

논문 2001-10-1-10

티타늄과 ITO유리기판에 전착법으로 성장된  $Hg_{1-x}Cd_xTe$   
박막과 성장 조건이 결정구조 및 성분 조성비에 미치는 영향  
최춘대

Influence of Growth Conditions on the Structural and Atomic  
Fractional Properties of  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  Films Electrodeposited onto  
Titanium and ITO glass

C. T. Choi

## 요 약

$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (MCT)박막을  $CdSO_4$ ,  $TeO_2$ , 및  $HgCl_2$ 이 혼합된 수용액을 사용하여 음극 전착법으로 ITO 유리 및 티타늄기판 위에 성장하였다. 주된 박막의 성장 조건 변수로 전착전위와 성장 온도를 고려하였다. 전착된 MCT 박막은 SEM사진과 XRD 및 EPMA측정을 통하여 박막의 성장 조건이 결정 구조와 성분 조성비에 미치는 영향을 분석 연구하였다. XRD 분석으로부터 전착된 MCT 박막은 cubic zinc blende 구조임을 알 수 있었고, EPMA에 의한 성분조성비의 분석결과로부터 전착전위를 변화시키므로써 MCT의 성분 조성비를 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

## Abstract

$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (MCT) thin films were grown onto ITO glass and titanium plate by stationary cathodic electrodeposition in aqueous solution contained  $CdSO_4$ ,  $TeO_2$ , and  $HgCl_2$ . During deposition two main fabrication parameters were taken into account : deposition potential and growth temperature. MCT films deposited by varying two parameters were studied by X-ray diffraction, electron probe micro analyser(EPMA) and scanning electron microscope measurements. It was shown by XRD and EPMA measurements that the structure of MCT films was zinc blende and the composition of MCT films can be controlled with the deposition potential.

## 1. 서 론

$Hg_{1-x}Cd_xTe$ (MCT)와 같은 2-6족 화합물 반도체는 태양전지<sup>[1,2]</sup>에서 적외선 감지기<sup>[3,4]</sup>에 이르는 넓은 영역의 응용성 때문에 매우 중요한 물질이다. MCT 박막의 성장은 주로 MOVPE법<sup>[5]</sup>, LPE법<sup>[6-8]</sup> 및 MBE법<sup>[9,10]</sup>이

사용되고 있다. 그러나 이러한 진공 증착 방법은 고가의 장비가 필연적이고, 고온에서 수은의 증발을 억제하는 방안을 마련해야 하며, 또한 성장용액의 조성에도 많은 어려움이 있다.

1980년대 이후 수용액 속에서 MCT의 전착이 많은 관심의 대상이 되어 왔다<sup>[11-15]</sup>. 전착법은 저온 공정으로 금속이나 전도성 산화막을 입힌 유리판과 같은 저렴한 기판을 이용할 수 있고, 면적이 큰 박막을 얻을 수 있

순천대학교 물리학과

&lt;접수일자 : 2000년 12월 26일&gt;

으며, 장치가 간단하여 손쉽게 대량 생산을 위한 장치로 확대할 수 있으며, 독성 유기금속 화학 물질을 사용하지 않아도 된다는 등의 장점을 가지고 있다. 그러나 전착법에 의한 MCT 박막의 제작에는 전극의 구성, 기판의 선택과 전기 침전의 기술상 많은 연구 과제가 남아있다. 특히, 실온에서 박막의 결정성이 빈약하다는 등의 단점을 가지고 있다. 이런 문제점을 극복하기 위해 성장온도를 올리는 등 여러 가지 방법이 모색되고 있다. Camerero<sup>[16]</sup> 등은 전착전위를 바꾸므로써 MCT 박막의 성분조성비를 변화시킬 수 있다는 것을 보여 주었다. 이런 사실은 간단한 방법으로 기판에 에너지 간격이 다른  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 를 여러 층으로 만들 수 있게 하며, 여러 파장의 태양 빛에 효율적인 태양전지를 만드는 데 사용될 수 있다<sup>[17]</sup>.

본 연구에서는 경사 띠 간격(graded-band-gap) 태양전지의 제작을 위한 기초연구로, 우선 기판으로 ITO 유리나 티타늄을 선택하여 전착법으로  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  박막을 성장하였고, 성장조건이 MCT 박막의 결정 구조 및 성분 조성비 등에 미치는 영향을 연구하였다.

## II. 실험

### 1. 박막의 성장장치의 제작 및 구성

전착법에 의한 MCT 박막의 성장은 기준전극(reference electrode), 일전극(working electrode) 및 상대전극(counter electrode)으로 구성된 전형적인 3 전극법을 사용하였다. 기준전극으로는 SCE(saturated calomel electrode) 전극을 사용하였다. 상대전극은 백금봉(직경 1mm)에 백금판을 용접하여 만들었고, 일전극으로는 상대전극과 동일하게 만든 전극에 기판(ITO 유리판 또는 티타늄판) (1cm×2cm)을 연결하여 사용하였다. 연결장치는 부착 및 탈착을 쉽게 하고 접촉저항을 없애기 위해 두 연결판 사이에 백금판과 기판을 겹쳐 볼트로 고정할 수 있도록 제작하였으며 화학적 안정성을 위해 연결장치의 모든 부분을 테플론을 사용하였다.

전착 반응이 일어나는 전해조는 일정한 온도를 유지하기 위해 항온조 속에 넣고, 전해조 안으로 질소가스를 계속적으로 흐르게 하였다. 질소가스의 주입은 전해질 용액을 흔들어주는 효과와 전극 주변에서 발생하는 기포를 제거할 뿐만 아니라, 용액 속에 녹아 있는 산소

에 의한 전극의 주변에서 일어날 수 있는 불필요한 산화 현상을 막기 위한 것이다.

일정한 온도를 유지하기 위해 전해조를 항온조 속에 넣고 단열효과 등을 고려하여 스티로폼으로 고정시켰다. 박막을 성장하는 동안에는 컴퓨터를 통해 성장시간과 전착 전위, 전류, 전하량 등을 연속적으로 기록되도록 하였다.

### 2. 기판 및 전착용액의 준비

기판(substrate)으로는 ITO 유리와 티타늄판을 이용하였다. ITO 유리 시편은 1cm×2cm 크기로 자른 후, 증류수로 세척하고, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 메탄올에서 각각 약 7~8분 동안 초음파 세척한 후 다시 증류수로 초음파 세척하였다. ITO 유리 기판은 사용하기 전 7% HF에서 약 10초 정도 에칭하여 사용하였다. 티타늄판은 ITO유리판과 동일한 과정으로 세척한 후, 10%의 옥살산 용액에 넣고 끓인 후 용액의 색깔이 투명-갈색-투명으로 변할 때까지 약 3일간 용액 속에 넣어 둔 후 사용할 때 꺼내어 증류수로 세척한 후 사용하였다.

$Hg_{1-x}Cd_xTe$  박막의 성장용 전착용액은  $CdSO_4$  와  $TeO_2$  및  $HgCl_2$ 의 농도가 각각 0.5, 0.002, 0.0002M 의 수용액을 사용하였으며, 용액의 pH값은 황산을 사용하여 1.6 으로 조절하였다. 성장조건으로 성장온도(70, 80, 90°C)와 전착전위(-0.55, -0.60, -0.65V)를 고려하였다.

### 3. 특성 측정

전착된 MCT 표면 관찰은 FE SEM(field emission scanning electron microscope) (Hitachi, Hitachi S-4200)에 의하여 이루어졌다. 박막의 결정구조는 XRD(X'pert X-ray diffractometer) (Phillips, PW3710 BASED)를 사용하여 연구되었다. MCT 박막의 조성 성분비는 EPMA(electron probe micro analyzer) (SHIMADZU, EPMA1600)를 이용하였으며, 15KV의 전압으로 가속된  $0.5\mu m$ 의 전자빔으로 한 개의 시료에 대하여 3~4 곳에서 측정하였다.

## III. 실험 결과 및 고찰

ITO유리기판에 전착된 MCT박막은 부착성이 좋지

않아 쉽게 떨어졌다. 티타늄에 전착된 박막은 부착성이 매우 좋은 것을 알 수 있었지만, 옥살산에 처리과정에서 티타늄기판의 표면이 거칠어서(5 $\mu m$  정도) 두께측정이 어려웠다. 따라서 박막의 두께는 Faraday 법칙에 의해서 간접적으로 추정하였다.

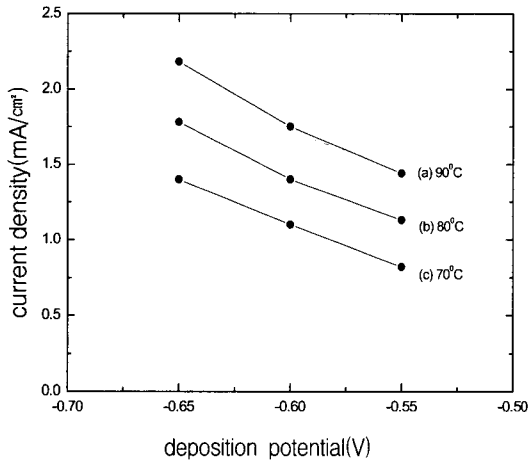


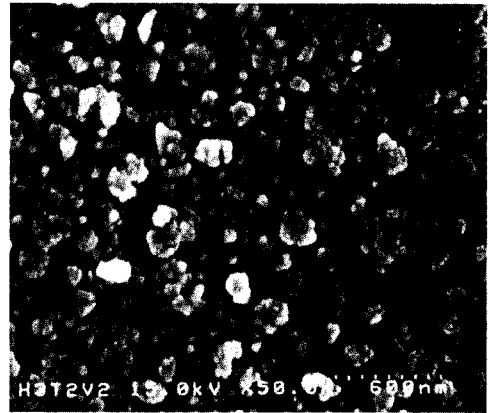
그림 1.  $CdSO_4$ ,  $TeO_2$ , 및  $HgCl_2$ 의 혼합 수용액에서 성장온도 (a) 90°C, (b) 80°C 및 (c) 70°C에서 전착전위에 따른 전류밀도.

Fig. 1. Current density as a function of the deposition potential in aqueous solution contained  $CdSO_4$ ,  $TeO_2$ , and  $HgCl_2$  at the temperature of (a): 90°C, (b): 80°C, (c): 70°C.

그림1은 다른 세 온도에서 티타늄 기판에 성장된 MCT 박막의 전착전위에 따른 전류밀도를 보여주고 있는데 전류밀도는 본 실험조건 범위에서는 0.8에서 2.2mA/cm<sup>2</sup>사이의 값을 가지고 있었으며, 전착전위의 크기가 증가하고, 성장온도가 증가함에 따라 전류밀도는 증가하였다.

그림 2는 ITO유리와 티타늄 기판에 성장된 MCT 박막의 SEM사진을 보여주고 있다. ITO 유리와 티타늄기판에서 성장된 MCT grain의 크기는 각각 20~50nm(그림2(a))과 40~200nm(그림2(b))로 상당히 다른 것을 볼 수 있다. grain의 크기는 성장초기의 결정핵의 밀도 등과 관련되고, 결정핵 밀도는 기판의 종류와 준비과정(세척 및 에칭)에 따른 기판 표면상태 등에 의해 결정될 것으로 보인다. 한편, ITO에 성장된 모든 MCT grain의 크기와 모양은, 본 실험조건하에서, 성장온도와

전착전위에 거의 무관한 것을 확인할 수 있었으며, 티타늄의 경우도 마찬가지였다. 또한 티타늄에서 성장된 박막의 grain모양은 ITO에서 성장된 것에 비해 더 예리한 각을 나타내고 있다.



(a)



(b)

그림 2. (a)온도 70°C, 전착전위 -0.60V에서 ITO유리에 성장된 MCT 박막과 (b)온도 80°C, 전착전위 -0.65V에서 티타늄에 성장된 MCT 박막의 SEM사진(배율 50000 $\times$ ).

Fig. 2. Field emission scanning electron micrographs (magnification 50000 $\times$ ) of  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  thin films grown on (a) ITO glass at 70°C at the deposition potential -0.60V and (b) titanium plate at 80°C at the deposition potential -0.65V.

$CdTe$  및  $HgTe$ 의 결정 구조는 모두 zinc blende 구

조를 갖고 있으며, CdTe와 HgTe의 격자상수는 각각 6.482Å와 6.460Å<sup>[11]</sup>으로 XRD peak의 위치에 의해 거의 구별 할 수 없으며, JCPDS(joint committee on powder diffraction standards) data card에서 zinc blende MCT (HgTe 또는 CdTe)결정 분말에 대한 일련의 XRD peak는 23.8°, 39.3°, 46.5°, 58.5°에 위치한다. 성장온도 70℃ 및 다른 세 전착전위에서 ITO유리기판에 성장된 MCT 박막의 XRD 측정결과(그림3)는 일련의 특성 MCT peak를 보여주며, 따라서 ITO유리 기판에 성장된 시료는 zinc blende 구조의 MCT임을 알 수 있었다. 그러나 -0.6V의 전착전위에서 성장된 시료(그림 3(b))에서는 MCT와 ITO 특성 peak만 볼 수 있었지만, 전착전위(-0.55와 -0.65V)에서 성장된 시료들에서는 다른 peak들이 함께 관측되고 있다.

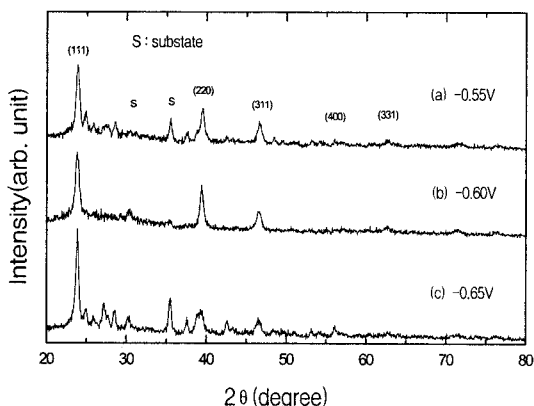


그림 3. 온도 70℃에서 ITO유리에 성장된 MCT박막의 XRD. 전착전위 (a) -0.55V, (b) -0.60V 및 (c) -0.65V.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of MCT thin films prepared on ITO glass at 70°C and at the deposition potentials of (a): -0.55, (b): -0.60 and (c): -0.65V.

그림4는 티타늄기판에 성장온도 80℃ 및 전착전위 -0.6V에서 성장된 MCT 박막과 티타늄 기판 자체의 XRD 측정결과를 보여 주고 있는데, MCT 박막에 대한 XRD측정결과는 티타늄기판과 일련의 MCT 특성 peak을 뚜렷하게 보여주고 있으며 다른 peak은 나타나지 않았다. 티타늄기판에 성장된 모든 시료에서는 조건에 관계없이 거의 동일한 XRD측정 결과를 보였다.

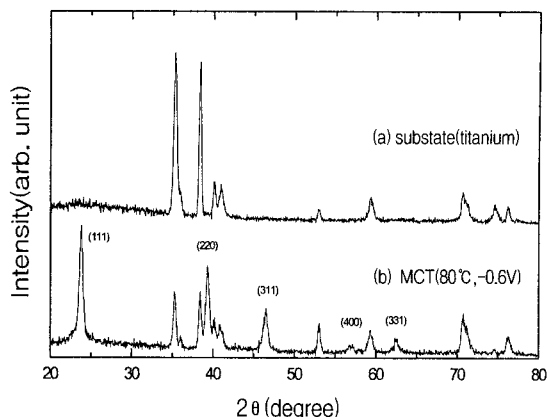


그림 4. (a)기판(티타늄)과 (b) 온도 80℃, 전착전위 -0.60V에서 티타늄에 성장된 MCT 박막의 XRD.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a)substrate (titanium) and (b) MCT thin films prepared on titanium at 80°C and at the deposition potentials of -0.60V.

한편, XRD peak의 세기를 비교해 보면(그림3과 4), ITO유리 기판에 비해 티타늄기판에 성장된 MCT박막에서 더 뚜렷하게 일련의 특성 MCT peak이 관측되고 있다. 이것은 ITO 보다는 티타늄 기판에서 결정성이 더 큰 MCT 박막이 성장된 것으로 생각되며, 이 결과는 SEM사진(그림2)과도 일치하는 것으로 보인다.

티타늄 기판에 전착된 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 박막에 대한 EPMA 측정 결과(표1)은 모든 성장온도에서 전착전위가 낮아짐에 따라 조성비 x값이 증가하고 성장온도에는 거의 무관한 경향을 보이고 있다. 또한 70℃와 90℃에서 성장된 MCT박막은, 흘려준 충전하량이 5 C인 시료로서, 성분 조성비가 거의 비슷하게 나타났지만, 80℃에서 성장된 시료(총전하량 1.05 C)의 성분 조성비는 모든 전착전위에 대해서 낮은 값을 보이고 있다. 이는 박막의 성장이 진행되는 동안에 성장용 용액(CdSO<sub>4</sub>, TeO<sub>2</sub> 및 HgCl<sub>2</sub>의 농도 각각 0.5, 0.002, 0.0002M)속의 수은 이온이 소모되어, 수은 이온에 대한 카드뮴 이온의 상대적 비율이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. Faraday 효율을 30%, x = 0.7로 가정하고, 1C의 전하가 흐른 후 수은 이온 농도는 약 3% 감소하는 것으로 계산되었다.

표 1. 티타늄에 성장된 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 박막의 성분조성비  
Table 1. Atomic Fractions of MCT films prepared on titanium.

성장조건	성분몰비(%)			Hg <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> Te의 성분비 x	E <sub>g</sub> (eV)
	Cd	Hg	Te		
70°C, -0.55V	36.4	10.4	53.2	0.78	1.12
-0.60V	38.8	9.1	52.1	0.81	1.18
-0.65V	42.7	7.5	54.1	0.85	1.26
80°C, -0.55V	33.3	13.7	53.0	0.71	0.98
-0.60V	33.8	11.9	54.3	0.74	1.04
-0.65V	38.0	8.1	54.5	0.82	1.20
90°C, -0.55V	34.6	9.5	55.9	0.78	1.12
-0.60V	37.9	9.7	52.4	0.80	1.16
-0.65V	44.8	7.8	47.4	0.85	1.26

조성비 x 따른 0 K에서 띠 간격 에너지 E<sub>g</sub>는 다음 식으로 구할 수 있다<sup>[11,12]</sup>.

$$E_g = -0.303 + 1.984X - 0.654X^2 + 0.579X^3$$

표 1에 위의 식으로 구한 띠 간격 에너지를 역시 표시하였다.

#### IV. 결 론

CdSO<sub>4</sub>, TeO<sub>2</sub> 및 HgCl<sub>2</sub> 의 혼합 수용액에서 전착법을 사용하여 ITO 유리 기판과 티타늄 기판위에 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 박막을 제작하였으며, 측정 및 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

XRD 측정결과와 SEM 사진에 따르면, ITO유리기판과 티타늄기판에 성장된 MCT박막은 모두 zinc blende 구조를 가지고 있으며, 티타늄 기판에서 결정성이 더 큰 반면에 grain의 크기는 ITO유리 기판에서 더 작은 것으로 나타났다. EPMA 측정 결과로부터 티타늄기판에 성장된 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te 박막의 성분조성비는 성장온도에는 거의 무관하며, 전착전위에 크게 의존하는 것으로 나타났다.

따라서 적절한 기판의 선택이나 기판의 준비과정 등에 대한 연구를 통해 양질의 박막성장이 가능하게 되면, 단순히 전착전위만을 조절하여 성분 조성비가

다른 Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te를 기판에 연속적으로 성장할 수 있어서 경사 띠 간격 태양전지의 제작이 가능할 것으로 보인다.

#### 참 고 문 헌

- [1] B. M. Basol, and E. S. Tseng, "Mercury Cadmium Telluride Solar Cell with 10.6% Efficiency", Appl. Phys. Lett. vol. 48, no. 14, pp. 964-948, 1986.
- [2] B. M. Basol, "Electrodeposited CdTe and HgCdTe Solar Cells", Solar Cells, vol. 23, pp. 69-88, 1988.
- [3] M. A. Herman and M. Pessa, "Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te-Hg<sub>1-y</sub>Cd<sub>y</sub>Te (0 ≤ x, y ≤ 1) Heterostructures : Properties, Epitaxy, and Applications ", J. Appl. Phys., vol. 57, no. 8, pp. 2671-2694, 1985.
- [4] A. Jozwikowska, K. Jozwikowski and A. Rogalski, "Performance of Mercury Cadmium Telluride Photoconductive Detectors", Infrared Phys., vol. 6, no. 6, pp. 543-554, 1991.
- [5] T. Ashley, C. T. Elliott, N. R. Gordon, and R. S. Hall, C. D. Maxey, and B. E. Matthews, "Room-temperature Electroluminescence at Wavelengths of 5-7 μm from HgCdTe Heterostructure diodes", Appl. Phys. Lett., vol. 65, no. 18, pp. 2314-2316, 1994.
- [6] S. C. Gupta, S. Sitharaman, Anjana Nagpal, M. Gautam, and L. E. A. Berlouis, "Growth and Characterisation of Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te(0.21<x<0.36) Epilayers Grown from Te-rich Solution by the Dipping Technique", J. Crystal Growth, vol. 165, pp. 19-24, 1996.
- [7] L. E. A. Berlouis, A. Wark, F. R. Cruickshank, R. Antoine, P. Galletto, P. F. Brevet, H. H. Girault, S. C. Gupta, F. R. Chavada, and A. K. Garg, "Second-harmonic Generation in the Characterisation of Epitaxial Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te(CMT){111} Surfaces", J. Crystal Growth, vol. 184/185, pp. 691 -695, 1998.

- [8] R. Legros and R. Triboulet, "Photoluminescence of Cd-Rich  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  Alloys( $0.7 < x < 1$ )", *J. Crystal Growth*, vol. 72, pp. 264-269, 1985.
- [9] A. V. Voitsekhovskii, Yu. A. Denisov, A. P. Kokhanenko, V. S. Varavin, S. A. Dvoretsskii, V. T. Liberman, N. N. Mikhailov, and Yu. G. Sidorov, "Charge-carrier Lifetime in  $Hg_{1-x}Cd_xTe(x=0.22)$  Structures Grown by Molecular-beam Epitax", *Semiconductors* vol. 31, no. 7, pp. 655-657.
- [10] V. S. Varavin, S. A. Dvoretzky, V. I. Liberman, N. N. Mikhailov, and Yu. G. Sidorov, "The Controlled Growth of High-quality Mercury Cadmium Telluride", *Thin Solid Films*, vol. 267, pp. 121-125, 1995.
- [11] E. Garcia Camarero, F. Arjona, C. Guillen, and E. Fatas, "On the Properties of Electrochemically Obtained Mercury Cadmium Telluride Thin Films", *Material Chemistry and Physics*, vol. 26, pp. 421-432, 1990.
- [12] J. Ramiro, and E. Garcia Camarero, "Influence of Deposition Potential and Electrolyte Composition on the Structural and Photoelectrochemical Properties of Electrodeposited Mercury Cadmium Telluride", *J. Materials Science*, vol. 31, pp. 2047-2050, 1996.
- [13] M. Neumann-Spallart, G. Tamizhmani, and C. Levy-Clement, "Photo - electrochemical Properties of Semiconducting Cadmium Mercury Telluride Thin Film with Bandgaps Between 1.47 and 1.08 eV", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 11, pp. 3434-3437, 1990.
- [14] J. M. Fisher, L. E. A. Berlouis, B. N. Rospendowski, P. J. Hall, and M. G. Astles, "In Situ Ellipsometry Studies of Electrodeposited Cadmium Telluride Films on Cadmium Mercury Telluride", *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 1459-1464, 1993.
- [15] M. Neumann-Spallart, G. Tamizhmani, A. Boutry-Forveille, and C. Levy - Clement, "Physical Properties of Electrochemically Deposited Cadmium Mercury Telluride Films", *Thin Solid Films*, vol. 169, pp. 315-322, 1989.
- [16] E. Garcia Camarero, J. Ramiro, and E. Fatas, "Quantum Efficiency of Graded Cadmium Mercury Telluride Thin Films Formed by Cathodic Electrodeposition", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 39, pp. 27-32, 1995.
- [17] L. J. Van Ruyven and F. E. Williams, "Electronic Transport in Graded- Band-Gap Semiconductors", *Amer. J. Phys.* vol. 35, pp. 705-709, 1967.

---

 著 者 紹 介
 

---

## 최 춘 태

『센서학회지 제9권 제6호』 논문 2000-9-6-08, p.455참조  
 현재 순천대학교 물리학과 부교수