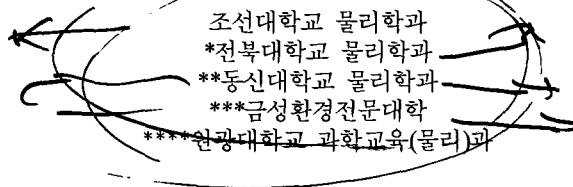


CuInTe₂ 단결정 성장과 특성연구(II)

유상하 · 홍광준 · 이상렬 · 신용진 · 이관교 · 서상석 · 김승욱 · 정준우 ·
신영진* · 정태수* · 신현길* · 김택성* · 문종대** · 김혜숙*** · 박태영****



Study on CuInTe₂ Single Crystals Growth and Characteristics (II)

S.H. You, K.J. Hong, S.Y. Lee, Y.J. Shin, K.K. Lee, S.S. Suh,
S.U. Kim, J.W. Jeong, Y.J. Shin*, T.S. Jeong*, H.K. Shin*,
T.S. Kim*, J.D. Moon**, H.S. Kim*** and T.Y. Park****

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759

**Department of Physics, Jeonbuk National University, Jeonju 560-756*

***Department of Physics, Dongshin University, Naju 520-714*

****Kumsung Environment College, Naju 523-930*

*****Department of Physics, Wonkwang University, Iksan 570-749*

요 약

CuInTe₂ 다결정은 수평전기로에서 합성하고, CuInTe₂ 단결정은 수직 Bridgman 방법으로 성장시켰다. CuInTe₂ 단결정의 c축에 수직 및 평행한 시료의 광전도도와 광발광특성을 293 K에서 20 K의 온도영역에서 측정하였다. 측정된 광전류 봉우리로부터 구한 c축에 수직 및 평행한 시료의 에너지 띠 간격은 상온에서 각각 0.948 eV와 0.952 eV였다. 광전류 봉우리와 광발광 봉우리의 에너지차는 포논에너지이며 상온에서 c축에 수직 및 평행한 시료의 에너지차는 각각 22.12 meV와 21.4 meV였다. 또한 광전류 스펙트럼으로부터 시료의 spin-orbit 상호작용과 결정장 상호작용에 의한 가전자대의 갈라짐 Δ_{cr} 과 Δ_{so} 는 각각 0.046, 0.014 eV였다.

Abstract

CuInTe₂ synthesised in a horizontal electric furnace was found to be polycrystalline. Single crystals of CuInTe₂ were grown with the vertical Bridgman technique. The photoconductivity and photoluminescence of the crystals were measured in the temperature range 20 to 293 K. From the photocurrent peaks measured for the samples both perpendicular and parallel to c-axis, the energy band gaps of the samples were found to be 0.948 eV and 0.952 eV at room temperature respectively. The energy difference of the photocurrent and photoluminescence peaks of the samples both perpendicular and parallel to the c-axis measured at room temperature was a phonon energy, and its values were 22.12 meV and 21.4 meV respectively. The splitting of the valence band due to spin-orbit and crystal field interaction was calculated from the photocurrent spectra of the samples. The Δ_{cr} and Δ_{so} are 0.046, 0.014 eV respectively.

1. 서 론

삼원 ABX₂ 화합물 반도체는 A^{II}B^{IV}X₂^V 화합물들과 A^IB^{III}X₂^{VI} 화합물로 구성된다. A^IB^{III}X₂^{VI} 화합물들은 섬아연광(zinc blende=sphalerite) 구조의 단위세포를 c축으로 포개어 놓은 모양을 하고 있으며 섬아연광구조에서 II족 원자대신 I족 및 III족의 원자가 교대로 치환되어 있는 것으로서 tetragonal 황동광구조를 가진다.

삼원 A^IB^{III}X₂^{VI} 화합물은 1953년 Hahn¹⁾ 등에 의해 처음으로 합성하여 결정구조 및 격자상수를 연구 보고하였고, 1954년 Goodman²⁾ 등에 의하여 반도체로서의 응용가능성이 제시되었다. 그 후 많은 연구자들에 의해 이들 화합물에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 이들 화합물들은 직접천이형 에너지 띠 간격³⁻⁸⁾ (0.9 eV-3.7 eV)을 가졌고 이들 중 몇 가지는 성장조건과 열처리조건에 따라 n형과 p형의 전도성 변환⁹⁾이 가능하다. 따라서 이들 화합물들은 광학소자 개발에 이용될 수 있다. 특히 CuInSe₂/CdS 박막형 고효율 태양전지¹⁰⁻¹²⁾가 개발됨으로서 각광을 받게 되었고 그에 관한 연구가 지금도 계속되고 있다.

CuInTe₂는 황동광구조 반도체인 A^IB^{III}X₂^{VI}족의 하나이며 상온에서 특성 측정 방법에 따라 0.92 eV에서 1.06 eV 범위의 직접 에너지 띠 간격^{3-7,13)}을 가지며, 다른 A^IB^{III}X₂^{VI} 화합물과 같이 진성결합을 가진다는 것이 연구¹⁴⁻¹⁶⁾되어졌고 진성결합의 본성에 대한 계통적인 이론적 취급과 그들의 예견된 전기적 행동은 Groenink와 Janse¹⁷⁾와 Neumann¹⁸⁾에 의해서 제공되어졌다. 또한 성장된 CuInTe₂ 결정의 전기적 성질을 조사한 연구자들의 대부분은 p형 전도성¹⁹⁻²⁶⁾으로 보고하였지만 n형 CuInTe₂의 보고^{27,28)}도 있다.

그러나 Te계(A^IB^{III}Te₂) 화합물 반도체는 다른 A^IB^{III}X₂^{VI} 화합물 반도체에 비해 성장과정에서 Cu₂Te, In₂Te₃와 같은 second phase와 혼재로 인해 고온에서 성장해야 하나 고온에서는 증기압이 높기 때문에 균질의 단결정 성장이 쉽지 않다.²⁹⁻³³⁾ 그래서 다른 S계(A^IB^{III}S₂)나 Se계(A^IB^{III}Se₂)에 비해 적은 수의 과학자들이 이 분야를 연구하고 있다.

본 연구에서는 수평로에서 CuInTe₂ 단결정을 합

성하고, 수직 Bridgman 방법으로 CuInTe₂ 단결정을 성장시켜 결정구조 및 격자상수, Hall 효과³⁴⁾를 구하였으며, CuInTe₂ 단결정의 c축에 수직인 면과 평행한 면인 시료의 광전류 스펙트럼을 분석하여 온도변화에 따르는 에너지 띠 간격을 조사하였다. 또 이 스펙트럼 분석에 의해 spin-orbit 상호작용과 결정장 상호작용에 의한 가전자대의 갈라짐을 조사하고, 이 시료의 광발광 스펙트럼을 광전류 스펙트럼과 비교 하고자 한다.

2. 실험

2-1. CuInTe₂ 다결정 합성

투명석영관(내경 10 mm, 외경 14 mm)을 HNO₃과 중성세제로 잘 세척하여 수분을 제거한 다음 한쪽 끝을 봉입하고 석영관내에 고순도의 copper(Aldrich 25, 417-7, 99.999%), indium(Aldrich 26, 411-3, 99.999%), tellurium(Aldrich 26, 331-1, 99.999%)을 각각 mole비로 칭량하여 넣고 7×10⁻⁷ Torr의 진공도로 진공봉입하여 CuInTe₂ 다결정 합성용 앰플(ampoule)을 만들었다.

본 실험실에서 제작한 그림 1과 같은 수평전기로의 중앙부분에 합성용 앰플을 장치한 다음 전기로의 온도를 상온에서 1150°C까지 10°C/hr로 상승시켰다. 전기로의 온도가 500°C가 되었을 때부터 봉입된 시료가 화학양론적 조성을 만족하고 균일한 화합물이 될 수 있도록 1 rpm 감속 DC motor를 이용하여 앰플과 접해있는 알루미늄관(φ=2.8 mm)을

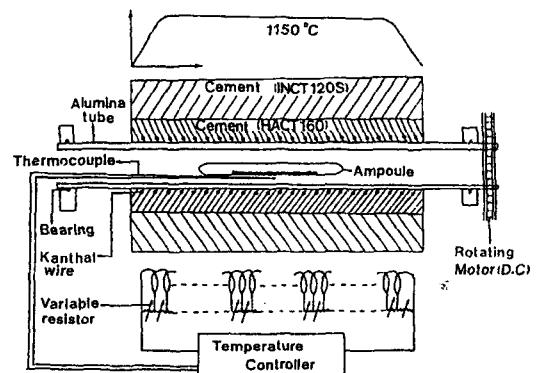


Fig. 1. Horizontal electric furnace and its temperature profile for synthesizing of CuInTe₂ polycrystals.

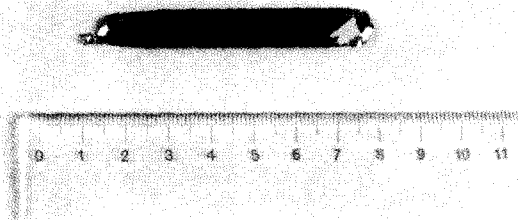


Fig. 2. Photograph of CuInTe₂ polycrystal.

좌우로 회전시켰다. 성분원소들이 충분히 반응할 수 있도록 1150°C에서 50시간 동안 유지시킨 다음 20°C/hr로 상온까지 서냉시켜 그림 2와 같은 암갈색의 CuInTe₂ 다결정 덩어리(ingot)를 얻었다.

2-2. CuInTe₂ 단결정 성장

CuInTe₂ 단결정은 Bridgman 방법으로 성장하였다. 화학적 세척을 하여 끝이 뾰족하게 세공된 투명 석영관(내경 10 mm, 외경 14 mm)에 합성된 CuInTe₂를 넣고 석영관내의 중앙상단에 reservoir

를 만들어 소량의 tellurium을 넣고 7×10^{-7} Torr로 진공봉입하여 CuInTe₂ 단결정 성장용 앰플을 만들었다. 그림 3과 같은 수직3단전기로에 단결정 성장용 앰플을 pulling motor에 연결된 줄에 매달아 고정하고 3단 전기로의 온도를 각각 중온부 5°C/hr, 고온부 10°C/hr, 저온부 2°C/hr의 속도로 승온시켜 중온부의 온도가 700°C, 고온부의 온도가 1150°C, 저온부의 온도가 400°C가 되도록 하여 48시간 유지시킨 후 같은 온도에서 0.75 mm/hr (1.8 cm/day)의 속도로 앰플의 끝이 저온부의 중간에 내려올 때까지 하강시켰다(총하강거리 20 cm, 약 267시간). 하강이 끝나면 결정의 균열을 막기 위해 3단 전기로의 온도를 각각 중온부는 10°C/hr, 고온부는 20°C/hr, 저온부는 5°C/hr의 속도로 상온까지 서냉시켜 CuInTe₂ 단결정을 성장하였다. CuInTe₂ 단결정의 크기는 직경 1 cm, 길이 3 cm로 암갈색 탄환형이고 그림 4와 같다.

2-3. 시료제작 및 특성측정

성장의 최적조건과 재현성이 높은 CuInTe₂ 단결정을 Low Speed Saw로 c축에 수직 및 평행하게 잘라 그 크기를 5 mm×5 mm×0.1 mm로 하여 SiC paper(#1200)로 역학적연마를 하고 광학연마용 천 위에서 Al₂O₃ 분말 0.5 μm와 0.03 μm로 다시 각각 연마하였다. 이렇게 만든 경면의 시편을 중크롬산 칼륨(K₂Cr₂O₇)과 황산(H₂SO₄)을 7:3 비율로 혼합한 용액속에서 5분 정도 에칭한 후 isopropyl al-

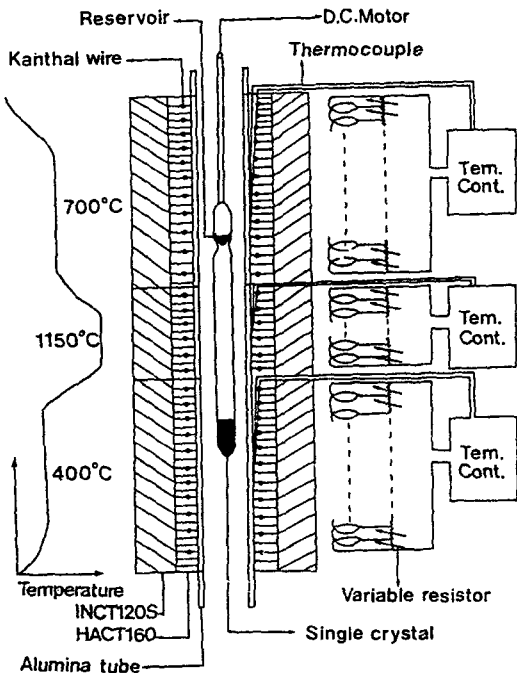


Fig. 3. Vertical three-zone electric furnace and its temperature profile for growing of CuInTe₂ single crystals.

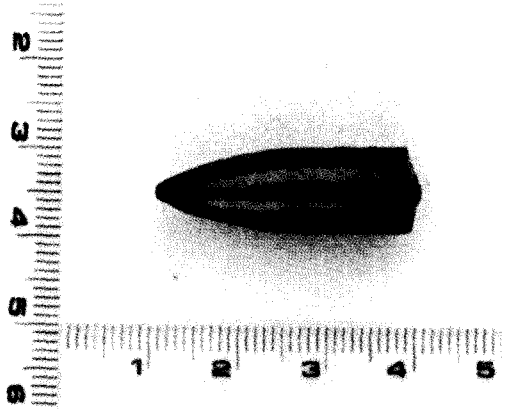


Fig. 4. Photograph of CuInTe₂ single crystal grown by vertical Bridgman method.

cohol과 증류수로 잘 세척하여 같은 면상의 양쪽 모서리 부근에 indium으로 전극을 부착하여 광전도도 특성 측정 및 광발광 특성 측정용 시료로 사용하였다.

광전류 특성의 측정은 광전류 특성 측정용 시료를 Cryostat의 Cold finger에 고정하여 DC 전원을 연결하고 광원에서 나온 빛을 Chopper(PAR, 192)를 거쳐 Monochromator(Jarrell Ash, 82-020, 0.5 m)로 분광된 600 nm에서 1800 nm의 단색광을 시료에 조사하면서 나오는 광전류를 Lock-in Amplifier(Ithaco, 391A)로 증폭하여 X-Y recorder(MFE, 815M)로 광전류 특성 스펙트럼을 기록하였다. 이때 사용한 광원은 Halogen lamp(650W)였다. Cryostat와 온도 조절기를 이용하여 시료의 온도를 293 K에서 20 K까지 저온으로 내려가면서 측정하였고 이때 회절발은 590 grooves/mm(λ : 700-2000 nm)를 사용하였다.

광발광 특성의 측정은 광발광 특성 측정용 시료를 Cryostat 내부에 있는 Cold finger에 고정하여 진공으로 배기하고 Ar ion laser(INNOVA 300, Coherent, USA. 8.8 mW)에서 나오는 빛을 시료에 조사하였다. 이때 시료에서 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping하고 Monochromator로 분광하였다. 분광된 빛을 PM tube(RCA, C 31034)로 받아 Lock-in Amplifier로 증폭하여 X-Y recorder로 광발광 스펙트럼을 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CuInTe₂ 결정구조 및 화학양론적 조성비

본 실험에서 성장한 CuInTe₂ 단결정의 결정구조는 CuInTe₂ 단결정을 분말로 만들어 X선 회절장치로 측정한 X선회절 무늬(그림 5)를 분석조사한 결과 정방정계(Tetragonal)로 성장 되었음을 알 수 있었고 외삽법으로 구한 격자상수 a_0 는 6.168Å, c_0 는 12.3Å이었다. 또한 Laue 배면반사법으로 CuInTe₂ 단결정을 분석한 결과 c축에 수직인 면은 (001)면, c축에 수평한 면은 (110)면으로 성장되었음을 알 수 있고, 그림 6, 7과 같다.

성장된 CuInTe₂ 단결정의 화학량론적 조성비는 그림 8과 같은 EDX 스펙트럼을 분석하여 조사한

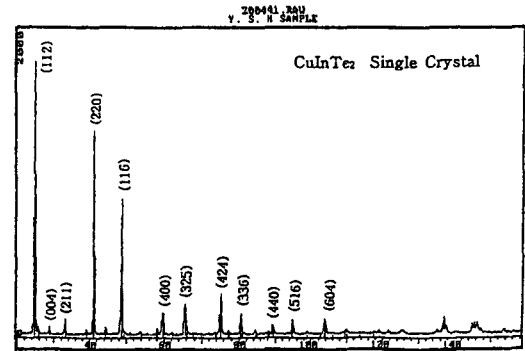


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for the powders of CuInTe₂ single crystal.

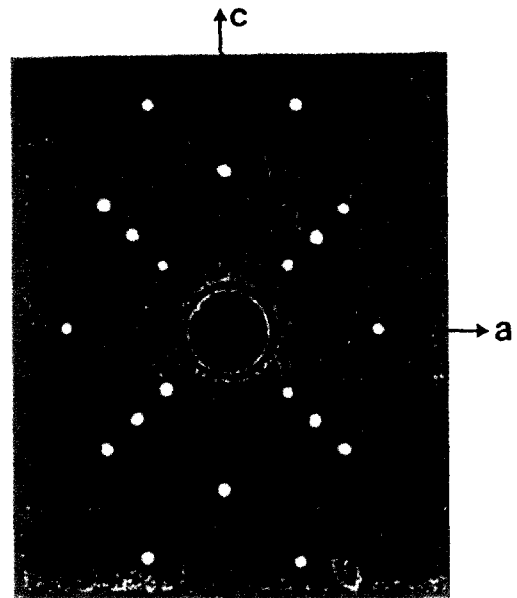


Fig. 6. Back-Reflection Laue patterns for the (001) planes.

결과 표 1과 같다. 표에서 보는 바와 같이 mole비로 칭량한 25%, 25%, 50%에 비하여 copper, indium, tellurium이 각각 $\pm 1.3\%$ 오차 범위내에서 성장되었음을 알 수 있었다. 성장된 CuInTe₂ 단결정조성에서 Te이 증가한 것은 앰플내의 reservoir에서 Te이 기화하여 유입된 것으로 생각된다.

3-2. 광전류(Photocurrent)

작은 에너지 띠 간격을 갖는 삼원화합물 반도체의 에너지 띠 구조는 주로 electro-reflectance^{35,36)}

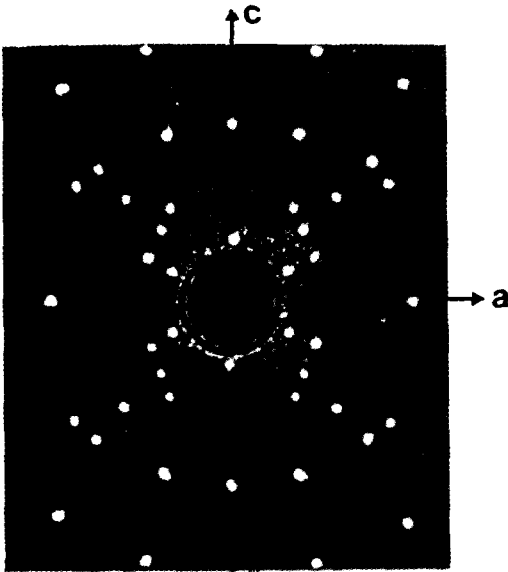


Fig. 7. Back-Reflection Laue patterns for the (110) planes.

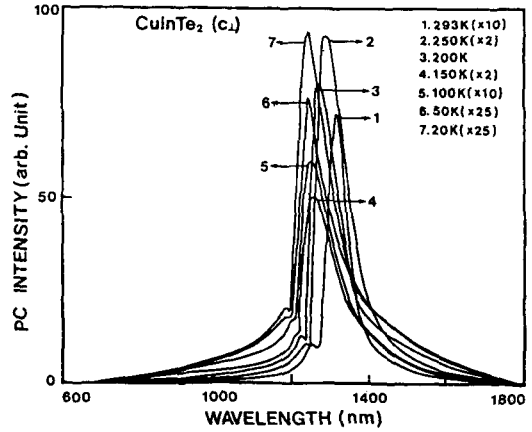


Fig. 9. Photocurrent spectra of CuInTe_2 single crystal (c_1).

와 비교하여 밝히고 있으나 본 연구에서는 광전류 특성을 측정된 광전류 스펙트럼을 분석하여 에너지 띠 구조를 조사하였다.

본 실험에서 성장한 CuInTe_2 단결정의 광전류 특성은 c 축에 수직 및 평행한 시료를 만들어 측정했으며 측정된 광전류 스펙트럼은 그림 9, 10과 같다. 이들 광전류 봉우리의 온도변화에 따른 파장과 에너지 띠 간격은 표 2와 3에 정리하였다. 그림에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리는 c 축에 수직인 시료와 평행한 시료에서 2개씩 전체적으로는 세 곳에서 관측할 수 있는데 결정구조가 섬아연광구조인 이원화합물 반도체인 경우 spin-orbit 상호작용에 의해 2개의 광전류 봉우리가 나타나지만 삼원화합물 반

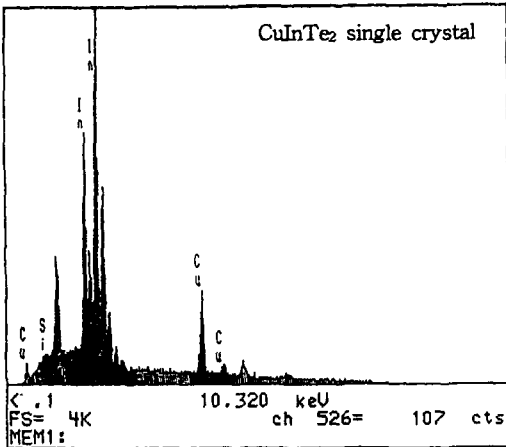


Fig. 8. EDX spectra of CuInTe_2 single crystal.

Table 1. All elements analyzed for CuInTe_2 single crystal

Elmt.	Elmt. %		Atom. %	
	Starting	Growth	Starting	Growth
Cu	14.656	13.965	25	23.803
In	26.483	25.308	25	23.872
Te	58.861	60.458	50	51.306
Si	0	0.269	0	1.019
Total	100%	100%	100%	100%

를 측정하여 이원화합물 반도체의 에너지 띠 구조

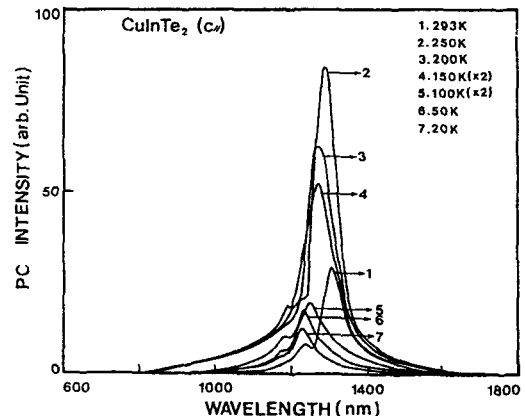


Fig. 10. Photocurrent spectra of CuInTe_2 single crystal (c_2).

Table 2. Temperature dependence of photocurrent peaks for CuInTe₂ single crystal (c₁)

Temp.(K)	Wavelength of PC (B) peaks		Fine structure	Wavelength of PC (A) peaks		Fine structure
	nm	eV		nm	eV	
293	1252.96	0.990	$\Gamma_{6B} \rightarrow \Gamma_1$	1313.96	0.944	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$
250	1238.25	1.001	$\Gamma_{6B} \rightarrow \Gamma_1$	1289.97	0.961	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$
200	1223.10	1.014	$\Gamma_{6B} \rightarrow \Gamma_1$	1274.97	0.972	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$
150	1207.74	1.027	$\Gamma_{6B} \rightarrow \Gamma_1$	1261.97	0.982	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$
100	1200.82	1.032	$\Gamma_{6B} \rightarrow \Gamma_1$	1251.08	0.991	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$
50	1194.50	1.038	$\Gamma_{6B} \rightarrow \Gamma_1$	1245.97	0.995	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$
20	1192.45	1.040	$\Gamma_{6B} \rightarrow \Gamma_1$	1243.96	0.997	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$

Table 3. Temperature dependence of photocurrent peaks for CuInTe₂ single crystal (c₂)

Temp.(K)	Wavelength of PC (C) peaks		Fine structure	Wavelength of PC (A) peaks		Fine structure
	nm	eV		nm	eV	
293	1240.30	1.000	$\Gamma_{7C} \rightarrow \Gamma_1$	1301.92	0.952	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$
250	1224.67	1.012	$\Gamma_{7C} \rightarrow \Gamma_1$	1283.99	0.966	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$
200	1209.97	1.025	$\Gamma_{7C} \rightarrow \Gamma_1$	1266.67	0.979	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$
150	1295.97	1.037	$\Gamma_{7C} \rightarrow \Gamma_1$	1259.98	0.984	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$
100	1186.10	1.045	$\Gamma_{7C} \rightarrow \Gamma_1$	1244.92	0.996	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$
50	1181.97	1.049	$\Gamma_{7C} \rightarrow \Gamma_1$	1238.83	1.001	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$
20	1171.97	1.051	$\Gamma_{7C} \rightarrow \Gamma_1$	1237.71	1.002	$\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$

도체인 경우는 spin-orbit 상호작용과 non-cubic crystal field의 동시효과에 의한 3개의 광전류 봉우리 A($\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$), B($\Gamma_{6B} \rightarrow \Gamma_1$), C($\Gamma_{7C} \rightarrow \Gamma_1$)가 나타난다. 이것은 그림 11의 황동광구조에 대한 에너지 준위의 미세구조에서 보는 바와 같다. 삼원 황동광구조에서 삼원 황동광구조로 진행하면서 crystal field에 의하여 가전자대 Γ_{15} 는 이중 축퇴된 Γ_5 와 축퇴되지 않은 Γ_4 로 나누어지고, 이때 c축에 평행인 시료의 경우에는 Γ_4 에서 Γ_1 으로 전이가 일어나고

c축에 수직인 시료는 Γ_5 에서 Γ_1 으로 전이가 일어난다. 여기에 spin-orbit 상호작용이 가해지면 가전자대 Γ_5 는 Γ_{6B} 와 Γ_{7C} 로 나누어지고 Γ_4 는 Γ_{7A} 가 된다. 이것을 측정된 CuInTe₂ 단결정의 광전류 스펙트럼과 비교하면 c축에 수직인 시료에서는 광전류 봉우리 A($\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$)와 B($\Gamma_{6B} \rightarrow \Gamma_1$)가 관측되었고, c축에 평행한 시료에서는 광전류 봉우리 A($\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$)와 C($\Gamma_{7C} \rightarrow \Gamma_1$)가 관측되었다.

실험에 의해서 구한 온도 변화에 따른 에너지 띠 간격의 값을 Hamiltonian matrix³⁷⁾

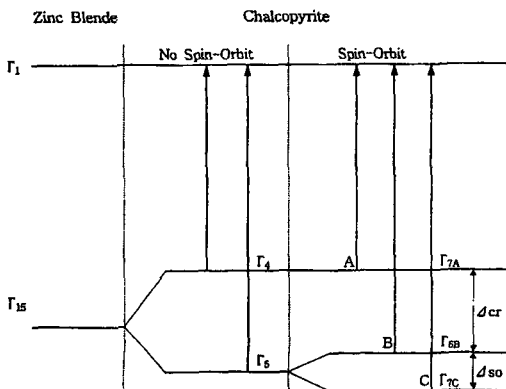


Fig. 11. Fine structures of energy levels for chalcopyrite.

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

에 적용하여 spin-orbit 상호작용과 결정장 상호작용에 의한 가전자대의 갈라짐 Δso 와 Δcr 을 구하였다. 이때 c축에 수직인 시료와 평행한 시료에서 $E_1 = E(T)_{\perp B} - E(T)_{\perp A}$, $E_2 = E(T)_{\perp B} - E(T)_{\parallel C}$ 에서 $\Delta cr = 0.046 \pm 0.003$ eV, $\Delta so = 0.015 \pm 0.00167$ eV임을 알 수 있었다.

에너지 띠 간격의 온도의존성은 Varshini 등³⁸⁾이

제안한 실험적인 관계식

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

로 구할 수 있으며 여기서 CuInTe₂ 단결정의 경우 α는 2.01 × 10⁻³ eV/K으로 띠 간격의 온도계수, β는 3100 K이었고, 0 K에서의 에너지 띠 간격 E(0)는 c축에 수직한 시료의 경우, E(0)_B = 1.041 eV, E(0)_A = 0.997 eV이고, c축에 평행한 시료의 경우, E(0)_C = 1.051 eV, E(0)_A = 1.002 eV이었다. 온도변화에 따른 에너지 띠 간격의 실험값과 Varshni식에 의해서 구한 값의 차가 c축에 수직한 시료는 평균 0.001 eV, c축에 평행한 시료는 평균 0.001 eV로써 오차를 무시할 수 있을 만큼 잘 일치하였다. 실험값과 Varshni식에 의한 에너지 띠 간격의 온도의존성은 그림 12, 13과 같다.

상온에서의 에너지 띠 간격은 c축에 수직한 시료의 경우 B, A 봉우리에 의해 각각 0.990 eV, 0.948 eV이고, c축에 평행한 시료의 경우 C, A 봉우리에 의해 각각 1.000 eV, 0.952 eV였다. 에너지 띠 간격의 온도의존성을 보면 온도가 273 K에서 저온으로 내려감에 따라 에너지 띠 간격이 거의 선형적으로 증가하다가 약 100 K 이하에서는 완만한 증가를 보이고 있다. 이것은 대부분의 화합물 반도체에 적용되는 전자-포논(electron-phonon)의 상호작용에 기인한 것으로 전자-포논 상호작용은 온도상승에 따라 포논의 수가 증가하여 전자-포논 상호작용이 강

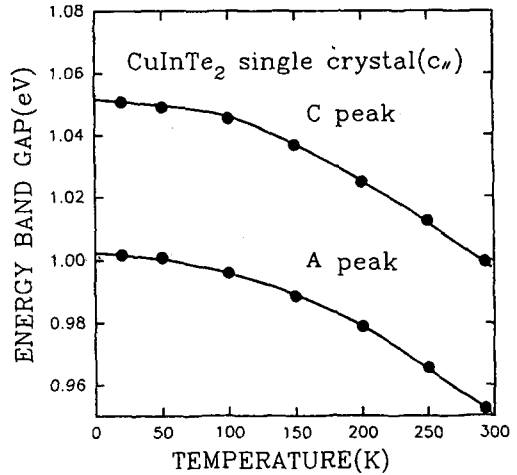


Fig. 13. Temperature dependence of energy band gaps for CuInTe₂ single crystal (c_{//}).

하게 되어 전자-포논 상호작용에 기여한 전자의 에너지가 증가하기 때문이며 이것은 대부분의 화합물 반도체의 특성이다.

3.3. 광발광(photoluminescence)

본 실험에서 성장한 CuInTe₂ 단결정의 광발광 특성은 c축에 수직한 시료와 평행한 시료를 각각 온도를 293 K에서 5 K까지 변화시키면서 측정하였다. 측정된 광발광 스펙트럼은 그림 14, 15와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 c축에 수직한 시료와 평행한 시료 모두 293 K에서 100 K까지의 온도영역에서는 단일 광발광 봉우리가 관측되지만 70 K 이하의 온

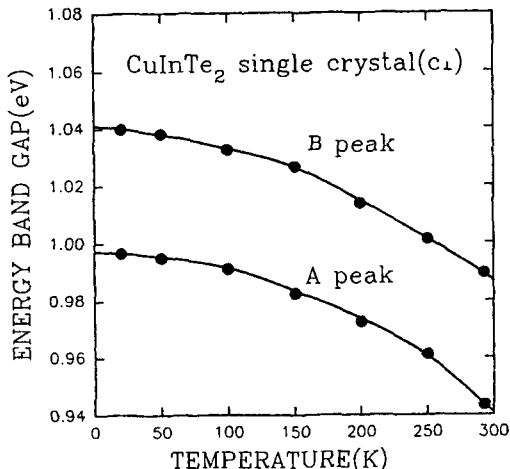


Fig. 12. Temperature dependence of energy band gaps for CuInTe₂ single crystal (c_⊥).

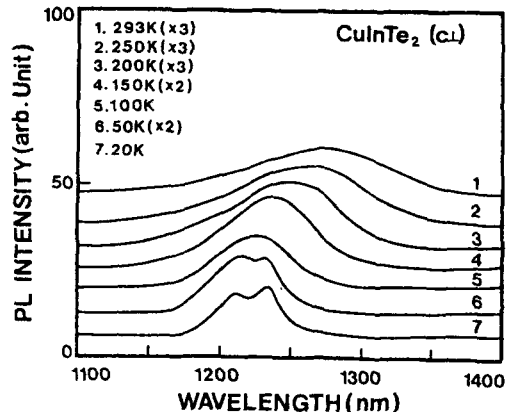


Fig. 14. Photoluminescence spectra of CuInTe₂ single crystal (c_⊥).

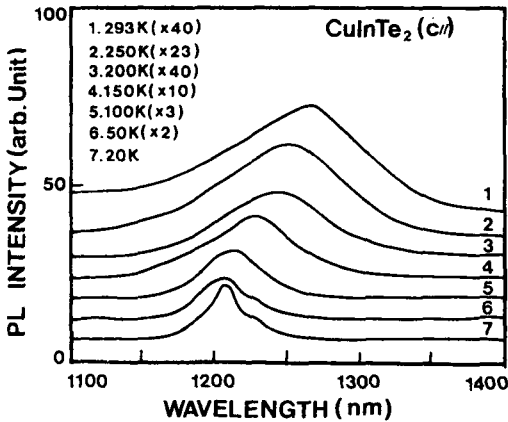


Fig. 15. Photoluminescence spectra of CuInTe₂ single crystal (c//).

도영역에서는 2개의 광발광 봉우리가 관측되고 있다. 이들 광발광 봉우리들은 광전류 스펙트럼의 광전류 봉우리를 분석한 황동광구조에 대한 에너지 준위의 미세구조로 설명할 수 있다. c축에 수직인 시료의 경우 293 K에서 70 K까지의 온도영역에서는 B($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{6B}$) 전이에 의한 광발광 봉우리가 관측되고 70 K 이하의 온도영역에서는 B($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{6B}$) 전

이에 의한 광발광 봉우리와 A($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7A}$) 전이에 의한 광발광 봉우리가 관측되어 2개의 봉우리가 된다. 그리고 c축에 평행한 시료의 경우에는 293 K에서 100 K까지의 온도영역에서는 C($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7C}$) 전이에 의한 광발광 봉우리만 관측되고 70 K 이하의 온도영역에서는 C($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7C}$) 전이에 의한 광발광 봉우리와 A($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7A}$) 전이에 의한 광발광 봉우리가 관측되어 2개의 봉우리가 됨을 알 수 있다. 그리고 c축에 수직 및 평행한 시료의 온도변화에 따른 광발광 봉우리를 표 4와 5에 정리하였다. 이들 광발광 봉우리와 앞절의 광전류 봉우리의 정점에 해당하는 파장을 에너지로 환산하였을 때 두 봉우리의 정점간에는 에너지 차가 생기는데 이 에너지차가 포논의 에너지이며 상온에서는 c축에 수직 및 평행한 시료의 이들값은 각각 22.12 meV와 21.4 meV였으며, 293 K에서 100 K의 온도범위에서의 이들 에너지차의 평균값은 c축에 수직인 시료는 21.634 meV, c축에 평행한 시료는 22.4 meV였다.

광발광 봉우리에 의한 에너지 띠 간격의 온도의존성은 광전류 봉우리의 온도의존성에서 논의 했던 것과 같이 식 (2)의 형태로 나타낼 수 있고, 여기서

Table 4. Temperature dependence of photoluminescence peaks of CuInTe₂ single crystal (c_⊥)

Temp.(K)	Wavelength of PL (B) peaks		Fine structure	Wavelength of PL (A) peaks		Fine structure
	nm	eV		nm	eV	
293	1281.56	0.967	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$	-	-	
250	1263.86	0.981	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$	-	-	
200	1247.97	0.993	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$	-	-	
150	1235.97	1.003	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$	-	-	
100	1224.97	1.012	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$	-	-	
70	1221.96	1.015	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$	-	-	
40	1215.97	1.020	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$	1230.97	1.008	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7A}$
5	1214.97	1.020	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6$	1233.97	1.005	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7A}$

Table 5. Temperature dependence of photoluminescence peaks of CuInTe₂ single crystal (c//)

Temp.(K)	Wavelength of PL (C) peaks		Fine structure	Wavelength of PL (A) peaks		Fine structure
	nm	eV		nm	eV	
293	1267.41	0.978	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7C}$	-	-	
250	1251.97	0.990	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7C}$	-	-	
200	1234.52	1.004	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7C}$	-	-	
150	1224.97	1.012	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7C}$	-	-	
100	1213.97	1.021	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7C}$	-	-	
70	-	-	-	-	-	
40	1205.97	1.028	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7C}$	1227.97	1.010	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7A}$
5	1206.25	1.028	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7C}$	1223.97	1.013	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7A}$

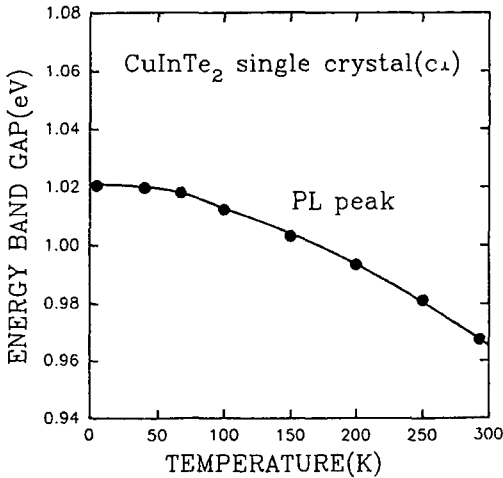


Fig. 16. Temperature dependence of energy band gaps by photoluminescence peaks for CuInTe₂ single crystal (c₁).

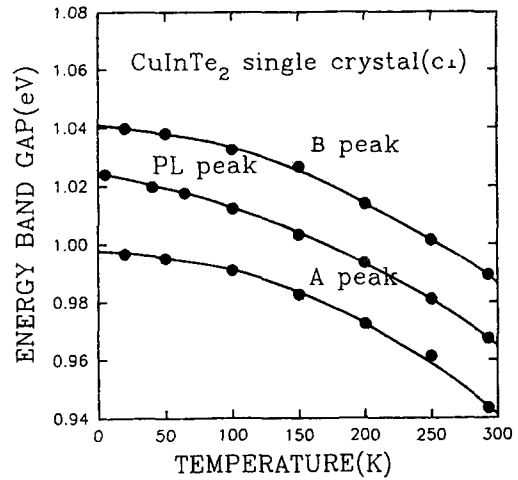


Fig. 18. Temperature dependence of energy band gaps by photocurrent and photoluminescence peaks for CuInTe₂ single crystal (c₁).

CuInTe₂ 단결정의 경우에는 α 는 2.01×10^{-3} eV/K으로 띠 간격의 온도계수이며 β 는 3100 K였고, $E(0)_{\perp}=1.020$ eV, $E(0)_{\parallel}=1.029$ eV임을 알 수 있었다. 이 값이 광전류 특성 측정 결과로부터 구한 c축에 수직인 시료의 $E(0)_{B}=1.041$ eV와 c축에 평행한 시료의 $E(0)_{C}=1.051$ eV와의 약간의 오차를 갖는데 이것은 포논의 영향이 있었음을 알 수 있다. 식 (2)에 의해서 구한 CuInTe₂ 단결정의 c축에 수직 및 평행한 시료의 광발광 봉우리에 의한 에너지 띠 간

격의 온도의존성은 그림 16, 17과 같다. 그리고 이것을 광전류 봉우리로부터 구한 에너지 띠 간격의 온도의존성과 비교하면 그림 18, 19와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리와 광발광 봉우리로부터 Varshini 식으로 구한 에너지 띠 간격의 차가 포논의 에너지이며 c축에 수직인 시료는 20.245 meV, c축에 평행한 시료는 22.807 meV였다. 이것을 293 K에서 100 K까지 온도범위에서의 평균 실험값인 21.634 meV와 22.4 meV를 비교하면 거의 잘 일치함을 알 수 있었다.

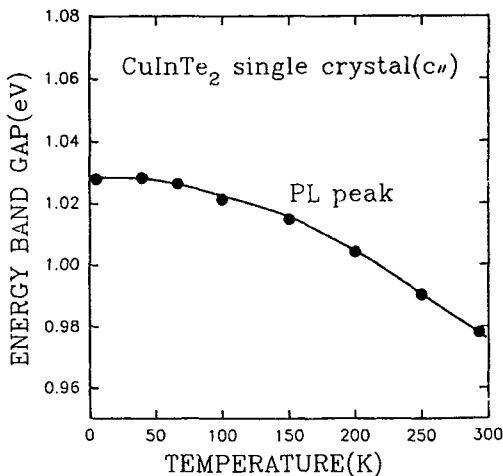


Fig. 17. Temperature dependence of energy band gaps by photoluminescence peaks for CuInTe₂ single crystal (c_{//}).

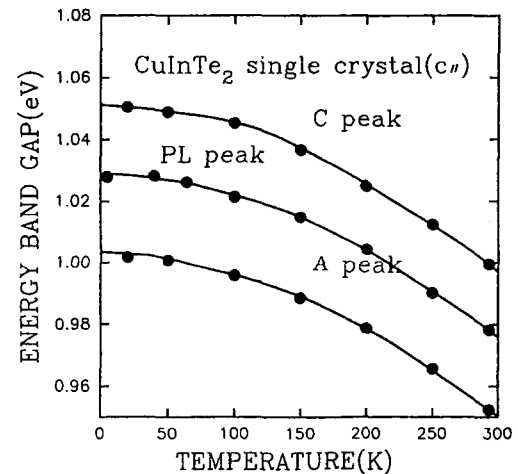


Fig. 19. Temperature dependence of energy band gaps by photocurrent and photoluminescence peaks for CuInTe₂ single crystal (c_{//}).

4. 결 론

CuInTe₂ 다결정을 합성하고 Bridgman 방법으로 CuInTe₂ 단결정을 성장시켜 그 특성을 측정하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) CuInTe₂ 단결정의 광전류 스펙트럼은 c축에 수직인 시료에서 2개의 광전류 봉우리 A($\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$)와 B($\Gamma_{6B} \rightarrow \Gamma_1$)가 관측되었고 c축에 평행한 시료에서는 2개의 봉우리 A($\Gamma_{7A} \rightarrow \Gamma_1$)와 C($\Gamma_{7C} \rightarrow \Gamma_1$)가 관측되었다.

광전류특성 측정에 의한 CuInTe₂ 단결정의 상온에서의 에너지 띠 간격은 Varshini 모형의 $E(T) = 0.999 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$ 에 따라 변하고 있음을 알게 되었다.

Hamiltonian matrix 를 적용하여 구한 spin-orbit 상호작용과 결정장 상호작용에 의한 가전자대의 갈라짐 Δ_{cr} 과 Δ_{so} 는 각각 0.047 ± 0.003 eV와 0.015 ± 0.002 eV였다.

2) CuInTe₂ 단결정의 광발광 스펙트럼 봉우리는 c축에 수직인 시료는 293 K에서 70 K의 온도범위에서 B($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{6B}$) 봉우리만 관측되고 70 K 이하의 온도에서는 B($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{6B}$) 봉우리와 A($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7A}$) 봉우리가 관측되었다. 또 c축에 평행한 시료는 293 K에서 100 K의 온도범위에서 C($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7C}$) 봉우리만 관측되고 70 K 이하의 온도에서는 C($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7C}$) 봉우리와 A($\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{7A}$) 봉우리가 관측되었다.

광전류 스펙트럼과 광발광 스펙트럼에서 광전류 봉우리와 광발광 봉우리의 에너지 차는 상온에서 c축에 수직인 시료는 22.12 meV, 평행한 시료는 21.4 meV로서 이들 에너지 차가 포논의 에너지이다. 이 값을 Varshini식에 의해 구하면 오차 범위 내에서 잘 일치함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 1995년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음

참고문헌

- 1) Hahn, H., Frank, G., Klingler, W., Meyer, A. D. and Störger, G., *Z. Anorg. Allg. Chemie. Bd*, **271**, 153 (1953).
- 2) Goodman, C. H. L. and Douglas, R. W., *Physica*, **20**, 1107 (1954).
- 3) Zalar, S. M., *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1988 (1964).
- 4) Chernyavskii, V. P., Polygalov, Yu. I. and Poplavoni, A. S., *Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal*, **7**, 1535 (1972).
- 5) Thwaites, M. J., Tomlinson, R. D. and Hampshire, M. J., *Sol. Stat. Comm.* **23**, 905 (1977).
- 6) Austin, I. G., Goodman, C. H. L. and Pengelly, A. E., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 609 (1956).
- 7) Davis, J. G., Bridenbaugh, P. M. and Wagner, S., *J. Elec. Mat.*, **7**, 39 (1978).
- 8) Joshi, N. V. and Aguilar, H., *J. Phys. and Chem. Sol.*, **43**, 797 (1980).
- 9) Shay, J. L. and Wernick, J. H., *Ternary Chalcopyrite Semiconductor Growth. Electronic Properties and Applications.* (Pergamon Press. New York, 175, 1975).
- 10) Shay, J. L., Wagner, S., Bachman, K., Buchler, E. and Kasper, H. M., Proc, 11th Photovoltaic Specialists Conf., Phoenix, AZ. May 6-8. 1975, IEEE. New York, 503 (1975).
- 11) Arya, R. R., Warminsky, T., Beaulieu, R., Kwietniak, M. and Loferski, J. J., *Solar Energy Materials*, **8**, 471 (1983).
- 12) Kokubun, Y. and Wada, M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 879 (1977).
- 13) Joshi, N. V. and Aguilar, H., *J. Phys. and Chem. Sol.*, **43**, 797 (1982).
- 14) Neumann, H., Nowak, E. and Kuhn, G., *Cryst. Res. Technol.*, **16**, 1369 (1981).
- 15) Rincon, C. and Wasiiu, S. M., *Phys. Stat. Sol. (a)* **81**, K77 (1984).
- 16) Migliorato, P., Shay, J. L. and Kasper, H. M., *J. Elec. Mat.*, **4**, 209 (1975).
- 17) Groenink, J. A. and Janse, P. H., *Z. Phys. Chem. N. F.*, **110**, 17 (1978).
- 18) Neumann, H., *Cryst. Res. Technol.*, **18**, 483 (1983).
- 19) Tomlinson, R. D., Elliot, E., Haworth, L. and Hampshire, M. J., *J. Crystal Growth*, **49**, 115 (1980).
- 20) Haworth, L., Tomlinson, R. D. and Al-Saffer, I. S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19-3** (Suppl.), 77

- (1980).
- 21) Zalar, S. M., *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 230 (1966).
 - 22) Neumann, H., Nowak, E., Schumann, B., Tempel, A. and Kühn, G., *Kristall und Technik*, **15**, 61 (1980).
 - 23) Jagadeesh, M. S. and Seehra, M. S., *J. Phys.*, **C15**, 1713 (1982).
 - 24) Neumann, H., Tomlinson, R. D., Nowak, E., Elliot, E. and Haworth, L., *Cryst. Res. Technol.*, **16**, K112 (1981).
 - 25) Gilevich, M. P., Samal, G. I. and Valyukerich, L. P., *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Neorg. Mater.*, **17**, 1490 (1981).
 - 26) Wasim, S. M., Porras, G. S. and Tomlinson, R. D., *Phys. Stat. Sol. (a)* **71**, 523 (1982).
 - 27) Kazmerski, L. L. and Juang, Y. J., *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 769 (1977).
 - 28) Wasim, S. M., *Phys. Stat. Sol. (a)* **75**, K69 (1983).
 - 29) Palatnik, L. S. and Rogacheva, E. I., *Neorganicheskie Materialy*, **2**, 568 (1966).
 - 30) Abrahams, S. C. and Bernstein, J. L., *J. Chem. Phys.*, **59**, 5415 (1973).
 - 31) Lines, M. E. and Waszczak, J. V., *J. Appl. Phys.*, **48**, 1395 (1977).
 - 32) Kazmerski, L. L., Ayyagari, M. S., Sanborn, G. A., White, F. R. and Merrill, A. J., *Thin Solid Films*, **37**, 323 (1976).
 - 33) Kazmerski, L. L. and Juang, Y. J., *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 769 (1977).
 - 34) You, S. H. et al., *Korean Journal of Crystallography*, **7**, 1, 44(1996)
 - 35) Shay, J. L. and Wernick, J. H., *Ternary Chalcopyrite Semiconductors, Growth, Electronic Properties and Applications*, (Pergamon Press, New York, 1975).
 - 36) Thwaites, M. J., Tomlinson, R. D. and Hampshire, M. J., *Phys. Stat. Sol. (b)* **94**, 211 (1979).
 - 37) Aven, M. and Prener, J. S., *Physical and Chemistry of II-VI compounds*, (John Wiley, 340, 1967).
 - 38) Varshini, Y. P., *Physica*, **34**, 149 (1967).
 - 39) Krustok, J., Madason, J., Hielt, K. and Collan, H., *Sol. Stat. Comm.*, **94**, 889 (1975).
 - 40) Aven, M. and Prener, J. S., *Physical and Chemistry of II-VI Compounds*, (John Wiley, 440, 1967).