Hot Wall Epitaxy (HWE)에 의한 $CdGa_2Se_4$ 박막 성장과 광학적 특성

홍 명 석*, 홍 광 준**
조선대학교 기계공학과, 조선대학교 물리학과

Growth and Optical Properties for $CdGa_2Se_4$ epilayer by Hot Wall Epitaxy

*Myoungseok Hong, **Kwamgjoon Hong
*Department of Mechanical Engineering, Chosun University
**Department of Physics, Chosun University

Abstract : The stochiometric mix of evaporating materials for the $CdGa_2Se_4$ single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, $CdGa_2Se_4$ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperature were 630 ℃ and 420 ℃, respectively. The crystalline structure of single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of $CdGa_2Se_4$ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are 8.27×10^{17} cm^{-3}, 345 $cm^2/V\cdot s$ at 293 K, respectively. From the photoluminescence measurement on $CdGa_2Se_4$ single crystal thin film, we observed free excition (E_X) existing only high quality crystal and neutral bound exiciton (D^o,X) having very strong peak intensity. Then, the full-width-at -half-maximum(FWHM) and binding energy of neutral donor bound excition were 8 meV and 13.7 meV, respectivity. By Haynes rule, an activation energy of impurity was 137 meV.

1. 서 론

$CdGa_2Se_4$는 $I-III_2-VI_4$족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 2.3 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 발광소자[1], 태양전지[2], LED (light emitting diode)[3],광전도 소자[4]에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다[5,6].

본 연구에서는 수평전기로를 제작하여 6N의 Cd, Ga, Se 시료를 mole비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 $CdGa_2Se_4$ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)을 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 $CdGa_2Se_4$다결정은 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs (100) 위에 $CdGa_2Se_4$ 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 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격의 온도 의존성과 에너지 띠간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위를 분석 하여 광전소자(optoelectric device)로서의 가능성을 알아보았다.

2. 실험 결과 및 고찰

2.1. $CdGa_2Se_4$ 단결정 박막의 에너지 띠간격

단결정 박막의 광흡수 특성에서 $CdGa_2Se_4$는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광 energy(hv) 및 광흡수 계수(α)와 $CdGa_2Se_4$ 단결정 박막의 energy gap (E_g) 사이에는

$$(\alpha hv)^2 \sim (hv - E_g) \quad \text{-----(1)}$$

의 관계가 있다. 직선이 $(\alpha hv)^2=0$인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당된다. 기판의 온도가 420 ℃일 때 $CdGa_2Se_4$ 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 2.34 eV였다.

2.2. $CdGa_2Se_4$ 단결정 박막의 PL 스펙트럼

그림 1은 $CdGa_2Se_4$ 단결정 박막의 10K에서 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 1에서 단파장대에서 미세한 세기의 520.3 nm(2.3829 eV)와 522.7 nm(2.3720 eV)의 광발광 봉우리는 exciton과 photon과의 상호작용으로 polariton이 생기고 free exciton의 upper polariton E_X^U과 lower polariton E_X^L로 보아지나, 반절연성 GaAs기판위에 $CdGa_2Se_4$ epi-layer가 있는 시료의 PL 스펙트럼이여서 다음과 같이 고찰된다.으로 표현된다 (δE_X^{hh}와 δE_X^{lh}는 각각 $\vec{k}=0$에서 strain에 따라 변하는 heavy-hole-exciton과 light-hole-exciton의 binding energy이다. 이와같은 결과는 epi-layer가 격자완화(lattice relaxation)없이 pseudomorpic하게 성장 되었음을 말해준다.10K일 때, E_g

를 2.4312 eV로 하여 (4)식으로 부터 구한 free excition binding energy δE_X^{lh}는 0.0483 eV 로서 Bacewiez 등이 reflectivity로 부터 구한 exciton binding energy인 0.0453 eV와 거의 일치한다. 520.3 nm(2.3829 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton(E_x)으로 관측되었다. $CdGa_2Se_4$ 시료는 free exciton이 관측되는 것으로 보아 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. Bound exciton이 방사 재결합할때 방출되는 photon의 에너지는

$$I_2(h\nu) = E_g - \delta E_X^{lh} - 0.15_D \quad \text{-----(2)}$$

이다. 그림 1에서 가장 우세하게 보이는 523.3 nm(2.3692 eV) 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{Se} 광발광 봉우리에 기인하는 I_2 (D^0,X)인 것으로 생각된다. (2)식으로 부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0137 eV였으며, Haynes rule에 의하여 $E_{BX}/E_D \simeq 0.1$으로부터 구한 주개의 이온화 에너지는 약 0.137 eV정도임을 알 수 있다. 또한 I_2 (D^0,X)에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반치폭(full width half maximun : FWHM)값은 8 meV였다. 525.1 nm(2.3611 eV)는 V_{cd}에 의한 중성 acceptor-bound exciton에 기인하는 광발광 봉우리 I_1(A^0,X)인 것으로 생각된다. (2)식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 0.0218 eV임을 알 수 있고, Haynes rule에 의하여 $E_{BX}/E_D \simeq 0.2$로부터 받개의 이온화 에너지를 0.109 eV임을 알 수 있었다. 531.9 nm(2.3309 eV)의 peak는 donor-acceptor pair(DAP) 발광이고, 623.7 nm(1.9878 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.

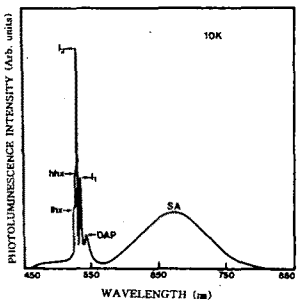

Fig. 1. Photoluminescence spectrum of $CdGa_2Se_4$ single crystal thin films at 10K.

3. 결 론

$CdGa_2Se_4$ 단결정 박막은 HWE 방법으로 성장되었다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 $CdGa_2Se_4$ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 기판의 온도가 420 ℃, 증발원의 온도가 630 ℃ 일때 최적 성장 조건인데, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 139 arcsec였다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 8.27×10^{17} cm^{-3}, 345 $cm^2/V{\cdot}s$ ^{3}인 n형의 단결정 박막이였다.

광전류 봉우리의 10K에서 단파장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된 ΔCr(crystal field splitting)은106.5 meV, ΔSo (spin orbit coupling)는 418.9 meV였다.

광발광 측정으로부터 우리는 질이 좋은 결정에서만 관측되는 free exciton 발광을 관측하였다. n-형임을 나타내는 매우 강한 세기의 중성 주개 bound exciton의 반폭치는 8 meV이 였고 결합 에너지는 13.7 meV, 그리고 활성화 에너지는 137 meV로써 Cu, Ag가 중성 주개 역할 한 것으로 해석되었다.

Reference

[1] G. B. Abdullav, V. G. Agaer, and E. Yu. Salaer, "Photoconductivity, Trapping, and Recombination in $CdGa_2Se_4$ Single crystals," Soviet, Physics-Semiconductors, Vol. 6, No. 9, pp. 1492-1496, 1973.

[2] S. I. Radautsan, V. F. Ihitar, and M. I. Shmiglyuk, "Heterojunction formation in (CdZn)S/$CdGa_2Se_4$ Ternary Solar Cells," Soviet, Physics-Semiconductors, Vol. 5, No. 11, pp. 1959-1960, 1972.

[3] Pokivits, and M. Wijnakkev, "Photoluminescience and phconductivity measurements on $CdGa_2Se_4$," J. Phys. C : Solid State Phys., Vol. 11, pp. 2361-2370,