

Photocurrent study on the splitting of the valence band and growth of CdIn₂Te₄ single crystal by Bridgman method

Kwangjoon Hong, Kwangyu Lee[†], Bongju Lee, Jinsung Park* and Dongchan Shin*

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

*Department of metallurgical and Material Science Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received March 14, 2003)

(Accepted May 15, 2003)

Abstract A stoichiometric mixture for CdIn₂Te₄ single crystal was prepared from horizontal electric furnace. The CdIn₂Te₄ single crystal was grown in the three-stage vertical electric furnace by using Bridgman method. The CdIn₂Te₄ single crystal was evaluated to be tetragonal by the power method. The (001) growth plane of oriented CdIn₂Te₄ single crystal was confirmed from back-reflection Laue patterns. The carrier density and mobility of CdIn₂Te₄ single crystal measured with Hall effect by van der Pauw method are $8.61 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $242 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the CdIn₂Te₄ single crystal obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 1.4750 \text{ eV} - (7.69 \times 10^{-3} \text{ eV})T^2/(T + 2147)$. The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the CdIn₂Te₄ single crystal have been estimated to be 0.2704 eV and 0.1465 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_7 states of the valence band of the CdIn₂Te₄ single crystal. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A_{1-} , B_{1-} , and C_1 -exciton peaks for $n = 1$.

Key words CdIn₂Te₄ single crystal, Bridgman method, Hamilton matrix, Photocurrent, Spin-orbit splitting, Hall effect, Absorption

Bridgman 법에 의한 CdIn₂Te₄ 단결정의 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

홍광준, 이관교[†], 이봉주, 박진성*, 신동찬*

조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

*조선대학교 금속재료공학부, 광주, 501-759

(2003년 3월 14일 접수)

(2003년 5월 14일 심사완료)

요 약 수평 전기로에서 CdIn₂Te₄ 단결정을 용융법으로 합성하고 Bridgman법으로 tetragonal structure의 CdIn₂Te₄ 단결정을 성장시켰다. c축에 수직인 시료의 광흡수와 광전류 spectra를 293 K에서 10 K까지 측정하였다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293 K에서 각각 $8.61 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, $242 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다. CdIn₂Te₄ 단결정의 광흡수와 광전류 spectra를 293 K에서 10 K까지 측정하였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 band gap $E_g(T)$ 는 Varshni 공식에 따라 계산한 결과 $1.4750 \text{ eV} - (7.69 \times 10^{-3} \text{ eV/K})T^2/(T + 2147 \text{ K})$ 이었다. 광전류 스펙트럼으로부터 Hamilton matrix(Hopfield quasicubic mode)법으로 계산한 결과 crystal field splitting Δ_{cr} 값이 0.2704 eV이며 spin-orbit Δ_{so} 값은 0.1465 eV임을 확인하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리들은 $n = 1$ 일때 A_{1-} , B_{1-} 와 C_1 -exciton 봉우리임을 알았다

1. 서 론

CdIn₂Te₄는 II-III₂-VI₄족 화합물 반도체로 상온에서 에

너지 띠 간격이 1.2 eV[1-5]이고 space group $S_4^2-I_4$ 에 속하는 tetragonal 구조의 반도체이다[6-11]. Eshraghi 등 [2, 12]은 이원 화합물의 혼합에 의한 Bridgman 방법으로 n형과 p형 단결정을 성장시켜 schottky diode를 만들어 전기적 성질을 연구하였고, 이 물질에 대한 electro-optic, acousto-optic device로서 가능성을 보여 주었다. Lopez-Rivera 등[1]도 chemical vapour transport(CVT)

[†]Corresponding author
Tel: +82-62-230-7374
Fax: +82-62-230-4326
E-mail: kglee@mail.chosun.ac.kr

방법으로 단결정을 성장하여 결정구조와 광학적 특성을 조사하였다. 그러나 CdIn₂Te₄ 단결정의 온도에 의존하는 photocurrent spectra로부터 가전자대의 갈라짐에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로에서 용융 성장법으로 6 N의 Cd, In, Te 시료를 mole비로 칭량하여 다결정을 합성하여, 3단 수직로에서 Bridgman 방법으로 CdIn₂Te₄ 단결정을 성장하였다. 성장된 CdIn₂Te₄ 단결정을 XRD (X-ray diffraction)을 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, Laue 배면 반사법을 이용하여 단결정임을 확인하였다. CdIn₂Te₄ 단결정의 c축에 수직인 면의 광흡수 spectra로부터 온도에 의존하는 band gap E_g(T)를 연구하고자 한다. 또한 이 시료의 photocurrent spectra와 Hamilton matrix를 이용하여 crystal field splitting Δcr과 spin-orbit splitting Δso 값을 찾고 광전류 spectra에서 광전류 봉우리들의 exciton 양자수 n 값이 얼마인가를 확인하고자 하였다.

2. 실험 및 측정

2.1. CdIn₂Te₄ 다결정 합성

성분 원소인 Cd(Aldrich, 6 N), In(Aldrich, 6 N), Te (Aldrich, 6 N)를 몰비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10⁻⁶ torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 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 중심의 온도가 500°C에

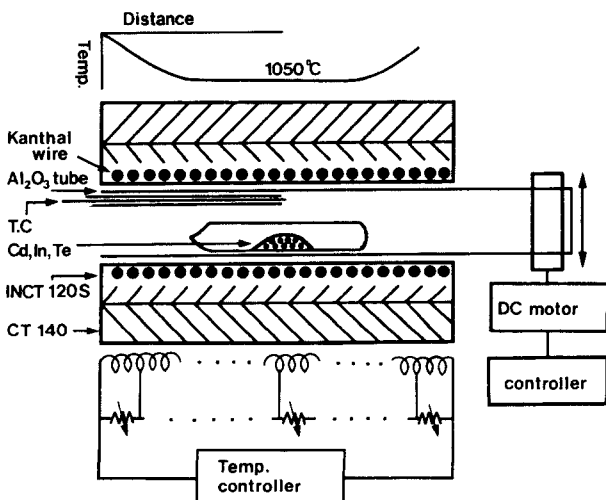


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of CdIn₂Te₄ polycrystal.

도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1050°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전 모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 단결정 성장용 다결정 CdIn₂Te₄ 덩어리(ingot)를 제조하였다.

2.2. CdIn₂Te₄ 단결정 성장

Fig. 2와 같은 Bridgman 삼단 수직 전기로에 합성된 다결정 CdIn₂Te₄ 시료를 ampoule 끝이 뾰족하게 세공된 부분에 넣고 2×10⁻⁶ torr로 진공 봉입하여 하단으로 향하게 하였다. 고온부의 시작점에 ampoule을 고정하고 수직로의 온도는 상·중·하 각각 700°C, 900°C, 350°C가 되도록 온도를 서서히 올린 후 48시간 동안 시료를 용

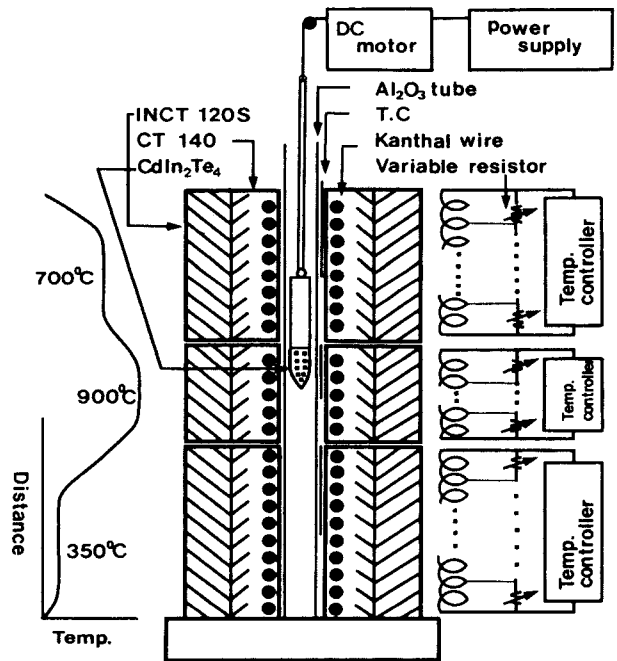


Fig. 2. Vertical three zone electrical furnace for CdIn₂Te₄ single crystal growth.

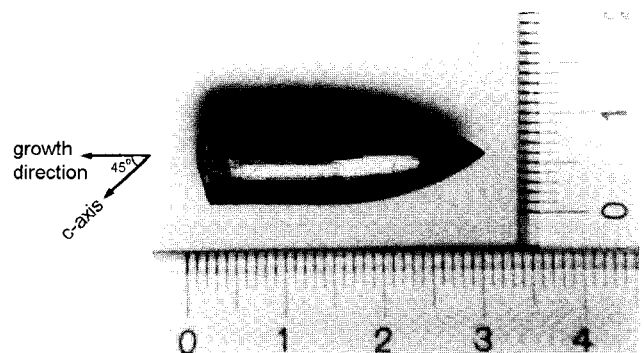


Fig. 3. Photograph of CdIn₂Te₄ single crystal.

용시켜 용액이 균질하게 반응하도록 하였다. 이 ampoule 을 0.75 mm/hr로 하강시켰으며 이 때 성장된 CdIn₂Te₄ 단결정은 Fig. 3과 같이 높이 28 mm, 직경 10 mm인 원 추형으로 성장되었다.

2.3. 결정구조

합성된 CdIn₂Te₄ 다결정은 powder method로 결정 구조와 격자 상수를 분말법에 의해 구하였으며, 성장된 CdIn₂Te₄ 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면을 알아보기 위해 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD)장치에 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법(거리 3 cm)으로 사진을 촬영하였다.

2.4. Hall 효과

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. 광전류(Photocurrent) 측정

CdIn₂Te₄ 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면에 단색광을 쬐어 흐르는 광전류를 측정하기 위해 광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(Ithaco, 391A)로 증폭하고 X-Y recoder로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrell Ash, 82-000, f:0.5m series용)는 600 grooves/nm(λ : 700 nm~2000 nm)를 사용하였다.

2.6. 광흡수(absorbance) 측정

광흡수 스펙트럼 측정은 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi : U-3501)를 사용하여 200 nm와 3,200 nm까지의 영역에서 온도에 의존하여 측정하였다. 그리고 광학적 에너지 갭을 구하기 위하여 700 nm에서 1500 nm 영역까지 광흡수 스펙트럼을 정밀하게 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. CdIn₂Te₄의 결정구조

합성된 CdIn₂Te₄ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 4의 회절무늬로

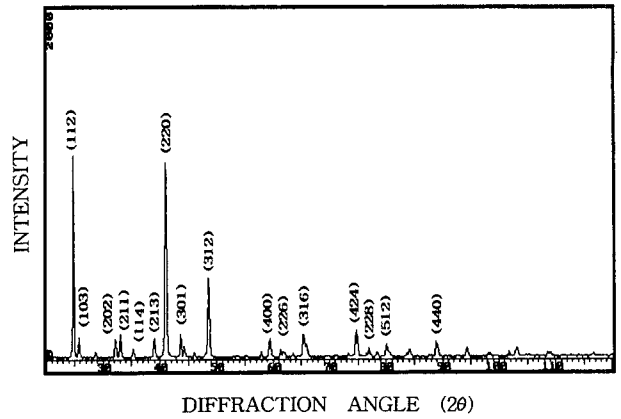


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CdIn₂Te₄ polycrystals.

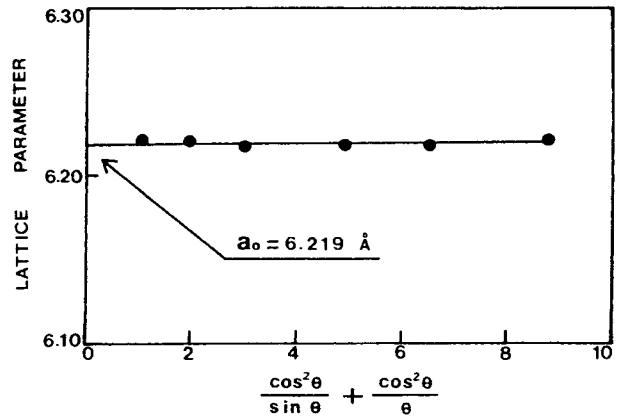


Fig. 5. Lattice parameter a₀ of CdIn₂Te₄.

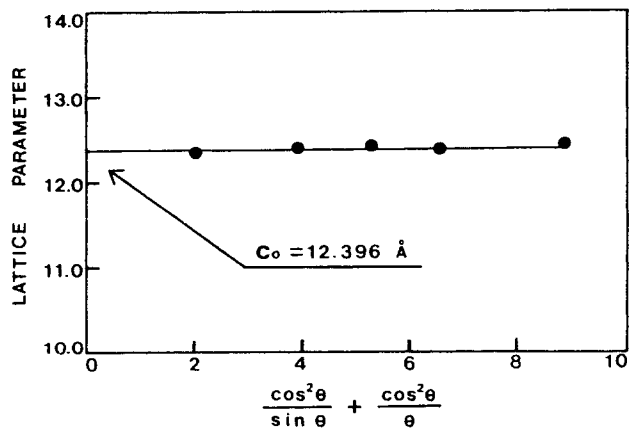


Fig. 6. Lattice parameter c₀ of CdIn₂Te₄.

부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(joint committee on power diffraction standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법 [13]으로 구한 결과를 각각 Fig. 5와 6에 보였다. Fig. 5와 6에서 보는 바와 같이 다결정의 격자상수는 $a_0 = 6.219 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 12.396 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값들은 Hahn[14] 등이 보고

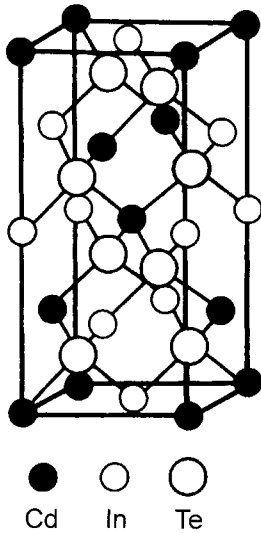


Fig. 7. Crystal structure of the CdIn₂Te₄.

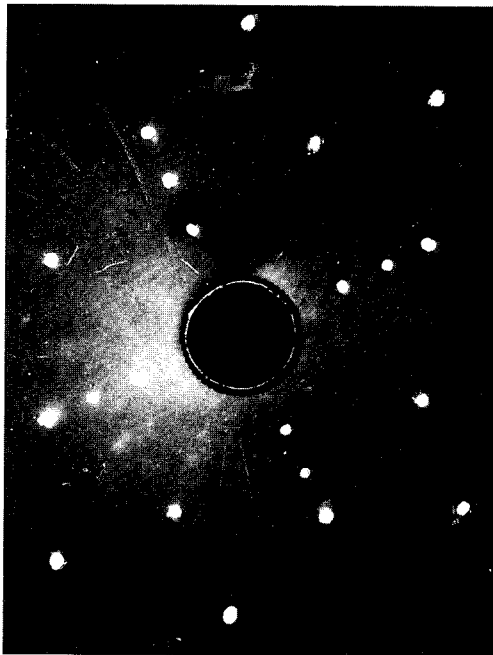


Fig. 8. Back-reflection Laue Patterns to (001) planes (C_⊥).

한 격자상수 $a_0 = 6.205 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 12.405 \text{ \AA}$ 과 일치함을 알 수 있었으며 CdIn₂Te₄ 결정구조는 Fig. 7과 같다.

성장된 CdIn₂Te₄ 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger[15] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CdIn₂Te₄ 단결정에 대한 입체 투영을 그려 해석한 결과 Fig. 8은 (001)면의 Laue의 사진임을 알 수 있

었다.

Tetragonal 구조는 II-VI족의 ZnS와 비교하면 ZnS 입방정의 c축의 2배 가운데 1배는 양이온 sublattice가 Cd이고 c축의 2배일때는 양이온의 sublattice가 In에 의해 채워져 입방정계가 아닌 정방정계 구조를 형성한다. 따라서 unit cell은 c축 방향으로 2배 한것과 같으며 primitive unit cell 당 8개의 원자를 포함한다. ZnSe 입방정의 c축에 1배한 원자 배위와 2배한 원자 배위는 대칭이 아니다. CdS[16, 17]가 c축에 따라서 anisotropy가 생기고 이 anisotropy 때문에 crystal field splitting Δ_{cr} 가 생긴다고 하듯이 CdIn₂Te₄에서도 Δ_{cr} 이 생긴다고 고찰된다.

3.2. Hall 효과

CdIn₂Te₄ 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면의 Hall 효과[14-16]는 van der Pauw 방법으로 293 K에서 측정한 carrier density, Hall mobility, conductivity 값은 각각 $8.61 \times 10^{17} \text{ holes/cm}^3$, $242 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$, $333.3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이었다. 10 K일때는 이 값이 각각 $1.01 \times 10^{16} \text{ holes/cm}^3$, $264 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$, $104.4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이었고, 293 K에서 10 K까지 Hall coefficient가 양의 값이어서 P형 반도체임을 확인하였다. 293 K일 때는 carrier density가 $\sim 10^{17} \text{ holes/cm}^3$ 이고 10 K일 때 carrier density가 $\sim 10^{16} \text{ holes/cm}^3$ 이다. 따라서 293 K일 때는 $\sim 10^{17}$ 개의 carrier density와 갈라진 가전자 준위 Γ_{7A} 와 Γ_{6B} 그리고 Γ_{7C} 에서 들뜬 exciton의 전자가 에너지 간격이 크면 클수록 주행거리도 멀어서 서로 scattering될 확률이 높다. 그러나 저온 10 K에서는 carrier density들이 frozone state에 있고 carrier density는 적어서 scattering될 확률이 훨씬 적어 에너지가 큰 A-, B- 와 C-exciton peaks가 나타나고 상온에서는 장거리 여행으로 인한 상호 충돌효과로 산란되기 때문에 에너지가 적은 A-, B-exciton peaks만 나타난다고 고찰된다.

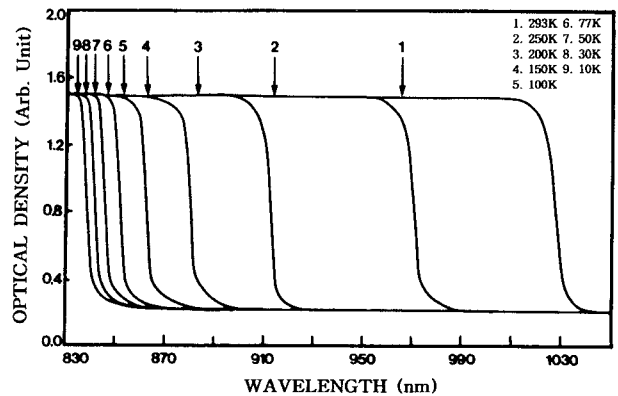


Fig. 9. Optical absorption spectra according to temperature variation of CdIn₂Te₄ single crystal.

3.3. 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

CdIn₂Te₄ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 측정하여 Fig. 9에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지(hv)에 대응하는 광흡수 계수(α)를 구하고 (αhv)~(hv - E_g)의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 1에 모았다.

Fig. 10은 CdIn₂Te₄ 단결정의 흡수 곡선에 의한 direct

Table 1
Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of CdIn₂Te₄ single crystal

| Temp. (K) | Wavelength (nm) | Energy (eV) |
|-----------|-----------------|-------------|
| 293 | 1029.4 | 1.2044 |
| 250 | 972.8 | 1.2745 |
| 200 | 922.5 | 1.3440 |
| 150 | 885.8 | 1.3997 |
| 100 | 860.5 | 1.4408 |
| 77 | 852.4 | 1.4545 |
| 50 | 845.6 | 1.4662 |
| 30 | 842.4 | 1.4718 |
| 10 | 840.8 | 1.4746 |

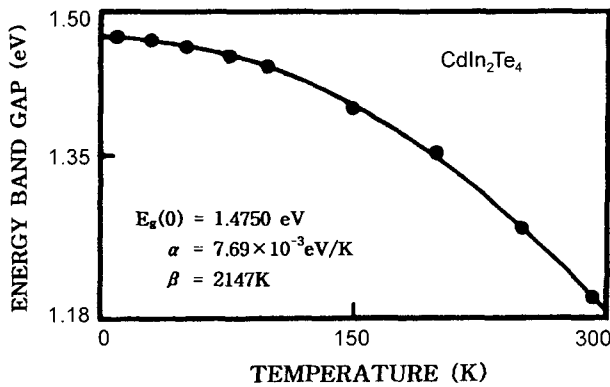


Fig. 10. The temperature dependence of the energy gap in CdIn₂Te₄ single crystal. The solid line represents the fit to the varshni equation.

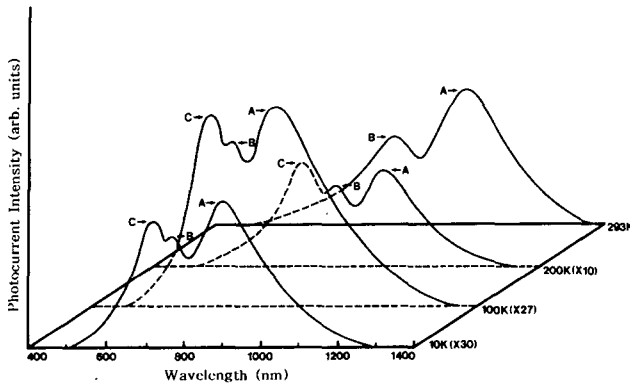


Fig. 11. Photocurrent spectra of CdIn₂Te₄ single crystal (C₁).

band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 varnish 공식[18]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

을 잘 만족하고 있으며, (1)식에서 E_g(0)는 0 K에서의 에너지 갭, α과 β는 상수이다. 여기서 E_g(0) = 1.4750 eV, α = 7.69 × 10⁻³ eV/K, β = 2147 K으로 주어진다.

CdIn₂Te₄ 단결정의 온도 변화에 의한 광전류 스펙트럼

Table 2
Temperature dependence of PC peaks for CdIn₂Te₄ single crystal (C₁)

| Temp. (K) | Wavelength (nm) | Energy (eV) | Δso or difference Δcr | Fine structure | |
|-----------|-----------------|--|-----------------------|----------------|--|
| 293 | 1029.4 | 1.2044 | 0.2361 | Δcr | Γ _{7C} → Γ ₁ (or A _∞ exciton) |
| | 860.7 | 1.4405 | | | Γ _{6B} → Γ ₁ (or B _∞ exciton) |
| 250 | 975.5 | 1.2704 | 0.2381 | Δcr | Γ _{7C} → Γ ₁ (or A ₅ exciton) |
| | 821.9 | 1.5085 | 0.1141 | Δso | Γ _{6B} → Γ ₁ (or B ₅ exciton) |
| | 764.1 | 1.6226 | | | Γ _{7A} → Γ ₁ (or C ₅ exciton) |
| 200 | 918.8 | 1.3494 | 0.2371 | Δcr | Γ _{7C} → Γ ₁ (or A ₃ exciton) |
| | 781.5 | 1.5865 | 0.1130 | Δso | Γ _{6B} → Γ ₁ (or B ₃ exciton) |
| | 729.5 | 1.6995 | | | Γ _{7A} → Γ ₁ (or C ₃ exciton) |
| 150 | 888.8 | 1.3950 | 0.2351 | Δcr | Γ _{7C} → Γ ₁ (or A ₄ exciton) |
| | 760.6 | 1.6301 | 0.1159 | Δso | Γ _{6B} → Γ ₁ (or B ₄ exciton) |
| | 710.1 | 1.7460 | | | Γ _{7A} → Γ ₁ (or C ₄ exciton) |
| 100 | 861.3 | 1.4395 | 0.2350 | Δcr | Γ _{7C} → Γ ₁ (or A ₅ exciton) |
| | 740.4 | 1.6745 | 0.1110 | Δso | Γ _{6B} → Γ ₁ (or B ₅ exciton) |
| | 694.4 | 1.7855 | | | Γ _{7A} → Γ ₁ (or C ₅ exciton) |
| 77 | 854.2 | 1.4514 | 0.2350 | Δcr | Γ _{7C} → Γ ₁ (or A ₅ exciton) |
| | 735.2 | 1.6864 | 0.1120 | Δso | Γ _{6B} → Γ ₁ (or B ₅ exciton) |
| | 689.4 | 1.7984 | | | Γ _{7A} → Γ ₁ (or C ₅ exciton) |
| 50 | 849.5 | 1.4595 | 0.2349 | Δcr | Γ _{7C} → Γ ₁ (or A ₂ exciton) |
| | 731.7 | 1.6944 | 0.1110 | Δso | Γ _{6B} → Γ ₁ (or B ₂ exciton) |
| | 686.7 | 1.8139 | | | Γ _{7A} → Γ ₁ (or C ₂ exciton) |
| 30 | 844.7 | 1.4678 | 0.2350 | Δcr | Γ _{7C} → Γ ₁ (or A ₁ exciton) |
| | 728.1 | 1.7028 | 0.1111 | Δso | Γ _{6B} → Γ ₁ (or B ₁ exciton) |
| | 683.5 | 1.8139 | | | Γ _{7A} → Γ ₁ (or C ₁ exciton) |
| 10 | 842.8 | 1.4711 | 0.2359 | Δcr | Γ _{7C} → Γ ₁ (or A ₁ exciton) |
| | 726.3 | 1.7070 | 0.1120 | Δso | Γ _{6B} → Γ ₁ (or B ₁ exciton) |
| 681.6 | 1.8190 | Γ _{7A} → Γ ₁ (or C ₁ exciton) | | | |

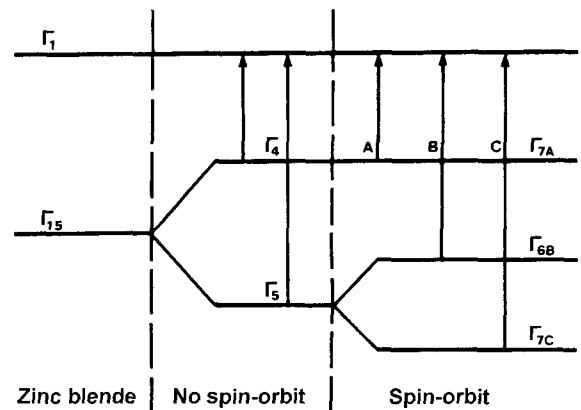


Fig. 12. Fine structure for energy level of CdIn₂Te₄.

을 293 K에서 10 K까지 측정된 결과는 Fig. 11과 같고, 온도에 따른 광전류 봉우리 위치는 Table 2에 정리하였다.

정방정계의 가전자대는 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline filed의 동시효과에 의하여 Fig. 12와 같이 분리되며, Fig. 12에서 Γ_{7A} 와 Γ_{6B} 사이의 에너지 간격이 Δ_{cr} 이고 Γ_{6B} 와 Γ_{7C} 사이의 에너지 간격이 Δ_{so} 라 하였다[19].

Band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, P-like 궤도는 P_x , P_y , P_z 와 같이 세 개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다[20, 21, 22].

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline filed의 동시효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix[23];

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cr}) - (+) \left[\frac{1}{4}(\Delta_{so} + \Delta_{cr})^2 - \frac{2}{3}\Delta_{so} \cdot \Delta_{cr} \right]^{1/2} \quad (2)$$

로 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 산과역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 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 CdIn₂Te₄ 반도체의 광흡수곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 $E_g(T)$ 의 varshni관계식으로부터 10 K때의 $E_g(10)$ 값과, photocurrent peak로부터 구한 에너지 $E_{pp}(T)$ 의 10 K 때의 $E_{pp}(10)$ 값과의 차이로부터 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 확인하고자 한다.

CdIn₂Te₄ 단결정의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로부터 구한 E_1 과 E_2 는 각각 다음과 같다.

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{pp}(10, M) - E_{pp}(10, L) \\ &= 1.7070 - 1.4711 = 0.2359 \text{ eV} \\ E_2 &= E_{pp}(10, M) - E_{pp}(10, S) \\ &= 1.7070 - 1.8190 = -0.1120 \text{ eV} \end{aligned}$$

E_1 과 E_2 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta_{cr} = 0.2704 \text{ eV}, \Delta_{so} = 0.1465 \text{ eV} \quad (3)$$

이다. 이 값들은 Shay[19] 등이 electro-reflectance 측정

하여 구한 crystal field splitting Δ_{cr} 0.27 eV, spin-orbit splitting Δ_{so} 0.15 eV 값과 일치함을 알 수 있었다. 광흡수 곡선으로부터 Varshni의 $E_g(T)$ 공식 (1)로부터 10 K 일때의 $E_g(10)$ 값은 1.4746 eV이고, Table 2에서 10 K일때 $E_{pp}(10, L) = 1.4711 \text{ eV}$ 이므로 $E_g(10) = E_{FX} + E_{pp}(10, L) = E_{FX} + 1.4711 \text{ eV}$ 에서 $E_{FX} = 1.4746 - 1.4711 = 0.0035 \text{ eV}$ 이다. 그러므로 free exciton binding energy $E_{FX} = 0.0035 \text{ eV}$ 이다. Table 1에서, 10 K일 때, $E_g(10) = 1.4746 \text{ eV}$ 이고 Table 2에서 10 K일 때 $E_{pp}(10, L) = 1.4711 \text{ eV}$ 이다. $E_g(10) = E_{FX}(10) + E_{pp}(10, L)$ 이므로 $E_{FX}(10) = E_g(10) - E_{pp}(10, L) = 1.4746 - 1.4711 = 0.0035 \text{ eV} = E_{FX}/1^2 = 0.0035 \text{ eV}$ 이다. $E_{FX}(10)$ 는 $E_{FX}/1^2$ 와 일치한다. 따라서 10 K일 때 광전류 봉우리 장파장대의 에너지 $E_{pp}(10, L)$ 은 n = 1일 때 가전자대 Γ_{7C} 에서 전도대 Γ_1 으로 뜰 때 생긴 A₁-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 (3)식의 Δ_{cr} 0.2704 eV를 갖고 10 K의 중간파장대 광전류 봉우리의 에너지 $E_{pp}(10, M)$ 은 n = 1일 때 Γ_{7B} 에서 전도대 Γ_1 으로 뜰 때 생긴 B₁-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 (3)식의 Δ_{cr} 와 Δ_{so} 와의 합계 0.4169 eV를 갖고 $E_{pp}(10, S)$ 도 n = 1일 때 Γ_{7C} 에서 전도대 Γ_1 으로 뜰 때 생긴 C₁-exciton 봉우리이다.

이런 방법으로 실행하여 Tabel 2의 Fine structure에 표시하였다.

특히 293 K일때 Table 1의 $E_g(293)$ 은 Table 2의 $E_{pp}(293, L)$ 과 같고, 1.2044 eV이어서 CdIn₂Te₄는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 1.2 eV인 직접 천이형 반도체임을 확인하였다. $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293, L)$ 은 $E_{FX}(293) = E_g(293) - E_{pp}(293, L) = 0 = E_{FX}/n^2$ 이어서, $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293, L)$ 은 n = ∞인 A_∞-exciton 봉우리이며 Varshni의 $E_g(T)$ 인 공식 (1)은 온도변화에 대응하여 가전자대 $\Gamma_1(Z)$ 에서 전도대 $\Gamma_1(S)$ 로 뜰 때 생긴 A_∞-exciton 봉우리들이 확인되었다.

4. 결 론

수평 전기로를 제작하여 CdIn₂Te₄ 다결정을 합성하여 결정구조는 정방정계(tetragonal)이며 격자상수 $a_0 = 6.219 \text{ \AA}$, $c_0 = 12.396 \text{ \AA}$ 임을 알았다. 또한 Bridgman 방법으로 CdIn₂Te₄ 단결정을 성장시켜 c축에 수직인 시료를 만들어, 광전류 스펙트럼과 광흡수 스펙트럼을 분석하였다. CdIn₂Te₄ 단결정의 c축에 수직인 시료의 Hall 효과를 van der Pauw 방법으로 측정된 결과 상온에서 운반자 농도는 $8.61 \times 10^{17} \text{ electrons/cm}^3$, 이동도는 $242 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였다. 또한 Hall 계수가 양의 값이어서 성장된 단결정 박막은 P형 반도체임을 알 수 있었다. 광흡수 spectra에 의해 에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 varshni type의 $E_g(T) =$

$E_g(0) = \alpha T^2/\gamma + \beta$ 에서 $E_g(0) = 1.4750 \text{ eV}$, $\alpha = 7.69 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ 이고 $\beta = 2147 \text{ K}$ 임을 확인하였다. $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 Γ_{7C} 준위와 전도대 Γ_1 사이의 에너지 간격임을 알았다.

10 K의 광전류 spectra값을 Hamilton matrix에 대입하여 연립 방정식으로 구한 crystal field splitting Δ_{cr} 값은 0.2704 eV 이며 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 $\Gamma_5(X)$ 와 $\Gamma_4(Z)$ 사이의 에너지 간격임을 알았다. Spin-orbit splitting Δ_{so} 값은 0.1465 eV 이며 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 $\Gamma_5(Y)$ 와 $\Gamma_5(X)$ 사이의 에너지 간격임을 알았다. 10 K일 때 광전류 봉우리 3개는 $n = 1$ 일 때의 A_1 -, B_1 -와 C_1 -exciton 봉우리임을 알았다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] S.A. Lopez-Rivera, L. Martinez, J.M. Briceno-Valero, R. Echeverria and G. Gonzalez de Armengol. Prog. "Current transport in p-type CdIn_2Te_4 schottky diodes", Cryst. Growth Charact. 10 (1985) 297.
- [2] S.S. Ou, S.A. Eshraghi, O.M. Stafsudd and A.L. Gentile, "The electronic characteristics of n-type CdIn_2Te_4 ", J. Appl. Phys. 57 (1985) 2.
- [3] V. Riede, H. Neumann, V. Kramer and M. Kittel, "The dielectric constant measurement of CdIn_2Te_4 ", Solid State Commun. 78 (1991) 211.
- [4] V. Riede, H. Neumann, V. Kramer, M. Kittel and H. Sobotta, "Infrared and raman spectra of CdIn_2Te_4 ", Cryst. Res. Technol. 26 (1991) 639.
- [5] G.B. Abdullaev, V.G. Agaev, A.B. Antonov, R. Kh. Nani and E. Yu. Salaev, "Preparation and photoelectrochemistry of CdIn_2Te_4 ", Sov. Phys. Semicond. 6 (1972) 1492.
- [6] L.I. Berger and V.D. Prochukham, "Ternary diamond-like semiconductor" (Consultant Bureau, New York, 1969).
- [7] A. Miller, D.J. Lockwood, A. Mackinnon and D. Weaire, "The electrical properties of polycrystalline CdIn_2Te_4 thin films", J. Phys. C : Solid State Phys. 9 (1976) 2997.
- [8] P. Manca, C. Muntoni, F. Raga and A. Spiga, "Covalent bonding effect on van vleck paramagnetism in CdIn_2Te_4 semiconductor compounds", Phys. Status Solidi(b), 44(1) (1971) 51.
- [9] K.W. Browall, J.S. Kasper and H. Wiedemeier, "Infrared absorption spectra of CdIn_2Te_4 ", J. Solid State Chem. 10 (1974) 20.
- [10] F.S. Sinencio, J.G. Mendoza-alvarez and D. Zelaya, "High-frequency dielectric constant of CdIn_2Te_4 ordered-vacancy compounds", Thin Solid Films 193/194 (1990) 382.
- [11] D.F. Edwards and D.F. O'kane, "Structural distortions and polymorphic behaviour in CdIn_2Te_4 tetrahedral compounds", Bull. Am. Phys. Soc. 5 (1960) 78.
- [12] S. Kianian, S.A. Eshraghi, O.M. Stafsudd and A.L. Gentile, "Crystallographic properties of some ternary and multinary Te-based semiconductors", J. Appl. Phys. 62 (1987) 1500.
- [13] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffractions", Addison-Wesley, chap 11 (1985).
- [14] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A.D. Storger and G. Storger, "The electrical properties of polycrystalline CdIn_2Te_4 thin films", Z. Anorg. Allgem. Chem. 279 (1955) 241.
- [15] Elizabeth A. Wood, Crystal Orientation manual (Columbia university press, 1963).
- [16] J.S. Blakemore, Solid state physics, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1985) 47 and 364.
- [17] Y.J. Shin, S.K. Kim, B.H. Park, T.S. Jeong, H.K. Shin, T.S. Kim and P.Y. Yu, "Photoconductivity of CdIn_2Te_4 ", Phys. Rev. B. 44 (1991) 5522.
- [18] Y.P. Varshni, "New set of tetrahedral covalent radii", Physica 34 (1967) 149.
- [19] J.L. Shay and J.H. Wernick, "Ternary chalcopyrite semiconductor : growth, electronic properties and applications" (chap. 3, chap. 4, Pergamon Press, 1975).
- [20] J.L. Birman, "Lattice dynamics, mode gruneisen parameters, and coefficient of thermal expansion of CdIn_2Te_4 ", Phys. Rev. Lett. 2 (1959) 159.
- [21] M.L. Glasser, "Structural and optical properties of CdIn_2Te_4 grown by temperature gradient vapor transport deposition", J. Phys. Chem. Solids 10 (1959) 229.
- [22] K. Cho, Excitons, Topics in Current Physics, Vol. 14 (Springer-Verlag, Berlin, 1979) 18.
- [23] B. Segall and D.T.F. Marple, in : M. Aven and J.S. Prenerin (Eds.), Physics and Chemistry of II-VI Compounds, North-Holland, Amsterdam (1967) 340.