≪연구논문≫ 한국진공학회지 제18권 6호, 2009년 11월, pp.459~467

진공증착법에 의해 제작된 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막의 물리적 특성

이정주* · 성병훈 · 이종덕 · 박창영 · 김건호

경상대학교 물리학과 및 기초과학 연구소, 진주 660-701

(2009년 9월 29일 받음, 2009년 11월 12일 수정, 2009년 11월 14일 확정)

진공증착법으로 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막을 ITO(indium tin oxide) 유리 기판 위에 제작하였다. 결정화는 증착된 박막들을 질소분위기의 전기로에서 열처리함으로서 이룰 수 있었다. X-선 회절 분석에 의하여 증착된 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막의 격자상수는 a = 7.405 Å, c = 36.240 Å와 a = 7.43 Å, c = 36.81 Å로서 능면체(rhombohedral) 구조이었고, 열처리 온도를 증가함에 따라 (113)방향으로 선택적으로 성장됨을 알 수 있었다. 열처리 온도를 증가시킴에 따라 입계 크기가 점차 커지고 판상구조로 결정화 되었다. 실온에서 측정한 광학적인 에너지 띠 간격은 열처리 온도의 증가에 따라 Cd_2GeSe_4 박막의 경우 1.70 eV ~ 1.74 eV로 증가하였고, $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막의 경우 1.79 eV ~ 1.74 eV로 감소하였다. Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막 내의 전하운반자들의 동역학적 거동을 광유기 방전 특성(PIDC : photoinduced discharge characteristics) 방법으로 조사하였다.

주제어 : Cd_2GeSe_4, 열처리 효과, Co 전이 원자 불순물, 에너지 띠 간격, 광유기 방전 특성

I. 서 론

삼원 화합물 반도체 $A^{II}-B^{IV}-C^{VI}$ (A:Zn, Cd, Hg 및 B:Si, Ge, Sn 그리고 C:S, Se, Te)형은 첨가된 원소의 종류와 그 양에 따라 에너지 띠 간격을 임의로 조절할 수 있고, 낮은 저항의 p형 전기전도를 할 수 있을 뿐만 아니라, II-VI 족 및 III-V 족 화합물 반도체와 격자정합을 이룰 수 있다. 또한 가시광선 및 근적외선 영역에서 높은 광전감도와 고휘도의 형광을 나타내는 광전물질(optoelectronic material)이다 [1-3]. 이러한 화합물은 태양전지 [4], 청색 발광소자 [5], 광학이방성, 비선형광학특성 [6,7], 원적외선 발진기 [8] 등의 응용성에 많은 잠재력을 가지고 있기 때문에 그 결정성장과 기초물성 연구가 활발히 이루어져 오고 있으며, 최초로 Hahn 등 [9]이 A_2-Ge-C_4 계에 대한 결정성장 및 구조에 대한 연구를 시작한 이래로 Cd-Ge-Se 계에 대한 광전도도, 발광특성 등의 물성 연구가 보고되고 있다 [10,11]. 이들 중에서 IV족 원소인 Si, Ge, Sn 은 II-IV-VI족 삼원 화합물 반도체의 물성에 크게 영향을 미치는데, II-VI족 이원 화합물 반도체의 물성과 비슷한 점을 많이 가지고 있다. 즉, Cd_4GeSe_6의 에너지 띠 간격은 2.48 eV로 CdSe의 2.4 eV와 비슷하며, Cd_2GeSe_4의 띠 간격은 CdSe의 1.75 eV 보다 약간 작은 1.72 eV이다 [12]. 이와 같이 II-IV-VI족 삼원 화합물 반도체의 물성은 IV족 원소의 처리조건에 따라 크게 영향을 받으므로 II-VI족 이원 화합물 반도체에서 얻을 수 없는 새롭고 흥미로운 물성이 IV족 원소의 처리조건과 불순물 첨가로부터 얻어질 수 있을 것으로 기대된다. 이와 같은 이유로 인해 최근 3d 전이 금속 불순물을 포함하는 광전물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 전이 금속 불순물들은 반도체의 띠 간격 내의 깊은 준위들을 생성하며, 전하운반자들의 농도, 형태 그리고 이동도를 제어할 뿐만 아니라 광 발광 특성을 결정하는 주된 요소로 작용한다 [13].

1948년 셀레늄(Se)이 정류성 반도체로 사용된 이후 순수 II-VI족 이원 화합물에 대하여 연구하여 왔으나, 오늘날의 추세는 II-VI족 화합물에 IV족 원소를 첨가하고 화학량론적 비(stoichiometric ratio)를 조절하여 삼원 화합물을 구성한 후 반도체의 특성을 개선하고자 하는 연구를 활발히 진행해 오고 있다 [14]. 최근 II-VI족 또는 II-IV-VI족 화합물 반도체의 경향은 점점 더 작아지는 소자를 향해 가고 있으므로 박막에 대하여 훨씬 더 흥미를 일으켜 왔다. 따라

* [전자우편] jjlee@gnu.ac.kr

서 II-IV-VI족 화합물 반도체 박막은 화학 용기 증착(chemical bath deposition) [15], 광화학 합성 증착(photochemical deposition) [16], 유기금속 화학 기상 증착(metal organic chemical vapor deposition) [17], 준밀폐된 체적 기술(quasi-closed volume technique) [18], 고주파 마그네트 스퍼터링(RF magnetron sputtering) [19], 가열 구분 에피택시(hot wall epitaxy) [20], 진공증착(vacuum evaporation) [21] 등의 다양한 기술로 제작되어 왔다. 따라서 본 연구에서는 대면적 증착을 위하여 비교적 간단하며, 값싸고 편리한 진공증착법으로 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막을 제작하고 질소 분위기의 전기로 속에서 열처리 한 후 그 구조 및 물리적 특성을 조사하였다.

II. 실 험

1. Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막의 제조

Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막을 제작하기 전 화학량론적으로 균일한 조성을 가지는 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 덩어리를 만들기 위하여 수평 전기로에서 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$를 합성하였다. 합성 방법은 고순도(99.999%)의 Cd, Ge, Se 그리고 Co (Aldrich 사 제품)를 조성비로 칭량한 후 투명석영관(내경:1.0 cm×외경:1.4 cm ×길이:18 cm)내에 봉입하였으며, 봉입하기 전 석영관의 진공도는 1.2×10^{-6} Torr 이었다. 다음 단계는 저자들이 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 단결정을 성장한 방법 [22]대로 행하였다. 그렇게 한 후 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막은 진공증착장치(Edward E306A) 내에서 제작되었으며, 챔버(chamber)내의 초기 진공도는 1×10^{-6} Torr 이었다. 시료를 제작하기 위하여 사용된 기판은 ITO(indium tin oxide) 유리 기판을 이용하였다. Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막을 증착하기 전 기판을 세척용액 내에 담근 후 증류수로 헹구어 초음파 세척기에서 아세톤(acetone)으로 세척하고 다시 증류수로 헹군 다음 마른 질소 가스로 불어서 건조시켜 사용하였다. 1회 증착을 하기 위해 약 1.5g의 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 덩어리를 바스켓(basket) 형태의 세라믹(ceramic)을 입힌 텅스텐(W) 보트(boat) 속에 넣어 충분히 예열을 한 후 증착시켰다. 증착에 소요된 시간은 예열을 포함하여 30분 내외로 하였으며, 증착 도중 기판의 온도는 100 ℃를 유지하였다.

2. 특성 측정 방법

증착 후에 시료들은 질소분위기 전기로 속에서 30분 동안 200 ℃~500 ℃까지 열처리 하였다. 시료는 열처리 온도를 증가함에 따라 암흑색(dark color)으로 점점 변하였다. 제작된 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막의 두께와 표면 형상은 고분해능 주사 전자 현미경(FESEM : field emission scanning electron microscopy, JSM-6400)을 이용하여 측정하였으며, 화학량론적 조성비는 주사 전자 현미경에 부착된 에너지 분산 X-선 분석기(EDX : energy dispersive X-ray analysis)로 측정하였다. 또 제작된 박막의 결정 구조는 X-선 회절계(XRD :X-ray diffractometer, Siements D5005)를 이용하여 조사하였고, 사용된 X-선의 파장은 1.5418 Å이었다. 주사영역은 2θ를 10° ~ 80° 사이로 하였다. UV-Vis-NIR(ultraviolet-visible-near infrared) 분광 광도계(spectrophotometer)는 실온에서 400~1200 nm 파장 영역의 광원을 이용하여 광학적인 에너지 띠 간격을 얻는데 사용되었다. 전하운반자의 형태, 주행시간, 전하운반자 농도 그리고 이동도를 계산하기 위하여 광유기 방전 특성(PIDC : photoinduced discharge characteristics) 방법 [22]을 이용하였다. 또한 광유기 방전 특성을 조사하기 위한 시료는 고저항 광전도체에서 전하의 수송현상을 연구하는 대로 구성하였고, 측정은 제작된 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막 그리고 질소 분위기의 전기로 속에서 30분 동안 200 ℃~500 ℃까지 열처리 한 시료들에 대하여 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

제작된 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막은 FESEM을 이용하여 관찰한 결과 깨끗한 표면상과 단면상을 얻을 수 있었으며, 두께는 Cd_2GeSe_4 박막의 경우 약 2.4 ㎛로 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막의 경우 약 1.6 ㎛로 측정되었다. 또 EDX를 이용하여 측정된 화학량론적인 비는 덩어리의 경우 Cd_2GeSe_4에 대하여 29% Cd, 14% Ge 그리고 57% Se이었고 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$에 대하여 28% Cd, 14% Ge, 54% Se 그리고 3% Co이었으며, 이를 증발원으로 하여 얻은 박막의

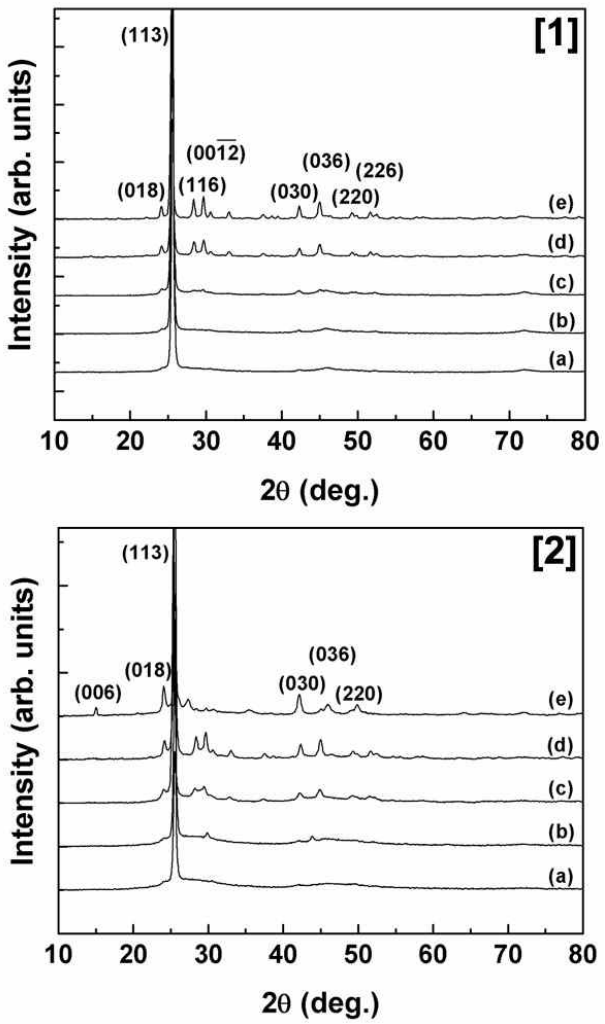

Figure 1. XRD patterns of the (a) as-deposited sample and of the samples annealed at (b) 200 ℃, (c) 300 ℃, (d) 400 ℃, and (e) 500 ℃ for Cd_2GeSe_4 [1] and Cd_2GeSe_4:Co^{2+} [2] films.

화학양론적 비는 Cd_2GeSe_4 박막에 대하여 약 56% Cd, 1% Ge 그리고 43% Se이었고, Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 박막에 대하여 52% Cd, 2% Ge, 46% Se 그리고 2% Co이었음을 알 수 있었다.

Cd_2GeSe_4와 Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 박막의 결정구조를 규명하기 위하여 XRD를 사용하여 측정하였으며, Fig. 1에 Cd_2GeSe_4 박막 [1]과 Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 박막 [2]의 X-선 회절 스펙트럼들을 나타내었다. 이미 보고된 Cd_2GeSe_4와 Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 단결정은 능면체(rhombohedral, hexagonal) 구조이며, 격자상수는 Cd_2GeSe_4 박막의 경우 a=7.405 Å와 c=36.240 Å이고, Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 박막의 경우 a=7.430 Å와 c=36.810 Å이다 [22]. Cd_2GeSe_4 박막의 경우 Fig. 1 [1]에서 확인할 수 있는 바와 같이 2Θ가 약 26° 근처에서 특정 면인(113)면에 대한 강한 회절 피이크(peak)가 나타남을 볼 수 있고, 또한 300 ℃ 열처리한 시료에서 미세하게 나타나며, 400 ℃, 500 ℃에서 뚜렷하게 나타난 그 강도가 미약하지만 24° 근처에 (018), 28° 근처에 (116), 30° 근처에 (00$\bar{1}$2), 43° 근처에 (030), 45° 근처에 (036), 49° 근처에 (220), 52° 근처에 (226)면에 대한 회절 피이크가 나타남을 볼 수 있다. Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 박막의 경우는 Fig. 1 [2]에서 확인할 수 있는 바와 같이 2Θ가 약 26° 근처에서 특정 면인 (113)면에 대한 회절 피이크가 나타남을 볼 수 있다. 또한 300 ℃ 열처리한 시료에서 미세하게 나타나며, 400 ℃ 열처리한 시료에서는 뚜렷하게 나타난 그 강도가 미약하지만 24° 근처에 (018), 28° 근처에 (116), 30° 근처에 (00$\bar{1}$2), 43° 근처에 (030), 45° 근처에 (036), 49° 근처에 (220), 52° 근처에 (226)면에 대한 회절 피이크가 나타남을 볼 수 있다. 그러나 500 ℃ 열처리한 시료에서는 15° 근처에서 (006) 면에 대한 회절 피이크가 나타나고 28° 근처에 (116), 30° 근처에 (00$\bar{1}$2), 52° 근처에 (226)면에 대한 회절 피이크가 사라졌음을 볼 수 있다. 측정된 X-선 회절 스펙트럼의 피이크에 대한 면지수 $(h\ k\ l)$값을 결정하기 위하여 격자상수, 면간거리, 면지수 사이의 관계식으로 주어지는 식 (1)과 구조인자 소멸법칙 [24]을 사용하였다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\frac{h^2 + hk + k^2}{c^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (1)$$

이때, 소멸법칙을 적용하여 계산한 면간거리의 값이 Cd_2GeSe_4 단결정을 사용하여 측정한 분말 XRD의 면간거리 값 [22]과 잘 일치하였다. 이러한 결과로부터 Cd_2GeSe_4와 Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 박막은 능면체(rhombohedral) 구조를 하고 있는 것으로 생각되며, 격자 상수 값은 Cd_2GeSe_4 박막의 경우 a=7.405 Å와 c=36.240 Å로 Hahn 등 [9]이 보고한 a=7.41 Å와 c=36.20 Å의 값과 잘 일치함을 알 수 있었으며, Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 박막의 경우 a=7.43 Å와 c=36.81 Å로 이미 보고된 Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 단결정의 값 [22]과 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 진공증착한 Cd_2GeSe_4와 Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 박막은 증착 후 300 ℃ 이상의 온도에서 질소분위기로 열처리함으로써 전체적인 결정성장 방향이 (113)방향으로 선택적으로 성장된 다결정(poly-

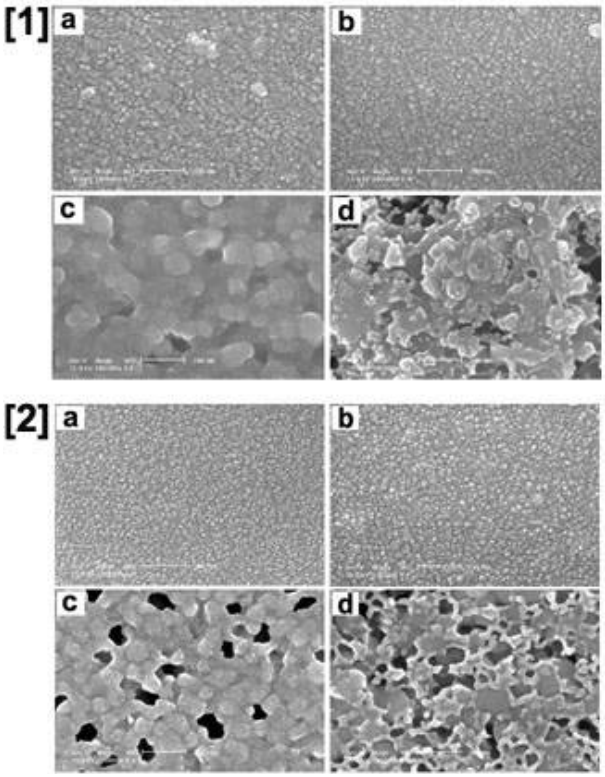

Figure 2. FESEM surface images of the (a) as-deposited sample and of the samples annealed at (b) 300 ℃, (c) 400 ℃, and (d) 500 ℃ for Cd_2GeSe_4 [1] and Cd_2GeSe_4:Co^{2+} [2] films.

crystalline)형태를 나타내는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 Cd_2GeSe_4 [1]와 Cd_2GeSe_4:Co^{2+} [2] 박막의 증착 후(a), 300 ℃(b), 400 ℃(c) 그리고 500 ℃(d)로 열처리한 시료의 표면형상을 나타내는 그림으로 200 ℃로 열처리한 시료의 표면형상 및 거칠기가 거의 동일함을 확인할 수 있었다. Fig. 2 [1](b)는 300 ℃로 열처리한 Cd_2GeSe_4 박막의 표면형상을 나타내는 그림으로 증착 후와 200 ℃로 열처리한 시료보다 표면형상 및 거칠기가 고른 분포로 20 nm 크기의 입자들로 성장하였음을 알 수 있다. Fig. 2 [1](c)와 (d)는 400 ℃와 500 ℃에서 열처리한 Cd_2GeSe_4 박막들에 대한 FESEM 표면형상을 각각 나타낸다. 열처리 온도의 증가와 더불어 300 ℃로 열처리한 시료에서 관측되는 구형의 입자들은 고른 분포로 표면에 나란하게 성장하며, 400 ℃로 열처리한 시료의 표면에서는 약 100 nm 크기의 판상 입자들이 비교적 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 이와 달리 500 ℃로 열처리 한 경우 약 100~200 nm 크기를 가진 판상구조 입자들이 다양하게 적층구조를 하고 있으며, 400 ℃로 열처리한 시료에 비해 표면 거칠기가 나빠졌음을 볼 수 있다.

Fig. 2 [2](b)는 300 ℃로 열처리한 Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 박막의 표면형상을 나타내는 그림으로 증착 후와 200 ℃로 열처리한 시료보다 표면형상 및 거칠기가 고른 분포로 20 nm 크기의 입자들이 성장하였음을 알 수 있다. Fig. 2 [2](c)와 (d)는 400 ℃와 500 ℃에서 열처리한 Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 박막에 대한 FESEM 표면형상을 각각 나타낸다. 열처리 온도의 증가와 더불어 300 ℃로 열처리한 시료에서 관측되는 구형의 입자들은 고른 분포로 표면에 나란하게 성장하며, 400 ℃로 열처리한 시료의 표면에서는 약 100 nm 크기의 홈이 파인 판상구조로 분포하고 있음을 알 수 있다. 이와 달리 500 ℃로 열처리 한 경우 약 100~200 nm 크기의 다공성 구조로 되어 있으며, 400 ℃로 열처리한 시료에 비해 표면 거칠기가 나빠졌음을 볼 수 있다. 따라서 XRD

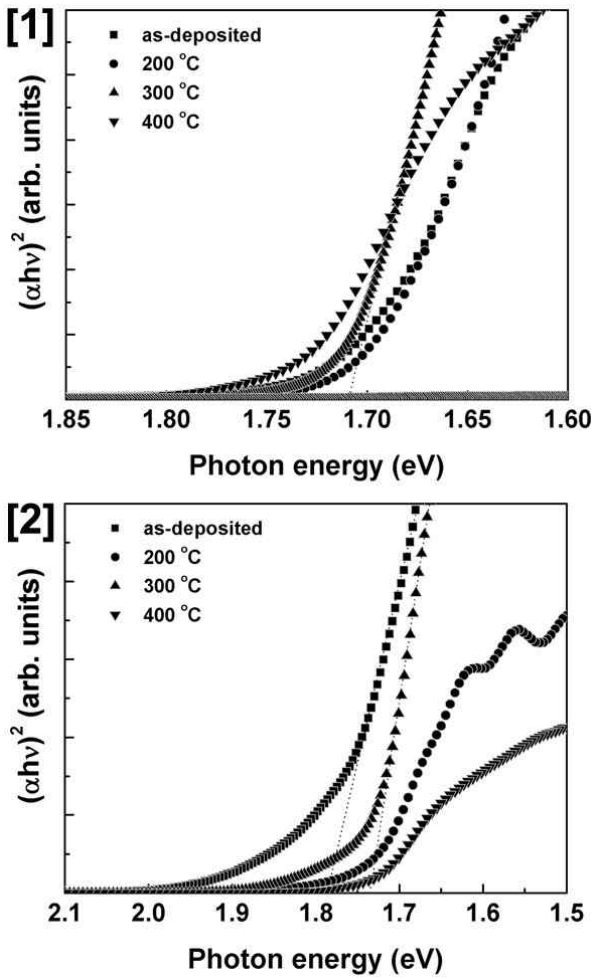

Figure 3. $(\alpha h\nu)^2$ vs. photon energy for Cd_2GeSe_4 [1] and Cd_2GeSe_4:Co^{2+} [2] films.

및 FESEM 분석으로부터 300 ℃로 열처리 할 경우 결정성과 표면 형태가 가장 좋은 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막을 성장시킬 수 있음을 알 수 있다.

Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막의 증착 후와 200 ℃~500 ℃까지 열처리한 시료들에 대하여 실온에서 광흡수 스펙트럼을 측정하였다. 모든 시료의 광 흡수 스펙트럼에서 750 nm 근처에서 급격한 광흡수의 증가가 관측되었다. 이 급격한 증가는 직접 전이 에너지 띠 구조를 가진 반도체의 기초 흡수단에서 광흡수에 의한 것일 수 있다 [25]. 광흡수 계수 α는 기초 흡수단 근처 광흡수 스펙트럼들로부터 계산할 수 있고, 입사 광양자 에너지 hν의 함수로서 나타내어진다. Fig. 3은 광흡수 계수의 제곱과 입사광 에너지 사이의 관계를 나타낸 것이다. 직접 전이일 때 광 흡수 계수와 입사 광자 에너지 사이의 관계는 다음 식 (2)와 같다 [25].

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \qquad (2)$$

여기서, h는 Planck 상수이고, ν는 입사 광양자의 진동수이다. 광학적 에너지 간격 (E_g)은 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 $(\alpha h\nu)^2 = 0$에 대한 도표의 직선을 외삽 함으로서 얻는다. 직접 광 전이는 이 그림에서 직선에 의해 확인되고, Fig. 3 [1]과 같이 증착된 Cd_2GeSe_4 박막과 열처리한 박막들의 광학적인 띠 간격은 열처리 온도의 증가에 따라 1.70 eV~1.74 eV까지 증가하였고, Fig. 3 [2]와 같이 증착된 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막과 열처리한 박막들의 광학적 띠 간격은 열처리 온도의 증가에 따라 1.79 eV~1.74 eV로 감소하였다. 또 500 ℃ 열처리에 따른 광학적인 띠 간격은 완전히 흡수되어 측정되지 못하였다. 따라서 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막들의 광학적인 띠 간격은 다른 비슷한 $II-III_2-VI_4$족 화합물 반도체 [26]와 비교될 수 있고, CdSe의 에너지 띠 간격보다 약간 작은 값이다 [26].

광유기 방전 특성 실험은 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막 표면에 주입된 광 펄스(light pulse)에 의해 생성된 전하운반자들이 박막을 가로 질러서 광 펄스가 주입되는 반대편에 도달하게 되는 것으로 이에 대한 펄스의 거동을 프리앰프(pre-amplifier)로 증폭하여 오실로스코프(oscilloscope)로 관측할 수 있다. Fig. 4는 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막의 증착 후, 200 ℃~500 ℃까지 열처리한 시료에 50 mV의 바이어스 전압(bias voltage)을 걸었을 때의 광유기 방전 특성을 나타낸 오실로스코프의 자국(trace)이다. 광 펄스가 순간적으로 시료의 표면에 조사되면 시료 표면에서 전하운반자가 생성된다. 이때 생성된 전하운반자는 광 펄스가 지속되는 시간과 사라지는 순간의 2개의 시간 영역으로 나누어진다. 즉 전하운반자가 시료를 가로 질러서 반대편의 전극에 도달하기 시작하는 시간에 무관한 영역(I)과 광 펄스가 사라지는 순간의 전하운반자들이 소멸되는 영역(II)로 나누어진다. 따라서 영역(II)에서는 전하운반자들이 지수 함수적으로 감소하게 된다. 주행시간(transit time)은 시간에 따른 전압의 변화율이 변하기 시작할 때까지의 시간으로 정의되므로 이를 정확하게 결정하기 위하여 시간에 따른 전압의 변화율(dV/dt)을 알아야 한다 [27].

Fig. 5는 Fig. 4를 미분하여 나타낸 것으로 x축으로 나타낸 시간의 기준은 광 자극으로 생성된 전하운반자에 의해 형성되는 초기 전위가 최대인 시점으로 하였으며, 삽입된 그림은 반대편 전극으로 이동하여 축적된 전하운반자들

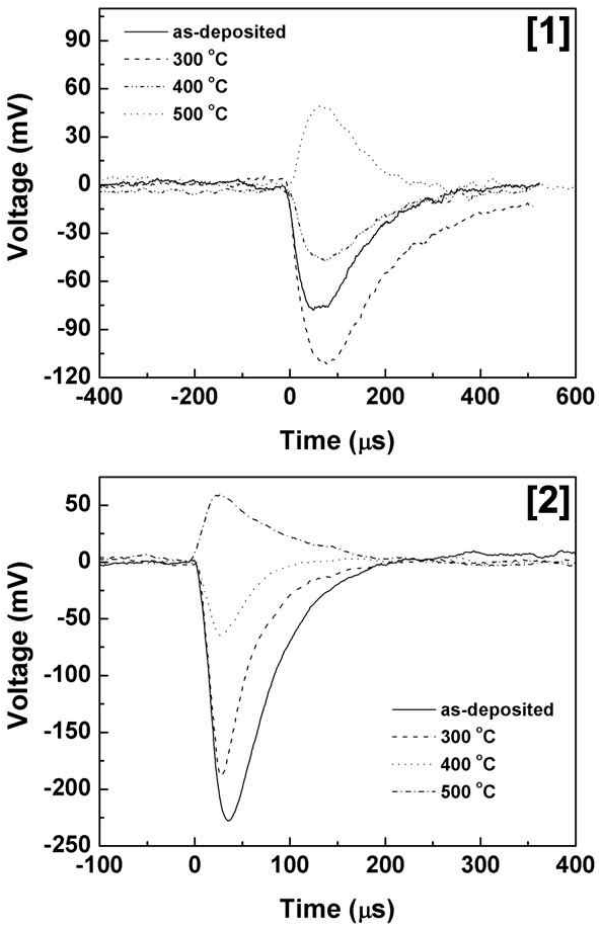

Figure 4. Oscilloscope traces of the photoexcited carrier for Cd_2GeSe_4 [1] and $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ [2] films.

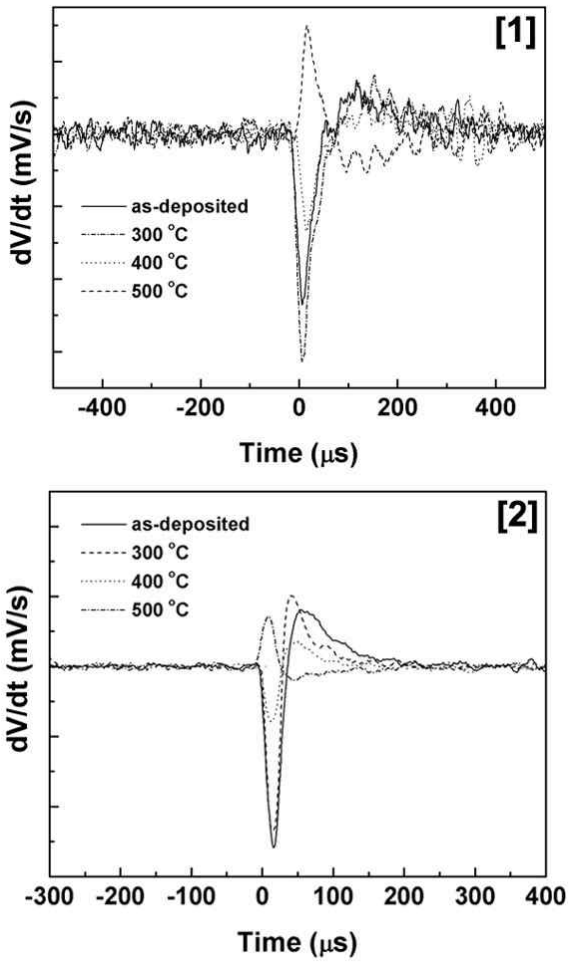

Figure 5. Plots of dV/dt vs. t for Cd_2GeSe_4 [1] and Cd_2GeSe_4:Co^{2+} [2] films.

로 인한 dV/dt 가 두드러지게 변하기 시작할 때까지의 주행시간을 측정하기 위해서 dV/dt가 일정한 부분을 확대한 그림이다.

Fig. 5 [1]은 Cd_2GeSe_4 박막의 시간에 따른 dV/dt의 변화를 나타내는 그림으로, 이로부터 얻은 열처리 전후의 시료들에 대한 주행시간은 각각 117 ㎲ (열처리 전), 154 ㎲ (300 ℃), 117 ㎲ (500 ℃) 이었고, Fig. 5 [2]는 Cd_2GeSe_4: Co^{2+} 박막에 대한 것으로 열처리 전후의 의 박막에 대한 주행시간은 각각 55 ㎲ (열처리 전), 48 ㎲ (300 ℃), 43 ㎲ (500 ℃) 이었다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 오실로스코프 스크린(screen)상의 수직편향(vertical deflection)이 위쪽(upward or positive)으로 향하면 양공표류(hole drift)이고, 아래쪽(downward or negative)으로 향하면 전자표류(electron drift)이다. 또한 전자이동도와 전하 운반자 농도는 물리적인 모델과 Batra 등 [28]의 이론을 이용하여 계산할 수 있으며, 전하운반자의 주행시간 t_T와 걸어준 전압 사이의 관계는

$$t_T = \frac{dD}{\mu V} \tag{3}$$

이고, 여기서 d는 시료의 두께, D는 두 전극(top and bottom electrodes) 사이의 거리, μ는 표류이동도 그리고 V는 걸어준 전압이다.

시간에 대한 dV/dt 의 그래프로부터 측정된 t_T와 식 (3)으로부터 두께 2.4 ㎛인 증착된 Cd_2GeSe_4 박막의 표류전자 이동도는 μ_e~6.3×10^{-3} cm^2/Vs 이었고, 300 ℃로 열처리된 박막에 대하여 구한 표류전자 이동도는 μ_e~3.4×10^{-3} cm^2/Vs 이었으며, 500 ℃로 열처리된 박막에 대하여 구한 표류양공 이동도는 μ_h~1.0×10^{-2} cm^2/Vs 이었다. 두께 1.6 ㎛인 증착된 Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 박막의 표류전자 이동도는 μ_e~2.0×10^{-3} cm^2/Vs 이었고, 300 ℃로 열처리된 박막에 대하여 구한 표류전자 이동도는 μ_e~8.3×10^{-3} cm^2/Vs 이었으며, 500 ℃로 열처리된 박막에 대하여 구한 표류양공 이동도는 μ_h~9.9×10^{-3} cm^2/Vs 이었다. 이 값들은 CdSe [12], $AgGaSe_2$ [26] 등과 같은 다른 이원 혹은 삼원 화합물 반도체가 가지는 이동도 보다는 작은 값이다.

전하 운반자 농도 [28]은 $n(d,\ t)=(\kappa/4\pi q\mu)t^{-1}$으로 주어진다. 여기서 κ는 유전상수이며, Cd_2GeSe_4의 유전 상수는 알려져 있지 않으므로 Cd_2GeSe_4와 비슷한 성질을 갖고 에너지 띠 간격이 가장 근사한 CdSe의 유전상수 6.8을 취하여 계산하였다 [26]. 증착된 Cd_2GeSe_4 박막과 300 ℃, 500 ℃로 열처리한 박막의 전하운반자 농도는 각각 4.5×10^{18} $/cm^3$, 6.5×10^{18} $/cm^3$, 2.9×10^{18} $/cm^3$이었고, 증착된 Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 박막과 300 ℃, 500 ℃로 열처리한 박막의 전하운반자 농도는 각각 3.0×10^{19} $/cm^3$, 8.5×10^{18} $/cm^3$, 7.9×10^{18} $/cm^3$ 이었다. 이 값들은 J. J. Lee 등 [29]이 β−In_2S_3를 보고한 값보다는 작은 값이었다. 열처리 온도를 증가함에 따라 전자이동도, 전하운반자 농도, 주행시간은 300 ℃ 까지는 증가하였으나 400 ℃ 부터는 감소하였다.

IV. 결 론

진공증착법으로 ITO 기판 위에 Cd_2GeSe_4와 Cd_2GeSe_4:Co^{2+} 박막을 제작하여 질소 가스를 흘리면서 30분 동안 전

기로 속에서 200 ℃~500 ℃까지 열처리한 후 XRD, 분광광도계, FESEM 그리고 PIDC을 조사한 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다. XRD 결과에 의하여 격자상수는 Cd_2GeSe_4 박막의 경우 a=7.405 Å와 c=36.240 Å이고 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막의 경우 a=7.430 Å와 c=36.810 Å로서 능면체 구조이며, 열처리 온도를 증가함에 따라 (113)방향으로 선택적으로 성장됨을 알 수 있었다. FESEM 실험에서는 열처리 온도를 증가함에 따라 입계 크기가 점차 커지고 판상구조로 된 후 다공성의 박막으로 변하였다. 실온에서 측정된 광학적인 에너지 띠 간격은 Cd_2GeSe_4 박막의 경우 열처리 온도의 증가에 따라 1.70 eV~1.74 eV로 증가하였고, $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막의 경우 열처리 온도의 증가에 따라 1.79 eV~1.74 eV로 감소하였다

PIDC 실험으로부터 증착된 Cd_2GeSe_4와 $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막과 300 ℃ 열처리한 시료에 대하여는 전자표류이었으며, 500 ℃ 열처리한 시료에 대하여는 양공표류 이었다. 또한 이동도, 전하운반자 농도 그리고 주행시간을 계산할 수 있었으며, Cd_2GeSe_4 박막에 대하여 증착된 후 그 값은 μ_e~6.3×10^{-3} cm^2/Vs, ~4.5×10^{18} $/cm^3$, 117 ㎲, 300 ℃로 열처리한 시료의 값은 μ_e~3.4×10^{-3} cm^2/Vs, ~6.5×10^{18}/cm^3, 154 ㎲, 500 ℃로 열처리한 시료의 값은 μ_h~ 1.0×10^{-2} cm^2/Vs, ~2.9×10^{18} $/cm^3$, 117 ㎲로 계산되었고, $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ 박막에 대하여 증착된 후 그 값은 μ_e ~2.0×10^{-3} cm^2/Vs, ~3.0×10^{19} $/cm^3$, 55 ㎲, 300 ℃로 열처리한 시료의 값은 μ_e~8.3×10^{-3} cm^2/Vs, ~8.5×10^{18} $/cm^3$, 48 ㎲, 500 ℃로 열처리한 시료의 값은 μ_h~ 9.9×10^{-3} cm^2/Vs, ~7.9×10^{18} $/cm^3$, 43 ㎲로 계산되었다. 또 열처리 온도를 증가함에 따라 전자 이동도, 전하운반자 농도, 주행시간은 300 ℃까지는 증가하였으나 400 ℃ 부터는 감소하였다.

참고문헌

[1] E. Kaldis, L. Krausbauer, and R. Widmer, J. Elec. Chem. Soc. **114**, 1074 (1967).

[2] K. Susa and H. Steinfink, Inorg. Chem. **10**, 1754 (1971).

[3] B. Krebs and J. Mandt, Z. Anorg. Allg. Chemie. **338**, 193 (1972).

[4] L. K. Samanta, D. K. Ghosh, and G. C. Bhar, Phys. Stat. Sol. **93**, K51 (1986).

[5] C. Paorici, L. Zanotti, and G. Zuccalli, J. Crystal Growth **43**, 705 (1986).

[6] E. Buehler, G. D. Boyd, and F. G. Storz, Appl. Phys. Lett. **18**, 301 (1971).

[7] G. D. Byod, H. M. Kasper, and J. H. Mcfee, IEEE J. Quantum Electr. **QE7**, 563 (1971).

[8] V. G. Baryshev, N. S. Boltivets, A. S. Borschhevskii, N. A. Goryunova, and P. T. Oreshkin, Soviet Phys. Semi. **4**, 308 (1970).

[9] H. hahn and C. D. Lorent, Naturwissenschaften **45**, 621 (1958).

[10] V. P. Svitlinets, N. I. Dovroshei, I. I. Muchichka, and V. N. Ivanitskii, IZV. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. **22**, 381 (1986).

[11] P. Quenez and P. Khodadad, Compt. Rend. Acad. Soc. (Paris) **268**, 2294 (1969).

[12] D. T. Kim, K. S. Yu, C. D. Kim, H. L. Park, and W. T. Kim, J. Mater. Sci. Lett. **12**, 1160 (1993).

[13] C. D. Kim, H. Lim, H. L. Park, J. E. Kim, H. G. Kim, and W. T. Kim, Thin Solid Films **224**, 69 (1993).

[14] M. Kishino, S. Tanaka, K. Senda, Y. Yamada, and T. Taguchi, J. Crystal Growth **214/215**, 220 (2000).

[15] C. D. Lokhande, P. S. Patil, A. Ennaoui, and H. Tributch, Appl. Surf. Sci. **123-124**, 294 (1998).

[16] R. Kumaresan, M. Ichimura, and E. Arai, Thin Solid Films. **414**, 25 (2002).

[17] T. L. Chu, S. S. Chu, G. Chen, J. Britt, C. Ferekides, and C. Q. Wu, J. Appl. Phys. **71**, 3865 (1992).

[18] G. I. Rusu, M. E. Popa, G. G. Rusu, and I. Salaoru, Appl. Surf. Sci. **218**, 222 (2002).

[19] 차원효, 윤지언, 황동현, 이철수, 이인석, 손영국, 한국진공학회지 **17**, 28 (2008).

[20] 박재규, 오병성, 유영문, 윤만영, 김대중, 최용대, 한국진공학회지 **16**, 192 (2007).

[21] Y. S. Park, K. H. Kim, J. J. Lee, and T. W. Kang, J. Korean Phys. Soc. **44**, 875 (2004).

[22] J. J. Lee, C. S, Yang. Y. S. Park, K. H. Kim, M.

S. Jin, H. L. Park, and W. T. Kim, J. Appl. Phys. **89**, 3270 (2001).

[23] H. Tung Li, J. Appl. Phys. **34**, 1730 (1963).

[24] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed.* (Addison-Wesley Publishing company, Inc., 1978), Chap. 4, P. 107.

[25] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover, New York, 1971), Chap. 1-3.

[26] R. Poerschke, *Data in Science and Technology* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).

[27] C. Manfredotti, A. Rizzo, L. Vasanelli, S. Galassini, and L. Rugieri, J. Appl. Phys. **44**, 5463 (1973).

[28] I. P. Batra and H. Seki, J. Appl. Phys. **41**, 3409 (1970).

[29] Jeoung Ju Lee, Jong Duk Lee, Byeong Yeol Ahn, and Kun Ho Kim, J. Korean Phys. Soc. **53**, 3255 (2008).

≪Research Paper≫ Journal of the Korean Vacuum Society Vol.18 No.6, November 2009, pp.459~467

Physical Properties of Cd_2GeSe_4 and $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ Thin Films Grown by Thermal Evaporation

Jeoung Ju Lee*, Byeong Hoon Sung, Jong Duk Lee, Chang Young Park, and Kun Ho Kim

Department of Physics and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701

(Received September 29, 2009, Revised November 12, 2009, Accepted November 14, 2009)

Cd_2GeSe_4 and $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ films were prepared on indium-tin-oxide(ITO)-coated glass substrates by using thermal evaporation. The crystallization was achieved by annealing the as-deposited films in flowing nitrogen. X-ray diffraction spectra showed that the Cd_2GeSe_4 and the $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ films were preferentially grown along the (113) orientation. The crystal structure was rhomohedral(hexagonal) with lattice constants of a=7.405 Å and c=36.240 Å for Cd_2GeSe_4 and a=7.43 Å and c=36.81 Å for $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ films. From the scanning electron microscope images, the Cd_2GeSe_4 and $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ films were plated, and the grain size increased with increasing annealing temperature. The optical energy band gap, measured at room temperature, of the as-deposited Cd_2GeSe_4 films was 1.70 eV and increased to about 1.74 eV and of the as-deposited $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ films was 1.79 eV and decreased to about 1.74 eV upon annealing in flowing nitrogen at temperatures from 200℃ to 500℃. The dynamical behavior of the charge carriers in the Cd_2GeSe_4 and $Cd_2GeSe_4:Co^{2+}$ films were investigated by using the photoinduced discharge characteristics technique.

Keywords : Cd_2GeSe_4, Annealing effect, Cobalt transition atom impurity, Optical band gap, PIDC

* [E-mail] jjlee@gnu.ac.kr