

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의해 성장된 CdIn₂S₄ 단결정 박막 성장의 광학적 특성

윤석진*, 홍광준**

*조선대학교 화학교육과, **조선대학교 물리학과

The Effect of Thermal Annealing and Growth of CdIn₂S₄ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

*Seokjin Yun, **Kwangjoon Hong

*Department of Chemistry Education, Chosun University,

**Department of Physics, Chosun University

Abstract : A stoichiometric mixture of evaporating materials for CdIn₂S₄ single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, CdIn₂S₄ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by hot wall epitaxy(HWE) system. The source and substrate temperatures were 630 °C and 420 °C, respectively. After the as-grown CdIn₂S₄ single crystal thin films was annealed in Cd-, S-, and In-atmospheres, the origin of point defects of CdIn₂S₄ single crystal thin films has been investigated by the photoluminescence(PL) at 10 K. The native defects of V_{Cd}, V_S, Cd_{int}, and S_{int} obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the S-atmosphere converted CdIn₂S₄ single crystal thin films to an optical p-type. Also, we confirmed that In in CdIn₂S₄/GaAs did not form the native defects because In in CdIn₂S₄ single crystal thin films existed in the form of stable bonds.

Key words : hot wall epitaxy, single crystal thin film, origin defect, heat treatment effect

I. 서론

CdIn₂S₄는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈폭이 2.62 eV[1]인 직접천이형 반도체이어서 광전도체(photoconductor)[2], 태양전지[3], LED(light emitting diode)[4] 등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정 성장과 물성 연구가 활발히 진행되고 있다[5,6].

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Cd, In과 S 시료를 mole 비로 칭량하고 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 CdIn₂S₄ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)를 측정하여 결정 구조 및 격자 상수를 구하였으며, EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 성장된 CdIn₂S₄ 단결정 박막을 Cd, In 및 S 증기 분위기에서 각각 열처리하고 광발광 spectra를 측정하였다. 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 미치는가 연구하였다.

II. 실험

2. 1. 광발광(photoluminescence) 측정

성장된 CdIn₂S₄ 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Cd 레이저(Nippon, 442 nm, 50 mW)를 썰에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping하고 monochromator로 분광하였으며 분광된 빛을 PM tube(RCA, C3 - 1034)로 받아 lock-in-amplifier로 증폭하여 X-Y recorder로 기록하였다. 이때, cryogenic helium refrigerator(AP, CSA-202B)로 cryostat (AP, DE-2025)의 온도를 상온에서 저온으로 내리면서 측정하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

3.1 광발광 스펙트럼

Fig. 1에 성장된(as-grown) CdIn₂S₄ 단결정 박막의 10 K에서 광발광 spectrum을 보였다. Fig. 1의 단파장대의 457.8 nm(2.7082 eV)와 459.2 nm(2.7 eV)는 exciton과 photon과의 상호 작용으로 polariton이 생기고 free exciton의 upper polariton E_x^u과 lower polariton E_x^l로 보아지나, 반질연성 GaAs기판 위에 CdIn₂S₄ 단결정 박막 시료의 PL

스펙트럼이어서 다음과 같이 고찰된다

GaAs기판의 a_0 값은 5.65 \AA 이고, 본 연구에서 이 기판 위에 성장한 CdIn_2S_4 단결정 박막의 a_0 값은 10.83 \AA 이다.

CdIn_2S_4 단결정 박막의 a_0 값은 GaAs기판의 a_0 값보다 큰 값이어서 GaAs기판 위의 CdIn_2S_4 에 압축성 응력을 주어 CdIn_2S_4 는 strain을 받는다. 그래서, CdIn_2S_4 단결정 박막에 $\vec{k} = 0$ 에서 축퇴되었던 가전자대가 격자 부정합으로 인해 발생하는 변형에 의해 갈라지면서 heavy-hole-exciton(hhx, 2.7000 eV)과 light-hole-exciton(lhx, 2.7082 eV)로 분리된다고 본다. 이때, lhx와 hhx는

$$2.7000 = \text{hhx} = E_g(10) - \delta E_x^{\text{hh}} \quad (1)$$

$$2.7082 = \text{lhx} = E_g(10) - \delta E_x^{\text{lh}} \quad (2)$$

으로 표현된다 (1)과 (2)식에서 δE_x^{hh} 와 δE_x^{lh} 는 각각 $\vec{k} = 0$ 에서 strain에 따라 변하는 heavy-hole-exciton과 light-hole-exciton의 binding energy이다. 이와 같은 결과는 CdIn_2S_4 단결정 박막이 격자 완화(lattice relaxation)없이 pseudomorphic하게 성장되었음을 말해준다.

10 K일 때, E_g 를 2.7112 eV 로 하여 (2)식으로 부터 구한 free exciton binding energy δE_x^{lh} 는 0.003 eV 로서 Shay 등[19]이 reflectivity로부터 구한 exciton binding energy인 0.004 eV 와 거의 일치한다.

Fig. 1에서 가장 우세하게 보이는 463.9 nm (2.6726 eV)인 I_2 봉우리는 neutral sulfur vacancy V_s^0 인 주개에 구속된 exciton(D^0, X)[20]으로 보인다. I_2 의 에너지 $h\nu$ 는 2.6726 eV 이고

$$h\nu = E_g - E_{FX} - E_{BX} \quad (3)$$

에서 E_{BX} 는 bound exciton의 binding energy이므로 V_s^0 인 donor에 구속된 exciton(D^0, X)의 binding energy는 0.0356 eV 이다. 주개 V_s^0 의 이온화 에너지는 Halsted 등에 의해

$$\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2 \quad (4)$$

와 같은 공식을 사용한다. E_D 는 주개의 이온화 에너지이므로 E_D 값이 0.178 eV 정도임을 알 수 있다. 이때, 광발광 봉우리 세기의 반치폭(full width half maximum : FWHM)값은 14 meV 였다. 또한, I_2 (D^0, X)에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다.

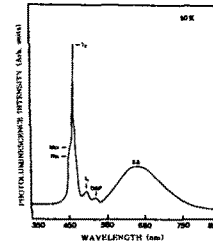


Fig. 1. Photoluminescence spectrum of CdIn_2S_4 single crystal thin film at 10 K.

IV. 결론

CdIn_2S_4 단결정 박막은 HWE 방법으로 성장되었다. As-grown CdIn_2S_4 단결정 박막의 10 K일 때 PL spectrum으로부터 light-hole-exciton binding energy δE_x^{lh} 는 0.003 eV 임을 알았다. 그리고, neutral sulfur vacancy V_s^0 인 donor에 구속된 exciton(D^0, X)의 binding energy는 0.0356 eV 이다. 주개의 이온화 에너지 E_D 는 0.178 eV 임을 알 수 있다. 또한, neutral cadium vacancy V_{Cd}^0 인 받개에 구속된 exciton(A^0, X) binding energy는 0.2345 eV 임을 알 수 있다. 받개의 이온화 에너지 E_A 는 2.345 eV 임을 알 수 있다.

REFERENCE

- [1] H. Nakanish, "Study of the band edge in CdIn_2S_4 by photovoltaic effect", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 19, p 103, 1980