

Bridgman 방법으로 성장된 CdTe의 광발광 특성

홍광준, 유상하

조선대학교 물리학과

Photoluminescent properties for CdTe crystal grown by Bridgman method

Kwang-Joon Hong, Sang-Ha You

Department of Physics, Chosun Univer University

Abstract

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^0X) 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.

1. 서 론

CdTe는 Y선과 x선 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]. CdTe단결정의 중요한 다른 응용성의 하나는 태양 전지를 제작하기 위하여 기판으로서 사용된다는 것이다. CdTe기판 위에 CdS를 적층 성장하여 제작된 태양전지는 아주 관심 있는 주제 중의 하나이다. n-Cds/p-CdTe 이중 접합[5]은 비록 CdTe의 cubic와 CdS의 hexagon구조의 결합에 대한 문제가 있기는 하지만 대기권 밖 태양광 (air mass zero : AMO) 아래에서 이론적인 효율이 19.7%이다. CdS적층 성장은 단지 CdTe기판의 {110}면[6]과 {111}A면[7] 그리고 {221}면[8]세 면에서만 성공적으로 수행되었다. 특별히 CdTe의{111}A면을 기판으로 한 고품질 hexagonal CdS의 적층성장은 CdS와 CdTe {111}A면

과의 격자 부정합(latticemismatch)율이 9.47%로 매우 큼에도 불구하고 Leo 등[9]에 의해서 이루어 졌다. 따라서 고품질의 CdS적층성장을 위해서 CdTe 기판 {111}면의 특성을 아는 것은 아주 중요한 일이다.

본 연구에서는 고품질의 CdTe 단결정을 성장한 후 X-선 분석과 광발광(photoluminescence) 등을 측정하여{111}A면의 특성을 알아보려고 하였다.

2. 실험방법

CdTe단결정을 성장하기 위하여 그림 1에서 처럼 수직 2단 전기로를 제작하였다. 이때 온도구배는 CdTe 분말이 잘 녹을 수 있도록 고온부 온도를 1120℃로 넓게조절하였고 결정이 성장되는 성장점을 1092℃로 하였다. seed결정이 없는 성장관(growth tube)은 seed가 생길 수 있도록 수정관의 아랫끝을 원추형으로 가공한 다음 트리클로로에틸렌과 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 코팅하였다. 성장을 위한 ampoule은 CdTe 분말(Rare Metallic, 6N)을 $\sim 10^{-6}$ torr 압력에서 250°C로 2시간 동안 예비 가열하여 수분 및 가스를 배기 후 성장관 속에 넣고 $\sim 10^{-6}$ torr에서 진공 봉입하여 제작하였다. 제작된 ampoule을 넓은영역에 걸쳐 1120°C의 온도로 잠혀진 전기로에 넣고 24시간 가열한 다음 ampoule의 가장 아래부분을 시간당 4 mm로 4cm 끌어내려 성장 부분인

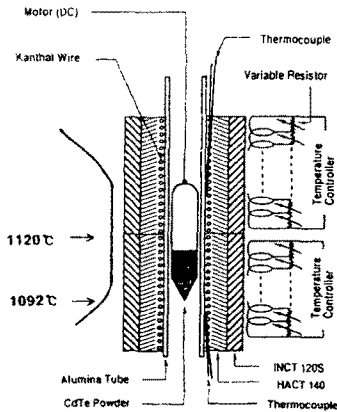


그림 1. 수직 Bridgman방법의 전기로 및 온도구배.

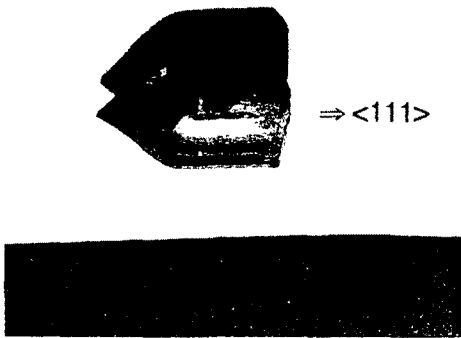


그림 2. 수직 Bridgman방법으로 성장된 CdTe단결정 사진

놓고 감속 기어를 사용하여 시간당 0.34 mm 속도로 148시간 서서히 내리면서 CdTe결정을 성장하였다. 이후에는 5 cm를 시간당 7.1 mm로 7시간 내리고 난 후 전원을 Rm고 24시간 후에 ampoule을 꺼내었다. 이때 성장된 결정은

그림 2와 같다. 성장된 CdTe 결정은 x-선 회절장치(Rigagu-Denki, D-3F)를 이용하여 분말법에 의한 결정구조와 격자상수가 측정되었으며 또한 Laue카메라를 부착하여 배면반사법에 의한 격자 회절무늬를 측정하였다. Crystal cutter를 이용하여 {111}방향으로 자른 결정은 사포(#1200)와 알루미나 분말(0.3m)로 경면이 되도록 연마하고 세척하여 시료를 제작하였다. Hall 효과는 상온에서 van der Pauw방법으로 측정되었고 광발광 측정은 {111}A면 시료를 진공으로 배기된 저온 장치의 cold finger에 부착하여 Ar 레이저의 514.5nm파장을 주사하면서 10 K온도에서 수행하였다.

3. 실험결과

3.1. 결정학 특성

성장된 결정의 구조를 알아보기 위하여 분말법으로 구한 x-선 회절 무늬를 그림 3에 보였다. 여기에서 Miller 지수 (hkl)값은 면간격 d에 의한 값이 ASTM 카드와 잘 일치하는 값들로 그림 3에서와 같이 {111}면과 {220}면, {311}면, {400}면 등의 zinc-blende 구조를 갖는 회절 봉우리가 관측되었다. 격자상수 a_0 값을 구하기 위해 회절 봉우리에 대한 회절각으로부터 Nelson보정식 (10)

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

을 이용하였다. 그림 3에서 회절 봉우리의 각 2θ 로 부터

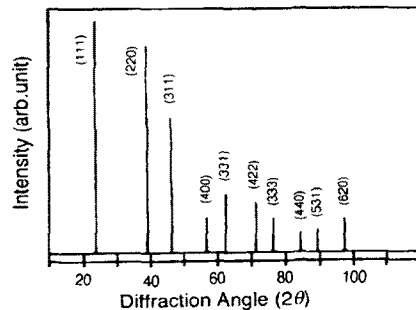


그림 3. 분말법에 의한 x-선 회절 peak.

외삽법(extrapolation method)으로 구한 격자상수 a_0 는 6.482 Å이었다. 이와 같은 값은 Yoshimura 등[11]과 Segall 등[12]이 각각 구한 6.48과 0.481 Å과 잘 일치하고 있다.

Laue 배면 반사법으로 측정된 Laue pattern은 그림4에

서와 같이 {111}면을 나타내었고 단결정으로 성장되었음을 알 수 있었다. 또한 그림 2와 같이 성장된 단결정은 ampoule의 길이 방향으로 <111>방향을 가지면서 성장되었다

CdTe는 {111}면에서도 두 가지 형태를 갖는다. 하나는 Cd원자로 구성된 면을 {111}A면 이라 하고 다른 하나는 Te 원자로 구성된 {111}B면 이다. 특히 {111}A면

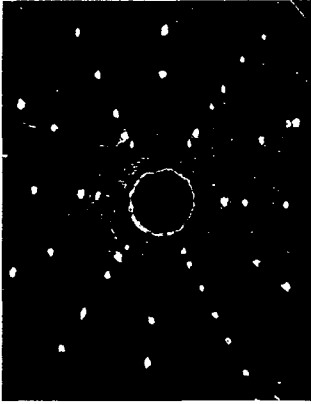


그림 4. Laue 배면반사법에 의한 {111}면의 Laue pattern.

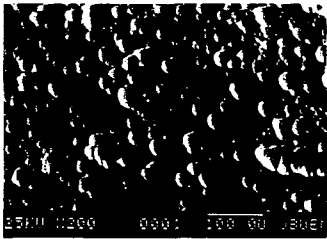


그림 5. SEM에 의한 {111}A면의 전형적인 etch pits표면형상 사진.

은 태양전지의 CdS 박막을 성장할 때 매우 성장이 잘 되는 것으로 알려져 있다[7]. 따라서 {111}면의 표면전위(surface dislocation)를 알아보고자 {111}면을 Nakagawa 용액[13](HF:H₂O₂:H₂O=3:2:1)으로 3분간 etching 하였다. Nakagawa 용액은 단지 {111}A면 만[14]을 관찰 할수 있다. SEM으로 측정된 etch pits는 그림 5에서 처럼전형적인 {111}A면의 모양인 피라미드 모양의 삼각형etch pits를 관찰 할 수 있었고 Bridgman 방법으로 성장된 CdTe 단결정의 통상적인 etch pit density(EPD)수는10⁵에서 10⁶ cm⁻²정도[15,16]인데 비하여 5×10⁴에서 2×10⁵ cm⁻²정도를

나타내었다.

Van der Pauw 방법으로 상온에서 Hall효과를 측정하였다. 측정 결과 as-grown 상태의 단결정은 p-형을 나타내었는데 이는 Cd-vacancy과의 결과로 화학적 조성이 약간 벗어난 것에 기인된 것으로여겨진다. 이동도는33.6 cm²/V·s로 Boone 등[17]이 말한 이동도 80-90 cm²/V·s 와 비교되어질 만 하다. 그리고 홀 운반자 농도는 4.63×10¹⁵cm⁻³이었고 비저항은 40.2 Ω-cm 이었다.

3.2. 광발광

그림 6은 CdTe {111}A 면의 광학적인 특성을 알아보기 위하여 측정한 광발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 6에서 단파장대 지역에서 미약한 세기의 776.4 nm(1.5969 eV)와 778.2 nm(1.5932 eV)의 봉우리가 관측되었다. 776.4 nm 봉우리는 자유 exciton (E_X)이 재결합하면서 방출하는 발광로 양질의 CdTe 단결정에서만 관측된다 778.2 nm봉우리는 중성주계에 구속된 boundexciton (D⁰,X)에 기 인하여 방출된 봉우리이다. 그림 6에서 가장 우세하게 보이는 779.5 nm(1.5910 eV) 봉우리

Journal of the Korean Vacuum Society, Vol 8, No. 3(2), 1999

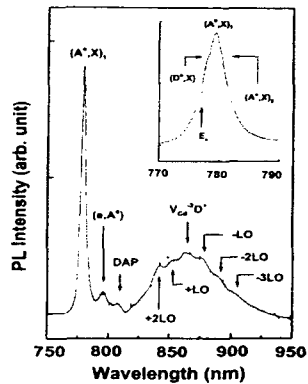


그림 6. 10K에서의 광발광스펙트럼.

와 780.2 nm(1.5891 eV) 두 봉우리는 중성 발개와 자유 exciton의 재결합에 기인한 발광으로 중성 발개bound exciton(A⁰,X)이다. Copper 등[18]과 Seto 등[19]은 이 발광 봉우리가 V_{cd}⁻² 혹은 V_{cd}⁻²와 이온화된,주계와의 복합체인(V_{cd}⁻²D⁺)에 의한 것이라고 하였고 Molva등[20]과 Francou 등[21]은 Cd-vacancy에 치환된 O 와 N, Li, Na, Sb, As, Ag, Cu등이 중성 발개 역할을 함으로써 나타나

는 발광으로 설명하였다. 그런데 중성 받개 bound exciton 의 결합 에너지(E_{bx}^b)는

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

이므로 $E_{bx}^b=1.5969-1.5910=0.0059$ eV이어서 5.9 meV의 결합 에너지를 가지며 이때 받개 준위의 활성화에너지(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 30-350meV정도이므로 Ag나 Cu 등이 중성 받개 역할을 한 것으로 여겨진다. 또한(A^0, X)에 기인한 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall효과 측정에서 단결정이 P-형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width at half maximum: FWHM) 값은 7 meV를 나타내어 Giles-Taylor등[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 결합에 관계되는 받개와의 재결합에 기인한 발광(DAP)으로 해석된다. 또한 아직 그 근원에 대한 논란이 있는 광과장대의 저에너지 영역 1.35~1.50 eV사이의 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]. 그리고 좌측으로 852.5 nm(1.4544 eV)와 841.5 nm(1.4734 eV)의 봉우리는 863.7nm와 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.Bnm(1.3934 eV), 902.8 nm(1.3733 eV)는 863.7 nm와 각각 20.1 meV와 42.1 meV, 62.2meV등의 차이가 나서 격자 원자에 LO포논을 각각 방출하면서 발광하는 $V_{cd}^{-2}D'$ 봉우리의 포논 복제들로 고찰된다.

4. 결 론

CdTe단결정이 수직 Bridgman방법으로 성장되었다. x-선 회절실험 측정 결과 성장된 CdTe 결정은 단결정으로 성장되었음을 알 수 있었고 ampoule의 성장 방향인길이 방향이 {111}면을 나타냄을 알았다. 태양전지의 CdS 박막을 성장할 때 가장 잘 성장이 되는 {111}A면의 표면 전

위를 알아보기 위하여 etching한결과 EPD수는 5×10^4 에서 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 정도 이었으며 상온에서 Hall효과측정 결과 비저항이 40.2 $\Omega\text{-cm}$ 인 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 5.9 meV 그리고 활성화 에너지는 59 meV로써 Ag나 Cu등이 중성 받개 역할을 한 것으로 해석되었다.

참고문헌

- [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. Peters and R.H.Bube, J.Appl.Phys.57,400(1985).
- [3] V.P.Singh,O.M. Erickson. and J.H. Chao, J.Appl. Phys. 78,4538(1995).
- [4] M. C. Chen and M. J. Bevan, J.Appl. Phys. 78, 4787 (1995).
- [5] A L.Farenbruch, V, Vasilchenko, F. Buch, K. Mitchell and R.H. Bube, Appl. Phys. Lett. 25, 605 (1974).
- [6] O.Igarashi, Jappl. Phys.42,4035 (1971).
- [7] k.Yamaguchi, H. Matsumoto, N Nakayama and s.Ikegami,Jpn J.Appl. Phys.15, 1575 (1976).
- [8] G.R.Awan, A.W. Brinkman, G.J.Russell and K. Woods,J. Crystal Growth 85,477 (1987).
- [9] G.Leo, A. V. Drigo, N. Lovergine and A. M. Mancini, J. Appl. Phys. 70,2041 (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, Jpn J.Appl. Phys. 34,1459 (1995).
- [12]B. Segall, M. R. Lorenz and R.2. Halsted, Phys. 129,2471 (1963).
- [13]K Nakagawa, K. Maeda and S. Takeuchi, Appl. Phys.34,574 (1979).
- [14] Y. C. Lu, R. E Route, D Elwell and R.S. Feigelson, J Vac. Sci Technol. A3,264 (1985).
- [15] I. Hahnert, M. Muhlberg, H. Berger and Ch. Genzel, J. Crystal Growth 142,310 (1994).