

CuAlSe₂ 단결정 박막의 성장과 광전류 특성

홍 광 준^a, 백 승 남^b

^a조선대학교 물리학과, 광주, 501-759 (062) 230 - 6637

^b조선대학교 금속재료공학부, 광주, 501-759 (062) 230-7190

Growth and Photocurrent Properties for CuAlSe₂ Single Crystal Thin Film

Kwangjoon^a, Seongnam Baek^b

^a Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

^b Division of metallurgical and Material Science Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

Abstract

A stoichiometric mixture of evaporating materials for CuAlSe₂ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, CuAlSe₂ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the hot wall epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperatures were 680°C and 410°C, respectively. 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 CuAlSe₂ single crystal 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 10K, 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 10K 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. CuAlSe₂ 결정의 성장방법은 Bridgman - Stockbarger technique[3], chemical vapor transport method[6], low-pressure metal organic chemical vapor deposition technique(MOCVD) [7], molecular-beam epitaxy (MBE)[8],

traveling-heater method(THM)[9], hot wall epitaxy(HWE)[10] 등이 있다.

이 방법들 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[11,12]. Bridgman - Stockbarger technique[3], chemical vapor transport method[6],traveling-heater method(THM)[9]법으로 성장시킨 CuAlSe₂ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CuAlSe₂ 단결정 박막의 기본 물성 및 가전자대 갈라짐에 대한 광

전류대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Cu, Al, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 CuAlSe₂ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)로부터 결정 구조 및 격자상수를 확인하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CuAlSe₂ 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs(100) 기판 위에 CuAlSe₂ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 PL의 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.

II. 실험

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 16mm, 내경 10mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule 을 만들어 Fig 1의 수평전기로의 중앙에 을 넣고 1 rpm 으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule 이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 올리면서 증심의 온도가 500°C 에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시켰다. 그리고 ampoule 을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10°C 로 온도를 올리기 시작하여 1170°C 에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시켜 CuAlSe₂ 다결정을 합성하였다.

2. HWE에 의한 CuAlSe₂ 단결정 박막 성장

CuAlSe₂ 단결정 박막은 Fig 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4mm tungsten wire 을 직경 35mm 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 : H₂O 를 5 : 1 : 1로 chemical etching 한 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr 로 배기시킨 후, CuAlSe₂ 증발원의 온도를 680°C, 기판의 온도를 410°C 로 하여 0.5 μ m/hr 성장속도로 성장하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

1. CuAlSe₂의 결정구조 및 조성비

1.1. CuAlSe₂ 다결정의 결정구조

합성된 CuAlSe₂ 다결정을 분말로 만들어 측정된 X-ray 회절 무늬를 Fig 9에 보였다. Fig 3에서 보는 바와 같이 회절무늬는 (101), (112), (103), (200), (004), (220), (204), (301), (312), (116) 면 등에서 피크가 나타나고 있으며 이들 회절무늬로부터 (hkl)을 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수는 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[13]으로 구한 결과는 Fig 4와 5에 보였다. Fig4와 5에서 보는 바와 같이 CuAlSe₂ 다결정의 격자상수 $a_0=5.604\text{\AA}$ 과 $c_0=10.999\text{\AA}$ 이었다. 이 값은 Ravhi 등이[14] 보고한 격자 상수 $a_0= 5.610\text{\AA}$ 과 $c_0=10.900\text{\AA}$ 과도 잘 일치함을 알 수 있었다.

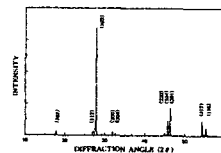


그림 3. CuAlSe₂ 다결정의 X-선 회절 무늬

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 6은 기판의 온도를 410 °C로 하여 성장한 CuAlSe₂ 단결정 박막의 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로 10 K일 때

456.2 nm(2.7177eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 CuAlSe₂ 단결정 박막의 이중 결정 X-선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정 한 결과, Fig 7과 같이 기판의 온도가 410 °C 일때 반폭치값이 127 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 CuAlSe₂ 단결정 박막의 최적 성장조건은 기판의 온도가 410 °C, 증발원의 온도가 680 °C임을 알 수 있었다. CuAlSe₂ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 ν 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 8은 (112)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 680 °C, 기판의 온도를 410 °C로 하여 성장한 CuAlSe₂ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정한 결과, 2.4 μm 로 성장되었음을 알 수 있었다.

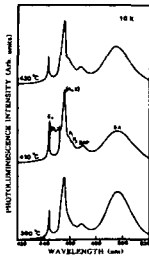


그림 6. CuAlSe₂ 단결정 박막의 기판 온도 변화에 대한 10K에서 PL 스펙트럼

Fig. 6. PL spectrum at 10 K for various substrate temperature.

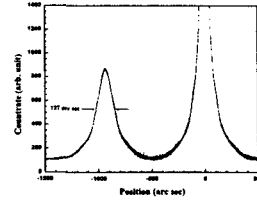


그림 7. CuAlSe₂ 단결정 박막의 이중 결정 X-선 요동곡선

Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of CuAlSe₂ single crystal thin films measured growth temperature of substrate of 410°C.

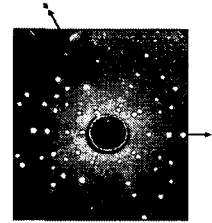


그림 8. 배면 반사법으로 측정된 (112)면의 Laue 무늬
Fig. 8. Back-reflection Laue patterns for the (112) plane.

2. CuAlSe₂ 단결정 박막의 Hall 효과

성장된 CuAlSe₂ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K 까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ 값을 Fig 9에 나타내었다. Fig 9에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 295 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였으며 Fujita[16]의 결과와 같이 77 K에서 293 K까지는 격자 산란 (lattice scattering), 30K에서 77 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density (n)은 온도 $1/T$ 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수($1/T$)에 대한 $\ln n$ 값은 Fig 10과 같다. 활성화 에너지 E_d 는 $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 Fig 10의 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. CuAlSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

CuAlSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수

스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig 11에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 (hν)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 $(\alpha h\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 table 2에 모았다.

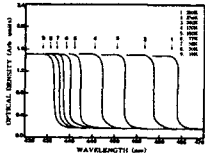


그림 11. CuAlSe₂ 단결정 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼

Fig. 11. Optical absorption spectra according to temperature variation of CuAlSe₂ single crystal thin film.

Fig 12는 CuAlSe₂ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni 식 [17]인

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서, E_g(0)는 0 K에서의 에너지 갭, α와 β는 상수이며, E_g(0)는 2.8382 eV이고 α는 8.68×10⁻⁴ eV/K, β는 155 K이다.

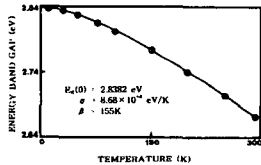


그림 12. CdIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따른 에너지갭 (실선은 Varshni 방정식을 표현)

Fig. 12. Temperature dependence of energy gap in CuAlSe₂ single crystal thin film. (The solid line represents the fit to the Varshni equation)

IV. 결 론

CuAlSe₂ 단결정 박막 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 때이었고, 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 9.24×10¹⁶ cm⁻³과 295 cm²/V·s³인 p형의 단결정 박막이었다. 운반자 농도의 온도의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변화하였으며, ln n 과 온도 1/T에서 구한 활성화 에너지는 124 meV였다. 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 eV, α = 8.68×10⁻⁴ eV/K이고 β = 155 K임을 확인하였다. E_g(T)는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 Γ₄(Z)준위와 전도대 Γ₁(S)사이의 에너지 간격임을 알았다.

10 K의 광전류 spectra값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δcr값은 0.2026 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 Γ₅(x)와 전도대Γ₁(s)사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δso 값은 0.2165 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 Γ₅(y)와 전도대 Γ₁(s)사이에 존재하였다. 10K일 때 광전류 봉우리는 n = 1일때 A₁-, B₁-와 C₁-exciton 봉우리였다.

References

1. L. Roa, J. C. Chervin, A. Chevy, M. Davila, P. grima, and J. Gonzalez, Phys. Stat. Sol., 198, 99 (1996)
2. Nobuyuki Yamamoto, Jpns. J. of Applied Phy., 15, 1909 (1976)
3. V. A. Savchuk, B. V. Korzoun, D. I. Zhigunov, J. Crys. Growth, 158, 385 (1996)