

## Hot Wall Epitaxy (HWE)에 의한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막 성장과 광전기적 특성

### Growth and Optoelectric Characterization of CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> Single Crystal Thin Films by Hot Wall Epitaxy

홍광준\*, 박창선\*\*

(Kwang-Joon, Hong, Chang-Sun, Park)

#### 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. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c-axis of the CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit splitting  $\Delta\text{So}$  and the crystal field splitting  $\Delta\text{Cr}$  were 106.5 meV and 418.9 meV at 10 K, respectively. From the photoluminescence measurement on CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal thin film, we observed free excitation ( $E_X$ ) existing only high quality crystal and neutral bound exciton ( $D^0, X$ ) having very strong peak intensity. Then, the full-width-at-half-maximum(FWHM) and binding energy of neutral donor bound excitation were 8 meV and 13.7 meV, respectively. By Haynes rule, an activation energy of impurity was 137 meV.

Key word : Hot Wall Epitaxy, Single crystal thin film, Hall effect, Photocurrent

#### 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 띠간격이 2.3 eV 인 직접 천이형 반도체이며서 발광소자<sup>[1]</sup>, 태양전지<sup>[2]</sup>, LED (light emitting diode)<sup>[3]</sup>, 광전도 소자<sup>[4]</sup>에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다<sup>[5,6]</sup>. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 성장 방법은 Bridgman - Stockbarger technique<sup>[7]</sup>, zone levelling<sup>[8]</sup>, 승화법<sup>[9]</sup>, 진공 증착법<sup>[10]</sup>, Hot Wall Epitaxy(HWE)<sup>[11]</sup> 등이 있다.

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<sup>[11]</sup>. Bridgman - Stockbarger technique<sup>[7]</sup>, zone levelling<sup>[8]</sup>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 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평전기료를 제작하여 6N의 Cd, Ga, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 starting element 로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)을

\*: 조선대학교 물리학과  
(광주광역시 동구 서석동 375)  
Fax: 062-234-4326  
e-mail: kjhong@mail.chosun.ac.kr  
\*\*: 조선대학교 금속재료공학부  
(광주광역시 동구 서석동 375)  
Fax: 062-230-7200  
e-mail: cspark@mail.chosun.ac.kr

측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정은 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs(100) 위에 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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(photo-current) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) ΔCr과 ΔSo를 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격의 온도 의존성과 에너지 띠간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위를 분석하여 광전소자(optoelectric device)로서의 가능성을 알아보았다.

## 2. 실험 및 측정

### 2-1. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정 합성

성분원소인 Cd(Aldrich, 6N), Ga(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16mm, 내경 10mm)에 넣고  $3 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만든다. 그림 1의 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20℃로 올리면서 중심의 온도가 500℃에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10℃로 온도를 올리기 시작하여 105

0℃에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 HWE source용 ingot을 얻었다.

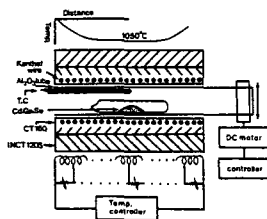


그림 1. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정 합성 수평 전기로.

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

### 2-2. HWE에 의한 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막성장

CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막 성장은 그림 2와 같은 진공조

속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4mm tungsten wire을 직경 35mm 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, 반절연성 GaAs(100)을 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 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10<sup>-6</sup> torr로 배기시킨 후 성장하였다.

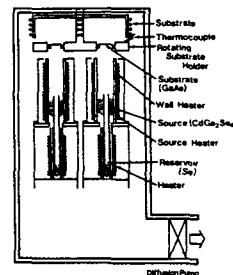


그림 2. HWE 장치의 개략도

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

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3-1. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 결정구조 및 화학 양론적 조성비

#### 3-1-1 다결정 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 결정구조

합성된 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정을 분말로 만들어 측정된 X-ray 회절 무늬를 그림 3에 보였다. 그림 3의 회절무늬로부터 (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 의삼법<sup>[12]</sup>으로 구한 결과를 각각 그림 4와 5에 보였다. 그림에서 보는바와 같이 다결정의 격자상수는 a<sub>0</sub> = 5.746 Å 과 c<sub>0</sub> = 10.713 Å 이었다. 이 값들은 Hahn<sup>[13]</sup>등이 보고한 격자상수 a<sub>0</sub> = 5.743 Å 과 c<sub>0</sub> = 10.719 Å 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

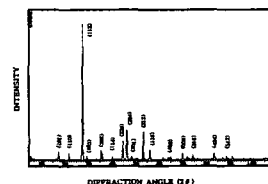


그림 3. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정의 X-선 회절 무늬

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

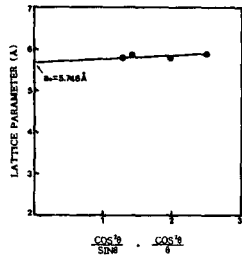


그림 4. CdGa₂Se₄의 격자 상수 a₀  
Fig. 4. Lattice parameter a₀ of CdGa₂Se₄

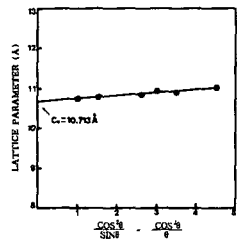


그림 5. CdGa₂Se₄의 격자 상수 c₀  
Fig. 5. Lattice parameter c₀ of CdGa₂Se₄

### 3-1-2 CdGa₂Se₄ 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 CdGa₂Se₄ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 400~440 °C 로 변화시키면서 성장하였다. 그림 6은 기판의 온도를 420 °C 로 하여 성장한 단결정 박막으로 10K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 597.8 nm (2.0741 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton 에 의한 발광 스펙트럼은 결합이 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 7과 같이 기판의 온도가 420 °C 일 때 반폭치(FWHM) 값이 139 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C임을 알 수 있었다. CdGa₂Se₄ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 그림. 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\gamma$  와  $\delta$  를 Greninger<sup>[14]</sup> 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CdGa₂Se₄ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 그림 8은 (112) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또

한, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 420 °C 로 하여 성장한 CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer로 측정된 결과 2.8  $\mu$ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

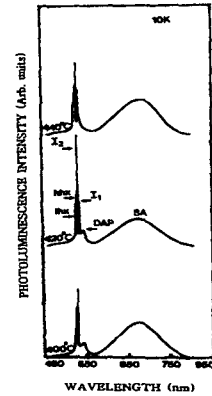


그림 6. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 기판 온도 변화에 대한 10K에서 PL 스펙트럼  
Fig. 6. PL spectrum at 10K according to the substrate temperature variation.

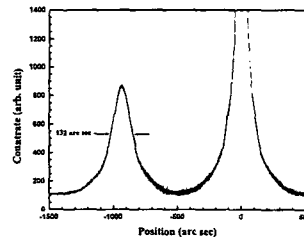


그림 7. CdGa₂Se₄ 단결정 박막의 이중 결정 X-선 요동곡선  
Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of CdGa₂Se₄ single crystal thin film.

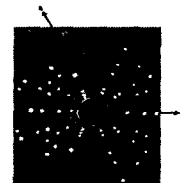


그림 8. 배면 반사법으로 측정된 (112)면의 Laue 무늬  
Fig. 8. Black-reflection Laue patterns for the (112) planes.

### 3-2. CdGa₂Se₄ 결정의 화학 양론적 조성비

CdGa₂Se₄ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼

은 6N의 순도를 갖는 Cd, Ga, Se 에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cd 와 Se 은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Ga 는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element 의 조성비와 결정의 조성비들이  $\pm 2\%$  오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

표 1. CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 다결정과 단결정 박막의 EDS 데이터

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

#### 4. 결 론

CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막은 HWE 방법으로 성장되었다. 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. 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C 일때 최적 성장 조건인데, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 139 arcsec였다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각  $8.27 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $345 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 n형의 단결정 박막이었다.

광전류 봉우리의 10 K 에서 단파장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된  $\Delta\text{Cr}$ (crystal field splitting)은 106.5 meV,  $\Delta\text{So}$  (spin orbit coupling)는 418.9 meV였다.

광발광 측정으로부터 우리는 질이 좋은 결정에서만 관측되는 free exciton 발광을 관측하였다. P-형임을 나타내는 매우 강한 세기의 중성 받게 bound exciton의 반폭치는 8 meV이 었고 결합에너지는 13.7 meV, 그리고 활성화 에너지는 137 meV로써 SA가 중성 받게 역할 할 것으로 해석되었다.

#### 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, Vol. 6, No. 9, pp. 1492-1496, 1973.
- [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, Vol. 5, No. 11, pp. 1959-1960, 1972.
- [3] Pokivits, and M. Wijnakkev, "Photoluminescence and Phconductivity measurements on CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>," J. Phys. C : Solid State Phys., Vol. 11, pp. 2361-2370, 1978.
- [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(1-x)</sub>," J. Materials Science, Vol. 12, pp. 1614-1624, 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, pp. 3449-3456, 1983.
- [6] G. B. Abdullaev, and E. Yu. Salav, "Optical Absorption of CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single cyrstals," Soviet, Physics-Semiconductors, Vol. 5, No. 11, pp. 1854-1856, 1972.
- [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 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 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 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] H. Hahn, G. Frank, and G. Storger, "Crystal Structrue and two-phonon absorption in CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>", Allg. Chem. Vol. 279, No. 241, 1955.
- [14]. Elizabeth A. wood, Crystal Orientation manual, Columbia university press, 1963.
- [15]. H. Fujita, "Electron radition damage in Cadium-Selenide crystal at liquid-helium temperature," J. Phys. Soc., Jpn., Vol. 20, pp.109-113, 1965.
- [16]. J. L. Shay, and J. H. Wernick, Ternary chalcopyrite semiconductor: electronic Properties, and applications, pergamon press, chap.4, 1975.