

The study of growth and characterization of CuGaSe₂ single crystal thin films by hot wall epitaxy

K.J. Hong and H.W. Baek

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

(Received March 31, 2000)

Abstract The stoichiometric mixture of evaporating materials for the CuGaSe₂ single crystal thin films were prepared from horizontal furnace. Using extrapolation method of X-ray diffraction patterns for the polycrystal CuGaSe₂, it was found tetragonal structure whose lattice constant a_0 and c_0 were 5.615 Å and 11.025 Å, respectively. To obtain the single crystal thin films, CuGaSe₂ mixed crystal was deposited on thoroughly etched GaAs(100) by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperature were 610°C and 450°C respectively, and the growth rate of the single crystal thin films was about 0.5 μm/h. The crystalline structure of single crystal thin films was investigated by the double crystal X-ray diffraction (DCXD). Hall effect on this sample was measured by the method of van der Pauw and studied on carrier density and mobility depending on temperature. From Hall data, the mobility was likely to be decreased by piezoelectric scattering in the temperature range 30 K to 150 K and by polar optical scattering in the temperature range 150 K to 293 K. The optical energy gaps were found to be 1.68 eV for CuGaSe₂ single crystal thin films at room temperature. The temperature dependence of the photocurrent peak energy is well explained by the Varshni equation then the constants in the Varshni equation are given by $\alpha = 9.615 \times 10^{-4}$ eV/K, and $\beta = 335$ K. From the photocurrent spectra by illumination of polarized light of the CuGaSe₂ single crystal thin films. We have found that values of spin orbit coupling Δ_{So} and crystal field splitting Δ_{Cr} was 0.0900 eV and 0.2498 eV, respectively. From the PL spectra at 20 K, the peaks corresponding to free bound excitons and D-A pair and a broad emission band due to SA is identified. The binding energy of the free excitons are determined to be 0.0625 eV and the dissipation energy of the acceptor-bound exciton and donor-bound exciton to be 0.0352 eV, 0.0932 eV, respectively.

HWE(Hot wall epitaxy)에 의한 CuGaSe₂ 단결정 박막 성장과 특성에 관한 연구

홍광준, 백형원

조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

(2000년 3월 31일 접수)

요약 수평진기로서 CuGaSe₂ 다결정을 합성하여 HWE(Hot Wall Epitaxy) 방법으로 CuGaSe₂ 단결정 박막을 반절연성 GaAs(100)기판 위에 성장하였다. CuGaSe₂ 단결정박막은 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 450°C로 성장하였다. 이때 성장된 단결정 박막의 두께는 2.1 μm였다. 단결정 박막의 결정성의 조사에서 20K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 672.6 nm(1.8432 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났으며, 또한 이중결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)도 138 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운전자 농도와 이동도는 293 K에서 각각 4.87×10^{23} electron/m³, 1.29×10^2 m²/v-sec였다. CuGaSe₂ 단결정 박막의 광전류 단파장대 봉우리로부터 20 K에서 측정된 Δ_{Cr} (crystal field splitting)은 약 0.0900 eV, Δ_{So} (spin orbit coupling)는 0.2498 eV였다. 20 K에서 광발광 봉우리의 667.6 nm(1.8571 eV)는 free exciton(E_x), 672.6 nm(1.8432 eV)는 acceptor-bound exciton 인 I_2 와 679.3 nm(1.8251 eV)는 donor-bound exciton인 I_1 였다. 또한 690.9 nm(1.7945 eV)는 donor-acceptor pair(DAP) 발광 P_0 이고 702.4 nm(1.7651 eV)는 DAP-replica P_1 , 715.0 nm(1.7340 eV)는 DAP-replica P_2 , 728.9 nm(1.7009 eV)는 DAP-replica P_3 , 741.9 nm(1.6711 eV)는 DAP-replica P_4 로 고찰된다. 912.4 nm(1.3589 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.

1. 서 론

CuGaSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 energy gap이 1.68 eV[1]인 직접천이형 반도체이어서 LED (Light Emitting Diode)[2-5], 발광소자, 태양전지[6-7], 광전도 소자에 응용성이 기대되고 있어 주목되는 물질이다 [8-9]. CuGaSe₂의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique[10], chemical vapour transport[11], zone levelling[12], liquid encapsulated czochralski(LEC)법 [13], 진공 증착법[14], e-beam 증착법[15], Hot Wall Epitaxy(HWE)[16] 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원 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[17]. Bridgman-Stockbarger technique[10], chemical vapour transport[11]법으로 성장시킨 CuGaSe₂단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CuGaSe₂ 단결정 박막의 기본물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 6N의 Cu, Ga, Se 시료를 mole비로 칭량하여 starting element로 사용하여, 제작된 수평 전기로에서 용융 성장법으로 CuGaSe₂ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)를 측정하여 결정 구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인 하였다. 합성된 CuGaSe₂ 다결정은 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs(100)기판 위에 CuGaSe₂ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 회절 곡선(double crystal X-ray diffraction rocking curve, DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 그리고 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 에너지 준위의 분리(splitting) ΔCr 과 ΔSo 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

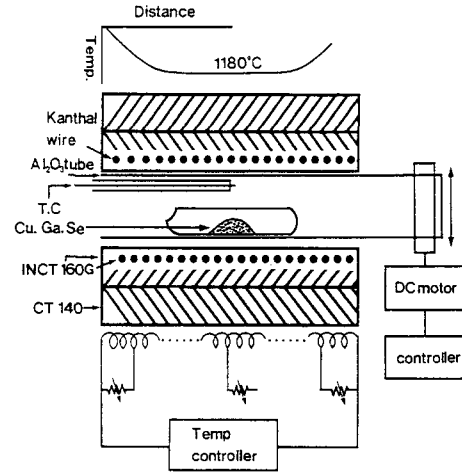


Fig. 1. A schematic diagram of horizontal furnace for synthesizing of CuGaSe₂ polycrystal.

2.1. CuGaSe₂ 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6N), Ga(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)을 mole비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들어, Fig. 1과 같은 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 중심의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 다시 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1180°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ingot을 얻었다.

2.2. HWE에 의한 CuGaSe₂ 단결정 박막성장

단결정 박막 성장은 Fig. 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 칸탈선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 들레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CuGaSe₂ 다결정의 분말을 사용하였고 반절연성 GaAs(100)기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 450°C로 하여 0.5 $\mu\text{m/hr}$ 성장속도로 성장하였다.

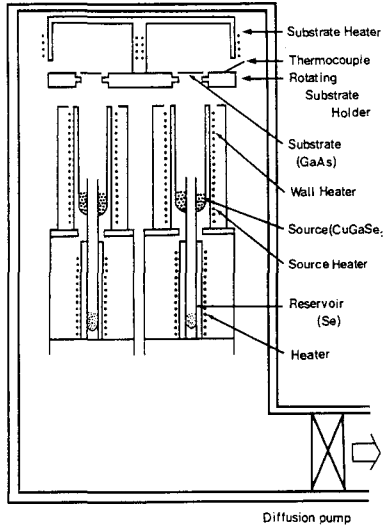


Fig. 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

2.3. 결정구조

분말법을 이용하여 합성된 다결정 CuGaSe₂의 결정구조와 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 CuGaSe₂ 단결정 박막의 결정성은 Photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 회절 곡선(double crystal X-ray diffraction rocking curve, DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 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 파장 1.542 Å인 Cu-K α 를 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 Pauw방법으로 hall 효과를 측정하였다.

2.5. 광전류(Photocurrent) 측정

CuGaSe₂ 단결정 박막표면에 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, 391A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815 M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrell

Ash, 82 - 000, f: 0.5 m series)는 1180 grooves/nm(λ : 190 nm~910 m)를 사용하였다.

2.6. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 CuGaSe₂ 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 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.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. CuGaSe₂의 결정구조

3.1.1. CuGaSe₂ 다결정의 결정구조

합성된 CuGaSe₂ 다결정을 분말로 만들어 X-ray 회절 무늬를 측정하여 Fig. 3에 보였다. Fig. 3에서의 측정된 회절무늬는(112), (220), (204), (312), (216), (400), (003), (332), (316), (424), (225), (512), (408), (532), (516), (311), (623), (601), (536), (448), (712) 면 등에서 피크가 나타나고 있으며 이들 회절무늬로부터(hkl)을 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수는 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[18]으로 구한 결과는 각각 Fig. 4와 5에 보였다. Fig. 4와 5에서 보는 바와 같이 다결정의 격자상수 $a_0 = 5.615$ Å과 $c_0 = 11.025$ Å

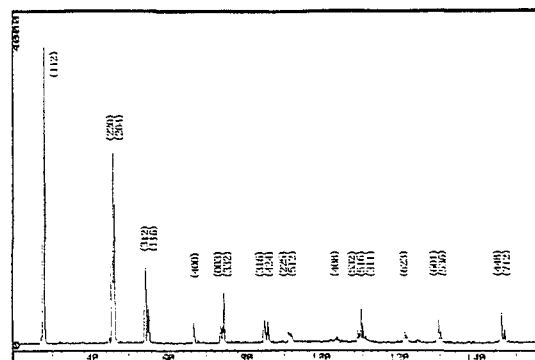


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CuGaSe₂ polycrystal.

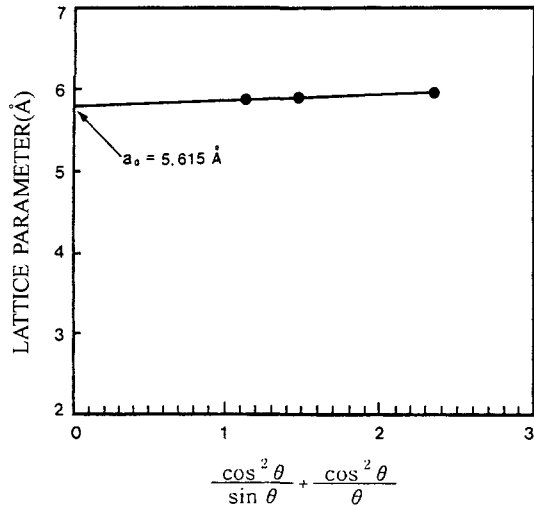


Fig. 4. Lattice parameter a_0 of CuGaSe_2 polycrystal.

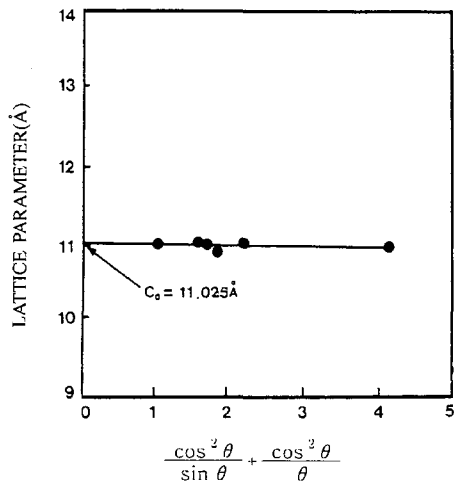


Fig. 5. Lattice parameter c_0 of CuGaSe_2 polycrystal.

이었다. 이 값은 Nartinez 등이[19] 보고한 격자 상수 $a_0 = 5.620 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 11.026 \text{ \AA}$ 이 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.1.2. HWE에 의한 CuGaSe_2 단결정 박막의 성장 조건

HWE에 의한 CuGaSe_2 단결정 박막 성장은 우선적으로 반결연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 610°C , 기판의 온도를 $410\sim 470^\circ\text{C}$ 로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 6은 기판의 온도를 450°C 로 하여 성장한 단결정 박막으로 20 K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 $672.6 \text{ nm}(1.8432 \text{ eV})$ 에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장

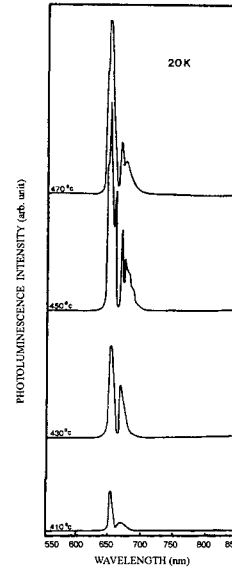


Fig. 6. PL spectrum at 20 K for various substrate temperatures.

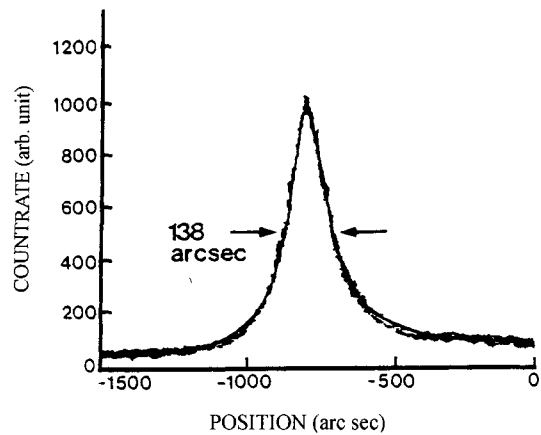


Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of CuGaSe_2 single crystal thin films grown at substrate temperature 450°C .

된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 박막들의 이중결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정 한 결과, Fig. 7과 같이 기판의 온도가 450°C 일 때 반폭치(FWHM)값이 138arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 450°C , 증발원의 온도가 610°C 임을 알 수 있었다. CuGaSe_2 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger[20] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하

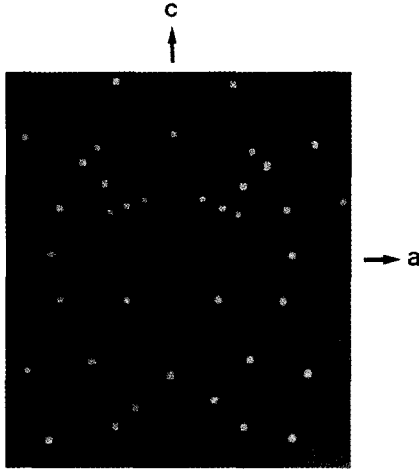


Fig. 8. Black-reflection Laue patterns for the (110) plane.

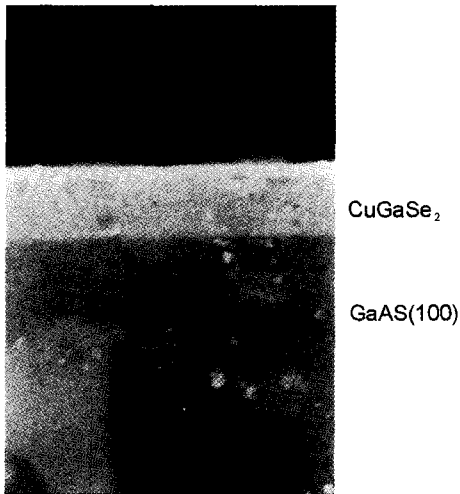


Fig. 9. Cross section of CuGaSe₂ single crystal thin films grown at substrate temperature 450°C.

였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CuGaSe₂ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 8은 (110)면임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 450°C로 하여 성장한 CuGaSe₂ 단결정 박막의 두께는 Fig. 9에서 2.1 μm로 성장되었음을 알 수 있었다. Fig. 10은 이때 표면사진으로 단결정 박막이 균일하게 성장되었음을 보여 주고 있다.

3.2. CuGaSe₂ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

CuGaSe₂ 다결정과 단결정 박막 성분 및 조성의 EDS

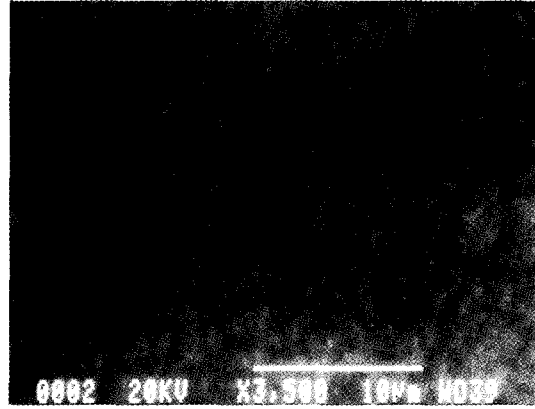


Fig. 10. Surface photograph of CuGaSe₂ single crystal thin films grown at substrate temperature 450°C.

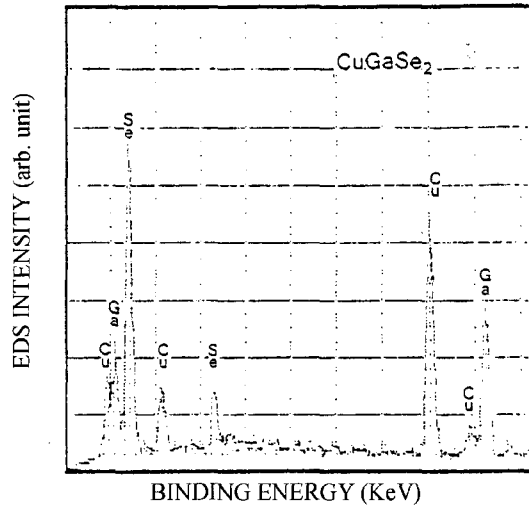


Fig. 11. EDS data of CuGaSe₂ single crystal thin films.

스펙트럼을 Fig. 11에 보였다. EDS 스펙트럼은 99.9999%의 순도를 갖는 Cu, Ga, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cu와 Ga은 L-선 특성 X-선을

Table 1

EDS data of CuGaSe₂ polycrystal and single crystal thin films

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Cu	37.610	36.880	36.880	37.426
Ga	40.034	40.799	40.799	40.591
Se	22.356	22.319	22.321	21.983
Si	0	0.002	0	0

Table 2
Resultant analysis on Hall effect of CuGaSe₂ single crystal thin films grown by HWE

Temp. (k)	Carrier density n (m ⁻³)	Hall coefficient RH (m ³ /c)	Conductivity σ ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	Hall mobility μ (m ² /v-sec)
293	4.87×10^{23}	2.45×10^{-5}	684.24	1.29×10^{-2}
270	3.45×10^{23}	4.87×10^{-5}	655.27	3.19×10^{-2}
250	2.75×10^{23}	7.28×10^{-5}	548.49	3.91×10^{-2}
230	2.44×10^{23}	3.43×10^{-5}	536.67	4.86×10^{-2}
200	1.57×10^{23}	4.63×10^{-5}	487.66	5.53×10^{-2}
180	9.58×10^{22}	3.93×10^{-5}	470.54	6.73×10^{-2}
150	7.75×10^{22}	3.10×10^{-5}	425.31	7.89×10^{-2}
130	4.48×10^{22}	4.68×10^{-5}	371.18	6.58×10^{-2}
100	2.67×10^{22}	5.56×10^{-5}	358.47	5.21×10^{-2}
77	1.81×10^{22}	7.12×10^{-4}	285.58	3.84×10^{-2}
50	1.31×10^{22}	5.64×10^{-4}	272.93	2.76×10^{-2}
30	1.28×10^{22}	4.97×10^{-4}	269.94	1.85×10^{-2}

이용하고 Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. Fig. 11에서 Cu, Ga, Se에 해당하는 뚜렷한 특성 X-선 봉우리가 나타나고 있다. 이들의 면적 비에 따른 조성비 값을 Table 1에 보였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 성장된 결정의 조성비들이 $\pm 3\%$ 오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다. CuGaSe₂ 다결정에서 나타난 Si는 다결정 합성할 때 quartz tube로부터 유입된 것으로 생각되어진다. 그래서 CuGaSe₂ 단결정 박막을 성장시키기 전에 합성된 다결정 ingot를 약 2 mm 두께로 깎아내고, chemical etching 후 단결정 박막을 성장시켜 EDS를 조사한 결과 단결정 박막에서는 Si가 나타나지 않음을 알 수 있었다.

3.3. Hall 효과

성장된 박막의 hall 효과를 van der Pauw 방법으로

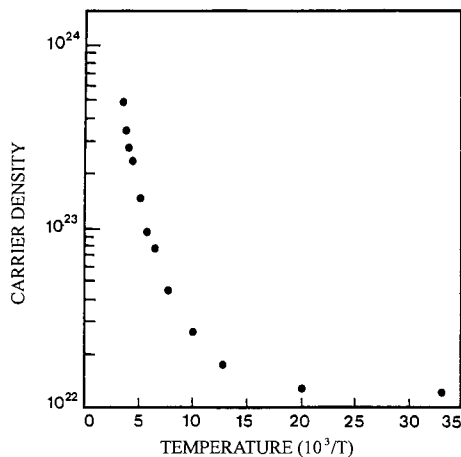


Fig. 12. Temperature dependence of carrier density for CuGaSe₂ single crystal thin films.

293 K에서 30 K까지 변화시키면서 측정하여 Table 2에 보였다. 이때 hall 계수들이 양의 값이어서 p형 반도체임을 알 수 있었다. 전하농도와 hall 이동도의 온도의존성을 Fig. 12와 Fig. 13 각각 보였다. Fig. 12의 $\ln n$ 대 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 0.27 eV였고, Fig. 13으로부터 hall 이동도는 Fujita[21] 등의 결과와 같이 30 K에서 150 K까지는 piezoelectric 산란에 기인하고, 150 K에서 293 K까지는 polar optical 산란에 따라 감소하였다.

3.4. CuGaSe₂ 단결정 박막의 에너지 띠틈

단결정 박막의 광흡수 특성은 Fig. 14와 같다. CuGaSe₂는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광 energy(hv) 및 광흡수 계수(α)와 CuGaSe₂ 단결정 박막의 energy gap (E_g) 사이에는

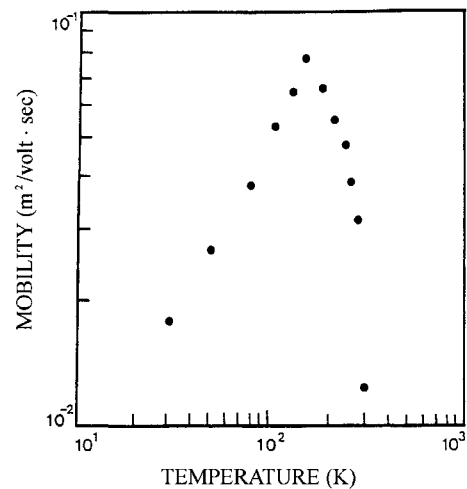


Fig. 13. Temperature dependence of mobility for CuGaSe₂ single crystal thin films.

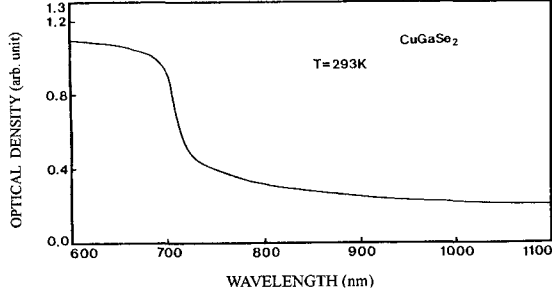


Fig. 14. Optical absorption spectrum of CuGaSe₂ single crystal thin film.

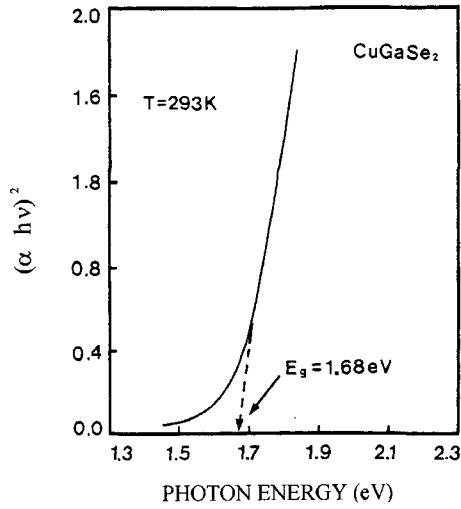


Fig. 15. Plots $(\alpha hv)^2$ versus the incident photon energy hv for CuGaSe₂ single crystal thin film.

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

의 관계가 있다[22]. Fig. 15에서 직선이 $(\alpha hv)^2 = 0$ 인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당된다. 기판의 온도가 450°C일 때 CuGaSe₂ 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 1.68 eV였다.

3.5. 광전류(Photocurrent)

Fig. 16은 CuGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 상온에서 20 K까지 측정된 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 3과 같다. 광전류 스펙트럼에 대하여 Gudden 등[23-24]은 광전도 재료를 물질자체의 고유한 성질에 직접 관계되는 idiochromatic 물질과 불순물 또는 vacancy defect와 같은 imperfection에 직접 관계하는 allochromatic 물질로 분류하였다. Idiochromatic 물질은 흡수단의 파장(에너지)에서 광전도도

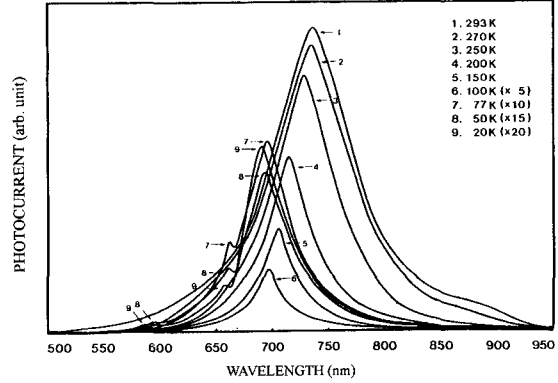


Fig. 16. Photocurrent spectra of CuGaSe₂ single crystal thin films.

Table 3
Temperature dependence of PC peaks for CuGaSe₂ single crystal thin films

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy difference (eV)	ΔSo or ΔCr	Fine structure
293	737.9	1.6802		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
270	734.0	1.6891		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
250	728.7	1.7014		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
200	717.1	1.7289		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
150	706.7	1.7543		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
100	698.6	1.7747		A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
77	695.8	1.7818	0.0899	ΔCr A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$)
50	662.4	1.8717		
50	693.1	1.7888	0.0901	ΔCr A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
50	659.9	1.8789	0.2119	ΔSo B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
50	593.0	2.0908		
20	690.8	1.7948	0.0900	ΔCr A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
20	657.8	1.8848	0.2498	ΔSo B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
20	591.0	2.0978		

가 극대를 이루는 물질이며 allochromatic 물질은 imperfection에 기인하는 장파장대 근방에서 광전도도가 극대를 이루는 물질이다. Allochromatic 물질에서 imperfection이 하는 역할은 네가지로 나누어 살펴볼 수 있다[25]. 첫째는 주개와 받개에 의한 압전도도의 변화이다. p형의 경우 받개는 전도도 증가에 기여하는 반면, 주개는 감소에 기여한다. 둘째는 재결합중심에 의한 광전도도의 감소이다. 셋째는 trapping 중심으로 작용하였다. 감도를 증가시키는 imperfection은 응답속도를 감소시키고 감도를 감소시키는 imperfection은 응답속도를 증가시킨다. 넷째는 imperfection에 기인하는 광전도도의 주개는 장파장대로 변위된다. 그러므로 CuGaSe₂ 단결정 박막의 광전류봉우리는 에너지 띠간격에 기인하는 봉우리로 관측되었다. 따라서 Varshni 공식

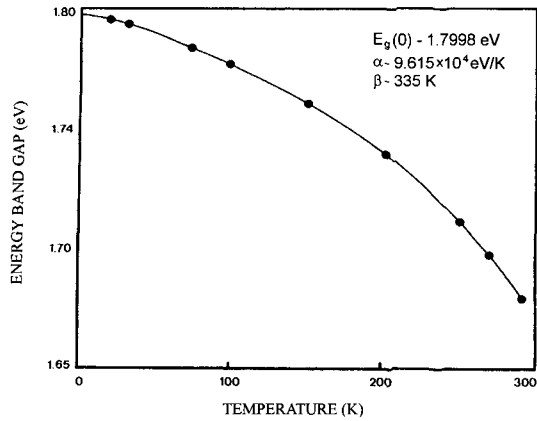


Fig. 17. Temperature dependence of the energy gap in CuGaSe₂ single crystal thin films (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

[26]에 의해 CuGaSe₂ 단결정 박막의 온도의존성에 의한 에너지 띠틈 $E_g(T)$ 은 CuGaSe₂ 단결정 박막의 band edge에 해당되는 광전도 peak energy의 온도의존성은 Fig. 17과 같다. 온도가 저온으로 내려감에 따라 광전도도의 peak의 energy는 선형적으로 감소하고 있으며 varshni 관계식[26]

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

이다. 이때 $E_g(0)$ 는 0 K에서 에너지갭, α , β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 1.7998 eV이고 $\alpha = 9.615 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 335$ K이다. Fig. 16에서 에너지 띠틈에 대응하는 광전류 봉우리보다 단파장 영역에서 광전류가 감소한다. 그 이유는 단파장 영역에서 흡수계수가 매우 크기 때문에 차단파장이 만들어지고, 광흡수는 대부분 재결합 시간이 짧은 표면에서 일어난다. 이때 생긴 전자와 정공은 바로 결합하게 되어 전도전자로서의 수명이 짧아 에너지 띠틈에 대응하는 봉우리보다 단파장 영역에서는 광전류 감소현상이 일어난다. Fig. 16의 광전류 봉우리들은 Fig. 18의 미세구조에 의해서 다음과 같이 분석된다. 293 K에서 100 K까지 CuGaSe₂ 단결정 박막에서 관측된 한 개의 봉우리는 A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 77 K에서 관측된 두 개의 봉우리는 A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$), B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$) 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 50 K에서 20 K까지 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 20 K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대가 갈라짐에 의해 생긴 ΔCr 의 측정값은 약 0.0900 eV인데 H.M. Kasper 등[27]이 보고한 0.0910 eV 값들과 잘 일치하고 있고, ΔSo 의 측정값 0.2498 eV 역시 H.M.

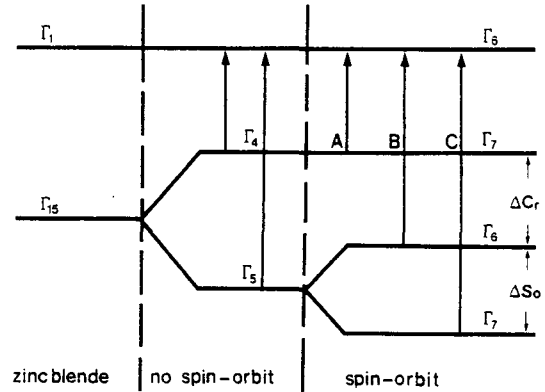


Fig. 18. Fine structure of energy levels of CuGaSe₂.

Table 4
Peaks of Photoluminescence spectra of CuGaSe₂ single crystal thin films at 20 K

Wavelength (nm)	Energy (eV)	Peak position
667.6	1.8571	E _x
672.6	1.8432	I ₂
679.3	1.8251	I ₁
690.9	1.7945	DAP(P ₀)
702.4	1.7651	P ₁
715.0	1.7340	P ₂
728.9	1.7009	P ₃
741.9	1.6711	P ₄
912.4	1.3589	SA

Kasper[27]가 보고한 0.2310 eV 값과 잘 일치하고 있다. 이때 20 K에서 측정되었던 ΔCr 과 ΔSo 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

3.6. 광발광(Photoluminescence)

Fig. 19는 CuGaSe₂ 단결정 박막의 20 K에서 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. Fig. 19에서 667.6 nm의 peak는 free exciton emission spectrum이다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 band gap 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 작용하게되며 각각의 쌍은 수소원자처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화되어있다. 이것을 free exciton이라 한다. Free exciton은

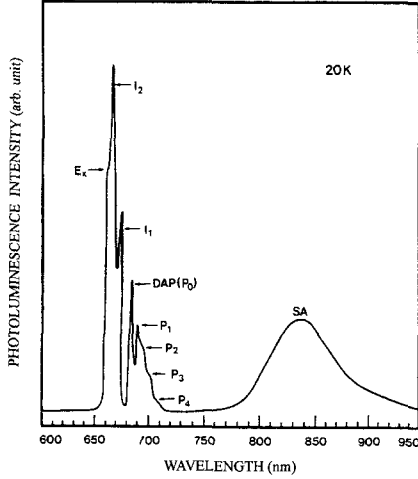


Fig. 19. Photoluminescence spectrum of CuGaSe₂ single crystal thin films at 20 K.

불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

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

에서 20 K일 때, E_g 를 1.7945 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 $E_{ex}^{Free} = 0.0260$ eV로서 Masami Susaki와 Takeshi Miyanchi[28]가 reflectivity로부터 계산한 exciton binding energy인 0.0520 eV와 거의 잘 일치한다. 667.6 nm(1.8571 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton(E_x)으로 관측되었다. CuGaSe₂ 시료는 free exciton이 관측되는 것으로 보아 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. 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 결합중심에 exciton이 결합된 에너지이다. 672.6 nm(1.8432 eV)를 중성 acceptor-bound exciton인 Vcu 광발광 봉우리 또는 중성 shallow donor에 기인하는 I_2 인 것으로 생각된다. (4)식으로부터 구한 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 0.0352 eV였으며 $E_{BX}/E_A \approx 0.1$ 으로부터 구한 주개의 이온화 에너지는 약 0.3522 eV 정도임을 알 수 있다. 679.3 nm(1.8251 eV)는 Vse에 의한 중성 donor-bound exciton에 기인하는 광발광 봉우리 I_1 인 것으로 생각된다. (4)식으로부터 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0932 eV임을 알 수 있고, $E_{BX}/E_A \approx 0.2$ 로부터 받개의 이온화 에너지를 0.4660 eV임을 알 수 있었다. 690.9 nm(1.7945 eV)의 peak donor-acceptor pair(DAP) 발광 P_0 이고, 702.4 nm(1.7651 eV)는 DAP-replica P_1 ,

715.0 nm(1.7340 eV)는 DAP-replica P_2 , 728.9 nm(1.7009 eV)는 DAP-replica P_3 , 741.9 nm(1.6711 eV)는 DAP-replica P_4 로 고찰된다. 912.4 nm(1.3589 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰된다.

4. 결 론

수평전기로서 CuGaSe₂ 다결정을 합성한 다음, HWE 방법으로 CuGaSe₂ 단결정 박막을 성장하여 기본 물성과 광전기적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 합성된 CuGaSe₂ 다결정의 X선 회절 무늬로부터의 삼각형으로 구한 격자상 수는 $a_0 = 5.615$ Å, $c_0 = 11.026$ Å였다. CuGaSe₂ 단결정 박막은 기판의 온도를 450°C, 증발원의 온도를 610°C로 성장하였을 때 PL exciton 스펙트럼이 가장 강하게 나타나고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM) 값이 138 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건이었다.

2) CuGaSe₂ 단결정 박막의 hall 효과를 측정한 결과 p형 반도체임을 알 수 있었다. 운반자 농도의 $\ln n$ 대 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 0.27 eV로 측정되었다. hall 이동도는 30 K에서 150 K까지는 piezoelectric 산란에 기인하고 150 K에서 293 K까지는 polar optical 산란에 따라 감소하였다.

3) HWE 방법으로 성장한 CuGaSe₂ 단결정 박막의 광 흡수 특성 조사에 의해 상온에서 energy gap이 1.68 eV임을 알았다.

4) CuGaSe₂ 단결정 박막의 광전류 봉우리들은 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리와 단파장내에서 가전자 갈라짐에 의한 광전류 봉우리가 관측되었다. 293 K에서 100 K까지는 한 개의 봉우리는 $A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$ 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 77K에서의 두 개의 봉우리는 $A(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$, $B(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$ 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 50 K에서 20 K까지 세 개 봉우리는 $A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$, $B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$, $C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$ 전이에 의한 광전류 봉우리로 관측되었다. 20 K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대가 갈라짐에 의해 생긴 ΔCr 은 약 0.0900 eV, ΔSo 는 0.2498 eV였다. 이때 20 K에서 측정되어진 ΔCr 과 ΔSo 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

5) 20 K에서 광발광 봉우리의 667.6 nm(1.8571 eV)는 free exciton(E_x), 672.6 nm(1.8432 eV)는 acceptor-bound exciton인 I_2 와 679.3 nm(1.8251 eV)는 donor-bound exciton인 I_1 였다. 또한 690.9 nm(1.7945 eV)는 donor-acceptor pair(DAP) 발광 P_0 이고 702.4 nm(1.7651 eV)는 DAP-

replica P₁, 715.0 nm(1.7340 eV)는 DAP-replica P₂, 728.9 nm(1.7009 eV)는 DAP-replica P₃, 741.9 nm(1.6711 eV)는 DAP-replica P₄로 고찰된다. 912.4 nm(1.3589 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.

감사의 글

본 논문은 1999년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해서 연구된 논문임.

참고 문헌

- [1] J.L. Shay and J.H. Wernick (Ternary Chalcopyrite Semiconductor: Growth, Electronic Properties and Applications, Pergamon, Elmsford, New York, 1975) p. 139.
- [2] R.C. Eckardt, Y.X. Fan, R.L. Byer, C.L. Marquardt, M.E. Storm and L. Esterowitz, Appl. phys. Lett. 49 (1986) 608.
- [3] T. Elsaesser, A. Seilmeier, W. Kaiser, P. Koidls and G. Brandt, Appl. phys. Lett. 44 (1984) 383.
- [4] W.E. Devaney, W.S. Chen, J.M. Stewart and R.A. Mickelsen, IEEE Trans. Electron Device 37 (1990) 428.
- [5] B.M. Basol and V.K. Kapur, IEEE Trans. Electron Device 37 (1990) 418.
- [6] H.M. Kasper, J. Appl. Phys. Rev. B6 (1972) 3008.
- [7] L.S. Lerner, J. Phys. Chem. Solids 27 (1996) 1402.
- [8] C. Paorici, N. Romeo, G. Sberbeglieri and L. Tarricone, J. Luminescence 15 (1977) 101.
- [9] N. Romeo, G. Sberveglieri, L. Tarricone and C. Paorici, Appl. Phys. Lett. 30 (1977) 108.
- [10] B. Tell and H.M. Kasper, Phys. Rev. B6 (1972) 3008.
- [11] M. Susaki, T. Miyauchi, H. Horinaka and N. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 1555.
- [12] H. Matthes, R. Viehman and N. Marschell, Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 237.
- [13] P. Korczak and C.B. Staff, J. Crystal Growth 125 (1974) 386.
- [14] A. Smith, J. Vac. Si. Technol. 15 (1987) 353.
- [15] J. Arias, M. Zandman, J.G. Pasko, S.H. Shin, L.D. Bubulac, R.E. Dewanes and W.E. Tennart, J. Appl. Phys. 69 (1991) 2143.
- [16] K.K. Muravyeva, I.P.K. Kinn, V.B. Aleakvsky and I.N. Anikin, Thin Solids Films 10 (1972) 355.
- [17] J.T. Calow, D.L. Kirr and S.J.T. Owen, Thin Solid Films 9 (1970) 409.
- [18] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions. Caddson-Wesley, 1985, chap 11.
- [19] L. Nartinez, S.A. Lopez-Rivera and V. Sagredo, II Nouvo Ciouvo Cinento D2(6) (1983) 1687.
- [20] Elizabethh. A. Wood, Crystal Orientation manual, Columbia University Press (1963).
- [21] H. Fujita, J. Phys. Soc. 20 (1965)109.
- [22] J.I. Pankove, Optical Process in Semiconductor. (Dover Publications, New York, 1971) p. 36.
- [23] den and R.B. GudPohl, Z. Physik. 3 (1920) 98.
- [24] B. Gudden and R. Pohl, Z. Physik. 5 (1921) 176.
- [25] R.H. Bube, Photoconductivity of Solids. (Wiley, New York, 1960) p. 130.
- [26] Y.P. Varshni, Physica. 34 (1967) 149.
- [27] H.M Kasper and J.C. Shay, Physical Review Letters. 29 (1972) 1162.
- [28] Masami Susaki, Takeshi Miyanchi, Japaness. Journal of Applied Physics 17 (1978) 1555.