Bridgman법에 의해 $CdIn_2Te_4$ 단결정 성장과 광발광 특성

홍광준
조선대학교 물리학과

Photoluminescience Properties and Growth of $CdIn_2Te_4$ Single crystal by Bridgman method

K. J. Hong
Chosun Univ.

Abstract

The p-CdIn2Te4 single crystal was grown in the three-stage vertical electric furnace by using Bridgman method. The quality of the grown crystal has been investigated by the x-ray diffraction and the photoluminescence measurements. From the photoluminescence spectra of the as-grown CdIn2Te4 crystal and the various heat-treated crystals, the (Do, X) emission was found to be the dominant intensity in the photoluminescence spectrum of the CdIn2Te4:Cd, while the (Ao, X) emission completely disappeared in the CdIn2Te4:Cd. However, the (Ao, X) emission in the photoluminescence spectrum of the CdIn2Te4:Te was the dominant intensity like an as-grown CdIn2Te4 crystal. These results indicated that the (Do, X) is associated with VTe acted as donor and that the (Ao, X) emission is related to VCd acted as acceptor, respectively. The p-CdIn2Te4 crystal was found to be obviously converted into the n-type after annealing in the Cd atmosphere. The origin of (Do, Ao) emission and its TO phonon replicas is related to the interaction between donors such as VTe or Cdint, and acceptors such as VCd or Teint. Also, the In in the CdIn2Te4 was confirmed not to form the native defects because it existed in the stable form of bonds.

Key Words : Point defects, Photoluminescence, Annealing treatment, Bridgman technique, Cadmium indium telluride

1. 서 론

$CdIn_2Te_4$는 $II-III_2-VI_4$족 화합물 반도체로 상온에서 에너지 띠 간격이 1.2eV[1-5]이고 space group I4-2d에 속하는 tetragonal구조의 반도체이다.[6-11]. Eshraghi 등[2,12]은 이원화합물의 혼합에 의한 Bridgman 방법으로 단결정을 성장시켜 schottky diode를 만들어 전기적 성질을 연구하였다. Lopez-Rivera등[1]도 chemical vapour transport (CVT)방법으로 단결정을 성장하여 결정구조 와 광학적 특성을 조사 하였다. 그러나 $CdIn_2Te_4$ 단결정을 Cd, In 및 Te증기 분위기에서 각각 열처리하여 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가는 연구되지 않았다.

본 연구에서는 $CdIn_2Te_4$ 단결정을 Bridgman 방법으로 단결정을 성장하여 결정구조을 연구하였으며 Laue 배면 반사법을 이용하여 단결정의 결정면을 확인하였다. $CdIn_2Te_4$ 단결정의 c 축에 수직한 면의 광흡수 spectra로부터 온도에 의존하는 에너지 band gap $E_g(T)$를 연구하고자한다. 또한 이 시료를 Cd, In 및 Te증기 분위기에서 각각 열처리하고 광발광 spectra를 측정하였다. 이러한 열처리 결과가 중성주개(D^0)에 구속된 exciton(D^0,X)와 중성받개(A^0)에 구속된 exciton(A^0,X)에 의한 복사발광봉우리 I_2와 I_1 및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된 $CdIn_2Te_4$ 단결정과 여러 분위기에서 열처리한 결

정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 $CdIn_2Te_4$ 단결정 결정내에서 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다

2. 실 험

2.1 $CdIn_2Te_4$ 다결정 합성

성분 원소인 Cd(Aldrich, 6N), In(Aldrich, 6N), Te(Aldrich, 6N)를 몰비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. 그림 1의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분 원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20℃로 올리면서 로 중심의 온도가 500℃에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10℃로 온도를 올리기 시작하여 1050 ℃에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전 모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 단결정 성장용 $CdIn_2Te_4$ 덩어리(ingot)를 제조하였다.

2.2 CdIn2Te4 단결정 성장

그림 2와 같은 Bridgman 삼단 수직 전기로에 합성된 다결정 $CdIn_2Te_4$ 시료를 ampoule 끝이 뾰족하게 세공된 부분에 넣고 2×10^{-6} torr로 진공 봉입하여 하단으로 향하게 하였다. 고온부의 시작점에 ampoule을 고정하고 수직로의 온도는 상.중.하 각각 700 ℃, 900 ℃, 350 ℃가 되도록 온도를 서서히 올린 후 48시간동안 시료를 용융시켜 용액이 균질하게 반응하도록 하였다. 이 ampoule을 0.75 mm/hr로 하강시켰으며 이 때 성장된 $CdIn_2Te_4$ 단결정은 그림 3과 같이 높이 28 mm, 직경 10 mm인 원추형으로 성장되었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 CdIn2Te4의 결정구조

합성된 $CdIn_2Te_4$ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 그림 3에 보였다. 그림 4의 회절무늬로부터 (h k l)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS (joint committe on power diffraction standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[11]으로 구한 결과를 각각 그림 5와 6에 보였다. 그림 5와 6에서 보는바와 같이 다결정의 격자상수는 a_o =6.219 Å 과 c_o =12.396 Å 이었다. 이 값들은 Hahn[12]등이 보고한 격자상수 a_o = 6.205 Å 과 c_o = 12.405 Å 과 일치함을 알 수 있었다.

성장된 $CdIn_2Te_4$ 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 그림 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ와 δ를 Greninger[15] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 $CdIn_2Te_4$ 단결정 에 대한 입체 투영을 그려 해석한 결과 그림 8은 (001) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다.

Tetragonal 구조는 II-VI족의 ZnS와 비교하면 ZnS 입방정의 c축의 2배 가운데 1배는 양이온 sublattice가 Cd이고 c축의 2배일때는 양이온의 sublattice가 In에 의해 채워져 입방정계가 아닌 정방정계 구조를 형성한다. 따라서 unit cell은 c축 방향으로 2배 한것과 같으며 primitive unit cell 당 8개의 원자를 포함한다. ZnSe 입방정의 c축에 1배 한 원자 배위와 2배한 원자 배위는 대칭이 아니다. CdS[16,17]가 c축에 따라서 anisotropy가 생기고 이 anisotropy 때문에 crystal field splitting, Δcr가 생긴다고 하듯이 $CdIn_2Te_4$에서도 Δcr 이 생긴다고 고찰된다.

3.2 Hall 효과

$CdIn_2Te_4$ 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면의 Hall 효과[14-16]는 van der Pauw 방법으로 293 K에서 측정한 carrier density, Hall mobility, conductivity 값은 각각 8.61×10^{17}holes/cm^3, 242 cm^2/V · sec, $333.3\Omega^{-1}\cdot$cm^{-1} 이었다. 10K일때는 이 값이 각각 1.01×10^{16} holes/cm^3, 264 cm^2/V · sec, $104.4\Omega^{-1}\cdot$cm^{-1}이었고, 293K에서 10K까지 Hall coefficient가 양의 값이어서 P형 반도체임을 확인하였다. 293K일 때는 carrier density가 ~ 10^{17}holes/cm^{3}이고 10K일 때 carrier density가 ~ 10^{16}holes/cm^{3}이다. 따라서 293K일 때는 ~10^{17}개의 carrier density와 갈라진 가전자 준위 Γ_{7A}와 Γ_{6B} 그리고 Γ_{7C}에서 들뜬 exciton의 전자가 에너지 간격이 크면 클수록 주행거리도 멀어서 서로 scattering될 확률이 높다. 그러나 저온 10K에서는 carrier density들이 frozone state에 있고 carrier density는 적어서 scattering될 확률이 훨씬 적어 에너지가 큰 A-, B- 와 C-exiton peaks가 나타나

고 상온에서는 장거리 여행으로 인한 상호 충돌효과로 산란되기 때문에 에너지가 적은 A-, B-exciton peaks만 나타난다고 고찰된다.

3.3 광흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

$CdIn_2Te_4$ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 측정하여 그림 9에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 ($h\nu$)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 $(\alpha h\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 표 1에 모았다.

그림 10은 $CdIn_2Te_4$ 단결정의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 varnish 공식

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T+\beta} \quad \text{---------(1)}$$

을 잘 만족하고 있으며, (1)식에서 $E_g(0)$는 0K에서의 에너지 갭, α과 β는 상수이다. 여기서 $E_g(0)$= 1.4750 eV, α= 7.69×10^{-3}eV/K, β= 2147K으로 주어진다.

그림 11은 막 성장된(as-grown) $CdIn_2Te_4$ 단결정의 10K에서 측정한 광발광 spectrum이다. 그림 11의 단파장대에서 851.0nm (1.4569eV)의 봉우리는 free exciton[17]의 E_x로 여겨지며 E_x의 free exciton에 의한 binding energy (E_{ex}^b)는

$$E_{ex}^b = E_g - E_x \quad \text{---------- (2)}$$

으로 나타낼 수있고 광흡수 spectra에서 구한 식 (1)로부터 10 K에서 $E_g(10)$=1.4746 eV를 대입하면 E_{ex} = 1.4746 - 1.4569 = 0.0177 eV이여서 17.7 meV의 free excition binding energy를 가진다. 이와같은 free exciton 관찰은 우리가 성장한 $CdIn_2Te_4$ 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면이 매우 좋은 결정성을 가짐을 의미한다. 왜냐하면 exciton 결합은 전자와 홀 사이의 Coulomb coupling에 의한 결과이기 때문이다. 864.2 nm (1.4346eV) 봉우리는 중성 도너 bound exciton I_2 (D^0,X)[18]로 이와같은 중성 도너 bound exciton 발광은 free exciton이 중성 도너인 Tellunium vacancy (V_{Te}^0)에 구속될 때 구속된 exciton이 중성 도너에 있는 free exciton을 붕괴시키고 이때 생긴 전자는 가전자대에 있는 홀과 재결합하면서 그 에너지 차이를 빛으로 방출하는 발광이다. 이때 I_2에 대한 bound exciton binding energy (E_{bx}^b)은

$$E_{bx}^b = E_g - E_{ex} - I_2 \text{ (or } I_1) \quad \text{---------(3)}$$

이므로 E_{bx}^b 은 0.0223 eV 이다. 따라서 도너 준위의 활성화 에너지 (E_D)는 Halsted 등[19]에 의하여

$$E_{bx}^b / E_D \cong 0.2 \quad \text{----------(4)}$$

로 주어지므로 E_D는 111.5 meV (0.1115eV)정도이다. 871.5 nm (1.4226eV)에서 보이는 봉우리는 free exciton이 중성 어셉터인 cadmium vacancy (V_{cd}^0)에 구속되어 발광되어진 중성 어셉터 bound exciton I_1 (A^0,X) 으로 여겨진다. 그리고 I_1의 bound exciton binding energy (E_{bx}) 값은 식(3)에 따라 0.0343 eV 이다. 따라서 어셉터 준위의 활성화 에너지 (E_A)는

$$E_{bx}^b / E_A \cong 0.1 \quad \text{----------(5)}$$

이므로 E_A 는 343 meV임을 알 수 있다. 또한 장파장대에서 893.0 nm (1.3884 eV)와 1171.4 nm (1.0584 eV)는 donor-acceptor pair (DAP)의 재결합으로 발광한 DAP와 SA emission에 의한 봉우리로 보인다.400℃의 Cd 분위기에서 $CdIn_2Te_4$ 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면를 30분 동안 열처리하고 10K에서 측정한 PL spectra를 그림 12에 보였다. 열처리 이전의 10K때의 PL spectra인 그림 11과 비교하자. 그림 12에서는 I_1봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. Cadmium vacancy

V_{Cd}는 V_{Cd}^0, V_{Cd}^{-1} 및 V_{Cd}^{-2}가 있고 V_{Cd}^0를 neutral cadmium vacancy라 부른다. 중성받개 V_{Cd}^0에 구속된 exciton(A^0, X)에 의해 발광된 봉우리를 I_1으로 표시하는데 I_1 이 나타나지 않는 것은 Cd분위기에서 열처리로 Cd의 vacancy V_{Cd}^0가 Cd로 채워지고 V_{Cd}^0가 없어져, V_{Cd}^0에 구속된 exciton(A^0, X)가 없기에 I_1이 나타나지 않는다고 고찰된다.

Te과 치환된 어떤 불순물을 I_{Te}로 표기하고 I_{Te}가 이온화되어, I_{Te}^+라고 표기하자, V_{Cd}^{-2}와 I_{Te}^+의 결합인 $(V_{Cd}-I_{Te})^{-1}$의 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하고 complex acceptor라고도 호칭한다.

Cd분위기에서 열처리하여 V_{Cd}^{-2}site가 Cd로 채워지고, $(V_{Cd}-I_{Te})^{-1}$형태의 SA center가 없어져 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에의한 broad한 PL peak도 나타나지 않는다고 본

다. Cd분위기의 열처리로 열처리이전보다 donor-acceptor pair(DAP)재결합에 의한 발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다.

$CdIn_2Te_4$ 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면을 Te분위기에서 650℃로 1 시간동안 열처리하여 10K에서 측정한 PL spectra를 그림 13에 보였다.열처리 이전의 10K때의 PL spectra인 그림 5와 비교하자. I_2 봉우리가 나타나지 아니하였다. Neutral tellurium vacancy V_{Te}^0인 donor에 구속된 exciton(D^0, X)에 의한 PL 발광봉우리 I_2가 없어진 것은 Te분위기에서 열처리하여 V_{Te}^0에 Te원자가 채워지고 V_{Te}^0가 없어져 V_{Te}^0에 구속될 exciton(D^0, X)가 없기에 I_2가 나타나지 않는다고 고찰된다.

SA emission에 의한 broad한 봉우리가 Te분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center는 Te의 vacancy V_{Te}와는 무관하다는 증거이다. Cd와 치환된 또는 In과 치환된 불순물을 I_{Cd} 또는 I_{In}이라할 때 V_{Te}와의 결합인 $(I_{Cd}-V_{Te})^{+1}$또는 $(I_{In}-V_{Te})^{+1}$인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. Te분위기에서 열처리하면 V_{Te}에 Te원자가 채워지고 SA center가 없어져 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나지 아니해야 한다. 그러나 Te분위기에서 열처리하면 SA emission봉우리가 나타나고 있다. 따라서 $(I_{Cd}-V_{Te})^{+1}$또는 $(I_{In}-V_{Te})^{+1}$인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다. Fig. 14에서 보는봐와 같이 $CdIn_2Te_4$ 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면을 850℃로 In 분위기에서 30분간 열처리한 $CdIn_2Te_4$ 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면을 10K에서 측정한 PL spectra는 In 분위기에서 열처리하면 열처리 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있었다.

In의 vacancy V_{In}이 처음부터 없어서 In 분위기에서 열처리해도 V_{In}을 채울 수가 없어서 spectra에 변화가 없다고 보아 처음부터 V_{In}이 없이 $CdIn_2Te_4$ 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면이 제작되었다고 본다.

4. 결 론

용융성장법으로 합성한 $CdIn_2Te_4$ 다결정 분말을 발원체로 하여 Bridgman 방법으로 tetragonal structure의 $CdIn_2Te_4$ 단결정을 성장하였다.

다결정의 $CdIn_2Te_4$는 연구실에서 제작한 수평전기로에서 6 N의 Cd, In, Te 시료를 mole비로 칭량하여 용융성장방법으로 성장한 것이다. c 축에 수직한 $CdIn_2Te_4$ 단결정 시료의 293K에서 10K까지 광흡수 spectra로부터 varshni 공식에 따르는 $E_g(T)$ 값을 $E_g(T)=1.4750\ eV-(7.69\times10^{-3}\ eV/K)T^2/(T+2147\ K)$와 같이 확인하였다. 그리고 이 $E_g(T)$는 가전자대 갈라짐으로 생긴 Γ_{7A}, Γ_{6B}, Γ_{7C} 가운데 Γ_{7A}와 전도대 Γ_1사이의 에너지 간격임을 알았다.

Cd 분위기에서 열처리한 결과, Cd의 vacancy V_{Cd}^0가 Cd 원자로 채워져 neutral acceptor V_{Cd}^0가 없어지고 exciton이 구속되지 아니하여 exciton(A^0,X)가 없어져서 I_1 봉우리가 관측되지 않는다고 본다.

이때 exciton(A^0, X)의 binding energy는 0.0220eV이고 주게의 이온화 에너지는 0.22eV이다.

Te분위기에서 c 축에 수직한 $CdIn_2Te_4$ 단결정을 열처리하고 10K에 측정한 PL spectra에는 SA emission에 의한 PL 봉우리는 broad하게 그대로 있는데 I_2 봉우리가 관측되지 아니하였다. 중성 donor V_{Te}^0가 Te 분위기에서 열처리로 Te 원자에 의해 채워지고 neutral donor V_{Te}^0가 없어져 구속될 exciton(D^0, X)가 생기지 아니하여 I_2 봉우리가 관측되지 않는다고 본다. 이때 exiton (D^0, X)의 binding energy는 0.0139eV이고 주개의 이온화 에너지는 0.0695eV이다.

In 분위기에서 열처리해도 열처리 이전의 PL spectra를 보이고 있어서 I_2, I_1 및 S.A emission에 의한 PL peak에는 영향을 주지 않는다고 보았다.

참고 문헌

[1] S. A. Lopez-Rivera, L. Martinez, J. M. Briceno-Valero, R. Echeverria and G. Gonzalez de Armengol. Prog. " Current Transport in p-type $CdIn_2Te_4$ Schottkt diodes", Cryst. Growth Charact. 10, (1985) 297

[2] S. S. Ou, S. A. Eshraghi, O. M. Stafsudd and A. L. Gentile, "The Electronic Characteristics of n-Type $CdIn_2Te_4$", J. Appl. Phys. 57, (1985) 2

[3] V. Riede, H. Neumann, V. Krämer and M. Kittel," The Dielectric Constant Measurement of $CdIn_2Te_4$", Solid State Commun. 78, (1991) 211