

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 CuAlSe₂ 단결정 박막 성장과 점결함 특성

홍광준*, 유상하

(Kwangjoon Hong*, Sangha You)

조선대학교 물리학과, 광주, 501-759 (062) 230 - 6637

Optical properties and Growth of CuAlSe₂ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

Kwangjoon Hong*, Sangha You, Hyun Kim

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

(* kjhong@mail.chosun.ac.kr)

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(PL) and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The temperature dependence of the energy band gap of the CuAlSe₂ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 2.8382 \text{ eV} - (8.86 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 155\text{K})$. After the as-grown single crystal CuAlSe₂ thin films were annealed in Cu-, Se-, and Al-atmospheres, the origin of point defects of single crystal CuAlSe₂ thin films has been investigated by PL at 10 K. The native defects of V_{Ga} , V_{Se} , Cd_{int} , and Se_{int} obtained by PL measurements were classified as donors or acceptors. And we concluded that the heat-treatment in the Cu-atmosphere converted single crystal CuAlSe₂ thin films to an optical n-type. Also, we confirmed that Al in CuAlSe₂/GaAs did not form the native defects because Al in single crystal CuAlSe₂ thin films existed in the form of stable bonds.

Key words : hot wall epitaxy, single crystal thin film, Hall effect, optical absorption, photoluminescence, point defect

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.

본 연구에서는 CuAlSe₂ 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs(100) 기판 위에 CuAlSe₂ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 PL(photoluminescence)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 성장된 CuAlSe₂ 단결정 박막을 Cu, Al 및 Se 증기 분위기에서 각각 열처리후 광 발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주개에 구속된 exciton(D₀,X)과 중성 받개에 구속된 exciton(A₀,X)에 의한 복사 발광 봉우리 I₂와 I₁ 및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된 CuAlSe₂ 단결정 박막과 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 CuAlSe₂ 단결

정 박막내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다

2. 실험 결과 및 고찰

2.1 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 °C 로 변화시키면서 성장시켰다. 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 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다.

2.2. CuAlSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼

그림 1은 막 성장된(as-grown) CuAlSe₂ 단결정 박막의 10K에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 1에서 단파장대 지역의 미세한 444.1nm(2.7918 eV)의 봉우리는

free exciton emission spectrum이다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결함에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \text{-----}(1)$$

(1)식으로부터 10K일 때, 에너지 띠 간격 E_g 를 2.8377 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 E_{ex}^{Free} 는 0.0459 eV로서 Jaffe[18]가 reflectivity로부터 계산한 exciton binding energy인 0.04eV와 거의 일치한다. 444.1nm(2.7918eV)의 광발광 봉우리는 free exciton(E_x)으로 관측되었다. CuAlSe₂ 시료는 free exciton이 관측되는 것으로 보아 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. 453.8 nm(2.7321 eV)와 456.2 nm(2.7177 eV)의 봉우리는 bound exciton emission 스펙트럼으로 여겨진다. Bound exciton은 중성 혹은 대전된 주개(donor)와 받개(acceptor)에 free exciton이 속박되어 그 주위궤도를 운동하는 계를 말한다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \text{-----}(2)$$

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 bound exciton의 결함에너지이다.

미약한 세기의 453.8 nm(2.7321 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{Se} 에 기인하는 exciton $I_2(D_0, X)$ 인 것으로 생각된다. (2) 식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결함에너지는 0.0597 eV임을 알 수 있었고,

Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2$ 로부터 주개의 이온화 에너지 E_D 값이 0.2985 eV임을 알 수 있었다. PL 봉우리 456.2 nm(2.7177 eV)는 neutral copper vacancy V_{Cu}^0 인 받개에 구속된 exciton $I_1(A_0, X)$ 으로 보인다. I_1 의 에너지 $h\nu$ 는 2.7177 eV이므로 (2)식에 의해서, V_{Cu}^0 인 acceptor에 구속된 exciton $I_1(A_0, X)$ 의 binding energy는 0.0741 eV

임을 알 수 있다. Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1$ 로부터 구한 받개의 이온화 에너지는 0.741 eV임을 알 수 있었다. 또한 $I_1(A_0, X)$ 에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 p형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width half maximum: FWHM)값은 11 meV였다.

REFERENCE

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

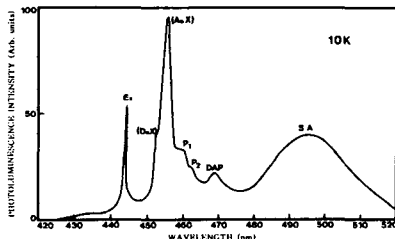


Fig. 1. Photoluminescence spectrum of as-grown single crystal CuAlSe₂ thin film at 10 K.

그림. 1. 막 성장된(as-grown) CuAlSe₂ 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼