

Thermal dissociation of excitons bound to neutral acceptors in CdTe single crystal

Hyo-Yeol Park

Department of Semiconductor Applications, Ulsan College, Ulsan 680-749, Korea

(Received February 29, 2000)

Abstract The dissociation of excitons bounds to neutral acceptor in CdTe single crystal was investigated by measurement of temperature dependence of the photoluminescence spectra. The binding energies of CdTe single crystal were determined by PL spectrum at 12K. The free exciton (X) binding energy, the exciton binding energy on neutral donor (D^0, X), and the exciton binding energy on neutral acceptor (A^0, X) were 10 meV, 3.49 meV, and 7.17 meV, respectively. From the value of activation energy of (A^0, X), we could show that the dissociation of (A^0, X) is attributed to free exciton.

CdTe 단결정에서 중성 반계에 구속된 엑시톤의 열 해리

박효열

울산과학기술대학교 반도체 응용과, 울산, 680-749

(2000년 2월 29일 접수)

요 약 CdTe 단결정에서 중성 반계에 구속된 엑시톤 해리를 PL 스펙트럼의 온도의존성을 측정하여 조사하였다. 12 K에서 CdTe 단결정의 자유 엑시톤의 결합 에너지는 10 meV이고, 중성반계에 구속된 결합 에너지는 7.17 meV 이며, 또 중성주계에 구속된 결합 에너지는 14 meV이었다. 또한 (A^0, X)의 활성화 에너지의 값으로부터(A^0, X)의 해리는 자유 엑시톤에서 해리됨을 알 수 있었다.

1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체인 CdTe 단결정은, γ -선 검출기, X선 검출기, 태양전지, 그리고 적외선 검출기 소자인 HgCdTe 박막의 기판으로 이용되고 있다[1, 2, 3]. CdTe 단결정이 감마선, X선 검출기 소자로 이용되기 위해서는 감마선과 검출기 물질과의 상호작용을 통하여 생성된 전하 운반자(정공, 전자)의 검출기 내에서의 평균자유행로가 중요하다. 이 평균 자유행로는 전하의 이동도(μ)와 수명(τ) 그리고 검출기에 인가되는 전압의 곱으로 표시되며 전압은 실험적으로 일정한 값이 인가되므로 μ 와 τ 값에 의해 결정된다[4]. 또한 적외선 검출기 기판으로 사용되기 위해서는 etch pit density가 적고 석출물이 없는 양질의 단결정이 요구되며 후면 조사(back illuminating) 기판으로 사용되기 위해서는 60% 이상의 높은 적외선 투과도를 갖는 물성이 요구된다[3]. 또한 CdTe는 태양전지의 효율, 재현성, 제조비용 등에서 가장 유망한 재료로 알려져 있고, 1 μ m 내외의 얇은 두께에서 15%의 높은 광흡수 계수를 지니므로, 다양한 제조방법으로 연구가 진행되고 있다[5].

이러한 소자를 제작하기 위해서는, 결함이 없는 단결정이 요구되므로 광학적, 전기적 특성에 대한 연구는 대단히 중요하다[6, 7]. 반도체의 결함은 몇 가지 실험 기술을 이용하여 알 수 있으며, 그 측정에는 PL(Photoluminescence) [8, 9], Raman 분광[10, 11], TEM(Transmission Electron Microscopy)[12] 그리고 XRD(X-Ray Diffraction)[13]로 할 수 있다. 특히 PL은 반도체 물질에서 공격자, 불순물 등과 같은 점결함을 조사하는데 대단히 민감하고, 엑시톤 방출 line은 반도체의 결정질을 평가하는 수단으로 이용된다[14]. 또한 CdTe 결정의 Cd 공격자나 이것과 주계 불순물과의 복합체는 시료의 광학적 성질에 강한 영향을 미친다. 이들 결함은 결정 성장 과정이나 계속적인 냉각 과정에서 화학 양론적 조성이 맞지 않기 때문에 생기는 것으로 알려져 있다[15]. CdTe 단결정의 PL스펙트럼에 대한 연구는 Cu, Ag, Au, Li, Na, Cd 공격자-주계 불순물의 복합체와 여러 가지 반계에 대해서 연구되어 왔다[16].

본 실험에서는 수직 Bridgman법으로 성장된 CdTe 단결정의 PL 스펙트럼의 온도 의존성을 측정하여 자유 엑시톤(X) 피크의 특성과(A^0, X) 피크의 온도에 따른 구속 엑

시론의 해리(dissociation)에 관해서 논의하였다.

2. 실험

수직 Bridgman법으로 성장시킨 CdTe 단결정에 대한 (110)면의 PL을 다음과 같이 측정하였다. 발광 스펙트럼의 여기 광원으로는 He-Cd 레이저 442 nm(Liconix, U.S.A)를 사용하여 초점거리가 10 cm, 20 cm인 볼록렌즈로 집속하고, 측정용 단색화 장치(Spex, 1702)에 입사시킨 후 광 증배관에서 전기적 신호로 바꾸어 datascan으로 측정하였다. 시료의 온도는 cryogenerator(JANIS C-210-4)를 이용하여 12~75 K에서 10 K 간격으로 측정하였다.

3. 결과 및 논의

12 K에서 CdTe 단결정의 PL 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림에서 자유 엑시톤 피크 X는 결합이 많은 결정에서는 엑시톤 상태가 파괴되거나 발광의 세기가 줄기 때문에 양질의 결정에서만 나타난다고 알려져 있다 [17]. 이 그림에서는 자유 엑시톤의 발광이 1.5971 eV에서 나타나고, CdTe의 LO 포논 에너지는 약 21 meV이므로 [18] 1.5769 eV에서는 X-1LO 포논 복제 피크가 생기며, 1.5542 eV에서 X-2LO 포논 복제 피크를 볼 수 있다. 또한 구속 엑시톤 영역의 피크는 3개로 분리되고 이들 피크는 1.5899 eV에서 중성 받계에 의한 구속엑시톤(A°, X)과

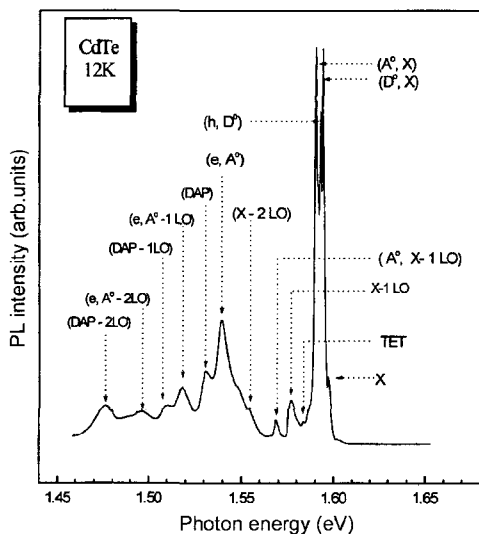


Fig. 1. Photoluminescence spectrum of CdTe single crystal at 12 K.

1.5936 eV에서 중성 주계에 의한 구속된 엑시톤(D°, X) 그리고 1.5926 eV에서 주계 준위의 전자와 가전대 정공과의 재결합에 의하여 생기는(h, D°) 피크가 나타난다. 또 1.5769 eV와 1.5899 eV 사이에서 1.5836 eV의 약한 PL line이 관측되었다. 이 피크는 자유 엑시톤 재결합 에너지의 일부가 주계 원자로 전달될 때 일어나는 것으로 TET 천이(Two Electron Transition)라 하고, 이 천이는 고 저항의 undoped된 CdTe 결정에서 나타난다[17, 19]. X-1LO와 X-2LO 사이에 (A°, X)의 피크와 21 meV 간격을 두고 (A°, X-1LO)피크가 관측되었다. 한편 (A°, X)의 근원에 대해서는 몇 가지 모델이 알려져 있다. 즉 중성 받계로서는 V_{Cd}^{2-} 혹은 주계와 V_{Cd}^{2-} 의 복합체인($V_{Cd}^{2-}-D^+$) 그리고 Cd 빈자리에 치환된 Cu, Ag, Au, Si, Na 등이 라는 논란이 있다[20, 21].

1.5304 eV에서는 주계 - 받계 쌍(DAP)에 의한 발광 피크가 나타나고 있다. 그리고 전도대의 전자와 받계의 재결합에 의한 발광(e, A°) 피크가 1.5394 eV에서 관측되었다. 그리고 저 에너지 영역에서는 (e, A°)와 DAP 결합 피크의 제1, 제2포논 복제 피크가(e, A°-1LO), (DAP-1LO), (e, A°-2LO), 그리고 (DAP-2LO)와 같이 쌍으로 나타나고 있다. 받계에 대한 이온화 에너지 E_A 는

$$hv(e, A^\circ) = E_g - E_A + \frac{1}{2}kT \quad (1)$$

로 주어지고 식(1)을 이용하여 계산하면 이온화에너지 E_A 는 58.43 meV로서, 이 값은 CdTe 내의 Li 혹은 Na의 이온화 에너지 정도의 값이다[22]. 또한 Fig. 1의 피크 위치에 대한 에너지 값으로 구한 자유 엑시톤의 결합 에너지는 10 meV, 중성 받계에 구속된 엑시톤의 결합 에너지는 7.17 meV, 그리고 중성 주계에 구속된 엑시톤의 결합 에너지 3.49 meV 그리고 가전자대의 홀과 중성 주계의 결합 에너지는 14 meV이었다.

자유 엑시톤 line과 구속 엑시톤 line과의 에너지 차는 구속 엑시톤의 재결합에 대한 정보를 제공한다[23]. I_{ex} line으로부터 측정된 각 구속 엑시톤과의 포논에너지 차는

$$I_{ex}(hv) - I_A(hv) = 7.2 \text{ meV} \quad (2)$$

$$I_{ex}(hv) - I_D(hv) = 3.5 \text{ meV} \quad (3)$$

이다. 여기서 I_{ex} 는 자유 엑시톤 line이고 I_A 와 I_D 는 각각 중성 받계 및 주계에 구속된 엑시톤 line, 이다. 식(2)과 (3)에서 피크 위치의 에너지 차이로 구한 값과 구속엑시톤의 결합 에너지는 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 CdTe 단결정의 PL 스펙트럼의 온도 의존성을 나타내고 있다. 이 그림에서 (e, A°)피크는 온도가 높아짐에 따라 낮은 에너지 쪽으로 이동하며, 발광의 세기는 중

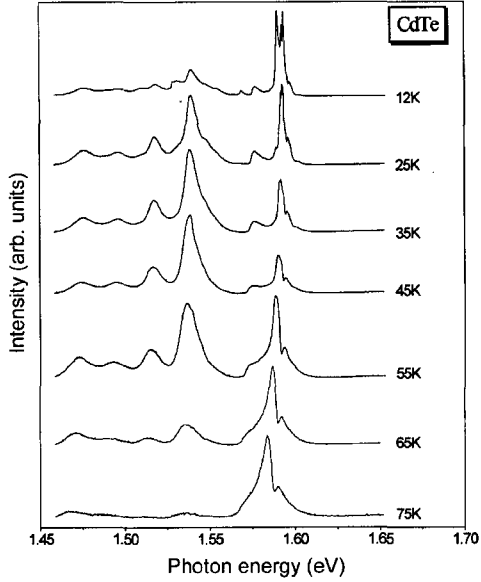


Fig. 2. Temperature dependence of PL spectra of CdTe single crystal.

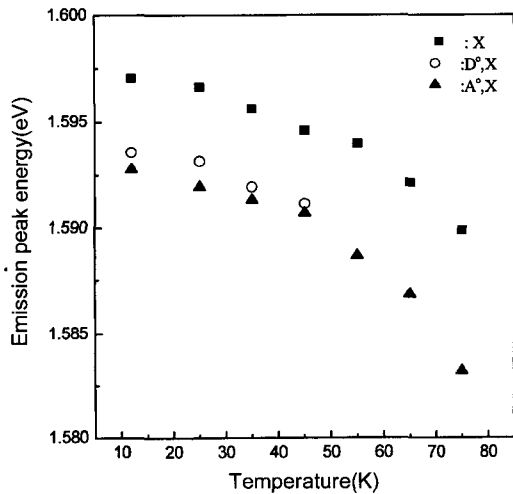


Fig. 3. Temperature dependence of X, (D°, X) and (A°, X) PL emission peak position.

가하다가 감소하여 75 K에서는 거의 소멸하였다. 그리고 온도가 높아지면 DAP 발광 피크는 세기가 현저히 감소하여 없어짐을 알 수 있다. 이 그림으로부터 구한 X, (D°, X), (A°, X)의 온도에 따른 피크 위치를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 온도가 높아질수록 엑시톤의 피크 위치와 (A°, X) 피크 위치는 저 에너지 쪽으로 이동하면서 발광의 세기는 감소하였다. 이것은 온도가 높아짐에 따라 밴드갭 에너지가 감소하기 때문으로 생각된다. 또 (D°, X) 피크는 45 K 이상에서 소멸되는데 이것은 (D°, X)의 알은

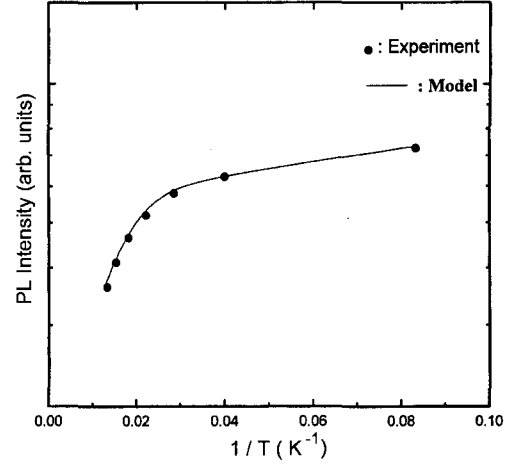


Fig. 4. Photoluminescence intensities of the (A°, X) as a function of the reciprocal of the measurement fitting temperature. The solid line represents least squares fitting of the data obtained by using Eq. (4).

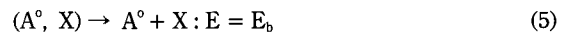
주기에 속박된 결합 에너지는 온도가 증가함에 따라 해리되기 때문이다.

Fig. 4는 측정온도의 역함수로 CdTe 단결정에 대한 (A°, X)의 적분된 PL 세기를 나타내고 있다. 측정온도가 높아짐에 따라 (A°, X) 피크에 대응하는 PL 세기는 감소하고 (A°, X) 발광 세기의 온도 의존성은

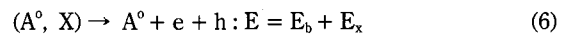
$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C_A \exp(-E_A/(kT))} \quad (4)$$

로 표현된다[19]. 여기서 I_0 는 0 K에서 PL의 세기, C_A 는 상수, k 는 Boltzmann 상수이다. 그리고 E_A 는 해리 과정에서 중성 발광에 구속된 엑시톤의 활성화 에너지를 나타낸다. Bimberg 등[24]에 의하면 (A°, X)의 해리에는 다음과 같은 4가지가 있다.

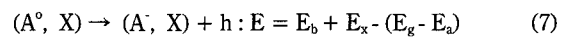
(a) 자유 엑시톤에서 해리



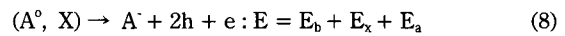
(b) 한개의 자유전자와 한개의 자유홀에서 해리



(c) 한개의 자유홀에서 해리



(d) 두개의 홀과 한개의 자유전자에서 해리



여기서 E 는, 엑시톤 방출 세기의 온도에 따른 활성화

에너지, E_b 는 구속엑시톤의 결합 에너지, E_x 는 자유 엑시톤의 결합 에너지, E_g 는 반도체 준위를 나타내고, A 는 이온화된 반도체의 준위, 그리고 E_g 는 밴드갭 에너지를 나타낸다. Fig. 4를 식(4)로 최소자승법으로 fitting하여 구한 (A° , X)의 활성화 에너지 $E_A = 7.182$ meV이었다. 이 값은 $I_A(h\nu)$ line이 중성 반도체로부터 구속엑시톤의 해리에 대응하는 $I_x(h\nu) - I_A(h\nu)$ 의 에너지 값과 일치하므로 (A° , X)의 해리는 (a)의 과정으로 해리된다고 생각된다.

4. 결 론

CdTe 단결정에 대한 PL 스펙트럼을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 12 K에서 측정된 CdTe 단결정의 PL 스펙트럼으로부터 구한 자유 엑시톤의 결합 에너지는 10 meV, 중성 반도체에 의한 결합에너지는 7.17 meV이며, 또 중성 주계에 구속된 결합에너지는 3.49 meV이고, 가전대의 정공과 중성 주계에 의한 결합에너지는 14 meV이었다. 그리고 (A° , X)의 해리는 자유 엑시톤으로부터 해리가 일어남을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 울산과학기술대학 산업협동 연구비에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Zumbihl, M. Hage-Ali, P. Fougères, J.M. Koebel, R. Regal and P. Shifient, *J. Cryst. Growth.* 197 (1999) 675.
- [2] VI. Ivanov, L.A. Aleksejewa, M.A. Gagliardi, T. Gagliardi and S. Nenonen, *IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE* 45 (1999) 390.
- [3] S.L. Bell and S. Sen, *J. Vac. Sci. Technol.* A3 (1985) 112.
- [4] R.K. Willardson and A.C. Beer, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 5 (Academic Press, New York, 1998) p. 175.
- [5] Tamotsu Okamoto, Yuichi Matsuzaki, Noeshad Amin, Akira Yamada and Konagal, *JPN, J. Appl. Phys.* 37 (1998) 3894.
- [6] L.L. Kazmerski, W.B. Berry and C.W. Allen, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 3515.
- [7] V.N. Martynov, S.A. Medvedev, Z.P. Shogenov and M.B. Slavin, *Soviet Phys. Cryst.* 24 (1979) 737.
- [8] Sh. U. Yuldashev, Y.B. Hou, J.H. Leem, H.C. Jeon and T.W. Kang, *Solid State Commun.* 110 (1999) 413.
- [9] D. Grecu and A.D. Compaan, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 361.
- [10] J. Gonzalez-Hernandez, G.H. Azarbajegani, R. Tsu and F.H. Pollak, *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985) 1350.
- [11] H. Richter, Z.P. Wang and L. Ley, *Solid State Commun.* 39 (1981) 625.
- [12] W. Krakow, D.A. Smith and L.W. Hobbs, *Electron Microscopy of Materials*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 31 (North-Holland, New York, 1984).
- [13] G. Schmahl and D. Rudolph, *X-Ray Microscopy*, Springer Series in Optical Sciences, Vol 43 (Springer, Berlin, 1984).
- [14] V. Swaminathan, A.T. Macrander, *Materials Aspects of GaAs and InP Based structures* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey) p 281.
- [15] R. Triboulet and Y. Marfaing, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 1260.
- [16] J.M. Wrobel, J.J. Dubowski and P. Becla, *J. Vac. Sci. Technol.* A7 (1989) 338.
- [17] K. Lischka, T. Schmidt, A. Pesek and Sitter, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 1220.
- [18] E. Cohen, R.A. Street and P. Muravich, *Phys. Rev.* B28 (1983) 7115.
- [19] P. Hiesilger, S. Suga, F. Willmann and W. Dreybrodt *Phys. Stat. Sol.* (b)67 (1975) 641.
- [20] N.C. Giles-Taylor, R.N. Bicknell, D.K. Blanks, T.H. Mayersand and J.F. Schetzina *J. Vac. Sci. Technol.* A3 (1985) 76.
- [21] F. Dal, Bo, G. Lentz, N. Magnea, H. Mariette, Le Si Dang and J.P. Pautrat *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 1338.
- [22] E. Molva, J.L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg and N. Magnea, *Phys. Rev.* B30 (1984) 3344.
- [23] T. Taguchi, J. Shirafuji and Y. Inuishi, *Phys. Stat. Sol.* (b)68 (1975) 712.
- [24] D. Bimberg and M. Sonfergeld, *Phys. Rev.* B4 (1971) 3451.