

## Hot Wall Epitaxy (HWE)법에 의한 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장과 특성

### Growth and Characterization of CuInSe<sub>2</sub> Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

홍광준\*, 이상열\*, 박진성\*\*

(Kwangjoon hong\*, Sang youl Lee\*, Jinsung Park\*\*)

#### Abstract

The stoichiometric mix of evaporating materials for the CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, CuInSe<sub>2</sub> mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperature were 620 °C and 410 °C, respectively. 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 of CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are  $9.62 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  at 293 K, respectively. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c-axis of the CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit splitting  $\Delta\text{So}$  and the crystal field splitting  $\Delta\text{Cr}$  were 6.1 meV and 175.2 meV at 10 K, respectively. From the photoluminescence measurement on CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film, we observed free excitation ( $E_x$ ) existing only high quality crystal and neutral bound exciton ( $D^0, X$ ) having very strong peak intensity. Then, the full-width-at-half-maximum(FWHM) and binding energy of neutral donor bound excitation were 7 meV and 5.9 meV, respectively. By Haynes rule, an activation energy of impurity was 59 meV.

**Key Words** : Hot Wall Epitaxy, Single crystal thin film, Hall effect, Photocurrent, Photoluminescence

#### 1. 서 론

CuInSe<sub>2</sub>는 I-III-VI<sub>2</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈격이 1.01 eV 인 직접 천이형

반도체이어서 태양 전지[1], 광기전력 소자(photovoltaic detector)[2], E. L (electroluminescence)소자[3], C. L(cathodoluminescent)소자[4], 광전화학 전지(photoelectrochemical cell)[5], 그리고 I. R detector[6]등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. CuInSe<sub>2</sub>의 성장 방법은 Bridgman - Stockbarger technique[7], zone levelling[8], 승화법[9], 진공 증착법[10], Hot Wall Epitaxy(HWE)[11]등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되

\* : 조선대학교 물리학과  
(광주광역시 동구 서석동 375)  
Fax: 062-234-4326

E-mail: sylee@mail.chosun.ac.kr)

\*\* : 조선대학교 재료공학과  
2001년 2월 12일 접수, 2001년 2월 28일 1차심사완료  
2001년 4월 18일 2차 심사완료

도록 하는 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[11].

Bridgman - Stockbarger technique[7], zone levelling[8]법으로 성장시킨  $CuInSe_2$  단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨  $CuInSe_2$  단결정 박막의 기본 물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Cu, In, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로  $CuInSe_2$  다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)을 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된  $CuInSe_2$  다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반결연성 GaAs(100) 위에  $CuInSe_2$  단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 광발광의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 온도의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting)  $\Delta Cr$ 과  $\Delta So$ 를 알아보았다. 또한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격 내에 형성된 결합의 에너지 준위를 분석하여 광전 소자(optoelectric device)로서의 가능성을 알아보았다.

## 2. 실험 및 측정

### 2.1 $CuInSe_2$ 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6 N), In(Aldrich, 6 N), Se(Aldrich, 6 N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고  $3 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만든다. 그림 1의 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것

을 방지하기 위해서 시간당  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 올리면서 로 중심의 온도가  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 온도를 올리기 시작하여  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ingot을 얻었다.

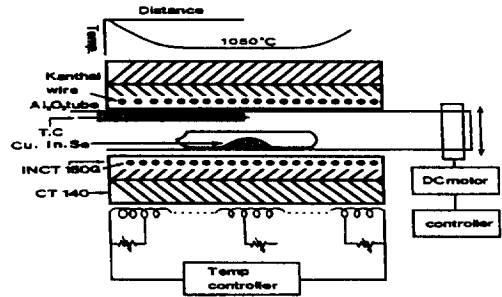


그림 1.  $CuInSe_2$  다결정 합성 수평 전기로.

Fig. 1. Horizontal electric furnace for synthesizing  $CuInSe_2$  polycrystal.

### 2.2 HWE에 의한 $CuInSe_2$ 단결정 박막성장

$CuInSe_2$  단결정 박막 성장은 그림 2와 같은 진공로 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된  $CuInSe_2$  다결정의 분말을 사용하

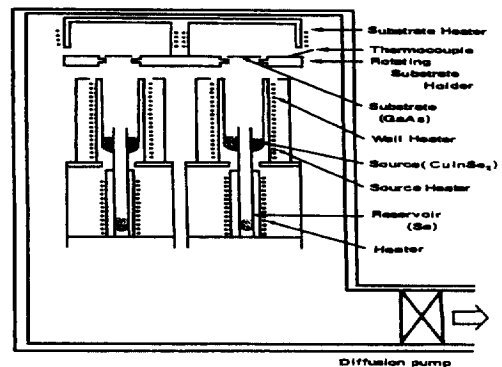


그림 2. HWE 장치의 개략도.

Fig. 2. Schematic diagram of the hot wall epitaxy system.

였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O를 5:1:1로 chemical etching 한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10<sup>-6</sup> torr로 배기시킨 후 성장하였다.

### 2.3 결정구조

합성된 다결정 CuInSe<sub>2</sub>는 분말법을 이용하여 결정구조, 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 결정성은 이중결정 X-선 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 X-선은 Cu-K $\alpha$ 인 파장 1.542 Å을 사용하였다. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer(Tencor,  $\alpha$ -step 200)으로 측정하였다.

### 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 Pauw방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

### 2.5 광전류(Photocurrent) 측정

CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 표면에 단색광을 쬐어 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier (Ithaco, 391 A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815 M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrell Ash, 82 - 000, f : 0.5 m series 용)는 600 grooves/nm ( $\lambda$  : 700 nm ~ 2000 nm)를 사용하였다.

### 2.6 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Ne Laser (Nippon, 6328 nm, 50 mW)를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여

chopping하고 monochromator로 분광하였고 분광된 빛을 TE-InGaAs detector(Oriel, 71905))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.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 CuInSe<sub>2</sub>의 결정 구조 및 화학 양론적 조 성비

#### 3.1.1 다결정 CuInSe<sub>2</sub>의 결정구조

합성된 CuInSe<sub>2</sub> 다결정을 분말로 만들어 측정된 X-ray 회절 무늬를 그림 3에 보였다. 그림 3의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한  $\theta$  값이 JCPDS (joint committee on powder diffraction standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로

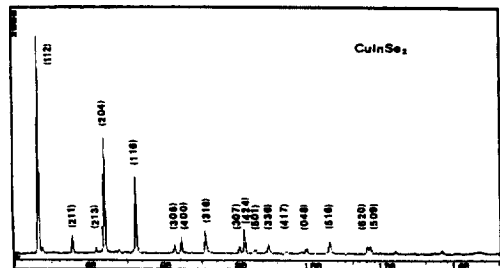


그림 3. CuInSe<sub>2</sub> 다결정의 X-선 회절 무늬.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CuInSe<sub>2</sub> polycrystal.

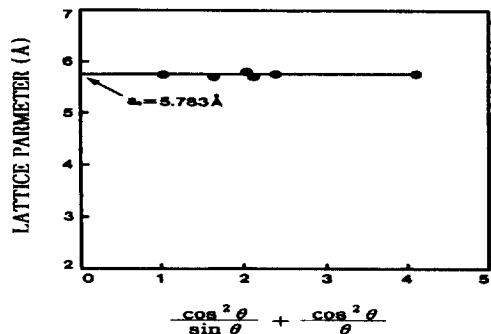


그림 4. CuInSe<sub>2</sub>의 격자 상수 a<sub>0</sub>.

Fig. 4. Lattice constant a<sub>0</sub> of CuInSe<sub>2</sub>.

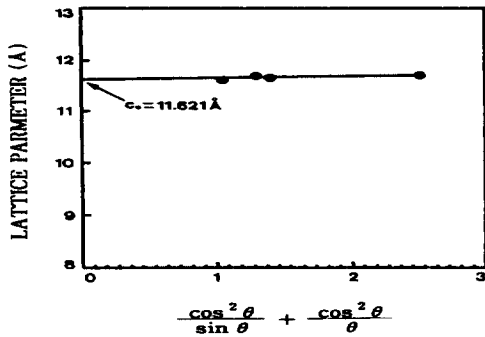


그림 5. CuInSe<sub>2</sub>의 격자 상수 c<sub>0</sub>.  
Fig. 5. Lattice constant c<sub>0</sub> of CuInSe<sub>2</sub>.

성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[12]으로 구한 결과를 각각 그림 4와 5에 보였다. 그림에서 보는바와 같이 다결정의 격자상수는 a<sub>0</sub> = 5.783 Å 과 c<sub>0</sub> = 11.621 Å 이었다. 이 값들은 Parkes[13]등이 보고한 격자상수 a<sub>0</sub> = 5.782 Å 과 c<sub>0</sub> = 11.620 Å 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

### 3.1.2 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장은 우선적으로 반결연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 620 °C, 기판의 온도를 390~430 °C로 변화시키면서 성장하였다. 그림 6은 기판의 온도를 410 °C로 하여 성장한 단결정 박막으로 10 K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 1104.5 nm (1.1225 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 단결정 박막들의 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, 그림 7과 같이 기판의 온도가 410 °C일 때 반폭치(FWHM) 값이 128 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410 °C, 증발원의 온도가 620 °C임을 알 수 있었다. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 그림 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ와 δ를 Greninger[14] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투

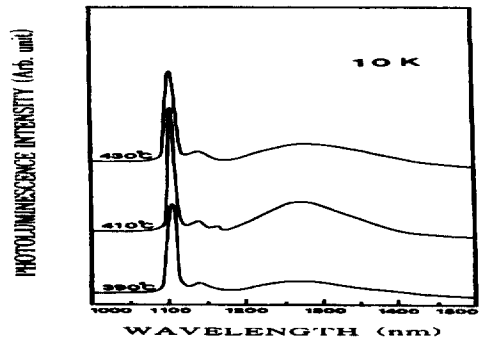


그림 6. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 기판 온도 변화에 대한 10K에서 PL 스펙트럼.  
Fig. 6. PL spectra at 10K according to the substrate temperature variation of CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

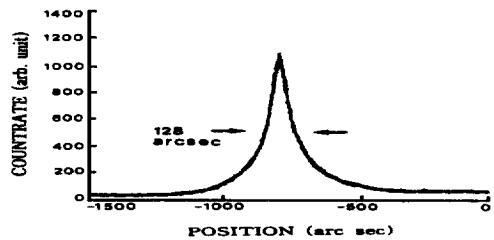


그림 7. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 이중 결정 X-선 요동곡선.  
Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

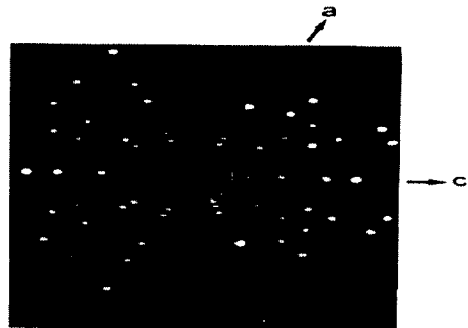


그림 8. 배면 반사법으로 측정된 (112)면의 Laue 무늬.  
Fig. 8. Back-reflection Laue patterns for the (112) planes.

영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 그림 8은 (112) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 620 °C, 기판의 온도를 410 °C로 하여 성장한 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer로 측정된 결과 2.7  $\mu$ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

**3.2 CuInSe<sub>2</sub> 결정의 화학 양론적 조성비**

CuInSe<sub>2</sub> 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 표 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cu, In, Se 에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cu 와 In 은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se 는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element 의 조성비와 결정의 조성비들이  $\pm 2$  % 오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

표 1. CuInSe<sub>2</sub> 다결정과 단결정 박막의 EDS 데이터.

Table 1. EDS data of CuInSe<sub>2</sub> polycrystal and single crystal thin film.

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting(%)	Growth(%)	Starting(%)	Growth(%)
Cu	18.896	19.121	19.121	19.084
In	34.144	34.243	34.243	34.256
Se	46.960	46.636	46.636	46.660

**3.3 Hall 효과**

성장된 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K 까지 온도 변화를 주면서 측정된 값들 중 이동도  $\mu$  값을 그림 9에 나타내었다. 그림 9에서 보는바와 같이 이동도가 상온에서는 296 cm<sup>2</sup>/V·sec였으며 Fujita[15]의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란 (lattice scattering), 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란 (impurity scattering)에 기인

한 것으로 생각된다. Carrier density 는 온도 1/T 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln n 값은 그림 10과 같다. 활성화에너지 E<sub>a</sub>는  $n \propto \exp(-E_a/kT)$  로부터 그림 10의 기울기에서 구한 결과 61 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 양의 값이어서 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 p형 반도체임을 알 수 있었다.

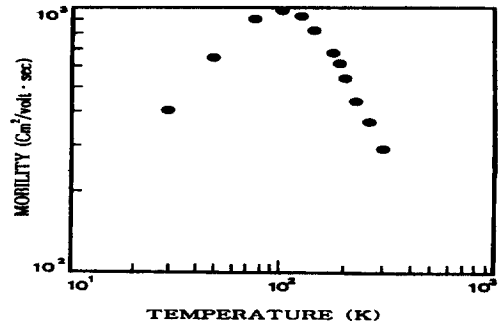


그림 9. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 이동도의 변화.

Fig. 9. Temperature dependence of mobility for CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

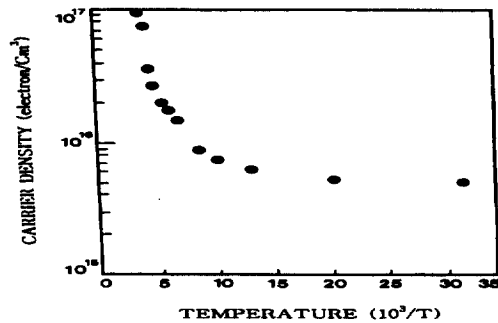


그림 10. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 운반자 농도의 변화.

Fig. 10. Temperature dependence of carrier density for CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

**3.4 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 에너지 띠틈**

단결정 박막의 광흡수 특성은 그림 11과 같다.

CuInSe<sub>2</sub>는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광 energy( $h\nu$ ) 및 광흡수 계수( $\alpha$ )와 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 energy gap ( $E_g$ ) 사이에는

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \quad (1)$$

의 관계가 있다. 그림 12에서 직선이  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당된다. 기판의 온도가 410 °C일 때 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 1.01 eV였다.

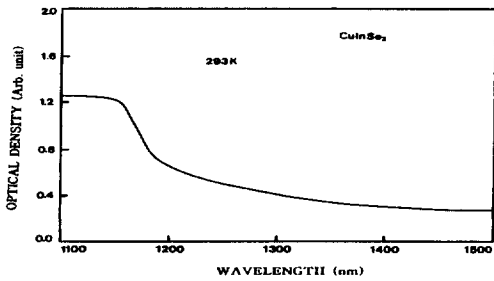


그림 11. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼.

Fig. 11. Optical absorption spectrum of CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

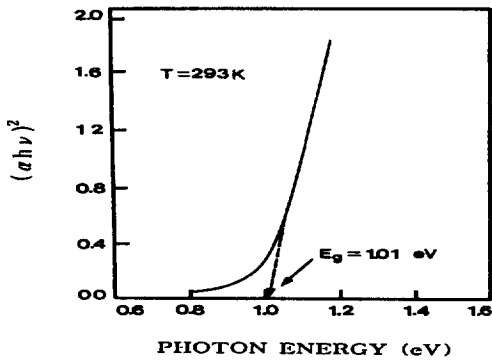


그림 12. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 입사 광자 에너지  $h\nu$ 대  $(\alpha h\nu)^2$ .

Fig. 12. Plots  $(\alpha h\nu)^2$  versus the incident photon energy  $h\nu$  for CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

### 3.5 광전류 (Photocurrent)

CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 293 K에서 10 K까지 온

도를 변화시켜 측정된 광전류 스펙트럼은 그림 13과 같으며 광전류 봉우리 위치를 표 2에 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 곳에서 관측할 수 있는데 그 이유는 CuInSe<sub>2</sub> 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 궤도가 p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>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 분석되고[16] 이와 관련된 모델의 미세구조를 그림 15에 보였다. 그림 14에서 보는 바와 같이 섬아연광(Zinc blende) 구조에서 정방정계 구조로 바뀌면서 crystal field에 의하여 가전자대  $\Gamma_{15}$ 는 이중축퇴된  $\Gamma_5$ 와 축퇴되지 않은  $\Gamma_4$ 로 나누어지고 여기에 spin-orbit 상호작용이 가해지면 가전자대  $\Gamma_5$ 는  $\Gamma_6$ 와  $\Gamma_7$ 로 나누어지고  $\Gamma_4$ 는  $\Gamma_7$ 가 된다. 따라서 그림 13의 293 K에서 10 K까지 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막에서 관측된 두개의 봉우리는 A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )와 B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ ) 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 77K에서 10 K까지의 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.

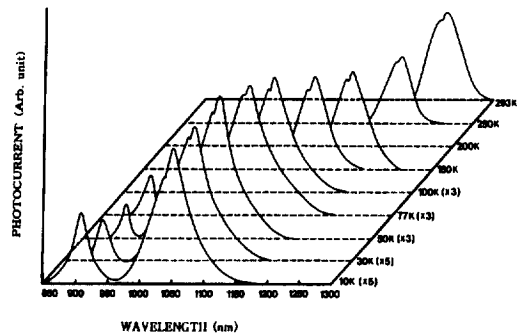


그림 13. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광전류 스펙트럼.

Fig. 13. Photocurrent spectra of CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

표 2. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광전류 스펙트럼의 온도 의존성.

Table 2. Temperature dependence of PC peaks for CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)	Energy difference	$\Delta$ So or $\Delta$ Cr	Fine structure
293	1226.9	1.0105	0.0061	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	1219.6	1.0166			B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
250	1188.0	1.0436	0.0061	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	1181.1	1.0497			B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
200	1141.0	1.0866	0.0060	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	1134.7	1.0926			B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
150	1111.0	1.1159	0.0059	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	1105.2	1.1218			B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
100	1080.5	1.1474	0.0062	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	1074.7	1.1536			B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
77	1068.8	1.1600	0.0060	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	1063.3	1.1660	0.1749	$\Delta$ So	B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	924.6	1.3409			C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
50	1057.4	1.1725	0.0061	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	1051.9	1.1786	0.1751	$\Delta$ So	B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	915.9	1.3537			C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
30	1051.1	1.1795	0.0060	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	1045.8	1.1855	0.1750	$\Delta$ So	B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	911.3	1.3605			C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
10	1047.5	1.1836	0.0061	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	1042.1	1.1897		$\Delta$ So	B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	908.4	1.3648	0.1751	$\Delta$ So	C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )

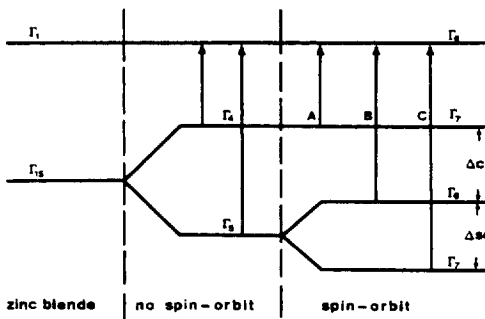


그림 14. CuInSe<sub>2</sub> 에너지 준위의 미세구조.  
Fig. 14. Fine structure for energy level of CuInSe<sub>2</sub>.

표 2의 10 K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대 갈라짐에 의해 생긴

$\Delta$ Cr의 측정값은 약 6.1 meV인데 Shay 등[16]이 보고한 6 meV 값들과 오차값이 0.1 meV 이어서 거의 일치하고 있고,  $\Delta$ So의 측정값 175.1 meV 역시 Shay[16]이 보고한 230 meV 값과 오차값이 54.9 meV 였는데 이오차값은 bulk 단결정과 단결정 박막에서 기인된 것으로 생각된다. 이때 10 K에서 측정되어진  $\Delta$ Cr과  $\Delta$ So의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

또한 Varshni 공식[17]에 의해 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도 의존성에 의한 에너지 띠간격  $E_g(T)$ 는 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 band edge에 해당되는 광전류 peak energy의 온도의존성으로 그림 15와 같다. 온도가 저온으로 내려감에 따라 광전류 peak energy는 선형적으로 증가하고 있으며 varshni 관계식은

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

이다. 이때  $E_g(0)$ 는 0 K에서 에너지갭,  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 상수이며,  $E_g(0)$ 는 1.1842 eV이고  $\alpha = 8.67 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta = 135.5$  K이다.

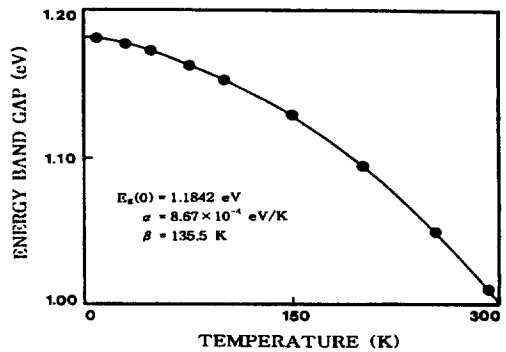


그림 15. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 띠간격 (실선은 Varshni 방정식을 나타냄).  
Fig. 15. Temperature dependence of the energy gap for CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

### 3.6 광발광(Photoluminescence)

그림 16은 10 K일 때 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. PL 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission-

영역으로 구분할 수 있다[18]. 그림 17에서 단파장대 지역에서 미약한 세기의 1098.7nm(1.1284eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠간격 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 작용하게 되며 각각의 pair는 수소원자처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화되어 있다. 이것을 free exciton이라 한다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \quad (3)$$

여기서  $E_{ex}^{Free}$ 는 free exciton의 결합에너지이다. 식 (3)로부터 10K일 때,  $E_g$ 를 1.1847 eV로 하여 구한 binding energy는 각각  $E_{ex}^{Free}=56.3$  meV로서 Shay등[19]이 reflectivity로부터 구한 exciton의 결합에너지 65.5 meV와 거의 잘 일치한다. 1098.7 nm(1.1284 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton emission인  $E_x$ 에 기인하는 것으로 생각된다. 1100.0 nm(1.1247 eV)와 1104.5 nm(1.1225 eV)의 봉우리는 bound exciton emission 스펙트럼으로 여겨진다. Bound exciton은 중성 혹은 대전된 주개(donor)와 받개(acceptor)에 free exciton이 속박되어 그 주위궤도를 운동하는 계를 말한다. Bound exciton complex가 소멸할 때 생기는 발광 스펙트럼은 free exciton보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \quad (4)$$

이다. 여기서  $E_{ex}^B$ 는 bound exciton의 결합에너지이다. 미약한 세기의 1100.0 nm(1.1247 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인  $V_{Se}$ 에 기인하는

( $D^0, X$ )인 것으로 생각된다. (4) 식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 3.7 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여

$$\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2 \text{로부터 주개의 이온화 에너지는 } 18.5$$

meV임을 알 수 있었다. 그림 16에서 가장 우세하게 보이는 1104.5 nm(1.1225 eV)봉우리는  $V_{Cu}$ 에 의한 acceptor-bound exciton인 ( $A^0, X$ )으로 설명할 수 있다. (4) 식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 5.9 meV임을 알 수 있었고,

$$\text{Haynes rule에 의하여 } \frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1 \text{로부터 구한}$$

받개의 이온화 에너지는 59 meV임을 알 수 있었다. 또한 ( $A^0, X$ )에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 p형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width half maximum: FWHM)값은 7 meV였다. 1137.6 nm(1.0899 eV)의 낮은 세기를 갖는 봉우리는 전도대의 전자가 중성 받개와 재결합( $e, A^0$ )하면서 발광하는 봉우리로 여겨진다. 그리고 1161.2 nm(1.0677 eV)의 봉우리는 이온화된 전자와 이온화된 받개에 포획된 정공의 재결합인 DAP(donor-acceptor pair)에 기인하는 광발광으로 생각되고, 1282.1 nm(0.9670 eV)의 봉우리는 SA(self-activated)에 기인하는 광발광 봉우리로서 해석되었다[20-22].

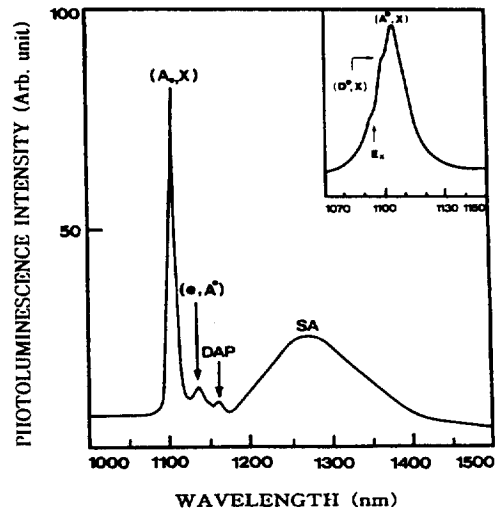


그림 16. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 10K에서 광발광 스펙트럼.

Fig. 16. Photoluminescence spectra at 10K of CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

#### 4. 결 론

CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막은 HWE 방법으로 성장되었다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 CuInSe<sub>2</sub> 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 기판의 온도가 410 °C, 증발원의 온도가 620 °C 일때 최적 성장 조건인데, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 128 arcsec였다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각  $9.62 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  인 p형의 단결정 박막 이었다.

광전류 봉우리의 10 K에서 단과장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된  $\Delta Cr$ (crystal field splitting)은 6.1 meV,  $\Delta So$  (spin orbit coupling)는 175.2 meV였다.

광발광 측정으로부터 우리는 질이 좋은 결정에서만 관측되는 free exciton 발광을 관측하였다. P-형임을 나타내는 매우 강한 세기의 중성 반개 bound exciton의 반폭치는 7 meV이었고 결합에너지는 5.9 meV, 그리고 활성화 에너지는 59 meV로써 SA가 중성 반개 역할 한 것으로 해석되었다.

#### 감사의 글

본 논문은 2000년도 조선대학교 학술 연구비 지원에 의해서 연구된 논문임.

#### 참고 문헌

- [1] Richard K. Ahrenkiel and T. R. Massopust, "Heterojunction formation in (Cd,Zn)S/CuInS<sub>2</sub> ternary solar cells", Appl. Phys. Lett., Vol.43, No.7, pp.658-661, 1983.
- [2] Sigurd Wagner, J. L. Shay, and P. Migliorato, "CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction photovoltaic detectors", Applied Physics Letters, Vol.25, No.8, pp.434-435, 1974.
- [3] P. Migliorato, and J. L. Shay, "Analysis of the electrical and luminescent properties of CuInSe<sub>2</sub>", J. Appl. Phys., Vol.146, No.4, pp.1777-1782, 1975.
- [4] C. Rincon, and G. Sanchez, "Luminescence and impurity states in CuInSe<sub>2</sub>, Crystal Research Technology" Vol.16, 19S1, pp.1369-1376, 1983.
- [5] D. Haneman and J. Szot, "Polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> photoelectrochemical cells", Appl. Phys. Lett., Vol.46, No. 8, pp.778-780, 1985.
- [6] V. Riede, H. Neumann and Xuan Nguyen, "Infrared lattice vibration spectra of CuInSe<sub>2</sub>", Solid state communication, Vol.28, pp.449-454, 1978.
- [7] I. Shih, C. H. Champness, and A. Vahid Shahihi, "Growth by directional freezing of CuInSe<sub>2</sub> and diffused homojunctions in bulk material", Solar cells, Vol.16, pp.27-41. 1984.
- [8] David Cahen, P. J. Ireland, L. L. Kazmerski, and F. A. Thiel, "X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic analysis of surface treatments and electrochemical decomposition of CuInSe<sub>2</sub> photo electrodes", J. Appl. Phys., Vol.57, No.2, pp.4761-4771, 1985.
- [9] Kwang joon Hong, and T. S. Jeong, "The optical properties of CdS crystal grown by the sublimation method", Journal of Crystal Growth, Vol. 218, pp. 19-26, 2000.
- [10] W. Horig, and H. Sobotta, "The optical properties of CuInSe<sub>2</sub> thin films", Thin Solid Films, Vol.48, pp.67-72, 1978.
- [11] Kwang joon Hong, and T. S. Jeong, "The characterization of ZnSe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy", Journal of Crystal Growth, Vol. 172, pp. 89-96, 1997.
- [12] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions" Caddson - Wesley, chap 11, 1985.
- [13] J. Parkes, and M. J. Hampshire, "Growth of large CuInSe<sub>2</sub> single crystals" J. Appl. Cryst. Vol.6, pp.414-417. 1973.
- [14] Elizabeth A. wood, Crystal Orientation manual, Columbia university press, 1963.
- [15] H. Fujita, "Electron radiation damage in Cadmium-Selenide crystal at liquid-helium temperature," J. Phys. Soc., Jpn., 20, pp.109-113, 1965.
- [16] J. L. Shay, and J. H. Wernick, Ternary chalcopyrite semiconductor: electronic properties, and applications, pergamon press, chap.4, 1975.
- [17] V. P. Varshni, "Far-infrared optical

- absorption of  $Fe^{2+}$  in ZnSe", *Physica* 34, pp. 149-154, 1967.
- [18] Boy D, G. D., Kasper, H. M., and McFee, J. H, *IEEE*, "Infrared absorption and Luminescence spectra of  $Fe^{2+}$  in cubic ZnS: role of the Jahn-Teller coupling" *J. Quantum Electro* QE7, pp.563-567, 1971.
- [19] J. E. Jaffe, and Alex zunger, "The of band-gap anomaly in  $ABC_2$  chalcopyrite semiconductors" *physicalrevie B*, Vol.29, No.4, pp.1882-2006, 1984.
- [20] 최원봉, 김종민, " Carbon nanotube field emission display", *전기전자재료*, Vol.12, No.7, pp7-11, 1999.
- [21] 최원봉,이내성,김종민, "탄소나노튜브를 이용한 전계 방출 디스플레이", *전기전자재료*, Vol. 13, No.5, pp. 44-48, 2000.
- [22] 류정탁, 김연보, K.Oura, "RF power dependence on field emission property from carbon thin film grown by PECVD", *한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집*, Vol.13, No.1, pp. 519-523, 2000.