

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 CuAlSe₂ 단결정 박막의 성장과 광전류 특성

유상하, 홍광준

조선대학교 물리학과

Photocurrent Properties and Growth of CuAlSe₂ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

SanghaYou, Kwangjoon Hong

Chosun Univ.

Abstract

Single crystal CuAlSe₂ layers were grown on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate at 410 °C with hot wall epitaxy (HWE) system by evaporating CuAlSe₂ source at 680 °C. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of single crystal CuAlSe₂ thin films measured with Hall effect by van der Pauw method are $9.24 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $295 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the CuAlSe₂ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 2.8382 \text{ eV} - (8.68 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 155 \text{ K})$. The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the CuAlSe₂ have been estimated to be 0.2026 eV and 0.2165 eV at 10 K, respectively, by means of the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model. These results indicate that the splitting of the Δ_{so} definitely exists in the Γ_5 states of the valence band of the CuAlSe₂. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A_1^- , B_1^- , and C_1^- -exciton peaks for $n = 1$.

Key word : hot wall epitaxy, single crystal thin film, optical absorption, photocurrent spectrum, crystal field splitting, spin-orbit splitting

1. 서론

CuAlSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 2.68 eV인 직접 천이형 반도체로서 LED(light emitting diodes)[1-3], 태양전지[2], 비선형 광학소자[1,4,5], 광전도 소자등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 따라서 양질의 CuAlSe₂ 결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성연구가 활발하게 진행되어 오고 있다. Bridgman - Stockbarger technique[3], chemical vapor transport method[6], THM[9]법으로 성장시킨 CuAlSe₂ 단결정의 특성에 관한 많은 연구가 이루어져가고 있으나, 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성

장되도록 하는 방법으로 열역학적 평형상태에 가까운 조건에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있는[11,12] HWE 방법으로 성장시킨 CuAlSe₂ 단결정 박막의 기본 물성 및 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 대한 연구는 되지 않았다. 본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Cu, Al, Se 시료를 몰비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 CuAlSe₂ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 X-ray diffraction(XRD)로부터 결정구조 및 격자상수를 확인하였다. 합성된 CuAlSe₂ 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs (100) 기판 위에 CuAlSe₂

단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) ΔCr 과 ΔSo 를 구하고, 광 전류 봉우리들의 exciton 양자수 n 값을 알아보았다.

2. 실험

2.1 CuAlSe₂ 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6N), Al(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)를 mole 비로 칭량하여, 깨끗이 세척한 후 탄소 피막을 입힌 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들어 Fig. 1의 수평전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 중심의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시켰다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 올리기를 시작하여 1170 °C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시켜 CuAlSe₂ 다결정을 합성하였다.

2.2 HWE에 의한 CuAlSe₂ 단결정 박막 성장

CuAlSe₂ 단결정 박막은 Fig. 2와 같은 진공속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하여 성장시켰다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire를 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CuAlSe₂ 다결정의 분말을 사용하였고 GaAs(100)를 기판으로 사용하였다. CuAlSe₂ 단결정 박막 성장은 H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O를 5 : 1 : 1로 chemical etching한 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후, CuAlSe₂ 증발원의 온도를 680 °C, 기판의 온도를 390~410 °C로 하여 0.5 $\mu\text{m/hr}$ 성장속도로 성장하였다.

2.3 광전류(Photocurrent) 측정

CuAlSe₂ 단결정 박막표면에 단색광을 쬐어 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류를 측정하기 위해 광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(Ithaco, 391A)로 증폭하고 X-Y recoder(MFE, 815M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrel Ash, 82 - 00, f: 0.5m series)는 1180 grooves/nm (λ : 190 nm ~ 910 nm)를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 CuAlSe₂의 결정구조 및 조성비

3.1.1 CuAlSe₂ 다결정의 결정구조

합성된 CuAlSe₂ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. 회절무늬는 (101), (112), (103), (200), (004), (220), (204), (301), (312), (116) 면으로 indx되는 피크가 나타나고 있으며 이들 회절무늬의 2θ 값으로부터 계산된 면간거리 d가 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards) card no.와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[13]으로 구한 격자 상수 값은 $a_0=5.604\text{\AA}$ 과 $c_0=10.999\text{\AA}$ 이었다. 이 값은 Ravhi 등이[14] 보고한 CuAlSe₂의 격자 상수 $a_0=5.610\text{\AA}$ 과 $c_0=10.900\text{\AA}$ 과도 잘 일치하였다.

3.1.2. HWE에 의한 CuAlSe₂ 단결정 박막의 성장 조건

HWE에 의한 CuAlSe₂ 단결정 박막성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 680 °C, 기판의 온도를 390~430 °C로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 4는 기판의 온도를 390 °C, 410 °C, 430 °C로 하여 성장한 CuAlSe₂ 단결정 박막의 10 K에서 측정된 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이다. 410 °C에서 성장된 박막의 경우 456.2 nm(2.7177eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. Exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결합이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 CuAlSe₂ 단결정 박막의 이중 결정 X선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과,

Fig.5와 같이 기판의 온도가 410 °C 일때 반폭치값이 127 arcsec로 가장 작았고, 390 °C 일때 198 arcsec, 410 °C 일때 216 arcsec 였다. 이러한 측정 결과로부터 CuAlSe₂ 단결정 박막의 최적 성장조건은 기판의 온도가 410 °C, 증발원의 온도가 680 °C 임을 알 수 있었다. CuAlSe₂ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig 6과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger[15] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CuAlSe₂ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과, Fig 6은 (112)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 680 °C, 기판의 온도를 410 °C로 하여 6 시간동안 성장한 CuAlSe₂ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정한 결과, 2.4 μ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.2. CuAlSe₂ 단결정 박막의 Hall 효과

성장된 CuAlSe₂ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ 값을 Fig. 7에 나타내었다. Fig 7에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 295 cm²/V·sec였으며 Fujita[16]의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란 (lattice scattering), 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란 (impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density (n)은 온도 1/T에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln n 값을 Fig. 8에 나타내었다. 활성화 에너지 E_d는 $n \propto \exp(-E_d/KT)$ 로부터 Fig. 8의 기울기에서 구한 결과 124 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 양의 값이어서 CuAlSe₂ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 p형 반도체임을 알 수 있었다. 3.3. CuAlSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

CuAlSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig 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 구하였다.

Fig 10은 CuAlSe₂ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [17]인

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서, E_g(0)는 0 K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며, E_g(0)는 2.8382 eV이고 α 는 8.68×10^{-4} eV/K, β 는 155 K이다. Fig. 11은 CuAlSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정한 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 table 3에 정리하였다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단광자대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는 CuAlSe₂ 단결정 박막은 정방정계(tetragonal)구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like궤도는 P_x, P_y, P_z와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 정방정계(tetragonal)구조는 3개의 봉우리 A($\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$), B($\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$), C($\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$) 전이에 의한 것으로 분석되고[18] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig 12에 보였다. Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix[19];

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2}(\Delta s_0 + \Delta cr) - (+) \left[\frac{1}{4}(\Delta s_0 + \Delta cr)^2 - \frac{2}{3} \Delta s_0 \Delta cr \right]^{1/2} \dots\dots\dots(2)$$

로 표현하였다.

단 여기서 E₁과 E₍₂₎는 다음과 같다. 실험에 의해 찾은 A-, B-그리고 C-exciton의 에너지를 E_{FX}(A), E_{FX}(B)그리고 E_{FX}(C)라 표기하면 E₁ = E_{FX}(B)-E_{FX}(A)이고 E₂ = E_{FX}(B)-E_{FX}(C)이다.

E_1 과 E_2 는 각각 Δ_{cr} 과 Δ_{so} 값을 찾는 산과역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 E_1 과 E_2 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δ_{cr} 과 spin-orbit splitting Δ_{so} 값을 찾았다. 또 CuAlSe₂ 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 $E_g(T)$ 인 Varshni 관계식으로 부터 10 K때의 table 2의 에너지 띠 간격 $E_g(10)$ 값과 10 K때 table 3의 광전류의 에너지의 차이로 부터 free exciton binding energy, E_{FX} 를 찾았다. 이어서 293 K에서 10 K까지 사이의 광전류 봉우리 (PP)에는 장과장대(L), 중간과장대(M)와 단과장대(S)들의 에너지를 각각 $E_{PP}(L)$, $E_{PP}(M)$ 그리고 $E_{PP}(S)$ 로 표기해 exciton 양자수 n 값을 확인 하였다.

CuAlSe₂/SI GaAs(100) 의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류

봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한 E_1 과 E_2 는 각각 다음과 같다.

$$E_1 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,L) = 3.0013 - 2.8371 = 0.1642 \text{ eV}$$

$$E_2 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,S) = 3.0013 - 3.1794 = -0.1781 \text{ eV} \quad \dots\dots\dots (3)$$

E_1 과 E_2 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta_{cr} = 0.2026 \text{ eV}, \quad \Delta_{so} = 0.2165 \text{ eV} \quad \dots\dots\dots (4)$$

이다.

4. 결론

CuAlSe₂ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 CuAlSe₂ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410 °C, 증발원의 온도가 680 °C 일 때 이었고, 이때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 127 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $9.24 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 과 $295 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 p형의 단결정 박막이었다. 운반자 농도의 온도의존성은 온도 역수에 대

해 음의 지수 형태에 따라 변화하였으며, $\ln n$ 과 온도 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 124 meV 였다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 Varshni equation의 $E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$ 에서 $E_g(0) = 2.8382 \text{ eV}$, $\alpha = 8.68 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 이고 $\beta = 155 \text{ K}$ 임을 확인하였다. $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 $\Gamma_4(Z)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(S)$ 사이의 에너지 간격임을 알았다.

10 K의 광전류 spectra값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δ_{cr} 값은 0.2026 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 $\Gamma_5(x)$ 와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δ_{so} 값은 0.2165 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 $\Gamma_5(y)$ 와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이 존재하였다. 10K일 때 광전류 봉우리는 $n = 1$ 일때 A_1^- , B_1^- 와 C_1^- -exciton 봉우리였다.

참고 문헌

1. L. Roa, J. C. Chervin, A. Chevy, M. Davila, P. grima, and J. Gonzalez, Phys. Stat. Sol., 198, 99 (1996)