

HWE에 의한 CdSe 박막의 성장과 광전도 특성

유상하, 홍광준

Growth of CdSe thin films using Hot Wall Epitaxy method and their photoconductive properties

Sang Ha You, Kwang-Joon Hong

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

Abstract

The CdSe thin films were grown on the Si(100) wafers by a hot wall epitaxy method (HWE). The source and substrate temperature are 600°C and 430°C respectively. The crystalline structure of epilayers was investigated by double crystal X-ray diffraction(DCXD). Hall effect on the sample was measured by van der Pauw method and studied on the carrier density and mobility dependence on temperature. From Hall data, the mobility was increased in the temperature range 30K to 150K by impurity scattering and decreased in the temperature range 150K to 293K by the lattice scattering. In order to explore the applicability as a photoconductive cell, we measured the sensitivity(γ), the ratio of photocurrent to darkcurrent(pc/dc), maximum allowable power dissipation(MAPD), spectral response and response time. The results indicated that the photoconductive characteristics were the best for the samples annealed in Cu vapor compared with in Cd, Se, air and vacuum vapour. Then we obtained the sensitivity of 0.99, the value of pc/dc of 1.39×10^7 , the MAPD of 335mV, and the rise and decay time of 10ms and 9.5ms, respectively

1. 서론

CdSe는 II-VI족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격 E_g 가 1.72eV이고 보통 육방정계의 구조[1]를 가지며 직접띠간격을 갖는 민감한 광전도체이다. 또한 디지털시계의 자동조광기, 서보볼륨 조정장치 및 가스나 오일버너의 불꽃 모니터 등에 다양하게 사용되고 있으며 광전도에 관한 연구가 지난 수년간에 걸쳐 진행되어 왔다.[2-3]

CdSe 박막은 진공증착법[4], e-beam 법[5], HWE(hot-wall epitaxy)법[6], spray법[7], 인쇄/소결법[8], 용액성장법[9]등으로 성장시킬 수 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장하도록 하는 방법인데 열역학적인 평형상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다.

Chopra등[10]에 의해서 CBD(chemical bath deposition) 방법으로 성장시킨 CdSe 박막의 광전기적 특성에 대해 보고 되었고, S. J. Silverman 과

H. Levinstein[11]은 저항가열법으로 CdSe박막을 성장시켜 특성을 연구 하였다. 그리고 D. I. Yang 등[12]은 electron beam 등착기술을 이용하여 결정구조 및 특성을 연구하였으나 HWE 방법으로 CdSe 박막을 성장시켜 열처리 조건에 따른 광전도 셀의 연구는 보고되지 않았다.

본 연구에서 HWE 방법으로 CdSe 박막을 (100)Si 기판위에 성장시켜 결정성은 이중결정 X-선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)로부터 측정하였다. EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 CdSe 박막의 조성비를 확인하였다. van der Pauw 방법으로 Hall effect를 측정하여 운반자 농도와 이동도의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 광전도셀로서의 응용성을 알아 보고자 Cd, Se, Cu, 증기분위기 및 공기, 진공분위기에서 열처리한 셀의 스펙트럼 응답(spectrum response), 감도(sensitivity : γ), 광전류(photoconductive current : pc)와 암전류(darkcurrent : dc)의 비 pc/dc, 응답시간(rise time, decay time)을 측정하였다.

II. 실험

1. CdSe 박막성장

CdSe 박막은 그림 1과 같이 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하여 성장하였다. 전기로는 직경 0.5mm 텅스텐선을 직경 35mm의 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 스텐레스를 쓰지않고 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다.

증발원은 Aldrich사 순도 5N의 CdSe 분말을 사용하였다. HNO₃와 HF를 85:15로 혼합하여 chemical etching한 Si(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶torr로 배기시킨 후 CdSe박막을 성장하였다. 이때 CdSe 증발원의 온도를 600℃, 기판의 온도를 430℃로 하여 0.5μm/hr 성장 속도로 성장하였다.

2. 광전도 셀의 열처리

성장된 CdSe 박막을 5×5×0.3m³ 크기로 만들어 이 시편들을 Cd, Se, Cu 증기분위기와 공기 및 진공분위기에서 각각 열처리하였다. 시료들에 따라 각 분위기에서 열처리온도와 열처리시간을 조절하여 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적조건을 구하여 열처리조건으로 잡았다. Cd 증기분위기에서 열처리하기 위해 Cd 0.0002g을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 진공도를 ~10⁻⁶torr 정도 유지하면서 열음물속에서 진공봉입하여 ampoule의 Cd 증기압이 10⁻⁶torr가 되도록 400℃로 30분간 열처리하였다. Se 증기분위기에서 열처리하기 위해서 Se 0.0015g을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 앞에서 언급한 방법으로 진공봉입하고 ampoule의 Se증기압이 10⁻⁴torr가 되도록 750℃로 30분동안 열처리하였다. Cu 증기분위기에서 열처리하기 위해 Cu 0.0001g을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에서 언급한 방법으로 진공봉입하여 ampoule의 Cu 증기압이 10⁻⁸torr가 되도록 900℃로 3시간 동안 열처리하였다. 진공중에서 열처리하기 위해 ~10⁻⁶torr의 진공에서 봉입하여 전기로에 넣고 600℃에서 1시간, 공기중에서 열처리하기 위해 공기중에서 300℃로 30분 동안 열처리하였다. 이와같이 열처리한 시료들에 indium으로 전극을 부착하여 광전도셀을 제작하였다.

3. 결정구조

HWE 방법으로 성장된 CdSe 박막의 결정성은 이중 결정 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD)장치로 측정하였다. 이때 파장은 1.542Å 의 Cu-Kα X-선을 사용하였다.

4. Hall 효과

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을

고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2 KG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293K에서 30K까지 변화시키면서 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

5. 광전도 특성

스펙트럼 응답을 측정하기 위해 광전도 셀에 직류 전원을 연결하여 단색광을 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-Amp (PAR, 5280)로 증폭하고 X-Y기록계 (MFE, 815M)로 기록하였다. 이때 할로겐 램프 (650W)에서 나오는 빛은 light chopper (PAR, 19)를 거쳐 monochromater (Jarrel Ash, 82-020, 0.5m)로 분광하여 단색광으로 사용하였다. 광전도 셀의 감도는 조도에 따른 셀의 저항 변화로써 텅스텐램프를 광원으로하여 조도를 10 lx에서 1,000 lx까지 변화시켜 셀의 저항을 멀티미터(philips, PM2528)로 측정하였다. pc/dc 비를 구하기 위해 광전류와 암전류는 3000 lx와 0 lx 상태에서 1.5V의 인가전압을 가하여 흐르는 전류를 측정하였다. 최대 허용 소비전력을 측정하기 위해 조도를 300, 500, 800 lx로 고정시킨 후 공급 전압을 1V에서 점점 증가시켜 빛 조사에 의한 전류(illumination current)가 선형을 이루다가 편향되기 시작한다. 이때 선형이 편향되기 직전값이 최대 허용소비전력이다. 조도는 조도계 (HS, HS-LA)로 측정하고 전류는 멀티미터 (philips, PM2528)로 측정하였다.

응답 시간을 측정하기 위하여 광원인 텅스텐 램프에서 나오는 빛을 light chopper를 거쳐 셀에 조사하였고, 흐르는 광전류를 오실로스코프 (GS, 7040A)에 연결하여 시간에 따라 변화하는 광전도도의 변화를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 결정구조

HWE에 의한 CdSe 박막의 성장은 우선적으로 Si 기판의 불순물을 제거하기 위하여 chemical etching 한 후 기판의 온도를 780~820℃로 변화시켜 예비 가열하였다. 이러한 조건에서 CdSe 박막을 성장시켜 이중 결정 X-선 요동 곡선(DCRC)을 측정한 결과 반폭치(FWHM)는 기판의 예비 가열온도에 따라 의존하지 않았다. 불순물이 제거된 Si 기판위에 성장된 박막의 결정성은 성장하는 동안 증발원 및 기판온도와 같은 성장조건에 관계되므로 최적 증발원의 온도를 600℃로 고정하고 기판의 온도를 변화시켜 성장하였다. 그림 2에서 보는 바와같이 기판의 온도를 변화시켜 성장한 박막들의 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과 기판의 온도가 430℃일 때 반폭치(FWHM)가 가장 작아 최적 성장조건임을 알 수 있었다. 그림 3은

기판의 온도가 430°C일 때 이중결정 X-선 요동곡선이며 반폭치(FWHM)는 380arcsec였다.

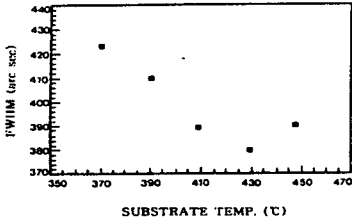


그림 2. 기판의 온도에 따른 CdSe 박막의 DCRC 반폭치

Fig. 2. The FWHM of double crystal X-ray rocking curve of CdSe thin film in proportionas substrate temperatures

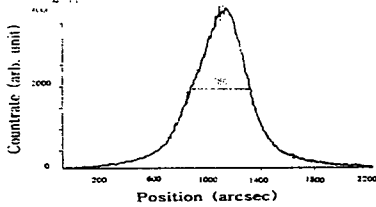


그림3. 기판의 온도가 380°C일때 CdSe 박막의 이중 결정 X-선 요동곡선

Fig. 3. The double crystal X-ray rocking curve of CdSe thin film at substrate temperature of 38 0°C

2. CdSe 박막의 성분

CdSe 결정성분 및 조성의 EDS 스펙트럼을 그림 4에 보였다. EDS 스펙트럼은 6N의 순도를 갖는 Cd 및 Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정하였다. Cd와 Se는 L-선의 특성 X-선을 이용하여 측정한 결과, 그림 4에서 보는 바와같이 Cd, Se에 해당되는 뚜렷한 특성 X-선 봉우리가 나타나고 있다. 이들의 면적비에 따른 조성비값을 표 1에 보였다. 다결정의 starting element의 조성과 성장된 결정의 조성비들이 ±2% 오차범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3. Hall 효과

HWE 방법으로 성장된 CdSe 박막의 Hall 효과를 van der Pauw 방법으로 293K에서 30K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 구한 Hall data는 표 2에 보였다. 이 때 Hall 계수들이 음의 값이어서 n형 반도체임을 알 수 있었다. 운반자 농도와 Hall 이동도의 온도 의존성은 그림 5와 그림 6에 각각 보였다. 그림 5에서 운반자 농도 n, 측정온도를 T라 할 때 ln n대 (1/T)에서 구한 활성화 에너지는 0.19eV였고, 그림 6에서 Hall 이동도는 H. Fujita[13]의 결

과와 같이 30K에서 150K까지는 $T^{3/2}$ 에 따라 증가하여 불순물 산란(impurity scattering)에 기인하고, 150K에서 293K까지는 $T^{-3/2}$ 에 따라 감소하여 격자 산란(lattice scattering)에 기인한 것으로 고찰되었다.

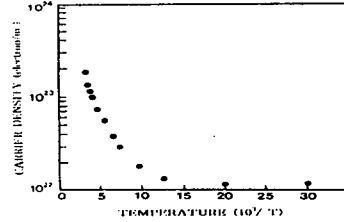


그림 5. CdSe 박막의 온도 역수대 운반자 농도
Fig 5. Carrier concentration as a function of reverse temperature in CdS thin film

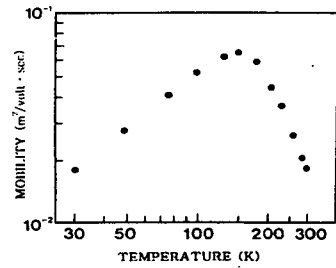


그림 6. CdSe 박막의 온도에 따른 이동도의 변화
Fig 6. Variation of mobility with temperature in CdSe thin film

4. CdSe 박막의 에너지 갭

CdSe 박막의 광흡수 특성은 그림 7과 같다. CdSe는 직접천이형 반도체이기 때문에 입사광에너지(hν), 광흡수계수(α) 및 CdSe 박막의 에너지갭(E_g) 사이에는

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)$$

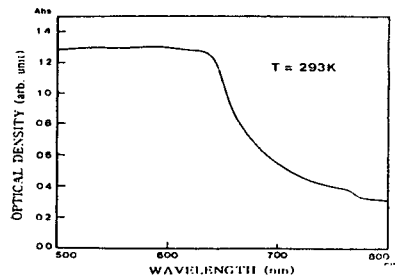


그림 7. CdSe 박막의 광흡수 스펙트럼
Fig 7. Optical density spectrum of CdSe thin film

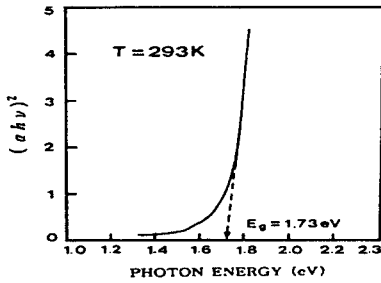


그림 8. CdSe 박막의 $h\nu$ 대 $(ah\nu)^2$
 Fig. 8. Plots $(ah\nu)^2$ versus the incident photon energy $h\nu$ for CdSe thin film

의 관계가 있다. 그림 8에서 직선이 $(ah\nu)^2 = 0$ 인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 에너지갭에 해당된다. 기관의 온도가 430℃일때 CdSe 박막의 에너지갭은 상온에서 1.73eV였다.

5. 광전도 셀 특성

5. 1 감도 (γ)

광전도셀의 감도(sensitivity)는 광전도면에 입사하는 조명의 세기와 셀의 출력사이의 관계이다. 감도는 빛을 쪼일때의 전류와 셀의 저항에 의해 표현될 수 있으며 셀의 저항으로 표시하는 것이 관례이다. 텅스텐램프를 광원으로하여 조도를 10 lx에서 1,000 lx까지 변화시켜 셀의 저항변화를 측정하였고, 조도와 저항과의 관계에서 선형의 구배를 γ characteristic이라 부르며

$$\gamma_{10}^{1000} = \tan \Theta = \frac{\log R_{10} - \log R_{1000}}{\log 1000 - \log 10}$$

로 나타낸다.

단, R_{10} 와 R_{1000} 은 조도를 10 lx와 1,000 lx로 쪼일 때 셀의 각각의 저항이다.

조명의 세기를 10 lx까지 변화시켜면서 측정한 셀의 저항값들을 그림 9에 보였다. 그림 9에서 (a) 진공분위기, (b) Cu 증기 분위기가, (c) Se 증기분위기, (d) 공기분위기, and (e) Cd 증기분위기에서 열처리한 셀의 조도에 따른 저항의 변화를 나타낸 성분이다. 이때 γ 값은 각각 Cd, Se, Cu 증기 분위기 및 진공, 공기분위기에서 열처리한 경우 각각 0.78, 0.86, 0.99, 0.27, 0.92로 Cu 증기분위기에서 열처리한 셀의 감도가 가장 좋았으며 0.8 이상이면 실용화가 가능하다.

5. 2 최대 허용 소비전력 (MAPD)

광전도 셀에 일정한 세기의 빛을 쪼이고 직류 인가전압을 변화시킬 때 흐르는 전류 (illumination current)와의 관계가 선형으로 유지된다. 공급 전압을 1V에서부터 증가시킬 때 전류대 전압의 특성이 선형을 이루다가 편향되기 시작된다. 이때 선형이

편향되기 직전의 값을 mW로 표시하여 최대 허용 소비전력이라 한다. Cu 증기 분위기에서 열처리한 셀의 인가전압과 빛 조사에 의한 전류의 관계를 그림 10에 보였다. 그림 10에서 보는바와 같이 조도를 300, 500 및 800 lx로 고정하고 인가 전압을 1V에서 증가시킬 때 300 lx일때는 100V, 500 lx일때는 78V, 800 lx일때는 55V이내에서 선형을 유지하여 최대 허용 소비전력은 335 mW임을 알 수 있다. 이와 같은 방법으로 구한 Cd, Se 증기 분위기 및 공기, 진공 분위기에서 열처리한 시료의 최대 허용 소비전력은 각각 108mW, 198mW, 251mW, 21mW로 Cu 증기 분위기에서 열처리한 셀의 MAPD가 가장 크게 나타났다. 소비전력이 크다는 것은 공급전압을 더 증가시켜도 빛을 받아 흐르는 전류가 선형으로 유지되는 구간이 커서 이용범위가 크다는 것을 의미한다.

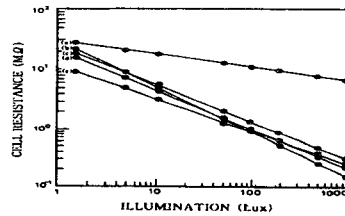


그림9. CdSe 박막의 조명세기에 대한 셀저항의 특성 (a) 진공 (b) Cu (c) Se (d) 공기(e) Cd

Fig. 9. The characteristic of cell resistance in the illumination of CdSe thin film (a) vacuum (b) Cu (c) Se (d) air and (e) Cd.

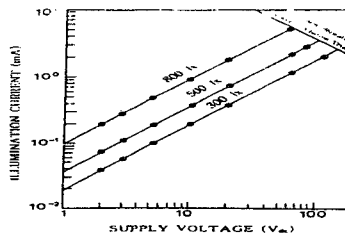


그림 10. Cu 분위기에서 열처리한 CdSe 박막의 인가전압 대 빛 조사에 의한 전류 특성

Fig. 10. Illumination current vs voltage characteristics of CdSe thin film annealed in Cu vapour

5. 3 pc/dc

Cd, Se, Cu 증기 분위기 및 공기, 진공 분위기에서 처리한 광전류셀에 각각 1.5V의 전압을 인가하고 암전류(dark current :dc)와 tungsten filament 전구에서 방출하는 백색광(3,000 lx)을 시료에 비추었을 때 나타난 광전류(photocurrent :pc)를 측정하여 표 3에 보였다. 표 3에서 암전류에 대한 광전

류의 비가 가장 큰 것은 Cu 증기분위기에서 열처리한 경우로 pc/dc가 1.39×10^7 이었다. pc/dc가 10^5 이상이면 실용화가 가능하므로 좋은 광전도체로서 이용 가능성이 고찰되었다[14].

표 3. Cd, Se, Cu 증기분위기 및 공기, 진공분위기에서 열처리한 CdSe 셀의 pc/dc (조도 :3,000 lx)

Table 3. pc/dc of the CdSe cell annealed in Cd, Se, Cu, air and vacuum (light intensity : 3,000 lx)

sample	darkcurrent (A)	photocurrent (A)	ratio (pc/dc)
CdSe	1.54×10^{-3}	2.63×10^{-3}	1.71×10^0
CdSe : Air	8.01×10^{-4}	8.73×10^{-1}	1.09×10^6
CdSe : Vacuum	5.98×10^{-3}	2.55×10^{-1}	4.26×10^6
CdSe : Cd	6.95×10^{-3}	3.71×10^{-2}	5.34×10^2
CdSe : Se	6.04×10^{-4}	1.68×10^{-1}	2.78×10^6
CdSe : Cu	1.41×10^{-3}	1.96×10^0	1.39×10^6

5. 4. 응답시간

응답시간은 광전도 셀에 빛이 조사된 후 전류의 peak 값이 63%가 될 때까지의 오름시간 (rise time)과 빛이 제거된 후 peak 값의 37%로 감소하는데 걸리는 내림시간 (decay time)으로 구분한다. 이때 내림시간(decay time)을 운반자(carrier)의 수명이라 한다. 광전도셀에 10 lx의 빛을 쬐일때 표 4에서 보는 바와같이 응답시간이 가장 빠른 셀은 Cu 증기분위기에서 열처리한 셀로 오름시간은 10ms, 내림시간은 9.5ms 였으며 그 다음으로 공기분위기, se 증기분위기, Cd 증기분위기, 진공분위기 순서로 점차 느렸다.

응답시간은 오름시간과 내림시간 모두가 20ms[14] 이내 정도면 실용화가 가능한데 이러한 응답시간은 빛의 세기와 부하저항, 결정생성 조건, 주변온도 등 여러 조건과 관계된다.

표 4. CdSe 박막의 응답시간

Table 4. Response time of CdSe thin film

sample	10 lx	
	rise time (ms)	decay time (ms)
CdSe : Cd	21.0	21.5
CdSe : Se	14.0	11.5
CdSe : Cu	10.0	9.5
CdSe : air	12.5	10.5
CdSe : vacuum	32.0	29.0

IV. 결 론

HWE 방법으로 CdSe 박막을 성장시켜 기본물성과 Cd, Se, Cu 증기 분위기 및 공기, 진공 분위기에서 열처리한 광전도셀의 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CdSe 박막은 기판의 온도 430℃, 증발원의 온도

600℃에서 성장하였을때 반폭치값이 380 arcsec로 가장 좋았다.

2. CdSe 박막의 Hall effect를 측정 한 결과 n형 반도체임을 알 수 있었다. C운반자의농도의 $\ln n$ 대 $(1/T)$ 에서 구한 활성화 에너지는 0.19eV였으며, Hall 이동도는 30K에서 150K까지는 불순물 산란에 기인하고 150K에서 293K까지는 격자산란에 따라 감소하였다.
3. HWE 방법으로 성장한 CdSe 박막의 광흡수 특성 조사에 의해 에너지갭이 1.73eV임을 알았다.
4. CdSe 박막의 응용소자 photocell로 사용할 수 있는 pc/dc 값이 가장 큰 광전도셀은 Cu 증기분위기에서 열처리한 셀로 1.39×10^7 이였으며, 공기분위기, Se 증기분위기, Cd 증기분위기, 진공분위기에서 열처리한 셀은 각각 1.09×10^6 , 2.78×10^6 , 5.34×10^2 , 4.26×10^6 로 측정되었다.
5. 광전도셀의 감도(sensitivity)는 Cu 증기분위기에서 열처리한 셀이 0.99로 가장 좋았으며 공기분위기, Se 분위기, Cd 분위기, 진공분위기에서 열처리한 셀은 각각 0.92, 0.86, 0.78, 0.27이었다.
6. 최대허용소비전력(MAPD) 값은 Cu 증기분위기에서 열처리한 셀이 335mW로 가장 좋았고, 공기분위기, Se 증기분위기, Cd 증기분위기, 진공분위기에서 열처리한 셀은 각각 251mW, 198mW, 108mW, 21mW로 측정되었다. 또한 Cu 증기분위기에서 열처리한 셀의 응답시간은 오름시간 10ms, 내림시간 9.5ms로 가장 빠르게 나타났다.

References

- [1] R. H. Bube, Photoconductivity of solids, Wiley New york, p. 242, 1960.
- [2] H. Nimura and K. Koyama, "Effect of heat treatment of CdSe single crystals in Se vapor", Japan J. Appl. Phys., vol. 17, pp. 581-582, 1978.
- [3] E. H. Siupp, "Photoconductivity in CdSe," J. Appl. Phys., vpi. 34, pp. 163-168, 1963.
- [4] R. H. Bube, "Temperature dependence of the width of band gap in several photoconductor." Phys. Rev., vol. 98, pp. 431-433, 1955.