

논문 2001-10-6-08

Hot Wall Epitaxy (HWE)에 의한 CdGa₂Se₄ 단결정 박막 성장과 특성

최승평*, 홍광준*

Growth and Characterization of CdGa₂Se₄ Single Crystal Thin Films by Hot Wall Epitaxy

S. P. Choi*, K. J. Hong*

요 약

수평 전기로에서 CdGa₂Se₄ 다결정을 합성하여 HWE 방법으로 CdGa₂Se₄ 단결정 박막을 반절연성 GaAs(100) 위에 성장하였다. CdGa₂Se₄ 단결정 박막은 증발원과 기판의 온도를 각각 630℃, 420℃로 성장하였다. 10K에서 측정된 광발광 exciton 스펙트럼과 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM)을 분석하여 단결정 박막의 최적 성장 조건을 얻었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293K에서 각각 $8.27 \times 10^{17} / \text{cm}^3$, $345 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다. 광전류 봉우리의 10K에서 단파장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된 ΔCr (crystal field splitting)은 106.5 meV, ΔSo (spin orbit splitting)는 418.9 meV였다. 10K의 광발광 측정으로부터 고품질의 결정에서 볼 수 있는 free exciton과 매우 강한 세기의 중성 주개 bound exciton 등의 피크가 관찰되었다. 이때 중성 주개 bound exciton의 반치폭과 결합 에너지는 각각 8 meV와 13.7 meV였다. 또한 Haynes rule에 의해 구한 불순물의 활성화 에너지는 137 meV였다.

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. The crystalline structure of single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of CdGa₂Se₄ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are $8.27 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $345 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c-axis of the CdGa₂Se₄ single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit splitting ΔSo and the crystal field splitting ΔCr were 106.5 meV and 418.9 meV at 10 K, respectively. From the photoluminescence measurement on CdGa₂Se₄ single crystal thin film, we observed free exciton (E_x) existing only high quality crystal and neutral bound exciton (D^0, X) having very strong peak intensity. Then, the full-width-at-half-maximum(FWHM) and binding energy of neutral donor bound exciton were 8 meV and 13.7 meV, respectively. By Haynes rule, an activation energy of impurity was 137 meV.

1. 서 론

CdGa₂Se₄는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로

서 상온에서 에너지 띵간격이 2.3 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). CdGa₂Se₄의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique⁽⁷⁾, zonelevelling⁽⁸⁾, 승화법⁽⁹⁾, 진공 증착법⁽¹⁰⁾, Hot Wall Epitaxy

* 조선대학교 물리학과(Department of Physics, Chosun University)
<접수일자 : 2001년 8월 20일>

(HWE)⁽¹¹⁾등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기관에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다⁽¹¹⁾. Bridgman-Stockbarger technique⁽⁷⁾, zone levelling⁽⁸⁾법으로 성장시킨 CdGa₂Se₄ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 기본 물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평전기로를 제작하여 6N의 Cd, Ga, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 CdGa₂Se₄ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)을 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CdGa₂Se₄다결정은 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs (100) 위에 CdGa₂Se₄ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 PL의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아 보았다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 온도 의존성에 의한 광전(photo current) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) ΔCr과 ΔSo를 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격의 온도 의존성과 에너지 띠간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위를 분석하여 광전소자(optoelectric device)로서의 가능성을 알아보았다.

2. 실험 및 측정

2-1. CdGa₂Se₄ 다결정 합성

성분원소인 Cd(Aldrich, 6N), Ga(Aldrich,

6N), Se(Aldrich, 6N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고 3 × 10⁻⁶ torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만든다. 그림 1의 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 노 중심의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 1050 °C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 HWE source용 ingot을 얻었다.

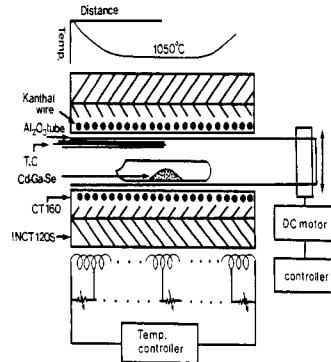


그림 1. CdGa₂Se₄ 다결정 합성 수평 전기로.
Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of CdGa₂Se₄ polycrystal.

2-2. HWE에 의한 CdGa₂Se₄ 단결정 박막성장

CdGa₂Se₄ 단결정 박막 성장은 그림 2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기관으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire를 직경 35mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CdGa₂Se₄ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기관으로 사용하였다. CdGa₂Se₄ 단결정 박막 성장은 H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O를 5 : 1 : 1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기관과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후 성장하였다.

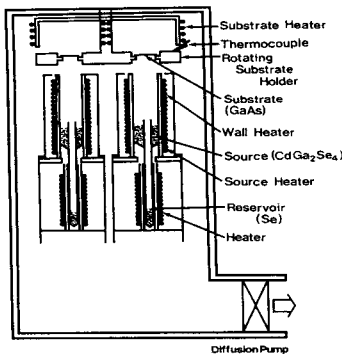


그림 2. HWE 장치의 개략도.
Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

2-3. 결정구조

합성된 다결정 CdGa₂Se₄는 분말법을 이용하여 결정구조, 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 결정성은 이중결정 X-선 회절 장치로 측정하였다. 또한 X-ray 회절 장치(Rigaku-Denki, D3F)에 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법(거리 3 cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이 때 X-선은 Cu-K α 인 파장 1.542 Å을 사용하였다. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer (Tencor, α -step 200)으로 측정하였다.

2-4. Hall 효과

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 3 KG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293K에서 30K까지 변화시키면서 Van der Pauw방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

2-5. 광전류(Photocurrent) 측정

CdGa₂Se₄ 단결정 박막 표면에 단색광을 쬐어 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(Ithaco, 391 A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815 M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrell Ash, 82-000, f: 0.5 m series용)는 1180grooves/nm (λ : 190 nm ~ 910 nm)를 사용하였다.

2-6. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 CdGa₂Se₄ 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 Cd-He Laser (Nippon, nm, 50 mW)를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping하고 monochromator로 분광하였고 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.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. CdGa₂Se₄의 결정구조 및 화학 양론적 조성비

3-1-1. 다결정 CdGa₂Se₄의 결정구조

합성된 CdGa₂Se₄ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 그림 3에 보였다. 그림 3의 회절무늬로부터 (h k l)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(joint committee on powder diffraction standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법⁽¹²⁾으로 구한 결과를 각각 그림 4와 5에 보였다. 그림에서 보는바와 같이 다결정의 격자상수는 $a_0 = 5.746 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 10.713 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값들은 Hahn⁽¹³⁾등이 보고한 격자상수 $a_0 = 5.743 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 10.719 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

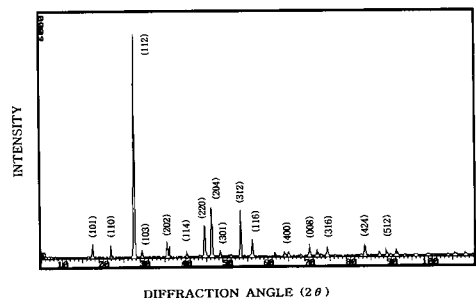


그림 3. CdGa₂Se₄ 다결정의 X-선 회절 무늬.
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CdGa₂Se₄ polycrystal.

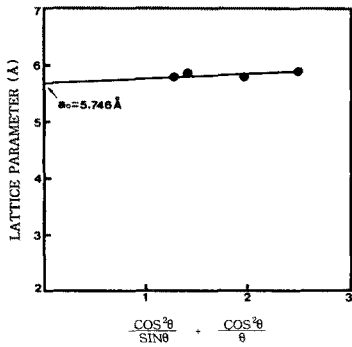


그림 4. CdGa₂Se₄의 격자 상수 a₀
 Fig. 4. Lattice parameter a₀ of CdGa₂Se₄

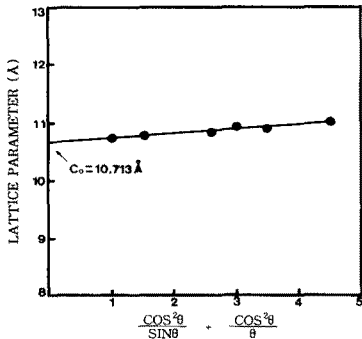


그림 5. CdGa₂Se₄의 격자 상수 c₀
 Fig. 5. Lattice parameter c₀ of CdGa₂Se₄

3-1-2. CdGa₂Se₄ 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 CdGa₂Se₄ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 400~440 °C로 변화시키면서 성장하였다. 그림 6은 기판의 온도를 420 °C로 하여 성장한 단결정 박막으로 10K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 597.8 nm(2.0741 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 박막들의 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, 그림 7과 같이 기판의 온도가 420 °C일 때 반폭치(FWHM) 값이 139 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C임을 알 수 있었다. CdGa₂Se₄ 단결정 박막을 Laue 배면

반사법으로 촬영하여 그림 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger⁽¹⁴⁾ 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CdGa₂Se₄ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 그림 8은 (112) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 420 °C로 하여 성장한 CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정된 결과 2.8 μ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

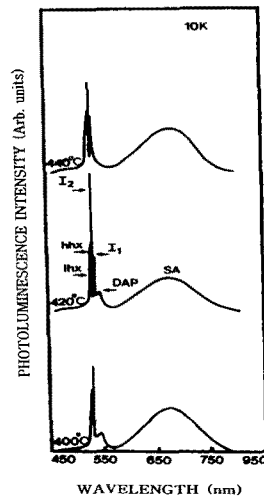


그림 6. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 기판 온도 변화에 대한 10K에서 PL 스펙트럼.
 Fig. 6. PL spectrum at 10K according to the substrate temperature variation.

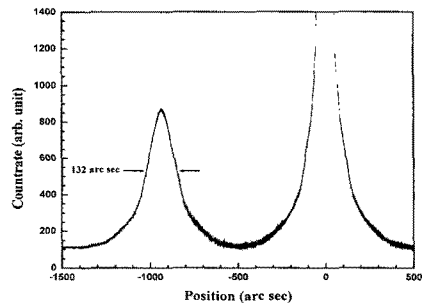


그림 7. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 이중 결정 X-선 요동 곡선.
 Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of CdGa₂Se₄ single crystal thin film.

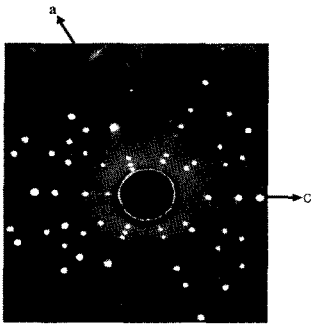


그림 8. 배면 반사법으로 측정된 (112)면의 Laue 무늬.

Fig. 8. Black-reflection Laue patterns for the (112) planes.

3-2. CdGa₂Se₄ 결정의 화학 양론적 조성비

CdGa₂Se₄ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6N의 순도를 갖는 Cd, Ga, Se 에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cd와 Se은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Ga는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 ±2% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3-3. Hall 효과

성장된 CdGa₂Se₄ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ 값을 그림 9에 나타내었다. 그림. 9에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 345 cm²/V·sec였으며 Fujita등⁽¹⁵⁾의 결과와 같이 130 K

표 1. CdGa₂Se₄ 다결정과 단결정 박막의 EDS 데이터

Table 1. EDS data of CdGa₂Se₄ polycrystal and single crystal thin film.

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting(%)	Growth(%)	Starting(%)	Growth(%)
Cd	19.800	19.070	19.070	19.071
Ga	24.559	25.325	25.325	24.986
Se	55.641	55.605	55.605	55.943

에서 293 K까지는 격자 산란 (lattice scattering), 30 K에서 130 K까지는 불순물 산란 (impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다.

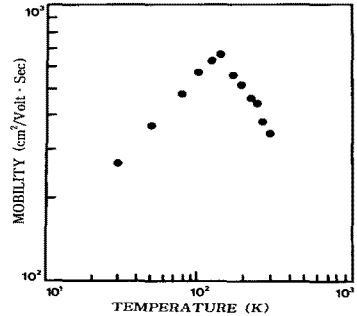


그림 9. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 온도에 따른 이동도의 변화.

Fig. 9. Temperature dependence of mobility for CdGa₂Se₄ single crystal thin film.

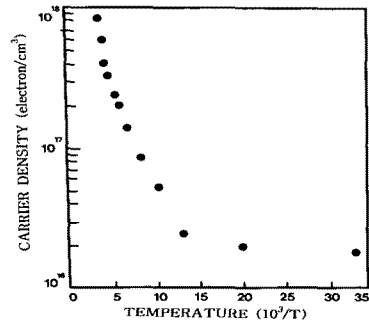


그림 10. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 온도에 따른 운반자 농도의 변화.

Fig. 10. Temperature dependence of carrier density for CdGa₂Se₄ single crystal thin film.

Carrier density는 온도 1/T에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln n 값은 그림. 10과 같다. 활성화 에너지 E_d는 n ∝ exp(-E_d/kT)로부터 그림. 10의 기울기에서 구한 결과 142 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 CdGa₂Se₄ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

3-4. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 에너지 띠틈격

단결정 박막의 광흡수 특성은 그림. 11과 같다. CdGa₂Se₄는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광 energy(hν) 및 광흡수 계수(α)와

CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 energy gap (E_g) 사이에는

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \text{-----(1)}$$

의 관계가 있다. 그림. 12에서 직선이 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당된다. 기판의 온도가 420 °C일 때 CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 2.34 eV였다.

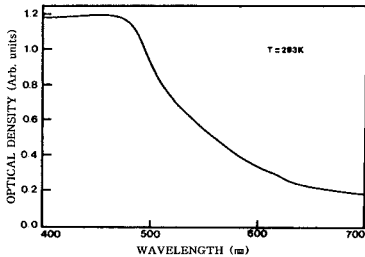


그림 11. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼.
Fig. 11. Optical absorption spectrum of CdGa₂Se₄ single crystal thin film.

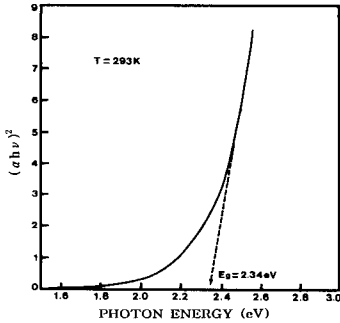


그림 12. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 입사 광자에너지 $h\nu$ 대 $(\alpha h\nu)^2$.
Fig. 12. Plots $(\alpha h\nu)^2$ versus the incident photon energy $h\nu$ for CdGa₂Se₄ single crystal thin film.

3-5. 광전류 (Photocurrent)

CdGa₂Se₄ 단결정 박막을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정한 광전류 스펙트럼은 Fig. 13과 같으며 광전류 봉우리 위치를 표 2에 모았다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할

수 있는데 그 이유는 CdGa₂Se₄ 단결정 박막은 육방정계 구조로 성장되어 spin-orbit splitting 과 non cubic crystalline field의 동시효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like채도는 P_x, P_y, P_z와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 육방정계 (hexagonal) 구조는 3개의 봉우리 A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$), B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$), C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) 전이에 의한 것으로 분석되고^[16] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 14에 보였다.

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix^[17]:

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2} (\Delta S_o + \Delta C_r) - (+) \left[\frac{1}{4} (\Delta S_o + \Delta C_r)^2 - \frac{2}{3} \Delta S_o \Delta C_r \right]^{\frac{1}{2}} \text{-----(2)}$$

로 표현하였다. 단 여기서 E₁과 E₂는 다음과 같다. Fig. 13의 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. Fig. 13의 10 K의 광전류 스펙트럼으로부터 E₁과 E₂ 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting ΔC_r 과 spin-orbit splitting ΔS_o 값을 구하여 보면 다음과 같다. 10 K에서 광전류 봉우리(PP)의 장파장대(L), 중간파장대(M)와 단파장대(S)들의 에너지를 각각 E_{PP}(L), E_{PP}(M) 그리고 E_{PP}(S)로 표기하여 이들 에너지로부터 구한 E₁과 E₂는

$$E_1 = E_{PP}(10, M) - E_{PP}(10, L) = 2.5230 - 2.4312 = 0.0918 \text{ eV}$$

$$E_2 = E_{PP}(10, M) - E_{PP}(10, S) = 2.5230 - 2.9172 = -0.3942 \text{ eV}$$

이다. E₁과 E₂ 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면 $\Delta C_r = 0.1065 \text{ eV}$, $\Delta S_o = 0.4189 \text{ eV}$ 이다. 이때 ΔC_r 값 0.1065 eV는 Bacewiez 등^[9]이 보고한 0.10 eV 값들과 잘 일치하고 있고, ΔS_o 의 측정값 0.4189 eV 역시 Bacewiez 등^[18]이 보고한 0.41 eV 값과 거의 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되었던 ΔC_r 과 ΔS_o 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

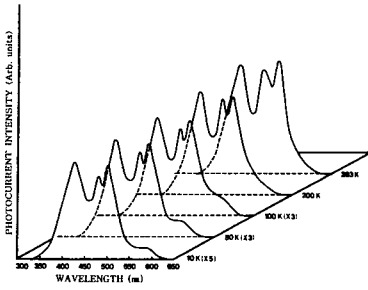


그림 13. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼.
Fig. 13. Photocurrent spectra of CdGa₂Se₄ single crystal thin film.

표 2. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼의 온도 의존성

Table 2. Temperature dependence of PC peaks for CdGa₂Se₄ single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength		Energy difference (E ₁ or E ₂)	Value obtained by eq. (2)	Δ _{cr} or Δ _{sc}	Fine structure
	(nm)	(eV)				
293	529.8	2.3401	E _p (293,L)	0.0914 (E ₁)	0.1065	Δ _{cr} A(I ₇ →I ₆)
	509.9	2.4315	E _p (293,M)		0.4187	B(I ₆ →I ₆)
	438.7	2.8261	E _p (293,S)	0.3946 (E ₂)		Δ _{sc} C(I ₇ →I ₆)
200	520.4	2.3824	E _p (200,L)	0.0918 (E ₁)	0.1065	Δ _{cr} A(I ₇ →I ₆)
	501.1	2.4742	E _p (200,M)		0.4188	B(I ₆ →I ₆)
	432.2	2.8686	E _p (200,S)	0.3944 (E ₂)		Δ _{sc} C(I ₇ →I ₆)
100	513.0	2.4168	E _p (100,L)	0.0916 (E ₁)	0.1063	Δ _{cr} A(I ₇ →I ₆)
	494.3	2.5084	E _p (100,M)		0.4185	B(I ₆ →I ₆)
	427.1	2.9029	E _p (100,S)	0.3945 (E ₂)		Δ _{sc} C(I ₇ →I ₆)
50	510.8	2.4272	E _p (50,L)	0.0917 (E ₁)	0.1064	Δ _{cr} A(I ₇ →I ₆)
	492.2	2.5189	E _p (50,M)		0.4188	B(I ₆ →I ₆)
	425.6	2.9131	E _p (50,S)	0.3941 (E ₂)		Δ _{sc} C(I ₇ →I ₆)
10	510.0	2.4312	E _p (10,L)	0.0918 (E ₁)	0.1065	Δ _{cr} A(I ₇ →I ₆)
	491.4	2.5230	E _p (10,M)		0.4189	B(I ₆ →I ₆)
	425.0	2.9172	E _p (10,S)	0.3942 (E ₂)		Δ _{sc} C(I ₇ →I ₆)

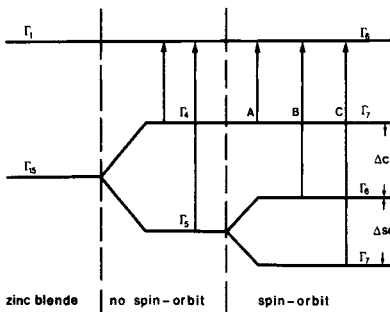


그림 14. CdGa₂Se₄ 에너지 준위의 미세구조.
Fig. 14. Fine structure for energy level of CdGa₂Se₄.

3-6. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 PL 스펙트럼

그림 15는 CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 10K에서 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 15에서 단파장대에서 미세한 세기의 520.3 nm(2.3829 eV)와 522.7 nm(2.3720 eV)의 광발광 봉우리는 exciton과 photon과의 상호작용으로 polariton이 생기고 free exciton의 upper polariton E_X^U과 lower polariton E_X^L로 보아지나^[19], 반절연성 GaAs기판위에 CdGa₂Se₄ epi-layer가 있는 시료의 PL 스펙트럼이어서 다음과 같이 고찰된다^[20].

GaAs기판의 a₀값은 5.653Å^[21]이고 본 연구에서 이 기판위에 성장한 CdGa₂Se₄ epi-layer의 a₀값은 5.746Å이고 c₀값은 10.713 Å이다.

GaAs기판의 a₀값은 CdGa₂Se₄ epi-layer의 a₀값보다 큰 값이어서 GaAs기판은 epi-layer의 CdGa₂Se₄에 압축성 응력을 주어 CdGa₂Se₄는 strain을 받는다. CdGa₂Se₄ 박막에 $\vec{k}=0$ 에서 측되 되었던 가전자대가 격자 부정합으로 인해 발생하는 변형에 의해 갈라지면서 heavy-hole-exciton (hhx, 2.3720 eV)과 light-hole-exciton (lhx, 2.3829 eV)로 분리된다고 본다. 이때 lhx와 hhx는

$$hhx = E_g(10) - \delta E_X^{hh} \text{-----(4)}$$

$$lhx = E_g(10) - \delta E_X^{lh} \text{-----(5)}$$

으로 표현된다 (4)와 (5)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. 이와같은 결과는 epi-layer가 격자완화(lattice relaxation)없이 pseudomorphic하게 성장 되었음을 말해준다.

10K일 때, E_g를 2.4312 eV로 하여 (4)식으로부터 구한 free excition binding energy δE_X^{lh} 는 0.0483 eV로서 Bacewicz 등^[18]이 reflectivity로부터 구한 exciton binding energy인 0.0453 eV와 거의 일치한다. 520.3 nm(2.3829 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton(E_X)으로 관측되었다. CdGa₂Se₄ 시료는 free exciton이 관측되는 것으로 보아 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. Bound exciton이 방사 재결합할때 방출되는 photon의 에너지는

$$I_2(h\nu) = E_g - \delta E_X^{lh} - 0.15D \text{-----(6)}$$

이다.

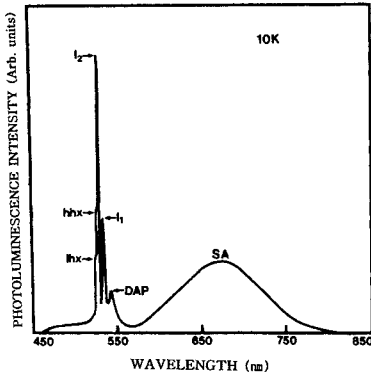


그림 15. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 10K에서 광발광 스펙트럼.
 Fig. 15. Photoluminescence spectrum of CdGa₂Se₄ single crystal thin films at 10K.

그림 15에서 가장 우세하게 보이는 523.3 nm(2.3692 eV) 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{Se} 광발광 봉우리에 기인하는 I₂ (D⁰,X)인 것으로 생각된다. (6)식으로 부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0137 eV였으며, Haynes rule⁽²²⁾에 의하여 E_{BX}/E_D ≈ 0.1으로부터 구한 주개의 이온화 에너지는 약 0.137 eV정도임을 알 수 있다. 또한 I₂ (D⁰,X)에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반치폭(full width half maximum : FWHM)값은 8 meV였다. 525.1 nm(2.3611 eV)는 V_{cd}에 의한 중성 acceptor-bound exciton에 기인하는 광발광 봉우리 I₁(A⁰,X)인 것으로 생각된다. (6)식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 0.0218 eV임을 알 수 있고, Haynes rule⁽²²⁾에 의하여 E_{BX}/E_D ≈ 0.2로부터 받개의 이온화 에너지를 0.109 eV임을 알 수 있었다. 531.9 nm(2.3309 eV)의 peak는 donor-acceptor pair(DAP) 발광이고, 623.7 nm(1.9878 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.

4. 결 론

CdGa₂Se₄ 단결정 박막은 HWE 방법으로 성장되었다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절

무늬로부터 CdGa₂Se₄ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C 일때 최적 성장 조건인데, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 139 arcsec였다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 8.27 × 10¹⁷ cm⁻³, 345 cm²/V · s³인 n형의 단결정 박막이었다.

광전류 봉우리의 10 K에서 단파장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된 ΔCr (crystal field splitting)은 106.5 meV, ΔSo (spin orbit coupling)는 418.9 meV였다.

광발광 측정으로부터 우리는 질이 좋은 결정에서만 관측되는 free exciton 발광을 관측하였다. n-형임을 나타내는 매우 강한 세기의 중성 주개 bound exciton의 반폭치는 8 meV이었고 결합 에너지는 13.7 meV, 그리고 활성화 에너지는 137 meV로써 Cu, Ag가 중성 주개 역할 한 것으로 해석되었다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해서 연구된 논문임.

참 고 문 헌

- [1] G. B. Abdullav, V. G. Agaer, and E. Yu. Salaer, "Photoconductivity, Trapping, and Recombination in CdGa₂Se₄ Single crystals," Soviet, Physics-Semiconductors, Vol. 6, No. 9, pp.1492-496, 1973.
- [2] S. I. Radautsan, V. F. Ihitar, and M. I. Shmiglyuk, "Heterojunction formation in (CdZn)S/CdGa₂Se₄ Ternary Solar Cells, Soviet, Physics-Semiconductors, Vol. 5, No. 11, pp. 1959-1960, 1972.
- [3] Pokivits, and M. Wijnakkev, "Photoluminescence and photoconductivity measurements on CdGa₂Se₄," J. Phys. C: Solid State Phys., Vol. 11, pp.

- 2361-2370, 1978.
- [4] S. J. Kshirsagar, and A. Sinba, "Optical Absorptim, Electrical Conductivity and Spectral Response measurements on the System CdGa₂Se_{4(1-x)}," *J. Mricals Science*, Vol. 12, pp. 614-1624, 177.
- [5] P. Lottice and C. Razzetti, "On the Lattice Dynamics of some Detective Gllium Ternary Componnd," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 16, pp. 3449-3456, 1983.
- [6] G. B. Abdullaev, and E. Yu. Salav, "Optical Absorption of CdGa₂Se₄ single cyrstals," *Soviet Physics-Semiconductors*, Vol. 5, No. 11, pp.1854-1856, 1972
- [7] I. Shih, C. H. Champness, and A. Vahid Shahihi, "Growth by directional freezing of CdGa₂Se₄ and diffused homojunctions in bulk material", *Solar cells*, Vol.16, pp.27-41. 1984.
- [8] David cahen, P. J. Ireland, L. L. Kazmerski, and F. A. Thiel, "X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic analysis of surface treatments and electrochemical decomposition of CdGa₂Se₄ photoelectrodes", *J. Appl. Phys.*, Vol.57, No.2, pp.4761-4771, 1985.
- [9] Kwang joon Hong, and T. S. Jeong, "The optical properties of CdS crystal grown by the sublimation method", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 218, pp. 19-26, 2000.
- [10] W. Horig, and H. Sobotta, "The optical properties of CdGa₂Se₄ thin films", *hin Solid Films*, Vol.48, pp.67-72, 1978.
- [11] Kwang joon Hong, and T. S. Jeong, "The characterization of ZnSe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 172, pp. 89-96, 1997.
- [12] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffrations", Caddson-Wesley, chap 11, 1985.
- [13] H. Hahn, G. Frank, and G. Storger, "Crystal Structrue and two-phonon absorption in CdGa₂Se₄", *Allg. Chem.* Vol. 279, No. 241, 1955.
- [14] Elizabeth A. wood, *Crystal Orientation manual*, Columbia university press, 1963.
- [15] H. Fujita, "Electron radition damage in Cadium-Selenide crystal at liquid-helium temprature," *J. Phys. Soc., Jpn.*, Vol. 20, pp.109-113, 1965.
- [16] J. L. Shay, and J. H. Wernick, *Ternary chalcopyrite semiconductor: electronic properties, and applications*, pergamon press, chap.4, 1975.
- [17] B. Segall and D.T.F. Marple, in: M. Aven and J.S. Prenerin (Eds), *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, North-Holland, Amsterdam, p.340. 1967.
- [18] Bacewicz. R, Trykozko, and Borghesi. A, "Optical absorption and energy band structure of CdGa₂Se₄," *Phys., Letts.*, Vol. 75A, No.121, 1979.
- [19] B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper, "Luminescence and impurity states in CdGa₂Se₄," *Phys. Rev.*, B4 2465, 1971.
- [20] Jasprit Singh, "Physics of Semiconductors and their Heterostructures" ©1996 by McGraw-Hill, Inc. Chap. 7, P.263
- [21] Jasprit Singh, "Physics of Semiconductors and their Heterostructures" ©1996 by McGraw-Hill, Inc.
- [22] R. E. Halsted and M. Aven, "Infrared absorption and Luminescence spectra of Fe²⁺ in cubic ZnS: role of the Jahn-Teller coupling" *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 14, No.64, 1965.

著 者 紹 介



최 승 평 (崔勝平)

1943년 8월 18일생
1966년 2월 조선대학교 수물학과 졸업(이학사)
1977년 2월 고려대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
1988년 2월 충남대학교 대학원

물리학과(이학박사)
1970년 4월 - 현재 조선대학교 자연과학 대학 물리학과 교수
관심 분야 : 광센서 및 센서 응용

홍 광 준 (洪光俊)

1952년 5월 18일생
1973년 조선대학교 물리학과 졸업(이학사)
1982년 조선대학교 물리학과 졸업(이학석사)
1991년 전북대학교 물리학과 졸업(이학박사)
1980년 - 현재 조선대학교 자연과학대학 물리학과 교수

관심분야 : 광센서, 광소자, 다원 화합물 반도체 박막, 단결정 성장