

Hot-wall epitaxy 방법에 의한 HgCdTe 박막 성장

최규상 · 정태수

순천대학교 물리학과
(2000년 10월 2일 접수)

Growth of HgCdTe thin film by the hot-wall epitaxy method

Kyusang Choi and Tae Soo Jeong

Department of Physics, Sunchon National University, Sunchon 540-742, Korea
(Received October 2, 2000)

요 약 - Hot-wall epitaxy 방법으로 GaAs (100) 기판 위에 9 μm 의 CdTe (111)을 완충층으로 성장하고 그 위에 *in-situ*로 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT) 박막을 성장하였다. 성장된 MCT 박막의 2결정 x-선 요동곡선의 반치폭 값은 125 arcsec이었으며 표면 형상의 roughness는 10 nm의 작고 깨끗한 면을 나타내었다. 성장된 MCT 박막에 대한 광전류 측정으로부터 최대 peak 파장과 cut off 파장은 각각 1.1050 μm (1.1220 eV)와 1.2632 μm (0.9815 eV)임을 알았다. 이 peak 파장은 광전도체의 intrinsic transition에 기인한 band gap에 대응하는 봉우리이다. 이로부터 MCT 박막은 1.0 μm 에서 1.6 μm 의 근 적외선 파장 영역을 감지할 수 있는 광전도체용 검출기로 쓰일 수 있음을 알았다.

Abstract - Using the hot-wall epitaxy method, we grew a $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT) thin film *in-situ* after growing (111) CdTe of 9 μm as a buffer layer. The value of FWHM of double crystal x-ray diffraction rocking curve was 125 arcsec and the surface morphology was clean with a small roughness of 10 nm. From measuring the photocurrent of the grown MCT thin film, the maximum peak wavelength and the cut-off wavelength were 1.1050 μm (1.1220 eV) and 1.2632 μm (0.9815 eV), respectively. This peak wavelength corresponds to the peak of the band gap due to the intrinsic transition of the photoconductor. Therefore, the MCT thin film could be used as the photoconducting detector sensing a near-IR wavelength band from 1.0 to 1.6 μm .

1. 서 론

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT)는 적외선 영역을 감지할 수 있는 band gap을 갖는 반도체로서 전기-광학적으로 매우 중요한 물질 중의 하나이다 [1]. 특히 감지 영역은 조성비 x 값의 함수에 따라 매우 민감하게 변한다. 현재 적외선 센서와 imaging array 개발은 전형적인 세 개의 대기 투과창인 1~2.5 μm 와 3~5 μm , 8~12 μm 중 하나의 적외선 영역을 감지할 수 있도록 하는 데 집중되어 있다. 이에 따라서 CdTe 단결정 기판 위에 MCT 박막을 성장하기 위하여 여러 가지 박막성장 방법이 사용되고 있다. 그러나 고품질과 대면적을 갖는 CdTe 기판의 성장이 어려워 일반적으로 효율적인 MCT 검출기의 생산에 주된 제약을 주는 것으로 알려져 있다. 최근

에 MCT 박막은 liquid phase epitaxy (LPE) [2]와 metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) [3], molecular beam epitaxy (MBE) [4, 5] 등의 방법으로 격자 정합에 근접한 CdZnTe 기판 위에 성장되고 있다. 실질적으로는 sapphire [6]나 GaAs [7, 8], Si [8, 9] 등의 이중 기판 위에 MOCVD나 MBE 등을 사용하여 CdTe 박막을 완충층(buffer layer)으로 성장시키고 그 위에 MCT 박막을 성장하여 박막의 품질을 향상시키고 있다. 이러한 기판들은 비교적싼 가격과 대면적, 고품질의 장점을 가지고 있으며 더욱이 GaAs나 Si 등은 상업적으로 전자 회로 소자 제작에 쓰이고 있는 기본적인 물질이어서 MCT 박막에서도 적용될 수 있는 유용한 재료이다. 그리고 CdTe 물질은 GaAs 기판과 MCT 사이에는 매우 큰 격자 부정합이 존재하기

때문에 이를 완화하고 GaAs 기판으로부터 Ga이 확산되어 나오는 것을 피하기 위하여 MCT 박막을 성장할 때 완충층으로 사용할 수 있는 이상적인 물질이다. 그러나 MOCVD와 MBE에 의해서 성장되는 MCT/Si와 MCT/GaAs도 아직은 고가이어서 상업적으로 응용하기에는 한계가 있다. 이들 방법과 비교해서 열적인 평형상태에서 성장되는 hot-wall epitaxy (HWE) 방법은 값이 매우 싸고 간편하며 낮은 온도에서 성장이 가능하기 때문에 별도의 Hg 열처리 없이 MCT를 성장할 수 있어 편리하면서도 비교적 큰 면적으로 성장시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 GaAs 기판과 MCT 박막 사이의 열팽창 계수와 격자 상수의 차이에 의해 MCT 박막 내에 많은 defect가 생성되고 MCT 박막 내에 기판으로부터 Ga이 확산되기 때문에 이러한 현상을 막기 위하여 300°C 아래에서 HWE 방법으로 반절연성의 GaAs (100) 기판 위에 CdTe (111) 완충층 박막을 만든 후 in-situ로 MCT 박막을 성장시켰다. 그리고 성장된 MCT 박막의 결정성과 광전도체(photoconductor)로서 근 적외선 영역을 감지하고 검출기로 사용할 수 있는 지에 대한 논의를 하였다.

2. 실험방법

그림 1은 자체 제작된 HWE용 전기로이다. 전기로는 0.9 mm kanthal선으로 감긴 두 개의 quartz 관(직경: 35 mm)으로 구성되어 있다. 그림 1의 위 부분의 관은 기판 holder로 그림 1(a)와 그림 1(b) 사이를 자유롭게 이동할 수 있도록 하였다.

박막을 성장하기 이전에 반절연성 GaAs (100) 기판은 표면 세척을 위해 트리클로로에틸렌과 아세톤, 메탄올, 2-프로판올 등의 용액 속에서 연속적으로 1분간씩 초음파 세척 후 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ (5:1:1) 용액에서 1분간 에칭되었다. 그리고 에칭된 기판은 증류수(18.2 M Ω)로 세척하고 물기가 마른 기판은 HWE 진공조 내의 기판 holder에 곧바로 장착되었다. 세척된 GaAs 기판은 기판 표면의 산화물을 제거하기 위해 예비가열을 하게 되는데 Fourie 등 [10]에 의하면 성장된 CdTe의 표면은 480°C와 580°C의 예비가열 온도와 시간에 따라 각각 (100)면과 (111)면을 나타낸다고 하였다. 본 실험에서는 GaAs (100) 기판의 온도를 280°C로 하고 source 1의 CdTe 온도를 460°C로 고정하고 두께가 3

μm 인 CdTe 완충층을 성장하여 x-선 회절을 측정할 결과 520°C에서 20분간 예비가열한 시료는 CdTe (100)로 성장되었고 590°C에서 15분간 예비가열한 시료는 CdTe (111)로 성장되었다. 성장된 CdTe 박막을 2결정 x-선 요동곡선(double crystal x-ray diffraction rocking curve: DCRC)의 반치폭(full width at half maximum: FWHM) 값으로 결정성을 평가하여 반치폭 값이 제일 작은 시료에 대한 온도를 CdTe (111) 완충층의 예비가열 온도로 정하였다.

CdTe/GaAs와 MCT/CdTe/GaAs 박막을 성장하기 위하여 그림 1의 source 시료로 source 1과 2에는 각각 Rare Metallic사의 CdTe와 HgTe 분말(순도: 6N)을 사용하였다. 그림 1(a)의 기판 holder에 담겨 성장된 CdTe/GaAs 박막은 그림 1(b)로 옮겨진 후 source 1과 2를 동시에 가열하여 CdTe 박막 위에 in-situ로 MCT/CdTe/GaAs 박막을 성장하였다.

2결정 x-선 회절장치(Bede Scientific Co., FR 590)와 α -step profilometer(Tencor, α -step 200)가 정확한 성장 조건을 찾기 위한 결정성 측정과 두께 측정에 각각 사용되었으며 표면 형상은 atomic force microscopy (AFM)에 의해 관찰되었다. 또한 성장된 MCT 박막의 광전도체로의 특성을 알아보기 위하여 광전류(photocurrent)를 측정하였다. 이때 측정을 위한 시료의 전극은 양끝에 gold를 sputtering한 후 gold wire로 welding하였고 극간 거리는 100 μm 이었다. 준비된 시료는 dewar 안의 holder에 놓여졌으며 여기에 chopper와 monochromator를 거친 할로겐 광원(Oriel, 1000 W)의 단색광이 쏘여졌다. 이 실험은 77 K 온도에서 실행되었다.

3. 결과 및 토의

3.1. 박막 성장

그림 1(a)에서 0.8~12 μm 범위의 두께를 갖는 CdTe 완충층이 MCT 성장 전에 280°C에서 성장되었다. 성장된 CdTe 박막은 x-선 회절 측정 결과 그림 2에서와 같이 CdTe (111)면을 나타내었다. 일반적으로 고품질의 MCT 박막을 성장하는 데는 GaAs 기판 위에 성장된 CdTe 완충층의 두께에 크게 의존된다. 이는 GaAs로부터 Ga이 MCT 내로 확산되어 나오는 것과 GaAs 기판과 MCT 박막 사이의 열팽창 계수와 격자 상수들의 차이에 의해 생기는 MCT 내의 높은 defect

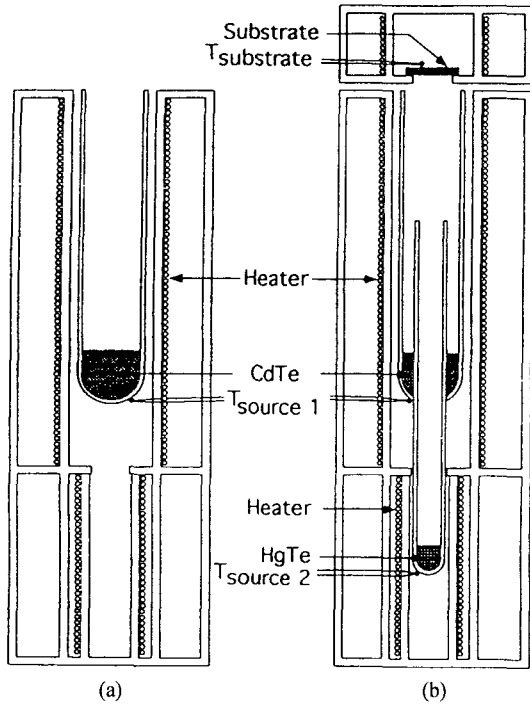


그림 1. (a) CdTe 박막과 (b) HgCdTe 박막 성장을 위한 Hot-wall epitaxy 용 전기로의 개략도.

생성을 막기 위한 것이다. 그림 3은 GaAs (100) 기판 위에 성장된 CdTe 박막 두께에 대한 반치폭 값의 의존을 나타낸 것이다. 두께가 증가하면서 반치폭 값은 감소하는 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라 5 μm 두께 이상에서는 반치폭 값이 현저하게 작게 나타나고 있다. 결과적으로 이것은 GaAs에 대한 CdTe 박막의 이축성 압축 변형력(biaxial compressive stress)이 두께가 증가함에 따라서 현저하게 완화되고 있음을 보여준다. 따라서 CdTe 박막의 최적 성장조건은 기판온도를 280°C로 하고 source 1의 CdTe 온도를 460°C로 성장할 때이며 9 μm의 두께를 가질 때 DCRC의 반치폭 값이 139 arcsec의 가장 작은 값을 나타냈다. 이 두께는 Wang 등 [11]이 HWE 방법으로 성장한 CdTe 성장 두께 10 μm 보다는 작은 값이다. 이때 CdTe 원충층의 성장률은 1.5 μm/h이었다.

그림 1(a)에서 성장된 CdTe(111)/GaAs 기판을 in-situ로 그림 1(b)로 옮긴 후 기판 온도를 170°C로 하고 source 1과 2는 각각 380°C와 185°C의 온도로 고정하여 동시에 가열하면서 2시간 동안 MCT를 성장하였다. 성장된 MCT 시료의 성장률은 0.9 μm/h이었다.

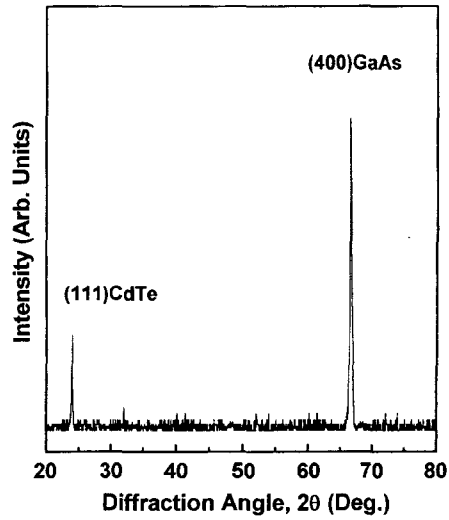


그림 2. GaAs 기판 위에 성장된 CdTe (111) 박막의 x-ray 회절 무늬도.

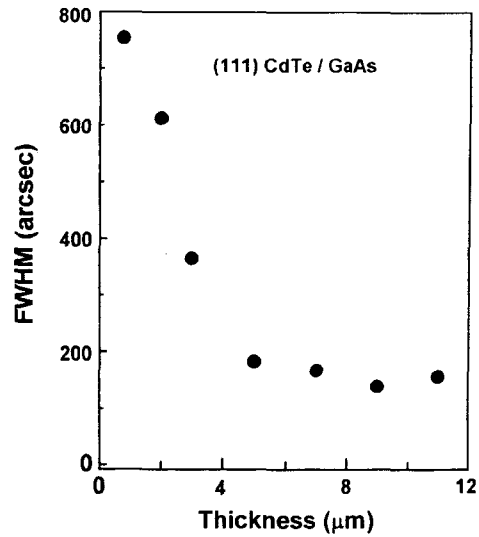


그림 3. GaAs (100) 기판 위에 성장된 CdTe (111) 박막의 두께에 대한 함수로서 나타낸 DCRC 반치폭 값.

그림 4는 성장된 MCT 시료의 표면 형상 AFM 사진과 적층성장(epitaxial layer growth)에 대한 개략도를 나타낸 것이다. 그림 4(a)에서와 같이 성장된 박막의 표면 형상은 roughness가 10 nm로 작고 깨끗한 면을 보였다. MCT 박막에 대한 DCRC의 반치폭 값은 125 arcsec를 나타내었고 이것은 MBE [12]와 MOCVD [13]로 성장된 것들과 비교가 될 만한 값이다. 특히 MCT 박막의 DCRC 반치폭 값은 CdTe/GaAs 박막의

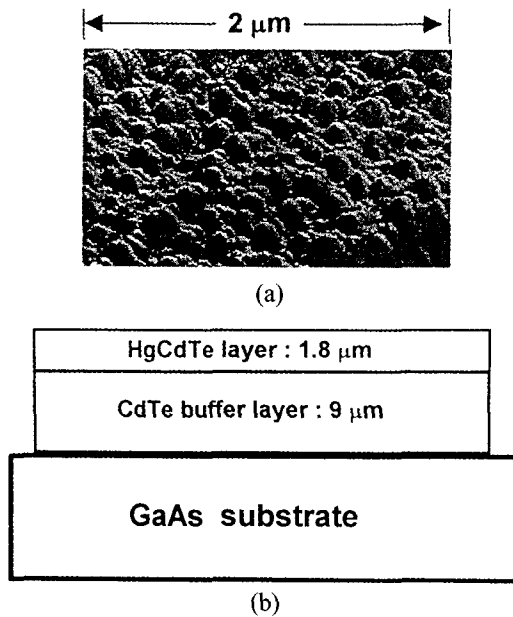


그림 4. 성장된 HgCdTe 박막의 (a) AFM 표면 형상과 (b) 적층 성장에 대한 개략도.

것보다 작아 MCT 박막의 결정성이 완충층 보다 더 좋게 성장되었음을 알 수 있다.

3.2. 광전류 측정

하나의 단결정 반도체만으로 구성되는 광전도체에는 extrinsic과 intrinsic의 두 가지 형태가 있다. Extrinsic 이 불순물 준위에서 광자의 흡수에 의해 광전류가 생성되는 반면에 MCT처럼 intrinsic의 경우에는 자유전자와 홀이 동시에 생성되어 band gap 내를 transition함으로써 나타난다. 따라서 성장된 MCT 박막의 광전도체 특성을 알아보기 위하여 77 K에서 광전류를 측정하여 스펙트럼을 그림 5에 보였다. 이때 MCT 박막은 77 K의 dark 상태에서 45 Ω의 시료저항을 보였으며 0.4 μm에서 2 μm 파장 범위의 단색광이 MCT 박막에 조사됨에 따라 광전류의 변화가 나타났다. 그림 5에서처럼 필터 없이 조사한 광원에 의해서 측정된 광전류 봉우리는 0.784 μm(1.5815 eV)와 0.842 μm(1.4725 eV)에서 각각 CdTe와 GaAs의 band gap에 해당하는 봉우리가 나타났다. 이와 같이 band gap에 대응하는 봉우리는 위에서 언급한 것처럼 가전자대의 전자가 전도대로 전이하여 홀과 재결합하면서 생기는 intrinsic transition에 기인한 봉우리이다 [14, 15]. 그런데 그림에

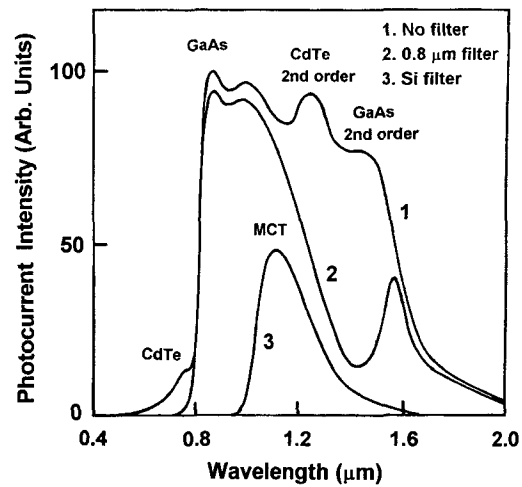


그림 5. 77 K에서 측정된 HgCdTe 박막의 파장 함수로서 나타난 광전류 스펙트럼.

서처럼 band gap에 대응하는 봉우리보다 단파장 영역에서는 광전류가 감소하는데 이것은 단파장 영역에서 광흡수가 극히 표면에서 일어나고 이때 생긴 전자와 홀은 바로 결합하게 되어 전도 전자로서의 수명이 짧아 광전류의 감소 현상이 생기기 때문이다 [16]. 근 적외선 영역의 1.2 μm에서 1.6 μm 사이에서는 이들에 대한 2차 봉우리가 관측되었다. 그리고 MCT로 보이는 봉우리가 0.990 μm (1.2524 eV)에서 CdTe와 GaAs 봉우리들과 같이 중첩되어 나타났다. 우리는 이 봉우리가 MCT에 의해 나타난 것인지를 알아보기 위하여 광원 앞에 0.8 μm의 필터를 놓고 광전류를 측정하였다. 0.8 μm의 필터는 0.8 μm 보다 작은 파장은 걸러내기 때문에 그림에서와 같이 CdTe 봉우리와 이것의 2차 봉우리는 사라졌다. 그러나 GaAs와 0.990 μm 봉우리는 그대로 남아있었으며 더욱이 CdTe와 중첩되어 불분명했던 GaAs의 2차 봉우리는 CdTe 2차 봉우리가 제거되면서 선명하게 보였다. 이번에는 Si 필터를 놓고 측정 한 광전류 스펙트럼에서 그림에서와 같이 CdTe와 GaAs에 해당하는 봉우리들은 모두 사라지고 단지 MCT에 해당하는 봉우리만이 관측되었다. MCT 봉우리는 1.0 μm에서 1.6 μm의 파장에 걸쳐 나타났으며 최대 peak 파장(λ_p)은 1.1050 μm (1.1220 eV)이었다. 이 파장은 광전도체의 intrinsic transition에 기인한 것으로 band gap에 해당하며 CdTe와 HgTe 각각의 band gap에 대하여 선형적인 방법으로 구한 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 박막의 x 값은 $x = 0.62$ 임을 알았다. Band gap에 의해 결정되

는 cut off 파장(λ_c)은 최대 peak 파장 즉 band gap 의 50%인 $1.2632 \mu\text{m}$ (0.9815 eV)를 나타내었다.

4. 결 론

우리는 HWE 방법으로 GaAs 기판 위에 CdTe를 완충층으로 하는 HgCdTe 박막을 성장하였다. 고품질의 CdTe (111) 박막은 기판온도를 280°C 로 하고 source 1의 CdTe 온도를 460°C 로 할 때 성장되었으며 MCT 박막은 완충층으로 성장된 CdTe(111)/GaAs 기판을 in-situ로 옮긴 후 기판과 source 1, 2의 온도를 각각 170°C 와 380°C , 185°C 로 고정하고 동시에 가열하면서 성장하였다. 성장한 MCT 박막의 표면 형상은 10 nm 의 roughness를 가지는 깨끗한 면을 보였고 DCRC의 반치폭 값은 125 arcsec 를 나타내어 CdTe/GaAs 박막의 것보다 작아 MCT 박막의 결정성이 완충층 보다 더 좋게 성장되었다. 성장된 MCT 박막에 대한 광전도체로서의 특성을 알아보기 위하여 광전류를 77 K 에서 측정하였으며 이때 MCT 봉우리는 $1.0 \mu\text{m}$ 에서 $1.6 \mu\text{m}$ 의 파장에 걸쳐 감지되었고 최대 peak 파장은 $1.1050 \mu\text{m}$ (1.1220 eV)이었다. 이 파장은 intrinsic transition에 기인한 것으로 band gap에 해당하며 x 값은 0.62 이었고 cut off 파장은 $1.2632 \mu\text{m}$ (0.9815 eV)를 나타내었다. 따라서 성장된 MCT 박막은 세 개의 대기 투과창 중의 $1\sim 1.6 \mu\text{m}$ 영역의 파장을 감지 할 수 있는 광전도 체용 검출기로서 사용될 수 있음을 알았다.

참고문헌

- [1] R. Korenstein, P. Hallock and B. MacLeod, J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 1630 (1991).
- [2] B. Pellicciari, J. Crystal Growth **86**, 146 (1988).
- [3] I. Bath, J. Crystal Growth **117**, 1 (1992).
- [4] J. M. Arias, S. H. Shin, J. G. Pasko, R. E. DeWames, and E. R. Gertner, J. Appl. Phys. **65**, 1747 (1989).
- [5] P. S. Wijewarnasuriya, M. Boukerche, and J. P. Faurie, J. Appl. Phys. **67**, 859 (1990).
- [6] M. Kasuga, D. Kodama, H. H. Agiwaru, K. Kagami, J. Jpn. Assoc. Crystal Growth **21**, 5377 (1994).
- [7] K. Shigenaka, L. Sugiura, F. Nakata, K. Hirahara, J. Crystal Growth **145**, 376 (1994).
- [8] S. H. Shin, J. M. Arias, D. D. Edwall, M. Zandian, J. G. Pasko, R. E. DeWames, J. Vac. Sci. Technol. **B10**, 1492 (1992).
- [9] R. Sporcken, Y. P. Chen, S. Sivananthan, M. D. Lange, and J. P. Faurie, J. Vac. Sci. Technol. **B10**, 1405 (1992).
- [10] J. P. Fourie, C. Hsu, S. Sivananthan and X. Chu, Surf. Sci. **168**, 473 (1986).
- [11] J. F. Wang, K. Kikuchi, B. H. Koo, Y. Ishikawa, W. Uchida, and M. Isshiki, J. Crystal Growth **187**, 373 (1998).
- [12] S. D. Chen, L. Lin, X. Z. He, M. J. Ying, and R. Q. Wu, J. Crystal Growth **152**, 261 (1995).
- [13] D. D. Edwall, J. Bajaj and E. R. Gertner, J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 1045 (1990).
- [14] C. C. Klick, Phys. Rev. **89**, 274 (1953).
- [15] R. H. Bube, Phys. Rev. **101**, 1668 (1956).
- [16] B. Ray, II-VI Compounds (Pergamon Press, Oxford, 1969), p. 54.