

논문 2003-12-6-06

## Bridgeman법에 의한 $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ 단결정 성장과 광발광 특성

문 종 대

### Properties of Photoluminescence and Growth of $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ Single Crystal by Bridgeman method

JongDae Moon

#### 요 약

수평 전기로에서  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  다결정을 합성하여 Bridgeman 법으로 3단 수직 전기로에서  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  단결정을 성장하였다. 성장된 결정의 특성은 x선 회절과 광발광 측정으로 조사하였다.  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  단결정 시료는 Laue에 배면 반사법에 의해서 (001)면으로 성장되었음을 확인하였다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293K에서 각각  $8.61 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ ,  $242 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다.  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  단결정의 광흡수와 광전류 spectra를 293K에서 10K 까지 측정하였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 band gap  $E_g(T)$ 는 Varshni 공식에 따라 계산한 결과  $1.4750 \text{ eV} - (7.69 \times 10^{-3} \text{ eV/K})T^2/(T+2147 \text{ K})$ 임을 확인하였다.

막 성장된(as-grown)  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  단결정 시료를 Cd-, In-, Te 분위기에서 열처리하여 10K에서 photoluminescence(PL) spectra를 측정하여 점 결함의 기원을 알아보았다.  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  단결정내에서 내재된 결함들의 기원을 10 K에서 광발광을 측정하여 연구되었다. PL 측정으로 부터 얻어진  $V_{\text{Te}}$ ,  $\text{Cd}_{\text{int}}$ ,  $V_{\text{Cd}}$ , 그리고  $\text{Te}_{\text{int}}$ 는 주개와 받개로 분류되어졌다.  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  단결정 시료를 Cd 분위기에서 열처리하면 n형으로 변환됨을 알 수 있었고, In 분위기에서 열처리하면 열처리 이전의 PL spectra를 보이고 있어서  $I_2$ ,  $I_1$  및 S.A emission에 의한 PL peak에는 영향을 주지 않는다고 보았다.

#### Abstract

A stoichiometric mixture for  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  single crystal was prepared from horizontal electric furnace. The  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  single crystal was grown in the three-stage vertical electric furnace by using Bridgeman method. The quality of the grown crystal has been investigated by the x-ray diffraction and the photoluminescence measurements. The (001) growth plane of oriented  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  single crystal was confirmed from back-reflection Laue patterns. The carrier density and mobility of  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  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  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  single crystal obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation,  $E_g(T) = 1.4750 \text{ eV} - (7.69 \times 10^{-3} \text{ eV/K})T^2/(T+2147)$ . After the as-grown  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  single crystal was annealed in Cd-, In-, and Te-atmospheres, the origin of point defects of  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  single crystal has been investigated by the photoluminescence(PL) at 10 K. The native defects of  $V_{\text{Te}}$ ,  $\text{Cd}_{\text{int}}$ , and  $V_{\text{Cd}}$ ,  $\text{Te}_{\text{int}}$  obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the Cd-atmosphere converted  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  single crystal to an optical n-type. Also, we confirmed that In in  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  did not form the native defects because In in  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  single crystal existed in the form of stable bonds.

**key words** : Bridgeman method,  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  single crystal, Hall effect, Photoluminescence(PL)

## I. 서 론

$CdIn_2Te_4$ 는 II-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>족 화합물 반도체로 상온에서 에너지 띠 간격이 1.2 eV<sup>[1-5]</sup>이고 space group  $S_4^2$ -I4에 속하는 tetragonal 구조의 반도체이다<sup>[6-11]</sup>. Eshraghi 등<sup>[2,12]</sup>은 이 원 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<sup>[1]</sup>도 chemical vapour transport (CVT) 방법으로 단결정을 성장하여 결정구조와 광학적 특성을 조사하였다. 그러나  $CdIn_2Te_4$  단결정을 Cd, In 및 Te 증기 분위기에서 각각 열처리하여 광발광 봉우리에 어떤 영향을 미치는가는 연구되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로에서 용융 성장법으로 6N의 Cd, In, Te 시료를 mole비로 칭량하여 다결정을 합성하여, 3 단 수직로에서 Bridgman 방법으로  $CdIn_2Te_4$  단결정을 성장하였다. 성장된  $CdIn_2Te_4$  단결정을 XRD (X-ray diffraction)을 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, Laue 배면 반사법을 이용하여 단결정임을 확인하였다.  $CdIn_2Te_4$  단결정의 c 축에 수직인 면의 광흡수 spectra로부터 온도에 의존하는 band gap  $E_g(T)$ 를 연구하고자한다. 또한 이 시료를 Cd, In 및 Te 증기 분위기에서 각각 열처리하고 광발광 spectra를 측정하였다. 이러한 열처리 결과가 중성주개( $D_0$ )에 구속된 exciton( $D_0, X$ )와 중성 반개( $A_0$ )에 구속된 exciton( $A_0, X$ )에 의한 복사 발광 봉우리  $I_2$ 와  $I_1$  및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된  $CdIn_2Te_4$  단결정과 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터  $CdIn_2Te_4$  단결정 결정내에서 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다.

## 2. 실 험

### 2.1 $CdIn_2Te_4$ 다결정 합성

\* 동신대학교 광전자공학과(Department of Photonics, Dongshin University)

<접수일자 : 2003년 8월 28일>

성분 원소인 Cd(Aldrich, 6N), In (Aldrich, 6N), Te(Aldrich, 6N)를 물비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어  $3 \times 10^{-6}$  torr 의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. 그림 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 노 중심의 온도가 500°C에 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  $CdIn_2Te_4$  덩어리(ingot)를 제조하였다.

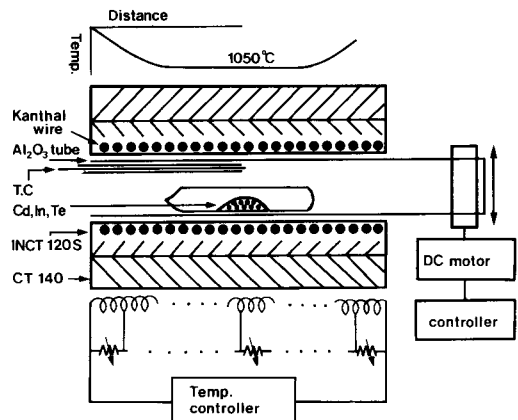


그림 1.  $CdIn_2Te_4$  다결정 합성용 수평전기로  
Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of  $CdIn_2Te_4$  polycrystal.

### 2.2 $CdIn_2Te_4$ 단결정 성장

그림 2와 같은 Bridgman 삼단 수직 전기로에 합성된 다결정  $CdIn_2Te_4$  시료를 ampoule 끝이 뾰족하게 세공된 부분에 넣고  $2 \times 10^{-6}$  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 48시간동안 시료를 용융시켜 용액이 균질하게 반응하도록 하였다. 이 ampoule을 0.75 mm/hr로 하강시켰으며 이 때 성장된  $CdIn_2Te_4$  단결정은 그림 3과 같이 높이 28 mm, 직경 10 mm인 원추형으로 성장되었다.

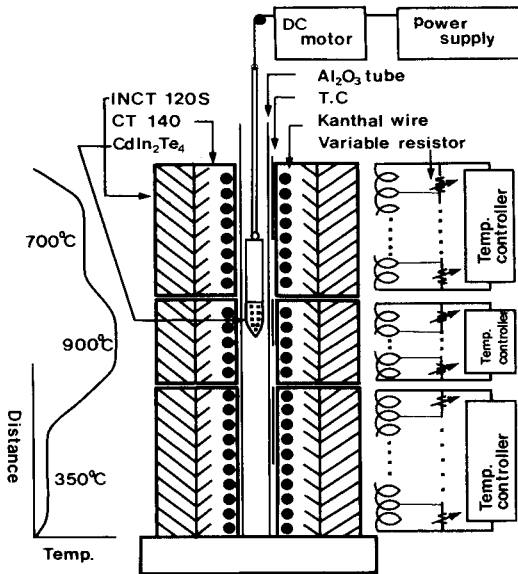


그림 2. CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정 성장용 수직 3단 전기로  
 Fig. 2. Vertical three zone electrical furnace for CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> single crystal growth.

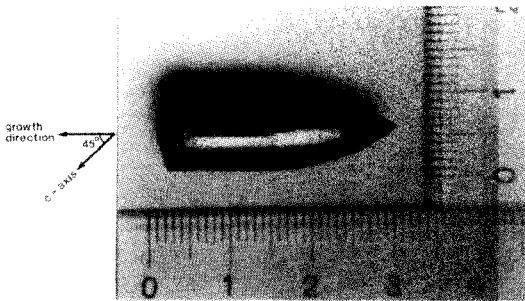


그림 3. CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정 사진  
 Fig. 3. Photograph of CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> single crystal.

2.3 결정구조

합성된 CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 다결정은 powder method 로 결정 구조와 격자 상수를 분말법에 의해 구하였으며, 성장된 CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면을 알아보기위해 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 293K에서

30K까지 변화시키면서 Van der Pauw방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

2.5 광발광(photoluminescence) 측정

성장된 CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 Ar<sup>+</sup> laser(USA, Coherent, INNOVA 300, 8.8W)를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping하고 monochromator로 분광하였으며 분광된 빛을 PM tube(RCA, C3 - 1034)로 받아 lock-in-amplifier로 증폭하여 X-Y recorder로 기록하였다. 이때, cryogenic helium refrigerator (AP, CSA-202B)로 cryostat (AP, DE-2025)의 온도를 상온에서 저온으로 내리면서 측정하였다.

2.6 열처리조건

성장된 CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면을 Cd, In, Te 증기분위기에서 각각 열처리하였다. sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현시간을 조절하여 PL 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Cd 증기분위기에서 열처리하기 위해 Cd 0.0015gr을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 ~10<sup>-6</sup> torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Cd 증기압이 10<sup>-6</sup> torr가 되도록 400°C에서 30분 동안 열처리하였다.

In 증기분위기에서 열처리하기 위해서 In 0.0015gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법으로 진공봉입하여 ampoule의 In 증기압이 10<sup>-6</sup> torr가 되도록 850°C로 30분 동안 열처리 하였다. Te 증기분위기에서 열처리하기 위해서 Te 0.0015gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공 봉입하여 ampoule의 Te 증기압이 10<sup>-1</sup> torr가 되도록 650°C로 1시간 동안 열처리 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>의 결정구조

합성된 CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 그림 4에 보였다. 그림 4의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS (joint committee on power diffraction standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정 식에 의하여 값을 계산한 후 의

삼법<sup>[13]</sup>으로 구한 결과를 각각 그림 5와 6에 보였다. 그림 5와 6에서 보는바와 같이 다결정의 격자상수는  $a_0 = 6.219 \text{ \AA}$  과  $c_0 = 12.96 \text{ \AA}$  이었다. 이 값들은 Hahn<sup>[14]</sup> 등이 보고한 격자상수  $a_0 = 6.205 \text{ \AA}$  과  $c_0 = 12.405 \text{ \AA}$  과 일치함을 알 수 있었으며  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  결정구조는 그림 7과 같다.

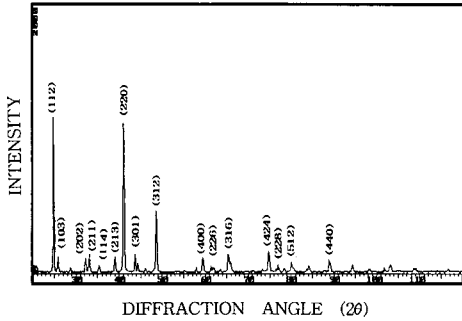


그림 4.  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  다결정 X선 회절무늬  
 Fig. 4. X-ray diffraction patterns of  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  polycrystals.

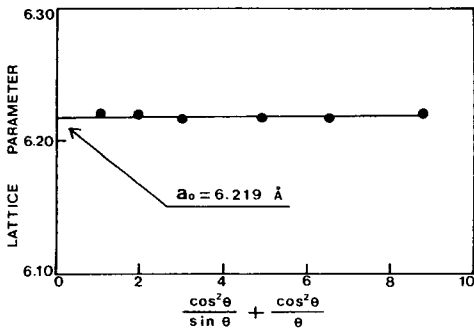


그림 5.  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ 의 격자상수  $a_0$   
 Fig. 5. Lattice parameter  $a_0$  of  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ .

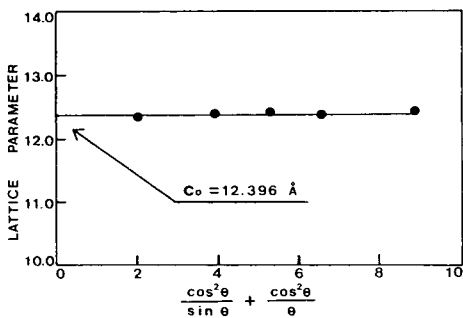


그림 6.  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ 의 격자상수  $c_0$   
 Fig. 6. Lattice parameter  $c_0$  of  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ .

성장된  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  단결정의  $c$ 축에 수직하게 성장된 면을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 그림 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\nu$ 와  $\delta$ 를 Greninger<sup>[15]</sup> 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$  단결정에 대한 입체 투영을 그려 해석한 결과 그림 8은 (001) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다.

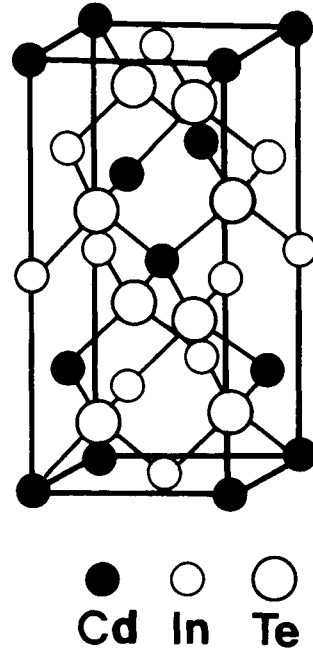


그림 7.  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ 의 결정구조  
 Fig. 7. Crystal structure of the  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ .

Tetragonal 구조는 II-VI족의  $\text{ZnS}$ 와 비교하면  $\text{ZnS}$  입방정의  $c$ 축의 2배 가운데 1배는 양이온 sublattice가 Cd이고  $c$ 축의 2배일때는 양이온의 sublattice가 In에 의해 채워져 입방정계가 아닌 정방정계 구조를 형성한다. 따라서 unit cell은  $c$ 축 방향으로 2배 한것과 같으며 primitive unit cell 당 8개의 원자를 포함한다.  $\text{ZnSe}$  입방정의  $c$ 축에 1배한 원자 배위와 2배한 원자 배위는 대칭이 아니다.  $\text{CdS}$ <sup>[16,17]</sup>가  $c$ 축에 따라서 anisotropy가 생기고 이 anisotropy 때문에 crystal field splitting,  $\Delta_{cr}$ 가 생긴다고 하듯이  $\text{CdIn}_2\text{Te}_4$ 에서도  $\Delta_{cr}$  이 생긴다고 고찰된다.

### 3.2 Hall 효과

CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면의 Hall 효과<sup>[14,16]</sup>는 van der Pauw 방법으로 293 K에서 측정된 carrier density, Hall mobility, conductivity 값은 각각  $8.61 \times$

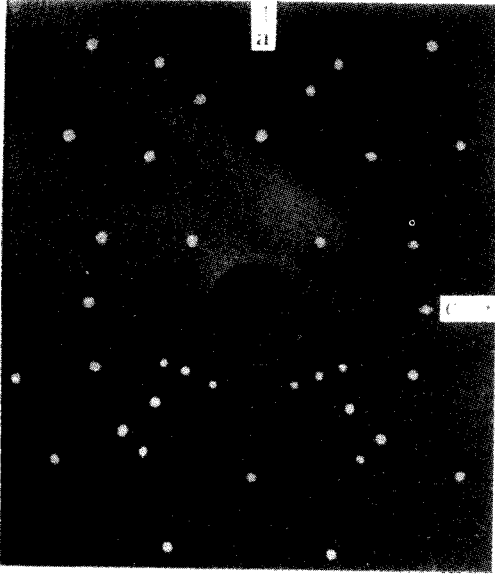


그림 8. (001)면에 대한 배면 반사법 Laue 패턴 (C⊥)

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

$10^{17}$  holes/cm<sup>3</sup>,  $242 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ ,  $333.3\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  이었다. 10K일때는 이 값이 각각  $1.01 \times 10^{16}$  holes/cm<sup>3</sup>,  $264 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ ,  $104.4\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이었고, 293K에서 10K까지 Hall coefficient가 양의 값이어서 P형 반도체임을 확인하였다. 293K일 때는 carrier density가  $\sim 10^{17}$  holes/cm<sup>3</sup>이고 10K일 때 carrier density가  $\sim 10^{16}$  holes/cm<sup>3</sup>이다. 따라서 293K일 때는  $\sim 10^{17}$ 개의 carrier density와 갈라진 가전자 준위  $\Gamma_{7A}$ 와  $\Gamma_{6B}$  그리고  $\Gamma_{7C}$ 에서 들뜬 exciton의 전자가 에너지 간격이 크면 클수록 주행거리도 멀어서 서로 scattering될 확률이 높다. 그러나 저온 10K에서는 carrier density들이 frozone state에 있고 carrier density는 적어서 scattering될 확률이 훨씬 적어 에너지가 큰 A-, B- 와 C-exiton peaks가 나타나고 상온에서는 장거리 여행으로 인한 상호 충돌효과로 산란되기 때문에 에너지가 적은 A-, B-exiton peaks만 나타난다고 고찰된다.

### 3.3 광흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 측정하여 그림 9에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 ( $h\nu$ )에 대응하는 광흡수 계수 (a)를 구하고  $(\alpha h\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 표 1에 모았다.

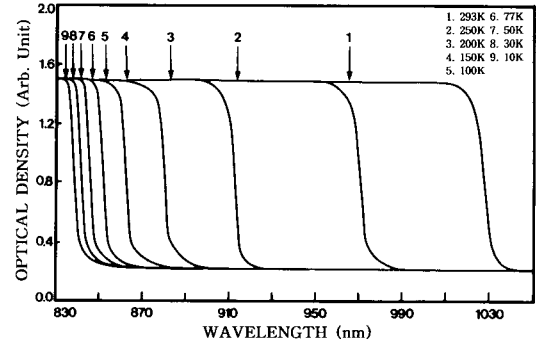


그림 9. CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼

Fig. 9. Optical absorption spectra according to temperature variation of CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> single crystal.

표 1. CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼 봉우리

Table 1. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of cdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 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

그림 10은 CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타

내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 varnish 공식<sup>[18]</sup>을 잘 만족하고 있으며,

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

(1)식에서  $E_g(0)$ 는 0K에서의 에너지 갭,  $\alpha$ 과  $\beta$ 는 상수이다. 여기서  $E_g(0) = 1.4750$  eV,  $\alpha = 7.69 \times 10^{-3}$  eV/K,  $\beta = 2147$ K으로 주어진다.

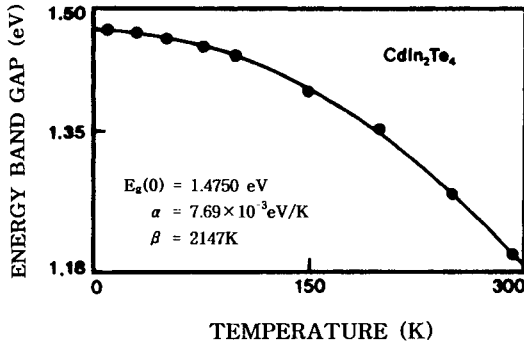


그림 10. CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 에너지갭 온도의 존성(실선은 varshni방정식을 나타냄)

Fig. 10. The temperature dependence of the energy gap in CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> single crystal (The solid line represents the fit to the varshni equation).

그림 11은 막 성장된(as-grown) CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 10K에서 측정된 광발광 spectrum이다. 그림의 단파장대에서 851.0nm (1.4569eV)의 봉우리는 free exciton<sup>[19]</sup>의 E<sub>x</sub>로 여겨지며 E<sub>x</sub>의 free exciton에 의한 binding energy (E<sub>exb</sub>)는

$$E_{exb} = E_g - E_x \quad (2)$$

으로 나타낼 수있고 광흡수 spectra에서 구한 식 (1)로부터 10 K에서  $E_g(10) = 1.4746$  eV를 대입하면  $E_{ex} = 1.4746 - 1.4569 = 0.0177$  eV이어서 17.7 meV의 free excitation binding energy를 가진다. 이와같은 free exciton 관찰은 우리가 성장한 CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면이 매우 좋은 결정성을 가짐을 의미한다. 왜냐하면 exciton 결합은 전자와 홀 사이의 Coulomb coupling에 의한 결과이기 때문이다. 864.2 nm (1.4346eV) 봉우리는 중성 도너 bound exciton I<sub>2</sub> (D<sub>0</sub>,X)<sup>[20]</sup>로 이와같은

중성 도너 bound exciton 발광은 free exciton이 중성 도너인 Tellurium vacancy (V<sub>Te0</sub>)에 구속될 때 구속된 exciton이 중성 도너에 있는 free exciton을 붕괴시키고 이때 생긴 전자는 가전자대에 있는 홀과 재결합하면서 그 에너지 차이를 빛으로 방출하는 발광이다. 이때 I<sub>2</sub>에 대한 bound exciton binding energy (E<sub>bxb</sub>)은

$$E_{bxb} = E_g - E_{ex} - I_2 \text{ (or } I_1) \quad (3)$$

이므로 E<sub>bxb</sub> 은 0.0223 eV 이다. 따라서 도너 준위의 활성화 에너지 (E<sub>D</sub>)는 Halsted 등<sup>[21]</sup>에 의하여

$$E_{bxb} / E_D \cong 0.2 \quad (4)$$

로 주어지므로 E<sub>D</sub>는 111.5 meV (0.1115eV) 정도이다. 871.5 nm (1.4226eV)에서 보이는 봉우리는 free exciton이 중성 어셉터인 cadmium vacancy (V<sub>Cd0</sub>)에 구속되어 발광되어진 중성 어셉터 bound exciton I<sub>1</sub> (A<sub>0</sub>,X) 으로 여겨진다. 그리고 I<sub>1</sub>의 bound exciton binding energy (E<sub>bx</sub>) 값은 식(3)에 따라 0.0343 eV 이다. 따라서 어셉터 준위의 활성화 에너지 (E<sub>A</sub>)는

$$E_{bxb} / E_A \cong 0.1 \quad (5)$$

이므로 E<sub>A</sub> 는 343 meV임을 알 수 있다. 이때, 광발광 봉우리 세기의 반치폭(full width half maximum : FWHM)값은 16 meV였다. 또한, I<sub>1</sub> (A<sub>0</sub>,X)에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 p형을 나타낸 것과 일치한다. 또한 장파장대에서 893.0 nm (1.3884 eV)와 1171.4 nm (1.0584 eV)는 donor-acceptor pair (DAP)의 재결합으로 발광한 DAP와 SA emission에 의한 봉우리로 보인다.

400°C의 Cd 분위기에서 CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면을 30분 동안 열처리 하고 10K에서 측정된 PL spectra를 그림 12에 보였다. 열처리 이전의 10K때의 PL spectra인 그림 1과 비교하자. 그림 12에서는 I<sub>1</sub>봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. Cadmium vacancy V<sub>Cd</sub>는 V<sub>Cd0</sub>, V<sub>Cd-1</sub> 및 V<sub>Cd-2</sub>가 있고 V<sub>Cd0</sub>를 neutral cadmium vacancy라 부른다. 중성발개 V<sub>Cd0</sub>에 구속된 exciton(A<sub>0</sub>, X)에 의해 발광된 봉

우리를 I<sub>1</sub>으로 표시하는데 I<sub>1</sub>이 나타나지 않는 것은 Cd분위기에서 열처리로 Cd의 vacancy V<sub>Cd0</sub>가 Cd로 채워지고 V<sub>Cd0</sub>가 없어져, V<sub>Cd0</sub>에 구속된 exciton(A<sub>0</sub>, X)가 없기에 I<sub>1</sub>이 나타나지 않는다고 고찰된다.

것은 Te분위기에서 열처리하여 V<sub>Te0</sub>에 Te원자가 채워지고 V<sub>Te0</sub>가 없어져 V<sub>Te0</sub>에 구속된 exciton(D<sub>0</sub>, X)가 없기에 I<sub>2</sub>가 나타나지 않는다고 고찰된다.

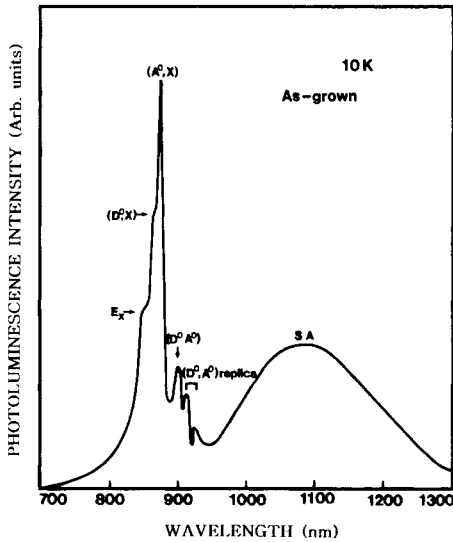


그림 11. 막 성장된 CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 10K에서 광발광 스펙트럼

Fig. 11. Photoluminescence spectrum of as-grown CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> single crystal at 10K.

Te과 치환된 어떤 불순물을 I<sub>Te</sub>로 표기하고 I<sub>Te</sub>가 이온화되어, I<sub>Te+</sub>라고 표기하자, V<sub>Cd-2</sub>와 I<sub>Te+</sub>의 결합인 (V<sub>Cd</sub>-I<sub>Te</sub>)<sup>-1</sup>의 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하고 complex acceptor라고도 호칭한다.

Cd분위기에서 열처리하여 V<sub>Cd-2</sub>site가 Cd로 채워지고, (V<sub>Cd</sub>-I<sub>Te</sub>)<sup>-1</sup>형태의 SA center가 없어져 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에 의한 broad한 PL peak도 나타나지 않는다고 본다. Cd분위기의 열처리로 열처리가진보다 donor-acceptor pair(DAP) 재결합에 의한 발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다.

CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 c축에 수직하게 성장된 면을 Te분위기에서 650℃로 1 시간동안 열처리하여 10K에서 측정된 PL spectra를 그림 13에 보였다. 열처리 이전의 10K때의 PL spectra인 그림 11과 비교하자. I<sub>2</sub> 봉우리가 나타나지 아니하였다. Neutral tellurium vacancy V<sub>Te0</sub>인 donor에 구속된 exciton (D<sub>0</sub>, X)에 의한 PL 발광봉우리 I<sub>2</sub>가 없어진

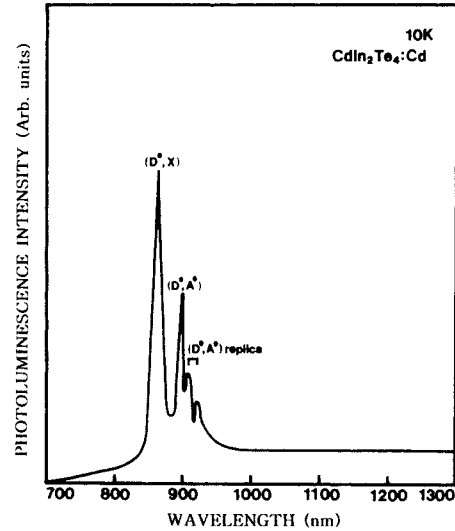


그림 12. Cd 분위기에서 열처리된 CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 10K에서 광발광 스펙트럼

Fig. 12. Photoluminescence spectrum at 10K of undoped CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> single crystal annealed in Cd vapour.

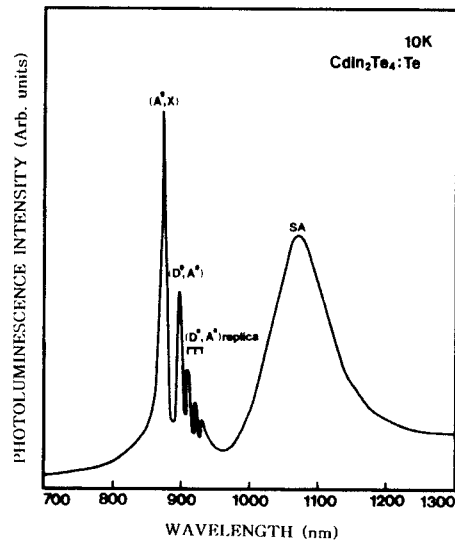


그림 13. Te 분위기에서 열처리된 CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 단결정의 10K에서 광발광 스펙트럼

Fig. 13. Photoluminescence spectrum at 10K of undoped CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> single crystal annealed in Te vapour.

SA emission에 의한 broad한 봉우리가 Te 분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center는 Te의 vacancy  $V_{Te}$ 와는 무관하다는 증거이다. Cd와 치환된 또는 In과 치환된 불순물을  $I_{Cd}$  또는  $I_{In}$ 이라할 때  $V_{Te}$ 와의 결합인  $(I_{Cd}-V_{Te})^{+1}$  또는  $(I_{In}-V_{Te})^{+1}$ 인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. Te분위기에서 열처리하면  $V_{Te}$ 에 Te원자가 채워지고 SA center가 없어져 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나지 아니해야 한다. 그러나 Te분위기에서 열처리하면 SA emission 봉우리가 나타나고 있다. 따라서  $(I_{Cd}-V_{Te})^{+1}$  또는  $(I_{In}-V_{Te})^{+1}$ 인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

그림 14에서 보는바와 같이  $CdIn_2Te_4$  단결정의 c축에 수직하게 성장된 면을  $850^\circ C$ 로 In 분위기에서 30분간 열처리한  $CdIn_2Te_4$  단결정의 c축에 수직하게 성장된 면을 10K에서 측정 한 PL spectra는 In 분위기에서 열처리하면 열처리 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있었다. In의 vacancy  $V_{In}$ 이 처음부터 없어서 In 분위기에서 열처리해도  $V_{In}$ 을 채울 수가 없어서 spectra에 변화가 없다고 보아 처음부터  $V_{In}$ 이 없이  $CdIn_2Te_4$  단결정의 c축에 수직하게 성장된 면이 제작되었다고 본다.

#### 4. 결 론

용융 성장법으로 합성한  $CdIn_2Te_4$  다결정 분말을 발원체로 하여 Bridgeman 방법으로 tetragonal structure의  $CdIn_2Te_4$  단결정을 성장하였다. 다결정의  $CdIn_2Te_4$ 는 연구실에서 제작한 수평 전기로에서 6N의 Cd, In, Te 시료를 mole비로 칭량하여 용융성장방법으로 성장한 것이다. c 축에 수직한  $CdIn_2Te_4$  단결정 시료의 293K에서 10K까지 광흡수 spectra로부터 varshni 공식에 따르는  $E_g(T)$  값을  $E_g(T) = 1.4750 eV - (7.69 \times 10^{-3} eV/K) T^2 / (T + 2147 K)$ 와 같이 확인하였다. 그리고 이  $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐으로 생긴  $\Gamma_{7A}$ ,  $\Gamma_{6B}$ ,  $\Gamma_{7C}$  가운데  $\Gamma_{7A}$ 와 전도대  $\Gamma_1$ 사이의 에너지 간격을 알았다. Cd 분위기에서 열처리한 결과, Cd의 vacancy  $V_{Cd0}$ 가 Cd 원자로 채워져 neutral acceptor  $V_{Cd0}$ 가 없어지고 exciton이 구속되지 아니하여 exciton( $A_0, X$ )가 없어져서  $I_1$  봉우리가 관측되지 않는다고 본다.

이때 exciton( $A_0, X$ )의 binding energy는  $0.0220 eV$ 이고 주개의 이온화 에너지는  $0.22 eV$ 이다. Te분위기에서 c 축에 수직한

$CdIn_2Te_4$  단결정을 열처리하고 10K에 측정한 PL spectra에는 SA emission에 의한 PL 봉우리는 broad하게 그대로 있는데  $I_2$  봉우리가 관측되지 아니하였다. 중성 donor  $V_{Te0}$ 가 Te 분위기에서 열처리로 Te 원자에 의해 채워지고 neutral donor  $V_{Te0}$ 가 없어져 구속될 exciton( $D_0, X$ )가 생기지 아니하여  $I_2$  봉우리가 관측되지 않는다고 본다. 이때 exciton ( $D_0, X$ )의 binding energy는  $0.0139 eV$ 이고 주개의 이온화 에너지는  $0.0695 eV$ 이다. In 분위기에서 열처리해도 열처리 이전의 PL spectra를 보이고 있어서  $I_2$ ,  $I_1$  및 S.A emission에 의한 PL peak에는 영향을 주지 않는다고 보았다.

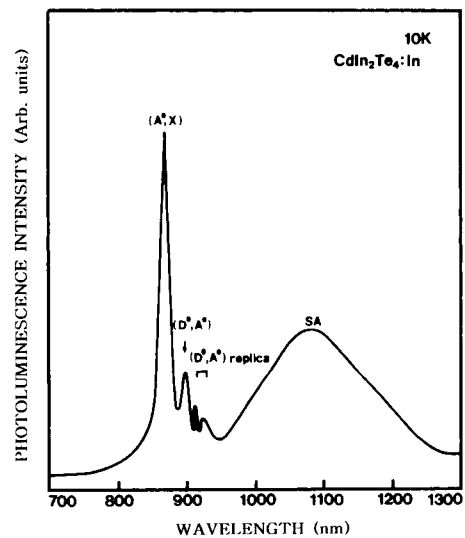


그림 14. In 분위기에서 열처리된  $CdIn_2Te_4$  단결정의 10K에서 광발광 스펙트럼

Fig. 14. Photoluminescence spectrum at 10K of undoped  $CdIn_2Te_4$  single crystal annealed in In vapour.

#### 감사의 글

“이 논문은 2003학년도 동신대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음”

#### References

- [1] S. A. Lopez-Rivera, L. Martinez, J. M. Briceno-Valero, R. Echeverria and G. Gonzalez de Armengol. Prog. Cryst. Growth Charact. 10,



- 297, 1985.
- [2] S. S. Ou, S. A. Eshraghi, O. M. Stafsudd and A. L. Gentile, J. Appl. Phys. 57, 2, 1985.
- [3] V. Riede, H. Neumann, V. Krämer and M. Kittel, Solid State Commun. 78, 211 1991.
- [4] V. Riede, H. Neumann, V. Krämer, M. Kittel and H. Sobotta, Cryst. Res. Technol. 26, 639, 1991.
- [5] G. B. Abdullaev, V. G. Agaev, A. B. Antonov, R. Kh. Nani and E. Salaev, Sov. Phys. Semicond. 6, 1492, 1972.
- [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, J. Phys. C : Solid state phys. 9, 2997, 1976.
- [8] P. Manca, C. Muntoni, F. Raga and A. Spiga, Phys. Status Solidi(b), 44(1), 51, 1971.
- [9] K. W. Browall, J. S. Kasper and H. Wiedemeier, J. Solid State Chem. 10, 20, 1974.
- [10] F. S. Sinencio, J. G. Mendoza-alvarez and D. Zelaya, Thin Solid Films, 193 / 194, 382, 1990.
- [11] D. F. Edwards and D. F. O'kane, Bull. Am. Phys. Soc. 5, 78, 1960.
- [12] S. Kianian, S. A. Eshraghi, O. M. Stafsudd and A. L. Gentile, J. Appl. Phys. 62, 1500, 1987.
- [13] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions" Caddson-Wesley, chap 11, 1985.
- [14] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Störger and G. Störger, Z. Anorg. Allgem. Chem., 279, 241 (1955) H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Störger and G. Störger, Z. Anorg. Allgem. Chem., 279, 241, 1955.
- [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), pp 47and 364.
- [17] Y. J. Shin, S. K. Kim, B. H. Park, T. S. Jeong, H. K. Shin, T.S. Kim, and P. Y. Yu. Phys. Rev. B. 44, 5522, 1991.
- [18] Y. P. Varshni, Physica, 34, 149, 1967.
- [19] J. L. Shay and J. H. Wernick, "Ternary Chalcopyrite Semiconductor : Growth, Electronic Properties and Applications" (chap.3, chap.4, Pergamon Press, 1975)
- [20] B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper, "Luminescence and impurity states in CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>." Phys. Rev., B4 2465, 1971.
- [21] R. E. Halsted and M. Aven, Phys. Rev. Lett., 14, 64, 1965.

---

 著 者 紹 介
 

---



## 문 중 대

1958년 3월 9일생.  
 1985년 2월 조선대학교 물리학과 졸업(이학사)  
 1987년 2월 조선대학교 대학원 원자력공학과 졸업(공학석사)

1993년 조선대학교 대학원 원자력공학과 졸업(공학박사)

현재: 동신대학교 광전자공학과 부교수