

논문 2002-11-5-08

Hot Wall Epitaxy 법에 의한 CdIn₂S₄**단결정 박막의 성장과 광전류 특성**

이상열*, 홍광준*, 박진성**

Growth and Photocurrent Properties of CdIn₂S₄/GaAs**Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy**

Sangyoul Lee*, Kwangjoon Hong*, and Jinsung Park**

요 약

수평 전기로에서 CdIn₂S₄ 다결정을 합성하여 HWE(Hot Wall Epitaxy)방법으로 CdIn₂S₄ 단결정 박막을 반결연성 GaAs(100)기판에 성장시켰다. CdIn₂S₄ 단결정 박막의 성장 조건은 증발원의 온도 630 °C, 기판의 온도 420 °C였고 성장 속도는 0.5 μm/hr였다. CdIn₂S₄ 단결정 박막의 결정성의 조사에서 10 K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 463.9 nm (2.6726 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났으며, 또한 이중 결정 X-선 요동 곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)도 127 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293K에서 각각 $9.01 \times 10^{16} / \text{cm}^3$, $219 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다. CdIn₂S₄ /SI(Semi-Insulated) GaAs(100) 단결정 박막의 광흡수와 광전류 spectra를 293K에서 10K까지 측정하였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 band gap $E_g(T)$ 는 Varshni 공식에 따라 계산한 결과 $2.7116 \text{ eV} - (7.74 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T+434\text{K})$ 이었으며 광전류 스펙트럼으로부터 Hamilton matrix(Hopfield quasicubic mode)법으로 계산한 결과 crystal field splitting Δ_{cr} 값이 0.1291 eV이며 spin-orbit Δ_{so} 값은 0.0248 eV임을 확인하였다. 10K일 때 광전류 봉우리들은 $n = 1$ 일때 A_1^- , B_1^- 와 C_1^- -exciton 봉우리임을 알았다.

Abstract

A stoichiometric mixture of evaporating materials for CdIn₂S₄ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, CdIn₂S₄ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperatures were 630°C and 420°C, respectively. 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 CdIn₂S₄ single crystal thin films measured with Hall effect by van der Pauw method are $9.01 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $219 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the CdIn₂S₄ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 2.7116 \text{ eV} - (7.74 \times 10^{-4} \text{ eV})T^2/(T+434)$. The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the CdIn₂S₄ have been estimated to be 0.1291 eV and 0.0248 eV, respectively, by means of the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model. These results indicate that the splitting of the Δ_{so} definitely exists in the Γ_5 states of the valence band of the AgInS₂/GaAs epilayer. The three photocurrent peaks observed at 10K are ascribed to the A_1^- , B_1^- , and C_1^- -exciton peaks for $n = 1$.

Key words : Hot Wall Epitaxy, Single crystal thin film, Hall effect, crystal field splitting, spin-orbit splitting, exciton peak

I. 서 론

CdIn₂S₄는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 2.62 eV⁽¹⁾인 직접 천이형 반도체이어서 광전도체(photoconductor)⁽²⁾, 태양전지⁽³⁾, LED(light emitting diode)⁽⁴⁾ 등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정 성장과 물성 연구가 활발히 진행되고 있다⁽⁵⁾⁽⁶⁾. CdIn₂S₄의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique⁽⁷⁾, zone levelling⁽⁸⁾, 승화법⁽⁹⁾, 진공 증착법⁽¹⁰⁾, Hot Wall Epitaxy(HWE)법⁽¹¹⁾ 등이 있다. HWE 방법은 증발원을 직접 가열하여 기체 상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형 상태에 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⁾ 방법으로 성장시킨 CdIn₂S₄ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CdIn₂S₄ 단결정 박막의 기본 물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Cd, In, S 시료를 mole 비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 CdIn₂S₄ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)로 확인을 하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CdIn₂S₄ 다결정은 HWE 방법을 이용하여 반질연성 GaAs(100) 기판 위에 CdIn₂S₄ 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 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광전류(photo-current) 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, 광전류 봉우리들의 exation 양자수 n 값을 알아보았다.

II. 실험

2. 1. CdIn₂S₄ 다결정 합성

성분 원소인 Cd(Aldrich, 6N), In(Aldrich, 6N), S(Aldrich, 6N)를 몰비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분 원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 올리면서로 중심의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1120°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전 모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 CdIn₂S₄ 덩어리(ingot)를 제조하였다.

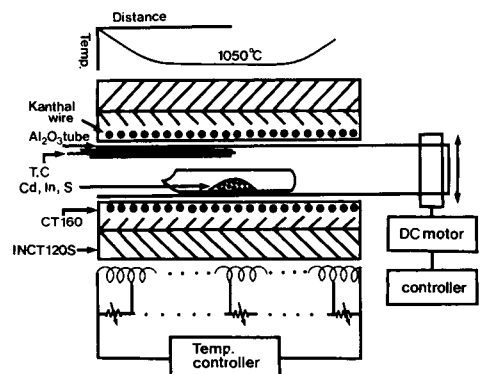


그림 1. CdIn₂S₄ 다결정 합성 수평 전기로.

Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of CdIn₂S₄ polycrystal.

2. 2. HWE에 의한 CdIn₂S₄ 단결정 박막 성장

* 조선대학교 물리학과(Department of Physics, Chosun University)

** 조선대학교 금속재료공학부(Division of metallurgical and Material Science Engineering, Chosun University)

<접수일자 : 2002년 6월 10일>

수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법⁽¹²⁾으로 구한 결과를 Fig. 4에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 $a_0 = 10.83 \text{ \AA}$ 였다. 이 값은 Han 등⁽¹³⁾이 보고한 격자 상수 $a_0 = 10.819 \text{ \AA}$ 과 일치함을 알 수 있었다.

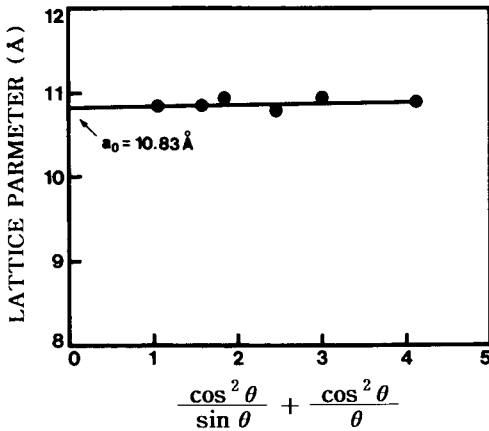


그림 4. CdIn_2S_4 의 격자 상수 a_0 .
Fig. 4. Lattice parameter a_0 of CdIn_2S_4 .

3. 1. 2. CdIn_2S_4 단결정 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 CdIn_2S_4 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 630°C , 기판의 온도를 $400 \sim 440^\circ\text{C}$ 로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 5는 기판의 온도를 420°C 로 하여 성장한 CdIn_2S_4 단결정 박막 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로 10K일때 463.9 nm (2.6726 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 CdIn_2S_4 단결정 박막의 이중 결정 X-선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, Fig. 6 과 같이 기판의 온도가 420°C 일 때 반폭치(FWHM) 값이 127 arcsec 로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 CdIn_2S_4 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 420°C , 증발원의 온도가 630°C 임을 알 수 있었다.

CdIn_2S_4 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 7과 같은 Laue 사진을 얻었다.

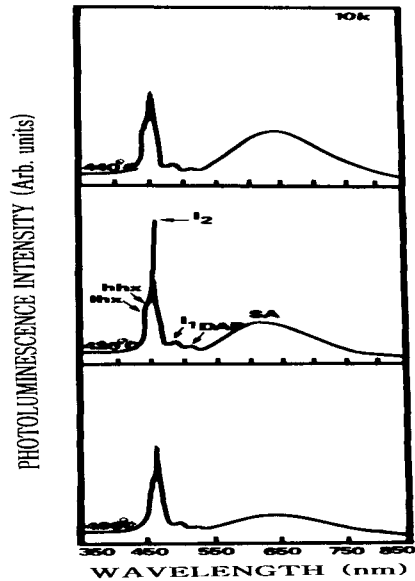


그림 5. CdIn_2S_4 단결정 박막의 기판 온도 변화에 대한 10K에서 PL 스펙트럼.
Fig. 5. PL spectrum at 10K according to the substrate temperature variation.

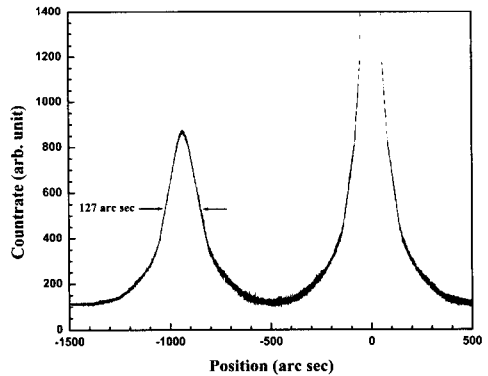


그림 6. CdIn_2S_4 단결정 박막의 이중 결정 X-선 요동 곡선.
Fig. 6. Double crystal X-ray rocking curve of CdIn_2S_4 single crystal thin film.

이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger⁽¹⁴⁾ 도표를 이용하여 읽고 Wulff 망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CdIn_2S_4 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의

입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 7은 (110)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한 증발원의 온도를 630°C, 기판의 온도를 420°C로 하여 성장한 CdIn₂S₄ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정 한 결과 2.4 μm 로 성장되었음을 알 수 있었다.

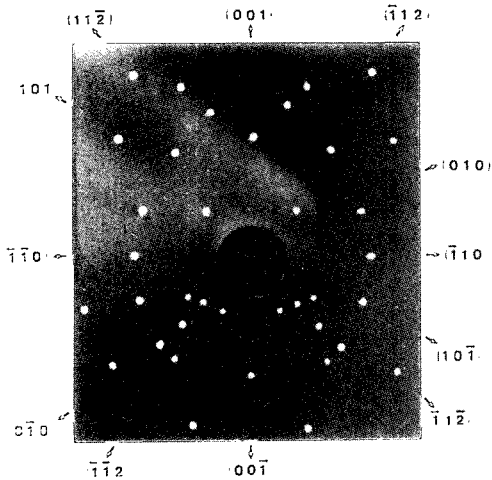


그림 7. 배면 반사법으로 측정된 (110)면의 Laue 무늬.

Fig. 7. Black-reflection Laue patterns for the (110) planes.

3. 2. CdIn₂S₄ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

CdIn₂S₄ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다.

표 1. CdIn₂S₄ 다결정과 단결정 박막의 EDS 데이터.

Table 1. EDS data of CdIn₂S₄ polycrystal and single crystal thin films.

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting(%)	Growth(%)	Starting(%)	Growth(%)
Cd	43.351	43.936	43.936	43.421
In	44.284	43.799	43.799	44.591
S	12.365	12.265	12.265	11.988

EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cd, In, S에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cd와 In은 L-선 특성 X-선을 이용

하고, S는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 $\pm 2\%$ 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3. 3. Hall 효과

성장된 CdIn₂S₄ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ 값을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 219 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였으며 Fujita^[15]의 결과와 같이 77 K에서 293 K까지는 격자 산란 (lattice scattering), 30 K에서 77 K까지는 불순물 산란 (impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density (n)은 온도 $1/T$ 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수($1/T$)에 대한 $\ln n$ 값은 Fig. 9와 같다. 활성화 에너지 E_d 는 $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 Fig. 9의 기울기에서 구한 결과 124 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 CdIn₂S₄ 단결정 박막은 self activated (SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

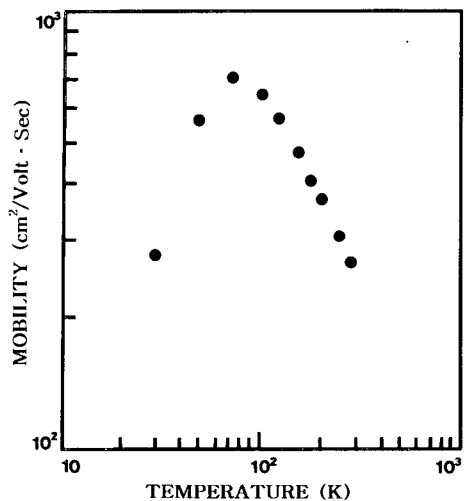


그림 8. CdIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따른 이동도의 변화.

Fig. 8. Temperature dependence of mobility for CdIn₂S₄ single crystal thin films.

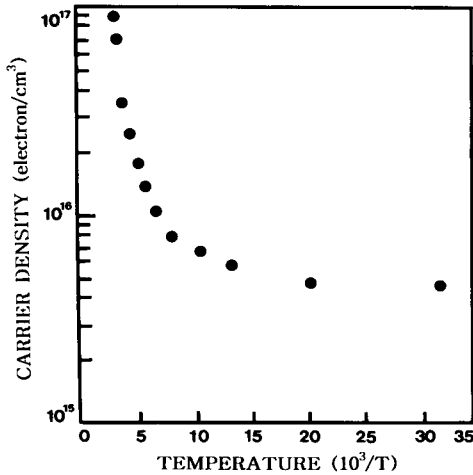


그림 9. CdIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따른 운반자 농도의 변화.

Fig. 9. Temperature dependence of carrier density for CdIn₂S₄ single crystal thin films.

3. 4. 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

CdIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293K에서 10K까지 측정하여 Fig. 10에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지 ($h\nu$)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로 부터 에너지 갭을 구하여 Table 2에 모았다.

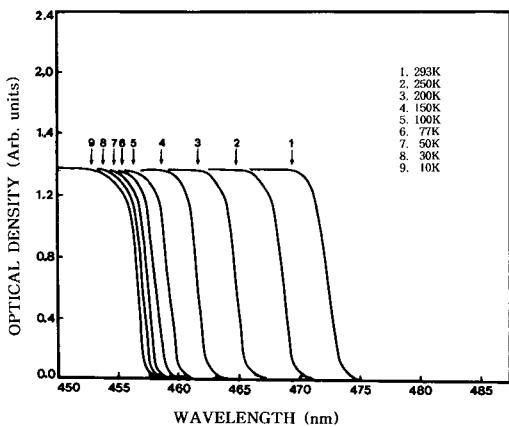


그림 10. CdIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따른 광흡수 스펙트럼.

Fig. 10. Optical absorption spectra according to temperature variation of CdIn₂S₄ single crystal thin film.

표 2. CdIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따른 광 흡수 스펙트럼 봉우리.

Table 2. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of CdIn₂S₄ single crystal thin film.

Temp.(K)	Wavelength(nm)	Energy(eV)
293	473.2	2.6202
250	469.5	2.6407
200	465.6	2.6628
150	462.3	2.6818
100	459.7	2.6970
77	458.8	2.7022
50	457.9	2.7076
30	457.5	2.7100
10	457.3	2.7112

Fig. 11는 CdIn₂S₄ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni 공식

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서 $E_g(0)$ 는 0K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며 $E_g(0)$ 는 2.7116 eV이고 α 는 7.74×10^{-4} eV/K, β 는 434 K이다.

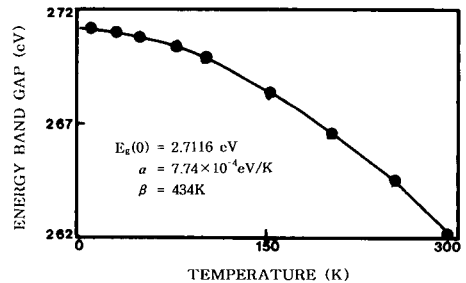


그림 11. CdIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따른 에너지갭. (실선은 Varshni 공식을 표현)

Fig. 11. The temperature dependence of the energy gap in CdIn₂S₄ single crystal thin film. The solid line represents the fit to the Varshni equation.

CdIn₂S₄ 단결정 박막의 온도 변화에 의한 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 측정할 결과는 Fig. 12와 같고, 온도에 따른 광전류 봉우리의 위치는 Table 3에 정리하였다.

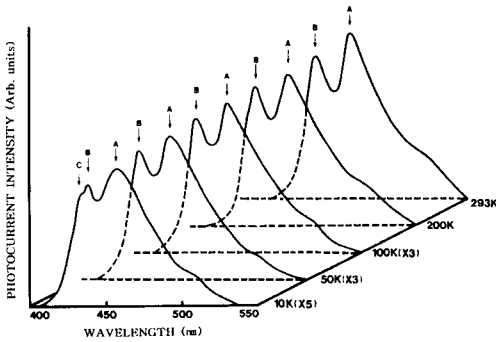


그림 12. CdIn₂S₄ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼.
Fig. 12. Photocurrent spectra of CdIn₂S₄ single crystal thin.

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 CdIn₂S₄ 단결정 박막은 입방계 (cubic) 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다.

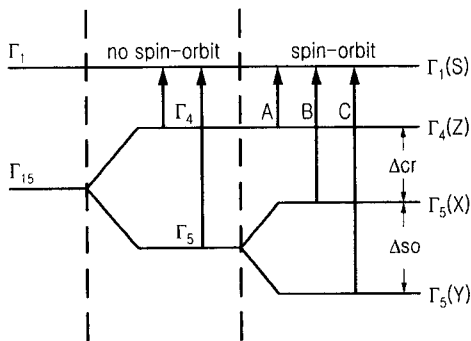


그림 13. CdIn₂S₄ 에너지 준위의 미세구조.
Fig. 13. Fine structure for energy level of CdIn₂S₄.

이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며,

이때 P-like궤도는 P_x, P_y, P_z와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 입방계 (cubic) 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^[16] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 13에 보였다.

표 3. CdIn₂S₄ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼의 온도 의존성.

Table 3. Temperature dependence of PC peaks for CdIn₂S₄ single crystal thin film.

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy difference (eV)	Symbol	Energy difference (E ₁ or E ₂)	Value obtained by Eq. (2)	dcr or dso	Fine Structure
293	473.2	2.6302	E _p (293,L)	0.1220 (E ₁)	0.1220	dcr	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	432.6	2.7333	E _p (293,M)				
250	470.0	2.6379	E _p (250,L)	0.1222 (E ₁)	0.1222	dcr	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	449.2	2.7601	E _p (250,M)				
300	466.2	2.6594	E _p (300,L)	0.1223 (E ₁)	0.1223	dcr	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	445.7	2.7817	E _p (300,M)				
150	462.8	2.6789	E _p (150,L)	0.1210 (E ₁)	0.1210	dcr	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	442.6	2.7999	E _p (150,M)				
100	460.2	2.6941	E _p (100,L)	0.1217 (E ₁)	0.1217	dcr	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	440.3	2.8158	E _p (100,M)				
77	459.3	2.6994	E _p (77,L)	0.1222 (E ₁)	0.1222	dcr	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	439.4	2.8216	E _p (77,M)				
50	458.4	2.7047	E _p (50,L)	0.1227 (E ₁)	0.1227	dcr	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	438.5	2.8274	E _p (50,M)				
30	458.0	2.7071	E _p (30,L)	0.1217 (E ₁)	0.1288	dcr	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	438.3	2.8287	E _p (30,M)	-0.0169 (E ₂)	0.0240	dso	$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₁ exciton)
	435.7	2.8456	E _p (30,S)				
10	457.8	2.7082	E _p (10,L)	0.1218 (E ₁)	0.1291	dcr	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	438.1	2.8300	E _p (10,M)	-0.0175 (E ₂)	0.0248	dso	$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₁ exciton)
	435.4	2.8475	E _p (10,S)				

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

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cr}) - (+) \quad - (2)$$

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

로 표현하였다. 단 여기서 E_1 과 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_1 과 E_2 는 각각 Δcr 과 Δso 값을 찾는 산파역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 E_1 과 E_2 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δcr 과 spin-orbit splitting Δso 값을 찾고자 한다. 또 CdIn₂S₄ 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠간격 $E_g(T)$ 인 Varshni관계식으로 부터 10 K 때의 $E_g(10)$ 값과 10 K 때 광전류의 에너지의 차이로 부터 free exciton binding energy, E_{FX} 를 찾고자 한다. 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 n 값을 확인 하고자 한다.

CdIn₂S₄/Si GaAs(100) epi-layer의 10K 때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한 E_1 과 E_2 는 각각 다음과 같다.

$$E_1 = E_{PP}(10, M) - E_{PP}(10, L) = 2.8300 - 2.7082 = 0.1218 \text{ eV}$$

$$E_2 = E_{PP}(10, M) - E_{PP}(10, S) = 2.8300 - 2.8475 = -0.0175 \text{ eV}$$

E_1 과 E_2 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta cr = 0.1291 \text{ eV}, \Delta so = 0.0248 \text{ eV}$$

----- (3)

이다. 이 값들은 Shay^[18] 등이 electro-reflection 측정하여 구한 crystal field splitting Δcr 0.12 eV, spin-orbit splitting Δso 0.02 eV 값과 일치함을 알 수 있었다. Varshni의 $E_g(T)$ 공식 (1)로부터 10 K 일 때의 $E_g(10)$ 값은 2.7112 eV 이고, Table 3에서 10 K 일 때 $E_{PP}(10, L) = 2.7082 \text{ eV}$ 이므로 $E_g(10) = E_{FX} + E_{PP}(10, L) = E_{FX} + 2.7082 \text{ eV}$ 에서 $E_{FX} = 2.7112 - 2.7082 = 0.003 \text{ eV}$ 이다. 그러므로 free exciton binding energy $E_{FX} = 0.003 \text{ eV}$ 이다.

Table 2에서, 10K 일 때, $E_g(10) = 2.7112 \text{ eV}$ 이고 Table 3에서 10K 일 때 $E_{PP}(10, L) = 2.7082 \text{ eV}$ 이다.

$E_g(10) = E_{FX}(10) + E_{PP}(10, L)$ 이므로 $E_{FX}(10) = E_g(10) - E_{PP}(10, L) = 2.7112 - 2.7082 = 0.003 \text{ eV} = E_{FX}/1^2 = 0.003 \text{ eV}$ 이다.

$E_{FX}(10)$ 는 $E_{FX} / 1^2$ 와 일치한다. 따라서 10K 일 때 광전류 봉우리 장파장대의 에너지 $E_{PP}(10, L)$ 은 $n = 1$ 일 때 가전자대 $\Gamma_4(Z)$ 에서 전도대 $\Gamma_1(S)$ 로 뜰 때 생긴 A₁-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 (3)식의 Δcr 0.1291 eV를 갖고 10K의 중간파장대 광전류 봉우리의 에너지 $E_{PP}(10, M)$ 은 $n = 1$ 일 때 $\Gamma_5(X)$ 에서 전도대 $\Gamma_1(S)$ 로 뜰 때 생긴 B₁-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 (3)식의 Δcr 와 Δso 와의 합계 0.1539 eV를 갖고 $E_{PP}(10, S)$ 도 $n = 1$ 일 때 $\Gamma_5(Y)$ 에서 전도대 $\Gamma_1(S)$ 로 뜰 때 생긴 C₁-exciton 봉우리이다.

30K 일 때 Table 2에서 $E_g(30) = 2.7100 \text{ eV}$ 이다. 이 온도일 때 Table 3에서 광전류 장파장대의 에너지 $E_{PP}(30, L) = 2.7071 \text{ eV}$ 이다.

$E_{FX}(30) = E_g(30) - E_{PP}(30, L) = 2.7100 - 2.7071 = 0.0029 \text{ eV} = E_{FX}/1^2 = 0.0029 \text{ eV}$ 이어서 0.0001 eV의 오차를 갖고 일치한다. 그러므로 $E_{PP}(30, L)$ 은 $n = 1$ 일 때 A₁-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 $E_{PP}(30, M)$ 은 (3)식의 Δcr 와 0.0003 eV의 오차를 갖고 $n = 1$ 일 때의 B₁-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 (3)식의 Δcr 와 Δso 와의 합계 0.0011 eV의 오차를 갖고 $E_{PP}(30, S)$ 도 $n = 1$ 일 때 $\Gamma_5(Y)$ 에서 전도대 $\Gamma_1(S)$ 로 뜰 때 생긴 C₁-exciton 봉우리이다.

50K 일 때 Table 2에서 $E_g(50) = 2.7076 \text{ eV}$ 이다. 이 온도일 때 Table 3에서 $E_{PP}(50, L) = 2.7047 \text{ eV}$ 이다.

$E_{FX}(50) = E_g(50) - E_{PP}(50, L) = 0.0029 \text{ eV} = E_{FX}(b)/1^2 = 0.0029 \text{ eV}$ 이어서 0.0001 eV의 오차를 갖고 일치함을 알 수 있다. 따라서 $E_{PP}(50, L)$ 은 $n = 1$ 일 때 A₁-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 $E_{PP}(50, M)$ 은 (3)식의 Δcr 와 0.0064 eV의 오차를 갖고 $n = 1$ 일 때의 B₁-exciton 봉우리이다.

77K 일 때 Table 2에서 $E_g(77) = 2.7022 \text{ eV}$ 이다. Table 3에서 $E_{PP}(77, L) = 2.6994 \text{ eV}$ 이다.

$E_{FX}(77) = E_g(77) - E_{PP}(77, L) = 0.0029 \text{ eV} = E_{FX} / 1^2 = 0.0029 \text{ eV}$ 이어서 0.0001 eV의 오차를 갖고 일치함을 알 수 있다. 따라서 $E_{PP}(77, L)$ 은 $n = 1$ 일 때 A₁-exciton 봉우리이다.

마찬가지로 $E_{PP}(77, M)$ 는 (3)식의 Δ_{cr} 와 0.0069 eV의 오차를 갖고 $n = 1$ 이어서 B₁-exciton봉우리이다.

이런 방법으로 실행하여 Tabel 3의 Fine structure에 표시하였다.

특히 293K 일때 Table 2의 $E_g(293)$ 은 Table 3의 $E_{PP}(293, L)$ 과 같고, 2.6202 eV이어서 CdIn₂S₄는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 2.6202 eV인 직접 천이형 반도체임을 확인하였다. $E_g(293)$ 과 $E_{PP}(293, L)$ 은 $E_{FX}(293) = E_g(293) - E_{PP}(293, L) = 0 = E_{FX}/n^2$ 이어서, $E_g(293)$ 과 $E_{PP}(293, L)$ 은 $n = \infty$ 인 A_∞ -exciton 봉우리이며 Varshni의 $E_g(T)$ 인 공식 (1)은 온도변화에 대응하여 가전자대 $\Gamma_1(Z)$ 에서 전도대 $\Gamma_1(S)$ 로 들며 생긴 A_∞ -exciton봉우리들이 확인되었다.

IV. 결 론

CdIn₂S₄ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 CdIn₂S₄ 박막은 (110)으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C 일 때이었고, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM) 값이 127 arcsec였다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $9.01 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 과 $219 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 n형의 단결정 박막이었다. 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 $E_g(0) = 2.7116 \text{ eV}$, $\alpha = 7.74 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 이고 $\beta = 434 \text{ K}$ 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 0.1291 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 $\Gamma_5(X)$ 와 $\Gamma_4(Z)$ 사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δ_{so} 값은 0.0248 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 $\Gamma_5(Y)$ 와 $\Gamma_5(X)$ 사이에 존재하였다. 10K일 때 광전류 봉우리 3개는 $n = 1$

일때의 A₁-, B₁-와 C₁-exciton 봉우리였다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 조선대학교 학술 연구비의 지원을 받아 연구되었음.

References

- [1] H. Nakanish, "Study of the Band Edge in CdIn₂S₄ by Photovoltaic effect", Jpn. J. Appl. Phys. 19, pp 103-106, 1980.
- [2] S. Endo and T. Irizo, "Transport Properties of CdIn₂S₄ Single Crystal", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 37, pp 201-209, 1976.
- [3] S. I. Radautsan, V. F. Ihitar, and M. I. Shmiglyuk, "Heterojunction formation in PbS/CdIn₂S₄ Ternary Solar Cells," Soviet, Physics-Semiconductors, Vol. 5, No. 11, pp. 1959-1960, 1972.
- [4] E. Grill, M. uzzi, and A. V Moskalonov, "Photoluminescence and phconductivity measurements on CdIn₂S₄," J. Phys. C : Solid State Phys., Vol. 11, pp. 2361-2370, 1978.
- [5] S. Charbonneau and E. Fortin, "Saturation Photoconductivity in CdIn₂S₄" Physical Review B, Vol. 31, No.4, pp 2326-2329, 1985.
- [6] M. Ueno, H. Nakanishi, and T. Irie "optical Absorption of Co-Doped CdIn₂S₄" J. Phys. Soc. Japan, Vol. 44, No.6. pp 2013-2016, 1978.
- [7] I. Shih, C. H. Champness, and A. Vahid Shahihi, "Growth by directional freezing of CdIn₂S₄ 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 CdIn_2S_4 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 CdIn_2S_4 thin films", Thin 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 Diffractions", Caddson - Wesley, chap 11, 1985.
- [13] Han, and Klinger, Anorg. Allgem. Chem., Vol .263., pp 177-190, 1950.
- [14] Elizabeth A. wood, Crystal Orientation manual, Columbia university press, 1963.
- [15] H. Fujita, "Electron radition damage in Cadium-Selenide crystal at liquid-helium temperrature." J. Phys. Soc., Jpn., Vol. 20, pp.109-113, 1965.
- [16] J. L. Shay and J. H. Wernick, "The Band Structure of CdIn_2S_4 calculated by the Pseudopotential Method", J. Phys. Soc., Jpn., Vol. 33 ,No.6, pp 1561-1565, 1972.
- [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, Amsterdram, p. 340. 1967.
- [18] Shay, and Borghesi. A. "Optical absorption and energy band structure of CdIn_2S_4 ," Phys., Letts., Vol. 75A, No.121, 1979.

 著 者 紹 介

**이 상 열**

1949년 11월 9일생
 1976년 2월 조선대학교 물리학과 졸업(이학사)
 1978년 2월 조선대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
 1994년 2월 원광대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사)

1978년 3월 ~ 현재 조선대학교 물리학과 교수
 주관심 분야 : 센서기술&재료 (반도체 재료, 광센서, 태양전지)

홍 광 준

1952년 5월 18일생
 1977년 2월 조선대학교 물리학과 졸업(이학사)
 1982년 2월 전북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
 1991년 8월 전북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사)

1980년 3월 ~ 현재 조선대학교 물리학과 교수
 주관심 분야 : 센서기술&재료 (반도체 재료, 광센서, 태양전지)

박 진 성

1985년 2월 연세대학교 세라믹공학과 졸업
 1987년 2월 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사)
 1990년 2월 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학박사)

1990년 1월 ~ 1993년 3월 : 삼성전자반도체 연구소 선임연구원

1998년 1월 ~ 12월 : 미국 CISM(Center for Industrial Sensor and Measurement) 객원교수

1993년 3월 조선대학교 재료공학과 교수
 주관심 분야 : 센서기술&재료, 전자세라믹스, 반도체 재료