

Hot-wall epitaxial growth and characteristic of CdTe films

Hyoyeol Park[†], Jaehyuk Jo*, Gwangsoo Jeon* and Younghun Hwang

Department of Semiconductors Applications, Ulsan College, Ulsan 680-749, South Korea

*Department of Physics, Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, South Korea

(Received June 2, 2004)

(Accepted August 9, 2004)

Abstract CdTe thin films were grown on GaAs (100) substrates by hot wall epitaxy method. From the XRD measurements, it was found that CdTe/GaAs (100) film was grown as a single crystals with the different from growth plane of (111), and growth rate of CdTe thin films was found to be 30 Å/sec by SEM. To acquire a high quality CdTe thin film, the optimum temperature for the source and substrate are found to be 500°C and 320°C, respectively, which was checked by PL.

Key words CdTe, How wall epitaxy, XRD, Photoluminescence, Exciton

Hot-wall epitaxy법에 의한 CdTe 박막의 성장과 특성

박효열[†], 조재혁*, 진광수*, 황영훈

울산과학기술대학교 반도체응용과, 울산, 680-749

*부산대학교 물리학과, 부산, 609-735

(2004년 6월 2일 접수)

(2004년 8월 9일 심사완료)

요약 Hot-wall epitaxy법으로 GaAs 기판 위에 성장시킨 CdTe 박막은 (111) 면의 단결정 박막으로 성장되었음을 XRD 측정으로부터 확인하였으며, 박막 성장률은 SEM 측정 사진으로부터 30 Å/s임을 알았다. PL 측정으로 얻은 최적성장조건은 원료물질 온도 500°C, 기판 온도 320°C이었다.

1. 서론

CdTe는 상온에서 띠틈 간격이 1.44 eV로 Si(1.11 eV)이나 Ge(0.67 eV)보다 크기 때문에 고유 전자-양공 쌍의 농도가 약 $10^6/\text{cm}^3$ 로 Si($1.5 \times 10^{10}/\text{cm}^3$) 및 Ge($2.5 \times 10^{13}/\text{cm}^3$)보다 훨씬 작아 열 잡음(thermal noise)이 적어서 상온에서 방사능 검출기로 사용할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다. 또한 X선 탐지기로도 사용이 되고 있으며, 태양 전지 및 광전자 소자 등에 많이 활용되고 있다[1]. 특히 군사용으로 많이 이용되는 적외선 검출기인 HgCdTe (MCT)의 기판으로 CdTe를 사용하는 연구가 활발하며 [2-4], 특히 품질이 좋고 면적이 넓은 CdTe 기판을 얻기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있다[5-8].

박막의 성장 방법중 하나인 고온 열벽 적층법(HWE)

은 1978년에 Lopez-Otero[9]가 제안한 것으로, 열역학적 으로 평형상태에서 성장이 이루어지며 양자우물 및 초격자의 제작이 가능하고 원료물질의 손실이 적으며 장치제작 및 유지비용이 적게 드는 장점으로 인해 근래에 많이 이용되고 있고, 좋은 시료가 성장되는 것으로 보고되고 있다[10, 11]. 반면에 in-situ 측정을 할 수 없다는 단점도 가지고 있다. 특히, 원료물질에서 증발한 분자 선속이 기판에 도달하여 성장될 때까지 열역학적 평형상태에서 결정이 성장되므로 MBE의 가장 큰 단점인 비평형 상태의 결정 성장을 해결할 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서 HWE 법은 결정분자가 가지는 열에너지를 안정시켜서 결정 성장이 이루어지므로 물리적 흡착에 의한 것이라기보다 화학적 흡착에 의한 것으로 볼 수 있으므로 양질의 결정을 얻을 수 있으며, 이에 관한 연구가 많이 보고되고 있다[10, 11].

따라서 본 연구에서는 직접 제작한 HWE 장치로 GaAs(100) 기판 위에 양질의 CdTe 박막을 성장시키기 위해 PL과 SEM 측정으로부터 최적 성장 조건과 성장

[†]Corresponding author

Tel: +82-52-279-3282

Fax: +82-52-279-3291

E-mail: hypark@mail.ulsan-c.ac.kr

를 얻고, X-선 회절 실험으로 성장 방향과 격자 상수를 구하였다.

2. 실험

2.1. CdTe 박막 성장

CdTe 박막 성장을 위한 원료물질 bulk CdTe는 수직 Bridgman법으로 성장 시켰다. 성장된 bulk CdTe를 초음파 세척한 다음 건조시켜 HWE 장치 내부의 성장관에 넣었다. GaAs(100)(AXT, U.S.A)기판은 표면의 불순물을 제거한 후 $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 3 : 1 : 1$ 의 비율로 $65^\circ C$ 에서 25초간 에칭을 하여 산화층을 제거하였다. 에칭한 기판은 증류수로 행구고 고순도의 질소가스로 수분을 제거한 후 기판 지지대위에 장착하였다. 성장장치 내부의 진공이 5×10^{-6} torr가 되면 기판의 온도를 $580^\circ C$ 로 올려서 15분간 열에칭 하여 기판 표면에 남아 있는 산소 등의 불순물을 제거하였다.

원료온도의 최적 성장조건을 찾기 위하여 첫째, 기판 온도는 $320^\circ C$ 로 고정시키고 원료온도를 $480 \sim 540^\circ C$ 에서 $20^\circ C$ 간격으로 변화시켰고, 둘째, 원료물질 온도를 $500^\circ C$ 로 고정시키고 기판온도를 $300 \sim 330^\circ C$ 에서 $10^\circ C$ 간격으로 변화시켰다 그리고 성장이 끝난 후 성장된 박막을 안정화시키기 위하여 기판의 온도를 20분간 계속 유지시키면서 열처리를 하였다.

2.2. 두께 측정 및 X-ray 측정

정확한 결정 성장률을 얻기 위하여 SEM(scanning electron microscope, JEOL, JSM-5400, U.S.A) 측정사진으로부터 두께를 알 수 있었으며 해당 두께의 성장시간으로부터 성장률이 30 \AA/sec 임을 알 수 있었다. 그리고 박막의 격자상수와 방향성을 알아보기 위하여 X-선 (Cu 표적, 1.5406 \AA)을 시료에 조사하여 측정된 피크의 각도로부터 박막의 면에 수직인 격자상수를 Bragg 반사조건을 이용하여 구하였다.

2.3. Photoluminescence 측정

시료는 저온장치(Janis, C210-4, U.S.A)를 사용하여 12 K 까지 온도를 낮추었으며, 발광 스펙트럼의 여기 광원은 He-Cd 레이저(Liconix 4240NB, U.S.A)의 442 nm 선을 사용하였다. 시료로부터 방출된 luminescence를 monochromator(SPEX 1702, U.S.A)에 입사시킨 후 광증배관(Hamamatsu R928)에서 전기적 신호로 바꾸어 증폭시켜 datascan(SPEX, NJ 08820)에 입력시켰다. 이것

으로부터 나온 신호를 RS-232C 포트를 통하여 PC로 전송시켜 autoscan 프로그램으로 분석하였다.

3. 결과 및 논의

3.1. X-선 회절

Fig. 1은 CdTe 박막의 두께에 따른 X-선 회절 스펙트럼이다. 모든 박막에서 66° 에 나타난 피크는 기판 GaAs(400)면에 의한 것이며 두께 $1 \mu m$ 인 박막에서는 GaAs(200)면의 피크를 볼 수 있다. 그리고 23° 와 77° 에서 보이는 CdTe(111)면과 (333)면의 회절 피크로부터 CdTe 박막은 (111)면으로 에피 성장되었음을 알 수 있었다. Mar 등은[12] GaAs(100)면 위의 CdTe(111)면의 성장이 GaAs(100)면의 Ga 안정화 표면 위에 Te층의 흡착에 의해서 형성된다고 하였으며, Feldman 등은[13] Te 결핍으로 Ga-As-Te 표면이 CdTe(111)면을 만들고, Te 과다상태인 표면이 CdTe(100)면을 형성한다고 하였다. 또 Otsuka 등은[14] CdTe(111)면의 성장이 두 물질

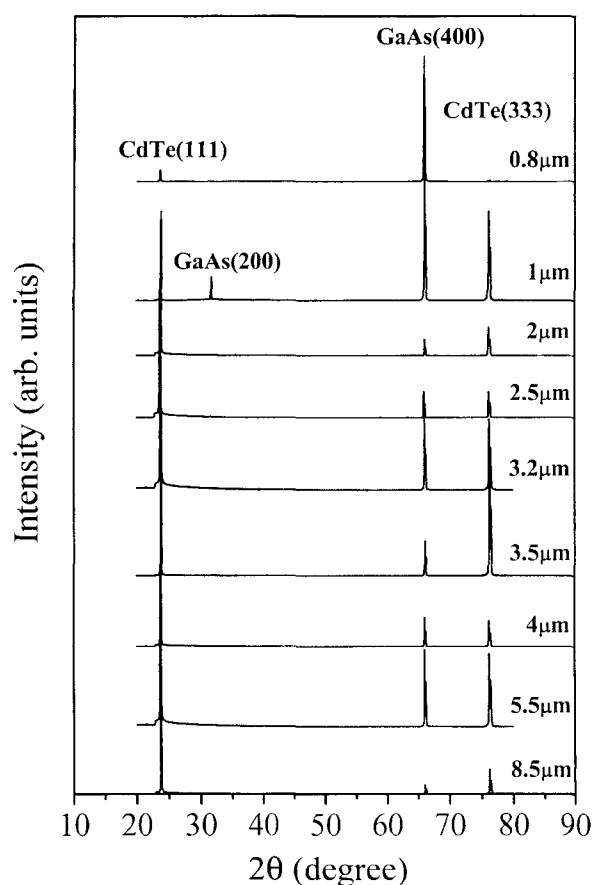


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of CdTe on GaAs with various thickness for the source temperature $500^\circ C$ and substrate temperature $320^\circ C$.

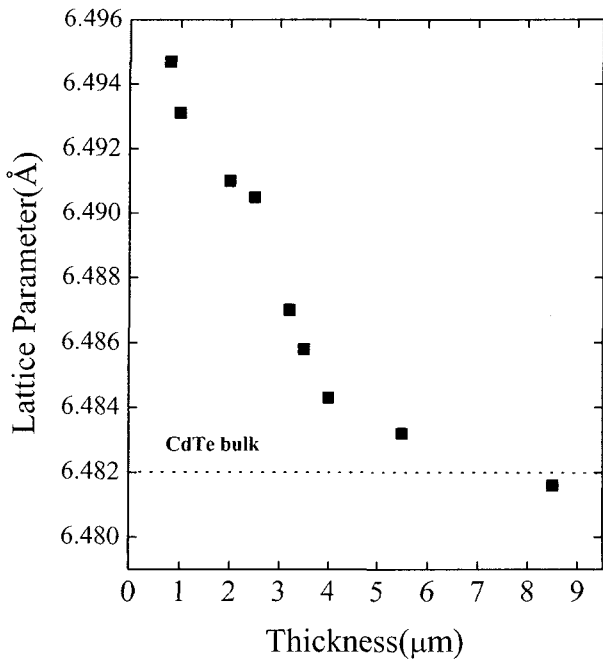


Fig. 2. Lattice constants of CdTe on GaAs with various thickness for the source temperature 500°C and substrate temperature 320°C.

의 큰 격자 부정합 때문이며, CdTe(100)면의 성장은 GaAs 표면의 산화막이 완전히 제거되지 않았을 때 일어나는 것으로 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서 성장된 CdTe 박막은 격자 부정합과 Te 결핍으로 인하여 (111) 면으로 성장되었다고 생각된다.

Fig. 2는 회절피크로부터 얻은 CdTe 박막의 격자상수를 두께 0.8~8.5 μm에 따라 나타낸 것이며, 점선은 CdTe bulk의 격자상수 값이다. 두께 0.8 μm 박막의 격자상수가 6.4947 Å으로 CdTe bulk의 격자상수 6.482 Å 보다 훨씬 큰 값을 알 수 있다. 그리고 두께가 두꺼워질수록 격자상수가 작아지고 두께가 8.5 μm의 격자상수는 bulk 보다 작은 값을 보임을 알 수 있다. 두께가 얇을수록 박막의 격자상수가 커지며, 또 bulk 보다 큰 것은 격자 부정합에 의한 것으로 생각된다. CdTe bulk의 격자상수는 6.482 Å이고 GaAs bulk의 격자상수는 5.653 Å 이므로 14.6%의 격자 부정합이 있어서 biaxial 압축 변형력을 받게 되어 박막의 성장면에 수직인 격자상수가 bulk 보다 크며, 두께가 두꺼워질수록 변형력이 이완되므로 bulk의 격자상수에 가까워진다[11].

박막의 두께가 8.5 μm인 경우 격자상수가 bulk의 값 보다 조금 작게 나온 것은 CdTe($4.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)와 GaAs ($5.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)의 열팽창계수의 차이에 의한 것이라고 생각된다. 성장온도와 격자상수 측정온도가 약 300°C 이상 차이가 나기 때문에 열팽창계수가 큰 GaAs는 CdTe 보다 더 빨리 수축하게 되고, 이미 성장된 고체상태에서는 원자들의 운동이 자유롭지 못하기 때문에 열 팽창계

수가 큰 물질은 온도가 내려감에 따라 성장 축에 수직인 방향으로 이완을 받게 된다. 따라서 성장 축으로는 압축을 받게 되어 격자상수가 작아지게 된다.

3.2. CdTe/GaAs 박막의 PL 특성

기판온도를 320°C로 고정시키고 원료물질 온도를 480~540°C에서 20°C 간격으로 변화시키면서 성장시킨 두께 5.5 μm CdTe 박막의 PL 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 중성 반계에 구속된 엑시톤 발광(A^0, X)에 의한 피크는 1.59 eV 부근에서 모든 온도 영역에서 관찰되었으며, 특히 원료물질의 온도가 500°C인 경우에는 중성 주계에 구속된 엑시톤 발광 피크(D^0, X)와 (A^0, X)로 분리됨을 볼 수 있었다. 원료물질의 온도가 540°C에서는 1.55 eV 근처의 전도대 내의 전자 재결합 피크(e, A^0)는 사라지고 주계와 반계 쌍에 의한 재결합 피크(DAP)가 커짐을 볼 수 있다. 520°C 이상에서 우세하게 나오는 1.43~1.5 eV 영역의 넓은 방출 밴드는 Cd-빈자리에 의한 반계 준위이거나 결함에 기인한 것으로 알려져 있다 [1]. 따라서 원료물질의 온도는 500°C가 가장 좋은 조건

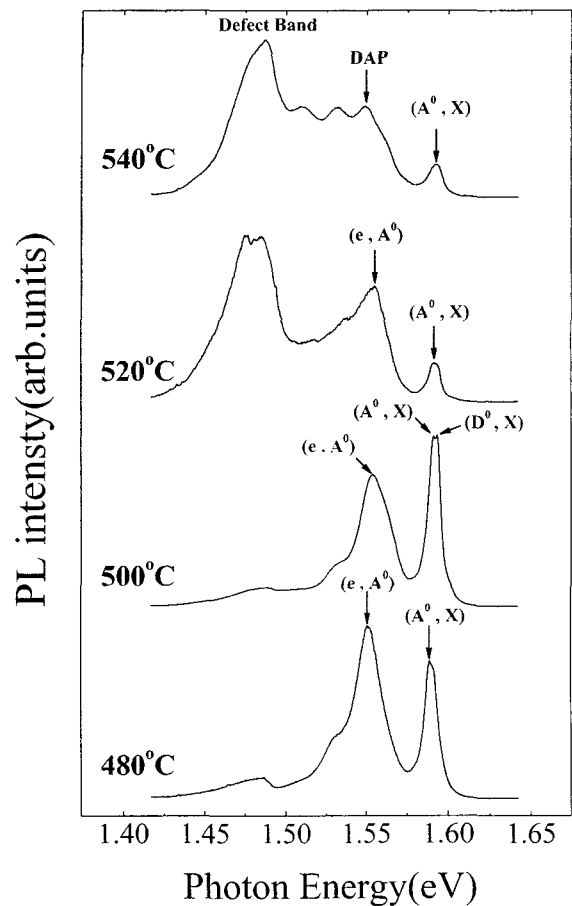


Fig. 3. Photoluminescence spectra of CdTe films at the substrate temperature 320°C.

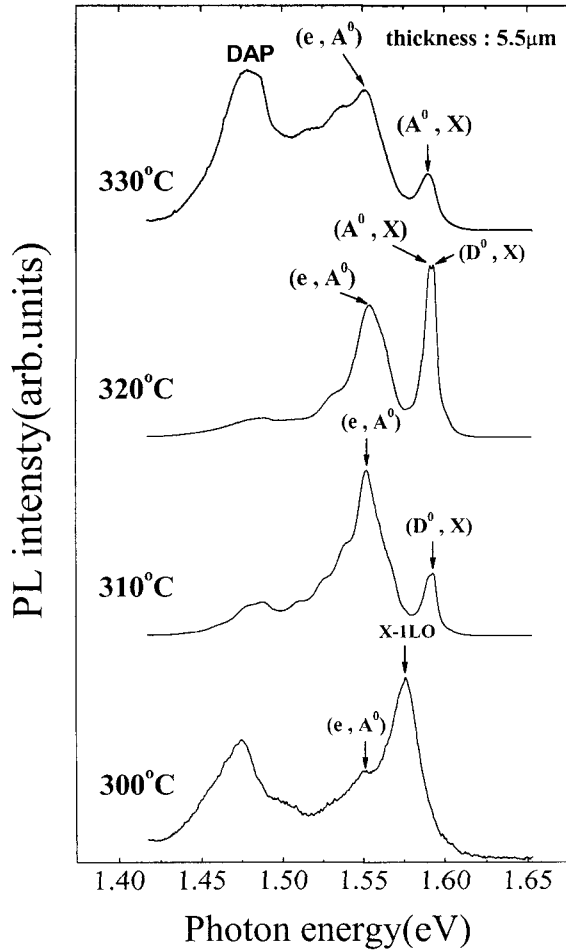


Fig. 4. Photoluminescence spectra of CdTe films at the source temperature 500°C.

임을 확인하였다.

Fig. 4는 원료물질 온도를 500°C로 고정시키고 기판 온도를 300~330°C에서 10°C 간격으로 변화시키면서 성장시킨 CdTe 박막의 PL 스펙트럼이다. 구속된 엑시톤 발광 피크(A⁰, X)는 기판 온도에 강하게 의존함을 보여주고 있다. 300°C에서 이 피크가 사라지고, 1.57 eV에서 포논을 동반한 자유 엑시톤 피크(X-1LO)가 우세하게 나올 수 있다. 이 피크의 FWHM(full width half maximum)은 박막 표면의 격자 결함 밀도와 밀접한 관련이 있으며[1], 320°C에서 5.8 meV로 가장 작다. 이 값은 (D⁰, X)와 (A⁰, X)가 합쳐진 것으로 각 엑시톤 피크의 FWHM은 이것 보다 훨씬 작을 것으로 생각된다. 지금까지 보고된 가장 작은 엑시톤 발광 피크의 FWHM 값은 약 1 meV 이내로 5.8 meV는 이 값에 비해서는 크지만, Wang 등[15]이 MOCVD(metalorganic chemical vapor deposition)법으로 성장시킨 박막의 반치폭 6.14 meV 보다는 작다. 따라서 원료물질 온도 500°C와 기판 온도 320°C에서 가장 양질의 박막을 얻을 수 있었으며, 다른 조건들을 더 개선한다면 MOCVD법 보다 양질의

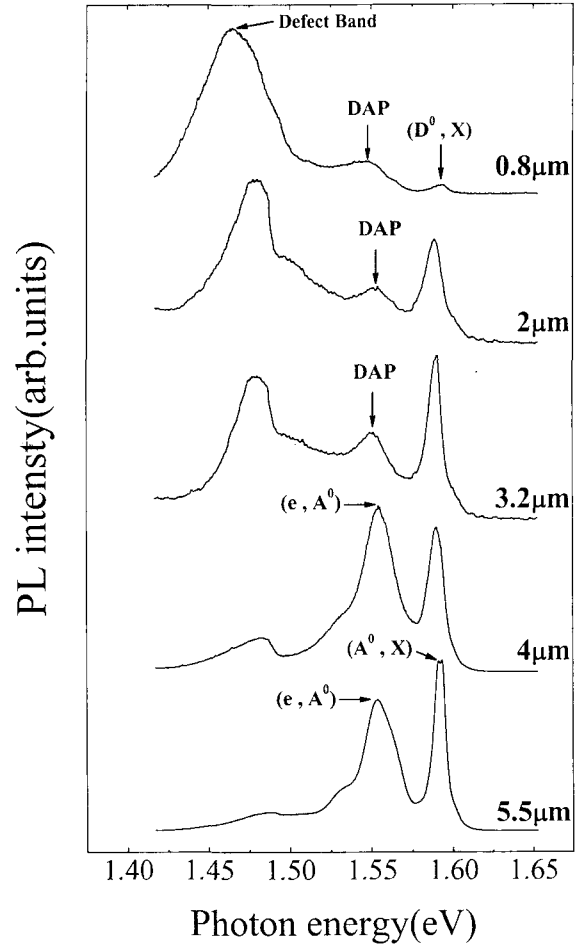


Fig. 5. PL spectra of CdTe on GaAs with various thickness for the source temperature 500°C and substrate temperature 320°C.

박막을 만들 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

Fig. 5는 원료물질 온도 500°C와 기판 온도 320°C에서 0.8~5.5 μm로 두께를 변화시키면서 성장시킨 박막의 PL 스펙트럼이다. 두께가 두꺼워질수록 결함에 기인한 방출 밴드가 점점 약해지며, 이것은 박막의 계면 근처에서 격자 부정합에 의한 변형력이 두께 4 μm에서 빨리 완화되기 때문이라고 생각된다. 그리고 3.2 μm 이상에서는 (e, A⁰) 피크가 나타나고, 두께가 증가할수록 1.59 eV 근처의 엑시톤 발광 피크 세기가 증가하며 FWHM이 좁아짐을 알 수 있다. 따라서 두께 5.5 μm 이상에서 양질의 박막을 얻을 수 있을 것이라 생각된다.

4. 결 론

수직 Bridgman 법으로 성장시킨 CdTe 결정으로 반질 연성 GaAs(100) 기판 위에 CdTe 박막을 HWE법으로 성장시켰다. 성장된 박막 시료의 SEM 측정, X-선 회절 실험과 PL 스펙트럼 측정으로부터 다음과 같은 결론을

얻었다.

1) 본 연구에서 직접 제작한 HWE 성장장치로 성장시킨 CdTe 박막은 SEM 측정으로부터 성장률이 $30 \text{ \AA}/\text{sec}$ 임을 확인하였고, X선 회절 실험으로부터 CdTe 박막은 (111)면으로 에피 성장되었음을 확인하였으며, CdTe 박막의 격자상수 값은 CdTe bulk의 값보다 훨씬 크고, 두께가 두꺼워질수록 bulk의 격자상수에 접근하는 것을 확인하였다.

2) PL 측정으로부터 원료물질의 온도 500°C , 기판 온도 320°C 일 때 양질의 박막을 성장시킬 수 있음을 알았다. 이 조건에서 얻은 포논을 동반한 자유 엑시톤 피크(X-1LO)의 FWHM이 5.8 meV 로 다른 조건들을 더 개선한다면 MOCVD법보다 양질의 박막을 만들 수 있을 것이다.

3) 원료물질 온도 500°C 와 기판온도 320°C 에서 $0.8\sim 5.5 \mu\text{m}$ 로 두께를 변화시키면서 성장시킨 박막의 PL 스펙트럼에서 두께가 두꺼워질수록 결합에 기인한 방출 밴드가 점점 약해지며, $3.2 \mu\text{m}$ 이상에서는 (e, A^0) 피크가 나타나고, 두께가 증가할수록 1.59 eV 근처의 엑시톤 발광 피크 세기가 증가하며 FWHM이 좁아졌다. 따라서 두께 $5.5 \mu\text{m}$ 이상에서 양질의 박막을 얻을 수 있을 것이라 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] K. Zanio, "Semiconductor and semimetals", R. K. Willardson and A. C. Beer, Ed., Vol. 13 (Academic, New York, 1980).
- [2] Y.R. Ge and H. Wiedemeier, "Transient behavior of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ film growth on (111)B CdTe substrates by chemical vapor transport", J. Electronic Materials 28 (1999) 91.
- [3] M.S. Han, T.W. Kang, M.D. Kim, Y.T. Jeoung, H.K. Kim, J.M. Kim, H.J. Woo and T.W. Kim, "The effect of hydrogenation in $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ thin films grown on p-CdTe (211) B substrates", Appl. Sur. Sci. 120 (1997) 287.
- [4] Y.R. Ge and H. Wiedemeier, "Transient behavior of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ film growth on 3°Off-(100) CdTe substrates by chemical vapor transport", J. Electronic Materials 27 (1998) 891.
- [5] J.M. Ballingall, M.L. Wroge, and D.J. Leopold, "(100) and (111) oriented CdTe grown on (100) oriented GaAs by molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 1273.
- [6] J. Humenberger and H. Sitter, "Study of thermodynamic processes in the hot wall reactor for the growth of high quality CdTe on GaAs", Thin Solid Films 163 (1988) 241.
- [7] J.L. Reno and P.L. Gourley, G. Monfroy and J.P. Faurie, "Effects of substrate misorientation on the structural properties of CdTe(111) grown by molecular beam epitaxy on GaAs(100)", Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1747.
- [8] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi and H. Fujiyasu, "CdTe (111)B growth on oriented and misoriented GaAs (100) grown by hot-wall epitaxy", J. Appl. Phys. 68 (1990) 4592.
- [9] A. Lopez-Otero, "Hot wall epitaxy", Thin Solid Films 49 (1978) 3.
- [10] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, H. Fujiyasu and Y. Nakanishi, "Growth of CdTe on GaAs by hot-wall epitaxy and its stress relaxation", J. Appl. Phys. 65 (1989) 2073.
- [11] H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi and H. Fujiyasu, "Strain relaxation of CdTe(100) layers grown by hot-wall epitaxy on GaAs(100) substrates", J. Appl. Phys. 67 (1990) 6860.
- [12] H.A. Mar, N. Salansky and K.T. Chee, "Study of the initial stages of growth of CdTe on (001)GaAs", Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 898.
- [13] R.D. Feldman, R.F. Austin, D.W. Kisker, K.S. Jeffers and P.M. Bridenbaugh, "Influence of Ga-As-Te interfacial phases on the orientation of epitaxial CdTe on GaAs", Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 248.
- [14] N. Otsuka, L.A. Kolodziejski, R.L. Gunshor, S. Datta, R.N. Bicknell and J.F. Schetzina, "High resolution electron microscope study of epitaxial CdTe-GaAs interfaces", Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 860.
- [15] C.H. Wang, K.Y. Cheng and S.J. Yang, "Photoluminescence in CdTe grown on GaAs by metalorganic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 962.