

# Hot Wall Epitaxy (HWE) 법에 의한 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류연구

홍광준\*, 박창선\*\*

\*조선대학교 물리학과, \*\*조선대학교 신금속소재공학부

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

Kwangjoon Hong\*, Changsun Park\*\*

\* Department of Physics, Chosun University,

\*\* Division of metallurgical and Material Science Engineering, Chosun University

### Abstract

The stoichiometric mixture of evaporating materials for the CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, CuInTe<sub>2</sub> mixed crystal was deposited on throughly 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 $\mu$ m/h. The crystalline structure of single crystal thin films was investigated by the double crystal X-ray diffraction(DCXD). From the photocurrent spectra, we have found that values of spin orbit coupling  $\Delta$ So and crystal field splitting  $\Delta$ Cr were 0.2833eV and 0.1200eV, respectively.

### 1. 서 론

CuInTe<sub>2</sub>는 I-III-VI<sub>2</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 energy gap이 1.06 eV<sup>1)</sup>인 직접전이형 반도체이어서 광검출기(Photodetector)<sup>2-4)</sup>, 태양전지<sup>5-6)</sup>, 광전도 소자에 응용성이 기대되고 있어 주목되는 물질이다.<sup>7-9)</sup> CuInTe<sub>2</sub>의 성장 방법은 Bridgman - Stockbarger technique<sup>10)</sup>, chemical vapour transport<sup>11)</sup>, zone levelling<sup>12)</sup>, liquid encapsulated Czochralski(LEC)법<sup>13)</sup>, 진공 증착법<sup>14)</sup>, e-beam 증착법<sup>15)</sup>, Hot Wall Epitaxy(HWE)<sup>16)</sup>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 있어 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다<sup>17)</sup>. Bridgman - Stockbarger technique<sup>10)</sup>, chemical vapour transport<sup>11)</sup>법으로 성장시킨 CuInTe<sub>2</sub> 단결정

의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 기본물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 99.9999(6N)의 Cu, In, Te를 mole 비로 칭량하여 다결정 합성 시료로 사용하였으며, 제작된 수평 전기로에서 용융 성장법으로 CuInTe<sub>2</sub> 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)를 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. HWE 방법을 이용하여 반질연성 GaAs(100)기판 위에 CuInTe<sub>2</sub> 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 알아 보았다. 그리고 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결

정상 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 에너지 준위의 분리(splitting)  $\Delta Cr$  과  $\Delta So$  를 알아보았다.

## 2. 실험 및 측정

성분원소인 Cu(Aldrich, 6N), In(Aldrich, 6N), Te(Aldrich, 6N)을 mole비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어  $3 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들어 수평전기로의 중앙에 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 1050°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ingot을 얻었다. 단결정 박막 성장 진공 조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 칸탈선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된  $CuInTe_2$  다결정의 분말을 사용하였고 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를  $10^{-6}$  torr로 빼기시킨 후 증발원의 온도를 610 °C, 기판의 온도를 450 °C로 하여 0.5  $\mu m/hr$  속도로 성장하였다. 분말법을 이용하여 합성된 다결정  $CuInTe_2$ 의 결정구조와 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된  $CuInTe_2$  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 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법(거리 3cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 $CuInTe_2$ 의 결정구조

#### 3.1.1 $CuInTe_2$ 다결정의 결정구조

합성된  $CuInTe_2$  다결정을 분말로 만들어 X-ray 회절 무늬를 측정하여 이들 회절무늬로부터 (hkl)을

면간격에 의한  $\theta$ 값이 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었고, Nelson Riley 보정식에 의하여 외삽법<sup>18)</sup>으로 구한 다결정의 격자상수  $a_0 = 6.196 \text{ \AA}$ 과  $c_0 = 12.413 \text{ \AA}$  이었다. 이 값은 Grzeta-plenkovic등이<sup>19)</sup> 보고한 격자상수  $a_0 = 6.195 \text{ \AA}$ 과  $c_0 = 12.418 \text{ \AA}$  이 잘 일치함을 알 수 있었다.

#### 3.1.2. HWE에 의한 $CuInTe_2$ 단결정 박막의 성장 조건

HWE에 의한  $CuInTe_2$  단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 610 °C, 기판의 온도를 430~470 °C로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 1은 기판의 온도를 450 °C로 하여 성장한 단결정 박막에 대해 10K에서 측정한 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로 1085.3 nm (1.1424 eV)의 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. (001)면으로 성장된 박막의 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC) 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, Fig. 2와 같이 기판의 온도가 450 °C일 때 반폭치(FWHM) 값이 128 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 450 °C, 증발원의 온도가 610 °C임을 알 수 있었다.  $CuInTe_2$  단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 3과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\nu$ 와  $\delta$ 를 Greninger<sup>20)</sup>도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려  $CuInTe_2$  단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 3은 (001)면임을 알 수 있었다.

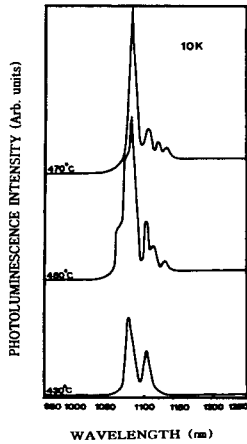


Fig. 1. PL spectra at 10K for various substrate temperatures.

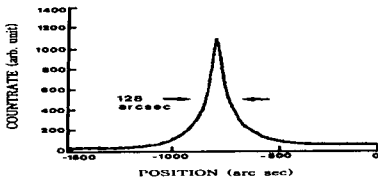


Fig. 2. Double crystal X-ray rocking curve of CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin films grown at substrate temperature 450°C.

### 3.3 광전류(Photocurrent)

Fig. 3은 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 상온에서 10K까지 측정된 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 1과 같다. Table 1과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 상온에서 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광전류 봉우리는 에너지 띠간격에 기인하는 봉우리로 관측되었다. 따라서 Varshni 공식<sup>26)</sup>에 의해 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도의존성에 의한 에너지 띠간격  $E_g(T)$ 은 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 band edge에 해당되는 광전도 peak energy의 온도 의존성인 Fig. 5와 같다. 온도가 저온으로 내려감에 따라 광전도도의 peak의 energy는 선형적으로 증가하고 있으며 varshni 관계식<sup>26)</sup>은

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

이다. 이때  $E_g(0)$ 는 0K에서 에너지띠,  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 상수이며, fitting에 의해서 구한  $E_g(0)$ 는 1.1801eV이고  $\alpha = 3.29 \times 10^{-3}$  eV/K,  $\beta = 198.2$ K이다. Fig. 3의 광전

류 봉우리들은 Fig. 6의 에너지 미세구조에 의해서 다음과 같이 분석된다. 293 K에서 10 K까지 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막에서 관측된 세 개의 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 1. Temperature dependence of photocurrent peaks for CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film.

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)	y diffe	$\Delta$ So or $\Delta$ Cr	Fine structure
293	1166.2	1.0631	0.1200	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	1047.9	1.1831	0.2833		B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	845.5	1.4664			C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
270	1156.5	1.0720	0.1202	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	1039.9	1.1922	0.2834	$\Delta$ So	B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	840.2	1.4756			C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
250	1143.4	1.0843	0.1201	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	1029.4	1.2044	0.2834	$\Delta$ So	B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	833.3	1.4878			C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
200	1115.1	1.1118	0.1203	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	1006.3	1.2321	0.2834	$\Delta$ So	B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	818.1	1.5155			C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
150	1090.2	1.1372	0.1201	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	986.1	1.2573	0.2836	$\Delta$ So	B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	804.6	1.5409			C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
100	1071.0	1.1576	0.1200	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	970.4	1.2776	0.2829	$\Delta$ So	B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	794.5	1.5605			C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
77	1064.5	1.1647	0.1204	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	964.8	1.2851	0.2835	$\Delta$ So	B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	790.4	1.5686			C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
50	1058.1	1.1717	0.1200	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	959.8	1.2917	0.2835	$\Delta$ So	B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	787.1	1.5752			C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
30	1053.6	1.1767	0.1202	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	956.0	1.2969	0.2833	$\Delta$ So	B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	784.6	1.5802			C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
10	1051.0	1.1797	0.1200	$\Delta$ Cr	A( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )
	953.9	1.2997	0.2833	$\Delta$ So	B( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ )
	783.2	1.5830			C( $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ )

Table 1의 10K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대가 갈라짐에 의해 생긴  $\Delta$  Cr의 측정값은 0.1200eV인데 Thwaites<sup>11)</sup>이 보고한 0.0010eV 값과 0.1190eV의 오차값을 가지고 있고,  $\Delta$ So의 측정값 0.2833eV 역시 Thwaites<sup>11)</sup>가 보고한 0.6100 eV 값과 0.3267eV의 오차값을 가지고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진  $\Delta$ Cr과  $\Delta$ So의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

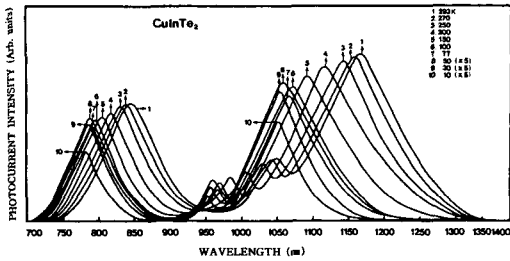


Fig. 3. Photocurrent spectra of  $\text{CuInTe}_2$  single crystal thin film.

#### 4. 결 론

수평진기로서  $\text{CuInTe}_2$  다결정을 합성한 다음, HWE 방법으로  $\text{CuInTe}_2$  단결정 박막을 성장하여 기본 물성과 광전기적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 합성된  $\text{CuInTe}_2$  다결정의 X-선 회절 무늬로부터 외삽법으로 구한 격자상 수  $a_0$ 는  $6.196 \text{ \AA}$ ,  $c_0$ 는  $12.413 \text{ \AA}$ 였다.  $\text{CuInTe}_2$  단결정 박막은 기판의 온도를  $450^\circ\text{C}$ , 증발원의 온도를  $610^\circ\text{C}$ 로 성장하였을 때 PL exciton스펙트럼이 가장 강하게 나타나고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)값이  $128 \text{ arcsec}$ 로 가장 작아 최적 성장 조건이었다.

2)  $\text{CuInTe}_2$  단결정 박막의 광전류 봉우리들은 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리와 단파장내에서 가전자 갈라짐에 의한 광전류 봉우리가 관측되었다.  $293 \text{ K}$ 에서  $10 \text{ K}$ 까지는 세 개의 봉우리는  $A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$ ,  $B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$ ,  $C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$  전이에 의한 광전류 봉우리로 관측되었다.  $10 \text{ K}$ 에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대가 갈라짐에 의해 생긴  $\Delta_{Cr}$ 은 약  $0.1200 \text{ eV}$ ,  $\Delta_{So}$ 는  $0.2833 \text{ eV}$ 였다. 이때  $10 \text{ K}$ 에서 측정되어진  $\Delta_{Cr}$ 과  $\Delta_{So}$ 의 실험 결과로 보아  $c$ -축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

#### 참고 문헌

- [1] Thwaites, M.J., Tomlinson, R. D., Haupshire, M. J., Solid states commun. 23 (1977) 905.
- [2] Rud, Yu. V., Parimbekov, Z. A : Sov. phys. semicond. 17 (1983) 178.
- [3] Shay, J. L., Wernick, J. H. : Ternary Chalcopyrite Semiconductors : Growth, Electronics, Properties and Application,

Pergamon, 1975.

- [4] Von Bardeleloen, H. J., Schwab, C., Scharager, C., Muller, J. C., Siflert, P., Feigelson, R. S. : phys. statu, solidi(a) 58, (1980), 43.