광전류 측정으로부터 얻어진 $CdGa_2Se_4$ 에피레이어의 결정장 갈라짐에 대한 에너지

홍광준
조선대학교 물리학과

Crystal field splitting energy for $CdGa_2Se_4$ epilayers obtained by photocurrent measurement

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

Abstract : Single crystal $CdGa_2Se_4$ layers were grown on a thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate at 420 ℃ with the hot wall epitaxy (HWE) system by evaporating the polycrystal source of $CdGa_2Se_4$ at 630 ℃. 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 $CdGa_2Se_4$ thin films measured with Hall effect by van der Pauw method are 8.27×10^{17} cm^{-3}, 345 $cm^2/V\cdot s$ at 293 K, respectively. The photocurrent and the absorption spectra of $CdGa_2Se_4$ /SI(Semi-Insulated) GaAs(100) are measured ranging from 293 K to 10K. The temperature dependence of the energy band gap of the $CdGa_2Se_4$ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 2.6400\ eV - (7.721\times 10^{-4}\ eV/K)T^2/(T + 399\ K)$. Using the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model, the crystal field energy(Δcr) and the spin-orbit splitting energy(Δso) for the valence band of the $CdGa_2Se_4$ 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 A_1-, B_1-, and C_{11}-exciton peaks.

Key Words : $CdGa_2Se_4$, energy band gap, photocurrent spectrum, crystal field splitting energy , spin-orbit splitting energy

1. 서 론

$CdGa_2Se_4$는 $I-III_2-VI_4$족 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 합성된 $CdGa_2Se_4$ 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs (100) 기판 위에 $CdGa_2Se_4$ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 PL(photoluminescience)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 Δcr 값과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) 에너지 Δso 값을 구하였으며, 또한 광전류 봉우리들의 exciton 양자수 n 값을 구하여 광센서로서의 응용 가능성을 알아보았다.

2 . 실험 결과 및 고찰

2.1. $CdGa_2Se_4$ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼

2.1.1 $CdGa_2Se_4$ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

$CdGa_2Se_4$ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지 (hv)에 대응하는 광흡수 계수 (α) 를 구하고 $(\alpha h\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하였다 .$CdGa_2Se_4$ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 인

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

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

2.1.2 $CdGa_2Se_4$ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 1은 $CdGa_2Se_4$ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K 에서 10 K 까지 온도를 변화시키면

서 측정한 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치를 정리하였다. 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[18] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 2에 보였다.

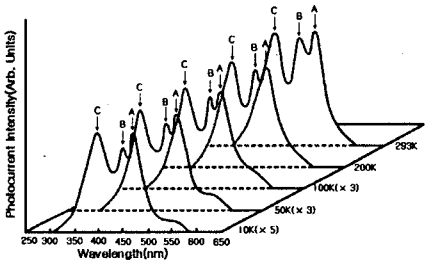

Fig. 1. Photocurrent spectra of single crystal $CdGa_2Se_4$ thin film

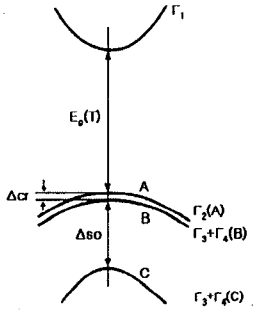

Fig. 2. Fine structure for energy level of $CdGa_2Se_4$

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline filed의 동시 효과 에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을 표현하였다. 단 여기서 E_1과 $E_{(2)}$는 다음과 같다. 실험에 의해 찾은 A-, B-그리고 C-exciton의 에너지를 $E_{FX}(A)$, $E_{FX}(B)$그리고 $E_{FX}(C)$라 표기하면 $E_1 = E_{FX}(B)-E_{FX}(A)$이고 $E_2 = E_{FX}(B)-E_{FX}(C)$이다. E_1과 E_2는 각각 Δcr과 Δso값을 찾는 산파역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로 부터 E_1과 E_2 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δcr과 spin-orbit splitting Δso값을 찾았다. 또한 $CdGa_2Se_4$ 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 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.

$CdGa_2Se_4$ /SI GaAs(100) 의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한 E_1과 E_2는 각각 다음과 같다.

$$E_1 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,L) = 2.6357 - 2.5443 = 0.0914 \text{ eV}$$
$$E_2 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,S) = 2.6357 - 3.0303 = -0.3946 \text{ eV} \quad (1)$$

E_1과 E_2값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta cr = 0.1065 \text{ eV}, \ \Delta so = 0.4189 \text{ eV} \quad (2)$$

이다. 이때 Δcr값 0.1065 eV는 Bacewiez등18)이 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 Bacewiez등이 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.

3. 결 론

$CdGa_2Se_4$ 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 Γ_1과 전도대 Γ_2사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting 에너지 Δso 값은 0.4189 eV이며, 이값은 가전자대 갈라짐에 의한 $\Gamma_3 + \Gamma_4$ 가전자대와 Γ_1 전도대 사이에 존재하였다. 10K일 때 광전류 봉우리는 A_1-, B_1-와 C_{11}-exciton 봉우리였다.

참고 문헌

[1] G. B. Abdullav, V. G. Agaer, and E. Yu. Salaer, "Photoconductivity, Trapping, and Recombination in $CdGa_2Se_4$ Single crystals,"Soviet, Physics-Semiconductors. 6(9) (1973) 1492.

[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. 5(11) (1972) 1959.

[3] Pokivits, and M. Wijnakkev, "Photoluminescience and phoconductivity measurements on $CdGa_2Se_4$," J. Phys. C : Solid State Phys. 11 (1978) 2361.