

[I~5]

Molecular Beam Epitaxy 법으로 성장시킨 CdTe : In 박막의 DLTS 연구

허유범, 한명수, 송병권, 강태원
동국대학교 물리학과, 서울 100-715

I. 서론

CdTe는 II-VI족 화합물 반도체로서 태양전지, 발광 소자, 방사선 탐지기 및 optical modulator 등의 구성 물질로 사용되어질 수 있고 특히 적외선 탐지 소자 물질인 HgCdTe 박막의 기판으로 가장 많이 사용되고 있다[1,2]

반도체 내에서 불순물을 의도적으로 첨가하여 전도형을 바꾸어줄 수 있는데 본 CdTe물질에서 n형 불순물로 In이 가장 안정한 도판트로 알려져 있다. 특히 적외선 탐지소자 물질인 HgCdTe내에서의 n형 도판트로 In을 가장 많이 쓰이고 있으며 안정된 도판트로 알려져 있다. 특히 결정성이 좋지 않은 반도체에서는 vacancy나 interstitial, 그리고 이것들의 상호간 또는 이것들과 불순물과의 복합체가 존재하며 그 결과 반도체 밴드갭내에 결합준위가 형성되는데 이 준위들은 carrier들의 trapping center나 recombination center가 되어 반도체를 재료로 한 소자의 효율에 부의 영향을 주며 또한 시간에 따른 열화의 원인이 되기 때문이다. 이러한 CdTe의 결합준위에 대한 연구는 Hall effect, photoconductivity, PL, TSC, ESR 등의 방법으로 측정되어 왔다[2].

본 연구에서는 n형 CdTe박막을 성장시키고 단결정내의 결합에 관하여 DLTS로 연구하였다. CdTe에 대한 도판트로는 Al, I, In 등이 있으며 이것들 중에서 In이 가장 안정한 도판트라고 생각되므로 In을 도핑한 CdTe박막을 성장하여 결합준위를 DLTS법으로 조사하였다.

II. 실험장치 및 방법

In을 도판트로 하여 molecular beam epitaxy 장치(RIBER 32P)로 n형 CdTe박막을 성장하였다. 기판은 undoped p-CdTe(211)B (J.M.Co.) 로써 비저항이 약 $10^5 \Omega \text{cm}$ 정도였다. 성장하기 전에 기판의 유기물 제거를 위해 끓인 TCE, Acetone, Methanol, 그리고 D.I.water에 각각 15분씩 세척하였고 0.5% Br-Methanol 용액에 60초 동안 예침하였다. 준비된 기판을 glove box에서 흑연 접착제로 물리블록에 붙인 다음 도입 준비실의 진공하에서 불순물 제거를 위해 120 °C에서 2시간 동안 탈가스 시켰다. 성장실로 이송하여 Te 분위기 하의 기판온도 330°C에서 산화막을 제거하였으며 성장온도 300°C에서 4 μm 의 두께까지 성장하였다. 성장시 사용한 셀은 CdTe와 Te을 동시에 사용하였다. In 도핑은 In 셀 온도를 조절하여 기판에 도달한 원자 농도의 양으로 결정하였다.

Cd-annealing 은 불산으로 잘 세척된 석영관 속에 Cd과 시료를 넣고 약 2×10^{-5} Torr의 진공하에서 봉합하여 3-zone furnace에서 6시간 동안 400°C에서 열처리 하였다. 운반자 농도는 Van der Pauw법에 의한 Hall 효과 측정으로부터 구하였으며, Capacitance-Voltage(1MHz) 측정으로 알짜 운반자 농도($N_d - N_a$)를 얻을 수 있었다. 성장된 시료와 열처리한 시료를 Au로 진공증착하여 Schottky contact를, In으로 ohmic contact를 하여 diode를 제작하였다. DLTS 측정은 자체 제작한 장치를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

CdTe의 n형 도판트로는 I, Al, In 등이 있다. 이 중에서 I는 Te자리를 차지하여 전자한개를 방출하고 이 전자가 전도대에 속하는 에너지를 갖게 되어 n형이 되게하는데 I의 농도가 증가할수록 Cd 빈자리 농도가 커져 전도도가 감소하는 경향이 있으며, Al은 쉽게 산화되기 때문에 열처리 등에 민감하여 도판트로는 불안정한 것으로 알려져 있다. 그러나 III족 원소인 In은 II족 원소인 Cd의 자리를 차지하고 한개의 전자를 방출하여 단결정이 n형이 되게 하는 것으로 생각되는데 Hall effect 측정으로 도핑한 In과 전자 농도 사이의 관계를 조사하여 이것들이 상호 비례함을 알 수 있었다.

본 연구에서는 우선 In을 도핑한 CdTe(211)B 박막의 깊은 준위에 관한 특성을 조사하고자 한다. 성장된 CdTe:In 박막은 모두 CdTe(211)B기판을 사용하였으며 DCRC 측정결과 약 40 arcsecond의 반치폭을 갖는 양질의 단결정임을 알 수 있었다.

그림 1은 MBE법으로 In을 도핑한 CdTe(211)B 박막에 대한 DLTS 스펙트럼이다. 도핑농도는 $N_d = 1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 정도이고 rate window를 7.22 s^{-1} 로 하여 온도에 대한 DLTS 신호를 나타내었다. 갓 성장된 CdTe(211)박막에서는 410K 근처에서 주된 피크가 나타났다. 이 DLTS 스펙트럼의 주된 피크를 E1이라 하였다.

그림 2는 그림 1의 In:CdTe(211)B 박막을 Cd-분위기하에서 400°C의 온도에서 6시간 동안 열처리한 후에 측정된 DLTS 스펙트럼을 보여주고 있다. rate window는 7.22 S^{-1} 으로 갓 성장된 신호와 같이 규격화 하였다. 그림에서 보이듯이 갓 성장된 신호와는 다르게 E1 신호는 사라지고 약 310 K 온도 근처에서 E2라는 새로운 신호가 나타남을 관측할 수 있다.

그림 3은 갓 성장된 시료에서 관측된 E1과 Cd-annealing 후에 나타난 E2 피크에 대한 활성화에너지

와 포획 단면적을 구하기 위해 그린 Arrhenius plot이다. 여기서 E1은 $E_c-0.72\text{eV}$, E2는 $E_c-0.49\text{eV}$ 의 에너지 준위를 갖고 방출 단면적은 각각 $1.29 \times 10^{16} \text{ cm}^2$, $8.55 \times 10^{18} \text{ cm}^2$ 이었다. 닷의 농도는 E1이 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, E2는 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 정도로 매우 크게 나타났다.

E1($E_c-0.72 \text{ eV}$)의 준위는 C.Ye 등[3]이 In 도핑된 CdTe 단결정에서 charge transient spectroscopy 법으로 관측한 신호와 비슷하다. 이준위는 C. Ye등은 In-결함 복합체와 관련되어 있다고 보았으며, Ido 등과 Takebe등은 $E_c-0.74 \text{ eV}$ 의 준위를 양이온 2개로 하전된 Cd를 포함하는 donorlike 복합체 중심이라고 보고하였다. Sitter등은 E6($E_c-0.64\text{eV}$) 신호로 Cd 빈자리 혹은 Cd 빈자리-복합체($V_{Cd}+X$)와 관련된다고 보고하고 있다. 본 실험에서 갓 성장된 시료에서의 E1 신호는 Cd 빈자리와 donorlike 복합체라고 생각할 수 있겠다. 이는 도핑농도를 변화시켰을 때, 즉 도핑 농도가 $10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 정도로 낮게 성장시킨 시료에서도 E1 신호는 모든 시료에서 나타남을 관측하였는데, 여기서 이 도우너는 In으로 생각할 수 있다. 중성인 Cd 빈자리는 전자 2개를 포획하여 -2개로 하전되어 V_{Cd}^{2-} 가 되는 것으로 알려져 있으므로, $V_{Cd}+X$ 가 도우너 준위를 형성하려면 X가 전자 3개를 방출할 수 있어야 한다. 여기서 X를 In으로 생각하면 In이 Cd의 자리를 차지하면 In_{Cd}^+ 가 되어 얇은 주계 준위를 형성한다. 다른 한편으로 생각하면 In이 interstitial의 자리를 차지하여 전자 3개를 방출하고 In_i^{3+} 이 된 후 V_{Cd} 와 복합체를 형성하거나 또는 전자 2개를 방출하고 2개의 In_i^{2+} 이 V_{Cd} 와 복합체를 형성한다면 주계 결함준위를 형성한다고 생각할 수 있다. 본 연구에서도 E1 준위의 농도가 대단히 큰 것으로 보아 X가 In이라는 것은 쉽게 납득이 간다고 볼 수 있다.

IV. 결 론

MBE 법으로 CdTe(211)B 기판위에 In 도핑된 CdTe박막을 성장하여 박막의 깊은 준위를 DLTS법으로 조사하였다. 갓 성장된 시료에서 E1준위의 닷이 관측되었으며 Cd-annealing 후에는 E1 준위는 사라지고 E2 준위가 관측되었다. 여러 보고에 의하면 E1준위($E_c-0.72 \text{ eV}$)는 $V_{Cd}+X$ 복합체로 알려져 있으며 E2 준위($E_c-0.50 \text{ eV}$)는 Te 빈자리 혹은 Cd_i 결함으로 보고되고 있다. Cd-annealing 후 나타난 E2 준위의 정확한 origin을 알기 위해서 깊이에 따른 닷의 농도를 측정하였는데 깊이에 따라 일정하였다. 그런데 이 준위는 갓 성장된 시료에서는 나타나지 않아 성장시에 나타난 것은 아니고 열처리 과정에서 나타난 결함으로 보아 Cd_i 결함준위로 생각된다. 정확한 origin을 알기 위해서는 Cd-annealing을 온도와 시간에 따라 하면서 DLTS 신호의 거동을 보아야 할 것이다.

[1] B.Ray, II-VI Compound(Pergamon press, 1969), Chap. 7 pp 299-261.

[2] K.Zanio, Semiconductor and Semimetals, edited by R.K.Willardson and A.C.Beer (Academic Newyork, 1978), vol. 13, pp. 115-210.

[3] Chian-ping Ye and Joseph H.Chen, J.Appl. Phys. 67, 2475(1990).

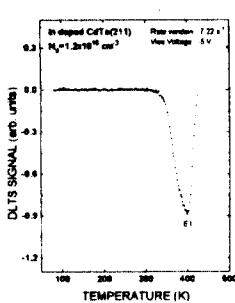


Fig. 1

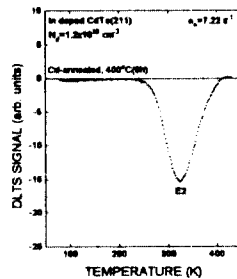


Fig. 2

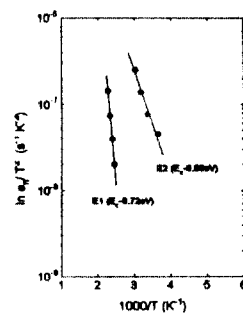


Fig.3

Fig. 1. DLTS spectra of In-doped CdTe(211)B epilayer. Rate window $e_n=7.22 \text{ s}^{-1}$, $N_d=1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 2. DLTS spectra of CdTe:In epilayer annealed at 400°C for 6 hours. Rate window $e_n=7.22 \text{ s}^{-1}$, $N_d=1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Fig. 3. Arrhenius plot for DLTS spectra of as-grown and Cd-annealed CdTe.