

논문 93-15

광전도체의 CdS 단결정 성장과 물리적 특성

정태수*, 유평열*, 신영진**, 신현길**, 김택성**, 정철훈^{○○}, 이 훈^{○○},
신영신^{○○}, 홍광준***, 유기수^{○○○}Growth of CdS Single Crystal as Photoconductor
and Its Physical CharacteristicsT.S. Jeong, P.Y. Yu, Y.J. Shin, H.K. Shin, T.S. Kim, C.H. Jeong, H. Lee,
Y.S. Shin, K.J. Hong, and K.S. Rheu

요 약

승화방법으로 광전도체의 CdS 단결정을 성장하였고 외삽법으로 구한 a_0 와 c_0 의 격자상수 값은 각각 4.1318 Å과 6.7122 Å임을 알았다. Hall 측정값으로부터 상온에서의 CdS 단결정의 운반자 농도와 이동도는 각각 $\sim 10^{23} \text{m}^{-3}$ 과 $2.93 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{V sec}$ 이었으며 온도에 따른 이동도 변화는 33 K에서 150 K까지는 $T^{1/2}$ 에 따라 증가하는 경향이 있고 180 K에서 상온까지는 T^{-2} 에 따라 감소한 경향이 나타났다. 광전류 측정으로 부터 나타난 단파장대의 봉우리는 진성전이에 기인하는 봉우리였으며 이 봉우리의 에너지값은 CdS 광전도체에 에너지 밴드 갭과 동일한 값을 나타냄을 알았다.

Abstract

A CdS single crystal was grown by using sublimation method. Lattice constants, a_0 and c_0 , obtained by using extrapolation were 4.1318 Å and 6.7122 Å, respectively. The carrier density was $\sim 10^{23} \text{m}^{-3}$ and the mobility was $2.93 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{V-sec}$ from measured Hall data at room temperature. The mobility has a increasing tendency in proportion to $T^{1/2}$ from 33 K to 150 K and a decreasing tendency in proportion to T^{-2} from 180 K to room temperature. The short wavelength band peak measured from photocurrent was due to intrinsic transition, and the energy value of this peak was equal to the energy band gap of CdS photoconductor.

I. 서 론

- * 正會員 : 順天大學校 物理學科
(Dept. of Physics, Suncheon Nat'l Univ.)
- ** 正會員 : 全北大學校 物理學科
(Dept. of Physics, Jeonbuk Nat'l Univ.)
- 全北大學校 物理學科
(Dept. of Physics, Jeonbuk Nat'l Univ.)
- *** 正會員 : 朝鮮大學校 物理學科
(Dept. of Physics, Chosun Nat'l Univ.)
- 全北地方工業研究院
(National Industrial Technology Institute of Jeonbuk)
<접수일자 : 1993년 3월 2일>
- ※ 본 논문은 상공부 지원 생산 기술연구원의 연구비 지원으로 수행되었음.

CdS는 고감도의 II-VI족 화합물 광전도 반도체^[1]인데 CdS 광전도면은 제작방법에 따라 단결정형, 소결형, 증착형등으로 나누며 고감도이면서 대면적으로 제작이 용이한 소결형이 가장 많이 쓰인다. CdS 셀은 응답속도가 느리기는 하지만 작고 가벼울 뿐더러 아주 높은 감도를 나타내며 분광감도가 시감도와 비슷하기 때문에 카메라의 노출계, 가로등의 자동점멸기, 광전 릴레이 등에 사용되고 있고 반도체에서는 장파장과 가시광에 대한 광전도형 검출기가 실용화^[2]되어 사용되고 있다. 그러나 단파장 영역에서의 광전도형 과

검출기는 단파장 빛의 흡수 계수가 커서 광흡수에 의한 광전도 효과가 주로 표면층에서 생기기 때문에 결정 표면에서의 재결합, 개스의 흡착등이 문제가 되어 이를 유용하게 검출하는 것이 쉽지 않아 UV용 광전도형 광검출기로는 사용되지 않는다. 이와같은 광전도형^[2,3]에는 p-n 접합형과 덩어리(bulk) 효과형 두가지가 있으며 전자는 p-n 접합의 광전도 현상을 이용하는 광트랜지스터와 p-n 광다이오드(photodiode) 같은 소자로 사용하고 후자는 덩어리 효과만을 이용한다.

본 연구에서는 p-n 접합없이 덩어리만을 사용하는 광전도체의 CdS 단결정을 승화방법으로^[4-6] 성장하여 Hall효과와 광전류(photo-current) 등의 물성적인 특성을 측정하는 것을 목적으로 하였다.

II. 실험

1. 실험장치 및 방법

1. 1 결정 성장관 제작

ESPI 제품의 Lectro Luminescent Grade (K982)용 6N의 CdS분말을 수분과 휘발성 기체를 제거하기 위해 $\sim 10^{-6}$ torr 정도의 진공도를 유지하면서 250°C에서 2

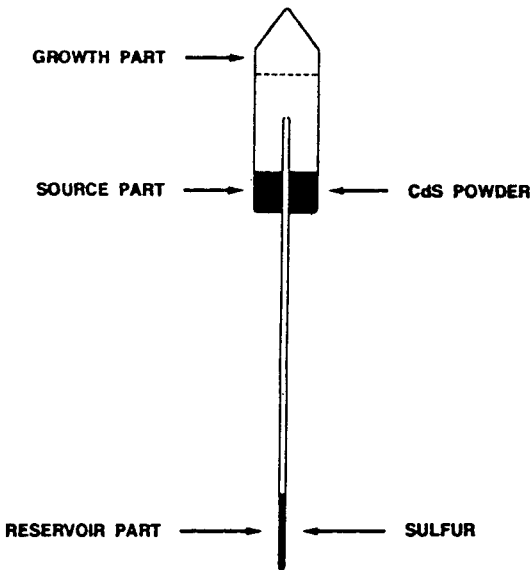


그림 1. 전형적인 결정성장관
Fig. 1. A typical growth capsule.

시간 동안 예비 가열하였다. 이렇게 열처리한 분말 8g을 길이 100mm, 내경 22mm, 외경 25mm인 수정관에 넣고 순도 6N인 황을 길이 450mm, 내경 3mm, 외경 5mm인 수정관에 넣어 그림 1과 같이 진공 봉입하였다. 이때 황이 차지한 수정관의 길이는 60mm이었다.

1. 2 승화용 수직 2단 전기로 제작

승화방법을 이용한 CdS 단결정 성장용 수직 2단 전기로를 그림 2에서와 같이 제작하기 위하여 1.6mm 칸탈선을 감은 열선 주위에 내열 시멘트(HACT-140)를 붓고 다시 그 주위에 단열시멘트(INCT-120S)를 부어 소성시켜 로를 만들고 이 로의 고온부와 저온부의 크기를 각각 33cm와 38cm가 되게 하였다. 고온부에서는 14개, 저온부에서는 16개의 온도 조절용 단자를 뽑아내어 각각 병렬로 가변저항을 연결하고 온도조절기(HY-8000S)를 통하여 전기로의 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 이와같이 제작된 전기로를 수직으로 세우고 그 위에 결정 성장관을 걸어 당길 수 있도록 DC모터와 감속기어(1/7500)를 설치하였다. 또한 입력 전압을 안정시키기 위하여 자동전압 조절장치(SEC, EMT 4228C, 29.9 KW)를 사용하였다.

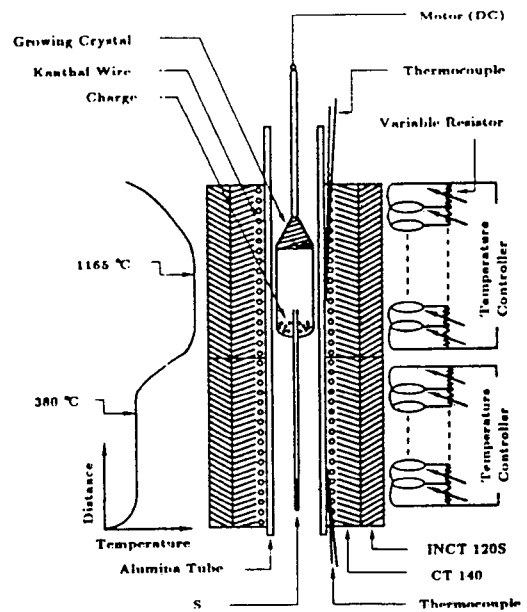


그림 2. CdS 단결정을 성장하기 위한 승화방법의 개략도

Fig. 2. Schematic diagram of a sublimation method for the growth of CdS single crystal.

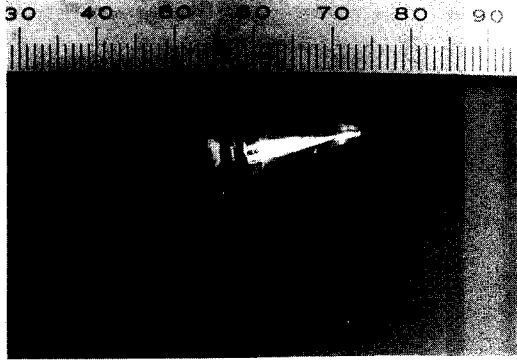
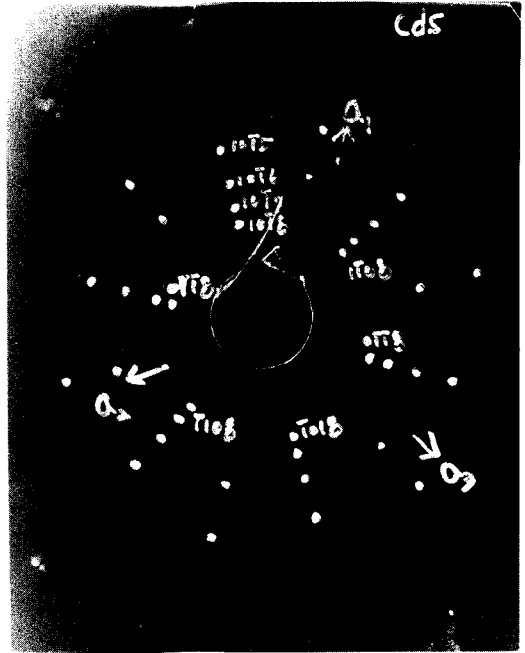


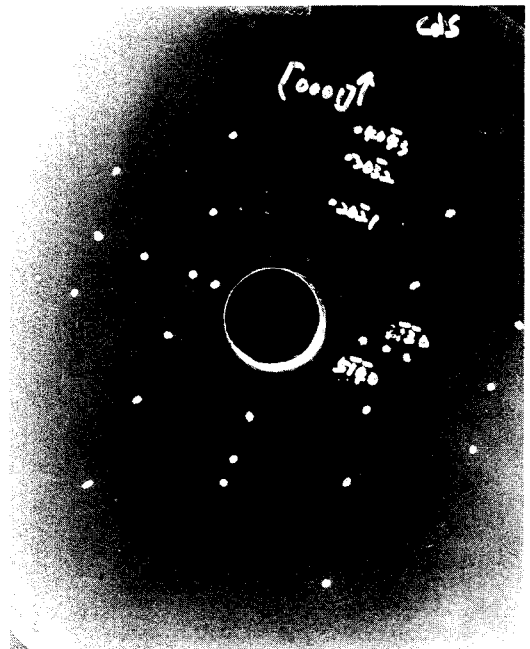
그림 3. 승화법으로 성장한 CdS 단결정의 사진
 Fig. 3. Photograph of CdS single crystal grown by sublimation method.

1. 3 단결정 성장

그림 2와 같은 온도구배를 갖는 승화용 전기로에 결정 성장관을 CdS분말과 결정성장 부분의 온도가 각각 1025°C와 1165°C가 되도록 수직하게 놓고 24시간 예비 가열한 뒤에 시간당 온도를 10°C씩 상승시키면서 모터로 결정 성장관을 14시간 동안 수직으로 9cm를 끌어 올려 분말 부분과 결정성장 부분 그리고 충전제 역할을 하는 황부분 등이 각각 1165°C와 1150°C, 380°C가 되는 위치에 오도록 한다. 이러한 온도 아래에서 결정 성장관을 시간당 0.3mm로 134시간 동안 4cm 끌어 올려 CdS분말이 결정성장 부분에 승화되어 결정이 성장되도록 감속기어를 이용하여 서서히 끌어 올린다. 시간당 0.3mm 보다 더 빠른 속도로 끌어 올리게 되면 충전제 부분의 황의 증기압이 높게 되어 결정의 안쪽이 오목하게 패이거나 많은 빈공간을 형성하였고 시료의 분말을 결정 성장관의 허용 체적에 비해 많이 넣고 결정 성장관을 끌어 올리는 속도를 빠르게 하면 같은 온도구배내에서 승화되는 시료의 양이 많게 되어 바늘 모양과 판상형태의 결정이 혼합되어 성장되었다. 따라서 결정 성장관을 시간당 0.3mm로 서서히 끌어 올려 충전제 부분의 황의 증기압이 결정 성장관 내부의 압을 조절해주는 역할만을 하도록 하여 결정의 stoichiometry에 영향을 주지 않도록 하고 결정을 성장하는 동안 로의 온도구배가 ± 1°C이상 변하지 않도록 실험실 내의 온도를 일정하게 유지하고 온도를 조절하면서 결정을 성장하였다. 이와같이 성장이 끝나면 결정 성장관을 시간당 20°C씩 온도를 낮추면서 21시간 동안 5cm를 끌어 올려 전원을



(a)



(b)

그림 4. (a) (0001)면과 (b) (10 $\bar{1}$ 0)면의 Laue 배면 반사 무늬
 Fig. 4. Back-reflection Laue patterns corresponding to the (a) (0001) plane and (b) (10 $\bar{1}$ 0) plane.

고고 24시간이 지난 후에 결정 성장판을 꺼내었다. 성장된 결정은 그림 3에서와 같이 높이와 직경이 각각 19mm와 11mm인 원추형의 광택이 있는 결정이었다.

III. 실험 결과 및 논의

1. 결정구조

성장된 CdS 결정이 육방정계의 단결정으로 성장되었는지를 알아보기 위해 Laue 배면 반사법(Laue back reflection)을 이용하여 그림 4와 같이 Laue무늬를 얻었다. Laue 무늬는 (0001)면과 (10 $\bar{1}$ 0)면으로 성장된 결정이 육방정계의 단결정으로 성장되었음을 보여주며 결정 성장판의 길이 방향이 결정의 c축 방향임을 알 수 있었다. 또한 분말법의 X-ray 회절 무늬로부터 구한

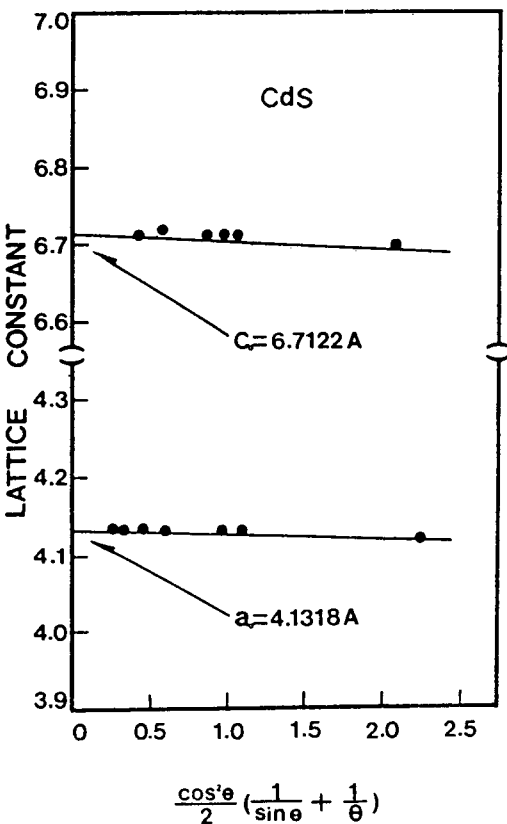


그림 5. 외삽법으로 측정된 CdS 단결정의 격자상수
Fig. 5. Lattice parameters of CdS single crystal measured by extrapolation.

Miller-Bravais 지수는 면간격 d에 의한 θ 값이 ASTM 카드와 일치하는 값들이었으며 이때 외삽법으로 구한 격자상수 a_0 와 c_0 값은 그림 5에서 처럼 각각 4.1318Å과 6.7122Å이었다.

2. Hall 효과

승화방법으로 성장한 CdS 단결정을 van der Pauw 방법으로 Hall효과를 측정하기 위하여 (10 $\bar{1}$ 0)면으로 자른 단결정을 가로, 세로, 높이가 2mm×2mm×0.4 mm가 되게 자르고 4곳의 모서리에 인듐 증착을 하여 Hall효과 측정용 시료를 만들어 293 K에서 33 K까지 온도 변화를 시키면서 Hall 효과를 측정하였고 그 결과를 표 1에 보였다. 표 1에서 처럼 측정된 Hall계수의 부호가 음의 값을 나타내어 성장된 단결정이 n-형으로 성장되었음을 알았고 상온에서 운반자 농도는 $1.28 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$ 이었으며, 이때 ln 대 온도 T^{-1} 의 기울기로부터 구한 활성화에너지는 0.032 eV 이었다. 또한 이동도는 상온에서 $2.93 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 이었고 그림 6에서 처럼 이동도는 180 K에서 상온까지 온도가 증가함에 따라 T^{-2} 에 비례하여 감소하였고 33 K에서 150 K까지는 $T^{1/2}$ 에 따라 이동도가 증가하는 경향을 나타내었다.

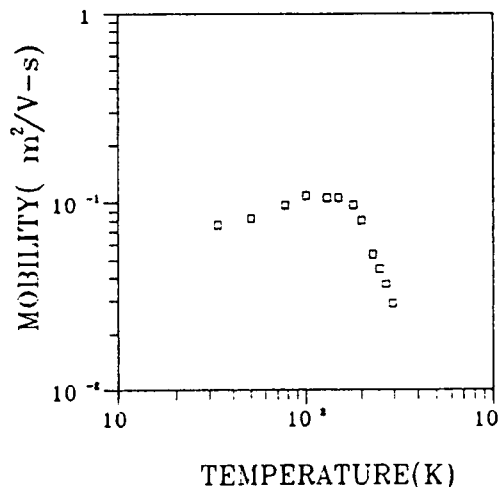


그림 6. 승화방법으로 성장한 CdS 단결정의 온도에 따른 이동도의 변화.
Fig. 6. Variation of mobility with temperature in CdS single crystal grown by sublimation method.

표 1. CdS 단결정의 Hall 데이터

Table 1. Hall data of CdS single crystal

Temp.(K)	$\sigma(\Omega^{-1}m^{-1})$	$R_H(m^3/c)$	$\mu(m^2/V\text{-sec})$	$n(m^{-3})$
293	603.75	-4.68×10^{-5}	2.93×10^{-2}	-1.28×10^{23}
270	653.12	-5.67×10^{-5}	3.70×10^{-2}	-1.10×10^{23}
250	685.42	-6.48×10^{-5}	4.44×10^{22}	-9.63×10^{22}
230	731.78	-7.29×10^{-5}	5.34×10^{-2}	-8.56×10^{22}
200	791.99	-1.01×10^{-4}	8.02×10^{-2}	-6.16×10^{22}
180	805.58	-1.22×10^{-4}	9.79×10^{-2}	-5.14×10^{22}
150	750.64	-1.42×10^{-4}	1.06×10^{-1}	-4.40×10^{22}
130	675.39	-1.58×10^{-4}	1.07×10^{-1}	-3.95×10^{22}
100	615.03	-1.78×10^{-4}	1.10×10^{-1}	-3.50×10^{22}
77	549.32	-1.78×10^{-4}	9.79×10^{-2}	-3.50×10^{22}
50	443.15	-1.86×10^{-4}	8.26×10^{-2}	-3.35×10^{22}
33	401.87	-1.90×10^{-4}	7.65×10^{-2}	-3.28×10^{22}

3. 광전류

그림 7은 열처리 하지않은 시료를 (10 $\bar{1}0$)면의 c축에 수직하게 편광된 단색광을 조사하면서 온도변화에 따른 광전류의 스펙트럼 응답을 나타낸 것이다. 두 개의 봉우리중 단파장대의 봉우리는 밴드 갭에 대응하는 봉우리로 보이며 장파장대의 봉우리는 단결정의 결함에 기인하여 생기는 봉우리로 여겨진다. 그리고 단파장영역에서 광전류가 감소하는 현상이 보이는데 이는 단파장 영역에서 광흡수가 극히 표면에서 일어나고 이때 생긴 전자와 호일은 바로 결합하게 되어 전도 전자로써 수명이 짧아 광전류의 감소현상이 생긴 결과^[7]로 보인다. CdS와 같은 비등방성 결정은 결정의 c축에 수직하게 편광된 빛을 입사하느냐 평행하게 편광된 빛을 입사시키느냐에 따라 밴드 갭이 달라 나타나는데 Bube^[8]는 CdS의 c축에 대해 수직하게 편광된 단색광이 입사했을때는 513.4nm(2.4150 eV)이고 평행하게 편광된 단색광이 입사했을때는 509.5nm(2.4335 eV)라 하였으며 편광된 빛이 결정의 c축과 어떠한 각도로 만나느냐에 따라 극대점과 극소점이 생기는 편광 효과를 갖는다고 하였다.

표 2에서 단파장대의 광전류 봉우리들은 광학적 밴드 갭 $E_g(T)$ (Ref.9)와 비교해보면 293 K에서 100 K 까지는 같은 에너지를 가지고 있어 가전자대 $\Gamma_9(A)$ 에 있는 전자가 전도대 Γ_7 으로 광여기에 의해 들떠 전극에 이끌리어 나타난 봉우리로 보이며 이는 가전

자대의 전자가 전도대로 직접 전이하여 생긴 진성전 이^[10,11]에 의한 것으로 여겨진다. 50 K와 33K는 광학적 밴드 갭 $E_g(T)$ 와 비교해서 각각 0.0263 eV와 0.0325 eV만큼 작은데 엑시톤 결합 에너지^[12]가 전도대 아래 0.029 eV 정도에 존재하므로 이들 봉우리들은 엑시톤 A에 의한 광전류 봉우리로 고찰된다.

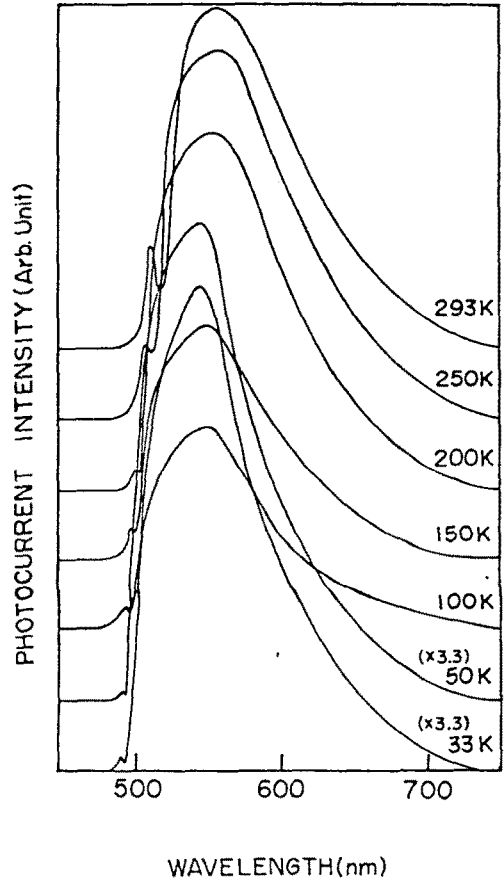


그림 7. 승화법으로 성장한 CdS 단결정의 광전류 스펙트럼

Fig. 7. Photocurrent spectra of CdS single crystal grown by sublimation method.

장파장대에서 단결정의 결함에 기인한 것으로 보이는 광전류는 293 K에서 554nm(2.238 eV)에 나타나 있으며 250 K에서 가장 큰 광전류 봉우리를 보여준다.

표 2. 단과장대의 광전류 봉우리와 광학적 밴드 갭 $E_g(T)$ 와의 비교

Table 2. The comparison of photocurrent peak at the short wavelength band and optical band gap $E_g(T)$

Temp. (K)	Optical band gap $E_g(T)$ (eV)	Photocurrent peak at the short wavelength band			Fine structure
		energy (eV)	wavelength (nm)	difference (eV)	
293	2.4276	2.4240	511.5	0.0036	$\Gamma_9(A) \rightarrow \Gamma_7$
250	2.4500	2.4503	506	0.0003	$\Gamma_9(A) \rightarrow \Gamma_7$
200	2.4760	2.4797	500	0.0037	$\Gamma_9(A) \rightarrow \Gamma_7$
150	2.5020	2.4997	496	0.0023	$\Gamma_9(A) \rightarrow \Gamma_7$
100	2.5280	2.5252	491	0.0028	$\Gamma_9(A) \rightarrow \Gamma_7$
50	2.5540	2.5277	490.5	0.0263	Ex(A)
33	2.5628	2.5303	490	0.0325	Ex(A)

4. 광전도 셀의 기본특성

좋은 광전도체로서 특성을 갖기 위해서는, 첫째 광전도 셀이 광전류 (pc) 대 암전류 (dc)의 비 즉, pc/dc 값이 $\sim 10^6$ 배 이상 클수록 좋으며, 둘째 광전도 셀의 회로내 셀의 출력 신호와 민감한 표면 위에 입사된 빛의 세기 사이의 관계인 감도 (γ)는 0.8이상이어야 하며,^[13] 셋째 빛 조사에 의한 전류 대 전압 관계에서 광전도 셀은 어느 공급전압과 빛조사전류 내에서는 선형적인 관계를 유지하지만 그 점을 넘어서면 선형적인 관계가 깨져 편향되는데 이 한계값을 최대허용소비전력이라 하고 소모전력으로 나타내는데 이와같은 최대허용소비전력 값은 80 mW 이상은 되어야 한다.^[2] 끝으로 응답시간은 오름시간(rise time)과 내림시간(decay time) 모두가 10 ms 이내 정도면 무난한데 이러한 응답시간은 빛의 세기와 부하저항, 결정 생성조건, 주변온도 등 여러 조건과 관계한다. 따라서 이와같은 여러조건을 만족할때 좋은 광전도체라 할 수 있는데 본 연구에서 측정된 pc/dc 값은 1.1 배 이었으며 감도(γ)는 0.01이었고 최대허용소비전력은 6.5 mW, 응답시간은 수 sec 정도이었다. 이들 수치들은 열처리하지않은 as-grown 상태에서의 값들이며 이러한 CdS 단결정을 공기나 진공, Cd 증기 분위기 등에서 적당한 열처리하면 앞에서 언급한 바와같은 좋은 광전도 셀을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

IV. 결 론

승화 방법으로 성장한 CdS는 육방정으로 성장되었고 격자상수 a_0 와 c_0 값이 각각 4.1318Å과 6.7122Å이었다. 운반자 농도는 상온에서 $1.28 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ 이였으며 이동도는 $2.93 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 이었다. Hall 이동도에서 150 K에서 293 K까지는 T^{-2} 에 비례하면서 감소하는 경향을 나타냈고 33 K에서 130 K까지는 $T^{1/2}$ 에 따라 증가하는 경향을 나타냈다.

광전류 측정으로부터 엑시톤 A에 의한 광전류 봉우리를 관찰하였다. 또한 광전도 셀로의 응용성을 알아보고자 측정된 기본특성은 그다지 좋지않게 측정되었으나 pc/dc 비와 감도, 최대허용소비전력, 응답시간 등의 값을 크게 하기 위해서는 공기와 진공, Cd 증기 분위기 등으로 어떻게 열처리 하였느냐에 따라 크게 좌우되므로 이와같이 성장된 as-grown 상태의 단결정의 광전도 셀을 여기에 맞게 열처리함으로써 좋은 광전도체를 얻을 수 있을 것으로 여겨진다.

참 고 문 헌

- [1] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Wiley, New York, pp. 158-171, 1960.
- [2] Hamamatsu Photonics K. K., *CdS photoconductive Cells*, Hamamatsu, pp. 2-6, 1985.
- [3] 片岡照榮, 紫田幸男, 高木喬清, 山崎弘郎, *Sensor Handbook*, 培風館, pp. 74-76, 113-119 & 242-248, 1986.
- [4] L. Clark and J. Woods, "Growth of single crystals of cadmium sulfide," *J. Cryst. Growth*, **3&4**, 126, 1968.
- [5] P. D. Fochs, W. George, and P. D. Augustus, "Growth of cadmium sulphide single crystals of controlled composition from the vapour phase," *J. Cryst. Growth*, **3&4**, 122, 1968.
- [6] G. J. Russell and J. Woods, "The growth of CdS in sealed silica capsules," *J. Cryst. Growth*, **46**, 323, 1979.
- [7] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Wiley, New York, p. 391, 1960.
- [8] R. H. Bube, *Photoconductivity of solids*, Wiley, New York, pp. 242-246, 1969.

[9] B. Ray, *II - IV Compounds*, Pergamon press, Oxford, p. 54, 1969.

[10] C. C. Klick, "Luminescence and photoconductivity in cadmium sulfide at the absorption edge." *Phys. Rev.*, 89, 274, 1953.

[11] R. H. Bube, "Composition of surface-exited and volume-exited photoconduction in cadmium sul-

fide crystals." *Phys. Rev.*, 101, 1668, 1956.

[12] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 5th ed. p. 323, 1976.

[13] W. Budde, *Physical Detectors of Optical Radiation in Optical Radiation Measurements*, Academic, New York, vol.4, pp. 218-224, 1983.

著 者 紹 介

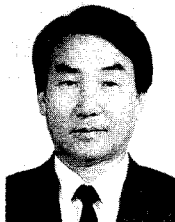


정 태 수

1985년 2월 전북대학교 물리학과 졸업(이학사). 1989년 2월 동 대학원 졸업(이학석사). 1993년 2월 동 대학원 졸업(이학박사). 1993년 현재 순천대학교 물리학과 조교. 1992년 10월 한국물리학회논문상 수상.

유 평 열

1981년 2월 전북대학교 물리교육과 졸업(이학사). 1984년 2월 동 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1990년 2월 동 대학원 졸업(이학박사). 1987년 8월~1993년 현재 순천대학교 물리학과 전임강사, 조교수. 1992년 7월~1993년 6월 New York City Univ. 해외연수.



신 영 진

1957년 3월 전북대학교 물리학과 졸업(이학사). 1961년 3월 동 대학원 졸업(이학석사). 1981년 8월 중앙대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1965년 3월~1993년 현재 전북대학교 물리학과 전임강사, 조교수, 부교수, 교수. 1984년 7월~1985년 7월 Missouri-columbia Univ. 해외연수. 1992년 10월 한국물리학회 논문상 수상. 주관심분야: 고체물리(반도체, 광센서).

정 철 훈

1993년 현재 전북대학교 대학원 물리학과 석사과정 재학중.



신 현 길

1983년 2월 전북대학교 물리학과 졸업(이학사). 1985년 2월 동 대학원 졸업(이학석사). 1993년 현재 전북대학교 대학원 물리학과 박사과정 재학중.



김 택 성

1989년 2월 전북대학교 물리학과 졸업(이학사). 1991년 2월 동 대학원 졸업(이학석사). 1993년 현재 전북대학교 대학원 물리학과 박사과정 재학중.

이 훈

1993년 현재 전북대학교 대학원 물리학과 석사과정 재학중.

신 영 신

1993년 현재 전북대학교 대학원 물리학과 석사과정 재학중.

홍 광 준 : 논문 93-01, p.10 참조.

현재 조선대학교 물리학과 조교수.



유 기 수

1973년 2월 전북대학교 물리학과 졸업(이학사). 1991년 2월 동 대학원 졸업(이학석사). 1993년 현재 전북지방공업기술원.