

HWE법에 의한 CdS 단결정 박막의 성장

양동익 · 최용대* · 김진배**

전북대학교 물리교육과, *목원대학교 물리학과, **중앙대학교 물리학과
(1992년 7월 14일 접수)

Growth of CdS Single Crystal Thin Films by HWE Method

Dong Ik Yang and Yong Dae Choi* and Jin Bae Kim**

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

**Department of Physics, Mokwon University, Taejon 301-729*

***Department of Physics, Chung-Ang University, Seoul 156-756*

(Received July 14, 1992)

요 약—본 연구에서는 HWE 방법에 의하여 GaAs(100) 기판위에 입방정의 단결정 박막을 성장하였다. 성장된 CdS 단결정 박막의 결정구조와 방향을 ECP(electron channeling pattern)로 결정하였다. CdS 박막의 (400)면이 기판과 평행하게 성장됨을 알았다. CdS 박막의 photoluminescence를 20 K에서 측정하였는데, free exciton, bound exciton 및 donor-acceptor pair에 의한 발광이 관측되었다.

Abstract—CdS singlecrystalline thin films of zinc blende type are grown on GaAs (100) substrate by semi-closed hot wall epitaxy (HWE) method, and the electro-optical characteristics of films are investigated. The crystal structure and orientation of as-grown CdS thin film are determined by electron channeling pattern. We observed (400) plane of the films grow parallel to substrate surface. Photoluminescence of the CdS films are measured at 20 K. The emissions due to free exciton, bound exciton, and donor-acceptor pair are observed.

1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체는 가시영역의 빛을 얻을 수 있는 재료로서 그 가능성이 주목되어 왔다[1, 2]. 그러나 효율이 좋은 발광소자를 제작하는데 필수적인 낮은 저항의 박막과 p-n 접합을 얻지 못하여 실용화되지 못하고 있다[3]. 최근에 이온주입법에 의하여 이 문제가 어느 정도 해결될 가능성이 보이므로서 새로운 관심이 높아지고 있다[4-7]. 특히 CdS는 녹색 발광소자로서 매우 유망한 것으로 알려져 있으나 현 (ISRC 92-E-0047) 이 논문은 1992년도 교육부 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

재까지는 실온에서 efficient injection luminescence를 얻지 못하고 있다[3].

CdS 단결정 박막은 주로 OMVPE, MBE, 그리고 HWE법 등으로 성장되고 있다[8-12]. HWE는 장치가 비교적 간단하면서도 원리적으로 bulk의 결정과 거의 동질인 결정막을 성장시킬 수 있는 방법으로서 IV-VI족 또는 II-VI족 화합물 결정막을 성장시키는데 그 우수성이 인정되고 있다.

박막을 성장시키는 방법은 가열증착법, sputtering 법, 화학적증착법 등으로 구별할 수 있으며 HWE법은 가열증착법의 범위에 포함시킬 수 있다. 가열증착법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에

도달하고 그곳에서 응집되어 막이 성장되는 방법이다. 이론적으로 열역학적 평형상태에서 증착할 때 결정 결함이 거의 없는 양질의 결정막을 성장시킬 수 있으므로 증발원의 온도와 기판의 온도가 같도록 조절해야만 한다. 그러나 실제로 기판에 입사한 분자가 증착되는 데는 한계온도가 있어 한계온도 이상으로 가열하면 기판에 도달된 원자 또는 분자가 증착되지 않거나 증착되었다가도 재증발하여 보다 저온부분에 응집되므로 결정막 성장은 불가능하게 된다. 가장 이상적인 경우로 생각되는 것은 기판에 도달된 원자나 분자가 고르게 배열된 결정구조를 형성하기에 충분한 이동도를 갖도록 알맞은 온도로 기판을 가열시키는 것이다[12].

증발원으로 화합물을 사용할 때 화합물을 완전한 분자의 상태로 증발시키는 것은 거의 불가능하며 대개의 경우 증기압이 다른 각 원소로 해리되어 증발한다. 결국 기체상태의 분자의 조성비는 증발원의 조성비와 달라지기 쉽고, 따라서 기판에 충돌하는 각 분자의 충돌율이 달라져 기판에 성장된 막은 증발원과 다른 조성비의 물질이 되기 쉽다. HWE 방법은 이러한 난점을 상당히 해결할 수 있는 장점을 갖고 있다[12].

HWE 방법을 이용한 Zn과 Cd chalcogenides 화합물의 적층성장에 대한 연구는 P. Hudock와 K.K. Muravyeva 등에 의하여 시작되었으며[13-15] H.J. Rothe는 HWE 방법으로 CdS 단결정 박막을 성장시켜 증발원의 온도에 따른 성장막의 비저항 변화를 관찰하였다[16]. 최근에 H. Fujiyasu는 GaAs(100) 기판에 CdS-ZnS : Mn 초격자를 제작하여 초격자의 Mn(II)의 ESR(electron spin resonance) 결과를 발표한 바 있다[17].

CdS의 광학적 특성은 많은 연구자들에 의하여 이루어졌다. CdS의 exciton에 관한 연구는 D.G. Thomas 등에 의하여 이루어졌고[18, 19] edge emission과 donor-acceptor pair emission spectra에 관한 연구는 B.A. Kulp와 D.C. Reynolds에 의하여 행하여졌다[20, 21] N. Susa 등은 Cd와 S 분위기에서 열처리하여 광전특성의 변화를 관찰하였다[22]. 또한 J. Humenberger는 HWE 방법에 의하여 성장된 CdS 단결정 박막의 PL 스펙트럼을 분석하여 양질의 박막을 성장하기 위한 최적조건을 조사하였다[23].

본 연구에서는 HWE 방법으로 GaAs(100) 기판위에 CdS 박막을 성장하였다. GaAs 기판에 성장된 CdS

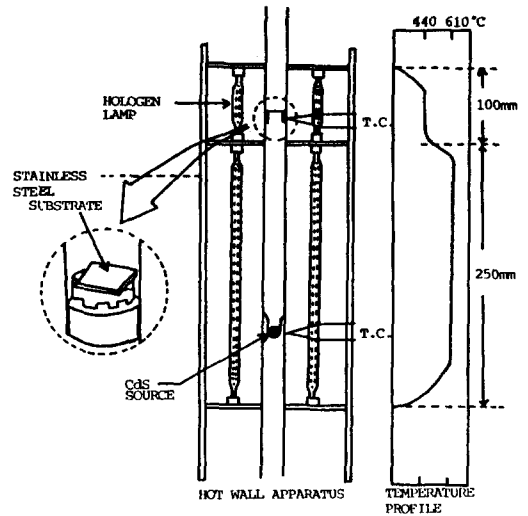


그림 1. Schematic setup of the HWE apparatus and corresponding temperature profile

박막이 단결정 박막으로 성장되는 조건을 X-선 회절 무늬와 표면분석, PL(photoluminescence) 측정을 통하여 결정하였다.

2. 실험 및 측정

2.1. HWE 결정 성장로 제작

CdS 박막 제작에 사용한 2단 전기로의 구조와 성장시 온도구배를 그림 1에 보였다. 로는 두께 5mm, 직경 20cm인 stainless steel 원통을 사용하여 제작하였고 상단과 하단로 사이에는 stainless steel 판을 두어 기판과 wall 사이의 온도가 그 경계면에서 급격하게 변하게 하고 두 로의 온도를 독립적으로 조절할 수 있게 하였다.

HWE 방법은 증착과정이 열역학적 평형상태에서 이루어져야 한다. 열역학적 평형상태를 이루기 위해서는 시료의 증발 통로인 wall의 위치에 따른 온도 구배와 기판과 wall 사이의 온도 차이가 될수록 적어야 한다. 또한 기판면에 증발원 입자가 수직으로 입사하기 위해서는 증발원과 기판 사이의 거리가 적어도 증발관 직경의 10배는 되어야 한다[12]. 따라서 증발관의 직경을 14mm로 하고, 증발관과 기판 사이의 간격을 150mm로 하였다. 전기로의 열원으로는 할로겐 lamp를 상단로에 650 W 4개, 하단로에 1 KW

4개를 사용했다.

증착과 동시에 재정제 효과를 얻기 위하여 기판과 기판 holder 사이에 작은 구멍을 뚫어 두었다. 구멍은 휘발성 불순물들을 관 밖으로 제거하고 Cd 과잉의 CdS 결정막이 성장되는 것을 막아주며 증발관 안과 밖에 적절한 기압차를 유지한다. 따라서 기판에 결정막이 성장될 수 있는 관내의 증기압을 유지하도록 그 크기를 조절하였다.

그림 1(b)에서 보인 성장시 증발관 내의 위치에 따른 온도구배는 제작한 2단 수직로가 HWE 방법에서 요구하는 조건을 잘 만족시켜 주고 있음을 알 수 있다.

2.2. CdS 단결정 박막 제작

HWE 방법으로 CdS 단결정 박막을 semi-insulating GaAs(100) 기판위에 성장시켰다. GaAs(격자상수 5.65 Å)는 CdS(격자상수 5.82Å)와 격자 부정합이 3% 정도로 비교적 적어 CdS 단결정 박막을 성장하기에 적합한 것으로 알려져 있다.

본 연구의 증발원으로 사용한 CdS는 순도 5N의 분말이며 사용된 기판의 크기는 11 mm×11 mm×0.7 mm이다. 기판의 세척은 TCE(trichloroethylene) 용액, 아세톤, 메칠알콜, 증류수 순으로 초음파 세척하고 H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O=3~10 : 1 : 1 용액에서 10초~3분간 chemical etching한 후 증류수로 세척하고 Ar gas로 건조시켜 사용하였다. H₂SO₄ 용액의 농도비는 GaAs 기판에 cloud 및 pit가 생기지 않는 조건을 찾아 사용하였다.

결정성장은 세척된 기판과 증발원을 박막성장 기구인 전기로 속에 그림 1과 같이 장치하고 내부의 진공도를 2×10⁻⁵ torr 이하로 진공 배기시킨다. 충분히 배기시킨 다음 먼저 기판에 흡착된 불순물 및 산화막을 제거하기 위하여 기판부의 온도를 580°C로 상승시킨 후 다시 400~480°C로 기판온도를 유지하였다. 다음 증발원과 증발관 벽의 온도를 200°C로 30분간 예비가열시켜 증발원과 관벽에 흡착된 수분과 불순물을 제거하였다. 다시 증발원의 온도를 550~610°C로 상승시켜 1시간 동안 박막을 성장하였다.

2.3. 측정

성장된 CdS 박막의 X-선 회절무늬는 Rigaku Denki사의 Geigerflex D/max-IIIa를 사용하여 회절각 10~90° 사이에서 측정하였으며 이때 사용한 X-선



그림 2. Surface morphology (×400) of CdS polycrystalline film grown on the GaAs (100) substrate by HWE. (Substrate temp. 400°C; Source temp. 610°C)

파장은 CuKα 1.5418Å이고 주사속도는 0.25°/min이었다.

박막의 표면상태와 단면은 SEM과 광학현미경으로 관찰하였다. 단결정 박막구조와 방위는 ECP(Electron Channeling Pattern)로 조사하였으며 이때 주사전자의 주사각 2θ는 30°로 하였고 가속전압은 25 kV이었다.

HWE 방법으로 제작한 CdS 단결정 박막의 성장 조건과 열처리 조건에 따른 PL 스펙트럼의 변화를 20 K에서 조사하였다. 여기광원은 Xe-lamp(150W)의 빛을 Corning사의 CS 7-60과 7-51 필터를 통과시킨 400 nm 이하의 자외선을 수정렌즈로 집광하여 사용하였다. 시료에서 발광된 빛은 Spex사의 0.75m spectrometer로 분광하였으며 이때 스펙트럼의 측정범위는 480~650 nm이었다.

3. 결과 및 논의

3.1. 결정구조 및 Surface Morphology

CdS 단결정 박막을 HWE 방법으로 GaAs(100) 면에 성장시켰다. 준폐관 HWE 방법은 기판에 입사된 분자가 규칙적인 구조(well ordered structure)를 형성하기에 충분한 기판온도를 유지하면서 증발원과 증발벽 전체의 온도를 높여주므로서 증기압을 증가시켜 증착율을 증가시킬 수 있다.

그림 2는 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를

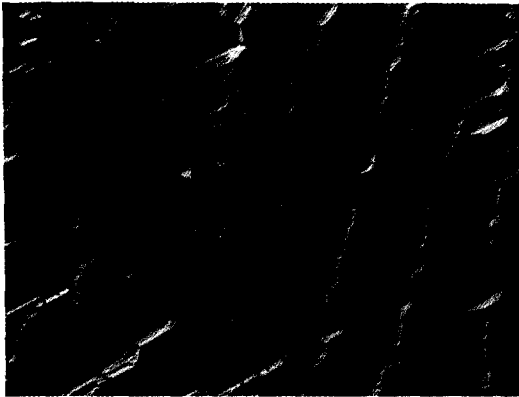


그림 3. Surface morphology ($\times 400$) of CdS monocrystalline film grown on the GaAs (100) substrate by HWE. (Substrate temp. 440°C ; Source temp. 610°C)

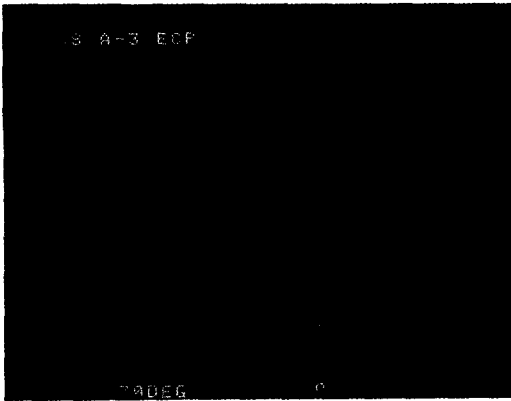


그림 4. An electron channeling pattern obtained from a (100) orientation film of CdS grown on the GaAs substrate.

400°C 로 하여 GaAs(100) 면에 성장시킨 다결정 박막의 표면사진이다. 이 경우는 기판에 부착된 Cd와 S 원자가 기판의 결정구조와 같은 규칙적인 위치에 배열되기 위한 충분한 열에너지를 갖지 못하여 다결정막으로 성장된다고 볼 수 있다.

그림 4는 증발원의 온도를 610°C , 기판의 온도를 440°C 로 하여 GaAs(100)면에 성장시킨 단결정 박막의 표면사진이다. 단결정 박막은 기판에 부착되는 원자가 충분한 열에너지를 얻어 규칙적으로 배열되기 때문에 단결정 박막으로 성장된다고 본다. 그림 3이 단결정 인지를 알아보기 위하여 이들의 ECP를 그림 4에 보였다. 그림 4에서 4개의 주된 띠가 사진의 중앙의 한

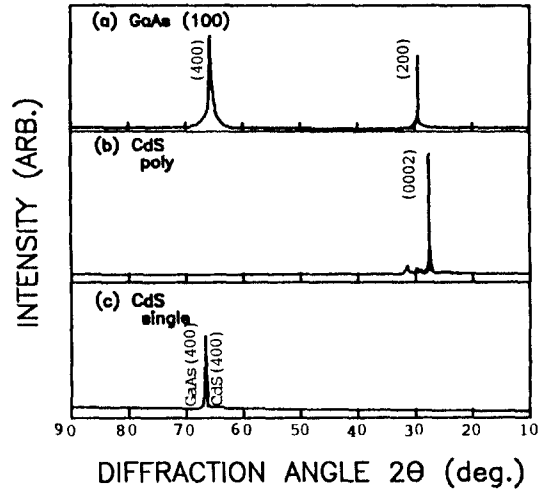


그림 5. X-ray diffractograms of (a) GaAs (100) wafer, (b) CdS polycrystalline thin film grown by HWE, (c) CdS monocrystalline thin film grown by HWE.

극에서 교차하고 있다. 이는 zinc blende 구조의 특징으로서 이 무늬를 diamond cubic의 지표본(indexing guide)과 비교하여 이 막이 zinc blende(100)로 성장되었음을 알 수 있다[24]. 또한 이와 같은 모양을 성장면 전체에서 관찰할 수 있는 것으로 보아 이 면이 단결정으로 성장되었음을 확인하였다.

그림 5의 (a)는 기판으로 사용한 GaAs(100) 기판 X-선 회절무늬이다. $2\theta = 29.4^{\circ}$ 에서 (100)면의 방향인 (200)면, 그리고 66.4° 에서 (400)면이 관측됨을 알 수 있다. 그림 5의 (b)는 GaAs(100) 기판 위에서 CdS가 다결정으로 성장하였을 때의 회절무늬이다. CdS는 다결정으로 성장할 때 wurtzite구조의 (0002)면이 강하게 성장함을 알 수 있다. J.L.R. Hernandez 등은 CdS가 유리 위에서 다결정으로 성장할 때 (0002)면만이 나타나고 있음을 보고하였다[25-28]. 그림 5의 (c)에서 2θ 가 66.42° 인 peak는 zinc blende 구조를 한 CdS의 (400)면의 회절무늬이고, 66.62° 인 peak는 기판인 GaAs(400)면의 회절무늬이다. CdS는 GaAs(100) 기판 위에서 (400)면을 갖는 단결정 박막으로 성장됨을 알 수 있다. H. Fujiyasu 등도 HWE에 의하여 CdS가 GaAs(100) 기판 위에서 성장될 때 (400)면을 갖는 막으로 성장됨을 보고하고 있다[17]. 이러한 X-선 회절무늬 측정결과는 ECP의 결과와 잘 일치함을

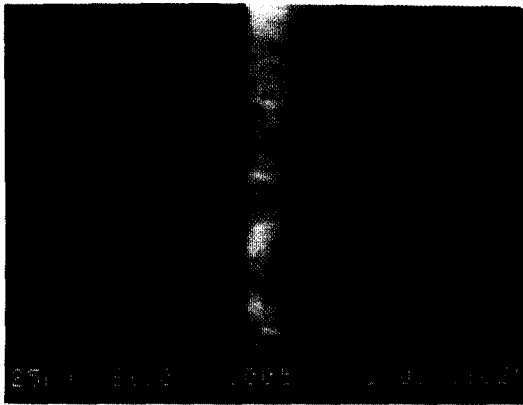


그림 6. Cross-sectional view of CdS layer grown on the GaAs (100) substrate.

알 수 있다.

그림 6은 그림 3에서 보인 박막의 단면사진이다. 이 사진으로부터 측정된 박막의 두께는 $1\mu\text{m}$ 이고 박막의 성장률은 $1\mu\text{m/hr}$ 이다.

3.2. Photoluminescence(PL)

증발원과 벽의 온도를 610°C , 기판의 온도를 440°C 로 하여 GaAs(100)면에 성장시킨 CdS 단결정 박막의 PL 스펙트럼을 20 K에서 측정하여 그림 7에 보였다. 측정범위 중 $570\sim 650\text{ nm}$ 영역에서는 peak가 존재하지 않았다. 측정된 CdS 단결정의 발광 스펙트럼은 파장이 $480\sim 500\text{ nm}$ 사이에 있는 청색 발광 스펙트럼과 $500\sim 540\text{ nm}$ 의 녹색 발광 스펙트럼으로 나누어 볼 수 있다. 이것을 1.2 K에서 측정한 일반적인 CdS 단결정의 PL 스펙트럼[29]과 비교하여 보면 전자는 exciton에 의한 발광이고 후자는 D-A pair 재결합에 의한 발광이다. 이 두 종류의 발광 스펙트럼은 성장시의 기판온도에 따라 상대적인 발광의 세기가 변하고 있다.

Exciton에 의한 발광은 free exciton과 bound exciton에 의한 것으로 나누어진다. Free exciton은 저온에서만 볼 수 있는 띠간격 에너지 폭 근처의 예리한 선스펙트럼으로서 결정이 양질일 때만 형성되는 것이므로 성장된 CdS 단결정 박막은 결정이 양질임을 알 수 있다.

Free exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

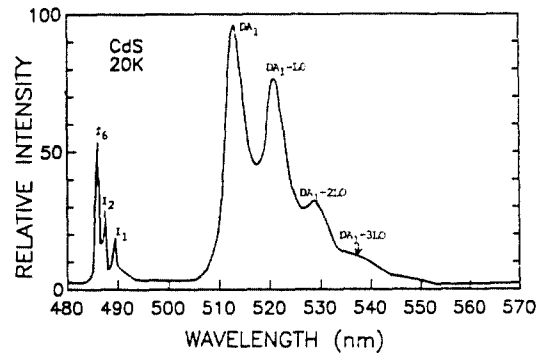


그림 7. Photoluminescence spectrum of CdS film (as-grown).

Source temp. 610°C ; Substrate Temp. 440°C

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{free} \quad (1)$$

로 주어진다. 관측된 free exciton의 이온화에너지 E_{ex}^{free} 를 계산하기 위해서는 먼저 PL 측정온도인 20 K에서의 CdS의 띠간격 에너지 $E_g(T)$ 를 알아야 한다. CdS의 띠간격 에너지 $E_g(T)$ 는 온도의 함수로서 다음 식으로 주어진다[30-33].

$$E_g(T) = 2.583 + \frac{(2.504 \times 10^{-3})T^2}{T-1682} \quad (2)$$

이 식으로부터 계산된 20 K에서의 CdS의 띠간격 에너지는 0 K에서의 값과 유효숫자 범위내에서 같은 값을 가지며 $E_g(20) = 2.582\text{ eV}$ 이다.

그림 7에서 free exciton(Γ_6)에 의한 peak의 에너지는 2.554 eV 이므로 (1)식으로부터 계산된 free exciton의 이온화에너지 E_{ex}^{free} 는 0.028 eV 로 이 값은 D.G. Thomas와 J.J. Hopfield 등이 보고한 0.028 eV 와도 잘 일치한다[34, 35].

Bound exciton에 의한 스펙트럼은 I_1, I_2, I_3 의 3가지가 있으며 각각 중성 acceptor, 중성 donor, 이온화 donor에 속박된 exciton에 의한 발광이다[36, 37]. PL 스펙트럼에서 2.548 eV 와 2.539 eV 에 peak를 갖는 발광스펙트럼은 각각 I_2, I_1 에 의한 것으로 해석된다[29].

이들의 결합에너지는

$$E_{ex}^B = E_g - (h\nu)_{ex}^B - E_{ex}^{free} \quad (3)$$

로서 표현된다. (3)식에 의해 $E_{ex}^B(I_1) = 15\text{ meV}$ 와 $E_{ex}^B(I_2) = 6\text{ meV}$ 로 CdS 결정에서 알려진 값들과 잘

일치하고 있다[36]. I_2 line과 free exciton에 의한 peak 사이에 이온화된 donor에 속박된 bound exciton의 peak(I_3)가 존재하는 것으로 알려져 있으나 본 연구에서는 관측할 수 없었다.

500~540 nm 영역의 녹색 발광 스펙트럼은 donor-acceptor(DA) pair 발광 스펙트럼이다. DA pair emission의 peak인 2.419 eV는 zero-phonon emission이고, 나머지는 -LO, -2LO, -3LO에 해당하는 phonon replica이다.

4. 결 론

본 연구는 HWE 방법에 의하여 GaAs(100) 기판에 CdS 단결정 박막을 성장시켜 결정구조 및 광학적 특성을 조사하였는데, 그 내용은 다음과 같다.

1. 준폐관 HWE 방법으로 증발원의 온도 610°C, 기판온도 440°C로 하여 GaAs(100) 기판위에 입방정의 단결정 박막을 성장하였다. 성장된 CdS의 결정구조와 방향은 ECP(electron channeling pattern)와 X-선 회절무늬를 측정하여 결정하였는데 기판과 평행한 (400)면이 성장됨을 알았다.

2. GaAs(100) 기판에서 CdS가 다결정 박막으로 성장할 때는 wurtzite구조의 (0002)면으로 성장됨을 알았다.

3. CdS 단결정 박막의 photoluminescence를 20 K에서 측정하였는데 free exciton, bound exciton 및 donor-acceptor pair에 의한 발광이 관측되었다. 이로부터 free exciton의 이온화에너지는 28 meV, 중성 donor와 중성 acceptor에 속박된 bound exciton의 결합에너지는 각각 6 meV, 15 meV로 측정되었다.

4. Donor-acceptor pair에 의한 발광 peak(2.419 eV)는 zero-phonon emission이고, 나머지는 -LO, -2LO, -3LO에 해당하는 phonon replica임을 알았다.

참고문헌

1. K. Sasaki, Y. Kudo, H. Watanabe and O. Hamano, *Thin Solid Films* **89**, 287 (1982).
2. A. N. Geogobiani, *Sov. Phys. Usp.* **17**, 424 (1974).
3. Y. S. Park and B. K. Shin, *Electroluminescence*, edited by J. I. Pankove, (Springer-Verlag, New York, 1977), pp. 133-170.
4. F. Chernow, G. Eldridge, G. Ruse and L. Wahlin, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 339 (1968).
5. W. W. Anderson, J. T. Mitchell, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 334 (1968).
6. S. L. Hou, J. A. Marley, Jr., *App. Phys. Lett.*, **16**, 467 (1970).
7. Y. Shiraki, T. Shimada and K. F. Komatsubara, *J. Appl. Phys.*, **43**, 710 (1972).
8. S. Yamaga, A. Yoshikawa and H. Kasai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 1002 (1987).
9. G. Shimaoka, *Thin Solid Film* **7**, 405 (1971).
10. J. Humenberger, H. Sitter, W. Huber, N. C. Sharma and A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films* **90**, 101 (1982).
11. N. G. Dhere and N. R. Parikh, *Thin Solid Films*, **60**, 257 (1979).
12. A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films* **49**, 3 (1978).
13. P. Hudock, *Trans. Metall. Soc. AIME* **239**, 338 (1967).
14. K. K. Muravyeva, I. P. Kalinkin, L. A. Sergeeva, V. B. Aleskovsky and N. B. Bogomolov, *Inorg. Mater.*, **6**, 381 (1970).
15. K. K. Muravyeva, I. P. Kalinkin, V. B. Aleskovsky and I. N. Anikin, *Thin Solid Films* **10**, 355 (1972).
16. H. J. Rohde, *Thin Solid Films* **110**, L125 (1983).
17. H. Fujiyasu and H. Muramatsu, *Appl. Surf.* **48/49**, 478 (1991).
18. J. J. Hopfield and D. G. Thomas, *Phys. Rev.*, **122**, 35 (1961).
19. D. G. Thomas and J. J. Hopfield, *J. Appl. Phys.*, **33**, 3243 (1961).
20. B. A. Kulp and R. H. Kelley, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1057 (1960).
21. D. C. Reynolds and C. W. Litton, *Phys. Rev.*, **132**, 1023 (1963).
22. Nohiko Susa, H. Watanabe and Masanobu Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 2365 (1976).
23. J. Humenberger, G. Linnert and K. Lischka, *Thin Solid Films* **121**, 75 (1984).
24. D. C. Joy, D. E. Newbury and D. L. Davidson, *J. Appl. Phys.* **53**, R81 (1982).
25. J. L. R. Hernandez, J. M. Gracia-Jimenez, R. S. Gonzalez and G. M. Montes, *J. Appl. Phys.*, **68**(3), 1375 (1990).
26. A. L. Dawar, P. K. Shishodia, A. Kumar and P. C. Mathur, *Thin Solid Films* **201**, L1 (1991).
27. A. Schmidt, M. Muller, J. Grohs, M. Kunz, A. Dainois and A. K. Kar, *J. Crystal Growth* **101**, 758

- (1990).
28. C. Bouchenaki, B. Ullrich and J. P. Zielinger, *J. Crystal Growth* **101**, 797 (1990).
 29. C. W. Litton, D. C. Reynolds, T. C. Collins and Y. S. Park, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1619 (1970).
 30. Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
 31. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1981), p. 12.
 32. C. M. Wolfe, N. Holonyak and G. E. Stillman, *Physical Properties of Semiconductors*, 1st ed. (Prentice-Hall Inc. New York, 1989), p. 218.
 33. Y. J. Shin, S. K. Kim, B. H. Park, T. S. Jeong and P. Y. Yu, *Phys. Rev.* **44**(11), 5522 (1991-D).