한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 31, No. 6, Dec. 1998
<연구논문>

$Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 박막의 전기 광학적 특성

김선옥*, 현준원**

*단국대학교 물리학과, 천안, 330-714
**단국대학교 응용물리학과, 서울, 140-714

The electrical and optical properties of $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ thin films

S. O. Kim* and J. W. Hyun**

*Department of Physics, Dankook University, Cheonan, 330-714
**Department of Applied Physics, Dankook University, Seoul 140-714

Abstract

We have investigated the crystal properties of the Cd0.96Zn0.04Te (CZT) films evaporated on the Si(100) substrates by Electron Beam Evaporator (EBE) technique. The compositions of the as-prepared films were different about 4% of atomic ratio, from those of the CZT source material, whereas Zn atomic ratio was nearly constant. The film structure was observed to be polycrystalline in cubic phase. Diffraction peaks were notable at the substrate temperature of 300℃. The reflectance measurements yield $E_1=3.25\sim3.29$ eV, $E_1+\Delta_1=3.76\sim3.83$ eV and $E_2=5.08$ eV, showing that the films were in cubic phase. For the film evaporated at the substrate temperature of 150℃, the peaks of photocurrent are at 720nm and 980 nm.

1. 서 론

CdTe와 $Cd_xZn_{1-x}Te$ (x는 조성비)는 γ-선 및 X-선 검지소자와 태양전지 재료 및 II-VI족 화합물 반도체 박막 성장시 기판으로 유용하다. 적외선 검지소자로 응용되는 HgCdTe 박막 성장시 기판으로서 CdTe를 사용할 때 HgCdTe와 격자부정합으로 인하여 유발되는 계면 결함은 광전압형 소자 (photovoltaic device)의 제작시 누설전류를 증가시키는 원인이 될 수 있다.[1] CdTe에 Zn을 첨가한 $Cd_xZn_{1-x}Te$는 직접천이 (direct transition)형 반도체로서 광학적 에너지 밴드 갭 (energy band gap)은 조성비 증가에 따라 CdTe (1.48 eV)에서 ZnTe (2.21 eV)까지 거의 선형적으로 변화된다.[2] 조성비 x가 0.04이면 HgCdTe의 격자상수와 거의 같게되어 격자부정합을 개선할 수 있으므로 HgCdTe의 기판이나 보호층 (passivation)으로 사용할 때 박막의 결정성을 향상시킬 수 있다.[3] 최근 사파이어, GaAs 및 Si등의 기판들이 HgCdTe의 IRFPAs (*infrared focal plane arrays*) 소자의

대면적화를 위한 기판재료로 연구되고있다. Si을 토대로한 기판은 결정성이 매우 좋고 기계적 강도가 높으며 열팽창계수가 비슷하여 CdTe 기판으로 유용하다.[4,5] 전자선 증착기(Electron Beam Evaporator)를 사용하여 증착한 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ (CZT) 박막의 결정구조 및 결정성은 성장시 기판 온도에 의해 크게 영향을 받는다.[6]

본 연구에서는 CZT 박막을 Si(100)위에 기판의 온도를 달리하여 성장하였으며, 기판의 온도가 박막의 결정구조 및 결정성에 미치는 영향을 조사하였다. CZT 박막의 조성 및 결정구조는 각각 Energy Dispersive Spectroscopy(EDS) 측정 및 X-선 회절(XRD)과 광반사율(reflectance) 측정을 이용하여 조사하였다. 광전류 특성을 조사하여 광전도 소자로서 응용하고자 하였다.

2. 실 험

CZT 시료는 원료 물질인 Cd, Zn, 그리고 Te (Osaka Asahi Metal MFG. Co. Ltd., 6NS)를 원자량 분율로 칭량하여 1.0×10^{-5} Torr로 봉입된 석영관 내에서 1150℃에서 합성되었다. 합성된 시료의 표면의 산화물과 불순물을 제거하기 위하여 Nakagawa 에칭액(HF 30cc : H_2O_2 20cc : H_2O 20cc)으로 1분 동안 에칭한 후에 메탄올과 탈이온수로 초음파 세척기에서 세정하였다. 이 시료를 전자선 증착기(Korea Vacuum Co. KVG-663)를 사용하여 Si(100) 기판 위에 증착하였다. 성장시 electron beam gun의 출력은 20 W, 증착 중 진공도는 1.0×10^{-6} Torr이었다. 두께 측정은 증착하는 과정중에 SYCON 사의 STM-100/MF Thickness/Rate Monitor를 사용하였다. 기판의 온도는 상온부터 300℃까지 50℃간격으로 변화시켰다. 증착률은 2.0Å/s 이하로 하였으며, 박막의 두께는 3500Å으로 하였다. 박막의 조성은 Energy Dispersive Spectroscopy(EDS, HITACHI Scanning Electron Microscopy S-2500C)로 측정하였다. Cd0.96Zn0.04Te박막의 결정구조는 X-선 회절기(Rigaku Denki Co. Ltd., RAD-3A)로 Cu-K (λ=1.5418Å)를 사용하여 조사하였다. 박막의 광반사율은 분광광도계(spectrophotometer, VARIAN, CARY-5E)로 파장범위 UV영역(2.48~6.20 eV)에서 측정되었다. 광전류밀도(photocurrent density)는 입사광의 파장을 분광기(monochrometer)를 사용하여 변화시켜가면서 전위계(Keithley 617 Electrometer)로 측정되었다. 광원은 텅스텐 램프(200W)를 사용하였고, 입사광의 파장은 500nm에서 1100nm까지 변화시켰다.

3. 결과 및 분석

CZT의 조성은 EDS를 사용하여 조사되었다. 원시료의 조성에 대해서 증착된 박막의 조성은 평균적으로 Cd원자가 약 4% 부족하였고, Zn 원자는 상대적으로 안정하여 변화는 거의 없었다.

Fig. 1은 기판온도를 상온에서 300℃까지 50℃ 간격으로 변화시키며 성막된 박막(두께 3500 Å)의 X-선 회절상이다. 첫 번째 피크(peak)는 회절

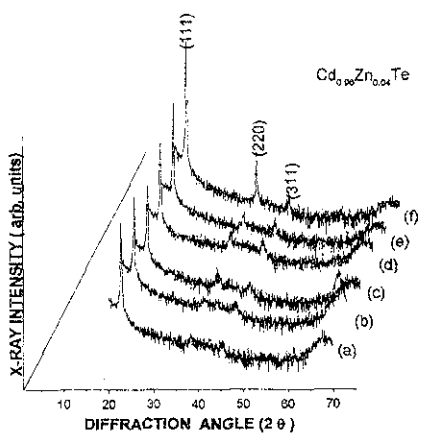

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ films as a function of temperature of the Si substrate : (a) room temp., (b) 100 ℃, (c) 150 ℃, (d) 200 ℃, (e) 250 ℃ and (f) 300 ℃.

각 2θ가 23.84°에서 나타나며, 이는 입방(cubic) 상의 (111) 피크이다. (220)과 (311)에 해당하는 피크는 각각 39.13o와 46.45o에서 약하게 나타난다. 기판의 온도가 300℃일 때 (111) 및 (220) 피크가 뚜렷해짐으로 보아 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 결정면의 우선배향은 (111)으로 판단된다. 박막의 결정구조가 다결정으로 형성된 것은 기판과 CZT의 격자상수의 차이와 성장시 증착속도에 기인한 것으로 생각된다.

밴드이론에 따르면 Brillouin 영역에서 <111> 전이(transition) 에너지(E_1, $E_1+\Delta_1$)와 <100>전이 에너지(E_2)는 자외선영역의 광반사율의 피크와 관련이 있으며, E_1과 $E_1+\Delta_1$의 반사 피크는 육방정(hexagonal)상을 함유하는 막에 대해서 E_1과 $E_1+\Delta_1$ 피크는 두 개의 성분으로 분리된 광반사율을 나타낸다.[7] Δ_1은 가전자대가 두개로 분리되어 전이 에너지가 두 성분으로 될 때 분리된 에너지 차를 나타낸다. <100>전이 에너지(E_2)는 육방정상에 의한 영향을 알 수 없다고 하였다.[8] 그러므로 광반사율 측정으로부터 <111>전이 에너지에 관련된 피크 분리 상태로부터 결정상의 혼재여부를 알 수 있다.

CdTe에 대한 전이 에너지는 300 K에서 E1=3.28 eV, $E_1+\Delta_1$=3.87 eV 및 E_2=5.20 eV로 측정되었다.[9] Fig. 2는 전자선으로 증착된 CZT 박막의 기판온도에 따른 광반사도이다. Table 1은 광반사율로 부터 얻어진 전이 에너지를 나타낸다. <111>전이 에너지, E_1 및 $E_1+\Delta_1$의 분리된 피크는 나타나지 않았다. 따라서, 모든 박막이 육방정

Table 1 Reflectance peaks of the $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ films.

Temp. of Si substrate (℃) / Transition energy (eV)	R. T.	100	150	200	250	300
E_1	3.27	3.25	3.29	3.28	3.26	3.25
$E_1+\Delta_1$	3.76	3.78	3.82	3.83	3.82	3.82
E_2	5.12	5.08	5.08	5.14	5.10	5.16

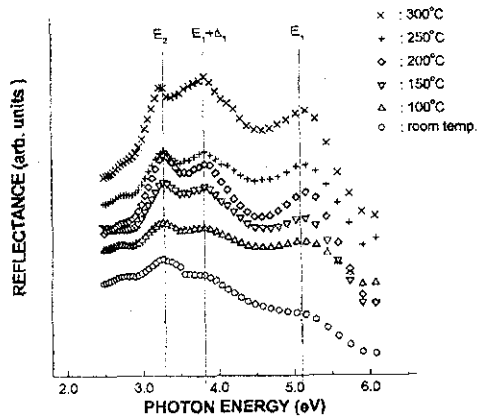

Fig. 2 Reflectance of the $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ films as a function of temperature of Si substrate.

상이 혼재되어있지 않은 입방상으로 성장되었음을 알 수 있다. CdTe의 전이 에너지와 비교하면 기판온도가 150℃이상일 때 1.2% 정도 작은 값을 나타내며, 광반사율의 피크는 온도가 증가함에따라 뚜렷해진다. <100>전이 에너지 E_2는 5.08~5.16 eV사이의 값이 얻어졌다. 기판온도가 150℃ 이상일 때 상온에서 보다 피크가 뚜렷해지는 것은 박막의 결정성이 향상되기 때문으로 판단된다.

Fig. 3은 입사된 빛의 파장 변화에 따른 CZT 박막의 광전류밀도이다. 상온에서 측정된 CdTe에

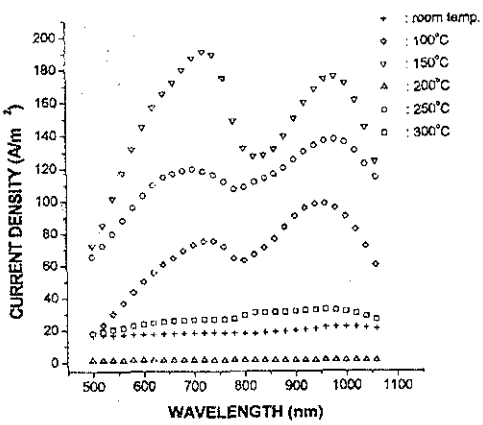

Fig. 3 Photocurrent of the $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ films as a function of temperature of Si substrate.

대한 광전도도의 극치는 약 830 nm에서 측정되었고,[10] 유리기판위에 성장된 CdTe 박막의 경우, 극치는 약 790 nm에서 측정되었다.[11] CZT 박막의 광전류밀도는 720 nm와 980 nm에서 두 개의 극치를 나타내었으며, 기판온도 150℃에서 증착된 박막이 가장 뚜렷한 값을 나타내었다. 720 nm에서 얻어진 값이 CZT에 의한 것으로 판단되며, 980 nm에서 얻어진 값은 Si기판의 영향으로 판단된다.

4. 결 론

CZT 박막은 전자선 증착기법으로 Si(100)기판위에 기판의 온도를 달리하여 성장되었다. 성장된 박막의 조성은 증착온도에 따라 Cd원자의 원자량 분율이 약 4% 달라졌으나, Zn 원자는 안정적이었다. 박막의 결정구조는 기판온도가 300℃일 때 (111) 및 (220)의 회절강도가 두드러지므로 결정성이 향상되었다. 광반사율로부터 E_1 및 $E_1+\Delta_1$전이 에너지는 각각 3.25~3.29 eV 및 3.76~3.83 eV 에서 얻어졌으며, E_2 전이 에너지는 5.08~5.16 eV에서 얻어졌다. 모든 박막의 E_1 및 $E_1+\Delta_1$ 전이 에너지가 분리되지 않은 것으로 보아 육방정상이 혼재되지 않은 입방정임을 알 수 있다. 각각의 전이 에너지에 상응하는 피크는 기판온도 150℃이상에서 성장되었을 때 뚜렷해짐을 알 수 있었다. 파장범위 500~1100nm에서 측정된 광전류밀도는 720nm와 980nm에서 높은 값을 나타냈다. 가장 뚜렷한 특성은 기판온도 150℃일 때 얻어졌다. 720nm의 값은 CZT에 의한 것이며, 980nm의 값은 Si 기판의 영향으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 단국대학교 대학연구 지원비의 지원으로 연구되었음니다. 원시료를 제공해 주신 이태석 박사에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Yamamoto, Y. Mitamoto and K. Tanikawa, J. Crystal Growth 72 (1985) 270.
2. S.M. Johnson, S. Sen, W.H. Konkel and M. H. Kalisher, J. Vac. Sci. Technol. B9(3) (1991) 1897.
3. W.M. Higgins, G.N. Pultz, R.G. Roy, R.A. Lancaster and J.L. Schmit, J. Vac. Sci. Technol. A7(2) (1989) 271.
4. N.H. Karam, R. Sudharsanan, A. Mastrovito and M.M. Sanfacon J. Electronic Materials 24(5) (1995) 483.
5. M.A. Herman, A.V. Kozhukhov and J.T. Sadowski, J. Crystal Growth 174 (1997) 768.
6. K.S. Park, S.O. Kim and K.A. Lee, J. Korean Association of Crystal Growth 5(1) (1995) 25.
7. D.L. Greenaway and G. Harbeke, Optical Properties and Band Structure of Semiconductors (Pergamon, New York, 1968), 87.
8. T.H. Myers, S.W. Edwards and J.F. Schetzina, J. Appl. Phys. 52(6) (1981) 4231.
9. M. Cardona, K.L. Shaklee and G.M. Pollak, Phys. Rev. 154 (1967) 696
10. R. Farrell, G. Entine, F. Wilson and F.W. Wald, J. Electon. Mater. 3(1974) 155.
11. Y. Kawai, Y. Ema and T. Hayashi, Thin Solid Films, 147(1987) 75.