

논문 20-10-1

## Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막 성장과 열처리 효과

### The Effect of Thermal Annealing and Growth of CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

홍명석<sup>1</sup>, 홍광준<sup>2,a</sup>

(Myung seok Hong<sup>1</sup> and Kwangjoon Hong<sup>2,a</sup>)

#### Abstract

The stoichiometric mix of evaporating materials for the CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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. 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,  $E_g(T) = 2.6400 \text{ eV} - (7.721 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 399 \text{ K})$ . After the as-grown single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films were annealed in Cd-, Se-, and Ga -atmospheres, the origin of point defects of single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films has been investigated by PL at 10 K. The native defects of  $V_{\text{Cd}}$ ,  $V_{\text{Se}}$ ,  $\text{Cd}_{\text{int}}$ , and  $\text{Se}_{\text{int}}$  obtained by PL measurements were classified as donors or acceptors. We concluded that the heat-treatment in the Cd-atmosphere converted single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films to an optical p-type. Also, we confirmed that Ga in CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>/GaAs did not form the native defects because Ga in single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films existed in the form of stable bonds.

**Key Words** : Optimum growth condition, Hall effect, Optical absorption, Photoluminescence, Point defect

#### 1. 서론

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 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 발광소자[1], 태양전지[2], LED(light emitting diode)[3], 광전도 소자[4]에 응용성이 기대

되고 있어 주목되고 있는 물질이다[5,6]. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique[7], zonelevelling[8], 승화법[9], 진공 증착법[10], Hot Wall Epitaxy(HWE)[11]등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 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 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨

1. 조선대학교 기계공학과

2. 조선대학교 물리학과

(광주시 동구 서석동 375)

a. Corresponding Author : kjhong@chosun.ac.kr

접수일자 : 2007. 4. 23

1차 심사 : 2007. 7. 13

심사완료 : 2007. 8. 23

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 6 N의 Cd, Ga, Se 시료를 mole 비로 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 조성을 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 이동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 성장된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막을 Cd, Ga 및 Se 증기 분위기에서 각각 열처리한 후 광 발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주기에 구속된 exciton(D<sub>0</sub>,X)과 중성 반개에 구속된 exciton(A<sub>0</sub>,X)에 의한 복사 발광 봉우리 I<sub>2</sub>와 I<sub>1</sub> 및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막과 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다.

## 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 그림 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 노심관의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24 시간 유지시켰다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 1050 °C에 이르면 48 시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전 모터와 전원을 끄고, 24 시간 동안 자연 냉각시켜 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정을 합성하였다.

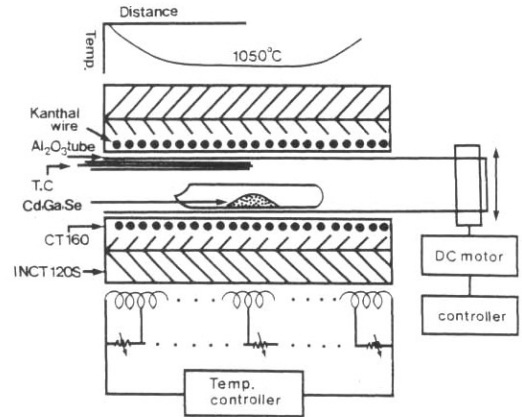


그림 1. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정 합성 수평 전기로.

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

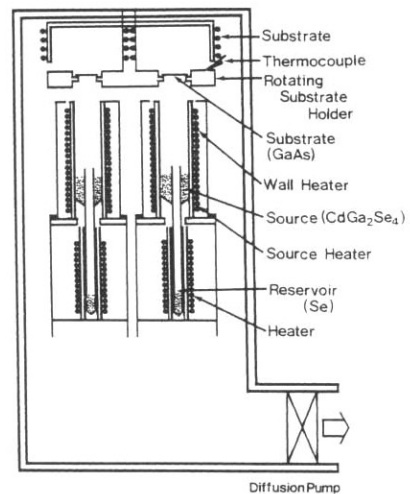


그림 2. HWE 장치의 개략도.

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

### 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 그림 2와 같은 진공고속의 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 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 : 1

로 chemical etching 한 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를  $10^{-6}$  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 격자 상수는 power x-ray diffractometer를 이용하여 측정하였으며, HWE 방법으로 성장된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 박막의 결정성은 이중 결정 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD) 장치로 측정하였다. 이때 X-선은 Cu-K $\alpha$  인 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 광발광(Photoluminescence) 측정**

성장된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger 에 고정, 진공으로 배기하고 He-Cd Laser (Nippon, 442 nm, 40 mW)를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping 하고 monochromator로 분광하였고 분광된 빛을 PMT (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.

**2.6 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 열처리 조건**

성장된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막을 Cd, Ga과 Se 증기 분위기에서 각각 열처리하였다. Sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 PL 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Cd 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Cd 0.0015 gr을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어  $\sim 10^{-6}$  torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Cd 증기압이  $10^{-6}$  torr가 되도록 420 °C에서 1시간 동안 열처리하였다. Ga 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Ga 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법으로 진공 봉입하여 ampoule의 Ga 증기압이  $10^{-6}$  torr가 되도록 1020 °C로 30분 동안 열처리하였다. Se 증기 분위기에서 열처리하

**표 1. 열처리 조건.**

**Table 1. Annealing condition.**

Sample	Annealing Condition
CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> : Cd	Cd 0.0015 g (420 °C, 1 hr) Cd vapour : $10^{-6}$ Torr
CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> : Ga	Ga, 0.0015 g (1020 °C, 30 min) Ga vapour : $10^{-6}$ Torr
CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> : Se	Se, 0.0015 g (480 °C, 30 min) Se vapour : $10^{-3}$ Torr

기 위해서 Se 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공 봉입하여 ampoule의 Se 증기압이  $10^{-3}$  torr가 되도록 480 °C로 30분동안 열처리하였다.

이때 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 셀의 열처리 조건은 표 1과 같다.

**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 그림 3에 보였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 회절무늬는 (101), (110), (112), (103), (202), (114), (220), (204), (301), (312) 면 등에서 피크가 나타나고 있으며 이들 회절무늬로부터 (hkl)을 면간격에 의한  $\theta$ 값이 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  $a_0=5.746$  Å 과  $c_0=10.713$  Å 이었다. 이 값은 Hahn 등이[13] 보고한 격자 상수  $a_0= 5.743$  Å 과  $c_0=10.719$  Å 과도 잘 일치함을 알 수 있었다.

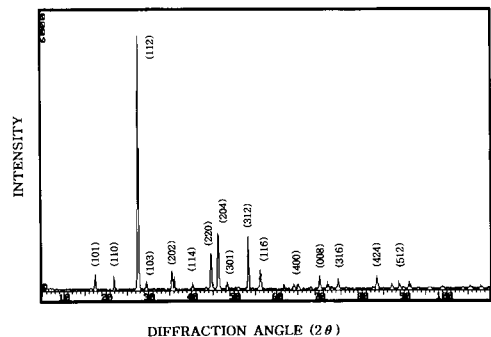


그림 3. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정의 X-선 회절 무늬.

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

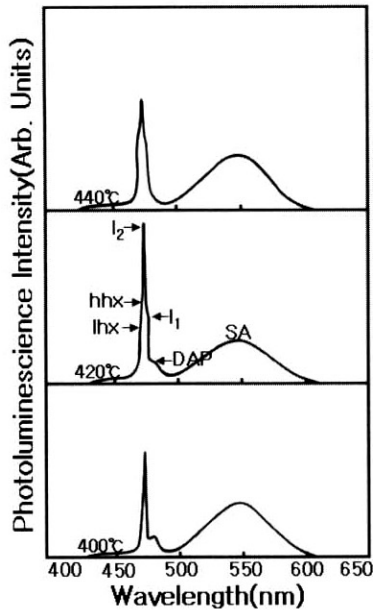


그림 4. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 기판 온도 변화에 대한 10 K에서 PL 스펙트럼.

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

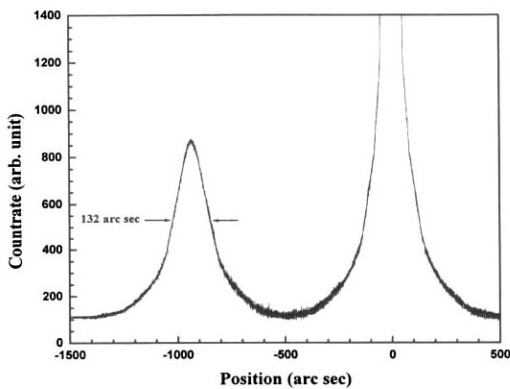


그림 5. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 이중 결정 X-선 요동곡선.

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

### 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 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거

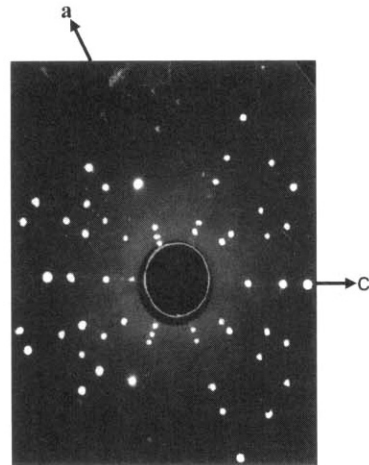


그림 6. 배면 반사법으로 측정된 (112)면의 Laue 무늬.

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

하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 400~440 °C로 변화시키면서 성장시켰다. 그림 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 측정된 결과, 그림 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 그림 6과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\gamma$ 와  $\delta$ 를 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, 그림 6은 (112)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 420 °C로 하여 성장한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 두께는 a-step profilometer로 측정된 결과, 2.4  $\mu$ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

표 2. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정과 단결정의 EDS 데이터.  
Table 2. 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

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 표 2 에 보였다. Energy Dispersive Spectrum(EDS) 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cd, Ga, Se 에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cd 와 Ga는 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se 는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element 의 조성비와 결정의 조성비들이 ±2 % 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

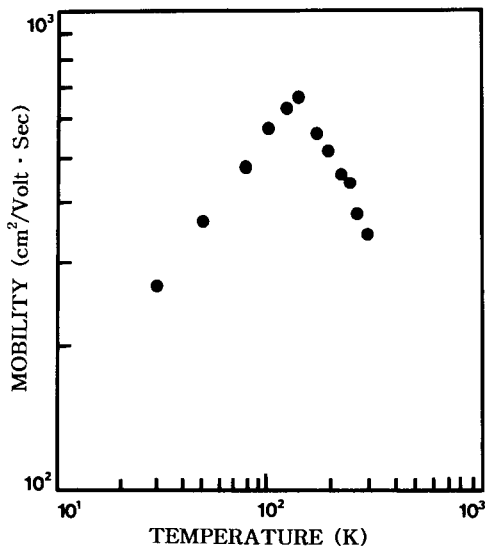


그림 7. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 이동도의 변화.  
Fig. 7. Temperature dependence of mobility for single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films.

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 K 에서 30 K 까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도  $\mu$  값을 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 345 cm<sup>2</sup>/V · sec 였으며 Fujita [15]의 결과와 같이 130 K 에서 293 K 까지는 격자 산란 (lattice scattering), 30 K 에서 130 K 까지는 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 그림 8과 같다. 활성화 에너지 E<sub>d</sub>는  $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 그림 8의 기울기에서 구한 결과 112 meV 였다. 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.

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 따른 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키

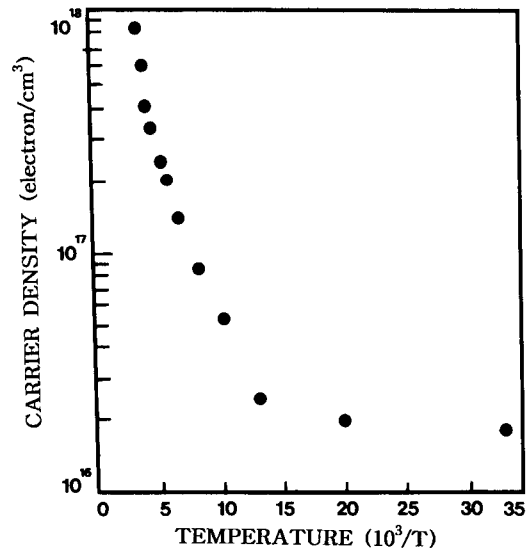


그림 8. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 운반자 농도의 변화.  
Fig. 8. Temperature dependence of carrier density for single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin films.

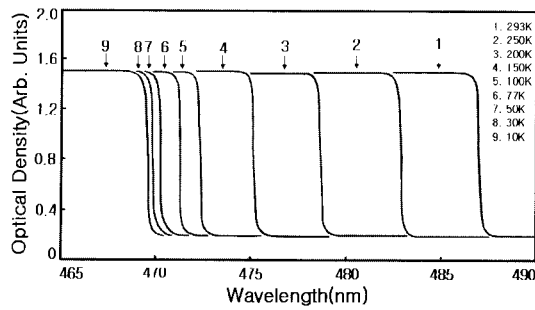


그림 9. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼.

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

표 3. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼.

Table 3. 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

면서 측정하여 그림 9에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지 (hν)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 (αhν) ~ (hν - E<sub>g</sub>)의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 표 3에 모았다.

그림 10은 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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<sub>g</sub>(0)는 0 K에서의 에너지 갭, α와 β는 상수이며, E<sub>g</sub>(0)는 2.6400 eV이고 α는 7.721×10<sup>-4</sup> eV/K, β는 399 K이다.

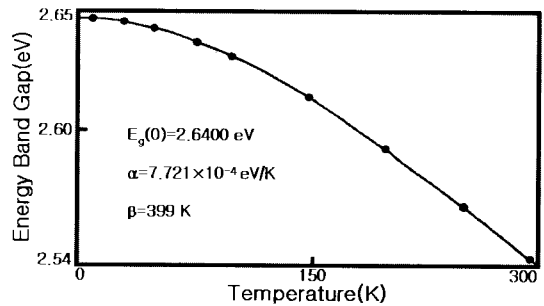


그림 10. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 에너지 갭(실선은 Varshni 방정식을 표현).

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).

### 3.3.2 As-grown CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 PL 스펙트럼

그림 11은 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 11에서 단파장대에서 미세한 세기의 474.5 nm(2.6128 eV)와 475.6 nm (2.6068 eV)의 광발광 봉우리는 exciton과 photon과의 상호작용으로 polariton이 생기고 free exciton의 upper polariton E<sub>XU</sub>과 lower polariton E<sub>XL</sub>로 보아지나[17], 반절연성 GaAs기판 위에 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> epi-layer가 있는 시료의 PL 스펙트럼이어서 다음과 같이 고찰된다[18]. GaAs기판의 a<sub>0</sub> 값은 5.653 Å[19]이고 본 연구에서 이 기판 위에 성장한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> epi-layer의 a<sub>0</sub> 값은 5.746 Å이고 c<sub>0</sub> 값은 10.713 Å이다. GaAs기판의 a<sub>0</sub> 값은 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> epi-layer의 a<sub>0</sub> 값보다 큰 값이어서 GaAs기판은 epi-layer의 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>에 압축성 응력을 주어 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>는 strain을 받는다. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 박막에  $\vec{k} = 0$ 에서 측정되었던 가전자대가 격자 부정합으로 인해 발생하는 변형에 의해 갈라지면서 heavy-hole-exciton (hhx, 2.6068 eV)과 light-hole-exciton (lhx, 2.6128 eV)로 분리된다고 본다. 이때 lhx와 hhx는

$$hhx = E_g(10) - \delta E_x^{hh} \quad (2)$$

$$lhx = E_g(10) - \delta E_x^{lh} \quad (3)$$

으로 표현 된다 (2)와 (3)식에서 δE<sub>x</sub><sup>hh</sup>와 δE<sub>x</sub><sup>lh</sup>는 각각  $\vec{k} = 0$ 에서 strain에 따라 변하는 heavy-hole-exciton과 light-hole-exciton의 binding energy

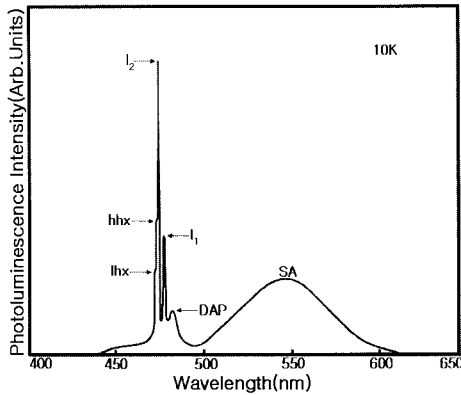


그림 11. 막 성장된(as-grown) CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼.

Fig. 11. Photoluminescence spectrum of as-grown single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin film at 10 K.

이다. 이와 같은 결과는 epi-layer가 격자완화(lattice relaxation)없이 pseudomorphic하게 성장되었음을 말해준다.

10 K일 때, E<sub>g</sub>를 2.6398 eV로 하여 (3)식으로부터 구한 free excitation binding energy δE<sub>x</sub><sup>lh</sup>는 0.0270 eV 로서 Bacewicz등[20]이 reflectivity로부터 구한 exciton binding energy인 0.0278 eV와 거의 일치한다. 474.5 nm(2.6128 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton으로 관측되어 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. Bound exciton이 방사 재결합할때 방출되는 photon의 에너지는

$$I_2(h\nu) = E_g - \delta E_x^{lh} - 0.15D \quad (4)$$

이다.

그림 11에서 가장 우세하게 보이는 477.0 nm(2.5991 eV) 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V<sub>Se</sub>에 기인하는 exciton I<sub>2</sub>(D<sub>0</sub>, X)인 것으로 생각된다. (4)식으로 부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0137 eV였으며, Haynes rule에 의하여 E<sub>BX</sub>/E<sub>D</sub> ≅ 0.1 으로부터 구한 주개의 이온화 에너지는 약 0.137 eV정도임을 알 수 있다. 또한 I<sub>2</sub>(D<sub>0</sub>, 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. 478.5 nm(2.5910 eV)는 V<sub>Cd</sub>에 의한 중성 acceptor-bound exciton에 기인하는 광발광 봉우리 I<sub>1</sub>(A<sub>0</sub>, X)인 것으로 생각된다. (4)식으로부터 acceptor-bound

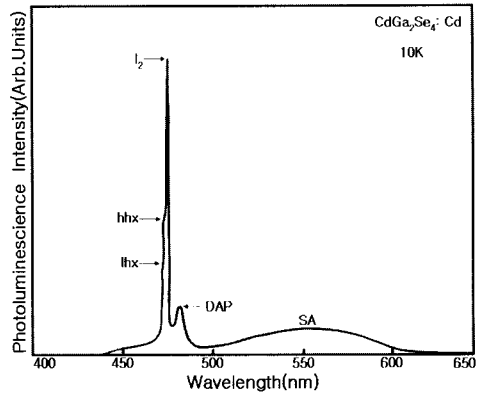


그림 12. Cd 분위기에서 열처리된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼.

Fig. 12. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin film annealed in Cd vapour.

exciton의 결합에너지는 0.0218 eV임을 알 수 있고, Haynes rule에 의하여 E<sub>BX</sub>/E<sub>D</sub> ≅ 0.2 로부터 반개의 이온화 에너지를 0.109 eV임을 알 수 있었다. 483.4 nm(2.5648 eV)의 peak는 donor-acceptor pair(DAP) 발광이고, 550.4 nm(2.2526 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.

### 3.3.3 열처리한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 PL 스펙트럼

성장된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 결정의 여러 피크들의 원인을 알기 위해서 각각 Cd, Ga, Se 증기 분위기에서 열처리 한 후 시료(sample)들의 PL 스펙트럼을 측정하였다.

첫번째, Cd의 역할을 알기 위해 420 °C의 1시간 동안 Cd 분위기에서 열처리한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>: Cd sample을 준비하였다. 이 열처리는 Cd에 의해 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>는 포화되었다. 그림 12는 10 K에서 측정된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>: Cd의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 11에서 보여진 as-grown CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 PL 스펙트럼과 비교하면, I<sub>1</sub>(A<sup>0</sup>,X)에 일치한 피크들은 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>: Cd에서 완전하게 사라졌다. 이런 사라짐은 (A<sup>0</sup>,X)가 V<sub>Cd</sub>의 액셉터 준위 또는 Ga<sub>Cd</sub>와 Cd<sub>Ga</sub>와 같은 antisite 자연 결합의 준위들과 확실하게 관련이 있음을 알려준다[21,22]. 반면에, I<sub>2</sub>(D<sup>0</sup>,X) 방출은 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>: Cd의 PL 스펙트럼에서 가장 우세한 세기가 되고, 반폭치(FWHM)는 7 meV이다. 그러므로, I<sub>2</sub>(D<sup>0</sup>,X) 피크는 V<sub>Cd</sub> 자리가 포화된 Cd로 치환되어지기 때문에 Cd에 영향을 받지 않는다. 하지만, I<sub>2</sub>(D<sup>0</sup>,X)는 V<sub>Se</sub>에 관련된다. I<sub>2</sub>(D<sup>0</sup>,X)는 화학 당량적 분리 때문에

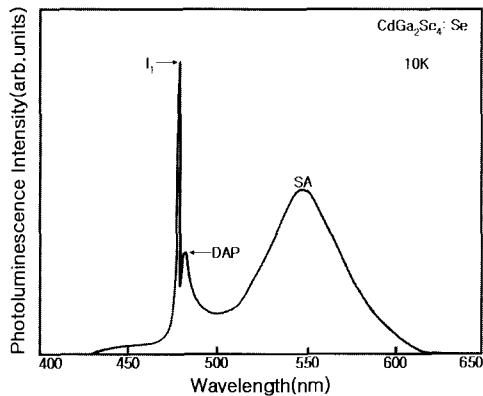


그림 13. Se 분위기에서 열처리된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼.

Fig. 13. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin film annealed in Se vapour.

$V_{Se}$  또는  $Cd_{int}$ 로 부터 시작되는 도너 준위로 기술된다고 할 수 있다.  $I_2(D^0, X)$  방출의 원인은 도너로서 활동하는  $V_{Se}$ 와  $Cd_{int}$  또는 complexes의 점결함에 관계되어진 것으로 여겨진다. 반면에 SA peak는 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Cd에서 아주 약하여졌다. 이것은 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Cd 결정이 Cd 분위기에서 열처리로 정제(purified) 되었음을 의미한다. 또한 SA 방출의 약해짐은  $V_{Cd}$ 에 관계되어진 것임을 알 수 있었다.

두번째, 그림 13은 480 °C에서 30분 동안 Se 증기분위에서 열처리된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>: Se의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 그림에서 지배적인  $I_1(A^0, X)$  피크는  $I_2(D^0, X)$ 의 피크가 완벽하게 사라진 동안, 성장된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 PL 원자배열에서 보였던 것처럼 여전히 관측되었다. 그러므로,  $I_1(A^0, X)$  피크는  $V_{Se}$  자리가 포화된 Se로 치환되기 때문에 Se과는 관련되지 않는다. 그것은 결정에서 적은 화학 당량적 분리가 적절한 부격자에서 빈자리의 농도를 위한 보상에 의해 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 아마도,  $V_{Cd}$ 와  $V_{Ga}$ 는 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>에서 과잉 Se 원자들에 의해 나타난 것이다. 단, CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>를 형성하기 위한 출발 물질에서 Ga 원자의 농도는 Cd 원자의 농도와 같다. 그러나,  $V_{Ga}$ 의 농도는  $V_{Cd}$ 의 것보다 낮을 것이다. 왜냐하면, Cd 원자들은 Ga와 Se사이에 대부분의 공유결합이 일어나므로 공유결합에는 약하게 참여하기 때문이다. 결과적으로,  $V_{Cd}$ 는  $V_{Ga}$ 의 것보다 더 우세한 빈자리를 지원하는 것과 같다. 그러므로  $I_1(A^0, X)$  방출의 원인은 화학 당량적 분리 때문에  $V_{Cd}$  또는  $Se_{int}$ 로부터 시작되는 엑시터 준위로 서술할 수 있다. 그리고, 480 °C Se

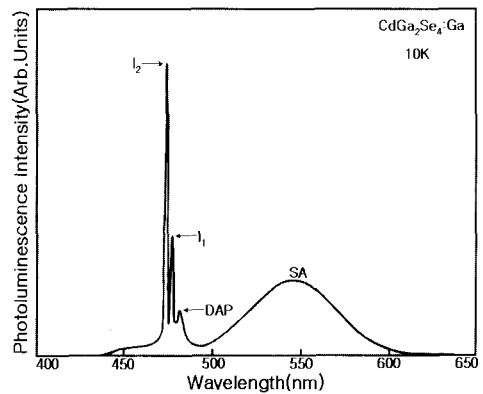


그림 14. Ga 분위기에서 열처리된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼.

Fig. 14. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped single crystal CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> thin film annealed in Ga vapour.

증기분위에서 열처리로 as-grown CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 결정을 p형으로 변환할 수 있다는 것을 암시한다. 그리고, SA 방출의 세기는 Se 증기분위에서 열처리한 후에는 증가하였다. 이것은 SA 방출의 원인이  $V_{Cd}$ 와  $Se_{int}$ 와 관련이 있음을 의미한다.

마지막으로, Ga의 역할을 알기 위해 1020 °C에서 1 시간 동안 Ga 증기 분위기로 열처리한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>: Ga sample을 준비하였다. 그림 14에 10 K에서 측정된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>: Ga의 PL 스펙트럼을 보였다. 이 스펙트럼은 그림 11에서 보였던 것과 일치한다. 이것은, Ga이 Cd와 Se 보다는 less-ionic chalcopyrite 화합물과 선 공유결합(pre-covalent) 형성에 관여하는 데에는 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 sample에서 Ga이 Cd와 Se보다 더 공유결합을 형성하기 때문에 자연 결함(native defect)의 형성에는 관계하지 않는다는 것을 의미한다. 그러므로, 이러한 사실은 Ga이 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>에서 안정된 원소임을 알려주고 있다.

#### 4. 결론

CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 CuGaSe<sub>2</sub> 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C일 때였고, 이때 PL 스펙트럼의 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고, 이중결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값

은 132 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각  $8.27 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 과  $345 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^3$ 인 n형 단결정 박막이었다. As-grown  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 구한 결합에너지 free excitation binding energy  $\delta E_X^{\text{fh}}$ 는 0.0270 eV임을 알았다. 그리고, neutral selenium vacancy  $V_{\text{Se}}^0$ 인 주개에 구속된 exciton  $I_2(D_0, X)$ 의 결합에너지는 0.0137 eV이다. 주개의 이온화 에너지  $E_D$ 는 0.137 eV 임을 알 수 있었다. 또한 neutral cadmium vacancy  $V_{\text{Cd}}^0$ 인 받개에 구속된 exciton  $I_1(A_0, X)$  결합에너지는 0.0218 eV임을 알 수 있었다. 받개의 이온화 에너지  $E_A$ 는 0.109 eV임을 알 수 있었다. PL 측정으로부터 성장된  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  결정에서  $\delta E_X^{\text{fh}}$ 와  $\delta E_X^{\text{bh}}$ 와 bound 엑시톤의 존재는 성장된 결정이 양질의 단결정임을 알 수 있었다. 성장된  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  결정과 여러 열처리 결정들로부터 얻어진 광발광 스펙트럼에서  $I_2(D^0, X)$  발광은  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ : Cd의 시료에서 가장 우세하였고, 반면에  $I_1(A^0, X)$  발광은  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ : Cd에서 완전하게 사라졌다. 하지만,  $I_1(A^0, X)$  발광은  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ : Se에서 우세한 세기로 나타났다. 이러한 결과로부터  $I_2(D^0, X)$ 와  $I_1(A^0, X)$  발광은 각각 주개로서 작용하는  $V_{\text{Se}}$ 와 받개로서 작용하는  $V_{\text{Cd}}$ 에 기인한 것임을 알 수 있었다. 그리고,  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  결정이 Se 증기분위기에서 열처리한 후에 p형으로 type-conversion 되었음을 확인하였다.  $I_2(D^0, A^0)$ 에 관련된 발광의 기원은  $V_{\text{Se}}$  또는  $\text{Cd}_{\text{int}}$ 와 같은 주개들과  $V_{\text{Cd}}$  또는  $\text{Se}_{\text{int}}$ 와 같은 받개들 사이의 상호작용에 의한 것임을 알 수 있었다. SA 발광은 Cd 증기 분위기에서 열처리한 후에는 거의 사라지고, Se 증기 분위기에서 열처리한 후에는 증가하였다. 이것은 SA 발광의 기원은 받개로서 작용하는  $V_{\text{Cd}}$ 와  $\text{Se}_{\text{int}}$  또는 이들의 복합체에 관계한 것임을 알 수 있었다. 마지막으로  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  결정에서 Ga은 결정 내에서 안정된 성분으로 존재하기 때문에 내재된 결함의 형성에는 영향을 주지 않았다.

### 감사의 글

본 논문은 2007년도 조선대학교 학술 연구비 지원에 의해 연구되었음.

### 참고 문헌

[1] G. B. Abdullav, V. G. Agaer, and E. Yu. Salaer, "Photoconductivity, trapping, and

recombination in  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  single crystals", Soviet, Physics-Semiconductors, Vol. 6, No. 9, p. 1492, 1973.

- [2] S. I. Radautsan, V. F. Ihtar, and M. I. Shmiglyuk, "Heterojunction formation in  $(\text{CdZn})\text{S}/\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  ternary solar cells", Soviet, Physics-Semiconductors, Vol. 5, No. 11, p. 1959, 1972.
- [3] Pokivits and M. Wijnakkev, "Photoluminescence and photoconductivity measurements on  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ ", J. Phys.C : Solid State Phys., Vol. 11, p. 2361, 1978.
- [4] S. J. Kshirsagar and A. Sinba, "Optical absorptim, electrical conductivity and spectral response measurements on the system  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4(1-x)$ ", J. Materials Science, Vol. 12, p. 1614, 1977.
- [5] P. Lottice and C. Razzetti, "On the lattice dynamics of some detective gallium ternary componnd", J. Phys. C : Solid State Phys., Vol. 16, p. 3449, 1983.
- [6] G. B. Abdullaev and E. Yu. Salav, "Optical absorption of  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  single cyrstals", Soviet, Physics-Semiconductors, Vol. 5, No. 11, p. 1854, 1972.
- [7] I. Shih, C. H. Champness, and A. Vahid Shahihi, "Growth by directional freezing of  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  and diffused homojunctionsin bulk material", Solar cells, Vol. 16, p. 27, 1984.
- [8] David cahen, P. J. Ireland, L. L. Kazmerski, and F. A. Thiel, "X-ray photoelectronand auger electron spectroscopic analysis of surface treatments and electrochemical decomposition of  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  photoelectrodes", J. Appl. Phys., Vol. 57, No. 2, p. 4761, 1985.
- [9] K. J. Hong and T. S. Jeong, "The optical properties of CdS crystal grown by the sublimation method", Journal of Crystal Growth, Vol. 218, p. 19, 2000.
- [10] W. Horig and H. Sobotta, "The optical properties of  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  thin films", Thin Solid Films, Vol. 48, p. 67, 1978.
- [11] K. J. Hong and T. S. Jeong, "The characterization of ZnSe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy", Journal of Crystal Growth, Vol. 172, p. 89, 1997.

- [12] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions", Addison-Wesley, Chap. 11, 1985.
- [13] H. Hahn, G. Frank, and G. Storger, "Crystal structure and two-phonon absorption in CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>", Allg. Chem., Vol. 279, No. 241, p. 347, 1955.
- [14] Elizabeth 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., Vol. 20, p. 109, 1965.
- [16] V. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe<sup>2+</sup> in ZnSe", Physica, Vol. 34, No. 6, p. 149, 1967.
- [17] B. Segall and D. T. F. Marple, in: M. Avenand J. S. Prenerin (Eds), Physics and Chemistry of II-VI Compounds, North-Holland, Amsterdam, p. 340, 1967.
- [18] B. Tell, J. L. Shay, and H. M. Kasper, "Luminescence and impurity states in CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>", Phys. Rev., Vol. 136, No. B4, p. 2465, 1971.
- [19] J. Singh, "Physics of Semiconductors and their Heterostructures", © by McGraw-Hill, Inc. Chap. 7, p. 263, 1996.
- [20] Bacewicz. R., Trykozko, and Borghesi. A., "Optical absorption and energy band structure of CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>", Phys., Letts., Vol. 75A, No. 121, p. 1425, 1979.
- [21] 홍광준, 이우선, 윤석진, 정태수, 신동찬, "Hot wall epitaxy(HWE)법에 의한 CuAlSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장과 열처리 효과", 전기전자재료학회논문집, 16권, 10호, p. 871, 2003.
- [22] 홍광준, "펄스 레이저(PLD)법에 의한 ZnO 박막 성장과 열처리 효과", 전기전자재료학회논문집, 17권, 5호, p. 467, 2004.