

# 불순물에 의한 CdTe 單結晶의 전기적 특성

## Electrical Properties of Single Crystal CdTe by Impurity.

논	문
20~2~1	

박 창 엽\*  
(Chang Yub Park)

### [ABSTRACT]

N type single crystal CdTe is grown by doping Gallium as 0.01 percent, by using zone melting method. And also p type CdTe is grown by doping Ag, Sb, and Te as 0.01%. Resistivity and Concentration of the n.p type single crystal are measured. And then Li ions are implanted on the n type CdTe by high voltage accelerator with different amount of impurity. Indium is evaporated on the p type in high vacuum condition. These sample are heated so as to make P-N Junction in Argon gas flow. Electrical properties for solar cell are investigated. Photovoltage and current are found to be varied according to following factor: 1) amount of impurity 2) diffusion thickness 3) temperature and time for making P-N junction. Efficiency of the P-N Junction evaporated Indium is 6.5% when it is heated at 380°C for 15 minutie.

### 1. 서 론

CdTe 單結晶은 II-V 族 화합물중 結晶의 용이한 것으로 閃亞鉛鑛의 結晶構造를 갖는다. B. Segall<sup>(1)</sup>의 2人은 불순물을 도핑 하여 n型單結晶을 성장시켜 室溫에서 Hall 移動도가 800cm<sup>2</sup>/volt. sec 임을 밝혔다. R. Freichs<sup>(2)</sup>는 CdTe 單結晶을 氣相法으로 성장시켜 전기적성질을 조사하였고 R.T. Lynch<sup>(3)</sup>은 氣相反應으로 單結晶을 성장시켜 單結晶條件 및 結晶構造를 조사하였다. CdTe 單結晶은 溶融法이나 氣相反應法으로 성장시킬수 있는 것으로 禁止帶幅에서 불매 이상적인 재료이긴 하나 고유저항이 높다는 것이 결점이다. P형의 불순물로서는 I族 및 V族이고 N형의 불순물로서는 III族 및 VI族元素이다. 본실험에서는 帶溶融法으로 가리움을 도핑하여 N型단결정을 만들고 Te, Ag 및 Sb를 도핑하여 P型單結晶을 만든다음 이들의 비저항 不純物濃度를 조사한다. N型막판 및 P型막판을 만들어 N型막판은 이온加速注入裝置로 Li<sup>+</sup> 이온을 注入(Implantation)시켜 불순물의 濃度에 따라 P-N 接合을 만들고 P型막판에는 인디움을 眞空蒸著시켜 熱處理

時 확산두께를 다르게 P-N 接合을 시킨다. 이 P-N 接合은 太陽電池로 사용할 수 있으므로 太陽光을 照射할 때의 전기적특성을 조사한다.

### 2. 太陽電池의 이론

태양에너지가 태양전지에 전부 유효하게 이용된다고는 불수없다. 어떤 波長보다 짧은 光만이 태양전지에 이용된다. 電子正孔對를 발생시키는데 필요한 禁止帶幅 Eg 보다 큰 餘分の 에너지는 열에너지로 손실이 된다. 따라서 Eg가 적으면 光에 의한 전류는 크나 열에너지로 손실이 많아진다. 태양전지는 일종의 다이오드로서 光을 받지 않을 경우에는 P-N 接合部에는 熱力學的 平衡狀態로 內部電場이 형성된다. 또한 N型領域이 P型領域에 대하여 正電位가된다. 이 상태에서 擴散層에서 熱的으로 만들어진 傳導電子 및 母體部(N型)에서 熱的으로 만들어진 正孔은 各各 N型領域 및 P型領域으로 흘러 N型領域에서 P型領域으로 전류 I<sub>n</sub>가 흐른다. 母體部(N型)에 있는 많은 電子 擴散層에 있는 많은 正孔中 ev<sub>0</sub> 보다 큰 에너지를 갖는 것에 의하여 P型側에서 N型側으로 -I<sub>p</sub>가 흘러 결국 全電流는 零이된다. P형측에 光을 照射하면 어떤 波長보다 짧은 波長の 光은 CdTe 結晶中에서 光의 에너지가 禁

\* 정회원 : 연세대학교 이공대학 전기공학과 부교수

止帶幅보다 크면 結晶格子에 吸收되어 電子-正孔의 對를 이룬다. 이 電子-正孔은 P-N 接合部에 擴散되어 이에 존재하는 內部電場에 의하여 電子는 N 型領域으로 正孔은 P 型領域으로 분리되어 N 型側이 負로 帶電하고 P 型側이 正으로 帶電된다. 따라서 외부회로를 연결하면 N 側에서 P 型側으로 光電流  $I_L$ 가 흐르고 외부회로가 개방되어 있을때 전류는 零으로 정상상태가 된다. N 側領域의 페르미準位가  $eV_{oc}$  만큼 상승시 開放端의 전압  $V_{oc}$ 가 단자에 걸린다. 즉 개방전압  $V_{oc}$ 는

$$V_{oc} = \frac{AkT}{e} \ln \left( \frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \dots \dots \dots (1)$$

식(1)에서  $I_0$ 가 적으면  $V_{oc}$ 는 커진다.  $I_0$ 는 일반적으로 禁止帶幅  $E_g$ 에 따라

$$I_0 = Ce^{-\frac{E_g}{kT}} \dots \dots \dots (2)$$

인 관계가 성립한다.  $I_0$ 가 적으면  $V_{oc}$ 가 커지므로  $I_0$ 를 적게 하기 위해서는 接合部에 불필요한 결함 또는 불순물이 존재하는 이상적인 P-N 接合을 만들고 母體部의 小數캐리어의 擴散定數를 적게 수명을 길게 하며 不純物濃度를 증가함이 필요하다. (4) 식(2)에서 禁止帶幅이 넓으면  $I_0$ 는 적고 따라서 開放電壓  $V_{oc}$ 가 커진다. 電子-正孔中 P-N 接合部에 모여 분리되는 비율 즉 吸收된 光量子數에 대한 光電流의 比 즉 收集率은 吸收係數 小數캐리어의 壽命, 擴散定數, 表面再結合速度等에 의한다 (5) 收集率을 높여 효율을 향상시키기 위해서는 擴散層을 될수록 얇게 함이 좋다. (6) 고로 본 실험에서는 擴散層을 얇게 하기 위하여 즉  $I_0$ 를 적게 하여  $V_{oc}$ 를 높이기 위하여 N 型박판에는 이온 注入 加速器로 不純物濃度를 조정하면서  $Li^+$  이온을 주입시켜 P-N 接合을 만들고 P 型박판에는 眞空蒸着器로  $I_n$ 을 蒸着시켜서 P-N 接合을 만든다.

3. 실험 및 결과

순도가 99.9999% 인 Cd 및 Te를 秤量하기 전에 표면의 산화물을 제거한다. Cd 및 Te를 질산으로 에칭한후 증류수로 씻어내어 건조시킨다. Te는 질산에 쉽게 용해하므로 증류법으로 산화물을 제거했다. 이 Cd 및 Te를 물비로 정확히 秤量하여 N 型 CdTe를 만들기 위하여 가리움을 0.01% 혼합한다. P 型 CdTe를 만들기 위해서 Sb, Ag, 및 Te를 0.01% 도핑한다. 이 秤量된 재료를 外徑 1cm인 石英管에 넣고  $5 \times 10^{-5}$ Torr의 진공에서 봉한다. CdTe의 融點은  $1090^\circ C$  이고 Cd와 Te는  $800^\circ C$  부근의 온도에서 反應하여 CdTe가 만들어지나 이 온도에서 CdTe는 고체이므로 融點以上の 온도까지 상승시키지 않으면 完全反應치 않는다. 고로 自動溫度調整器로 조정되는 나선형 시리코넛트, 電氣爐에 試料管을 그림 1과 같이 白金線으로 매달고 爐

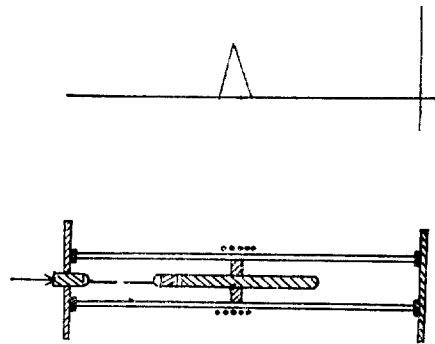


그림 1. 單結晶用 電氣爐  
Fig 1. Electric furnace for single crystal

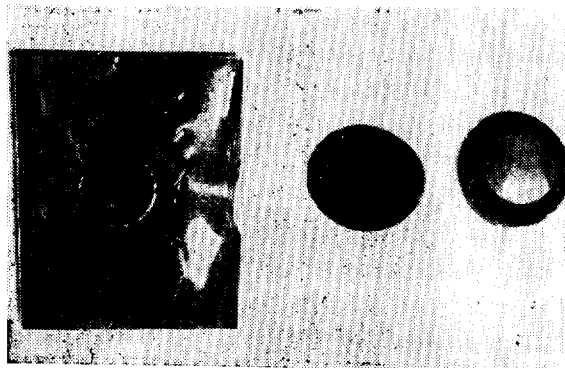
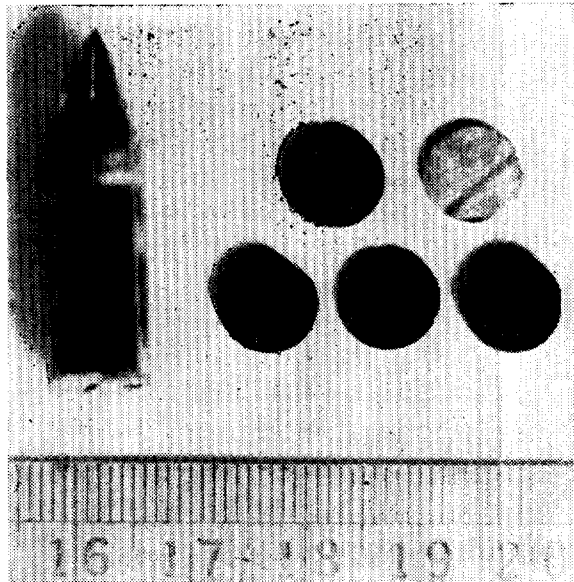


그림 2. 試料片의 오믹접속특성  
Fig 2. Ohmic contact of the specimen.

의 온도를 300°C로 올려 6時間 600°C에서 24時間 두어 氣相反應 시킨후 800°C에서 6時間둔다.

다음 1150°C±5°C에서 6時間 두어 完全化合되게 한다. 電氣爐의 溫度를 처음부터 1150°C로 급히 上昇시키면 Cd의 蒸氣壓이 높아져 폭발하게되고 Cd를 과잉 시켜도 폭발하기 쉬우므로 서서히 溫度를 上昇시킨다. CdTe가 完全化合되면 8mm/hr의 速度로 서서히내려 石英試料管을 밑바닥에서 부터 均一하게 冷却시켜 固體가 되면 다시 끌어 올려 이 과정을 여러번 반복하여

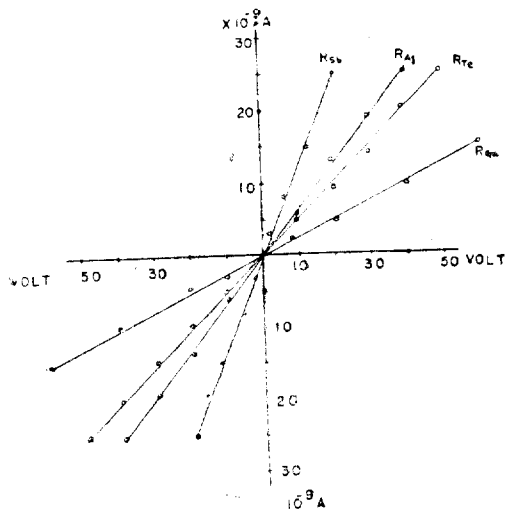


그림 3. 단결정과 박판  
Fig 3. Single crystal and wafer.

길이 3 cm 인 單結晶을 얻었다.

이 結晶體를 成長方向으로 切斷하여 1000번 paper로 연마하고 回轉연마기로 2000 메쉬의 카보란덤(Carborundum)으로 연마하여 CdTe의 表面을 거울면과 같이 만든다. 이를 超音波 세척기로 세척하여 진공건조시켜 두께 0.7mm, 직경 8mm인 박판과 표 1과 같은 규격의 試料片을 만든다. 이 試料片의 兩端에 인디움으

표 1

試料片	길이(cm)	두께(cm)	폭(cm)
N型 Ga 첨가	0.6	0.07	0.3
P型 Te 첨가	0.76	0.1	0.3
P型 Ag 첨가	0.7	0.08	0.3
P型 Sb 첨가	0.7	0.1	0.3

로 그림 3과 같은 특성을 갖는 端子를 오믹접속하여 不純物濃度 및 比抵抗을 측정한 결과는 표 2와 같고 저항은 그림 4와 같다.

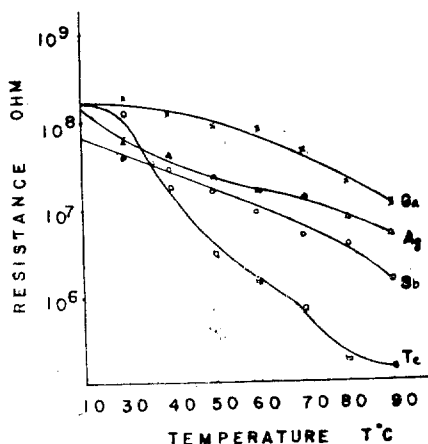


Fig 4. Resistance of the crystal depending upon Temperature

표 2

試料片	不純物	比抵抗 Ωcm	不純物濃度 ion/cm <sup>3</sup>
N型	Ga	7.0×10 <sup>7</sup>	3.7×10 <sup>15</sup>
P型	Te	8.0×10 <sup>7</sup>	2.1×10 <sup>15</sup>
P型	Sb	3.4×10 <sup>7</sup>	1.1×10 <sup>16</sup>
P型	Ag	5.5×10 <sup>7</sup>	4.1×10 <sup>15</sup>

위에서 만든 박판을 메타놀(methanol)로 표면의 불순물을 제거하여 증류수로 씻어낸 후 건조시켜 P-N 접속을 이루기 위하여 n형박판에 Li<sup>+</sup> 이온을 주입시킨다. 박판의 측면과 이면에 이온이 주입되지 않도록 알루미늄판으로 마스크를 씌워 이온 注入裝置(그림 5)의 타겟드름(Target Chamber)에 설치한 小形電動機의 軸에 고정시켜둔다. Li 이온을 발생케하는 소스(source)는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 2SiO<sub>2</sub>를 혼합하여 1600°C로 가열한후 急冷시켜서 Li<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2SiO<sub>2</sub>를 만든다. 이 재료를 필라멘트(Tungsten Wire)에 Tluene 과 섞어서 발러룬 다음 이온 注入裝置를 5×10<sup>-5</sup>Torr로 계속 빼기 시키면서 필라멘트를 1100°C로 가열하면서 5KV의 이온 방출 전압을 걸면 Li 이온이 필라멘트의 소스로부터 방출된다. 이때 加速電壓 10KV~20KV의 전압을 공급하면 Li 이온이 加速되고 아인젠렌즈(Einzel Lenz)에 전압을 가하면 Li 이온범이 파라데이 컵에 집중되어 적당한 양의 이온양(전류)이 파라데이 컵에도

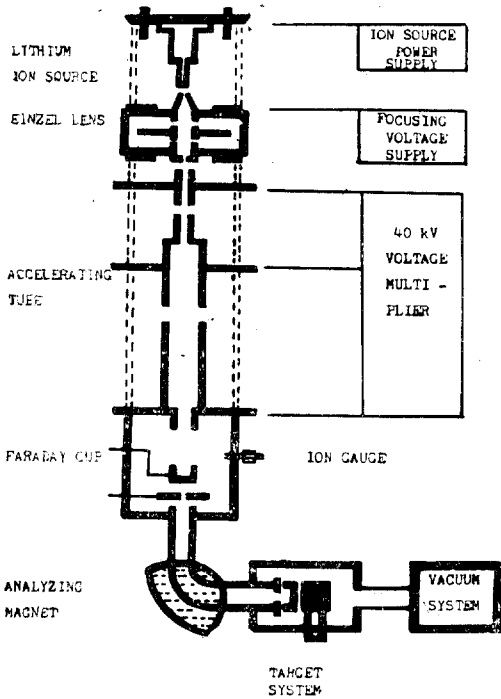


그림 5. 이온주입장치  
Fig 5. Ion implan tation system

달할때 이를 측정한 후에 파라데이컵을 옆으로 밀어낸 후 이온이 質量分析器로 들어가게 된다. 질량분석기로 들어간  $Li$  이온은  $Li^6$  및  $Li^7$  과 그의 다른 불순물이 들어가서 질량분석기에서  $Li^7$  만이 분석되어 타-겟드 챔버(Target Chamber)에 높은 n 形 박판에 주입된다. 이온이 주입되는 면을 균일하게 하기 위하여 진공기내에 소형적류전동기를 설치하여 이 N 形 박판을 회전시킨다.  $Li^7$  이온만을 분석하는 방법은 다음과 같이 한다. 이온 소스에서 발생한 이온은 인가전압 V 로서 가속된다. 따라서 이온이 하는일은  $eV$  이고 운동에너

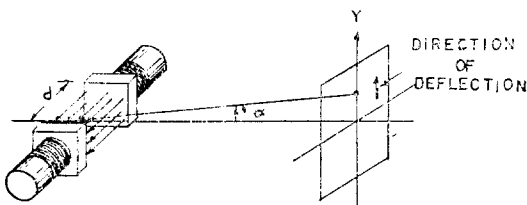


Fig 6. Magnetic deflection system

지 T 와 같어야만 한다.

$$T = mv^2/2 = eV \dots\dots\dots(3)$$

여기서 m : 질량 gr

e : 電荷 esu

v : 이온의 속도 cm/sec

그림 6에서와 같이 이온빔의 운동방향과 수직인 磁界의 방향과 移動方向間에 正角으로 각 이온은 힘을 받는다. 따라서 이온빔이 굴절하게 된다. 이온이 갖는 힘  $F_H$  는

$$F_H = Hev/c \text{ dyne} \dots\dots\dots(4)$$

이다.

여기서 H : 磁界

C : 光速

磁界에 의한 힘은 이온의 원심력  $F_C$  와 같아야 하므로

$$F_C = F_H \dots\dots\dots(5)$$

$$= mv^2/r \dots\dots\dots(6)$$

$$\therefore \frac{mv^2}{r} = \frac{Hev}{C} \dots\dots\dots(7)$$

$$\text{식 7에서 } v = \frac{Her}{mc} \dots\dots\dots(8)$$

식 8을 식 3에 대입하면

$$\left(\frac{m}{2}\right) \left(\frac{Her}{mc}\right)^2 = eV \dots\dots\dots(9)$$

$$\left(\frac{m}{e}\right) = \frac{H^2 r^2}{2VC^2} \dots\dots\dots(10)$$

常數를 제거하면 식 10 은

$$\frac{m}{Z} = H^2 r^2 / 20,740 V \dots\dots\dots(11)$$

가 된다.

여기서 m : 원자의 단위질량

Z : 전자의 전하수

H : 자속밀도 gauss

r : 곡률반경 cm

V : 전압

굴절각은  $90^\circ$ 가 되게 제작되어 있으므로  $\frac{m}{e}$ 의 이온을 집중시키기 위해서 H 및 V를 변화시켜야한다. 식 11에서 H를 증가시키면 비중이 큰 이온이 타-겟드에 도달하고 V를 증가시키면 비중이 가벼운 이온이 타-겟드에 도달한다. 磁氣質量 分析器는 그림 7과 같은 것으로 이온 소스(ion source)에서 나오는 이온은 磁界로 들어가 질량이 다른 이온은 磁界에서 曲率半徑이 다른 통로를 지나가므로 같은 방향을 갖는 동일한 이온만이 V 및 H의 값에 따라 분석될수있다. 고로 굴절각이  $90^\circ$ 이고 曲率半徑 5 cm 加速電壓이 10 KV가 가해질때 H는 7360 gauss가 되면  $Li^7$  만이 분석된다. 분석된  $Li^7$  이온은 진공타-겟드에 있는 박판에 주입된다. P 層을 이루기 위한 P 型不純物의 주입량  $N_a$  는

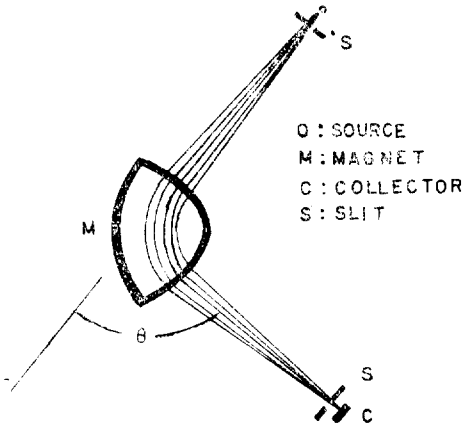


Fig 7. Focusing of a divergent ion beam by a wedge shaped magnetic field.

$$N_a = \frac{10^{-6}}{1.6 \times 10^{-19}} i t \text{ ion/cm}^3 \dots \dots \dots (12)$$

가 되어야 한다.

여기서  $i$ : 이온전류  $\mu\text{A/cm}^2$

$t$ : 이온의 주입시간 sec

고로  $N$ 型單結晶의 不純物濃度  $N_a$ 는 측정치에서  $3.7 \times 10^{15} \text{ion/cm}^3$  이므로  $i$ 가  $2\mu\text{A}$  때 5분이면  $N_a = N_d$ 가 되므로  $N_a \geq N_d$ 가 되도록 하기 위해서 이온주입시간을 6.8, 10, 12, 分으로 했다.  $N$ 型인 母體에  $L_i$  이온을 주입시킨 후 알곤 개스중에서  $350^\circ\text{C}$ 로 25분간 가열하면  $P-N$  接合이 이루어진다. 이  $P-N$  接合의  $N$ 型側에는 超音波溶接器(100w24KC)로 인디움을 사용하여 端子를 만들고  $P$ 型側에는 실버페스트(Silver paste)로 접속한다.

$P$ 型 CdTe의  $P-N$  接合은 다음과 같이 만든다.  $P$ 型박판에 Al 마스크를 만들어 이를 蒸着器에서  $1000\text{A/min}$ 의 蒸着速度로 In을 蒸着시킨후 마스크를 벗겨 알곤 개스내에서 가열하여 표3과 같은  $P-N$  接合을 얻었다.

표 3

試料番號	확산층 두께 $\mu$	熱處理溫度 $^\circ\text{C}$	熱處理時間 (min)	開放電壓 mV	短終電流 $\mu\text{A}$	不純物
1	1.8	550	10	250	3	Te
4	1.4	450	10	400	3.3	Te
6	0.9	380	10	600	18	Te
6'	1.0	380	15	580	17	Te
9	1.1	380	20	580	32	Te
10	0.9	380	10	500	5	Sb

11	1.2	380	20	250	2	Sb
12	1.4	450	10	262	1	Sb
13	0.9	380	10	504	5	Ag
14	1.0	380	15	400	3	Ag

이온 주입으로 만든  $P-N$  接合과 蒸着에 의한  $P-N$  接 다이오드의 특성을 조사한 결과는 그림 8과 같다. 光度에 의한 無負荷特性은 그림 9와 같다. 또한 출력 특성은  $V-I$  곡선으로 표시 할 수 있는 것으로  $P-N$  接合

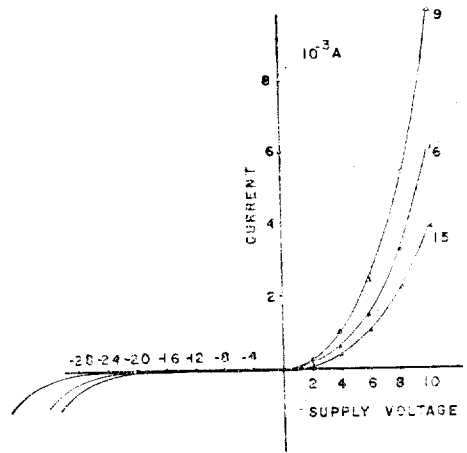


그림 8. 다이오드의 특성  
Fig 8. Characteristics of P-N Junction

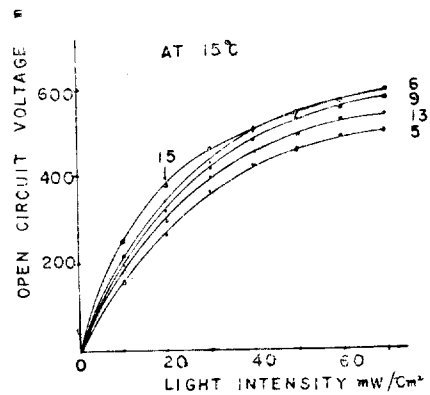


그림 9. 무부하 특성  
Fig 9. No-load voltage according to light intensity.

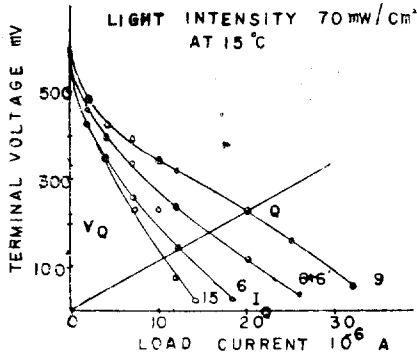


그림 10. V-I 특성곡선  
Fig. 10. V-I Curve according to  $R_L$  at constant light intensity.

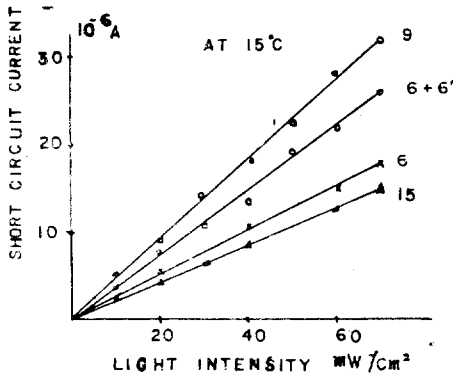


그림 11. 단락전류  
Fig. 11. Short circuit current according to light intensity

에 光을 照射하면 負荷變化에 의한 특성은 그림 10과 같다. 부하에 흐르는 전류는

$$I = I_L - I_0 \{ \exp(qV/kT) - 1 \} \dots\dots\dots 13$$

인 전류가 흐른다. 일정한 光度下에서 短絡電流는 그림 11과 같다. 출력은 V-I 곡선에 內接하는 矩形의 면적으로 결정되므로 큰 출력을 얻기 위해서는 短絡電流 및 開放電壓이 클것과 V-I 곡선의 形狀이 角을 이룰필요가 있다. 주어진 負荷  $R_L$ 에 대한 負荷直線은 oQ이고 負荷에 공급하는 전력은  $I_Q V_Q$ 이며 이 전력을 최대

하는 조건은 식 1, 식 13에서  $(\frac{dP}{dI}) = 0$  으로서 최대출력 은

$$P_{max} = \frac{I_0 + I_L}{1 + \frac{eV_m}{kT}} \cdot \frac{e}{kT} V_m^2 \dots\dots\dots (14)$$

가 된다.

負荷  $R_L$ 에 의한 출력특성은 그림 10에서 P형 CdTe 인 경우  $I_Q$ 는  $19.8\mu A$  이고  $V_Q$ 는 230mV로 최대출력은 4.55mW이며 효율은 6.5% 이다. N형인 경우는 그림 9 및 10에서  $N_0$  15로  $I_Q$ 는  $10\mu A$  이고  $V_Q$ 는 120mV로 효율은 1.7% 이다.

CONCLUSION

Efficiency of the CdTe solar cell of which Li ions are implanted, is 1.7 percent and photovoltage of the cell is larger than other sample when implanted impurity is  $7.5 \times 10^{15}$  ion/cm<sup>3</sup>. which means that Li ion is implanted for 10 minutes at  $2\mu A$ . The efficiency of the CdTe solar cell of which Indium is vacuum evaporated, is 6.5%. And it is found that heating time (15 minutes) is optimum at  $380^\circ C$  for n/p Junction. The photovoltage and short current vary with diffusion thickness. With white light, it is increased with diffusion thickness up to  $1\mu$  and begin to decrease slowly with increasing it.

참 고 문 헌

1. B. Segall. M.R. Lorenz. R.E. Halsted, phys Rev. 129, 249 1963.
2. R. Frerichs. phys. Rev 72. 594. 1947.
3. R.T. Lynch. J. Appl phys 33. 1009. 1961.
4. M.B. Prince. Silicon Solar Energy Converters. J. Appl. phys. 26. 534. 1955.
5. M. Wolf. Limitation and possibilities for Improvement of Photovoltaic Solar Energy Converters Proc IRE 48 [7] 1960.
6. R. W. Kiser. "Introduction to Mass Spectrometry and Its Applications" 1965. 44p~51 p.