

Hot Wall Epitaxy(HWE) 방법에 의해 성장된 CuInS_2 단결정 박막의 특성

최승평 · 홍광준
조선대학교 물리학과

Growth and Characterization of CuInS_2 Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

S. P. Choi and K. J. Hong

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

요 약

수평 전기로에서 CuInS_2 다결정을 합성하여 HWE 방법으로 CuInS_2 단결정 박막을 반절연성 GaAs(100) 위에 성장하였다. CuInS_2 단결정 박막은 HWE의 증발원과 기판의 온도를 각각 640°C , 430°C 로 성장하였다. 이 때 성장된 단결정 박막에 대해 10 K에서 측정된 광발광 스펙트럼은 807.7 nm(1.5350 eV) 근처에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났으며, 또한 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)도 123arcsec로 가장 작게 측정되어 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. Hall 효과는 van der Pauw방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293 K에서 각각 $9.64 \times 10^{22} \text{개}/\text{m}^3$, $2.95 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다. 상온에서 CuInS_2 단결정 박막의 광흡수 특성으로부터 에너지 띵간격이 1.53 eV임을 알 수 있었다. CuInS_2 단결정 박막의 광전류 단파장대 봉우리들로부터 10 K에서 측정된 ΔCr (crystal field splitting)은 0.0045 eV, ΔSo (spin orbit coupling splitting)는 0.0211 eV였다. 10 K에서 얻어진 광발광 봉우리들 중에서 807.7 nm (1.5350 eV)는 free exciton emission인 E_x , 810.3 nm (1.5301 eV)는 donor-bound exciton emission에 의한 I_2 의 봉우리를, 815.6 nm (1.5201 eV)는 acceptor-bound exciton emission에 의한 I_1 봉우리를 각각 나타내었다. 또한 862.0 nm (1.4383 eV)에서 관측된 봉우리는 DAP(donor-acceptor pair)에 기인하는 광발광 봉우리로 해석되었다.

Abstract

The stoichiometric mix of evaporating materials for the CuInS_2 single crystal thin films was prepared. To obtain the single crystal thin films, CuInS_2 mixed crystal was deposited on etched semi-insulator GaAs(100) substrate by the hot wall epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperature were 640°C and 430°C , respectively and the thickness of the single crystal thin films was 2 μm . The crystalline structure of single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility deduced from Hall data are $9.64 \times 10^{22}/\text{m}^3$ and $2.95 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, respectively at 293 K. The optical energy gap was found to be 1.53 eV at room temperature. From the photocurrent spectrum obtained by illuminating perpendicular light on the c-axis of the thin film, we have found that the values of spin orbit coupling splitting ΔSo and the crystal field splitting ΔCr were 0.0211 eV and 0.0045 eV at 10 K, respectively. From PL peaks measured at 10 K, we can assign the 807.7 nm (1.5350 eV) peak to E_x peak of the free exciton emission, the 810.3 nm (1.5301 eV) peak to I_2 peak of donor-bound exciton emission and the 815.6 nm (1.5201 eV) peak to I_1 peak of acceptor-bound exciton emission. In addition, the peak observed at 862.0 nm (1.4383 eV) was analyzed to be PL peak due to donor-acceptor pair (DAP).

1. 서 론

CuInS₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.53 eV인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자¹⁾ 및 태양 전지,²⁾ LED(light emitting diode),³⁾ EL(electroluminescent)소자,⁴⁾ photocell⁵⁾ 등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 CuInS₂는 원적외선 복사파의 주파수 감지장치, 적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환(conversion)장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소자로 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정성장과 물성연구가 활발히 진행되고 있다.^{6,7)} CuInS₂의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique,⁸⁾ THM(travelling heater method),⁹⁾ iodine vapour transport,¹⁰⁾ 진공 증착법,¹¹⁾ e-beam 증착법,¹²⁾ Hot Wall Epitaxy (HWE)¹³⁾ 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다.¹³⁾

본 연구에서는 수평전기로를 제작하여 6 N의 Cu, In, S 시료를 mole 비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 CuInS₂ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction) 분석을 통하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CuInS₂ 다결정은 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs(100) 위에 CuInS₂ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 PL의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) ΔC_f 과 ΔS_o 를 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격의 온도 의존성과 에너지 띠간격 내에 형성된 결함의

에너지 준위에 대한 분석을 하였다.

2. 실험 및 측정

2-1. CuInS₂ 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6 N), In(Aldrich, 6 N), S(Aldrich, 6 N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만든다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 올리면서 노 중심의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1130°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내었다. Fig. 2는 이와 같이 합성된 CuInS₂ 다결정 사진이다.

2-2. HWE에 의한 CuInS₂ 단결정 박막성장

CuInS₂ 단결정 박막 성장은 Fig. 3과 같은 진공속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire

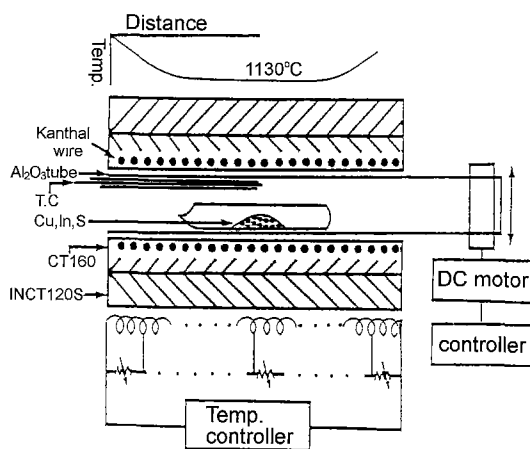


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing CuInS₂ polycrystal.

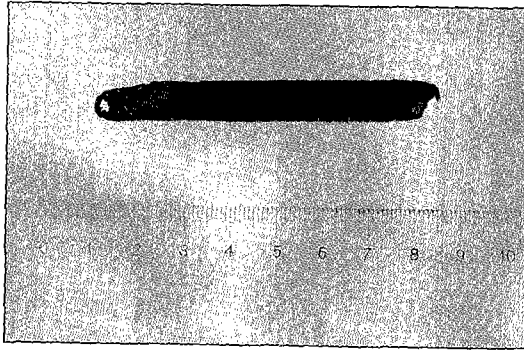


Fig. 2. Photograph of CuInS_2 polycrystal.

를 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘째의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CuInS_2 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 $\text{GaAs}(100)$ 을 기판으로 사용하였다. CuInS_2 단결정 박막 성장은 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 를 5:1:1로 chemical etching 한 반절연성 $\text{GaAs}(100)$ 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 성장하였다.

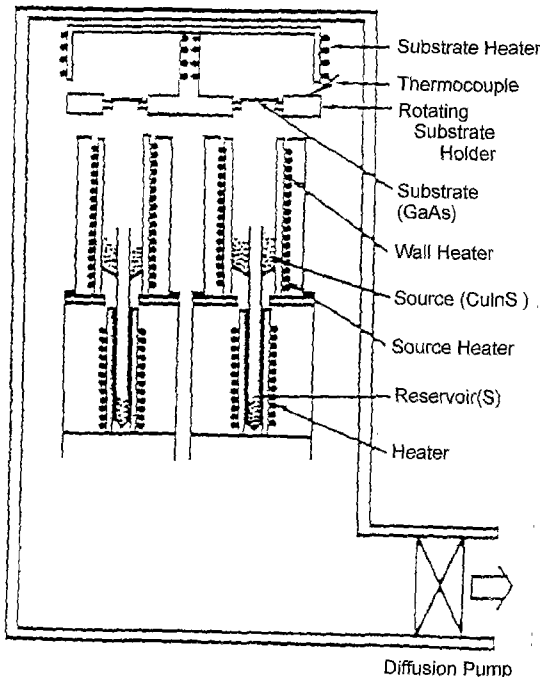


Fig. 3. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

2-3. 결정구조

합성된 다결정 CuInS_2 는 분말법을 이용하여 결정 구조, 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 CuInS_2 단결정 박막의 결정성은 이중결정 X선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD)장치로 측정하였다. 또한 X-ray 회절 장치(Rigaku-Denki, D3F)에 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법(거리 3 cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이 때 X선은 $\text{Cu-K}\alpha$ 인 파장 1.542 \AA 을 사용하였다.

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

CuInS_2 단결정 박막 표면에 단색광을 쬐어 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류 측정셀을 cryostat(AP, DE-2025)의 cold finger에 고정하고 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(Ithaco, 391 A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815 M)로 기록하였다. 이 때 사용한 회절격자(Jarrel Ash, 82-00, f: 0.5 m series 용)는 1180 grooves/nm(λ : 190 nm~910 nm)와 600 grooves/nm(λ : 700 nm~2000 nm)를 사용하였다.

2-6. 광발광(Photoluminescence) 측정

CuInS_2 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Ne Laser(Nippon Electric, 6328 \AA , 50 mW)를 시료에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping하고 monochromator로 분광하였고 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 cryostat의 온도를 상온에서 저온으로 내리면서 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. CuInS_2 의 결정구조 및 화학 양론적 조성비

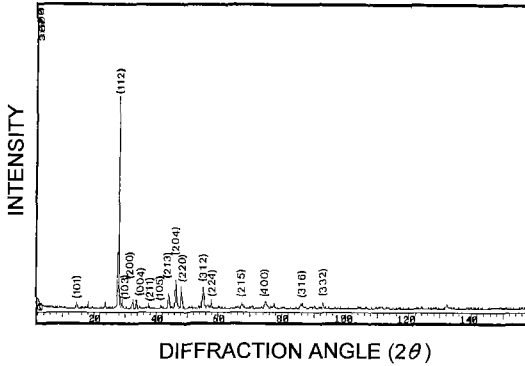


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CuInS₂ polycrystal.

3-1-1. 다결정 CuInS₂의 결정구조

합성된 CuInS₂ 다결정을 분말로 만들어 측정된 X-ray 회절 무늬를 Fig. 4에 보였다. Fig. 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 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법¹⁴⁾으로 구한 결과, a₀=5.524 Å, c₀=11.142 Å이었다. 이 값들은 Hahn¹⁵⁾ 등이 보고한 격자상수 a₀=5.523 Å과 c₀=11.141 Å과 잘 일치함을 알 수 있었다.

3-1-2. CuInS₂ 단결정 박막 성장 조건과 결정구조

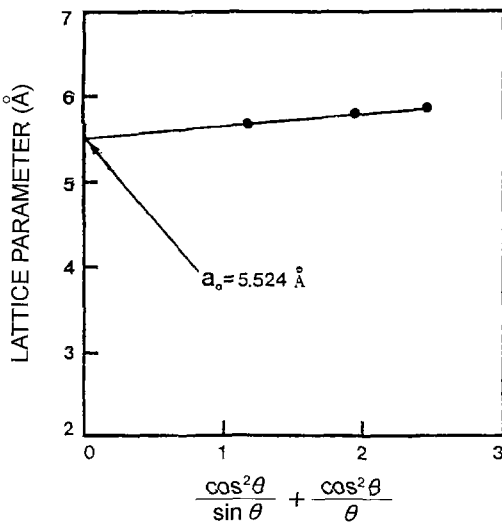


Fig. 5. Lattice parameter a₀ of CuInS₂.

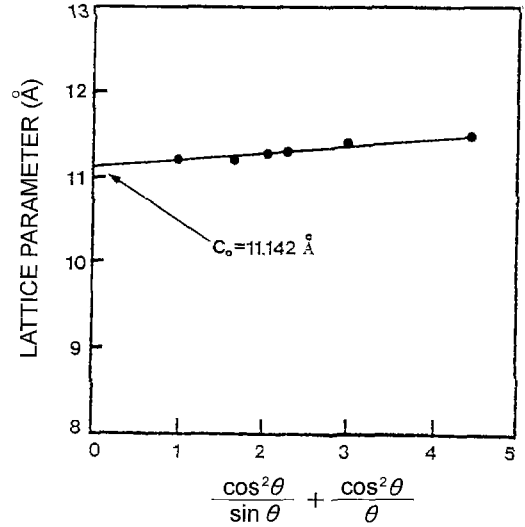


Fig. 6. Lattice parameter c₀ of CuInS₂.

HWE에 의한 CuInS₂ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반결연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 640°C, 기판의 온도를 410~450°C로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 기판의 온도를 430°C, 증발원의 온도를 640°C로 하여 성장한 단결정 박막에 대해 10 K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 807.7 nm(1.5350 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton emission에 의한 발광 스펙트럼은 결합이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로, 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 박막들의 이중결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, Fig. 8과 같이 기판의 온도가 430°C일 때 반폭치(FWHM) 값이 123 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 430°C, 증발원의 온도가 640°C임을 알 수 있었다. CuInS₂ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 9와 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 ϕ와 δ를 Greninger¹⁶⁾ 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CuInS₂ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의

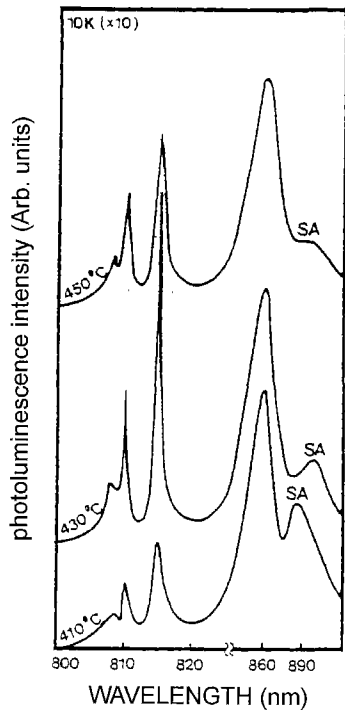


Fig. 7. PL spectrum at 10 K according to the substrate temperature variation.

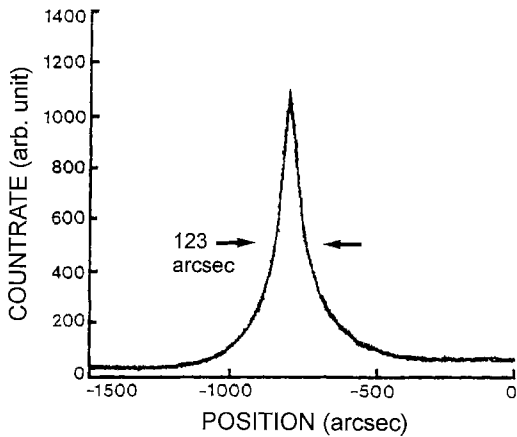


Fig. 8. Double crystal X-ray rocking curve of CuInS₂ single crystal thin film.

입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 9는 (001) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 640°C, 기관의 온도를 430°C로 하여 성장한 CuInS₂ 단결정 박막의 두께는 Fig. 10에서 2 μm로 성장되었음을 알 수 있었다. Fig. 11은 이때 표

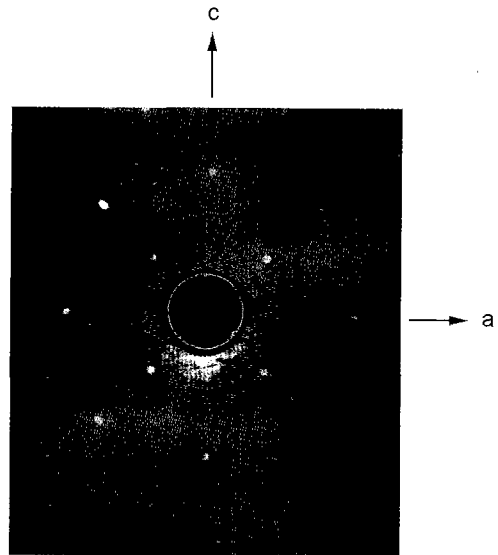


Fig. 9. Black-reflection Laue patterns for the (001) planes.

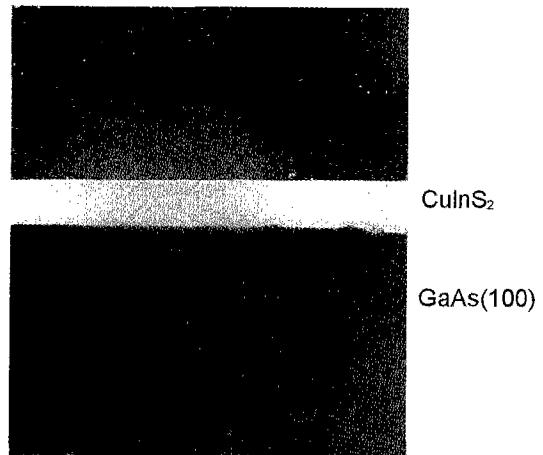


Fig. 10. Cross section of CuInS₂ single Crystal thin film grown at substrate temperature 430°C.

면사진으로 단결정 박막이 균일하게 성장되었음을 보여 주고 있다.

3-2. CuInS₂ 결정의 화학 양론적 조성비

CuInS₂ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cu, In, S에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cu와 S는 K선 특성 X-선을 이용하고, In은 K-선의 특성 X-선을 사



Fig. 11. Photograph of CuInS₂ single crystal thin film grown at substrate temperature 430°C.

용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 ±2% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3-3. Hall 효과

성장된 CuInS₂ 단결정 박막은 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도변화를 주면서 측정한 값들을 Table 2에 보였고, 이동도 μ 값은 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 $2.95 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였으며 Fujita 등¹⁷⁾의 결과와 같이 130 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering), 30 K에서 130 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것

Table 1. EDS data of CuInS₂ polycrystal and single crystal thin film

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Cu	26.19	27.22	27.22	26.55
In	47.34	46.37	46.37	47.02
S	26.47	26.41	26.41	26.43

으로 생각된다. Carrier density는 온도 1/T에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln값은 Fig. 13과 같다. 활성화 에너지 E_a 는 $n \propto \exp(-E_a/kT)$ 로부터 Fig. 13의 기울기에서 구한 결과 0.19 eV였다. 또한 Table 2에서 보는 바와 같이 Hall 계수들이 음의 값이어서 CuInS₂ 단결정 박막은 n형 반도체임을 알 수 있었다.

3-4. CuInS₂ 단결정 박막의 에너지 띠간격

CuInS₂ 단결정 박막의 광흡수 spectrum 특성은 Fig. 14와 같다. CuInS₂는 direct gap semiconductor 이기 때문에 입사광 energy(hv) 및 광흡수 계수(α)와 CuInS₂ 단결정 박막의 에너지 띠간격(E_g) 사이에는

$$(\alpha hv)^2 \sim (hv - E_g) \tag{1}$$

의 관계가 있다.²²⁾ Fig. 15에서 직선이 $(\alpha hv)^2=0$ 인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 에너지 띠간격에 해당된다.

기판의 온도가 430°C일 때 CuInS₂ 박막의 에너지

Table 2. The resultant analysis on Hall effect CuInS₂ single crystal thin film

Temp. (K)	Carrier density n (m ⁻³)	Hall coefficient RH (m ³ /c)	Conductivity σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	Hall mobility μ (m ² /V · sec)
293	9.64×10^{22}	-3.25×10^{-4}	355.41	2.95×10^{-2}
270	7.46×10^{22}	-4.53×10^{-4}	401.84	3.72×10^{-2}
250	3.58×10^{22}	-4.68×10^{-4}	423.20	4.46×10^{-2}
230	2.72×10^{22}	-5.59×10^{-4}	436.97	5.36×10^{-2}
200	1.98×10^{22}	-6.57×10^{-4}	531.78	6.24×10^{-2}
180	1.89×10^{22}	-8.22×10^{-4}	538.26	6.88×10^{-2}
150	1.61×10^{22}	-9.06×10^{-4}	567.08	8.09×10^{-2}
130	8.74×10^{22}	-1.07×10^{-4}	568.56	9.24×10^{-2}
100	7.33×10^{21}	-1.13×10^{-4}	571.92	9.99×10^{-2}
77	6.05×10^{21}	-1.13×10^{-4}	560.32	8.99×10^{-2}
50	5.22×10^{21}	-1.39×10^{-4}	521.92	6.54×10^{-2}
30	5.19×10^{21}	-1.53×10^{-4}	572.45	4.03×10^{-2}

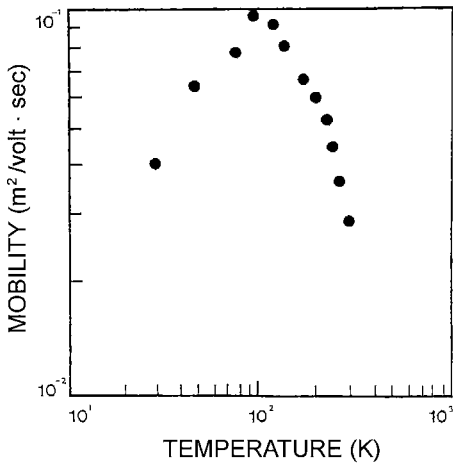


Fig. 12. Temperature dependence of mobility for CuInS₂ single crystal thin film.

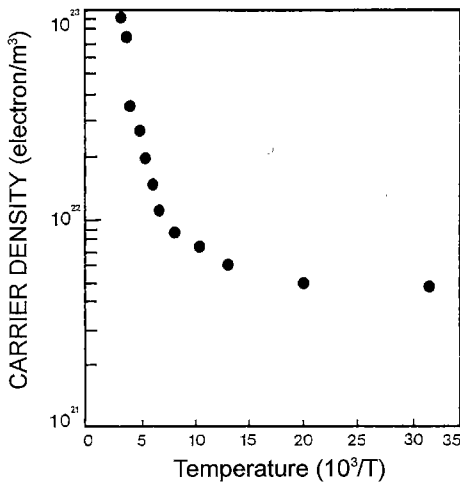


Fig. 13. Temperature dependence of carrier density for CuInS₂ single crystal thin film.

미간격은 상온에서 1.53 eV였다.

3-5. 광전류(Photocurrent)

CuInS₂ 단결정 박막을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시켜 측정한 광전류 스펙트럼은 Fig. 16과 같으며 광전류 봉우리 위치를 Table 3에 모았다. 광전류 봉우리들은 에너지 갭에 해당되는 가전자대로부터 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 10 K에서 광전류 봉우리는 세

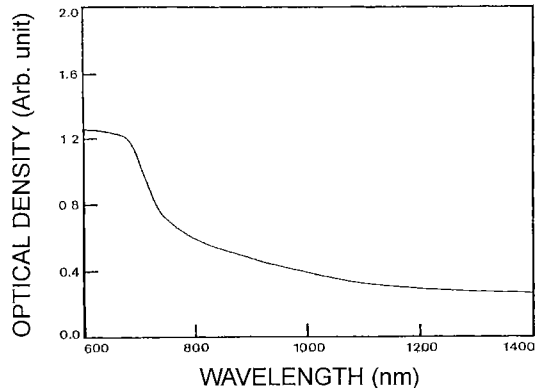


Fig. 14. Optical absorption spectra of CuInS₂ single crystal thin films.

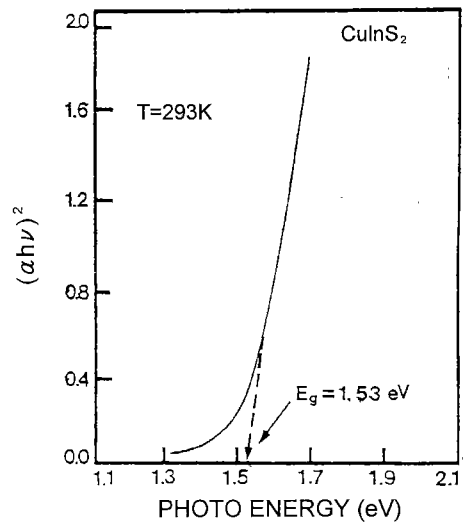


Fig. 15. Plots $(\alpha h\nu)^2$ versus the incident photon energy $h\nu$ for CuInS₂ single crystal thin films.

곳에서 관측할 수 있는데 그 이유는 CuInS₂ 단결정 박막이 정방정계(tetragonal) 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 가전자대를 p like, 전도대를 s like로 볼 수 있으며, 이때 p like 캐도가 p_x, p_y, p_z 에서 세 개의 준위로 분류할 수 있다. 정방정계(tetragonal) 구조는 3개의 봉우리 A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$), B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$), C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) 전이에 의한 것으로 분석되고¹⁸⁾ 이와 관련된 모델의 미세구조를 Fig. 17에 보였다. Fig. 17에서 보는 바와 같이 첨가연광(Zinc

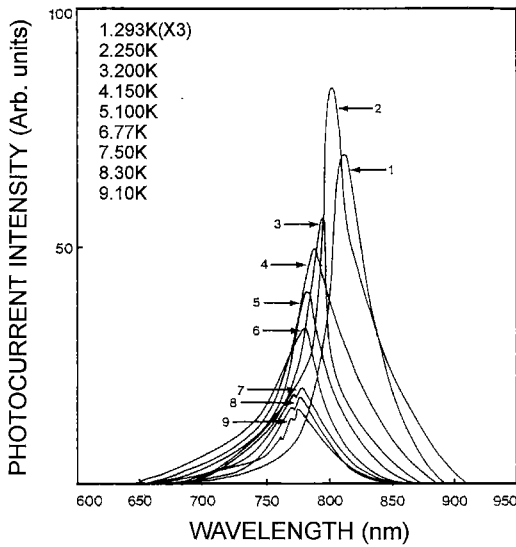


Fig. 16. Photocurrent spectra of CuInS₂ single crystal thin film.

Table 3. Temperature dependence of PC peaks for CuInS₂ single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy difference (eV)	ΔS_o or ΔC_r	Fine structure
293	810.3	1.5301		$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$
250	802.6	1.5447		$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$
200	794.4	1.5607		$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$
150	787.1	1.5752		$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$
100	781.0	1.5875		$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$
77	778.7	1.5922		$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$
50	776.5	1.5967	0.0045	$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$
	774.3	1.6012		$\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$
30	775.3	1.5991	0.0046	$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$
	773.1	1.6037		$\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$
	774.7	1.6004		$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$
10	772.5	1.6049	0.0045	$\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$
	762.5	1.6260		ΔS_o

blende) 구조에서 정방정계 구조로 바뀌면서 crystal field에 의하여 가전자대 Γ_{15} 는 이중 축퇴된 Γ_5 와 축퇴되지 않은 Γ_4 로 나누어지고 여기에 spin-orbit 상호작용이 가해지면 가전자대 Γ_5 는 Γ_6 와 Γ_7 로 나누어지고 Γ_4 는 Γ_7 가 된다. 따라서 Fig. 16의 293 K에서 77 K까지 CuInS₂ 단결정 박막에서 관측된 한 개의 봉우리는 A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 50 K에서 30 K까지의 두개의 봉우리는 A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)와 B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) 전이에 의한 광전류 봉우리라 할

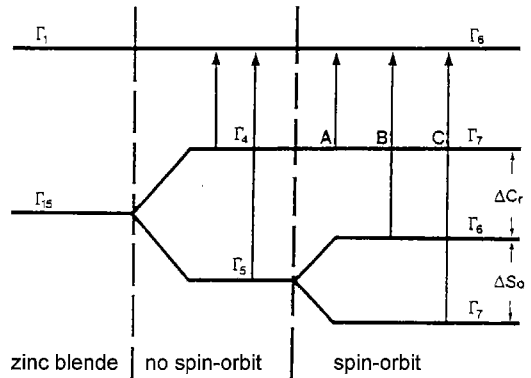


Fig. 17. Fine structure for energy level of CuInS₂.

수 있고, 10 K에서 세 개 봉우리는 A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$), B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$), C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) 전이에 의한 광전류 봉우리가 관측된 것으로 판단된다.

Table 3의 10 K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대 갈라짐에 의해 생긴 ΔC_r 의 측정값은 약 0.0045 eV인데 Tell 등¹⁹⁾이 보고한 0.0050 eV 값들과 오차값이 0.0005 eV이어서 거의 일치하고 있고, ΔS_o 의 측정값 0.0211 eV 역시 Tell¹⁹⁾이 보고한 0.0200 eV 값과 오차값이 0.0011 eV이어서 거의 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진 ΔC_r 과 ΔS_o 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

3-6. 광발광(Photoluminescence)

Fig. 18은 CuInS₂ 단결정 박막의 온도 변화에 따른 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. PL 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission-영역으로 구분할 수 있다.²⁰⁾ Fig. 18에서 제시된 10 K일 때의 807.7 nm (1.5350 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠틈 이상의 에너지를 갖는 광자로 여기되면 전도대로 여기되고 가전자대에는 양으로 대전된 정공(hole)이 남게 된다. 이때 정공의 영향으로부터 충분히 벗어나지 못하게 여기된 전자(electron)는 정공과 exciton을 형성하고 이들이 재결합할 때 spectrum의 빛을 방출한다. 이와 같이 자유전자와 자유정공의 쌍(pair)으로 구성된 exciton은 Coulomb 인력이 작

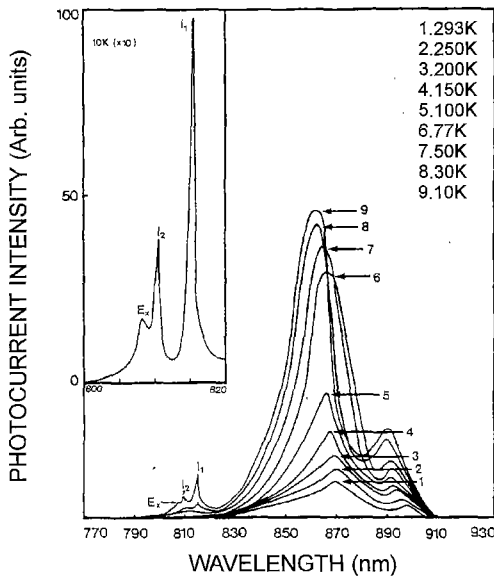


Fig. 18. Photoluminescence spectra of CuInS₂ single crystal thin films.

용하게 되며 각각의 pair는 수소원자처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화되어 있다. 이것을 free exciton이라한다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \tag{1}$$

여기서 E_{ex}^{Free} 는 free exciton의 결합에너지이다.

식(1)로부터 10 K일 때, E_g 를 1.6004 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 $E_{ex}^{Free}=0.0654$ eV로서 Tell²¹⁾이 reflectivity로부터 구한 exciton의 결합에너지 0.0655 eV와 잘 일치한다. 807.7 nm(1.5350 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton emission인 E_x 에 기인하는 것으로 생각된다.²²⁾ 810.3 nm(1.5301 eV)와 815.6 nm(1.5201 eV)의 봉우리는 bound exciton emission 스펙트럼으로 여겨진다. Bound exciton은 중성 혹은 대전된 도너(donor)와 엑셉터(acceptor)에 free exciton이 속박되어 그 주위궤도를 운동하는 계를 말한다. Bound exciton complex가 소멸할 때 생기는 발광스펙트럼은 free exciton 보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출

되는 photon의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \tag{2}$$

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 bound exciton의 결합에너지이다.

810.3 nm(1.5301 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 VS에 기인하는 I₂인 것으로 생각된다. (2) 식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0049 eV임을 알 수 있었고, $E_{BX}/E_D \cong 0.2$ 로부터 도너의 이온화 에너지는 0.0245 eV임을 알 수 있었다. 815.6 nm (1.5201 eV) 봉우리는 V_{Cu} 에 의한 acceptor-bound exciton인 I₁으로 설명할 수 있다. (2) 식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 0.0149 eV임을 알 수 있었고, $E_{BX}/E_A \cong 0.1$ 로부터 구한 엑셉터의 이온화 에너지는 0.1490 eV임을 알 수 있었다. 862.0 nm(1.4383 eV)의 봉우리는 이온화된 전자와 이온화된 받개에 포획된 정공의 재결합인 DAP(donor-acceptor pair)에 기인하는 광발광 봉우리로 생각되고, 890.5 nm (1.3923 eV)의 봉우리는 SA(self-activated)에 기인하는 광발광 봉우리로 해석되었다.

4. 결 론

HWE 방법으로 AgInSe₂ 단결정 박막을 성장하여 기본물성과 광전기적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된 CuInS₂ 다결정의 결정구조는 정방정계(tetragonal)이며, 격자 상수 a_0 와 c_0 는 각각 5.524 Å과 11.142 Å이었다. CuInS₂ 단결정 박막은 기판의 온도를 430°C, 증발원의 온도를 640°C로 성장하였을 때 PL exciton 스펙트럼과 이중결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM) 값으로부터 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. 또한 CuInS₂ 단결정 박막은 Laue의 회절 무늬로부터 (001)면으로 성장 되었음을 알 수 있었다.

2. CuInS₂ 단결정 박막의 Hall 효과를 van der Pauw 방법으로 측정 한 결과 n형 반도체임을 알 수 있었다. 또한 Hall 이동도의 온도 의존성은 30 K에서 130 K까지는 불순물 산란(impurity scattering), 130 K에서 293 K까지는 격자산란(lattice scattering)에 기인한 것으로 생각된다. 운반자 농도의 $\ln(n)$ 대

$1/\Gamma$ 에서 구한 활성화 에너지(E_d)는 0.19 eV였다.

3. HWE 방법으로 성장한 CuInS_2 단결정 박막의 광흡수 특성 조사에 의해 상온에서 에너지 띠간격이 1.53 eV임을 알았다.

4. 광전류 봉우리의 10 K에서 단파장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된 ΔCr (crystal field splitting)은 0.0045 eV, ΔSo (spin orbit coupling)는 0.0211 eV였다. 이때 10 K에서 측정된 실험 결과는 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과 일치하고 있다.

5. 광발광 스펙트럼 측정에서 얻어진 10 K에서의 807.7 nm (15350 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton emission인 E_x 이며, 810.3 nm (1.5301 eV)는 중성 donor-bound exciton emission인 VS에 기인하는 I_2 봉우리였고, 815.6 nm (1.5201 eV)는 중성 acceptor-bound exciton emission인 V_{Ca} 에 의한 I_1 봉우리였다. 또한 862.0 nm (1.4383 eV)의 봉우리와 890.5 nm (1.3923)의 봉우리는 각각 DAP와 SA에 기인하는 광발광 봉우리였다.

감사의 글

본 논문은 1998년도 조선대학교 학술 연구비 지원에 의해서 연구된 논문임.

참고문헌

- Eckardt, R. C., Fan, Y. X., Byer, R. L., Marquardt, C. L., Storm, M. E. and Esterowitz, L., *Appl. phys. Lett.*, **49**, 608 (1986).
- Meese, J. M., Manthuruthil, J. C. and Locker, D. R., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **20**, 696 (1975).
- Wagner, S., *J. Appl. Phys.*, **45**, 246 (1974).
- Bridenbaugh, P. M. and Migliorato, P., *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 459 (1975).
- Tell, B. and Thiel, F. A., *J. Appl. Phys.*, **50**, 5045 (1979).
- Holah, G. D., Schenk, A. A. and Perkovitz, S., *Phys. Rev., B* **23**, 6288 (1981).
- Bohmhammel, K., Deus, P., Kuhn, G. and Moller, W., *Phy. Status. Solidi (a)* **71**, 505 (1982).
- Lahlou, N. and Masse, G., *J. Appl. Phys.*, **52**(2), 978, (1981).
- Hsu, H. J., Yand, M. H., Tang, R. S., Hsu, T. M. and Hwang, H. L., *J. Cryst. Growth*, **70**, 183 (1984).
- Sun, C. Y., Hwang, H. L., Leu, C. Y., Liu, L. M. and Tseng, B. H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**(3), 81 (1980).
- Lawreiver. S. Lerner, *J. Phys. Chems. Solids. Pergamon press*, **27**, 1-8 (1996).
- Tell, B. and Shay, J. C., *Phys. Rev.*, **B4**(8), (1971).
- Yang, H., Ishida, A., Fujiyasu, H. and Kuwabara, H., *J. Appl. Phys.*, **65**, 2838 (1989).
- Cullity, B. D., "Elements of X-ray Diffractions" *Caddson-Wesley*, chap **11** (1985).
- Hahn, G., Frank, G., Klinger, W., Meyer, A. D., Storger, G., Anorg, Z., *Allg. Chem.*, **271**, 153 (1953).
- Elizabeth A. wood, *Crystal Orientation manual*, Columbia university press (1963).
- Fujita, H., *J. Phys. Soc., Jpn* **20**, 109 (1965).
- Shay, J. L. and Wernick, J. H., "Ternary Chalcopyrite Semiconductor : Growth, Electronic Properties and Applications", *Pergamon Press*, Chap. 3-4 (1975).
- Tell, B. and Kasper, H. M., *Phys. Rev. B*, **4**, 4455 (1971).
- Boyd, G. D., Kasper, H. M. and McFee, J. H., *IEEE J. Quantum Electro*, **QE7**, 563 (1971).
- Tell, B. and Kasper, H. M., *Phys. Rev.*, **B**(4), 2463 (1971).
- Shay, J. L. and Wernick, J. H., "Ternary Chalcopyrite Semiconductor : Growth, Electronic Properties and Applications", *Pergamon Press*, 139 (1975).