

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 CdGa₂Se₄ 단결정 박막 성장과 점결함

홍광준

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

Growth and point defect for CdGa₂Se₄ single crystal thin film by hot wall epitaxy

Kwangjoon Hong

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

Abstract : The stoichiometric mix of evaporating materials for the CdGa₂Se₄ single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, CdGa₂Se₄ 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 °C and 420 °C, respectively. After the as-grown single crystal CdGa₂Se₄ thin films were annealed in Cd-, Se-, and Ga -atmospheres, the origin of point defects of single crystal CdGa₂Se₄ thin films has been investigated by PL at 10 K. The native defects of V_{Cd}, 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 Cd-atmosphere converted single crystal CdGa₂Se₄ thin films to an optical p-type. Also, we confirmed that Ga in CdGa₂Se₄/GaAs did not form the native defects because Ga in single crystal CdGa₂Se₄ thin films existed in the form of stable bonds.

Key Words : optimum growth condition, optical absorption, photoluminescence, point defect

1. 서 론

CdGa₂Se₄는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 2.5 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]. 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 기본 물성 및 광발광 실험을 이용한 CdGa₂Se₄ 결정내의 점결함(point defect) 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 합성된 CdGa₂Se₄ 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs(100) 기판 위에 CdGa₂Se₄ 단결정 박막을 성장시켰을 성장된 CdGa₂Se₄ 단결정 박막을 Cd, Ga 및 Se 증기 분위기에서 각각 열처리한후 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.

2. 실험

2.1. HWE에 의한 CdGa₂Se₄ 단결정 박막 성장

CdGa₂Se₄ 단결정 박막은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하여 성장하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire 을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CdGa₂Se₄ 다결정의 분말을 사용하였고 GaAs(100) 를 기판으로 사용하였다. CdGa₂Se₄ 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, CdGa₂Se₄ 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 400 ~ 440 °C로 변화 시키면서 성장하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. HWE에 의한 CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 CdGa₂Se₄ 단결정 박막 성장은 우선적

으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 400 ~ 440 °C로 변화시키면서 성장시켰다. 성장된 박막들의 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, 기판의 온도가 420 °C일 때 반폭치(FWHM)값이 132 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C임을 알 수 있었다.

3.2. As-grown CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 PL 스펙트럼

그림 1은 CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 10K에서 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 1에서 단파장대에서 미세한 세기의 474.5 nm(2.6128 eV)와 475.6 nm (2.6068 eV)의 광발광 봉우리는 exciton과 photon과의 상호작용으로 polariton이 생기고 free exciton의 upper polariton E_{XU}과 lower polariton E_{XL}로 보여진다.heavy-hole-exciton (hhx, 2.6068 eV)과 light-hole- exciton (lhx, 2.6128 eV)로 분리된다고 본다. 이때 lhx와 hhx는

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

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

으로 표현 된다. 10 K일 때, E_g를 2.6398 eV로 하여 (2)식으로 부터 구한 free exciton binding energy δE_x^{lh}는 0.0270 eV로서 Bacewicz등이 reflectivity로 부터 구한 exciton binding energy인 0.0278 eV와 거의 일치한다. 474.5 nm(2.6128 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton으로 관측되어 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

$$I_2(h\nu) = E_g - \delta E_x^{lh} - 0.15D \quad (4)$$

이다.

그림 1에서 가장 우세하게 보이는 477.0 nm(2.5991 eV) 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{Se}에 기인하는 exciton I₂(D₀, X)인 것으로 생각된다. (4)식으로 부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0137 eV였으며, Haynes rule에 의하여 E_{BX} / E_D ≅ 0.1 으로부터 구한 주개의 이온화 에너지는 약 0.137 eV정도임을 알 수 있다.

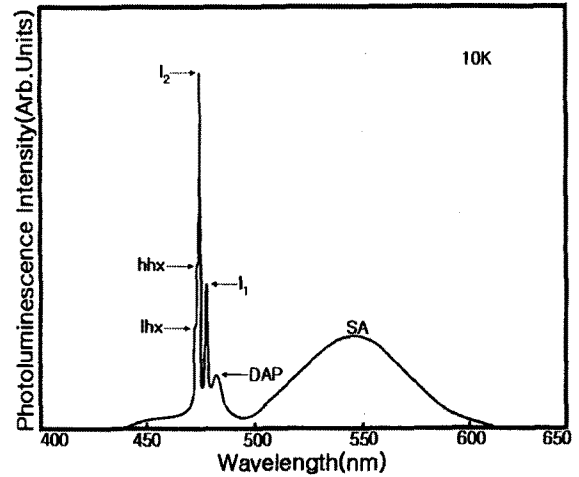


Fig. 1. 막 성장된(as-grown) CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼

Fig. 1. Photoluminescence spectrum of as-grown single crystal CdGa₂Se₄ thin film at 10 K.

4. 결론

CdGa₂Se₄ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. As-grown CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 구한 결합에너지 free excitation binding energy δE_x^{lh}는 0.0270 eV임을 알았다. 그리고, neutral selenium vacancy V_{Se}⁰인 주개에 구속된 exciton I₂(D₀, X)의 결합에너지는 0.0137 eV이다. 주개의 이온화 에너지 E_D는 0.137 eV eV임을 알 수 있었다. 또 PL 측정으로부터 성장된 CdGa₂Se₄ 결정에서 δE_x^{hh}와 δE_x^{lh}와 bound 엑시톤의 존재는 성장된 결정이 양질의 단결정임을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] G. B. Abdullav, V. G. Agaer, and E. Yu. Salaer, "Photoconductivity, Trapping, and Recombination in CdGa₂Se₄ Single