

## Photocurrent study on the splitting of the valence band and growth of CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal thin film by hot wall epitaxy

Changsun Park and Kwangjoon Hong<sup>\*†</sup>

Department of Metallurgical & Material Science Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

<sup>\*</sup>Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received May 3, 2007)

(Accepted June 28, 2007)

**Abstract** Single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> at 630°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 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films measured with 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. The photocurrent and the absorption spectra of CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>/SI (Semi-Insulated) GaAs (100) are measured ranging from 293 K to 10 K. The temperature dependence of the energy band gap of the CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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 ( $\Delta_{cr}$ ) and the spin-orbit splitting energy ( $\Delta_{so}$ ) for the valence band of the CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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<sub>1</sub>-, B<sub>1</sub>-, and C<sub>11</sub>-exciton peaks.

**Key words** CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, Energy band gap, Photocurrent spectrum, Crystal field splitting energy, Spin-orbit splitting energy

## Hot wall epitaxy(HWE)법에 의한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

박창선, 홍광준<sup>\*†</sup>

조선대학교 금속재료공학과, 광주, 501-759

<sup>\*</sup>조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

(2007년 5월 3일 접수)

(2007년 6월 28일 심사완료)

**요 약** CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막을 수평 전기로에서 합성한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정을 증발원으로하여, hot wall epitaxy(HWE) 방법으로 증발원과 기판(반절연성-GaAs(100))의 온도를 각각 630°C, 420°C로 고정하여 성장하였다. 이때 단결정 박막의 결정성은 광발광 스펙트럼과 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)으로 부터 구하였다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 293 K에서 운반자 농도와 이동도는 각각  $8.27 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $345 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 였다. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>/SI(Semi-Insulated) GaAs (100) 단결정 박막의 광흡수와 광전류 spectra를 293 K에서 10 K까지 측정하였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 band gap  $E_g(T)$ 는 Varshni 공식에 따라 계산한 결과  $E_g(T) = 2.6400 \text{ eV} - (7.721 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 399 \text{ K})$ 였다. 광전류 스펙트럼으로부터 Hamilton matrix(Hopfield quasicubic mode)법으로 계산한 결과 crystal field splitting 에너지  $\Delta_{cr}$ 값이 106.5 meV이며 spin-orbit 에너지  $\Delta_{so}$ 값은 418.9 meV임을 확인하였다. 10 K일 때 광전류 세 봉우리들은 A<sub>1</sub>-, B<sub>1</sub>-와 C<sub>11</sub>-exciton 봉우리임을 알았다.

### 1. 서 론

CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>는 I-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서

에너지 띠틈격이 2.5 eV인 직접 천이형 반도체이어서 발광소자[1], 태양전지[2], LED(light emitting diode)[3], 광전도 소자[4]에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다[5, 6]. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique[7], zone-leveilling[8], 승화법[9], 진공 증착법[10], Hot Wall Epitaxy(HWE)[11] 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-62-230-6637

Fax: +82-62-234-4326

E-mail: kjhong@chosun.ac.kr

가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 박막이 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 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 기본 물성 및 광발광 실험을 이용한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 결정내의 점결함 (point defect) 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Cd, Ga, Se 시료를 mole비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 X-ray diffraction(XRD)로 부터 결정구조 및 격자상수를 확인하였으며, Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs(100) 기판 위에 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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 성장 조건을 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광전류 (photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)에 의한 갈라짐(splitting) 에너지 Δcr값과 스핀-궤도 상호작용 (spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) 에너지 Δso값을 구하였으며, 또한 광전류 봉우리들의 exciton 양자수 n 값을 구하여 광센서로서의 응용 가능성을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정 합성

성분 원소인 Cd(Aldrich, 6 N), Ga(Aldrich, 6 N), Se (Aldrich, 6 N)를 mole 비로 칭량하여, 깨끗이 세척한 후 탄소 피막을 입힌 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3 × 10<sup>-6</sup> torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들어 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 올리면서 노 중심의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시켰다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하

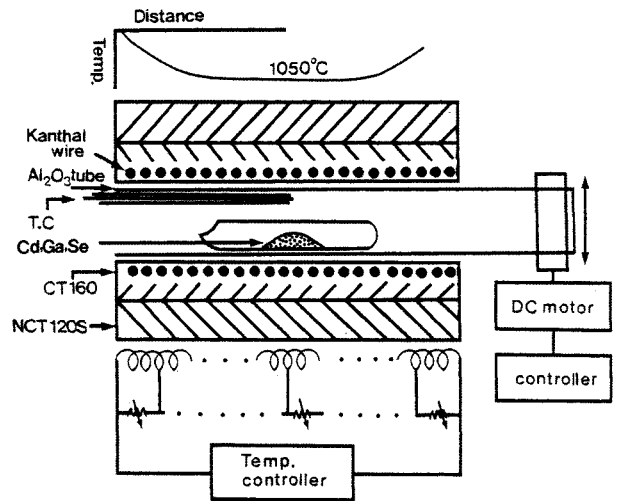


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> polycrystalline.

여 1050°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전 모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시켜 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정을 합성하였다.

### 2.2. HWE에 의한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막 성장

CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막은 Fig. 2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하여 성장하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire를 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을

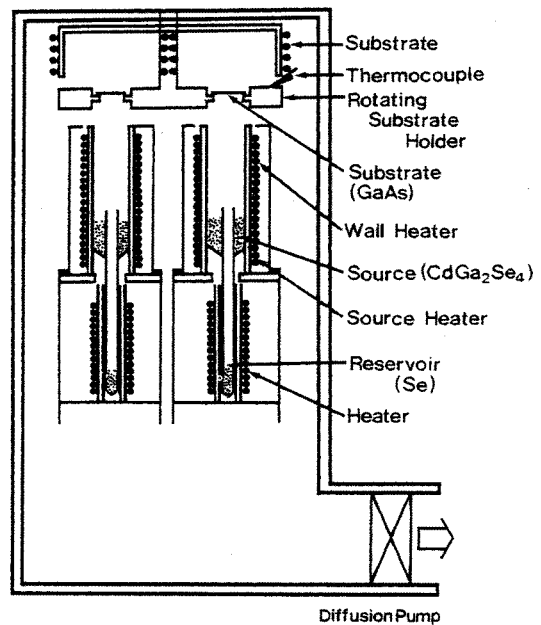


Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy.

증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정의 분말을 사용하였고 GaAs(100)를 기판으로 사용하였다. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막 성장은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O를 5:1:1로 chemical etching 한 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10<sup>-6</sup> torr 로 배기시킨 후, CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 증발원의 온도를 630°C, 기판의 온도를 400~440°C로 변화 시키면서 성장하였다.

2.3. 결정구조

합성된 다결정 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 시료의 결정구조와 격자상수는 power x-ray diffractometer를 이용하여 측정하였으며, HWE 방법으로 성장된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 박막의 결정성은 이중 결정 X선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD) 장치로 측정하였다. 이때 X선은 Cu-Kα인 파장 1.5418 Å 을 사용하였다.

2.4. Hall 효과 측정

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2 KG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293 K에서 30 K까지 변화시키면서 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

2.5. 광전류(Photocurrent) 측정

CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막 Table면에 단색광을 쬐어 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류를 측정하기 위해 광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier (Ithaco, 391A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrel Ash, 82-00, f: 0.5 m series용)는 1180 grooves/nm(λ: 190 nm~910 m)를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 결정구조 및 조성비

3.1.1. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정의 결정구조

합성된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 회절무늬는 (101), (110), (112), (103), (202), (114), (220), (204), (301), (312) 면 등에서 피크가 나

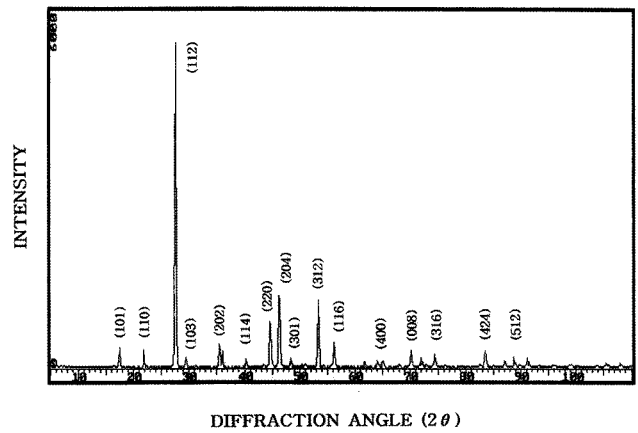


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> polycrystal.

타나고 있으며 이들 회절무늬로부터 (hkl)을 면간격에 의한 θ값이 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards) card number와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수는 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[12]으로 구한 결과 a<sub>0</sub>=5.746 Å과 c<sub>0</sub>=10.713 Å이었다. 이 값은 Hahn 등이[13] 보고한 격자 상수 a<sub>0</sub>=5.743 Å과 c<sub>0</sub>=

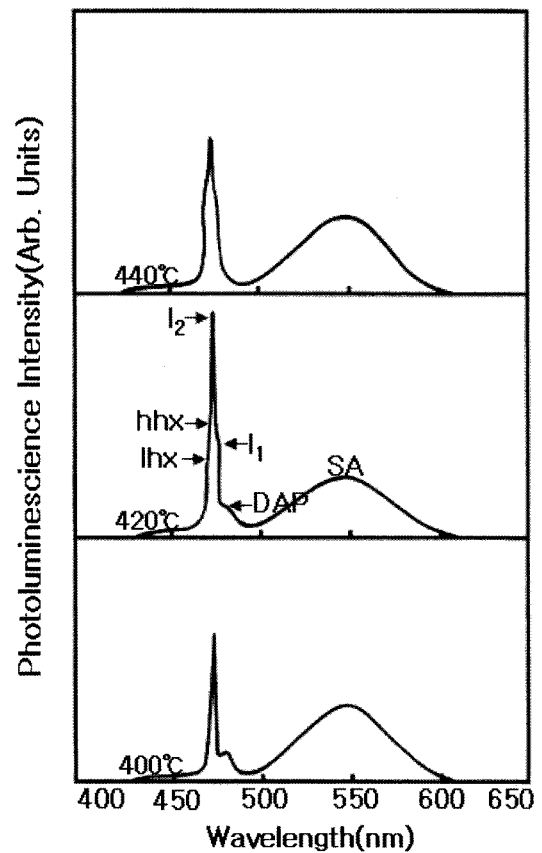


Fig. 4. PL spectra measured at 10 K of single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films deposited at various substrate temperature.

10.719 Å 과도 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.1.2. HWE에 의한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막 성장은 우선적으로 반질연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 630°C, 기판의 온도를 400~440°C로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 4는 기판의 온도를 420°C로 하여 성장한 단결정 박막으로 10 K에서 광발광 스펙트럼이 477.0 nm(2.5991 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이 때 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 측정 한 결과, Fig. 5와 같이 기판의 온도가 420°C일 때 반폭치(FWHM)값이 132 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 420°C, 증발원의 온도가 630°C임을 알 수 있었다. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 6과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ와 δ를 Greninger[14] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과, Fig. 6은 (112)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 630°C, 기판의 온도를 420°C로하여 성장한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 두께는 α-step profilometer로 측정한 결

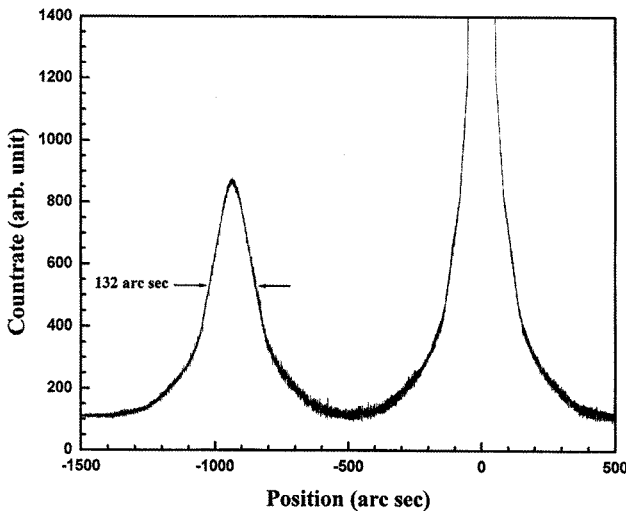


Fig. 5. Double crystal X-ray rocking curve of single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films.

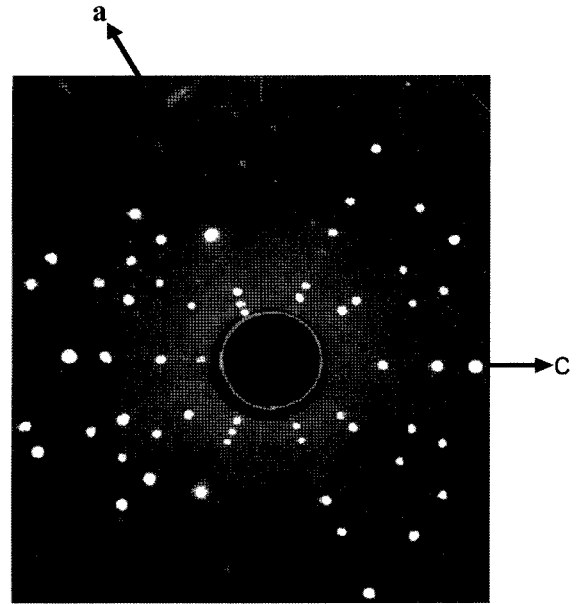


Fig. 6. Back-reflection Laue patterns for the (112) plane.

과, 2.4 μm로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.1.3. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 박막의 화학 양론적 조성비

CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. Energy Dispersive Spectrum(EDS) 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cd, Ga, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cd와 Ga는 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 ±2% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.2. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 Hall 효과

성장된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ값을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 345 cm<sup>2</sup>/V·sec였으며 Fujita[15]의 결과와 같이 130 K에서

Table 1  
EDS data of CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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

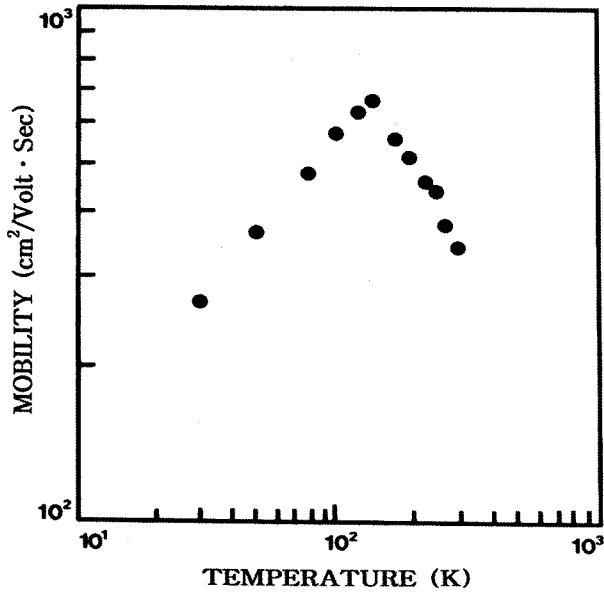


Fig. 7. Temperature dependence of mobility for single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films.

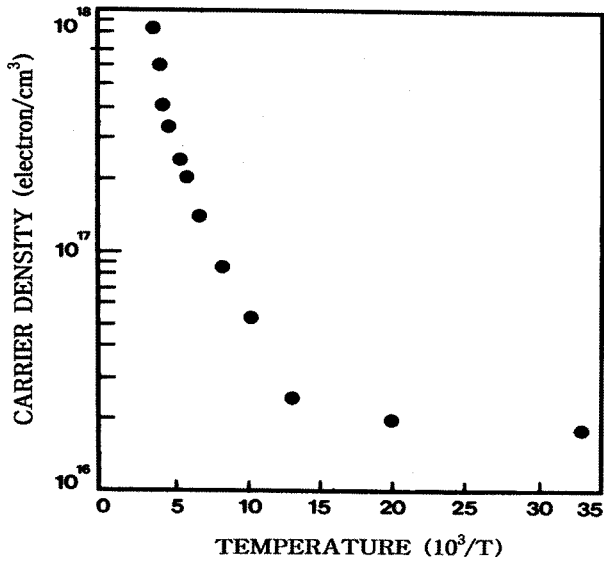


Fig. 8. Temperature dependence of carrier density for single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films.

293 K까지는 격자 산란(lattice scattering), 30 K에서 130 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density(n)은 온도에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수 (1/T)에 대한 ln값은 Fig. 8과 같다. 활성화 에너지 E<sub>d</sub>는  $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 Fig. 8의 기울기에서 구한 결과 112 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

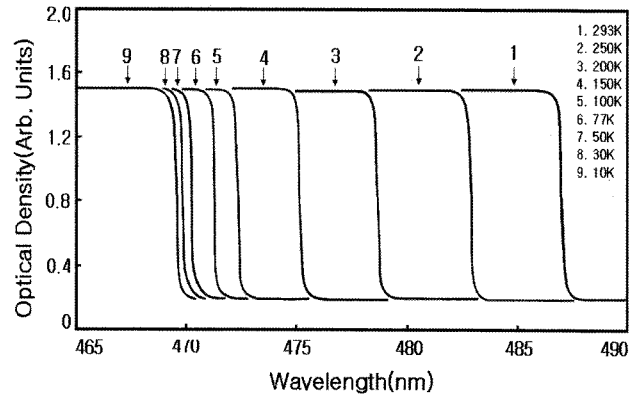


Fig. 9. Optical absorption spectra as a function of temperature for single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films.

Table 2  
Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin film

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)
293	487.3	2.5443
250	483.2	2.5656
200	479.0	2.5884
150	475.3	2.6084
100	472.4	2.6245
77	471.3	2.6304
50	470.4	2.6357
30	469.9	2.6384
10	469.7	2.6398

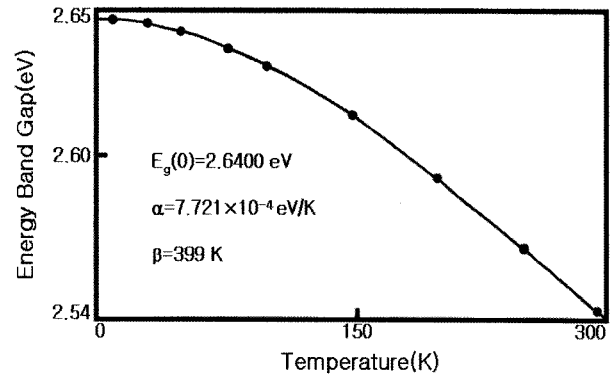


Fig. 10. Temperature dependence of energy gap in single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin film (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

### 3.3. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼

#### 3.3.1. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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

$(\alpha h\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 2에 모았다.

Fig. 10은  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  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,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 상수이며,  $E_g(0)$ 는 2.6400 eV이고  $\alpha$ 는  $7.721 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta$ 는 399 K이다.

### 3.3.2. $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 11은  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정된 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 3에 정리하였다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지 갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬

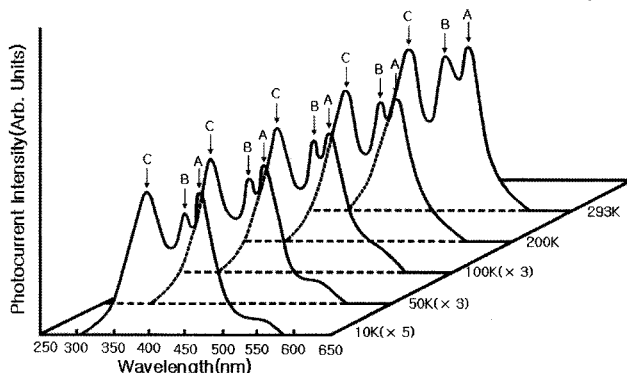


Fig. 11. Photocurrent spectra of single crystal  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  thin film.

Table 3  
Temperature dependence of PC peaks for single crystal  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  thin film

Temp. (K)	Wavelength		Energy difference ( $E_1$ or $E_2$ )	Value obtained by Eq. (2)	$\Delta_{cr}$ or $\Delta_{so}$	Fine structure
	(nm)	(eV)				
293	487.3	2.5443	$E_p(293,L)$	( $E_1$ ) 0.0914	0.1065	$\Delta_{cr}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$ (or $A_\infty$ exciton)
	470.4	2.6357	$E_p(293,M)$	( $E_2$ ) 0.3946	0.4187	$\Delta_{so}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_4$ (or $B_\infty$ exciton)
	409.1	3.0303	$E_p(293,S)$	( $E_2$ ) 0.3946	0.4187	$\Delta_{so}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_4$ (or $C_\infty$ exciton)
200	479.1	2.5877	$E_p(200,L)$	( $E_1$ ) 0.0918	0.1065	$\Delta_{cr}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$ (or $A_1$ exciton)
	462.7	2.6795	$E_p(200,M)$	( $E_2$ ) 0.3944	0.4188	$\Delta_{so}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_4$ (or $B_1$ exciton)
	403.3	3.0739	$E_p(200,S)$	( $E_2$ ) 0.3944	0.4188	$\Delta_{so}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_4$ (or $C_{11}$ exciton)
100	472.5	2.6237	$E_p(100,L)$	( $E_1$ ) 0.0916	0.1063	$\Delta_{cr}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$ (or $A_1$ exciton)
	456.6	2.7153	$E_p(100,M)$	( $E_2$ ) 0.3945	0.4185	$\Delta_{so}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_4$ (or $B_1$ exciton)
	398.7	3.1098	$E_p(100,S)$	( $E_2$ ) 0.3945	0.4185	$\Delta_{so}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_4$ (or $C_{11}$ exciton)
50	470.5	2.6348	$E_p(50,L)$	( $E_1$ ) 0.0917	0.	$\Delta_{cr}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$ (or $A_1$ exciton)
	453.1	2.7365	$E_p(50,M)$	( $E_2$ ) 0.3941	.4188	$\Delta_{so}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_4$ (or $B_1$ exciton)
	397.3	3.1206	$E_p(50,S)$	( $E_2$ ) 0.3941	.4188	$\Delta_{so}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_4$ (or $C_{11}$ exciton)
10	469.8	2.6390	$E_p(10,L)$	( $E_1$ ) 0.0918	0.1065	$\Delta_{cr}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$ (or $A_1$ exciton)
	454.0	2.7308	$E_p(10,M)$	( $E_2$ ) 0.3942	0.4189	$\Delta_{so}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_4$ (or $B_1$ exciton)
	396.7	3.1250	$E_p(10,S)$	( $E_2$ ) 0.3942	0.4189	$\Delta_{so}$ $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_4$ (or $C_{11}$ exciton)

전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  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  $P_x, P_y, P_z$ 와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 정방정계(tetragonal)구조는 3개의 봉우리  $A(\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2)$ ,  $B(\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1)$ ,  $C(\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1)$  전이에 의한 것으로 분석되고[18] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 12에 보였다.

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline

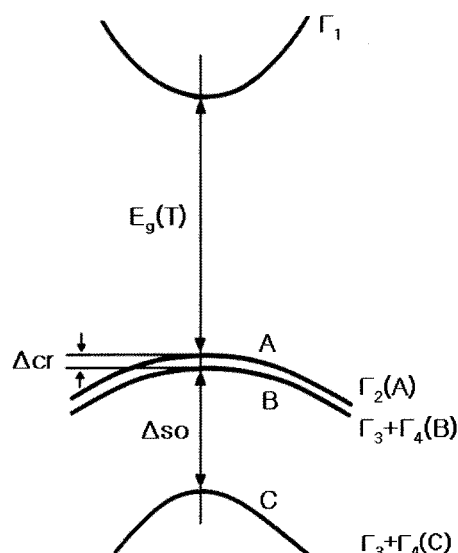


Fig. 12. Fine structure for energy level of  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ .

filed의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix[19]

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

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  $\Delta_{cr}$ 과  $\Delta_{so}$ 값을 찾는 산과역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터  $E_1$ 과  $E_2$  값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting  $\Delta_{cr}$ 과 spin-orbit splitting  $\Delta_{so}$ 값을 찾았다. 또한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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 표기하여 exciton 양자수  $n$ 값을 확인하였다.

CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>/SI GaAs(100)의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한  $E_1$ 과  $E_2$ 는 각각 다음과 같다.

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

$E_1$ 과  $E_2$ 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta_{cr} = 0.1065 \text{ eV}, \Delta_{so} = 0.4189 \text{ eV} \quad (4)$$

이다. 이때  $\Delta_{cr}$ 값 0.1065 eV는 Baciewicz 등[18]이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting 에너지  $\Delta_{cr}$  0.10 eV값들과 잘 일치하고 있고, spin-orbit splitting 에너지  $\Delta_{so}$ 의 측정값 0.4189 eV 역시 Baciewicz 등[18]이 보고한 0.41 eV값과 거의 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진  $\Delta_{cr}$ 과  $\Delta_{so}$ 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다. Varshni의  $E_g(T)$  공식 (1)로부터 10 K일 때의 에너지 띠 간격  $E_g(10)$ 값은 Table 2에서 2.6398 eV이고, 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. Table 2에서 10 K일 때,  $E_g(10) = 2.6398$  eV, Table 3에서 10 K일 때  $E_{pp}(10,L) = 2.6390$  eV 이므로  $E_{FX}(10) = E_g(10) - E_{pp}(10,L) = E_{FX}/n^2$  이므로,  $E_{FX}(10) = 2.6398 - 2.6390 = 0.0008$  eV  $= E_{FX}/1^2 = 0.0008$  eV이다. 따라서  $E_{FX}(10)$ 는  $E_{FX}/1^2$ 에서  $n = 1$  이므로, 10 K일때 광전류 봉우리 장파장대의 에너지  $E_{pp}(10,L)$ 은  $n = 1$ 일 때 가전자대  $\Gamma_2$ 에서 전도대  $\Gamma_1$ 로 떨어 생긴 A<sub>1</sub>-exciton 봉우리이다. 동일한 방법으로 구한  $E_p(10,M)$  봉우리는  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  가전자대에서 전자가  $\Gamma_1$  전도대에서 아래로 에너지가 0.0008 eV 간격인  $n = 1$ 인 궤도로 들떠 생긴 B<sub>1</sub>-exciton 봉우리이다. 또한  $E_p(10,S)$  봉우리는  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  가전자대에서 전자가  $\Gamma_1$  전도대 밑으로 0.0910 eV 아래에 있는  $n = 11$ 인 궤도로 들떠 생긴 C<sub>11</sub>-exciton 봉우리이다.

50 K일 때 Table 2에서  $E_g(50) = 2.6357$  eV, Table 3에서  $E_{pp}(50,L) = 2.6348$  eV이다.  $E_{FX}(50) = E_g(50) - E_{pp}(50,L) = 0.0009$  eV 이므로  $n = 1$ 일때  $E_{FX}(b)/1^2 = 0.0008$  eV와 오차가 0.0001 eV이어서 거의 일치함을 알 수 있다. 따라서  $E_{pp}(50,L)$ 은  $n = 1$ 일때 A<sub>1</sub>-exciton 봉우리이다. 마찬가지로  $E_{pp}(50,M)$ 는 0.0146 eV의 오차를 갖고  $n = 1$ 일 때의 B<sub>1</sub>-exciton 봉우리이다. 또한  $E_{pp}(50,S)$ 도  $n = 11$ 일 때  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  가전자대에서  $\Gamma_1$  전도대로 들떠 생긴 C<sub>11</sub>-exciton 봉우리 이다.

100 K일 때 Table 2에서  $E_g(100) = 2.6245$  eV, Table 3에서  $E_{pp}(100,L) = 2.6237$  eV이다.  $E_{FX}(100) = E_g(100) - E_{pp}(100,L) = 0.0008$  eV  $= E_{FX}(b)/1^2 = 0.0008$  eV 이어서  $n = 1$ 와 일치함을 알 수 있다. 따라서  $E_{pp}(50,L)$ 은  $n = 1$ 일 때 A<sub>1</sub>-exciton 봉우리이다. 동일한 방법으로  $E_{pp}(50,M)$ 는 0.0147 eV의 오차를 갖고  $n = 1$ 일 때의 B<sub>1</sub>-exciton 봉우리이다. 또한  $E_{pp}(50,S)$ 도 0.0387 eV의 오차를 갖고  $n = 11$ 일 때  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  가전자대에서 전자가  $\Gamma_1$  전도대로 들떠 생긴 C<sub>11</sub>-exciton봉우리이다.

이런 방법으로 실행하여 Table 3의 Fine structure에 표시하였다. 특히 293 K 일때 Table 2의  $E_g(293)$ 은 Table 3의  $E_{pp}(293,L)$ 과 같고, 2.5443 eV이어서 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>는 I-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 2.5443 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<sub>∞</sub>-exciton 봉우리이며 Varshni의  $E_g(T)$ 인 공식 (1)은 온도변화에 대응하여 가전자대  $\Gamma_1$ 에서 전도대  $\Gamma_2$ 로 들떠 생긴 A<sub>∞</sub>-exciton 봉우리 즉 A-exciton 봉우리이다. 따라서  $E_{pp}(293,M)$ 은  $n = \infty$ 인 B<sub>∞</sub>-exciton 봉우리이며  $E_{pp}(293,S)$ 은  $n = \infty$ 인 C<sub>∞</sub>-exciton 봉우리이다. 즉  $E_{pp}(293,L)$  봉우리는 A-exciton 봉우리,  $E_{pp}(77,M)$  봉우리는 B-exciton 봉우리이고  $E_{pp}(293,S)$  봉우리는 C-exciton 봉우리임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 420°C, 증발원의 온도가 630°C일 때이었고, 이때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 127 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각  $8.27 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 과  $345 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 n형의 단결정 박막이었다. 운반자 농도의 온도 의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변화하였으며,  $\ln n$ 과 온도  $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 112 meV였다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭  $E_g(T)$ 는 Varshni equation의  $E_g(T) = E_g(0) - (\alpha T^2/T + \beta)$ 에서  $E_g(0) = 2.6400 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 7.721 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 이고  $\beta = 399 \text{ K}$ 임을 확인하였다.  $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의  $\Gamma_1$  준위와 전도대  $\Gamma_2$  준위사이의 에너지 간격을 알았다.

10 K의 광전류 spectra값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting 에너지  $\Delta_{cr}$ 값은 0.1065 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대  $\Gamma_1$ 과 전도대  $\Gamma_2$  사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting 에너지  $\Delta_{so}$  값은 0.4189 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  가전자대와  $\Gamma_1$  전도대 사이에 존재하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리는  $A_1$ -,  $B_1$ -와  $C_{11}$ -exciton 봉우리였다.

#### 감사의 글

본 논문은 2007년도 조선대학교 학술 연구비 지원에 의해 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] G.B. Abdullav, V.G. Agaer and E.Yu. Salaer, "Photoconductivity, trapping, and recombination in CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ternary solar cells", Soviet, Physics-Semiconductors 5(11) (1972) 1959.
- [ 3 ] Pokivits and M. Wijnakkev, "Photoluminescence and photoconductivity measurements on CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>", J. Phys. C: Solid State Phys. 11 (1978) 2361.
- [ 4 ] S.J. Kshirsagar and A. Sinba, "Optical absorptim, electrical conductivity and spectral response measurements on the system CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>(1-x)", J. Materials Science 12 (1977) 1614.
- [ 5 ] P. Lottice and C. Razzetti, "On the lattice dynamics of some detective gallium ternary componnd", J. Phys. C: Solid State Phys. 16 (1983) 3449.
- [ 6 ] G.B. Abdullaev and E.Yu. Salav, "Optical absorption of CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystals", Soviet, Physics-Semiconductors 5(11) (1972) 1854.
- [ 7 ] I. Shih, C.H. Champness and A. Vahid Shahihi, "Growth by directional freezing of CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> and diffused homojunctionsin bulk material", Solar Cells. 16 (1984) 27.
- [ 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 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> photoelectrodes", J. Appl. Phys. 57(2) (1985) 4761.
- [ 9 ] K.J. Hong and T.S. Jeong, "The optical properties of CdS crystal grown by the sublimation method", Journal of Crystal Growth 218 (2000) 19.
- [ 10 ] W. Horig and H. Sobotta, "The optical properties of CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films", Thin Solid Films 48 (1978) 67.
- [ 11 ] K.J. Hong and T.S. Jeong, "The characterization of ZnSe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy", Journal of Crystal Growth 172 (1997) 89.
- [ 12 ] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffractions" (Addson-Wesley, 1985) chap. 11.
- [ 13 ] H. Hahn, G. Frank and G. Storer, "Crystal Structure and two-phonon absorption in CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>", Allg. Chem. 279 (1955) 241.
- [ 14 ] E.A. Wood, "Crystal orientation manual" (Columbia university press, 1963).
- [ 15 ] H. Fujita, "Electron radiation damage in Cadmium-Selenide crystal at liquid-helium temperature", J. Phys. Soc. Jpn. 20 (1965) 109.
- [ 16 ] Y.P. Varshni, Physica 34 (1967) 149.
- [ 17 ] J.L. Shay and J.H. Wernick, "Ternary chalcopyrite semiconductor : electronic properties, and applications" (pergamon, 1975) chap. 4.
- [ 18 ] B.R. Trykozko and A. Borghesi, "Optical absorption and energy band structure of CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>", Phys., Letts. 75A (1979) 121.
- [ 19 ] 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 (1967) 340.