 구해진다. 한편 그림 3 (a)의 重疊曲線을 분리시키기 위하여 液体窒素溫度로부터 昇溫시켜 가면 147°K를 最高點으로 첫번째 上昇曲線이 얻어지는데 이것은 얇은 곳의 電子를 放出시킨 結果가 된다. 곧 이어서 다시 液体窒素溫度까지 冷却시킨 후 재차 昇溫시켜 가면 이제는 181°K를 最高點으로 두번째 上昇曲線이 얻어진다. 이것은 깊은 곳의 電子를 放出시킨 結果가 되며 이상 測定結果를 표시한 것이 그림 5이다 (서벌 클리닝법). 트랩의 깊이를 구하기 위하여 初期上昇法 (initial rise method)⁽⁴⁾으로 플로트스킨 것이 그림 6이며 이들 그래프의 기울기로부터 0.253eV ($\beta=0.08^{\circ}\text{C}/\text{S}$, $T_m=147^{\circ}\text{K}$)와 0.31eV ($\beta=0.09^{\circ}\text{C}/\text{S}$, $T_m=181^{\circ}\text{K}$)를 얻었다.

Bube⁽¹⁰⁾는 熱處理하지 않은 試料에서 깊이 0.3 eV인 트랩을 발견하였으나 機構에 대해서는 명확한 판단을 내리지 못하고 있다. Woods⁽¹¹⁾의 생각을 따른다면 이 트랩은 cd-空孔으로 만들어진 것이라 생각된다. Woods는 0.25eV의 트랩에 대하여 S-空孔의 集束으로 트랩이 만들어졌다고 설명하고 있다. 그렇다면 室溫에서 光勵起시켰을 때 이 트랩은 消滅되어야 할 것이지만 그대로 존재하고 있다. 이것을 cd-空孔에서 생긴 것이나 그 複合의 차이에서 온 것이라 믿어진다.

결과로서 Sb을 衝激시킴으로써 Cd-空孔과 S-空孔이 동시에 만들어졌다고 생각한다. CdS 結晶에 In을 충격시킨 試料에 대하여 T.S.C.를 測定한 結果는 그림 7과 같다. 여기서 低溫部 (100°K

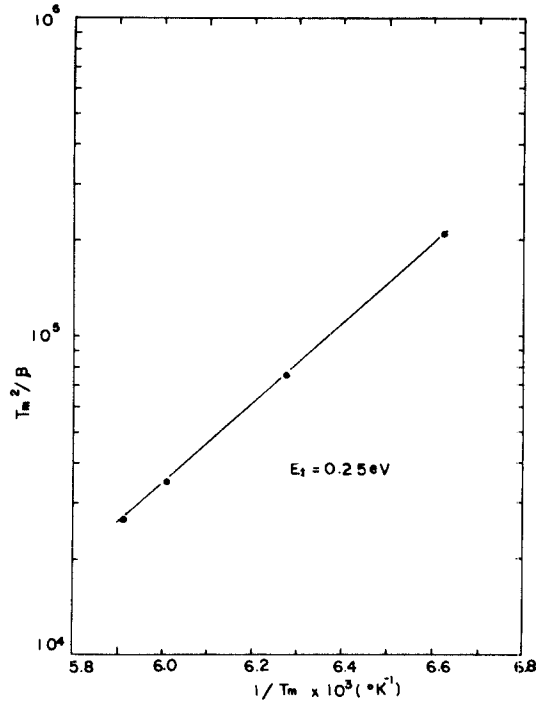


그림 4 그림 3 溫度特性解析과 트랩算出值 0.25eV
Analysis of the variable heating-rate data of Fig 3 to yield a value of trap depth of 0.25eV.

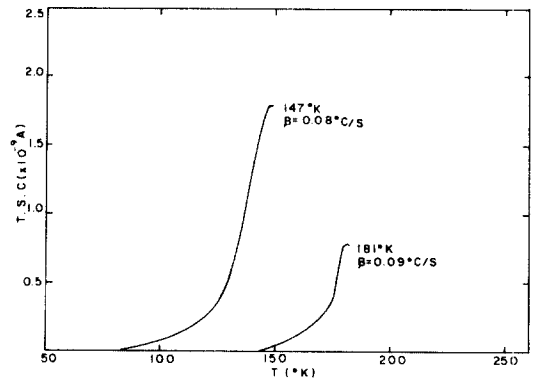


그림 5 그림 3(a)의 重疊피크分離結果
The separating results of overlapping peak from Fig 3a.

~200°K)의 重疊曲線을 서벌 클리닝法으로 분리시키면 그림 8과 같이 143°K까지에 一次上昇曲線과 183°K까지에 二次上昇曲線으로 분리되어진다.

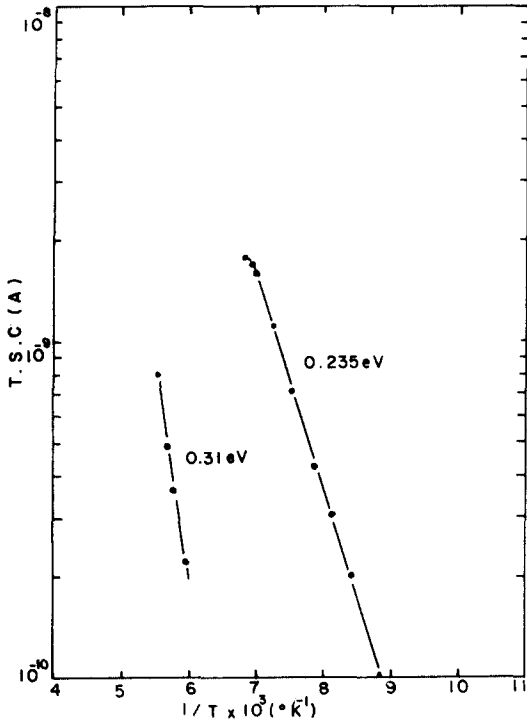


그림 6 그림 5의 온도逆函數와 T.S.C. 變量
Variation of conductivity glow curve (T.S.C.)
of Fig 5, as a function of the reciprocal of
the temperature.

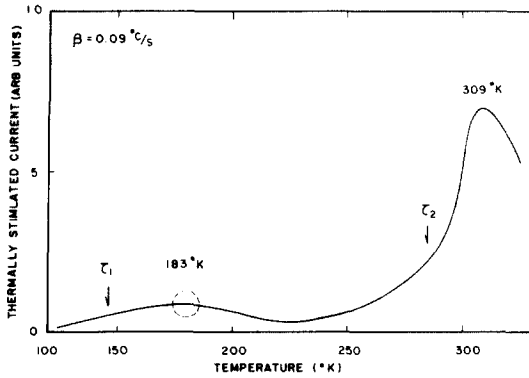


그림 7 온도上昇 0.09°C/s와 T.S.C. 曲線
Typical conductivity glow curves (T.S.C.)
at heating rate of 0.09°C/s.

그림 9는 그림 8의 T.S.C. 變化量을 온도 $1/T$ 로 플로트시킨 것이며 이상 T.S.C. 測定結果로부터 트랩準位를 算出하면 143°K (0.25eV), 183°K (0.31eV) 및 309°K (0.85eV)이다. Bube¹⁰ 등에 의

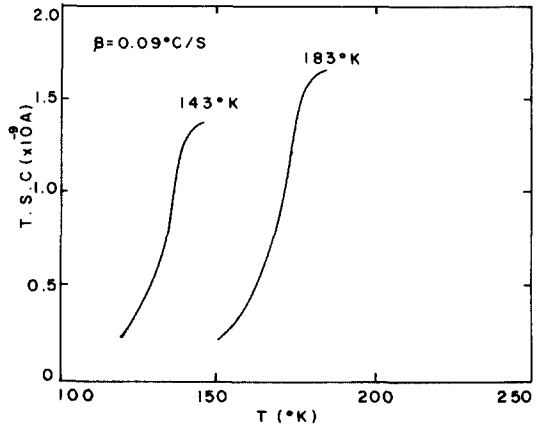


그림 8 그림 7의 重疊피크分離結果
Separating results of overlapping peak for Fig. 7.

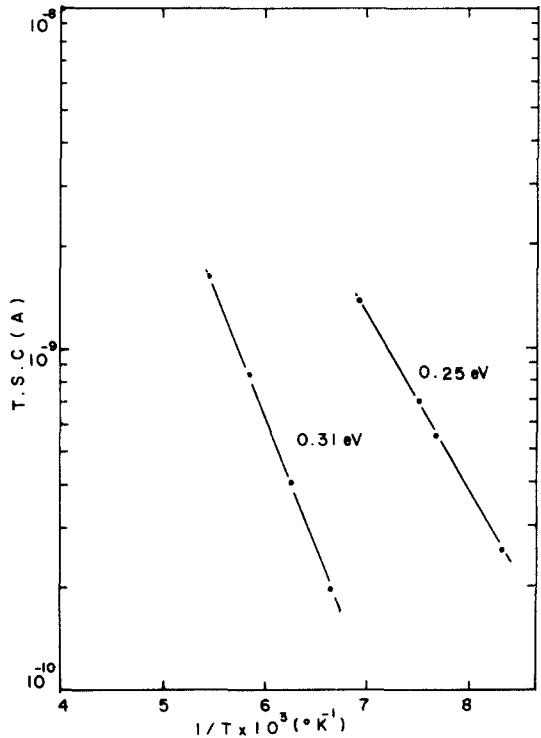


그림 9 그림 8의 온도逆函數와 T.S.C. 變量
Variation of conductivity glow curve (T.S.C.)
of Fig 8, as a function of the reciprocal of
the temperature.

하면 375°K로부터 光勵起시킨 그대로 冷却시켜 가면 室温附近에서 피이크가 생긴다는 것인데 純度가 높은 CdS, CdS_{0.87}, CdSe_{0.813}, CdS_{0.5}인 物質에 있어서도 똑같은 現象이 나타나고 있다. Woods⁽¹⁾등에 의하면 이 0.83eV 트랩은 光化學效果에 의해서 생긴 點狀缺陷의 複合現象이라 생각하고 있다. 그리하여 熱的으로 1개의 電子를 傳導帶에 방출하면 트랩이 解離되어 消滅한다. S 또는 Cd가 농후한 결과 어느 것이고 이 現象이 나타난다. 여기서 0.25eV 트랩準位는 S-空孔의 複合된 집합으로 이루어진 것이라 생각되며, 室温에서 光勵起시키면 複합이 解離되어 피이크가 나타나지 않는다. Bube에 의하면 0.82eV 트랩의 捕獲斷面積은 溫度에 대하여 일정하게 감소하고 있다. 여기서 구해진 값 0.85eV는 Bube의 0.82eV와 Woods의 0.83eV를 비교하면 약간의 차이가 있으나 같은 수준의 값이라 생각한다

4. 結 論

트랩이 없는 CdS結晶에 V族의 Sb를 충격시킨 결과 트랩이 만들어졌다. 重疊피이크에서 “서멀 클리닝法”을 사용하여 피이크를 분리시키면 0.25eV 및 0.31eV의 트랩準位임을 알 수 있었다. 이것은 Sb를 주입시키면 格子缺陷이 생긴다는 것을 말해주며 III族의 In을 충격시킨 試料에 있어서도 같은 위치 (0.25eV, 0.3eV)에 피이크가 나타나고 있다. 그런데 衝激시킨 스포트를 냉각시키면서 光勵起시키면 스포트에 변화가 생겨 0.25eV의 트랩이 사라지고 室温부근에서 0.85eV의 트랩이 새로 나타나고 있다. 이것은 Bube와 Woods의 결과와 잘 일치하고 있다. 이 트랩은 溫度에 크게 영향을 받고 있는데 光化學效果에 의해서 생긴 트랩이라 생각한다. 지금까지 測定結果로 보아 光傳導가 좋은 結晶에서 T.S.C. 가 잘 測定되었다.

參 考 文 獻

(1) Kobayashi, "Electron traps in CdS single crystal's obta-

ined by admittance spectroscopy on the Hetro- and schottky junctions," Applied Physics, vol. 18, pp. 345-352, 1979.

(2) Katsumi, "Thermally stimulated current in polyacetylene," J. J. A. P., vol. 20, pp. 867-870, 1981.

(3) shigeyoshi and Kiyokazu, "A New method for determining the trap depth from thrsmally stimulated current", J. J. A. P., vol. 19, pp. 597-606, 1980.

(4) 前田成欣·阪口清和, "フントラセン單結晶中の淺いトラップによる熱刺激電流" vol. 47, pp. 417-424, 1978.

(5) G. A. Somria, "Evaporation mechanism of CdS single crystals, I diffusion controlled evaporation of cadmium and sulphur doped CdS," J. Chem Phys, vol. 41, pp. 1394-1401, 1964.

(6) F. F. Morehead, "Injection mechanism and recombination kinetics in electroluminescent CdTe diodes", J. A. P. vol. 37, p. 3487, 1966.

(7) L. Clark, J. Woods, "Growth of single crystals of cadmium sulphide," International Conference on Crystal growth pp. 126-130, 1968.

(8) 生駒俊明, "半導体の深い不純物に關する實驗技術," 應用物理. vol. 48, pp. 443-446, 1979.

(9) R. Lawrence, R. H. Bube, "Photothermoelectric and thermally stimulated thermoelectric effects: Techniques in photoelectronic analysis," J. A. P., vol. 39, pp. 1807-1813, 1968.

(10) R. H. Bube, A. Gustavo, "Determination of electron trapping parameters," J. A. P. vol. 37, pp. 21-31, 1966.

(11) J. R. Brailsford, J. Woods, "Electron spin resonance in cadmium sulphide," J. P. C. (Proc. Phys Soc), ser. 2, vol. 1, pp. 1213-1219, 1968.



柳龍澤 (Yong Tek YOO) 正會員
 1933年 8月 19日生
 1957年 3月: 全南大學校 文理科大學 物理學科 卒業 (理學士)
 1977年 2月: 東國大學校 大學院 電子工學專攻 (工學碩士)
 1981年 2月: 全北大學校 大學院 電子工學專攻 過程修了
 1963年 3月~1971年 9月: 木浦教育大學 教授

1968年 4月~1970年 3月: 東京大學 工學部 物理工學科 修學
 1971年 9月~現在: 全南大學校 工科大學 副教授