

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의해 성장된 CdIn₂S₄ 단결정 박막의 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

백 승 남*, 홍광준**

*조선대학교 금속재료공학과, **조선대학교 물리학과

Photocurrent Study on the Splitting of the Valence Band and Growth of CdIn₂S₄/GaAs Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

*Seungnam Baik, **Kwangjoon Hong

*Department of Metal Material Engineering, Chosun University,

**Department of Physics, Chosun University

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 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 A₁-, B₁-, and C₁-exciton peaks for $n = 1$.

1. 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]}.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Cd, In, S 시료를 mole 비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 CdIn₂S₄ 다결정을 합성하였다. 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 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 결과 및 고찰

2. 1 광전류 스펙트럼

CdIn₂S₄ 단결정 박막의 온도 변화에 의한 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 측정된 결과는 Fig. 1과 같다.

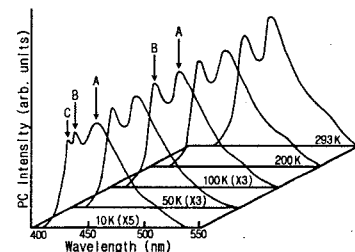


Fig. 1. Photocurrent spectra of CdIn₂S₄ /SI GaAs(100) single crystal thin

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 있

는데, 그 이유는 CdIn_2S_4 단결정 박막은 입방계 (cubic) 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. 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. 2에 보였다.

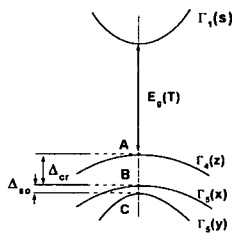


Fig. 2. Fine structure for energy level of CdIn_2S_4 .

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix^[17]에서 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 Δ_{cr} 과 Δ_{so} 값을 찾는 산파역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로 부터 E_1 과 E_2 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δ_{cr} 과 spin-orbit splitting Δ_{so} 값을 찾고자 한다. 또 CdIn_2S_4 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠허격 $E_g(T)$ 인 Varshni관계식으로 부터 10 K때의 $E_g(10)$ 값과 10 K때 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.

$\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{Si GaAs}(100)$ epi-layer의 10K때 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

$$\Delta_{cr} = 0.1291 \text{ eV}, \Delta_{so} = 0.0248 \text{ eV} \text{ ---(3)}$$

이다. 이 값들은 Shay^[18]등이 electro-reflectance 측정하여 구한 crystal field splitting Δ_{cr} 0.12 eV, spin-orbit splitting Δ_{so} 0.02 eV값과 일치함을 알 수 있었다.

III. 결론

CdIn_2S_4 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로 부터 CdIn_2S_4 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. 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 $\Gamma_4(Z)$ 사이 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δ_{so} 값은 0.0248 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 $\Gamma_5(Y)$ 와 $\Gamma_5(X)$ 사이 존재하였다. 10K일 때 광전류 봉우리 3개는 $n = 1$ 일때의 A_1-, B_1- 와 C_1 -exciton 봉우리였다.

References

- [1]. H. Nakanish, "Study of the Band Edge in CdIn_2S_4 by Photovoltaic effect", Jpn. J. Appl.Phys. .19, pp103-106, 1980