

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 광전류 연구

유상하, 홍광준

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

Photocurrent properties for CdGa₂Se₄ single crystal thin film grown by using hot wall epitaxy(HWE) method

Sangha You, Kwangjoon Hong

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

Abstract : Single crystal CdGa₂Se₄ layers were grown on a thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate at 420 °C with the hot wall epitaxy (HWE) system by evaporating the polycrystal source of CdGa₂Se₄ at 630 °C prepared from horizontal electric furnace. The photocurrent and the absorption spectra of CdGa₂Se₄ /SI(Semi-Insulated) GaAs(100) are measured ranging from 293 K to 10K. The temperature dependence of the energy band gap of the CdGa₂Se₄ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 2.6400 \text{ eV} - (7.721 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 399 \text{ K})$. Using the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model, the crystal field energy(Δ_{cr}) and the spin-orbit splitting energy(Δ_{so}) for the valence band of the CdGa₂Se₄ have been estimated to be 106.5 meV and 418.9 meV at 10 K, respectively. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A₁-, B₁-, and C₁₁-exciton peaks.

Key Words : CdGa₂Se₄, energy band gap, photocurrent spectrum, crystal field splitting energy

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].

본 연구에서는 HWE 방법을 이용하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs (100) 기판 위에 CdGa₂Se₄ 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 최적 성장조건을 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)에 의한 갈라짐(splitting) 에너지 Δ_{cr} 값과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) 에너지 Δ_{so} 값을 구하였으며, 또한 광전류 봉우리의 exciton 양자수 n 값을 구하여 광센서로서의 응용 가능성을 알아보았다.

2. 실험 결과 및 고찰

2.1 CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 9에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 (hv)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고

$(\alpha hv) \sim (hv - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하였다. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [16]인

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 2.6400 eV이고 α 는 7.721×10^{-4} eV/K, β 는 399 K이다.

2.2 CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 1은 CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정한 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 3에 정리하였다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지 갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는 CdGa₂Se₄ 단결정 박막은 정방정계(tetragonal)구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 정방정계(tetragonal)구조는 3개의 봉우리 $A(\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2)$, $B(\Gamma_3 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1)$, $C(\Gamma_3 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1)$ 전이에 의한 것으로 분석되고 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 2에 보였다.

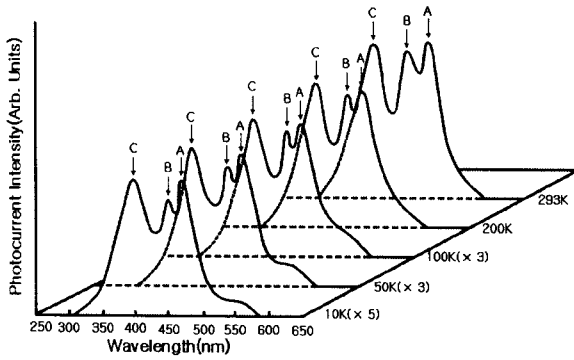


Fig. 1. Photocurrent spectra of single crystal CdGa₂Se₄ thin film

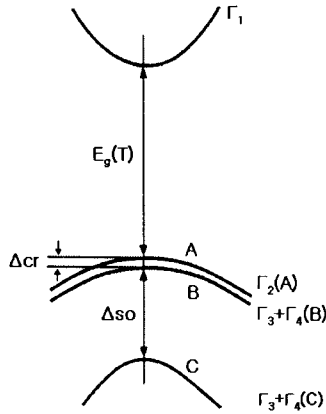


Fig. 2. Fine structure for energy level of CdGa₂Se₄

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline filed의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델¹⁹, Hamilton matrix^[19]

$$E_{(2)} = \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cr}) - (+) \left[\frac{1}{4}(\Delta_{so} + \Delta_{cr})^2 - \frac{2}{3}\Delta_{so}\Delta_{cr} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

로 표현하였다. 단 여기서 E₁과 E₂는 다음과 같다. 실험에 의해 찾은 A-, B-그리고 C-exciton의 에너지를 E_{FX}(A), E_{FX}(B)그리고 E_{FX}(C)라 표기하면 E₁ = E_{FX}(B)-E_{FX}(A)이고 E₂ = E_{FX}(B)-E_{FX}(C)이다. E₁과 E₂는 각각 Δcr과 Δso값을 찾는 산파역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 E₁과 E₂ 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δcr과 spin-orbit splitting Δso값을 찾았다. 또한 CdGa₂Se₄ 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 E_g(T)인 Varshni관계식으로 부터 10 K때의 에너지 띠 간격 E_g(10)값과 10 K때 광전류의 에너지의 차이로 부터 free exciton binding energy, E_{FX}를 찾았다. 이어서 293 K에서 10 K까지 사이의 광전류 봉우리(PP)에는 장파장대(L), 중간파장대(M)와 단파장대(S)들의 에너지를 각각 E_{PP}(L), E_{PP}(M) 그리고 E_{PP}(S)로 표기하여 exciton 양자수 n값을 확인하였다.

CdGa₂Se₄ /SI GaAs(100)의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구

한 E₁과 E₂는 각각 다음과 같다.

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,L) = 2.6357 - 2.5443 = 0.0914 \text{ eV} \\ E_2 &= E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,S) = 2.6357 - 3.0303 = -0.3946 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3)$$

E₁과 E₂값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면 Δcr = 0.1065 eV, Δso = 0.4189 eV 이다. 이때 Δcr 값 0.1065 eV는 Bacewicz등이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting 에너지 Δcr 0.10 eV값들과 잘 일치하고 있고, spin-orbit splitting 에너지 Δso의 측정값 0.4189 eV 역시 Bacewicz등이 보고한 0.41 eV값과 거의 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진 Δcr과 Δso의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다. Varshni의 E_g(T) 공식(1)로부터 10 K일때의 에너지 띠 간격 E_g(10)값은 Table 2에서 2.6398 eV 이고, Table 3에서 10 K일 때 E_{PP}(10,L) = 2.6390 eV 이므로 E_g(10) = E_{FX} + E_{PP}(10,L) eV에서 E_{FX} = 2.6398 - 2.6390 = 0.0008 eV이다. 그러므로 free exciton binding energy E_{FX} = 0.0008 eV임을 알 수 있었다. 10 K일 때, E_g(10) = 2.6398 eV, 10 K일 때 E_{PP}(10,L) = 2.6390 eV 이므로 E_{FX}(10) = E_g(10) - E_{PP}(10,L) = E_{FX} / n² 이므로, E_{FX}(10) = 2.6398 - 2.6390 = 0.0008 eV = E_{FX} / 1² = 0.0008 eV 이다. 따라서 E_{FX}(10)는 E_{FX} / 1²에서 n=1 이므로, 10 K일때 광전류 봉우리 장파장대의 에너지 E_{PP}(10,L)은 n = 1일 때 가전자대 Γ₂에서 전도대 Γ₁로 떨어 생긴 A₁-exciton 봉우리이다. 동일한 방법으로 구한 E_p(10, M) 봉우리는 Γ₃ + Γ₄ 가전자대에서 전자가 Γ₁ 전도대에서 아래로 에너지가 0.0008 eV 간격인 n=1인 계도로 들떠 생긴 B₁-exciton 봉우리이다. 또한 E_p(10, S)봉우리는 Γ₃ + Γ₄ 가전자대에서 전자가 Γ₁ 전도대 밑으로 0.0910 eV 아래에 있는 n=11인 계도로 들떠 생긴 C₁₁-exciton 봉우리이다.

3. 결 론

CdGa₂Se₄ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다.

10 K의 광전류 spectra값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting 에너지 Δcr값은 0.1065 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 Γ₁과 전도대 Γ₂사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting 에너지 Δso 값은 0.4189 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 Γ₃ + Γ₄ 가전자대와 Γ₁ 전도대 사이에 존재하였다. 10K일 때 광전류 봉우리는 A₁-, B₁-와 C₁₁-exciton 봉우리였다.

참고문헌

- [1] G. B. Abdullav, V. G. Agaer, and E. Yu. Salaer, "Photoconductivity, Trapping, and Recombination in CdGa₂Se₄ Single crystals,"Soviet Physics-Semiconductors. 6(9) (1973) 1492.