

승화법에 의한 CdS 단결정 성장

정태수, 김현숙, 유평렬, 신영진*, 신현길*, 김택성*, 정철훈*, 이훈*, 신영신*, 강신국*
정경수*, 홍광준**

순천대학교 물리학과, 순천, 540-742

* 전북대학교 물리학과, 전주, 560-756

** 조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

Growth of CdS Single Crystal by Sublimation Method

T. S. Jeong, H. S. Kim, P. Y. Yu, Y. J. Shin*, H. K. Shin*, T. S. Kim*, C. H. Jeong*,
H. Lee*, Y. S. Shin*, S. K. Kang*, K. S. Jeong* and K. J. Hong**

Dept. of Physics, Suncheon Nat'l Univ., Suncheon, 540-742, KOREA

*Dept. of Physics, Jeonbuk Nat'l Univ., Jeonju, 560-756, KOREA

**Dept. of Physics, Chosun Univ., Kwangju, 501-759, KOREA

요 약

수직 2단 전기로를 제작하고 결정성장관에 꼬리관을 연결하여 seed 결정 없이 승화 방법으로 CdS 결정을 성장하였다. 이때 시료부분과 성장부분의 온도차 ΔT 가 이론적인 값 14.7°C 와 비교해서 실험적으로 얻은 값이 15°C 로 아주 일치하는 값을 나타내었다. 이때 꼬리관의 온도를 110°C 로 시간당 0.38mm 정도로 빨리 결정성장관을 끌어 올려 결정을 성장하였다. 분말법의 X-선 회절무늬와 Laue 배면 반사법의 Laue 무늬로부터 성장된 결정이 육방정이고 결정성장관의 길이 방향으로 c축을 갖는 단결정임을 확인하였다. 또한 CdS 단결정은 상온에서 전자 이동도와 운반자 밀도는 각각 $316\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 와 $2.90 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 정도이었다.

ABSTRACT

We has made 2-zone vertical electric furnace and has been grown CdS single crystal by sublimation method in crystal growth tube with tail tube without seed crystal for growth. While it has been growing, temperature difference ΔT of source and growth part has nearly agreed with theoretical value 14.7°C and experimental value 15°C . Then, crystal of best quality has been grown, when temperature of tail tube has been 110°C , in spite of quickly pulling up crystal growth tube a degree 0.38mm per hour. The grown crystal have had hexagonal structure and single crystal with c-axis to length of crystal

growth tube from X-ray diffraction pattern of powder method and Laue pattern of back reflection Laue method. Also, the mobility and carrier density from Hall effect measurement have been $316 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ and $2.90 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ at the room temperature, respectively.

1. 서 론

CdS는 녹는점이 매우 높기 때문에 단결정을 성장하는 데는 기상성장방법[1-8]이 오랫동안 연구되어져 왔다. 이와같은 기상성장에는 첫째로 열려진 관의 대기압 아래에서 불활성기체(예를들어 알곤이나 질소등)를 흘려 주면서 성장하는 Piper와 Polich방법[1]에 의한 성장[2-3]과 이의 개량형인 Reynolds와 Czyzak방법[4]이 있으며 둘째로 진공으로 봉입되어 닫혀진 관 내에서 승화되는 방법[5-8]을 이용해서 단결정을 성장하는 방법등이 있다. 또한 후자에서는 닫혀진 관 내부의 stoichiometry를 조절해 주기 위해 닫혀진 관 즉 결정성장관에 충전제로써 황이나 카드뮴을 넣은 꼬리관을 결정성장관에 연결하는 방법[3,5-7]과 충전제의 꼬리관 없이 결정성장관만으로 성장하는 방법[8]으로 나뉜다.

본 연구에서는 온도조절이 용이한 수직2단 전기로를 제작해서 황을 넣은 꼬리관을 결정성장관에 연결하고 seed 결정을 넣지 않은 승화방법으로 CdS 단결정을 성장하며 결정성장시의 성장 mechanism과 결정구조, Hall효과 등의 물리적인 특성을 연구하였다.

2. 실 험

2.1. 결정성장관 준비

ESPI 제품의 K982 CdS 분말을 수분 및 휘발성 기체를 제거하기 위하여 10^{-6}torr 진공속에서 300°C 로 2시간 예비가열하고 예비가열된 시료 12g을 Fig. 1에서와 같이 결정성장관에 넣었다. 이때 결정성장관의 성장부분과 시료부분의 내경을 각각 15mm와 22mm로 하여 총길이가 100mm가 되게 하고 충전제의 꼬리부분은

6N의 황분말을 길이 450mm, 내경 3mm인 수정관의 끝부분에 60mg 되게 넣어 10^{-6}torr 진공속에서 봉입하여 결정성장관을 제작하였다. 그리고 결정성장관의 성장부분에는 성장을 위한 seed 결정을 넣지 않았다.

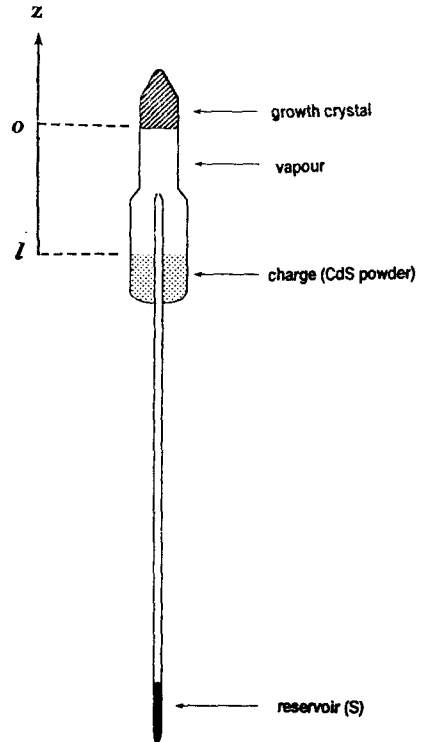


Fig. 1. Ampoule of growth tube.

2.2. 결정성장

결정을 성장하기 위하여 Fig. 2와 같이 열선을 칸탈선으로 감아 고온부와 저온부 노에서 온도조절을 쉽게 할 수 있도록 여러 단자를 뽑아 내어 단자와 단자 사이를 가변저항을 연결하여 수직2단 전기로를 제작하였고 결정성장관

을 아주 느린 속도로 끌 수 있도록 dc모터와 감속기어(1/7500)를 이용하였으며 입력전압을 안정화하기 위하여 자동전압 안정장치(SEC, EMT, 4228C, 29.9KW)를 사용하였다. 이와같이 장치된 수직2단 전기로에 결정성장관을 넣고 결정을 성장하기 위하여 다음의 세단계를 거친다. 첫째 결정성장관의 증기압을 안정화시키기 위하여 시료부분과 성장부분의 온도를 서서히 올려 각각 1025℃와 1165℃가 되게 한후 24시간 가열한 다음 시료부분의 온도를 1025℃에서 1165℃가 되도록 시간당 10℃씩 증가시키면서 14시간 동안 9cm를 모터와 감속기어로 결정성장관을 끌어 올려 최종적으로는 시료부분과 성장부분, 충전제 부분이 각각 1165℃와 1150℃, 110℃ 등이 되게 하여 Fig. 2와 같은 온도 구배를 갖도록 한다. 둘째로 결정을 성장시키기 위하여 이와같은 온도가 ±1℃이상 변하지 않도록 유지하면서 시간당 0.38mm로 105시간동안 4cm를 끌어 올려 결정을 성장시킨다. 세번째로는 결정을 소성시키기 위하여

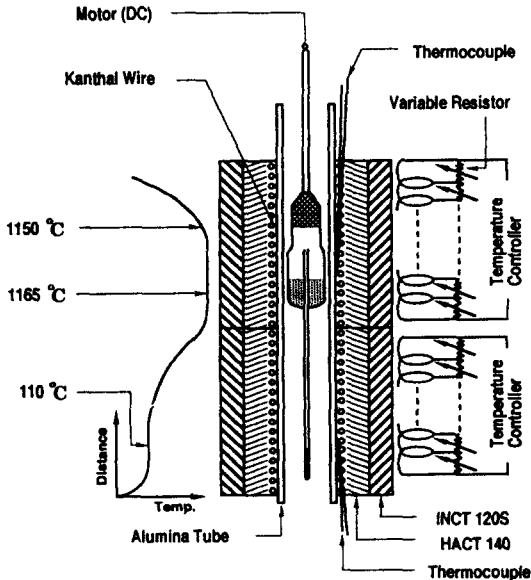


Fig. 2. Experimental arrangement for growth of CdS single crystal by sublimation method.

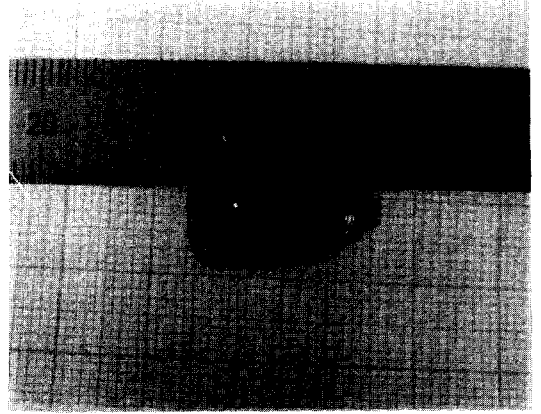


Fig. 3. Photograph for CdS single crystal of bulk-type grown by sublimation method.

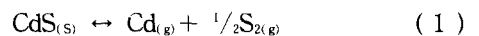
시간당 20℃씩 온도를 내리면서 5cm를 21시간 동안 끌어 올린 다음 결정성장관을 꺼낸다. 그러나 결정성장관을 바로 꺼내거나 너무 서서히 온도를 내리지 않는 이유는 급작스런 온도변화에 의한 결정성장관의 폭발과 수축편차에 의한 결정의 깨짐을 방지하고 성장하는 동안 안정된 부분압이 계속 유지됨으로써 결정에 대한 물리적인 의미가 줄어드는 것을 방지하기 위함이다. 따라서 적절한 소성과정을 거쳐 성장된 결정은 Fig. 3과 같이 직경과 높이가 각각 15mm와 19mm인 아주 큰 황색의 결정이었다.

3. 실험적인 결과

3.1. 성장에 관한 Mechanism

3.1.1. CdS 해리방정식

CdS의 결정성장시 승화방법에 대한 해리 방정식[9]은



이며 두 성분의 부분압은 평형상수 K_p

$$K_p = P_{\text{Cd}} \cdot P_{\text{S}_2} \quad (2)$$

로 지배되며 CdS의 전체 증기압 P는

$$P = P_{Cd} + P_{S_2} \quad (3)$$

이다. 따라서 어느 온도에서 전체 증기압이 최소가 되려면 전체 증기압을 미분한 $\partial P / \partial P_{Cd}$ 와 $\partial P / \partial P_{S_2}$ 이 0이 되어야 하므로 식(3)에 식(2)를 대입해서 미분하면

$$P_{Cd} = 2 P_{S_2} = 2^{1/3} \cdot K_p^{1/3} \quad (4)$$

이고 최소 증기압 P_{min} 은 $P = P_{min}$ 일때 식(4)를 식(3)에 대입해서 풀면

$$P_{min} = 3/2 \cdot 2^{1/3} \cdot K_p^{1/3} \quad (5)$$

가 된다.

3.1.2. 수학적 모델에 의한 성장 온도차 ΔT

Cutter와 Woods[10]은 결정성장관에 충전제 부분의 꼬리관을 연결하여 결정을 성장하는 승화과정을 수학적 모델에 가정하여 ZnSe에 대하여 적용하였다. 이와 같은 모델을 CdS에 대하여 도입해 보면 먼저 평형상수 K_p 는 온도 변화에 따라

$$\log K_p = (a/T) + b \quad (a, b: \text{상수}) \quad (6)$$

이고 Fig. 1에서 결정성장관의 성장부분($Z=0$)과 시료부분($Z=l$)에서의 K_p 는 각각

$$K_{p_1} = P_{Cd}^2(l) \cdot P_{S_2}(l) \quad (7)$$

$$K_{p_0} = P_{Cd}^2(0) \cdot P_{S_2}(0) \quad (8)$$

으로 나타낼 수 있다. 그러므로 온도 변화에 따른 평형상수는

$$\log K_{p_1} = (a/T_1) + b \quad (Z=l) \quad (9)$$

$$\log K_{p_0} = (a/T_0) + b \quad (Z=0) \quad (10)$$

으로 나타내며 성장할때 결정성장관의 성장부분의 온도 T_0 와 시료부분의 온도 T_1 사이의 온도차 ΔT 를 K_p 의 양으로 기술할 수 있다. 이때의 ΔT 의 값은

$$\Delta T = -T_1 \cdot T_0/a \cdot \log(K_{p_1}/K_{p_0}) \quad (11)$$

으로 계산된다. 따라서 결정성장관의 증기화된 성분관계[9]로 부터 CdS 화합물은

$$\log K_p = -3.45 \times 10^4/T + 20.86 \quad (12)$$

$$d(\log K_p)/dT = -3.45 \times 10^4/T^2 \quad (13)$$

와 같이 나타나고 결정성장할 때의 온도차 ΔT 를 계산하기 위해 성장부분의 온도 1150°C와 시료부분의 온도 1165°C일 때의 평형상수를 식(11)에 대입하면

$$\Delta T = 59.3 \cdot \log(K_{p_1}/K_{p_0}) = 14.7^\circ\text{C} \quad (14)$$

이다. 따라서 실험적으로 결정성장할 때 결정성장관의 성장부분 온도와 시료부분 온도가 각각 1150°C와 1165°C이므로 온도차 ΔT 는 15°C 이어서 수학적 모델을 세워서 계산된 14.7°C와 실험적으로 구한 값이 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 이와같이 계산된 ΔT 의 값과 실험적인 값이 일치하는 것은 CdS 결정성장이 표면에서의 운동량보다 결정성장관 내의 승화과정에 의해 의존된다고 가정된 것이다[10].

3.1.3. 꼬리관 온도

꼬리관의 온도는 식(5)에서 처럼 결정성장관 내에서 최소 증기압 P_{min} 조건이 유지되는 시료의 부분압과 꼬리관의 충전제 시료의 증기압이 같은 곳에서 결정되는데 충전제 시료가 황이나 카드뮴이나에 따라 충전제 시료 증기압 P는 P_{min} 의 $1/3$ 과 $2/3$ 에 대응된다. 따라서 본 실험에서 처럼 충전제 시료로 황을 넣었을 때 증기압 P는 P_{min} 의 $1/3$ 이고 결정성장시의 P_{min} 이 $\sim 10^{-1}$ torr이므로 황의 증기압 P는 $\sim 10^{-2}$ torr

가 되며 이때의 꼬리관 온도는 약 110°C가 된다. 이와 같은 조건이 될 때 꼬리관은 결정성장관과 꼬리관 사이의 증기압을 일정하게 유지해 주고 결정성장시의 stoichiometry를 조절해주는 역할을 하게 되는데, 만약 꼬리관의 온도가 높아 증기압이 증가하게 되면 꼬리관에서 결정성장관 쪽으로 압이 분출하게 되어 결정을 성장시키는데 영향을 미치게 된다. 실제적으로 꼬리관의 온도를 380°C로 높게 해서 결정 성장이 되지 않은 시료들을 살펴보면 원추형 결정의 아랫부분이 오목하게 포물선 형태로 패이고 제대로 결정이 형성되지 않아 꼬리관에서의 높은 증기압의 영향을 받은 것으로 보여진다. 따라서 결정을 성장하기 위해서 결정성장관을 시간당 0.3mm 정도로 아주 느리게 끌어 올려야만 결정이 성장될 수 있었다[11]. 그러나 본 실험에서처럼 꼬리관의 온도를 110°C로 낮추어 성장할 경우 결정성장관을 시간당 0.38mm로 빨리 끌어 올려도 좋은 결정을 성장할 수 있었다.

3.2. 결정구조

성장된 CdS 결정의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선 분말법으로 측정된 회절 무늬에서 (10 $\bar{1}$ 0)과 (0002), (10 $\bar{1}$ 1) 등의 전형적인 육방정임을 나타내는 강한 세기의 회절 무늬가 측정되었으며 이때 측정된 여러 회절 무늬로부터 외삽법으로 구한 a₀와 c₀ 등의 격자상수 값은 각각 4.132Å과 6.712Å으로 Kittel[12]이 구한 값과 거의 일치하는 값을 나타내었다. 또한 성장된 결정을 Laue 배면반사법 (back reflection Laue method)을 이용하여 결정성장관의 길이 방향으로 측정해서 얻은 Laue무늬를 Fig. 4에 나타내었는데, 측정된 Laue무늬는 (0001)면으로 이것은 성장된 결정이 결정성장관의 길이 방향으로 c축을 갖는 단결정임을 나타내고 있다.

3.3. Hall 효과

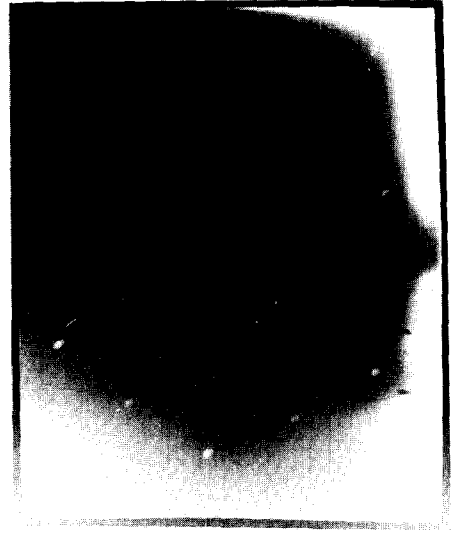


Fig. 4. Photograph of back-reflection Laue pattern of single crystal on {0001} planes.

성장된 단결정을 (0001)면으로 잘라 Van der Pauw 방법으로 상온에서 Hall효과를 측정하였다. 측정된 전자 이동도와 운반자 밀도는 각각 316cm²/V·sec와 2.90 × 10¹⁶cm⁻³ 정도였다.

4. 결 과

수직2단 전기로를 제작하고 황을 넣은 꼬리관을 결정성장관에 연결하여 seed 결정 없이 승화방법으로 결정을 성장할 때 결정성장시의 성장부분과 시료부분의 온도차 ΔT가 이론적으로 구한 온도차 14.7°C와 비교해서 거의 같은 값인 15°C의 차이를 보였다. 이때의 꼬리관의 온도는 결정성장관 내의 P_{min}조건을 만족하는 CdS 분말의 부분압과 황의 부분압이 같은 곳에서 결정되도록 하였다. 따라서 꼬리관의 온도를 110°C로 하고 결정성장관을 시간당 0.38mm로 끌어 올려서 짧은 시간내에 좋은 결정을 성장시킬 수 있었다.

분말법으로 측정된 X-선 회절무늬와 Laue 배면반사법으로 구한 (0001)면의 Laue 무늬로

부터 성장된 결정은 육방정이고 결정성장관의 길이 방향으로 c 축인 단결정임을 알 수 있었다. Hall효과 측정으로부터 전자 이동도는 상온에서 $316\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 정도이었으며, 운반자 밀도는 $2.90 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

참 고 문 헌

- [1] W. W. Piper and S. J. Polich, J. Appl. phys., 32(1961), 1278
- [2] L. Clark and J. Woods, Brit. J. Appl. phys., 17(1966), 319
- [3] G. J. Russell, N. F. Thompson and J. Woods, J. Crystal Growth, 71(1985), 621
- [4] M. Toyama, Japan J. Appl. phys. 5(1966), 1204
- [5] P. D. Fochs, W. George and P. D. Augustus, J. Crystal Growth, 3,4(1968), 122
- [6] L. Clark and J. Woods, J. Crystal Growth, 3,4(1968), 126
- [7] G. J. Russell and J. Woods, J. Crystal Growth, 46(1979), 323
- [8] C. H. Su, S. L. Lehoczky and F. R. Szofran, J. Crystal Growth, 101(1990), 221
- [9] M. R. Lorenz, Physics and Chemistry of II-VI Compounds, Eds. M. Aven and J. S. Prener, Ed., (North-Holland, Amsterdam, 1967) PP.77-81
- [10] J. R. Cutter and J. Woods, J. Crystal Growth, 47(1979), 405
- [11] T. S. Jeong: a doctoral thesis(1993)
- [12] Kittel, Introduction to solid state physics, 5th ed.,(Wiley, New York, 1976) P.28