

Hot Wall Epitaxy (HWE) 방법으로 성장된 CuGaTe₂/GaAs 에피레이어의 광학적 특성

홍 광 준^a, 박 창 선^b

^a조선대학교 물리학과, 광주, 501-759 (062) 230 - 6637

^b조선대학교 금속재료공학부, 광주, 501-759 (062) 230-7190

Optical Properties for CuGaTe₂/GaAs Epilayers Grown by Hot Wall Epitaxy

^a Kwangjoon Hong, Changsun Park^b

^a Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

^b Division of metallurgical and Material Science Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

Abstract

The stoichiometric mix of evaporating materials for the CuGaTe₂ single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. Using extrapolation method of X-ray diffraction patterns for the CuGaTe₂ polycrystal, it was found tetragonal structure whose lattice constant a_0 and c_0 were 6.025 Å and 11.931 Å, respectively. To obtain the single crystal thin films, CuGaTe₂ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulator GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperature were 670 °C and 410 °C respectively, and the thickness of the single crystal thin films is 2.1 μm. The crystalline structure of single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c-axis of the CuGaTe₂ single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit coupling Δ_{so} and the crystal field splitting Δ_{cr} were 0.0791 eV and 0.2463 eV at 10 K, respectively. From the PL spectra at 10K, the peaks corresponding to free bound excitons and D-A pair and a broad emission band due to SA is identified. The binding energy of the free excitons are determined to be 0.0470 eV and the dissipation energy of the donor-bound exciton and acceptor-bound exciton to be 0.0490 eV, 0.0558 eV, respectively.

1. 서 론

CuGaTe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈격이 1.22 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자[1] 및 태양 전지[2], 광검출기(Photo detector)[3]에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 CuGaTe₂는 원적외선 복사파의 주파수 감지장치, 적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환(conversion)장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소자로 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정 성장과 물성 연구가 진행되고 있다[4-6]. CuGaTe₂의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique[7], iodine vapour transport[8], liquid encapsulated czochralski(LEC)법[9], 진공 증착법[10], e-beam 증착법[11], Hot

Wall Epitaxy(HWE)[12] 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체 상태로 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[13]. Bridgman-Stockbarger technique[7], iodine vapour transport[8] 방법으로 성장시킨 CuGaTe₂ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CuGaTe₂ 단결정 박막의 기본물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평전기로를 제작하여 6N의 Cu, Ga, Te 시료를 mole 비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로

CuGaTe₂ 다결정을 합성하였다. 합성된 CuGaTe₂ 다결정은 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs(100) 위에 CuGaTe₂ 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. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) Δcr 과 Δs.o 를 알아보았다. 또한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위에 대한 분석을 하였다.

2. 실험 및 측정

2-1. CuGaTe₂ 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6N), Ga(Aldrich, 6N), Te(Aldrich, 6N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고 3×10^{-6} torr 의 진공에서 봉입하여 ampoule 을 만든다. Fig. 1 의 수평 전기로의 중앙에 ampoule 을 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule 이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 노 중심의 온도가 500 °C 에 도달하면 그 상태에서 24 시간 유지시킨다. 그리고 ampoule 을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 1050 °C 에 이르면 48 시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24 시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내었다. Fig. 2 는 이와 같이 합성된 CuGaTe₂ 다결정 사진이다.

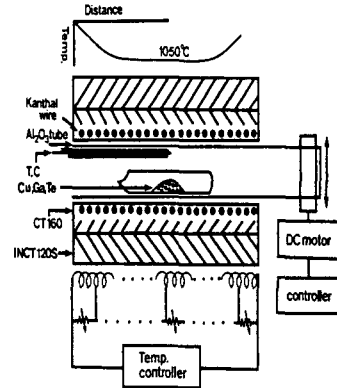


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of CuGaTe₂ polycrystal.

2-2. HWE에 의한 CuGaTe₂ 단결정 박막성장

CuGaTe₂ 단결정 박막 성장은 Fig. 3 과 같은 진공고속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire 을 직경 35mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CuGaTe₂ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100) 을 기판으로 사용하였다. CuGaTe₂ 단결정 박막 성장은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O 를 5:1:1 로 chemical etching 한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr 로 배기시킨 후 성장하였다.

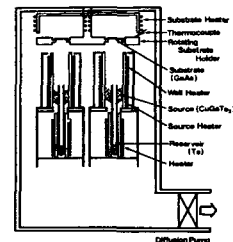


Fig. 3. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. CuGaTe₂ 의 결정구조 및 화학 양론적 조성비

3-1-1 다결정 CuGaTe₂ 의 결정구조

합성된 CuGaTe₂ 다결정을 분말로 만들어 측정한다

X-ray 회절 무늬를 Fig. 4에 보였다. Fig. 4의 회절 무늬로부터 (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[14]으로 구한 결과를 각각 Fig. 5와 6에 보였다. 그림에서 보는바와 같이 단결정의 격자상수는 $a_0 = 6.025 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.931 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값들은 Grzeta-Plenkovic[15]등이 보고한 격자상수 $a_0 = 6.021 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.937 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

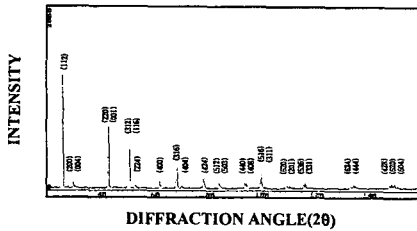


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CuGaTe₂ polycrystal.

3-1-2 CuGaTe₂ 단결정 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 CuGaTe₂ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 670 °C, 기판의 온도를 390~430 °C로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 7은 기판의 온도를 410 °C로 하여 성장한 단결정 박막으로 10K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 954.5 nm (1.2989 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, Fig. 8과 같이 기판의 온도가 410 °C일 때 반폭치(FWHM)값이 139 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410 °C, 증발원의 온도가 670 °C임을 알 수 있었다. CuGaTe₂ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 9와 같은 Laue 사진을 해석한 결과 (001)면으로 성장되었음을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 670 °C, 기판의 온도를 410 °C하여 성장 속도를 0.5 μm/h로 성장한 CuGaTe₂ 단결정 박막의 두

께는 Fig. 10에서 2.1 μm로 성장되었음을 알 수 있었다.

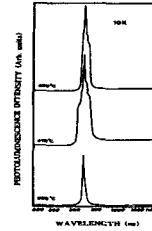


Fig. 7. PL spectrum at 10K according to the substrate temperature variation.

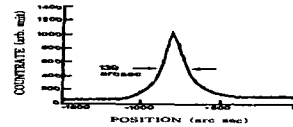


Fig. 8. Double crystal X-ray rocking curve of CuGaTe₂ single crystal thin film.

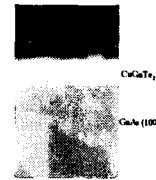


Fig. 10. Cross section of CuGaTe₂ single Crystal thin film grown at substrate temperature 410 °C

3-2. CuGaTe₂ 단결정 박막의 에너지 띠틈

단결정 박막의 광흡수 특성은 Fig. 13과 같다. CuGaTe₂는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광 energy(hν) 및 광흡수 계수(α)와 CuGaTe₂ 단결정 박막의 energy gap (E_g) 사이에는

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

의 관계가 있다[17]. Fig. 14에서 직선이 (αhν)²=0인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당된다. 기판의 온도가 410 °C일 때 CuGaTe₂ 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 1.22 eV였다.

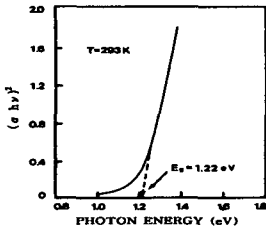


Fig. 14. Plots $(\alpha hv)^2$ versus the incident photon energy $h\nu$ for CuGaTe_2 single crystal thin film.

3-3 광전류 (Photocurrent)

CuGaTe_2 단결정 박막을 293K에서 10K까지 온도를 변화시켜 측정된 광전류 스펙트럼은 Fig. 15와 같으며 광전류 봉우리 위치를 Table 4에 모았다. 광전류 봉우리들은 에너지 갭에 해당하는 가전자대로부터 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데 그 이유는 CuGaTe_2 단결정 박막이 정방정계 (tetragonal) 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 가전자대를 p like, 전도대를 s like로 볼 수 있으며, 이때 p like 궤도가 p_x, p_y, p_z 에서 세 개의 준위로 분류할 수 있다. 정방정계 (tetragonal) 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[6] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 16에 보였다. Fig. 16은 Zinc blende 구조에서 tetragonal 구조로 바뀌면서 crystal field에 의하여 가전자대 Γ_{15} 는 이중 축퇴된 Γ_5 와 축퇴되지 않은 Γ_4 로 나누어지고 여기에 spin-orbit 상호작용이 가해지면 가전자대 Γ_{15} 는 $\Gamma_5(X)$ 와 $\Gamma_5(Y)$ 로 나누어지고 Γ_4 는 $\Gamma_4(Z)$ 가 된다. 따라서 Fig. 15의 293 K에서 10 K까지 CuGaTe_2 단결정 박막에서 관측된 3개의 봉우리는 $A(\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S))$ 와 $B(\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S))$, $C(\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S))$ 전이에 의한 광전류 봉우리가 관측되었다고 할 수 있다.

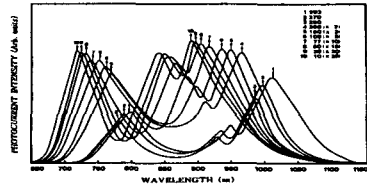


Fig. 15. Photocurrent spectra of CuGaTe_2 single crystal thin film.

Table 4의 10K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대 갈라짐에 의해 생긴 Δcr 의 측정값은 약 0.0791 eV인데 Neumann 등[18]이 보고한 0.0800 eV 값들과 잘 일치하고 있고, $\Delta s.o$ 의 측정값 0.2462 eV 역시 Neumann[18]등이 보고한 0.71 eV 값과 오차값이 0.4638 eV 이어서 거의 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진 Δcr 과 $\Delta s.o$ 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

참고문헌

- [1] Neuman, H., Horig, W., Reccius, E., Sobotta, H., *Thin Solid Films*, 61 (1980) 13