

II - VI 족 화합물의 결정 육성법

조 대 영
응용물리학과

<요 약>

II - VI 족 화합물의 결정을 육성하는 방법과 기술을 검토하였다. 그리고 각 방법의 장단점을 비교하고 II - VI 족 화합물의 개개에 대하여 어떤 방법이 적당한가를 논의하였다.

Methods of Crystal Growth of the II - VI Compounds

Joh, Dae Yeong
Dept. of Applied Physics

<Abstract>

Methods and techniques of the II - VI compounds crystal growth are reviewed. And the merits and weak points of each method are compared and which method is most suitable for each crystal of the II - VI compounds is discussed.

I. 서 론

II - VI 족 화합물의 결정체 중 몇가지가 시판되는 요즘에도 그 육성법은 중요한 연구 대상이 되고 있다. 순도가 높은 시료를 얻을 수 있어서 그 물질의 성질을 규명할 수 있고, 이 고순도의 시료를 얻는 데는 인공 육성법 행해지기 때문에 아직 많은 연구가 필요한 II - VI 족 화합물의 결정 연구에 있어서는 육성법 자체가 이 결정체의 성장규명에 중요한 요소가 된다.

II - VI 족 화합물에 대한 조청기의 연구는 거의 분말시료(powder sample)에 의해 이뤄졌으며 이 연구가 II - VI 족 세통의 화합물에 대한 이해의 기초를 마련해 준 것은 사실이나 본격적 연구는 결정체를 얻을 수 있는 후이며, 또 이 때에야 가능했다. 또한 앞으로 이 화합물에 대한 성질 연구에도 화학적으로 또는 구조적으로 고순도의 결정유 얻을 수 있는 문제까지 건재해 가 된다. 또 이 화합물

의 응용에 있어서는 불순물을 인의로 섞어 넣을 수 있는나하는 문제가 앞서게 된다.

이 글에서는 이상의 두 가지 문제를 해결하기 위하여 강추된 지금까지의 노력을 검토코져 한다.

II. II - VI 족 화합물의 결정 육성법 및 기술

II - VI 족 화합물의 결정 육성이 관한 현황은 검토하는데 있어서 사실상 결정육성에 대한 열쇠라고 할 수 있는 실험상의 구체적인 방법론을 자세히 논하는 것은 거의 불가능하다. 그러나 II - VI 족 화합물의 열역학^{1),2)}을 검토하면 원리적으로나나 기술적 문제들이 분명해진다.

II - VI 족 화합물의 결정 육성법은 열역학적 고찰에서 볼 때 (A)기체상태로부터 육성하는 방법과 (B)액체상태로부터 육성하는 방법의 두가지로 크게 분류할 수 있다.

액체상태로부터 결정화시키는 방법은 근본적

으로 세 가지로 구분할 수 있다. 첫 번째는 건성용 stoichiometric melt(또는 near stoichiometric melt)로부터 육성하는 방법이고 둘째는 off-stoichiometric melt로부터 육성하는 방법, 셋째는 수열 육성법(hydrothermal crystal growth)과 flux로부터의 육성법이다.

Stoichiometric melt로부터 육성하는 것은 원리적으로는 모든 II-V족 화합물에 적용되나 어려움이 많다. 첫째는 용리점이 높은 것이므로 둘째는 계면에서 질량수송(mass transport)이 일어나는 것이다. 또 기체상태에서 육성하는 데는 재가 고임피어이다. 쉽게 민봉할 수 있는 물질은 quartz인데 이 물질은 1200°C에서 녹기 시작한다. 따라서 이 방법에서는 고온 분해와 기체상태를 통한 질량수송은 막는 것이 문제가 된다. 고온 분해는 off-stoichiometric melt로부터 육성하는 방법으로 해결할 수 있다. 그러나 이 방법은 off-stoichiometric melt이므로 옳기 때문에 크고 양질의 결정체를 기대할 수 없다.

Stoichiometric melt에서는 CdTe가 쉽게 민봉이 되고, off-stoichiometric melt에서는 Zn-Te계와 Zn-Se계만이 기대할 수 있다.

기체상태로 부터의 육성법은 충분히 낮은 온도에서 달성될 수 있다. 특히 II-V족 화합물은 두 성분원소들이 충분히 높은 증기압을 갖어 기체상태를 통하여 수송이 가능하기 때문에 더욱 그러하다. 그러나 1000°C 이하에서는 대부분의 성분원소들의 평형상태압력이 대단히 낮기 때문에 결정성장속도가 대단히 낮다. 이 문제는 가압 기류들 흐르게 하여 수송을 증가시키거나, 다른 성분원소는 넣어 주어 반응시켜 평형상태를 변화시키므로써 해결된다. 기체상태로 부터의 육성법보다 문제점이 적다고 볼 수 있다.

1. 기체상태로 부터의 육성법

II-V족 화합물의 결정이 기체상태(vapor phase)로부터 처음 상당한 크기로 육성되었기 때문에 이 방법을 먼저 논하는 것이 순서일 것이다.

이 기체상태육성법의 기본 조건은 II족과 V족 원소를 기체상태로 계속 공급하는 것이다. 이미 형성된 화합물을 분해시켜도 되고, 처음부터 원소상태로 시작해도 된다. 이 공급원의 기체는 확산하든가 또는 흐르든가 한 곳으로 모여 포화상태가 되어 결

정을 형성하게 된다. 이 방법은 성분원소의 수송 방식에 따라서 dynamic method와 static method로 나눌 수 있다.

dynamic method에서는 carrier gas가 성분원소의 수송을 돕고, 재 차가는 carrier gas의 흐름에 계속 있게 된다. 이 방법의 대표적인 Frerichs와 Lorenz의 방법을 개념하여 상당한 크기의 CdS결정을 육성한 방법이다. Fig. 1은 Frerichs가 사용한

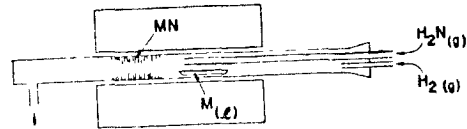


Fig. 1 Furnace arrangement for the crystal growth method of Frerichs.⁽³⁾

실험장치의 그림이다. 금속 M이 quartz furnace tube안에 있는 boat에서 가열되어 증기상태가 된다. 그러면 carrier 역할을 하는 H₂가스나 불활성기체가 인접이 들어가 금속증기를 운반시켜 외부로 부터 흘러 들어오는 V족 원소의 수소화합물(H₂N)가 사용한다. 이 때 일어나는 화학반응에서 II-V족 화합물 MN이 형성된다. 온도 조건은 맞췄다면 상당한 크기의 MN결정체가 plate 모양이나 needle 또는 ribbon모양으로 quartz의 벽에 가라앉는다. tube의 모양, carrier gas의 유입속도, furnace의 온도, 금속 M의 증기압, 그리고 결정이 가라앉는 곳의 temperature gradient 등은 중요한 조건들로서 이 방법의 성패를 좌우하게 된다.

이 방법은 화합물은 형성하는 중간 과정을 거치지 않고 결정이 형성되는 이점이 있으나 큰 결정체를 얻는 데는 적당치 않다는 것은 여러 실험에서 볼 수 있다. 그러나 III-V족 화합물의 경우에는 이 방법을 사용하여 같은 화합물 또는 적당한 다른 화합물은 substrate로 사용하여 epitaxial growth가 가능하다는 것은 볼 때 II-V족의 경우에도 이와 같은 성공이 없으라는 이유는 없는 것 같다.

static vapor growth method에는 수송현상이 기체상태를 통한 성분원소 자신들의 확산에 의하여 일어난다. 원료 공급원은 화합물의 분단이며, 이 분단이 furnace의 고온부분에서 기체상태로 해리하여 저온부분으로 확산해 가서 이곳에서 결정을 형성한다. 이 기술은 Reynolds와 Czyzak⁽⁵⁾에 의해 처음 고안되었고 후에 Greene et al.⁽⁶⁾에 의해 개량되었다.

이 개량된 방법으로 큰 결정체가 육성되었는데 Fig.2에 실험장치가 개략적으로 그려져있다. 이 장

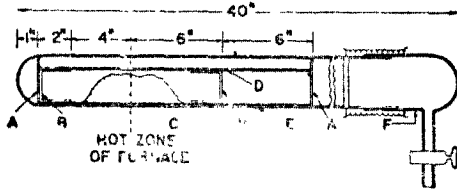


Fig. 2 The essential features of the sublimation system used by Greene et al. (6) (A) quartz back up disc $\frac{1}{4} \times 2 \frac{1}{4}$ -in. dia., (B) seed plate $2 \times 1 \frac{3}{4}$ -in. dia., (C) MN powder charge, (D) quartz liner 18×2 in. dia., (E) mullite tube $36 \times 2 \frac{1}{2}$ in. dia., with one end ground to fit F, (F) ground glass vacuum cap.

치에서는 powder charge를 두 개의 seed plate로부터 2 inch 정도 떨어져 있게 quartz liner 안에 놓았다. 이렇게 구멍된 tube전체를 furnace속에 넣어 powder charge가 furnace의 최고온 부분에 놓이도록 하였다. 이 재 전체를 argon이나 W족 원소의 수소화합물(기체상대)로 채워서 약 1기압이 되도록 한다. 상당한 크기의 결정체가 자라려면 며칠 또는 그 이상의 시간이 걸린다. 이 방법에서 중요한 조건은 powder charge와 seed plate의 온도, 그리고 furnace의 temperature gradient이다.

이 방법은 다시 Piper와 Polich(7)에 의해서 개량되었다(Fig.3). 원료의 공급원으로는 parked and

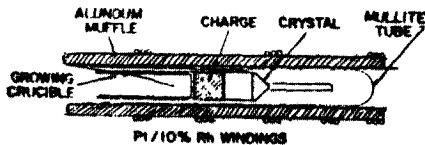
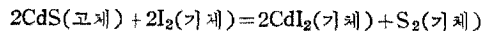


Fig. 3 Furnace cross section and temperature profile for the technique of Piper and Polich (7) as applied to CdS.

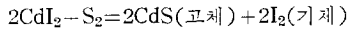
sintered powder를 사용하였다. 그림에서의 같이 charge는 긴 quartz crucible에 넣어 conical tip으로부터 약간 떨어져 있게 된다. 또 이 charge는 closed quartz tube으로 한 쪽에서 앞으로 받쳐 주고 있다. 이 closed tube은 crucible에 자유롭게 출입할 수 있는 크기를 갖는다. 이 crucible 전체가 다시 mullite tube속에 수용된다. 이 장치 전체는 필요에 따라 진공으로 유지되든가 또는 어떤 가스의 입력 속에 보존될 수 있다. 일단 진공이 된 후 이 장치를 500°C로 가열하여 폭발성 불순물을 제거하는 것이 좋다. 그 후에 argon 가스를 1기압 정도 넣고서 나머지 실험을 진행한다. argon가스는 charge위를 흐르는 것이 아니고 결정육성 동안 불활성압력을 제공할 뿐이다. 그리고 육성할 화합물에 따라 furnace의 온도를 올려준다. crucible의 처음 위치는 tip이 furnace의 최고온 부분에 가깝도록 놓는다. mullite tube는 보호작용이 목적이나 crucible과 함께 기계적으로 움직이며 0.3~1.5mm/hr의 속도로 저온부분으로 밀려가게 된다. tube이 이동함에 따라 nucleation이 일어날때 까지 tip에서는 과포화상태가 발달해 간다. 흔히 한 seed가 다른 seed들 보다 월등하게 성장하여 tube이 밀려가는 속도에 따라서 단결정이 tip으로 부터 자라게 된다. 이 방법으로 수 centimeter정도의 크기를 갖는 결정체가 육성되었다.

이 보다 앞서서 Piper(8)는 진공밀봉앰플(ampoule)로 ZnS결정을 육성했었으나 결정은 작았다. Shiozawa et al.(9)은 원료에 나란히 진공 tube을 놓고 이 tube속에 단결정 seed를 넣어서 ZnTe의 큰 결정을 육성하는데 성공했다. 여기서는 seed와 원료 사이에 2~3°C 온도차를 유지하여 epitaxial growth가 이뤄짐을 보았다. 결과적으로 결정이 크다는 것과 결정의 성장속도가 빠르다는 것은 특기할만 하다.

기체상태육성법 중 또 한 가지 이야기할 방법은 화학적 수송 반응 원리(principle of chemical transport reaction)에 기초를 둔 방법이다. 이 방법은 Nitsche(10)가 처음으로 II-V족 화합물에 적용했다. 원리는 한 온도영역에서 화학반응이 일어나고 이웃에 있는 다른 온도영역에서는 이 반응이 역으로 일어나는 것을 이용한 것이다. 예로 CdS와 I₂의 반응을 보면 원료가 있는 고온영역에서는



의 같은 반응이 일어나고 이 반응으로 생긴 기체는 역반응이 일어나는 지온영역으로 확산한다. 여기서 는 다음과 같은 역 반응이 일어난다.



이 때 생기는 CdS는 결정을 형성하며 I₂는 모든 반응이 반복되는 고온영역으로 다시 확산하여 간다. 따라서 two-zone furnace가 필요하다. 용기는 진공으로 밀폐된 tube을 사용하며 이 속에 powder charge가 transport agent와 함께 있다. 적당한 transport agent를 쓰고 온도조건을 맞춰주면 powder는 증기상태로 수송되어 결정으로 정착하게 된다. 이 방법은 비교적 단순하며 비교적 낮은 온도에서 이행할 수 있는 이점이 있다. 반면에 일반적으로 결정이 크지 못하다는 것과 transport agent가 불순물로 결정체에 혼입되는 나쁜 점이 있다. 또 기술적인 면에서는 nucleation center를 조절하는 것이 큰 문제가 된다. 즉 불필요한 nucleation의 억제인데, 이 문제는 최근에 Lind에 의하여 개선되었다는 것이 밝혀졌다.⁽¹¹⁾ 즉 이 화학적 수송 방법에 Piper와 Polich의 방법을 도입하고 결정육성 중에 temperature gradient를 계속적으로 바꿔주어 불필요한 작은 결정들을 해리시키는데 성공했다. 이 방법의 순도가 높은 큰 결정체를 육성했고 solid solution에서도 성공했다.

2. 액체상태로 부티의 육성법

큰 체식의 단결정을 얻으려면 액체상태 육성법이 여러 가지 이점이 있음을 여러 실험에서 알 수 있다. 그러나 기술적 면에서는 고온·고압이 요구되기 때문에 여러 가지 어려운 점이 많다.

비교적 용해점이 낮은 CdTe, CdSe, ZnTe 등은 고압 autoclave나 다른 보호장치 없이 녹일 수 있다. 즉 이 화합물들은 중래의 방법으로 stoichiometric melting point에서 용해된다. 액체상내육성법이 가장 간단한 방법은 미리 만들어진 화합물, 또는 stoichiometric proportion으로 혼합된 원료원소를 quartz ampoule에 넣고 밀봉한 후 이 ampoule은 Stockbarger type furnace에 넣어 가열한 다음에 temperature gradient가 큰 곳을 통과시키는 것이다. 그러면 이 gradient에서 결정이 형성되는데 이것은 Yamada⁽¹²⁾가 이 방법으로 CdTe의 결정을 육성하는데 성공했다. II-VI족 화합물을 액체상내

로 부터 육성할 때의 특색은 항상 해리기 일어나 증기상태를 통하여 지온영역으로 기질수송(mass transport)가 일어나는 것이다. 이 현상은 계 전체 큰 성분원소 중의 한 원소로 낮은 압력을 가해 주변 효과적으로 막을 수 있고, 피소한 상당히 감소시킬 수 있다. 수 인정한 온도로 유지되고 있는 reservoir를 tube 안에 넣고 이 reservoir에 위에서 말한 성분원소를 놓아두면 이 원소의 증기압이 질량수송현상을 막을 수 있다. 따라서 이 방법에서는 세 가지 온도영역이 필요하다. 결정 성장은 밀봉 tube안에서 진행된다. 고온영역에 openboat가 있고 이 boat에서 화합물 또는 원료원소들이 녹는다. 그리고 boat를 담고 있는 tube 전체가 일정한 속도로 움직인다. reservoir에 있는 증기압용 원소는 비록 이들과 함께 움직이고 있어도 일정한 온도로 유지되어야 하며, boat는 결정이 형성되는 sharp temperature gradient를 지나가게 된다. 이 방법으로도 큰 단결정이 육성되었다. 위의 두 방법은 쉽게 HgSe, HgTe, CdTe 등 용해점이 낮은 II-VI족 화합물에 적용할 수 있다. 그러나 ZnTe와 CdTe에 적용할 때는 quartz container가 고온과 고압을 견디지 못할 위험이 따른다. 이 이유때문에 II-VI족 화합물의 결정육성은 대부분 고압그릇이 필요하다.

고압그릇으로는 보통 고압 autoclave나 고압 container를 사용한다. 고압 autoclave의 경우는 불활성기체를 넣어 이 기체의 압력으로 증기수송현상을 막는다. 고압 container로는 바닥이 단단하고 벽면이 두꺼운 graphite sleeve를 사용한다. 우선 진공 속에서 charge를 quartz tube에 넣고 밀봉한 다음 이 quartz tube을 graphite sleeve에 다시 넣는다. 이 때 quartz tube과 graphite sleeve는 피도록 밀착되도록 형태를 만들어야한다. 그러면 높은 온도로 가열되었을 때 quartz tube는 녹아 부드러워져서 화합물의 대리에 의한 내부 압력으로 고온·고압을 견디는 graphite sleeve의 힘이 더 밀착하게 된다. 이렇게 되면 graphite sleeve가 보호작용을 하여 고온·고압에 의한 quartz tube의 파괴를 막을 수 있다. 그러나 이 세는 오랜 동안 일정상태를 유지하지 못하므로 결정육성은 비교적 짧은 시간내에 끝나야 한다. 또 고압 autoclave를 사용하는 것보다는 간단해 보이나 두방 위험이 크다.

다음으로 요즘 시판되는 II-VI족 화합물은 육성하는 장치를 고칠려면 Fig 4*와 같다.

*참조는 Eagle-Picher Industries, Inc.의 R.H Fahrng가 설계한 것이다.

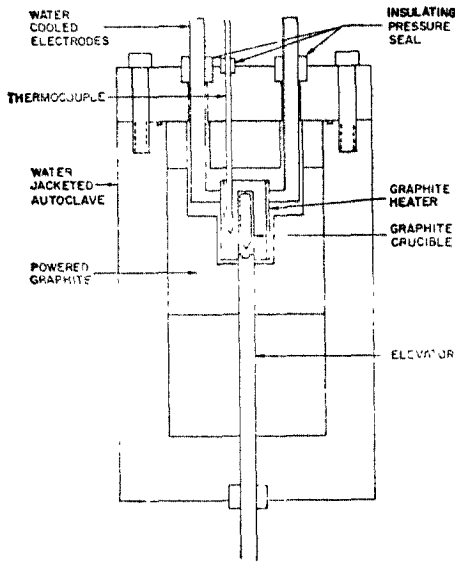


Fig. 4 High temperature, high pressure autoclave apparatus for crystal growth from the melt as used by R. H. Fahrig.

이 장치에는 water-jacketed autoclave가 들어있고, 실제 furnace는 거형으로 가열되는 graphite element이다. graphite crucible은 elevator shaft 위에 놓여있고 이 elevator shaft를 내리면 Bridgeman type melt growth가 이뤄진다. 먼저 보통 50~100기압의 불활성기체의 압력 속에서 원료를 놓은 다음 crucible을 천천히 내려주면 directional freezing이 밑바닥부터 위로 일어나게 된다. 이 방법은 II-V족 리튬물 전부에 적용할 수 있다.

III. 결정의 정제

용해점이 낮은 화합물에 대해서는 결정육상과 동시에 zone purification을 할 수 있다. 이 정제법은 고순도의 결정을 생산하는데 불행한 것은 아직 Cd-Te⁽¹³⁾와 ZnTe⁽¹⁴⁾에만 적용되고 있다. Fig. 5에 설명도가 그려져 있는데, 이 그림에서 보는 바와 같이 이중로(double furnace) 안에 결정의 원료와, 증기압을 제공하는 reservoir가 각각 다른 온도영역에 위치해 있고, 고온대(高温帶)가 결정이 자라는 boat를 훑어가게 된다.

CdTe의 경우는 sealed-ingot zone refining⁽¹⁵⁾으로 고순도의 결정을 얻었다. 이 기수는 휘발성 불

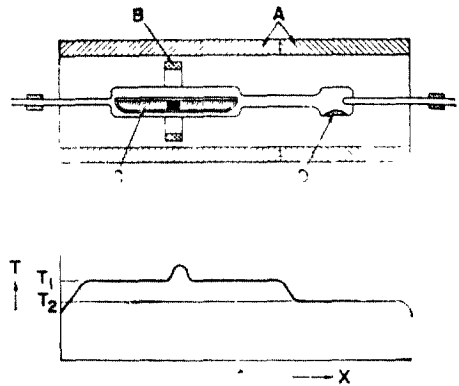


Fig. 5 Apparatus for zone purification of CdTe by the open boat method.⁽¹³⁾ The material (C) is contained in a graphite boat, enclosed in a silica container. A double nichrome furnace (A) and a small molybdenum furnace (B) are used for heating. The cadmium pressure is maintained by cadmium metal in the reservoir (D). The corresponding temperature distribution in the system is shown in the lower diagram.

순물을 제거하는 이정도 갖고 있는데 quartz를 사용하기 때문에 1200°C 이하에서만 사용할 수 있다. 또 radio frequency heating으로 고순도의 CdSe, ZnTe, ZnSe를 얻었다.

결정의 순도를 높이려면 단계 이외에 두 가지 과정을 고려해야 한다. 첫째는 결정육성을 하기 전 단계에서의 원료의 정제이다. 시장에서 적어도 99.999%이상의 순도를 갖는 원료를 구할 수 있다. 더 이상의 순도가 필요하면 zone refining이나 distillation으로 정제가 가능하다. 그러나 어느 경우는 정제가 더 이상 되지않을 때도 있다. 둘째는 육성의 마지막 단계에서 불순물의 오염을 방지해야하는 것이다. 결과적으로 육상된 단결정에서 발견되는 주요 불순물은 대부분이 결상육성의 마지막 단계에서 오염된 것이다.

IV. 불순물을 섞어넣는 방법

불순물을 섞어넣는 방법은 불순물의 성질과 그 육상체의 육상방법에 좌우되지만 보통은 불순물을 원료에 섞어 주는 방법을 쓴다. 기체상태육상법의 static method에서는 불순물을 육상을 시작하기 전에 원료에 넣는다. dynamic method에서는 불순물

을 기체상태로 carrier gas에 넣어 함께 흘러 들어 가게 한다.

V. 각 결정에 대한 고찰

CdS와 ZnS는 물리적 화학적 성질이 비슷하기 때문에 동일한 방법이 쓰인다. 이 두 화합물은 기체 상태에서도 액체상태에서도 육성되었다. 전술한 Green et al.의 방법과 Piper와 Polich의 방법이 모두 성공했으며 현재로서는 기체상태육성법이 좀 더 나은것 같다. ZnS의 경우도 기체상태육성법이 나은것 같다.

ZnTe는 보조기구 없이 quartz를 사용할 수 있는 온도에서 용해하므로 액체상태에서나 기체상태에서나 비슷하다. CdSe의 경우도 마찬가지이다.

CdTe, HgSe 및 HgTe는 용해점이 낮아 액체상태에서 쉽게 육성된다. 기체상태 육성법이 어떤 이점을 갖고 있긴하나 대부분의 목적을 위해서는 대부분의 목적을 위해서는 액체상태육성법에 경쟁할 수가 없다.

참 고 문 헌

1. STULL, D.R. & SINKE, G.C., Thermodynamic Properties of the Elements, Advances in Chemistry Series No. 18, Am. Chem. Soc., Washington, D.C. (1956)
2. LORENZ, M.R., "Thermodynamics, Materials Preparation and Crystal Growth", Physics and Chemistry of II-VI Compounds, ch. 2, Ed. AVEN, M. & PRENER, J.A., North Holland Publishing Co., Amsterdam (1967)
3. FRERICHS, R., Phys. Rev., **72**, 594(1950)

4. LORENZ R., Chem. Ber., **24**, 1504 (1891)
5. REYNOLDS, D.C. & CZYZAK, S.J., Phys. Rev., **79**, 543 (1950)
6. GREENE, D.C., REYNOLDS, D.C., CZYZAK, S.J. & BAKER, W.M., J.Chem. Phys., **29**, 1375 (1958)
7. PIPER, W.W. & POLICH, S.J., J. Appl. Phys., **32**, 1278 (1961)
8. PIPER, W.W., J. Chem. Phys., **20**, 1343 (1961)
9. SHIOZAWA, L.R., JOST, J.M., DEVLIN, S.S. & BROUDY, R.M., Research on II-VI Compound Semiconductors, Eighth, Ninth and Tenth Quarterly Repts., Contract No. AF 33 (657)-7399, U.S. Air Force Aeronautical Research Laboratories, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio (1963-1964)
10. NITSCHKE, R., J. Phys. Chem. Solids, **17**, 163 (1960)
11. LORENZ, M.R., "Crystal Growth of II-VI Compounds", II-VI Semiconducting Compounds 1967 International Conference, 215, Ed. THOMAS, D.G., Benjamin, Inc., New York (1967)
12. YAMADA, S., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1940 (1960)
13. DeNOBEL, D., Philips Res. Repts., **14**, 361 (1964)
14. THOMAS, D.G. & SADOWSKI, E.A., J. Phys. Chem. Solids, **25**, 395 (1964)
15. LORENZ, M.R. & HALSTED, R.E., J. Electrochem. Soc., **110**, 343 (1964)