

[논문] 태양에너지
Solar Energy
Vol.17. No.3, 1997

열벽 증착(hot-wall evaporaton) 방법으로 성장한 ZnTe:Cu 박막의 전기적 특성

박성래, 남성윤, 오병성, 이기선

* 충남대학교 물리학과

Electrical Properties of ZnTe:Cu Films Grown by Hot-Wall Evaporation

S. G. Park, S. G. Nam, B. S. O, K. S. Lee

* *Department of Physics, Chungnam National University*

요 약

열벽 증착(hot-wall evaporation)방법으로 Cu를 첨가한 ZnTe박막을 성장하였다. doping을 하지 않은 ZnTe박막의 전기 전도형은 p-형으로 전기 전도도는 $10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 을 정도로 매우 낮았다. 첨가한 Cu의 양에 따라 전기 전도도는 $10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 까지 증가하였으나 이동도는 크게 변하지 않았다. Cu를 매우 많이 첨가한 경우는 금속과 같은 전기 전도도를 관찰하였다.

Abstract

Cu-doped ZnTe thin films have been grown by hot-wall evaporation. The electrical conductivity of the intrinsic ZnTe film was of p-type and as low as $10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. As the doped Cu concentration was increased, the electrical conductivity was increased up to $10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, but the mobility was decreased a little. The heavily doped sample shows the metal-like electrical resistivity

1. 서론

CdS/CdTe 이종접합 구조는 고효율 태양 전지의 가장 유망한 물질 중의 하나이다.[1,2] 이 구조에서 CdTe 층과 뒷면 금속과의 경계면에 양공이 p-CdTe로부터 금속 전극으로 흘러가는 것을 방해하는 에너지 장벽이 없어야 한다. 그런데 많은 금속이 p-CdTe와 쇼트키 장벽을 형성하여 접촉 저항이 커지는 문제점이 있다.

이를 해결하기 위하여는 CdTe 층의 도핑을 증가시켜서 소위 터널 장벽을 형성하는 방법이 있으나 p-도핑을 많이 하는데 성공하지 못하였다.[2,3] 다른 방법으로는 접촉 저항을 줄이기 위하여 금속 전극을 형성하기 전에 CdTe의 표면을 변형시키는 방법이 있다.[4] 이 방법으로도 태양 전지에 바람직한 접촉 저항 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 를 얻지는 못하였다. 따라서 CdTe로부터 뒷면 금속 전극으로 양공의 흐름을 증진시키는 반도체 중간층을 넣는 방법을[3] 생각하게 되었다. ZnTe는 이러한 중간층으로 가장 바람직한 물질로 알려지고 있다.[5,6,7]

본 실험에서는 II-VI 화합물 반도체 박막을 성장하는데 우수성을 인정받고 있는 열벽 증착(hot-wall evaporation, HWE) 방법으로 ZnTe를 유리 기판에 성장하였다. 이 때 Cu를 동시 증착하여 전기 전도도가 큰 박막을 제작하였다. x-선 회절 실험과 분광광도계를 이용한 광학적 투과 실험을 통하여 박막의 질을 확인하였다.

Hall 효과를 측정하여 양공의 밀도와 전기 전도도 및 이동도의 관계를 살펴보고 전기 전도도의 활성화 에너지를 구하였다.

2. 실험 및 장치

2.1 열벽 증착법(Hot-Wall Evaporation)

일반적으로 화합물 박막을 진공 증착으로 제작할 경우 가열시 각 원소의 증기압의 차이 때문에 제작한 시료의 화학적 조성비가 일정하지 못한 결함이 있다. 이런 단점을 보완하기 위하여 증발하는 원료로부터 박막이 만들어지는 기관 부분까지 일정한 온도의 벽으로 둘러싸서 비교적 열 평형 상태에 가깝게 유지하는 방법을 열벽 증착법(HWE)이라 한다.

이 방법은 증기압이 높은 IV-VI 화합물 또는 II-VI 화합물을 성장하는데 특히 유용하다. 이 방법으로 박막을 성장하면 거의 평형 상태에서 성장할 수 있어 화학 조성비가 일치하고, 결함이 적으며 재현이 가능한 우수한 박막을 만들 수 있다. 뿐만 아니라 거의 닫힌 공간에서 성장하므로 원료 물질의 소모가 적고, 복사 방지벽을 설치하면 에너지 소모를 줄일 수 있다. [8] 그림 1은 본 실험에서 사용한 HWE장치이다. ZnTe를 성장하면서 동시에 불순물을 도핑할 수 있도록 원료부를 이단으로 설계했다.

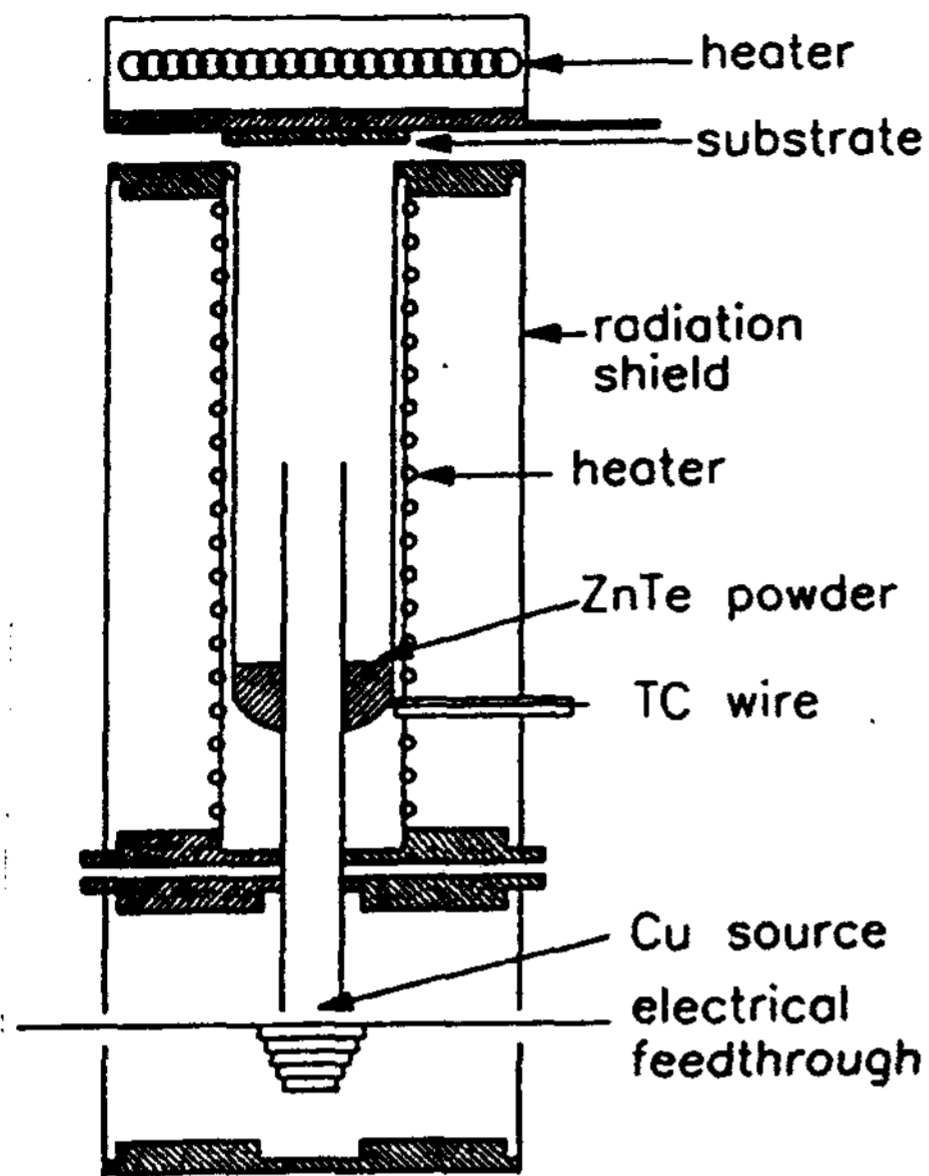


Fig 1. A schematic diagram of the wall evaporation system with the co-evaporation set-up

불순물로는 그 효과가 뛰어난 것으로 알려진 Cu를 사용하였다. [9] Cu는 녹는점이 1083℃나 되고 증기압이 낮아서 [10] 기존의 HWE 장치로동시 증착하기가 거의 불가능하다. 따라서 텅스텐 basket을 사용하여 ZnTe 박막 성장시 안쪽 quartz tube에서부터 동시에 증착하였다. 이때 텅스텐 basket에 흐르는 전류를 조절하여 Cu의 양을 조절하였다.

2.2 시료의 성장

기판으로는 Corning 슬라이드 유리를 사용하였다. 기판을 $K_2Cr_2O_7$ 용액에 넣어 초음파세척한 다음 증류수로 세척하였다. ZnTe 원료로는 순도 99.999%의 가루를 사용하였다. 원료부 온도는 성장 온도까지 올리기 전에 150℃에서 15분 정도 유지하여 수분을 비롯한 표면에 흡

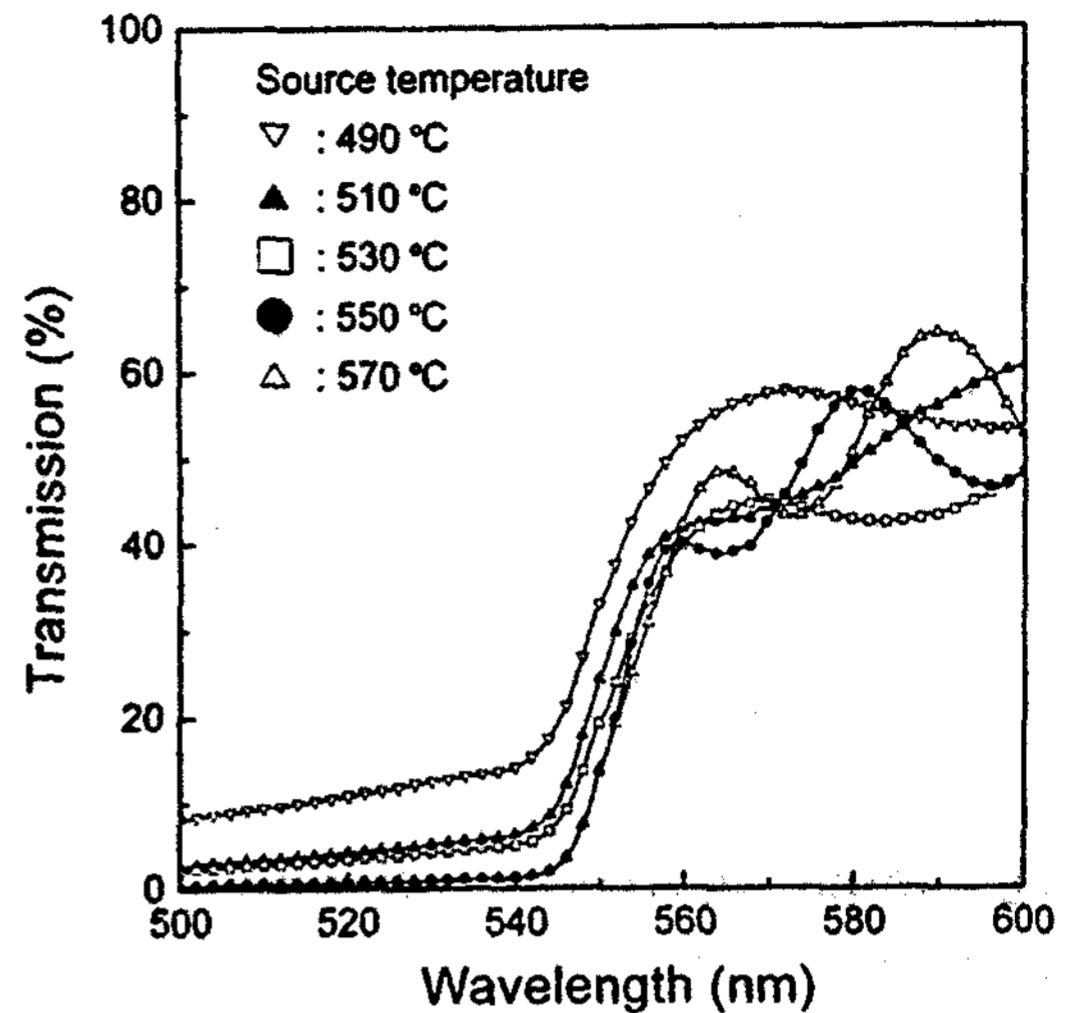


Fig 2. Optical transmission for ZnTe films grown at the substrate temperature 275℃

착되어 있는 불순물이 빠져나가게 하였다. 기판의 온도는 성장 온도보다 높은 온도까지 올린 뒤 다시 성장 온도에 맞추었다. 진공은 5×10^{-6} Torr를 유지하였다. 원료부의 온도는 490℃부터 570℃까지, 기판 온도는 250℃부터 400℃까지 변화시켜 보았다.

모든 시료의 표면이 깨끗하며, 색은 붉고 투명하였다. 기판 온도에 따른 광학적 투과율을 측정하여 보았다. 에너지 갭 근처에서의 투과율이 기판 온도가 275℃ 때 가장 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다.

또 그림 3은 원료부 온도에 따른 광학적 투과율을 나타낸 것이다. 이 경우 원료부 온도가 550℃일 때 투과율이 가장 급격히 변하여 결정성이 가장 좋은 것으로 나타났지만 이 온도 범위(490℃부터 570℃)에서는 원료부 온도에 따른 큰 차이는 없었다. 따라서 박막의 질은 원료부 온도보다 기판온도에 더 영향을 받는 것을 알 수 있다.

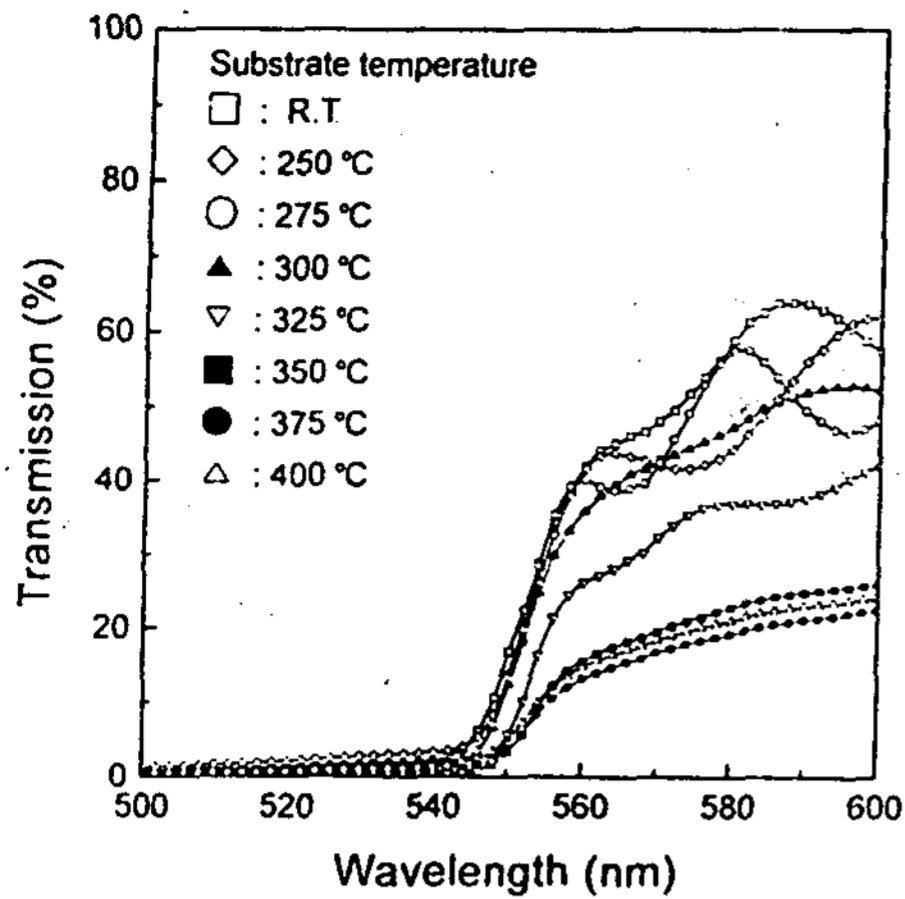


Fig 3. Optical transmission for ZnTe films grown at the source temperature 550 °C

이와 같이 광학적 투과율을 기준으로하여 기판 온도 275 °C, 원료부 온도 550 °C에서 Cu를 도핑하였다. 이 최적 성장 조건에서의 박막의 성장률은 11 Å/sec이었다.

2.3 측정 장치

유리 기판 위에 성장한 박막의 결정성, 결정의 방향성 및 결정 입자의 크기 등을 알기 위하여 x-선 회절 실험을 하였다. 시료의 두께는 광학적 투과율 곡선의 간섭 무늬로부터 결정하였다.

전기 전도도는 4 point probe 방법과 Hall 측정 방법으로 측정하였다. 박막의 성장 시간을 조절하여 두께가 대략 1 μm 정도가 되도록 하였으며 HNO₃:HCl이 1:1인 용액으로 에칭하여

5 × 5 mm²의 형태로 만든 후 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하였다. 전극은 In을 사용하였으며 전극 접촉에 의한 오차를 줄이기 위해 가능한 접촉면적을 작게 만들었다. 자기장은 5000 ~ 8000 gauss가 되도록 하였다

온도 조절 장치로는 파이렉스 관을 이용하여 3중으로 제작하였다. 액체 질소를 사용하여 온도를 낮추고 프로그래머블 전원을 컴퓨터로 제

어하여 온도를 조절하여 Hall효과를 측정하는 동안 온도 변화가 1 °C 이상이 되지 않도록 하였다. 90 K에서부터 400 K까지의 온도 범위에서 Hall 효과를 측정했다.

3. 결과 및 검토

3.1 결정 구조

ZnTe 박막의 결정성을 확인하고 결정 입자 (grain)의 크기를 구하기 위해 x-선 회절 실험을 한 결과가 그림 4이다. ZnTe 박막은 입방 (cubic)구조로 판명되었고 (111) 방향 피크 (peak)가 강하게 나타났다. 기판 온도가 275 °C 인 시료의 경우 피크의 세기가 가장 크고 방향성이 가장 좋았다. 이것은 투과 실험에 의해서 예측한 바와 일치한다.

도핑한 시료의 경우에도 (111) 방향의 피크가 가장 강하게 나타났으나 10¹⁹ cm⁻³ 이상 도핑한 시료는 (111) 방향의 피크의 세기가 작아지고 상대적으로 (220) 및 (311) 방향의 피크가 증가하였다. 그러나 구리에 의한 피크는 관측되지 않았다.

다결정 박막에서 x-선 회절 피크의 반치폭 (D)과 결정 입자의 크기(L)와의 관계는[11]

$$L = \frac{0.9\lambda}{D \cos \theta}$$

로 나타낼 수 있다. 본 실험에서는 반치폭이 0.082 도로 결정 입자의 크기는 900 Å 정도로 나타났다. 이 값은 성장 온도 및 도핑한 구리의 양에 따라 크게 바뀌지 않았다.

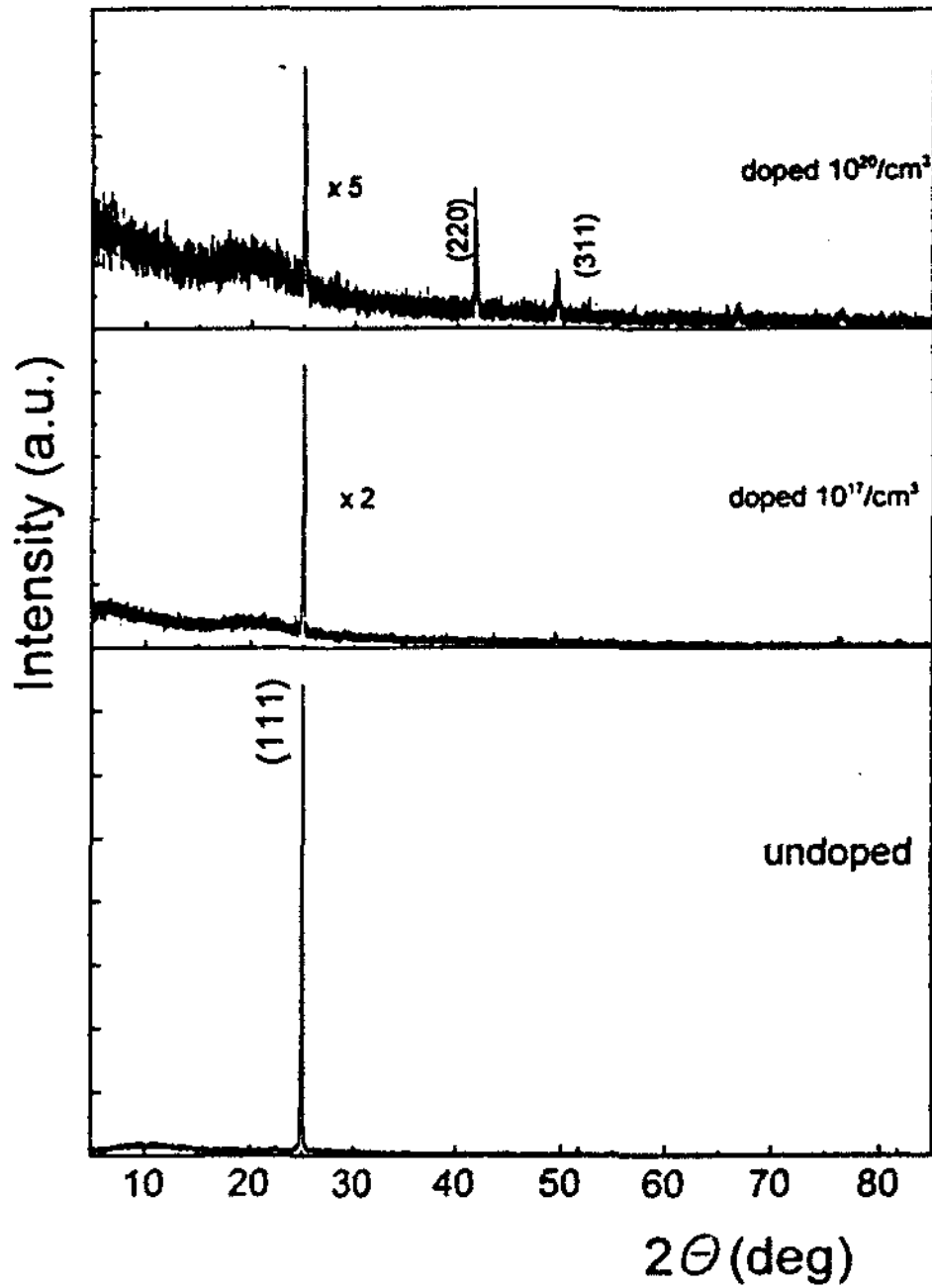


Fig 4. X-ray diffraction pattern for a undoped and Cu-doped ZnTe films.

진공 증착한 ZnTe의 결정 입자의 크기는 100 Å [12], HWE로 성장한 다른 경우에는 500 Å 정도인 데 [13] 비하여, 본 장치를 이용하여 만든 ZnTe 박막의 결정 입자의 크기는 비교적 큰 것으로 나타났다.

3.2 도핑에 따른 전기 전도도와 이동도

전기 전도도를 측정 결과 모두 p-형의 전도형을 나타냈다. 도핑을 하지 않은 시료는 전기 전도도가 $10^{-6} \sim 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 정도로 매우 작아 Hall 측정이 어려웠다. Cu를 도핑함에 따라 전기 전도도는 $10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 에서 $30 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 까지 증가하였다.

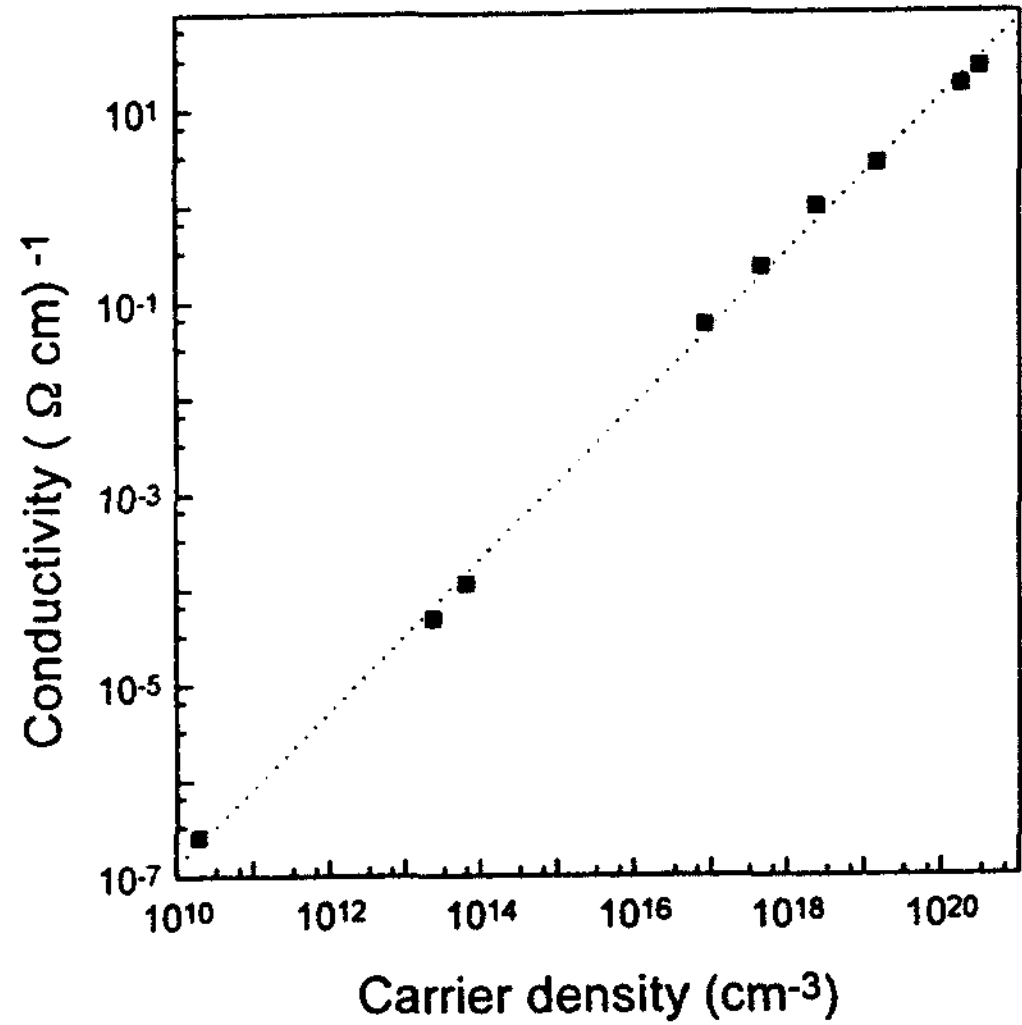


Fig 5. Conductivity vs. carrier density in ZnTe:Cu films at room temperature

그림 5는 상온에서의 전기 전도도와 양공 밀도의 관계이다. 양공 밀도가 10^{10} cm^{-3} 에서 10^{20} cm^{-3} 에 이르는 넓은 범위에서 전기 전도도는 양공 밀도와 비례하여 증가하였다. 이는 Mondal 등의 [14] 결과와 비슷하다.

그림 6은 상온에서의 이동도와 양공의 밀도와의 관계이다. 이동도는 양공 밀도가 10^{20} cm^{-3} 정도일 때 $0.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$, 10^{17} cm^{-3} 일 때는 $4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 정도이었다. 양공 밀도가 10^{13} cm^{-3} 정도로 거의 도핑하지 않은 경우에는 이동도는 $13 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 로 약간 크게 나타났다. 즉 양공 밀도가 작아질수록 이동도는 증가하지만 그 변화는 크지 않았다. 이 역시 Mondal 등의 [14] 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 도핑하지 않은 시료는 저항이 너무 커서 이동도를 측정할 수 없었다.

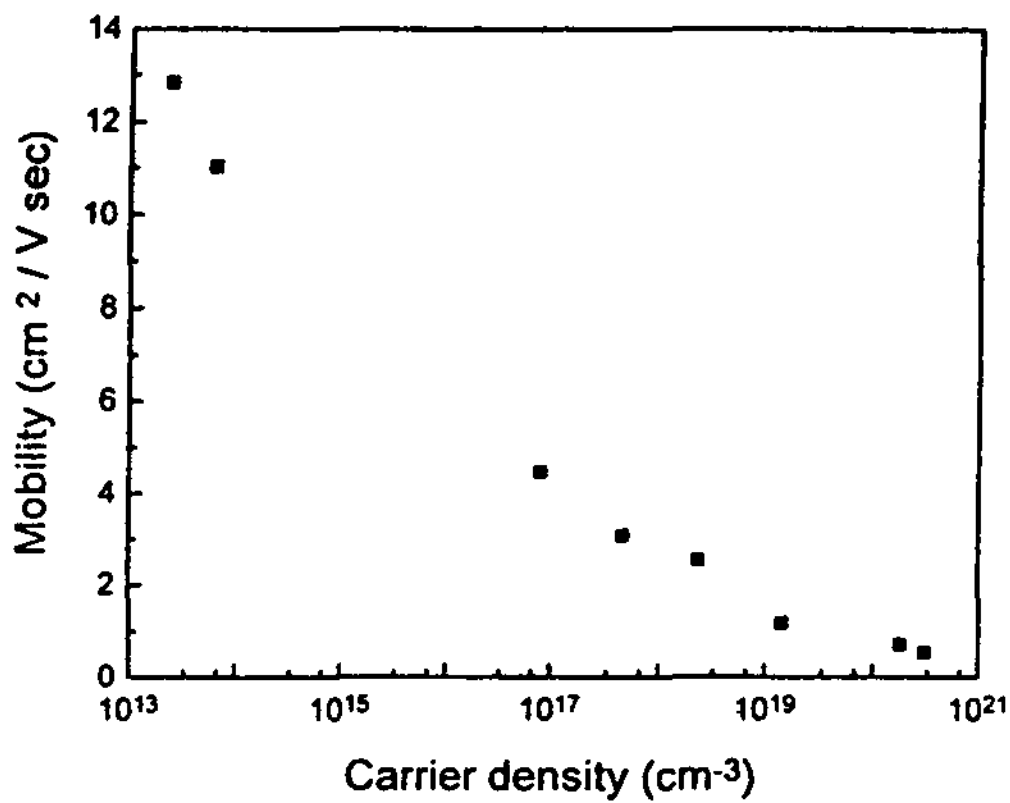


Fig 6. Mobility vs. carrier density in ZnTe:Cu films at room temperature

상온에서의 양공 밀도가 10^{16} cm^{-3} 정도로 전기 전도도가 $10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 인 시료의 전기 전도도의 온도에 따른 변화를 살펴보았다. 그림 5은 온도에 따른 전기 전도도의 변화이다. 전기 전도도가

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/k_B T)$$

의 형태가 되는 것을 볼 수 있었다. 저온 영역에서의 활성화 에너지 E_A 는 약 30 meV였다. 활성화 에너지는 보통 성장 조건, 불순물 밀도 등에 따라서 달라진다. Cu를 도핑한 ZnTe에서 Cu의 양이 많을수록 활성화 에너지가 330 meV에서 65 meV, 28 meV로 감소한다는 Pfisterer와 Schock의 결과[15]와 비교할 수 있다. Sb를 도핑한 시료에 대해서도 Romed 등의 [16] 비슷한 결과가 있다.

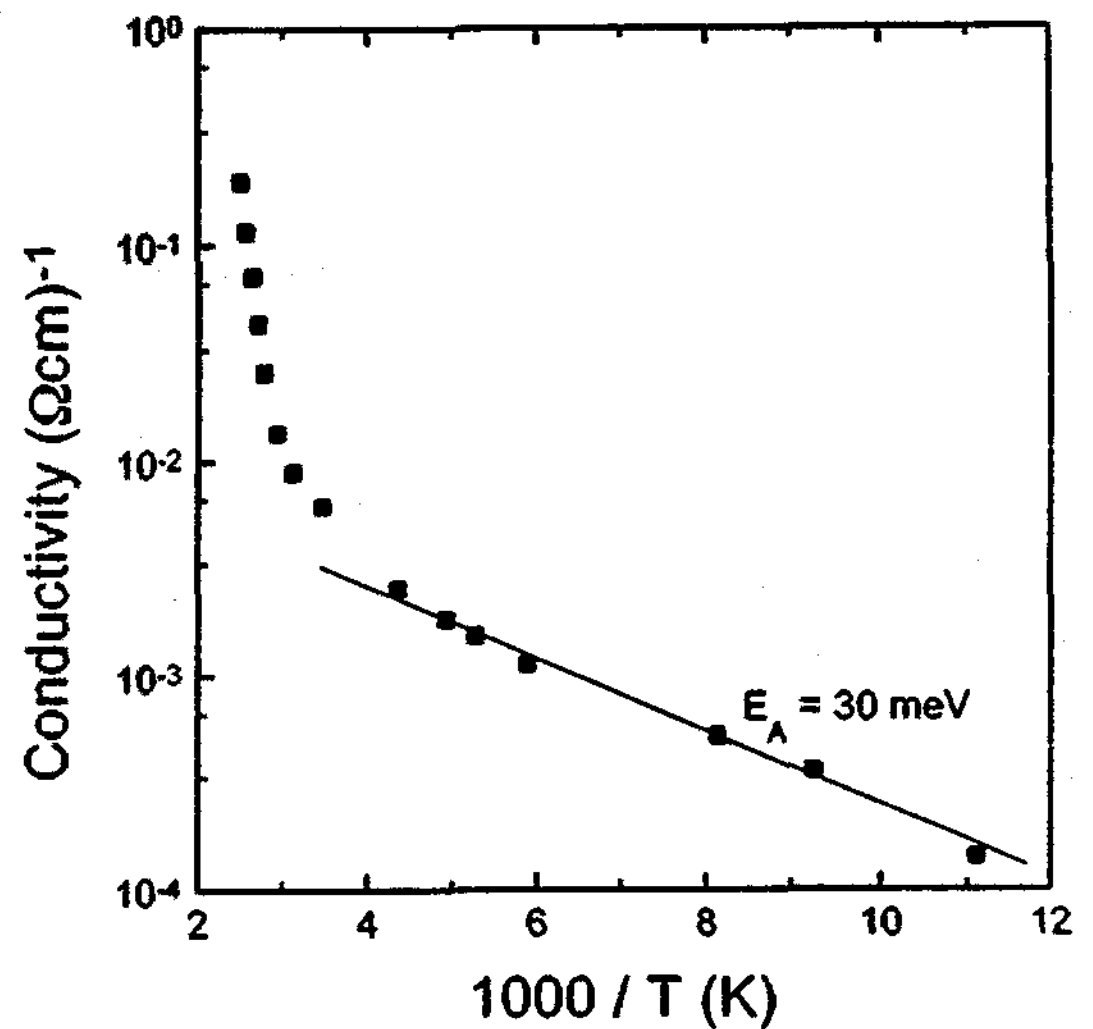


Fig 7. Temperature dependence of the conductivity of a ZnTe:Cu film.

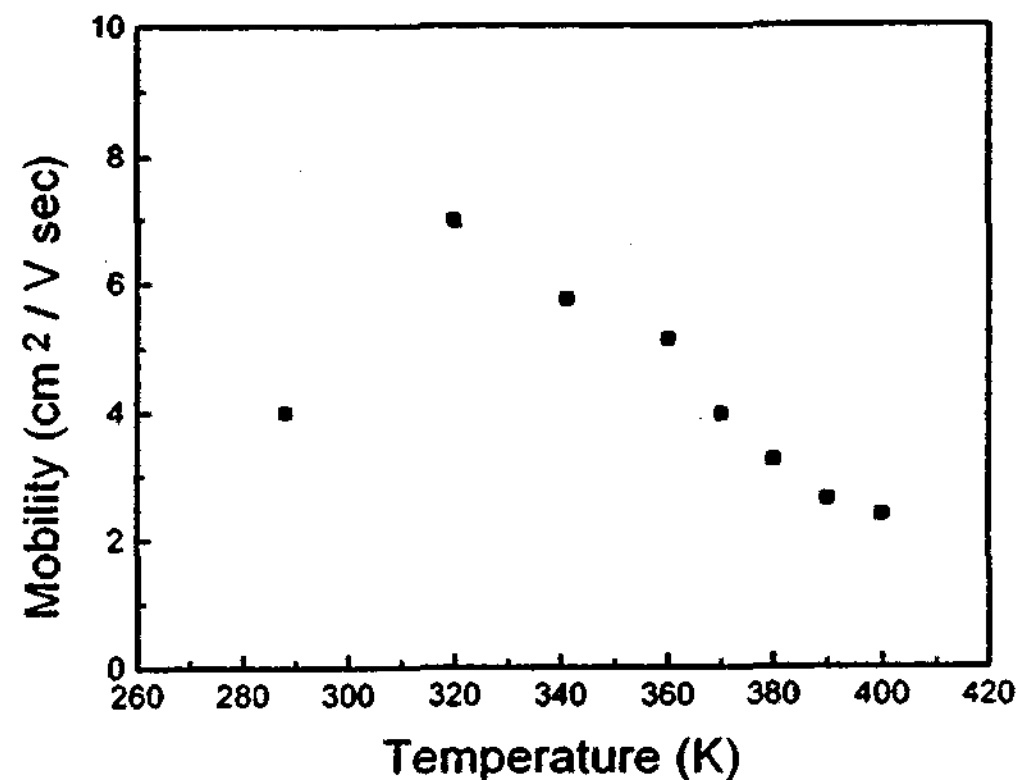


fig 8. Temperature dependence of the mobility of a ZnTe:Cu film.

그림 8은 온도에 따른 이동도의 변화이다. 낮은 온도에서는 저항이 증가하여 측정이 어려웠다. 상온보다 높은 온도 구간에서는 온도가 증가함에 따라 이동도는 감소하는 것을 관측하였다.

3.3 금속성 전기 전도도

그림 9는 불순물 농도가 10^{20} cm^{-3} 정도로 도핑을 많이 한 시료의 온도에 따른 비저항이다. 이 경우에는 앞서와는 달리 온도가 올라감에 따라 저항이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이 시료는 상온에서의 비저항이 $3.74 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 온도에 따른 비저항 상수는 $+1.0 \times 10^5 / \text{K}$ 이다. [10]

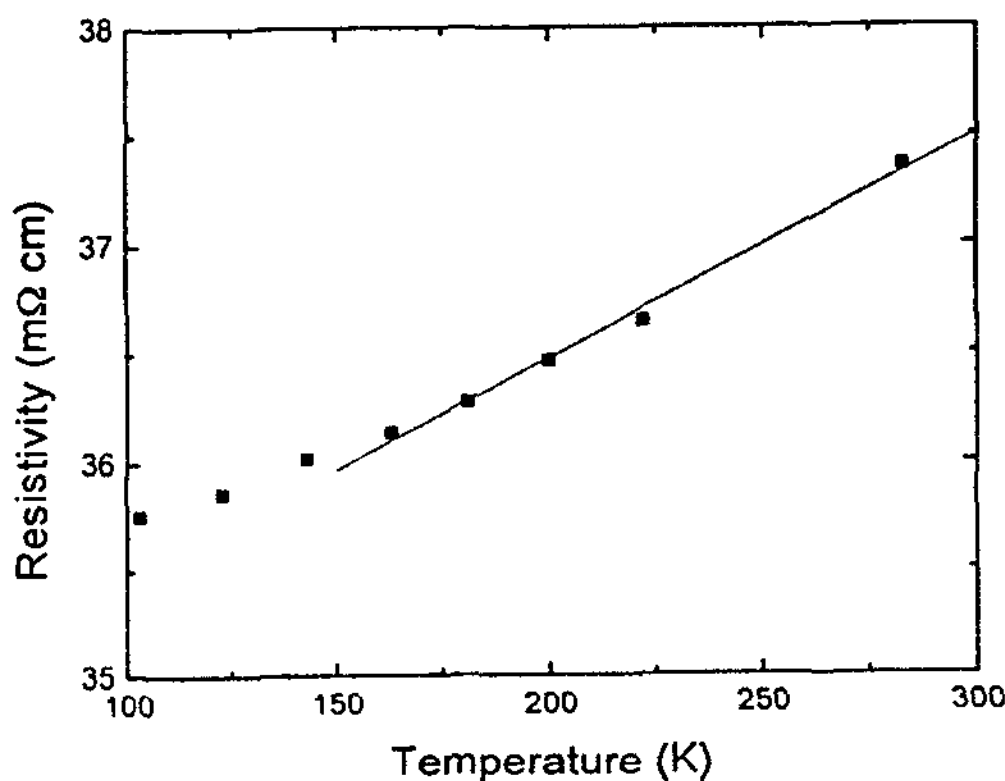


Fig 9. Temperature dependence of resistivity of a heavily doped ZnTe:Cu film. (10^{20} cm^{-3})

4. 결론

HWE 방법으로 ZnTe 박막을 성장하여 그 전기적 특성을 살펴 보았다. 성장한 시료는 화학적 조성비가 잘 맞아서 전기 전도도가 $10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 정도로 매우 작았다. 광학적 투과율을 측정하여 최적 성장 조건을 찾아 원료부 온도 $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 기판 온도 $275 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 Cu를 도핑하여 전기 전도도를 $10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 까지 증가시켰다. 이 때 전기 전도형은 모두 p-형이었다.

X-선 회절 실험을 통하여 투과율 측정으로부터 찾아낸 최적 성장 조건을 확인했으며 결정 입자의 크기는 900 \AA 정도인 것을 알 수 있었다.

Hall 효과를 측정하여 양공의 밀도에 따른

전기 전도도 및 이동도를 살펴보았다. 양공의 밀도는 $10^{14} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 의 범위에서 조절할 수 있었는데 이에 따라 전기 전도도와 이동도는 각각 $10^{-4} \sim 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $13 \sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 이었다.

온도 변화에 따른 전기 전도도의 측정에서 활성화 에너지는 30 meV 이었다. 불순물이 들어간 ($p=10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 시료의 경우 온도가 증가함에 따라 전기 저항이 증가하는 금속적인 특성을 보이는 것을 확인하였다.

참고 문헌

1. Y.-S. Tyan, Solar Cells 23, 19 (1988)
2. R. H. Bube, Solar Cells 23, 1 (1988)
3. A. L. Fahrenbruch, Solar Cells 21, 399 (1987)
4. F. F. Wang, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, J. Appl. Phys. 65, 3552 (1989)
5. P. V. Meyer, Solar Cells 23, 59 (1988).
6. A. Mondal, B. E. McCandless and R. W. Birkmire, Solar Energy Materials and Solar Cells, 26, 181 (1992).
7. D. Rioux, D. W. Niles and H. Höchst, J. Appl. Phys. 73, 8381 (1993)
8. S. Kobayashi, N. Saito and T. Shibuya, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 1199 (1980).
9. I. Maissel, and R. Glang, Handbook of Thin Film Technology, McGrawHill, New York, 1970.
10. S. M. Patel and N. G. Patel, Mater. Lett. 3, 131 (1983).
11. U. Pal, S. Saha, B. K. Samantaray, H. D. Banerjee and A. K. Choudhuri, Phys. Stat. Sol., 111, 515 (1989).
12. K. N. Raju, and R. P. Vijayalakshmi, Mater. Lett, 13, 336 (1992).
13. F. Pfisterer and H. W. Schock, J. Crystal Growth, 59, 432 (1982).

Electrical Properties of ZnTe:Cu Films Grown by Hot-Wall Evaporation

S. G. Park, S. G. Nam, B. S. O, K. S. Lee

* *Department of Physics, Chungnam National University*

Abstract

Cu-doped ZnTe thin films have been grown by hot-wall evaporation. The electrical conductivity of the intrinsic ZnTe film was of p-type and as low as $10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. As the doped Cu concentration was increased, the electrical conductivity was increased up to $10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, but the mobility was decreased a little. The heavily doped sample shows the metal-like electrical resistivity