

수직 Bridgman 법에 의한 CdTe 단결정 성장과 특성

홍명석 · 홍광준*†

Growth and characterization of CdTe single crystal by vertical Bridgman method

Myungseok Hong and Kwangjoon Hong*†

Abstract

High quality CdTe single crystal for the solar cell fabrication was grown by vertical Bridgman method. The etch pits patterns of (111) surfaces of CdTe etched by Nakagawa solution was observed the (111)A composed of Cd atoms with typical triangle etch pits of pyramid mode. From the photoluminescence measurement on (111)A, we observed free exciton (E_x) existing only high quality crystal and neutral acceptor bound exciton (A^0, X) having very strong peak intensity. Then, the full width at half maximum and binding energy of neutral acceptor bound exciton were 7 meV and 5.9 meV, respectively. By Haynes rule, an activation energy of impurity was 59 meV. Therefore, the origins on impurity level acting as a neutral acceptor were associated Ag or Cu elements.

Key Words : CdTe single crystal, free exciton, acceptor bound exciton, binding energy, activation energy

1. 서 론

CdTe는 γ -선과 x-선 검출기 그리고 레이저창, 전자 광학적 변조기(electro-optical modulators), 적외선 창, HgCdTe의 적층 성장(epitaxial growth)용 기판으로 쓰이는 등 그 응용성에 대하여 오랫동안 연구되어져 왔다^[1-4]. CdTe 단결정의 중요한 다른 응용성의 하나는 태양 전지를 제작하기 위하여 기판으로서 사용된다는 것이다. CdTe 기판 위에 CdS를 적층 성장하여 제작된 태양 전지는 아주 관심 있는 주제 중의 하나이다. n-CdS/p-CdTe 이중 접합^[5]은 비록 CdTe의 cubic 구조와 CdS의 hexagonal 구조의 결합에 대한 문제가 있기는 하지만 대기권 밖 태양광(air mass zero: AMO) 아래에서 이론적인 효율이 19.7%이다. CdS 적층 성장은 단지 CdTe 기판의(110)면^[6]과 (111)A면^[7] 그리고 (221)면^[8]의 세 면에서만 성공적으로 수행되었다. 특별히 CdTe의

(111)A면을 기판으로 한 고품질 hexagonal CdTe의 적층 성장은 CdS와 CdTe (111)A면과의 격자 부정합(lattice mismatch)율이 9.47%로 매우 큼에도 불구하고 Leo 등^[9]에 의해서 이루어 졌다. 따라서 고품질의 CdS 적층 성장을 위해서 CdTe 기판 (111)면의 특성을 아는 것은 아주 중요한 일이다. 본 연구에서는 고품질의 CdTe 단결정을 성장한 후 X-선 분석과 광발광(photo-luminescence) 등을 측정하여 (111)A면의 특성을 알아 보고자 하였다.

2. 실험 방법

CdTe 단결정을 성장하기 위하여 그림 1에서 처럼 수직 2단 전기로를 제작하였다. 이때 온도구배는 CdTe 분말이 잘 녹을 수 있도록 고온부 온도를 1120 °C로 넓게 조절하였고 결정이 성장되는 성장점을 1092 °C로 하였다. Seed 결정이 없는 성장관(growth tube)은 seed가 생길 수 있도록 수정관의 아랫끝을 원추형으로 가공한 다음 트리클로로 에틸렌과 아세톤, 증류수 순으로 세척하고 건조한 다음 Cd와 수정관이 반응하는 것을 막고 Si가 CdTe내로 확산되는 것을 막기 위해 약간의 벤젠을 수정관 속에 넣고 800 °C로 10분간 탄소 코팅하

조선대학교 기계공학과(Department of Mechanical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea)

*조선대학교 물리학과(Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea)

†Corresponding author: kjhong@chosun.ac.kr

(Received : January 10, 2005, Accepted : January 24, 2005)

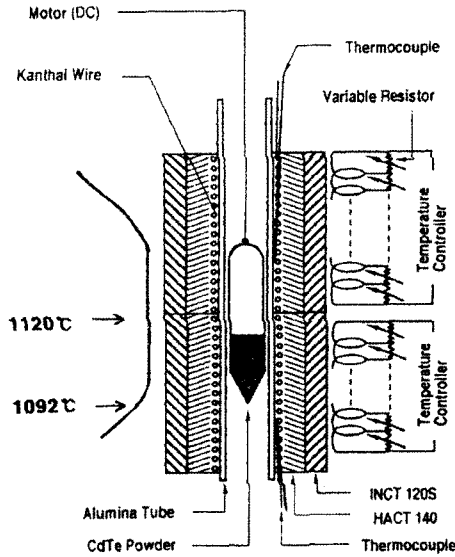


그림 1. 수직 Bridgman 방법의 전기로 및 온도구배
Fig. 1. Furnance and temperature gradient for vertical Bridgman method.

었다. 성장을 위한 ampoule은 CdTe 분말(Rare Metallic, 6 N)을 $\sim 10^{-6}$ torr 압력에서 250 °C로 2 시간 동안 예비 가열하여 수분 및 가스를 배기 후 성장관 속에 넣고 $\sim 10^{-6}$ torr에서 진공 봉입하여 제작하였다. 제작된 ampoule를 넓은 영역에 걸쳐 1120 °C의 온도로 잠혀진 전기로에 넣고 24 시간 가열한 다음 ampoule의 가장 아랫 부분을 시간당 4 mm로 4 cm 끌어내려 성장 부분인 1092 °C에 맞추어 놓고 감속 기어를 사용하여 시간당 0.34 mm 속도로 148시간 서서히 내리면서 CdTe 결정을 성장하였다. 이후에는 5 cm를 시간당 7.1 mm로 7 시간 내리고 난 후 전원을 끄고 24 시간 후에 ampoule를 꺼내었다. 이 때 성장된 결정은 그림 2와 같다. 성장된 CdTe 결정은 x-선 회절장치(Rigagu-Denki, D-3F)

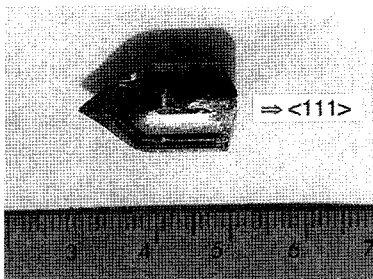


그림 2. 수직 Bridgman 방법으로 성장된 CdTe 단결정 사진
Fig. 2. Photographic of CdTe single crystal grown by vertical Bridgman method.

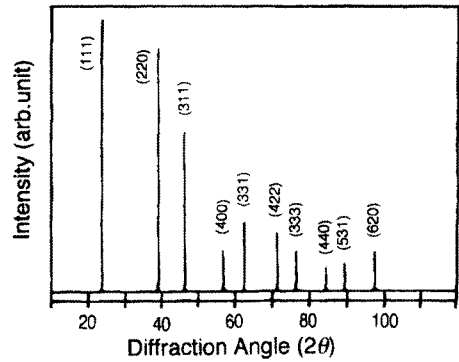


그림 3. 분말법에 의한 x-선 회절 peak
Fig. 3. X-ray diffraction peak for powder method.

를 이용하여 분말법에 의한 결정구조와 격자상수가 측정되었으며 또한 Laue 카메라를 부착하여 배면반사법에 의한 격자 회절무늬를 측정하였다. Crystal cutter를 이용하여 (111)방향으로 자른 결정은 사포(#1200)와 알루미나 분말(0.3 mm)로 경면이 되도록 연마하고 세척하여 시료를 진공을 배기된 저온 장치의 cold finger에 부착하여 Ar⁺ 레이저의 514.5 nm 파장을 주사하면서 10 K 온도에서 수행하였다.

3. 실험 결과

3.1. 결정학 특성

성장된 결정의 구조를 알아보기 위하여 분말법으로 구한 x-선 회절 무늬를 그림 3에 보였다 여기에서 Miller지수 (*hkl*)값은 면간격 *d*에 의한 값이 ASTM 카드와 잘 일치하는 값들로 그림 3에서와 같이 (111)면과 (220)면, (331)면, (400)면 등의 zinc-blende 구조를 갖는 회절 봉우리가 관측되었다. 격자상수 *a*₀ 값을 구하기 위해 회절 봉우리에 대한 회절각으로부터 Nelson보정식^[10]

$$t(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{2} \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right) \quad (1)$$

을 이용하였다. 그림 3에서 회절봉우리의 각 2θ로부터 외삽법(extrapolation method)으로 구한 격자상수 *a*₀는 6.482 Å이었다. 이와 같은 값은 Yoshimura 등^[11]과 Segall 등^[12]이 각각 구한 6.48과 6.481 Å과 잘 일치하고 있다.

Laue 배면 반사법으로 측정된 Laue pattern은 그림 4에서와 같이 (111)면을 나타내었고 단결정으로 성장되었음을 알 수 있었다. 또한 그림 2와 같이 성장된 단결

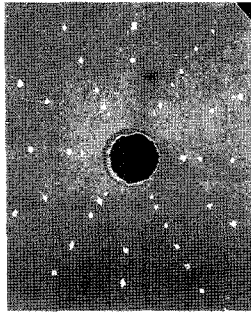


그림 4. Laue 배면반사법에 의한 (111)면의 Laue pattern
Fig. 4. Laue pattern of (111) plane for Laue back reflection.

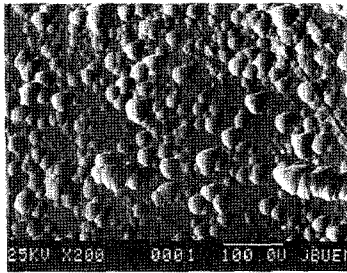


그림 5. SEM에 의한 (111)A면의 전형적인 etch pits 표면
형상 사진
Fig. 5. Typical etch pits surface picture of (111)A plane for
SEM.

정은 ampoule의 길이 방향으로 (111)방향을 가지면서 성장되었다. CdTe는 (111)면에서도 두 가지 형태를 갖는다. 하나는 Cd 원자로 구성된 면을 (111)A면 이라 하고 다른 하나는 Te 원자로 구성된 (111)B면 이다. 특히 (111)A면은 태양전지의 CdS 박막을 성장할 때 매우 성장이 잘 되는 것으로 알려져 있다^[7]. 따라서 (111)면의 표면전위(surface dislocation) 밀도를 알아보고자 (111)면을 Nakagawa용액^[13]으로 3분간 etching하였다. Nakagawa 용액은 단지 (111)A면에서만^[14] etch pit를 형성하고 있다. SEM을 통하여 etch pits를 관찰 할 수 있었고 Bridgman방법으로 성장된 CdTe 단결정의 통상적인 etch pit density(EPD) 수는 10^5 에서 10^6 cm^{-2} 정도^[15,16]인데 비하여 5×10^4 에서 $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 정도를 나타내었다.

Van der Pauw 방법으로 상온에서 Hall 효과를 측정하였다. 측정결과 as-grown 상태의 단결정은 p-형을 나타내었는데 이는 Cd-vacancy에 의해서 화학 양론적 조성에서 벗어난 결과로 여겨진다. p-형 운반자의 이동도는 $33.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 Boone등^[17]이 보고한 이동도 80~90 cm^2 와 비교되어질 만 하다. 그리고 홀 운반자 농도는 $4.63 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 이었고 비저항은 $40.2 \Omega\text{-cm}$ 이었다.

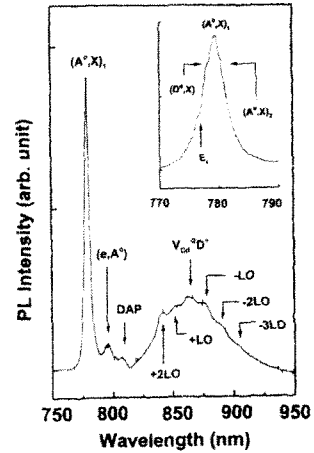


그림 6. 10 K에서의 광발광 스펙트럼
Fig. 6. Photoluminescence spectrum at 10 K.

3.2. 광발광

그림 6은 CdTe (111)A면의 광학적인 특성을 알아보기 위하여 측정한 광발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 6에서 단파장대 지역의 미약한 세기의 776.4 nm(1.5969 eV)와 778.2 nm(1.5932 eV)의 봉우리가 관측되었다. 776.4 nm 봉우리는 자유 excitation(E_x)이 재결합하면서 방출하는 발광으로 양질의 CdTe 단결정에서 만 관측된다. 778.2 nm 봉우리는 중성주개에 구속된 exciton (D^0, X)에 기인하여 방출된 봉우리이다. 그림 6에서 가장 우세하게 보이는 779.5 nm(1.5910 eV) 봉우리와 780.2 nm(1.5891 eV)의 두 봉우리는 중성 받개와 자유 exciton의 재결합에 기인한 발광으로 중성 받개 bound exciton(A^0, X)이다.

Copper등^[18]과 Seto등^[19]은 이 발광 봉우리가 V_{cd}^{2-} 혹은 V_{cd}^{2-} 와 이온화된 주개와의 복합체인($V_{cd}^{2-}D^+$)에 의한 것이라고 하였고 Molva등^[20]과 Francou등^[21]은 Cd-vacancy에 치환된 O와 N, Li, Sb, As, Ag, Cu 등이 중성 받개 역할을 함으로써 나타나는 발광으로 설명하였다. 그런데 중성 받개 bound exciton의 결합 에너지(E_{bx}^b)는

$$E_{bx}^b = E(E_x) - E(A^0, X) \quad (2)$$

이므로 $E_{bx}^b = 1.5969 - 1.5910 = 0.0059 \text{ eV}$ 이어서 5.9 meV의 결합 에너지를 가지며 이때 받개 준위의 활성화 에너지(E_A)는 Haynes rule에 의하여 $E_{bx}^b/E_A \approx 0.1$ 로 주어지므로 E_A 는 59 meV이다. 따라서 받개의 불순물 활성화 에너지^[22]는 Ag와 Cu 등의 불순물 준위가 30~350 meV 정도이므로 Ag나 Cu 등이 중성 받개 역

할을 한 것으로 여겨진다. 또한 (A^0, X)에 기인한 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 단결정이 p-형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width at half maximum: FWHM) 값은 7 meV를 나타내어 Giles-Taylor 등^[23]이 측정한 값과 비교된다. 795.6 nm(1.5584 eV)의 낮은 세기를 갖는 봉우리는 전도대의 전자가 중성 받개와 재결합(e, A^0) 하면서 발광하는 봉우리로 여겨진다. 그리고 807.1 nm(1.5362 eV) 봉우리는 얇은 준위의 주개와 불순물 또는 Cd-vacancy와 같은 격자 결함에 관계되는 받개와의 재결합에 기인한 발광(DAP)으로 해석된다. 또한 아직 그 근원에 대한 논란이 있는 장파장대의 저에너지 영역 1.35~1.50 eV 사이의 defect band 중에서 863.7 nm(1.4355 eV)의 봉우리가 가장 크게 보이는데 이것은 Cd-vacancy와 한 개의 구속된 주개가 복합체를 이루면서 재결합하는 $V_{cd}^{-2}D^+$ 봉우리로 고찰된다^[24-26]. 그리고 좌측으로 852.5 nm(1.4544 eV)와 841.5 nm(1.4734 eV)의 봉우리는 863.7 nm와 각각 18.9 meV와 37.9 meV가 커서 CdTe LO포논이 21.3 meV이므로 격자의 원자로부터 각각 한 개 두개의 LO포논을 흡수하면서 나타난 $V_{cd}^{-2}D^+$ 봉우리의 포논 복제(phonon replicas)들이고 우측으로 876 nm(1.4154 eV)와 889.8 nm(1.3934 eV), 902.8 nm(1.3733 eV)는 863.7 nm와 각각 20.1 meV와 42.1 meV, 62.2 meV 등의 차이가 나서 격자 원자에 LO포논을 각각 방출하면서 발광하는 $V_{cd}^{-2}D^+$ 봉우리의 포논 복제들로 고찰된다.

4. 결 론

CdTe 단결정이 수직 Bridgman 방법으로 성장되었다. x-선 회절실험 측정 결과 성장된 CdTe 결정은 단결정으로 성장되었음을 알 수 있었고 ampoule의 성장 방향인 길이 방향이 (111)면을 나타냄을 알았다.

태양전지의 CdS 박막을 성장할 때 가장 잘 성장이 되는 (111)A면의 표면 전위를 알아보기 위하여 etching한 결과 EPD수는 5×10^4 에서 2×10^5 cm⁻² 정도 이었으며 상온에서 Hall 효과 측정 결과 비저항이 40.2 Ω·cm인 p-형의 단결정 이었다.

광발광 측정으로부터 우리는 질이 좋은 결정에서 관측되는 free exciton 발광을 관측하였다. p-형임을 나타내는 아주 강한 세기의 중성 받개 bound exciton의 반폭치는 7 meV이었고 결합 에너지는 59 meV로써 Ag나 Cu등이 중성 받개 역할을 한 것으로 해석되었다.

감사의 글

본 논문은 2005년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해서 연구되었음.

참고 문헌

- [1] R. K. Willardson and A. C. Beer, "Semiconductors and semimetals", vol. 18, Academic, New York, 1981.
- [2] T. C. Antony, A. L. Fahrenbuch, M. G. Perters and R. H. Bube, "Heterojunction formation in CdTe/CuInS₂ ternary solar cells", *J. Appl. Phys.*, vol. 57, pp. 400, 1985.
- [3] V. P. Singh, O. M. Erickson, and J. H. Chao, "CdTe/CdS heterojunction photovoltaic detector", *J. Appl. Phys.*, vol. 78, pp. 4538, 1995.
- [4] M. C. Chen and M. J. Bevan, "Analysis of the electrical and luminescent properties of CdTe", *J. Appl. Phys.*, vol. 78, pp. 4787, 1995.
- [5] A. L. Farenbruch, V. Vasilchenko, F. Buch, K. Mitchell, and R. H. Bube, "Luminescence and impurity states in CdTe", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, pp. 605, 1974.
- [6] O. Igarashi, "Polycrystalline CdTe photoelectrochemical cells", *J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 4035, 1971.
- [7] K. Yamaguchi, H. Matsumoto, N. Nakayama, and S. Ikegami, "Infrared lattice vibration spectra of CdTe", *Jpn J. Appl. Phys.*, vol. 15, pp. 1575, 1976.
- [8] G. R. Awan, A. W. Brinkman, G. J. Russell, and K. Woods, "Growth by directional freezing of CdTe and diffused homojunctions in bulk material", *J. Crystal Growth*, vol. 85, pp. 477, 1987.
- [9] G. Leo, A. V. Drigo, N. Lovergine, and A. M. Mancini, "X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic analysis of surface treatments and electrochemical decomposition of CdTe photo electrodes", *J. Appl. Phys.*, vol. 70, pp. 2041, 1991.
- [10] J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 57, 160, 1945.
- [11] S. Yoshimura, H. Nakata, T. Ohmaya, E. Otsuka, J. Li, and S. Yuan, "The optical properties of CdTe thin films, thin solid films", *Jpn J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 1459, 1995.
- [12] B. Segall, M. R. Lorenz, and R. E. Hasted, "The characterization of CdTe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy", *Phys. Rev.*, vol. 129, pp. 2471, 1963.
- [13] K. Nakagawa, K. Maeda, and S. Takeuchi, "Growth

- of large CdTe single crystals”, *Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 574, 1979.
- [14] Y. C. Lu, R. K. Route, D. Elwell, and R. S. Feigelson, “The optical properties of CdTe crystal grown by the sublimation method”, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. A3, pp. 264, 1985.
- [15] I. Hahnert, M. Muhlberg, H. Berger, and C. Genzel, “Electron radition damage in cadmium-selenide crystal at liquid-helium temperature”, *J. Crystal Growth*, vol. 142, pp. 310, 1994.
- [16] P. F. Fewster and P. A. C. Whiffin, “Far-infrared optical absorption of Fe^{2+} in ZnSe, physica”, *J. Appl. Phys.*, vol. 54, pp. 4668, 1983.
- [17] J. L. Boone, G. Cantwell, W. C. Harsch, J. E. Thomas, and B. A. Foreman, “Study of the band edge in CdTe by photovoltaic effect”, *J. Crystal Growth*, vol. 139, pp. 27, 1994.
- [18] D. E. Cooper, J. Bajai, and P. R. Newman, “Transport properties of CdTe single crystal”, *J. Crystal Growth*, vol. 86, pp. 544, 1988.
- [19] S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa, S. Dairaku, and M. kawashima, “Photoluminescence and phconductivity measurements on CdTe”, *J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp. 1524, 1988.
- [20] E. Molva, J. L. Pautrat, K. Saminadayer, G. Milchberg, and N. Magnea, “Saturation photoconductivity in CdTe”, *Phys. Rev.*, vol. 30, pp. 3344, 1984.
- [21] J. M. Francou, K. Saminadayer, and J. L. Pautrat, “Growth by directional freezing of CdTe and diffused homojunctions in bulk material”, *Phys. Rev.*, vol. 41, pp. 12035, 1990.
- [22] K. H. Hellwege, “Numerical kata and functional relationships in science and technology”, vol. 17, Springer-Verlag, Berlin, p. 226, 1982.
- [23] N. C. Giles-Taylor, R. N. Bicknell, D. K. Blanks, T. H. Myers, and J. F. Schetzina, “X-ray photoelectron and auger electron spectroscopic analysis of surface treatments and electrochemical decomposition of CdTe photoelectrodes”, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. A3, pp. 76, 1985.
- [24] R. K. Willardson and A. C. Beer, “Semiconductors and semimetals”, vol. 13, Academic, New York, 1978.
- [25] K. J. Hong, “Photocurrent study on the splitting of the valence band and growth of $CuAlSe_2$ single crystal thin film by hot wall epitaxy”, *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 13/2, pp. 157, 2004.
- [26] K. J. Hong, “Optoelectrical properties of HgCdTe epilayers grown by hot wall epitaxy”, *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 13/4, pp. 122, 2004.



홍 명 석

- 1950년 2월 27일생
- 1979년 2월 조선대학교 기계공학과 졸업(공학사)
- 1981년 2월 조선대학교 대학원 기계공학과 졸업(공학석사)
- 1985년 8월 전남대학교 대학원 기계공학과 졸업(공학박사)
- 1982년 3월 ~ 현재 조선대학교 기계공학과 교수
- 주관심분야 : 센서기술 & 재료(반도체, 기계재료, 광 센서, 태양전지)

홍 광 준

- 1952년 5월 18일생
- 1977년 2월 조선대학교 물리학과 졸업(이학사)
- 1982년 2월 조선대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
- 1991년 8월 전북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사)
- 1980년 3월 ~ 현재 조선대학교 물리학과 교수
- 주관심분야 : 센서기술 & 재료(반도체재료, 광센서, 태양전지)