

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 CuAlSe₂ 단결정 박막의 성장과 에너지 밴드갭의 온도 의존성

윤석진*, 홍광준**

*조선대학교 화학 교육과, **조선대학교 물리학과

Growth and temperature dependence of energy band gap for CuAlSe₂ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

*Seokjin Yun, **Kwangjoon Hong

*Department of Chemistry Education, Chosun University, **Department of Physics, Chosun University

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 and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of single crystal CuAlSe₂ thin films measured with Hall effect by van der Pauw method are $9.24 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $295 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the CuAlSe₂ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 2.8382 \text{ eV} - (8.68 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 155 \text{ K})$.

Key word : single crystal CuAlSe₂ thin films , Hall effect, energy band gap , Varshni's relation , absorption spectra

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. HWE 방법으로 성장시킨 CuAlSe₂ 단결정 박막의 기본 물성 및 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 합성된 CuAlSe₂ 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs (100) 기판 위에 CuAlSe₂ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 photoluminescence(PL)의 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 광전류(photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) ΔCr 과 ΔSo 를 구하고, 광 전류 봉우리의 exciton 양자수 n 값을 알아보았다.

2. 실험

2.1 HWE에 의한 CuAlSe₂ 단결정 박막 성장

CuAlSe₂ 단결정 박막은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하여 성장시켰다. 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 CuAlSe₂ 다결정의 분말을 사용하였고 GaAs(100) 를 기판으로 사용하였다.

CuAlSe₂ 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, CuAlSe₂ 증발원의 온도를 680 °C, 기판의 온도를 390 ~ 410 °C 로 하여 0.5 $\mu\text{m/hr}$ 성장속도로 성장하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 CuAlSe₂ 단결정 박막의 광흡수

CuAlSe₂ 단결정 박막의 온도에 따른 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig 9에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지 (hv)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 $(\alpha hv) \sim (hv - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하였다.

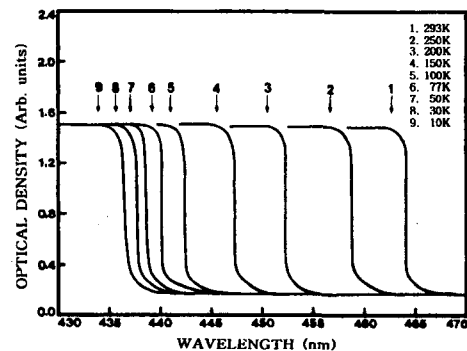


Fig. 1. Optical absorption spectra as a function of temperature for single crystal CuAlSe₂ thin films.

Fig 2는 CuAlSe₂ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다.

Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 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 2.8382 eV이고 α 는 8.68×10^{-4} eV/K, β 는 155 K이다.

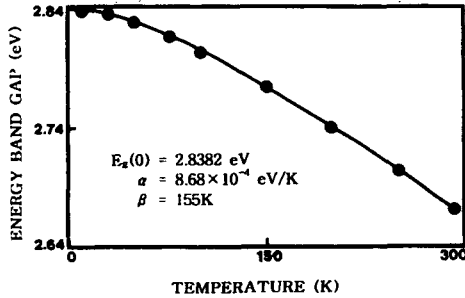


Fig. 2. Temperature dependence of energy gap in single crystal CuAlSe₂ thin film. (The solid line represents the fit to the Varshni equation)

3.2 CuAlSe₂ 단결정 박막의 광전류

Fig. 3은 CuAlSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정한 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치를 구하였다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는 CuAlSe₂ 단결정 박막은 정방정계 (tetragonal) 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like계도는 P_x, P_y, P_z와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 정방정계 (tetragonal) 구조는 3개의 봉우리 A($\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$), B($\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$), C($\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$) 전이에 의한 것으로 분석되고 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸다. Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix ;

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

로 표현하였다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 E₁과 E₂값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δ_{cr} 과 spin-orbit splitting Δ_{so} 값을 찾았다. 또 CuAlSe₂ 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 E_g(T)인 Varshni관계식으로 부터 10 K때의 table 2의 에너지 띠 간격 E_g(10)값과 10 K때 table 3의 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 표기해 exciton 양자수 n값을 확인하였다

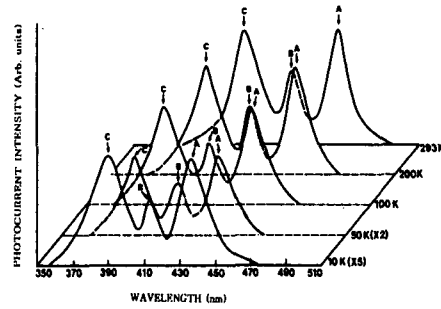


Fig. 3. Photocurrent spectra of single crystal CuAlSe₂ thin film

CuAlSe₂/Si GaAs(100)의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한 E₁과 E₂는 각각 다음과 같다.

$$E_1 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,L) = 3.0013 - 2.8371 = 0.1642 \text{ eV}$$

$$E_2 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,S) = 3.0013 - 3.1794 = -0.1781 \text{ eV} \quad (3)$$

E₁과 E₂값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면 $\Delta_{cr} = 0.2026 \text{ eV}$, $\Delta_{so} = 0.2165 \text{ eV}$ (4)이다. 이 값들은 Sho, Shirakata등이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting $\Delta_{cr} = 0.2018 \text{ eV}$, spin-orbit splitting $\Delta_{so} = 0.2160 \text{ eV}$ 값과 근사값임을 알 수 있었다. Varshni의 E_g(T) 공식 (1)로부터 10 K일때의 에너지 띠 간격 E_g(10)값은 table 2에서 2.8377 eV 이고, table 3에서 10K일 때 E_{PP}(10,L) = 2.8371eV 이므로 E_g(10) = E_{FX} + E_{PP}(10,L) = E_{FX} + 2.8371 eV에서 E_{FX} = 2.8377 - 2.8371 = 0.0006 eV이다. 그러므로 free excitation binding energy E_{FX} = 0.0006 eV이다.

4. 결 론

CuAlSe₂ 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 E_g(T)는 Varshni equation의 E_g(T) = E_g(0) - $\frac{\alpha T^2}{T + \beta}$ 에서 E_g(0) = 2.8382 eV, $\alpha = 8.68 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 이고 $\beta = 155 \text{ K}$ 임을 확인하였다. E_g(T)는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 $\Gamma_4(z)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이의 에너지 간격임을 알았다. 10 K의 광전류 spectra값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δ_{cr} 값은 0.2026 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 $\Gamma_5(x)$ 와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이에서 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δ_{so} 값은 0.2165 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 $\Gamma_5(y)$ 와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이에서 존재하였다. 10K일 때 광전류 봉우리는 n = 1일때 A₁-, B₁-와 C₁-exciton 봉우리였다.

References

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