

Cd₄GeSe₆ 단결정의 Deep level 측정

논문
7-6-6

Measurement on the Deep Levels of Cd₄GeSe₆ Single Crystals

김덕태
(Duck-Tae Kim)

Abstract

In this work the crystal structure, optical absorption and photoluminescence of Cd₄GeSe₆ single crystals grown by the vertical bridgman method are investigated.

From the observed results of the PICTS, we proposed on energy band model which contains deep levels between the conduction band and the valence band.

The energy band model permit us to explain the mechanism of the radiative recombination for the Cd₄GeSe₆ single crystals.

Key Words(중요용어) : Cd₄GeSe₆, Crystal structure(결정구조), Optical absorption(광흡수), Photoluminescence(광발광), PICTS, Deep level(깊은준위).

1. 서 론

A₄-B-X₆(A=Zn,Cd,Hg, B=Si,Ge,Sn, X=S,Se,Te) 삼원화합물 반도체는 근적외광과 가시광 영역에서 높은 광전 감도와 고휘도의 형광을 나타내는 광전 물질로서, 최근 device재료등의 응용이 예상되고¹⁾ 있으나 아직까지 삼원화합물 반도체의 기본 물성에 대한 정보의 축적이 완벽하지 못하므로 이에 대한 정보의 축적이 시급히 요구되고 있다. 이러한 화합물 반도체는 H.Hahn과 C.D.Lorent등에²⁾ 의해서 초기적 단결정 성장에 관한 연구가 수행된 이후, 주로 Cd₄GeSe₆³⁾ 및 Cd₄SiSe₆⁴⁾ 화합물 반도체의 단결정 성장, 광전도도, photoluminescence 특성, 전자사진감광재료의 응용등이 연구 보고된바 있다.

Cd₄GeSe₆화합물 반도체는 Quenez 등이 화학 수송법(Chemical Transport Reaction)에 의한 단결정 성장⁵⁾ 및 광학적 특성⁶⁾이 최초 보고된 이후, Galiulin등의 DTA 분석⁷⁾등이 보고되고 있지만, 균일한 조성을 갖는 양질의 단결정 성장이 어렵기 때문에 계속적인 연구가 이루어지지 못하고 있다.

삼원화합물 반도체의 기본물성을 규명하려는 연

구의 하나로 저자는 A₄-B-X₆ 화합물 반도체인 Cd₄GeSe₆ 화합물 반도체 단결정을 Bridgman 방법으로 성장시켜 광흡수 특성^{8,9)}과 photoluminescence 특성을 측정하고 발광기구¹⁰⁾를 규명한바 있다.

본 연구에서는 PICTS(Photo Induced Current Transient Spectroscopy) 측정에 의한 Cd₄GeSe₆화합물 반도체 단결정의 띠간격 내에 존재하는 깊은 준위(deep level)를 관측 확인하였으며 이로부터 Cd₄GeSe₆ 화합물 반도체의 발광 메카니즘을 제시하였다.

2. PICTS 이론

반도체내의 깊은준위에 대한 여러가지 정보를 알아내는 기술로 DLTS(Deep Level Transient Spectroscopy), TSC(Thermally Stimulated Current), TSCAP(Thermally Stimulated Capacitance) 등 여러 방법이 있으나, 고저항의 물질에서는 전기적인 방법에 의하여 캐리어(carrier)를 주입할 수 없기 때문에 사용하기 어렵다. 그러나 PICTS는 광조사에 의하여 캐리어를 생성시키고 캐리어들이 다시 방출될 때 나타나는 순간전류를 측정하는 방법이기 때문에 조사 물질의 저항의 크기에 상관없이 깊은준위를 연구할 수 있는 방법이다. 따라서 반절연성이나 절연성 화합물내에 존재하는 깊은준

* : 동아전문대학 전자과
접수일자 : 1994년 5월 28일
심사완료 : 1994년 8월 9일

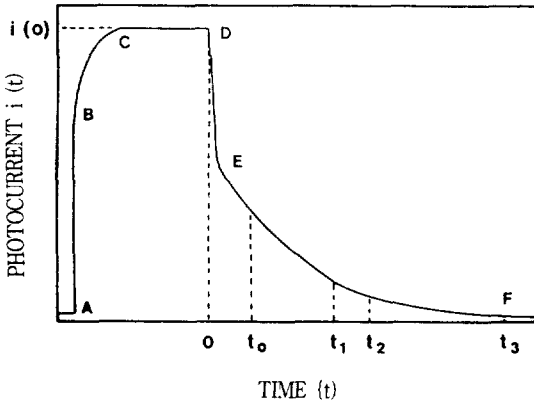


그림 1. 광펄스에 의해 생성된 광전류 감쇠곡선
 Fig. 1. Shape of the photocurrent transient induced by the light pulse.

위의 연구에 유용한 기술이다.

광전도체의 광전특성은 그림 1에서와 같이 광에 의한 캐리어의 생성과 트랩(trap)에 의한 포획 그리고 준안정상태에 도달하는 영역(A-D)이 있고 광을 차단한 후에 전류감쇠 영역과 암전류 영역이 있다. 이 전류감쇠 영역은 광에 의하여 생성되었던 자유 캐리어의 재결합으로 인한 빠른 전류감쇠 영역(D-E)과 트랩에 포획되었던 캐리어의 열적인 해리로 인한 느린 감쇠 영역(E-F: decay)이 있다. 트랩에 대한 정보는 이 감쇠전류를 분석함으로써 얻을 수 있다. PICTS 측정을 위해 다음과 같은 이론적 가정을 이용하였다.¹¹⁾

$$i(t) = qAE\mu\tau N_t(0)e_t \exp(-e_t t) \quad (1)$$

여기서, q : 하전입자의 전하량, A : 시료의 광 조사 면적, E : 인가된 전장의 세기, μ : 자유화된 캐리어의 이동도, τ : 자유화된 캐리어의 수명, $N_t(0)$: 트랩된 캐리어의 초기밀도, e_t : 열적인 방출률이며 이때의 감쇠전류는 해리된 캐리어의 재포획을 무시한 것이다. 트랩에 포획되었던 캐리어들이 일정한 방출률 e_t 로 방출될 때, Shockely-Read-Hall 모형으로 부터

$$e_t = C\sigma T^2 \exp(-\Delta E/kT) \quad (2)$$

로 표현되며 여기서, C : 비례상수, σ : 포획 단면적, ΔE : 깊은준위의 활성화 에너지이다. 이 감쇠곡선을 분석하는 방법으로 2-gate 방법과 4-gate 방법이 있다.

2-gate 방법에서는 감쇠영역의 두 시점 t_1, t_2 에서

$$Y_2(T) = i(t_1) - i(t_2) = qAE\mu\tau N_t(0) [e_t \exp(-e_t(T)t_1) - e_t \exp(-e_t(T)t_2)] \quad (3)$$

에 의해서 PICTS spectra가 얻어진다.

온도의 함수로 그려진 이 곡선들은 rate window가 열리는 온도 T_m 에서 극대치가 되며 그 조건은 $[dY_2(T)/dT]_{T=T_m}=0$ 이 된다. 따라서 이때 트랩의 이완 시간 $\tau_m (=1/e_t)$ 은

$$\frac{(t_2 - t_1)}{\tau_m} = I_n \frac{t_2 - \tau_m}{t_1 - \tau_m} \quad (4)$$

의 관계를 얻을 수 있다.

한편, 4-gate 취급에서 PICTS spectra는 순차적 지연시간을 t_0, t_1, t_2, t_3 라 할때,

$$Y_4(T) = \frac{i(t_1) - i(t_2)}{i(t_0) - i(t_3)} = qAE\mu\tau N_t(0) \left[\frac{\exp(-e_t(T)t_1) - \exp(-e_t(T)t_2)}{\exp(-e_t(T)t_0) - \exp(-e_t(T)t_3)} \right] \quad (5)$$

이고 윗식에서 t_3 를 t_0 보다 충분히 크게 취하여 ($t_3 \geq 9t_0$), $\exp(-e_t(T)t_3) \approx 0$ 이라고 가정을 하면

$$Y_4(T) \approx \frac{qAE\mu\tau N_t(0) [\exp(-e_t(T)t_1) - \exp(-e_t(T)t_2)]}{\exp(e_t(T)t_0)} \quad (6)$$

이라고 할 수 있다. 윗식을 2-gate 방법에서와 마찬가지로 PICTS spectra가 극대치가 되는 온도 T_m 에서 트랩의 이완시간을 구하여 보면

$$\tau_m = \frac{1}{e_t} = \frac{(t_2 - t_1)}{I_n [(t_2 - t_0)/(t_1 - t_0)]} \quad (7)$$

으로 2-gate 방법보다 쉽게 rate window값을 구할 수 있다.

이제, 지연시간 t_0, t_1 및 t_2 를 변화시키면 τ_m 이 변하고 PICTS 곡선의 극치는 shift된다. 따라서 식 2를 다음의 식으로 Arrhenius plot을 하여

$$I_n [T_m^2 \tau_m] = f(1/T_m) \quad (8)$$

으로 표현되며 여기서, 얻은 직선의 기울기로 부터 트랩의 에너지 준위를 구할 수 있다.

3. 실험

1) Cd₄GeSe₆ 단결정 시료의 준비

고순도(6N)의 cadmium, germanium, selenium shot를 조성비로 칭량하여 투명석영관내에 넣고 5×10^{-6} torr의 진공으로 봉입하여 합성용 ampoule을 만들었다. 합성용 ampoule을 수평전기기로에 장치한 다음, 전기로의 온도를 50°C/hr의 속도로 승온하였다. 전기로의 온도가 300°C 및 650°C가 될 때 12시간 동안 유지하여, selenium 증기압의 급격한 증가와 급속과 selenium의 합성시 나타나는 발열 반응으로 인한 ampoule의 파괴를 방지하였고, 1200°C까지 승온한 다음 50시간 동안 유지하였다. 50시간 동안 용융한 후 서냉시켜 Cd₄GeSe₆ ingot를 합성하였으며, 균일한 조성이 되도록 합성시 ampoule을 4 rpm의 속도로 좌우로 계속하여 회전시켰다.

합성된 Cd₄GeSe₆ ingot를 끝이 뾰족하게 세공된 투명석영관(두께 2mm, 직경 10mm)내에 넣고, 5×10^{-6} torr의 진공으로 봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이 단결정 성장용 ampoule을 Bridgman 전기로의 중앙에 장치하고, 1100°C로 10시간 용융시킨 후, 2mm/hr의 속도로 하강시켜 Cd₄GeSe₆ 단결정을 성장하였다. 성장된 단결정은 검은 갈색이었으며, 이를 성장축에 수직하게 Diamond saw(Bucher, USA)로 절단하여 표면을 역학적, 화학적으로 경면 연마하였다. PICTS특성 측정용 시편으로 제작하기 위해 역학적, 화학적으로 경면연마가 끝난 시편(두께 0.5mm)의 한쪽면을 진공 증착용 마스크를 씌워 Au(6N)를 $\sim 10^{-5}$ mmHg에서 진공 증착하고, 반대편 전체를 Al(6N)로 진공 증착하여 Au-Cd₄GeSe₆-Al 접합면을 형성시켰다. 시편을 TR-base 위에 고정하고 silver paste를 도포하여 ohmic 접촉이 되도록 전극을 부착하여 PICTS 특성 측정용 시편으로 사용하였다. 측정용 시편의 전기 전도형은 hall effect 및 열기전력 방법으로 측정된 결과 n-type이었다.

2) 특성측정

Cd₄GeSe₆ 단결정의 결정구조는 단결정 분말을 시료로 사용하여 분말 X-선 회절법으로 측정하였다. Cd₄GeSe₆ 단결정 분말에서 얻은 X-선 회절무늬는 그림 2와 같다. 그림 2의 X-선 회절무늬를 해석하면 Cd₄GeSe₆ 단결정은 monoclinic구조를 갖고 있으며 격자상수는 a=12.82Å, b=7.39Å, c=12.79

Å이고 $\beta=109.33^\circ$ 로 주어진다. 이 값은 Quenez 등⁵⁾이 구한 a=12.82Å, b=7.40Å, c=12.80Å 및 $\beta=109.36^\circ$ 의 값과 잘 일치하고 있다. EDS로 분석한 단결정의 조성비(stoichiometric)는 이론값과 잘 일치하였다.

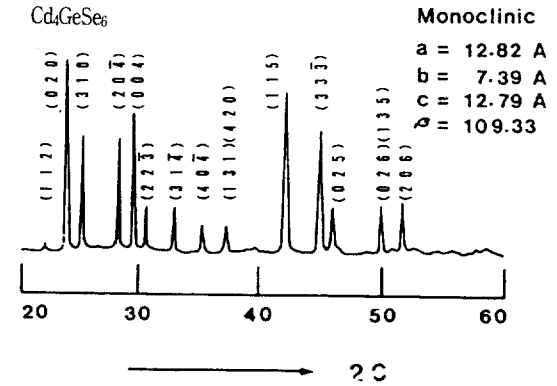


그림 2. Cd₄GeSe₆ 단결정의 X-선 회절무늬
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Cd₄GeSe₆ crystalline powder.

광흡수 특성은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (Hitachi, U-3400)를 사용하여 측정했다. 293K에서 광흡수 특성으로 부터 구한 $(\alpha h\nu)^2$ 과 입사광 에너지($h\nu$)와의 관계를 작도하면 그림 3과 같다.

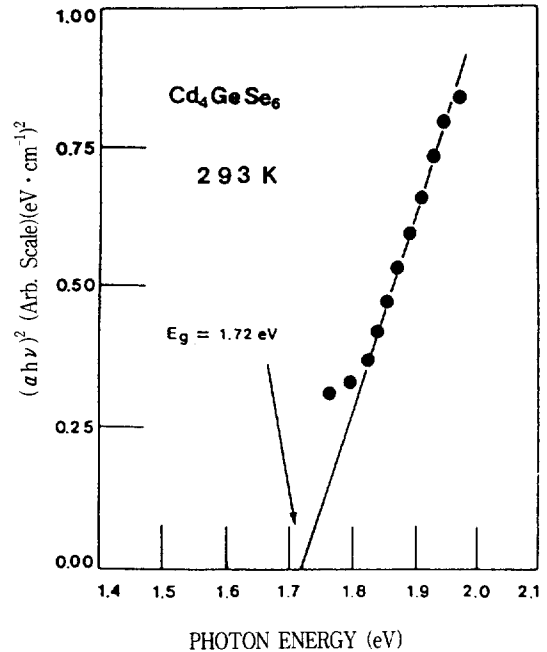


그림 3. Cd₄GeSe₆ 단결정의 에너지 띠틈
Fig. 3. Band gap of Cd₄GeSe₆ single crystals.

그림 3으로 부터 Cd₄GeSe₆ 단결정의 band 구조는 직접전이형의 band구조를 갖고 있으며, energy gap은 1.72eV임을 알 수 있다. 이 값은 화학 수송법으로 성장시킨 Cd₄GeSe₆ 단결정에서 Quenez등⁶⁾이 얻은 1.70eV와도 잘 일치한다. 또한 시편의 온도를 10K로 유지하면서 측정한 energy gap은 1.934eV이었다.

PICTS 측정장치는 그림 4의 Block diagram으로 나타났다. 측정용 시편에 광펄스를 주입시키기 위하여 광원과 shutter가 장착되었으며, 실험에 사용된 광원은 1Kw의 텅스텐 백색광 램프를 사용하였고 전자식 shutter는 컴퓨터로부터 디지털신호를 출력시켜(D/O interface) 직접 개폐되게 하였다.

측정용 시편은 cryostat에 열전도가 잘 되도록 cryoconductor로 고정시키고 냉각제로 LN₂를 사용하여 측정용 시편의 온도를 액체질소 온도까지 냉각시킨 다음, Temperature controller를 이용하여 약 0.1°C/sec의 heating rate로 온도를 상승시키면서 300° K까지 측정하였다. 샘플 내에 존재하는 깊은준위에 캐리어들을 포획시키기 위해 shutter를 개방시켜 광을 충분히 조사(약 4-5초)시킨 다음 shutter를 닫음과 동시에 나타나는 감쇠전류를 C & G Meter(HP4280A)를 사용하여 100msec간격으로 약 10초간 측정하였다. 각 온도별로 나타나는 current transient의 자료는 GPIB(General Purpose Interface Bus)를 통하여 컴퓨터로 전송시켜 저장하고, 온도는 ADC(Analog Digital Converter)를 통하여 그 값을 저장하였다.

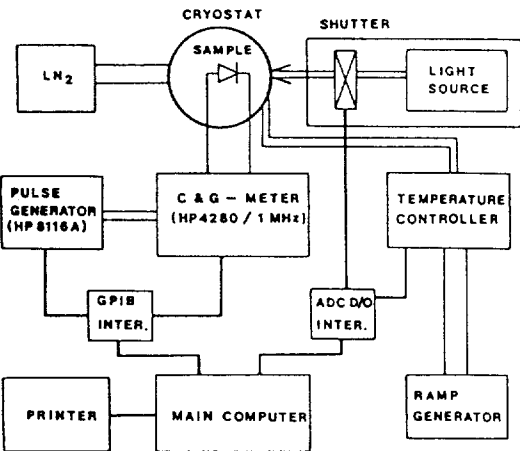


그림 4. PICTS 측정장치의 개략도
Fig. 4. Block diagram of PICTS measurement system.

4. 실험 결과와 고찰

1) PICTS spectra에 의한 깊은준위

Cd₄GeSe₆ 단결정에서 2-gate 방법으로 얻은 PICTS signal을 온도함수로 plot하여 그림 5에 나타났다. Trap 이완시간 t₁, t₂ 사이에 시정수 τ_m을 수치해석법으로 구하였고 t₁/t₂ 비를 9로 고정하고 τ_m이 0.36, 0.72, 1.08 sec로 증가하여 갈 수록 peak P₁과 P₂는 극대점이 저온쪽으로 이동함을 보여주고 있다.

그림 6은 4-gate방법에 의하여 나타내어진

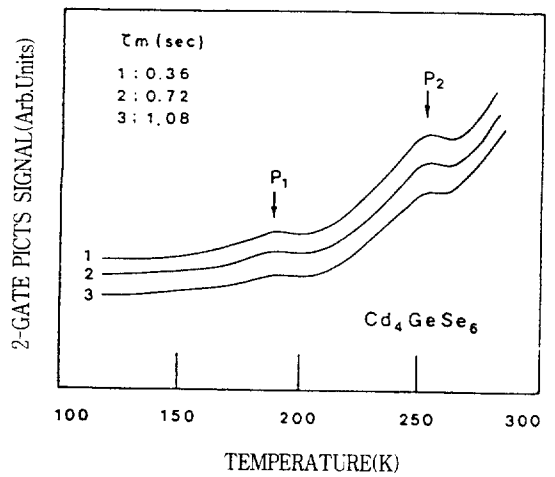


그림 5. Cd₄GeSe₆ 단결정의 2-gate PICTS 신호
Fig. 5. 2-gate PICTS signal of Cd₄GeSe₆ single crystals.

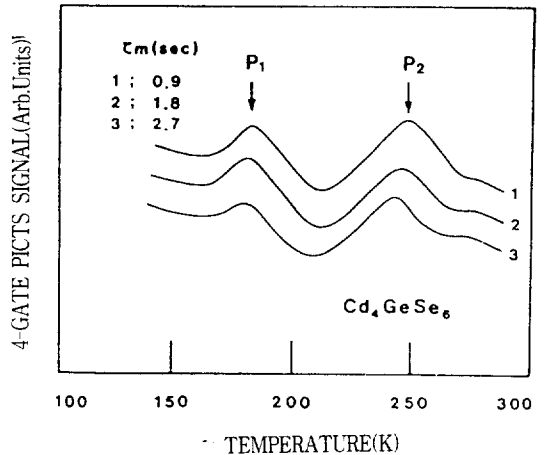


그림 6. Cd₄GeSe₆ 단결정의 4-gate PICTS 신호
Fig. 6. 4-gate PICTS signal of Cd₄GeSe₆ single crystals.

PICTS signal을 온도함수로 plot한 것이다. 4-gate 방법은 2-gate방법으로 구한 PICTS signal보다 각 피크의 분해능이 더 좋은것으로 알려져 있으며 4-gate 방법의 τ_m 은 식 5로 주어지기 때문에 식 3에 의한 2-gate방법 보다 rate window값을 구하기 훨씬 더 용이하다. 따라서 그림 6은 지연시간 t_2 를 t_0 보다 충분히 크게 ($t_2/t_0 \geq 9$) 선택하고 $t_1/t_0 = 2$, $t_2/t_0 = 6$ 으로 고정된 다음 t_0 를 증가시켜 가면서 plot한 PICTS signal이다. 주어진 t_1 , t_2 에 의하여 τ_m 을 수치해석적 방법으로 구하였고 rate window가 열리는 온도 T_m 에서 peak가 극대치를 이룬다. 즉, PICTS spectra가 극대치가 되는 온도에서 지연시간 t_1 , t_2 를 변화시키면 trap이완시간(τ_m)이 변화되는데 지연시간을 변화시켜 τ_m 이 0.9, 1.8, 2.7sec로 증가함에 따라 peak점이 저온쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 따라서 식 5에 의해 Arrhenius plot을 하여 깊은 준위의 에너지 값을 구한 결과는 그림 7과 같으며 P_1 과 P_2 는 각각 0.481eV, 0.657eV 이었다.

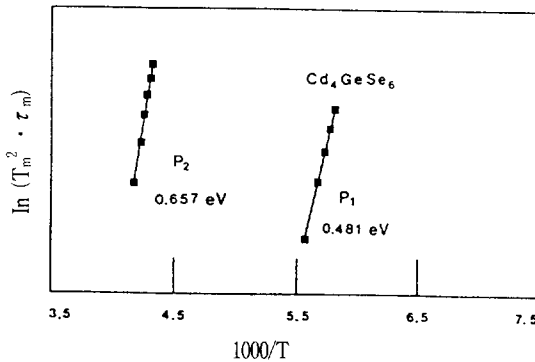


그림 7. Cd₄GeSe₆ 단결정의 PICTS 신호에 대한 Arrhenius도

Fig. 7. Arrhenius plotting of PICTS signal in Cd₄GeSe₆ single crystals.

2) Cd₄GeSe₆ 단결정의 deep level

Cd₄GeSe₆ 단결정의 photoluminescence spectrum의 peak들은 저자의 기발표 논문¹⁰⁾으로 부터 인용하여 간략히 서술하면 그림 8에 나나낸 바와 같이 단과장 영역의 A peak group과 B,C,D,E,F,G peak group 및 장과장 영역에서 H, I peak group으로 나누어 진다. 시편의 온도가 증가할 때 A peak는 장과장측으로 이동되며, B,C,D,E,F, 그리고 G peak들은 peak의 세기가 감소되어 소멸되었으며, 또한 장과장 영역의 H, I peak들은 시편의 온도가 증가할 때 장과장 측으로 이동되었다. 10K에

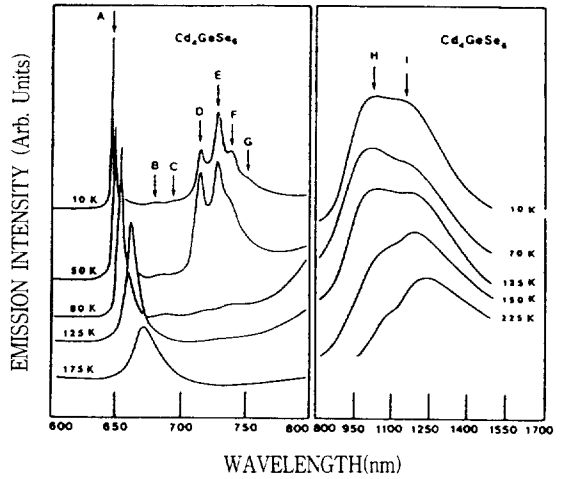


그림 8. Cd₄GeSe₆ 단결정의광발광기구(10K)

Fig. 8. Photoluminescence mechanism of Cd₄ - GeSe₆ single crystals(at 10K).

표 1. Cd₄GeSe₆ 단결정에서 발광 피크에너지

Table 1. Energy of photoluminescence peaks in Cd₄GeSe₆ crystals(at 10° K)

No.	Wavelength (Å)	Energy (eV)	Remark
A	6482	1.913	
B	6809	1.821	
C	6927	1.790	D - 270 + TA
D	7140	1.736	
E	7272	1.705	D - TO - TA
F	7372	1.682	D - 270 - TA
G	7510	1.651	D - 370 - 2TA
H	10020	1.237	
I	11430	1.084	

서 Cd₄GeSe₆ 단결정의 photoluminescence spectrum perak들의 위치와 energy는 표 1과 같다.

A(1.913eV), B(1.821eV), D(1.736eV)의 peak들은 각각 Cd₄GeSe₆ 단결정의 전도대 밑 0.021eV, 0.113eV, 그리고 0.197eV에 존재하는 donor준위로부터 Cd₄GeSe₆ 단결정의 충만대 사이에서 나타나는 band edge emission에 해당된다. H(1.237eV), I(1.084eV) peak들은 Cd₄GeSe₆ 단결정의 전도대 밑 0.113eV, 0.197eV의 donor 준위로부터 각각 Cd₄GeSe₆ 단결정의 충만대 위 0.584eV, 0.653eV에 위치하는 acceptor level 사이의 D-A pair에 의한 emission peak로 볼 수 있다.

그림 9는 photoluminescence spectrum peak들의 온도 의존성과 PICTS spectrum peak들의 측정으로부터 각각 구한 Cd₄GeSe₆ 단결정의 금지대 내에 존재하는 결함 준위들을 energy diagram형식으로 제안한 것이다. Cd₄GeSe₆ 단결정의 총만대 위에 0.584eV와 0.653eV의 acceptor 준위는 CdSe에서 Cd vacancy에 의해서 주어지는 0.6eV의 acceptor 준위¹²⁾와 유사한 준위로 Ge와 Cd의 vacancy에 의해 주어지는 준위로 생각된다. 이 acceptor 준위는 PICTS 측정결과로 확인된 0.657eV peak의 deep level과 잘 일치하고 있다.

그러나 0.481eV peak는 아직 확인되지 않은

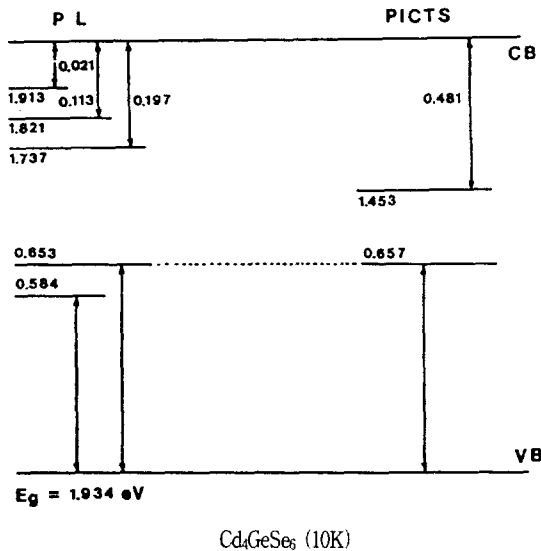


그림 9. Cd₄GeSe₆ 단결정의 에너지준위도

Fig. 9. Energy band diagram for Cd₄GeSe₆ single crystal.

deep level로서, photoluminescence spectra의 온도 의존성으로부터 구한 결과와는 다른 값으로 또 다른 깊은 준위가 있음을 보여 주지만 명확히 규명되지 않았다. 이후 band gap의 온도 의존성과 photoluminescence peak의 온도 의존성으로부터 acceptor 및 donor 준위들의 전도대나 총만대에 pinning여부와 함께 연구해야될 과제이다.

5. 결 론

Bridgman방법으로 Cd₄GeSe₆ 단결정을 성장시켰다. Cd₄GeSe₆ 단결정의 구조는 monoclinic구조였으며, 격자상수는 $a=12.82\text{\AA}$, $b=7.39\text{\AA}$, $c=12.79\text{\AA}$ 이

고, $\beta=109.33^\circ$ 이었다. 293K에서 Cd₄GeSe₆ 단결정의 energy gap은 1.72eV로 주어졌다. 4-gate PICTS signal의 해석으로부터 얻은 Cd₄GeSe₆ 단결정의 에너지갭 내의 깊은 준위는 0.481eV, 0.657eV로 관측되었다. Photoluminescence spectra의 온도 의존 특성으로부터 Cd₄GeSe₆ 단결정 내에는 0.021eV, 0.113eV, 0.197eV의 donor 준위와 0.584eV, 0.653eV의 acceptor 준위가 존재하며, 이들 가운데 0.653eV 준위는 Cd vacancy에 의해 주어지는 것으로 알려진 0.6eV acceptor준위와 매우 유사하고, 본 실험으로부터 관측한 결과인 PICTS signal 0.657eV peak와 잘 일치하는 값이다.

참 고 문 헌

- [1] K. Sato, "Chalcopyrite Semiconductors as New Optoelectronics Materials", 한국물리학회회보 9-Dc19, p. 68 (1991).
- [2] H. Hahn and C. D. Lorent, "Untersuchungen uber Ternare Chalkogenide", Naturwissen Shaften 45, p. 621(1958).
- [3] E. Kaldis and R. Widmer, "Nucleation and Growth of Single Crystals by Chemical Transport-1", J. Phys. Chem. Solids 26, p. 1697(1965).
- [4] N. Nitta, H. Kawashima and M. Haradome, "Optical properties of Cd₄Si₆ (1)-Luminescence Properties", Appl. Phys.(Japan)40, p.158(1971) and "Optical properties of Cd₄Si₆(2)-Photoconductive Properties", Appl. Phys. (Japan) 41, p. 351(1972).
- [5] P. Quenez and O. Gorochoy, "Preparation Et Proprietes De Monocristaux De Cd₄GeSe₆", J. Cryst. Growth 26, p.55(1974).
- [6] P. Quenez, A. Maurer and O. Gorochoy, "Preparation Et Proprietes De Monocristaux De Composes De Type A₄BX₆", J. Phys. (Paris) 3, p. 83(1975).
- [7] E. A. Galiulin, I. N. Odin, S. A. Astafev and A. V. Novoselova, "Physicochemical Investigation of the CdSe-GeSe₂ and CdSe-GeSe₂ and CdSe-Ge Systems", Zh. Neorg. Khim. 28, p. 1281(1983).
- [8] 김덕태, 유기수, "Cd₄GeSe₆ 단결정의 성장과 광학적 특성 연구", 한국물리학회 논문지 새물리 31, p.467(1991).
- [9] D. T. KIM, K. S. YU, C.D. KIM, H.L.

- PARK, and W.T. KIM, "Photoluminescence Study on Cd_4GeSe_6 ", J. Mat. Sci. 12, p. 1160(1993).
- [10] D. T. KIM, K. S. YU, C. D. KIM, W. T. KIM and H. L. PARK, "Optical absorption spectra of undoped and Co-doped Cd_4GeSe_6 single crystals", Phys. Stat. Sol. (a)127, p.K151(1991).
- [11] M. Tapiero, N. Benjelloun, J. P. Zielinger, S. El Hamd, and C. Noguét, "Photoinduced current transient spectroscopy in high-resistivity bulk materials", J. Appl. Phys. 64(8), p.4006(1988).
- [12] R. H. Bube and L. A. Barton, "Some Aspects of Photoconductivity in Cadmium Selenide Crystals", J. Chem. Phys. 29, p. 128(1958).
-

저자소개



김덕태

1953년 6월 5일생. 1975년 조선대학교 물리과대학 물리학과 졸업. 1981년 조선대학교 대학원 물리학과(석사). 1992년 원광대학교 대학원 물리학과(이학박사). 1994년 현재 동아전문대학 전자과 조교수.