

<연구논문>

Hot-Wall Epitaxy에 의한 CdTe(100) 박막의 성장과 광전류 특성

신현길 · 신영진 · 문종대*

전북대학교 물리학과, *동신대학교 물리학과
(1993년 11월 2일 접수)

Growth of CdTe(100) Epilayers by Hot-Wall Epitaxy and Photocurrent Characterization

Hyun Keel Shin, Yeong Jin Shin and Jong Dae Moon*

Department of Physics, Jeonbuk National University, Jeonju 560-756, Korea

*Department of Physics, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received November 2, 1993)

요. 약 - Hot-wall epitaxy 방법에 의하여 GaAs(100) 기판 위에 CdTe(100) 박막을 성장하였다. 박막을 성장하는 동안 기판의 온도는 280°C, 증발원의 온도는 430°C로 유지하였고 성장률은 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이었다. 박막의 두께가 증가함에 따라 격자상수와 2결정 X-선 요동곡선의 반폭치가 감소하였다. CdTe(100) 박막의 광전류 스펙트럼으로부터 에너지 띠틈의 광전류 봉우리는 가전대 Γ_8 에 있는 전자가 광흡수에 의해 전도대 Γ_6 로 전이한 것이며, 에너지 띠틈의 온도의존성을 구한 결과 온도계수 $\alpha = -2.3 \sim -3.5 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 정도임을 알았다.

Abstract - CdTe(100) epilayers were grown on GaAs(100) substrates by hot-wall epitaxy. During the growth, the substrate and source temperatures were maintained at 280°C and 430°C, respectively. The growth rate of the epilayers was 2 $\mu\text{m}/\text{h}$. The lattice parameter and full width at half maximum of double crystal x-ray rocking curve were decreased as the epilayer thickness increased. From the photocurrent spectrum of the CdTe(100) epilayer the photocurrent peak corresponding to the band gap was thought to be due to the direct transition from the valence Γ_8 to the conduction Γ_6 with the absorption of light. From the variation of the band gap energy with temperature the temperature coefficients were about $-2.3 \sim -3.5 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$.

1. 서 론

원적외선 검출기로 쓰이는 HgCdTe 박막을 성장하기 위하여 CdTe 박막을 GaAs 기판 위에 완충층으로 성장하여 사용하고 있다. GaAs 기판 위에 CdTe 박막의 성장은 vapor phase epitaxy(VPE)에 의한 단결정 박막 성장법인 molecular beam epitaxy(MBE) [1-4], metalorganic vapor phase epitaxy(MOVPE) [5-9] 및 hot-wall epitaxy(HWE) 방법 [10-12] 등을 이용하고 있다. HWE는 열역학적으로 평형에 가까운

상태에서 낮은 성장률(수 $\mu\text{m}/\text{h}$)로 양질의 박막을 성장할 수 있고 원료 물질의 손실이 적을 뿐만 아니라 적은 비용으로 제작하여 유지할 수 있는 장점이 있다.

HWE 방법으로 GaAs 기판 위에 성장한 CdTe 박막은 대부분 2결정 X-선 회절법으로 결정성을 평가하거나 광발광 및 반사율 측정으로 기판과 박막 사이의 격자 부정합에 의한 변형효과에 대하여 연구되었다 [13-16]. 그러나 CdTe 박막의 광전류 특성으로부터 에너지 띠틈의 온도의존성에 관하여는 연구

되지 않았다.

본 연구에서는 자체 제작한 HWE 장치로 GaAs(100) 기판 위에 CdTe(100) 박막을 성장하여 주사전자현미경으로 두께 및 표면형상을 관찰하고 X-선 회절측정으로 박막의 방위 및 결정성을 조사하였다. 또한 광전류를 측정하여 온도변화에 따른 에너지 띠간격의 변화를 조사하고 광발광 측정으로 구한 결과와 비교하였다.

2. 실험

HWE 방법에 의하여 GaAs 기판 위에 CdTe 박막을 성장하였다. Fig. 1은 진공조 속의 hot-wall 전기로와 기판을 나타내고 있다. 히터 둘레의 열차폐용 원통은 스테인레스를 쓰지 않고 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 성장시 진공은 $\sim 10^{-6}$ torr로 유지하였다. CdTe는 순도가 6 N인 Rare Metallic사의 분말을 사용하였고, GaAs 기판은 방위가 (100)면인 Cr-도핑된 반절연성 기판(두께 350 μm)을 사용하였다. 기판을 solvent로 세척한 후 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}(5 : 1 : 1)$ 용액에서 2분간 에칭하고 증류수로 세척하여 말린 다음 진공조 속에 넣었다. 진공조 속에서 기판 표면의 산화물을 제거하기 위하여 기판을 520 $^{\circ}\text{C}$ 로 20분간 예비가열하였다. 박막을 성장하는 동안 기판의 온도는 280 $^{\circ}\text{C}$, 증발원의 온도는 430 $^{\circ}\text{C}$ 로

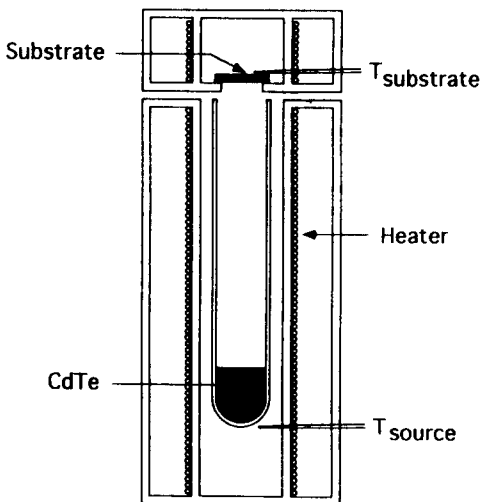


Fig. 1. Schematic diagram of the hot-wall epitaxy system for the growth of CdTe epilayers.

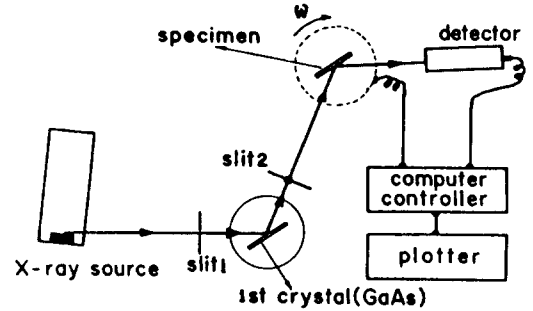


Fig. 2. Schematic diagram of the x-ray double crystal configuration.

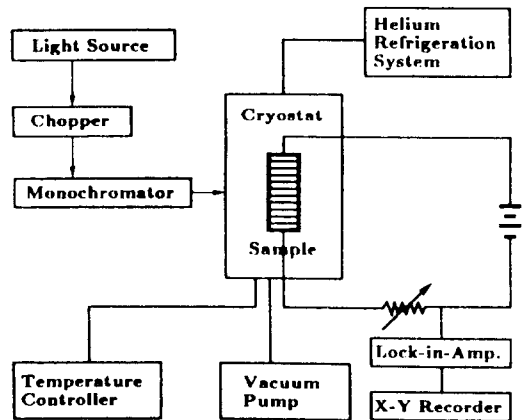
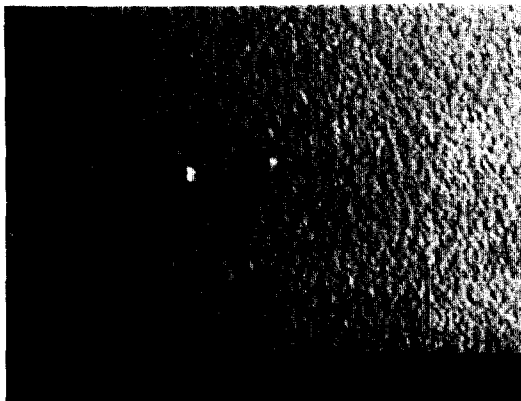


Fig. 3. Experimental arrangement for photocurrent measurement.

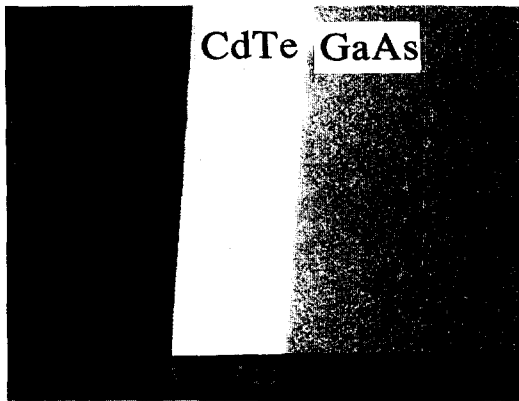
유지하였다. 이때 박막의 성장율은 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이었다.

성장된 박막의 두께 및 표면형상은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 측정하였다. 이때 SEM은 JEOL사의 모델 35C를 사용하였다. 결정구조 및 격자상수를 구하기 위하여 X-선 회절장치(Rigaku-Denki, D-3F)를 사용하였고, 2결정 X-선 요동곡선(double crystal X-ray diffraction rocking curve)은 GaAs(400)면을 기준결정으로 하고 CdTe(400) 박막의 반폭치(full width at half maximum, FWHM)를 구하였다. Fig. 2는 2결정 X-선 회절장치(Bede, FR590)의 개략도이다.

광전류(photo-current)를 측정하기 위하여 20~293 K의 온도 범위에서 Fig. 3과 같은 개략도에 따라 cryostat(AP, DE-2025)의 cold finger에 광전류 측정용 시료를 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 시



(a)



(b)

Fig. 4. (a) Surface morphology and (b) cleaved cross-section of a 6.2 μm -thick CdTe(100) epilayer on a GaAs(100) substrate.

료에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in amplifier (EG & G, 5208)로 증폭하고 X-Y 기록계(Rikadenki, RW-201T)로 기록하였다. 이때 할로젠 램프(650 W)에서 나오는 빛을 light chopper(PAR, 192)를 거쳐 monochromator(Jarrel Ash, 82-020, 0.5 m)로 분광하여 단색광으로 사용하였다.

3. 실험결과 및 논의

3.1. 구조적 특성

GaAs 기판 위에 성장한 6.2 μm 두께의 CdTe(100) 박막의 표면형상과 두께를 측정하기 위한 단면 SEM 사진은 Fig. 4와 같다. Fig. 4로부터 박막의 표면이 균일하게 성장되었고, 또한 기판으로 사용한 GaAs와

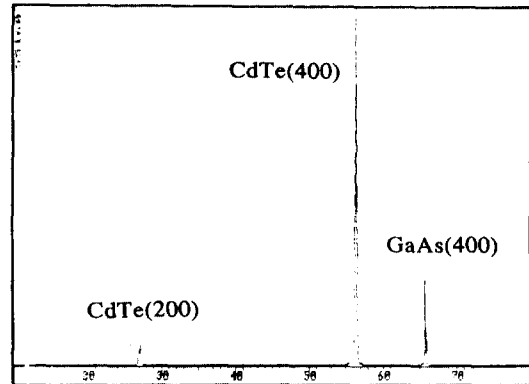


Fig. 5. An x-ray diffraction curve of a 6.2 μm -thick CdTe(100) epilayer on a GaAs(100) substrate.

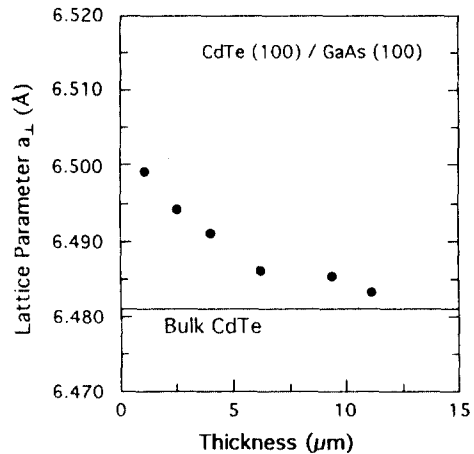


Fig. 6. The thickness dependence of lattice parameters perpendicular to the interface.

성장된 CdTe 박막의 계면이 평활한 것을 볼 수 있다. Fig. 5는 X-선 회절 무늬도이며 CdTe의 (400) 선과 GaAs의 (400) 선만이 회절되는 것으로 보아 CdTe 박막의 방위가 기판의 방위와 같은 (100)임을 알 수 있다. 이 GaAs(400) 선을 기준으로 하여 CdTe(400) 선의 격자상수를 계산하고 1.1~11.1 μm 에 이르는 두께에 따른 격자상수를 Fig. 6에 나타내었다. 상온에서 CdTe와 GaAs의 격자상수는 각각 6.481과 5.653 \AA 이고 격자부정합은 0.146이다. 또한 CdTe($\alpha=4.8 \times 10^{-6}/\text{K}$)의 열팽창계수는 GaAs($\alpha=5.7 \times 10^{-6}/\text{K}$)보다 더 작다. 따라서 GaAs(100) 위의 CdTe(100) 박막은 격자부정합과 열팽창계수의 차이에 의하여 biaxial compressive stress를 받는다. 즉 CdTe 박막이 기판과

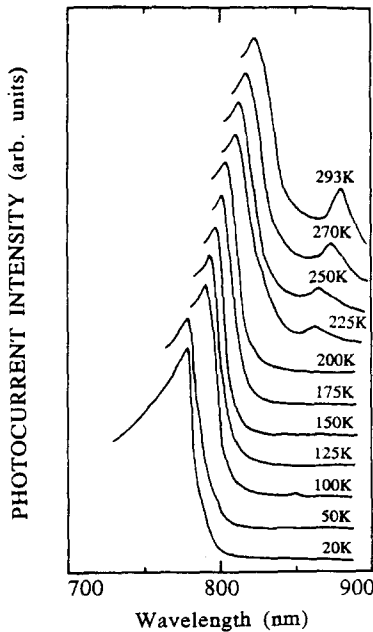


Fig. 7. Photocurrent spectra of a 6.2 μm-thick CdTe (100) epilayer for various temperature.

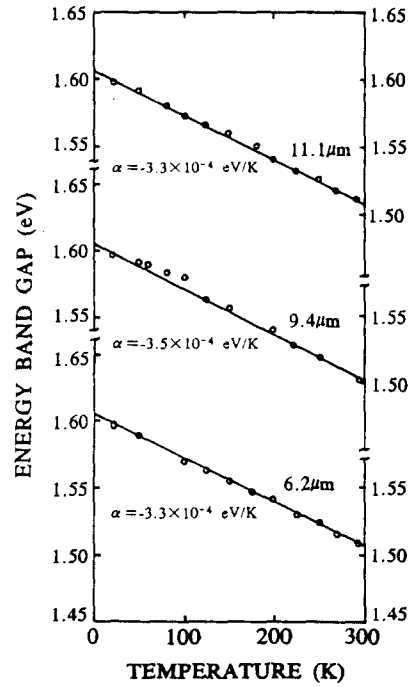


Fig. 8. Temperature variation of the photocurrent peak energy.

계면에 나란한 방향으로 받는 strain은 다음과 같이 주어진다[15].

$$e = -e_{xx} = -e_{yy} = (C_{11}/2C_{12})e_{zz}, \quad (1)$$

$$e_{zz} = (a_{\perp} - a_0)/a_0 \quad (2)$$

여기서 a_0 는 strain을 받지 않았을 때 CdTe의 격자상수이고, a_{\perp} 는 strain을 받았을 때 계면에 수직인 방향의 격자상수이다. Fig. 6에서 heterointerface에 나란한 2차원 compressive stress에 의하여 계면에 수직인 방향의 CdTe 박막의 격자상수(a_{\perp})가 bulk CdTe 값($a_0=6.481 \text{ \AA}$)보다 더 크며 두께가 두꺼울수록 strain이 이완되어 bulk의 값에 가까워짐을 알 수 있다. CdTe 박막의 strain은 실험적으로 구한 격자상수(a_{\perp})를 식 (1)과 (2)에 대입하여 계산할 수 있다. Fig. 6에서 약 4.0 μm 이하의 두께에서는 strain이 급격하게 이완되고 있으며, 6.2 μm보다 더 두꺼운 박막에서는 strain이 거의 이완되어 약 10^{-4} 정도의 작은 값을 유지하고 있다. 이것은 CdTe 박막의 결정성이 우수하며 균일한 strain을 가지고 있음을 의미한다.

CdTe(100) 박막의 격자상수로부터 구한 strain과 2결정 X-선 요동곡선의 반폭치의 두께 의존성을

Table 1. Structural parameters of the CdTe(100)/GaAs (100) epilayers

Thickness (μm)	Lattice Parameter a_{\perp} (Å)	FWHM (arcsec)	Strain $e_{zz} (\times 10^{-3})$	Strain ($\times 10^{-3}$) $(e = \frac{C_{11}}{2C_{12}} e_{zz})$
1.1	6.4992	1200	2.81	2.04
2.5	6.4942	500	2.03	1.47
4.0	6.4910	350	1.54	1.12
6.2	6.4861	280	1.31	0.57
9.4	6.4854	250	0.89	0.49
11.1	6.4832	220	0.84	0.24

Table 1에 정리하였다. 박막의 두께가 증가함에 따라 strain이 점진적으로 이완되고 있으며 반폭치가 감소하므로 결정질이 향상되고 있음을 볼 수 있다. Tatsuoka 등[15]에 의하면, 얇은 박막에서는 격자부정합에 의한 전위의 형성에 의하여 반폭치가 크며 막 두께가 증가함에 따라 격자변형이 이완되어 격자상수가 감소하며 또한 반폭치도 감소한다고 하였다. 본 연구에서도 같은 결과를 보이고 있다.

Table 2. Thickness dependence of temperature coefficients

Thickness	1.1	2.5	4.0	6.2	9.4	11.1
$\alpha(=dEg/dT)$ ($\times 10^{-4}$ eV/K)	-2.3	-2.5	-2.5	-3.3	-3.5	-3.3

3.2. 광전류 특성

CdTe(100) 박막의 온도변화에 따른 광전류 스펙트럼을 두께가 6.2 μm 인 대표적인 시료에 대하여 Fig. 7에 나타내었다. 20 K에서 가전자대 Γ_8 에 있는 전자가 광흡수에 의해 전도대 Γ_6 로 전이하여 생긴 봉우리가 777 nm(1.5956 eV)에 나타난다. 이 값은 Chelikowsky 등[17]이 계산한 값과 일치하고 있다. 225 K에서 293 K까지 온도가 증가할 수록 1.4 eV 근처의 깊은 준위 [18]의 광전류 봉우리가 점점 커지고 있다. 다른 두께의 박막에서도 광전류 스펙트럼은 Fig. 7에서와 같은 양상의 변화를 따른다. 6.2~11.1 μm 두께 박막의 경우에 대하여 에너지 띠간격에 대응하는 광전류 봉우리들을 온도의 함수로써 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 CdTe(100) 박막의 에너지 띠간격에 대응하는 광전류 봉우리들은 두께변화에 관계없이 온도 증가에 따라 선형적으로 감소함을 알 수 있다. 온도의 함수로써 bulk CdTe의 에너지 띠간격은 선형의 관계를 갖는 것으로 알려져 있다[19]. CdTe 박막의 경우에도 광전류 측정으로 얻은 각 data에 직선을 그어 fitting한 다음 선형의 에너지 띠간격의 관계식을 구하였다. 또한 CdTe 박막의 두께에 따른 온도계수의 변화를 Table 2에 정리하였다. 온도계수의 값은 $-2.3 \sim -3.5 \times 10^{-4}$ eV/K의 범위에 있다. 이 값은 Giles-Taylor 등[20]이 MBE 방법으로 성장한 CdTe/GaAs 박막에서 광발광 측정으로 구한 $dEg/dT = -3.396 \times 10^{-4}$ eV/K와 잘 일치하고 있다. 두께가 증가함에 따라 온도계수, 즉 기울기(dEg/dT)가 증가하는 경향이 있다. 6.2~11.1 μm 두께의 CdTe 박막의 경우에는 Table 1의 결과와 같이 strain이 거의 이완되어 bulk CdTe에 가까운 격자상수를 가지므로 온도계수가 $-3.3 \sim -3.5 \times 10^{-4}$ eV/K로 일정한 값을 유지하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

HWE 방법에 의하여 GaAs(100) 기판 위에 CdTe

(100) 박막을 성장하였다. 박막을 성장하는 동안 기판의 온도는 280°C, 증발원의 온도는 430°C로 유지하였고 성장률은 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이었다. 박막의 두께가 증가함에 따라 박막과 기판 사이의 격자부정합에 의한 strain의 이완에 의해 격자상수와 2결정 X-선 요동곡선의 반폭치가 감소하였다. 광전류 스펙트럼으로부터 CdTe(100) 박막의 에너지 띠간격에 대응하는 광전류 봉우리는 가전자대 Γ_8 에 있는 전자가 광흡수에 의해 전도대 Γ_6 로 직접 전이하여 전극에 이끌리어 생긴 진성전이로 고찰되었으며, 에너지 띠간격의 온도 의존성을 구한 결과 온도계수 $\alpha = -2.3 \sim -3.5 \times 10^{-4}$ eV/K 정도임을 알았다.

참고문헌

1. J. Arias, M. Zandian, J. G. Pasko, S. H. Shin, L. O. Bubulac, R. E. DeWanes and W. E. Tennart, *J. Appl. Phys.* **69**, 2143 (1991).
2. M. E. de Sonza, M. Boukerche and J. P. Faurie, *J. Appl. Phys.* **68**, 5195 (1990).
3. N. Otsuka, L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor, S. Datta, R. N. Bicknell and J. F. Schetzina, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 860 (1985).
4. K. Nishitani, R. Ohkawa and T. Murotani, *J. Electron. Mater.* **12**, 619 (1983).
5. M. J. Bevan, N. J. Doyle and T. A. Temofonte, *J. Appl. Phys.* **71**, 204 (1992).
6. F. Desjonqueres, A. Tromson-Carli, P. Chenvert, R. Druilhe, C. Grattepain, A. Katty, Y. Marfaing and R. Triboulet, *J. Cryst. Growth* **107**, 626 (1991).
7. P. Capper, C. D. Mawey, P. A. C. Whiffin and B. C. Easton, *J. Cryst. Growth* **97**, 833 (1989).
8. A. Nouruzi-Khorasani, I. P. Jones and P. S. Dobson, *J. Cryst. Growth* **102**, 819 (1990).
9. S. J. C. Irvine, J. Tunnicliffe and J. B. Mullin, *Mat. Lett.* **2**, 305 (1984).
10. H. Sitter, K. Lischka, W. Faschinger, J. Wolfrum, H. Pascher and J. L. Pautrat, *J. Cryst. Growth* **86**, 377 (1988).
11. D. Schikora, H. Sitter, J. Humenberger and K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1276 (1986).
12. J. Humenberger and H. Sitter, *Thin Solid Films* **163**, 241 (1988).
13. R. Korenstein and B. MacLeod, *J. Cryst. Growth* **86**, 382 (1988).
14. K. Lischka, E. J. Fantner, T. W. Ryan and H. Sitter, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1309 (1989).

15. H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi and H. Fujiyasu, *J. Appl. Phys.* **67**, 6860 (1990).
16. H. Tatsuoka, H. Kuwabara, H. Fujiyasu and Y. Nakanishi, *J. Appl. Phys.* **65**, 2073 (1989).
17. J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B14**, 556 (1976).
18. P. J. Dean, G. M. Williams and G. Blackmore, *J. Phys.* **D17**, 2291 (1984).
19. B. Ray, *II-VI Compounds* (Pergamon, Oxford, 1969), p. 54.
20. N. C. Giles-Taylor, R. N. Bicknell, D. K. Blanks, T. H. Myers and J. F. Schetzina, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 76 (1985).