

## Hot Wall Epitaxy(HWE) 방법에 의한 $\text{CuInTe}_2$ 단결정 박막 성장과 특성에 관한 연구

홍광준 · 이관교 · 이상열 · 유상하 · 정준우 · 정경아 · 백형원 · 방진주  
신영진\* · 정태수\* · 김택성\* · 문종대\*\* · 김혜숙\*\*\* · 박창선\*\*\*\*  
조선대학교 물리학과, \*전북대학교 물리학과, \*\*동신대학교 광전자공학과  
\*\*\*나주대학 멀티미디어정보과, \*\*\*\*조선대학교 금속재료공학부

## Growth and Characterization of $\text{CuInTe}_2$ Single Crystal Thin Films by Hot Wall Epitaxy

K. J. Hong, K. K. Lee, S. Y. Lee, S. H. You, J. W. Jeong, K. A. Jeong,  
H. W. Baek, J. J. Bang, Y. J. Shin\*, T. S. Jeong\*, T. S. Kim\*,  
J. D. Moon\*\*, H. S. Kim\*\*\* and C. S. Park\*\*\*\*

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

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

*\*\*Department of Phthoelectronics, Dongshin University, Naju 520-714, Korea*

*\*\*\*Department of Multimedia Information, Naju College, Naju 523-930, Korea*

*\*\*\*\*Divison of metallurgical and Material Science Engineering, Chosun University,  
Kwangju 501-759, Korea*

### 요 약

수평 전기로에서  $\text{CuInTe}_2$  다결정을 합성하여 HWE (Hot Wall Epitaxy) 방법으로  $\text{CuInTe}_2$  단결정 박막을 반절연성 GaAs(100) 기판 위에 성장하였다.  $\text{CuInTe}_2$  단결정 박막은 증발원의 온도를  $610^\circ\text{C}$ , 기판의 온도를  $450^\circ\text{C}$ 로 성장하였다. 이때 성장된 단결정 박막의 두께는  $2.4\ \mu\text{m}$ 였다. 단결정 박막의 결정성의 조사에서 10 K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이  $1085.3\ \text{nm}$  ( $1.1424\ \text{eV}$ )에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났으며, 또한 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)도  $128\ \text{arcsec}$ 로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293 K에서 각각  $9.57 \times 10^{22}\ \text{electron}/\text{m}^3$ ,  $1.31 \times 10^{-2}\ \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다.  $\text{CuInTe}_2$  단결정 박막의 광전류 단파장대 봉우리들로부터 10 K에서 측정된  $\Delta\text{Cr}$ (crystal field splitting)은 약  $0.1200\ \text{eV}$ ,  $\Delta\text{So}$ (spin orbit coupling)는  $0.2833\ \text{eV}$ 였다. 10 K에서 광발광 봉우리의  $1064.5\ \text{nm}$  ( $1.1647\ \text{eV}$ )는 free exciton ( $E_x$ ),  $1085.3\ \text{nm}$  ( $1.1424\ \text{eV}$ )는 donor-bound exciton인 ( $D^0$ , X)와  $1096.8\ \text{nm}$  ( $1.1304\ \text{eV}$ )는 acceptor-bound exciton인 ( $A^0$ , X)였다. 또한  $1131\ \text{nm}$  ( $1.0962\ \text{eV}$ )는 donor-acceptor pair(DAP) 발광  $P_0$ 이고  $1164\ \text{nm}$  ( $1.0651\ \text{eV}$ )는 DAP-replica  $P_1$ ,  $1199.1\ \text{nm}$  ( $1.0340\ \text{eV}$ )는 DAP-replica  $P_2$ 이고,  $1618.1\ \text{nm}$  ( $0.7662\ \text{eV}$ )는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.

### Abstract

A stoichiometric mix of  $\text{CuInTe}_2$  polycrystal was prepared in a horizonatal furnace. To obtain the single crystal thin films,  $\text{CuInTe}_2$  mixed crystal was deposited on thoroughly etched GaAs(100) by the HWE system. The source and substrate temperatures were  $610^\circ\text{C}$  and  $450^\circ\text{C}$  respectively, and the thickness of the deposited single crystal thin film was  $2.4\ \mu\text{m}$ .  $\text{CuInTe}_2$  single crystal thin film was proved to be the optimal growth condition when the excition emission spectrum was the strongest at

1085.3 nm (1.1424 eV) of photoluminescence spectrum at 10 K, and also FWHM of Double Crystal X-ray Rocking Curve (DCRC) was the smallest, 128 arcsec. The Hall effect on this sample was measured by the method of Van der Pauw, and the carrier density and mobility dependent on temperature were  $9.57 \times 10^{22}$  electron/m<sup>3</sup>,  $1.31 \times 10^{-2}$  m<sup>2</sup>/V · s at 293 K, respectively. The  $\Delta Cr$  (crystal field splitting) and the  $\Delta So$  (spin orbit coupling splitting) measured at 10 K from the photocurrent peaks in the short wavelength of the CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film were about 0.1200 eV, 0.2833 eV respectively. From the PL spectra of CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film at 10 K, the free exciton ( $E_x$ ) was determined to be 1064.5 nm (1.1647 eV) and the donor-bound exciton ( $D^0$ , X) and acceptor-bound exciton ( $A^0$ , X) were determined to be 1085.3 nm (1.1424 eV) and 1096.8 nm (1.1304 eV) respectively. And also, the donor-acceptor pair (DAP)  $P_0$ , DAP-replica  $P_1$ , DAP-replica  $P_2$  and self-activated (SA) were determined to be 1131 nm (1.0962 eV), 1164 nm (1.0651 eV), 1191.1 nm (1.0340 eV) and 1618.1 nm (0.7662 eV), 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 평형 상태에 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> 단결정의 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(6 N)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 반결연성 GaAs(100) 기판 위에 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성

은 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)  $\Delta Cr$ 과  $\Delta So$ 를 알아보았다. 또한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위에 대한 분석을 하였다.

## 2. 실험 및 측정

### 2-1. CuInTe<sub>2</sub> 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6 N), In(Aldrich, 6 N), Te(Aldrich, 6 N)을 mole비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어  $3 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들어 Fig. 1과 같은 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 최우로 회전하면서 다시 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1050°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연

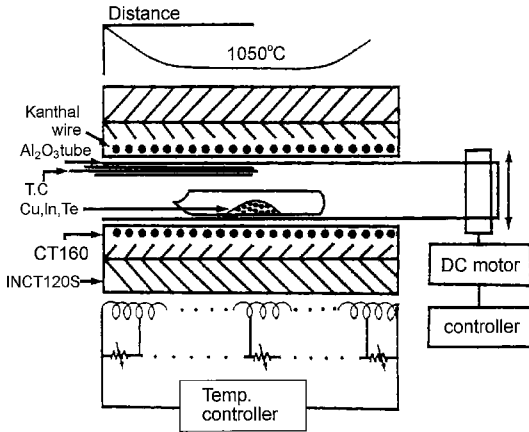


Fig. 1. A schematic diagram of horizontal furnace for synthesizing of  $\text{CuInTe}_2$  polycrystal.

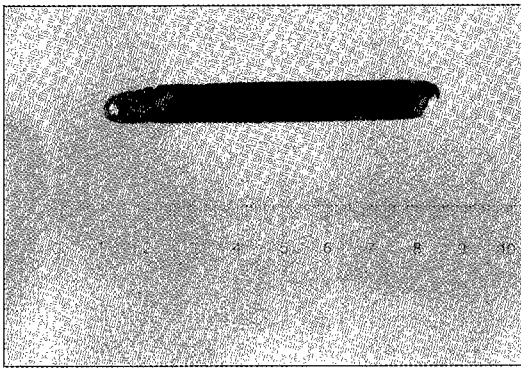


Fig. 2. Photograph of  $\text{CuInTe}_2$  polycrystal.

냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source 용 ingot을 얻었다.

Fig. 2는 이와 같이 합성된  $\text{CuInTe}_2$  다결정 사진이다.

### 2-2. HWE 방법에 의한 $\text{CuInTe}_2$ 단결정 박막 성장

단결정 박막 성장은 Fig. 3과 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE방법을 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  $\text{CuInTe}_2$  다결정의 분말을 사용하였고 반질연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를  $10^{-6}$

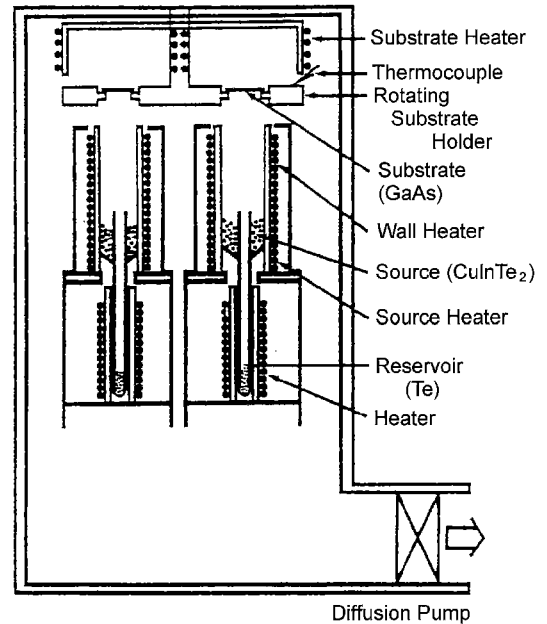


Fig. 3. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

torr로 배기시킨 후 증발원의 온도를  $610^\circ\text{C}$ , 기판의 온도를  $450^\circ\text{C}$ 로 하여  $0.5 \mu\text{m/hr}$  속도로 성장하였다.

### 2-3. 결정구조

분말법을 이용하여 합성된 다결정  $\text{CuInTe}_2$ 의 결정 구조와 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된  $\text{CuInTe}_2$  단결정 박막의 결정성은 Photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중결정 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 3 cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이 때 X-선은 파장  $1.542 \text{ \AA}$ 인  $\text{Cu-K}\alpha$ 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 Pauw 방법으로 hall 효과를 측정하였다.

**2-5. 광전류(Photocurrent) 측정**

CuInTe<sub>2</sub> 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 회절격자(Jarrell Ash, 82 - 000, f : 0.5 m series용)는 600 grooves/nm (λ : 700 nm~2000 m)를 사용하였다.

**2-6. 광발광(Photoluminescence) 측정**

성장된 CuInTe<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 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. CuInTe<sub>2</sub>의 결정구조**

**3-1-1. CuInTe<sub>2</sub> 다결정의 결정구조**

합성된 CuInTe<sub>2</sub> 다결정을 분말로 만들어 X-ray 회절 무늬를 측정하여 Fig. 4에 보였다. Fig. 4에서 측

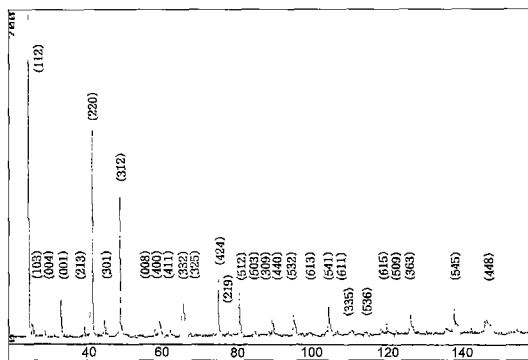


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of CuInTe<sub>2</sub> polycrystal.

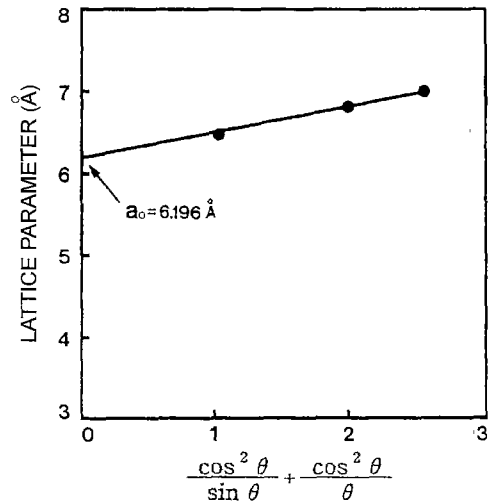


Fig. 5. Lattice parameter a<sub>0</sub> of CuInTe<sub>2</sub> polycrystal.

정된 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 Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었고, Nelson Riley 보정식에 의하여 외삽법<sup>18)</sup>으로 구한 격자상수를 각각 Fig. 5와 6에 보였다. Fig. 5와 6에서 보는 바와 같이 다결정의 격자상수는 a<sub>0</sub>=

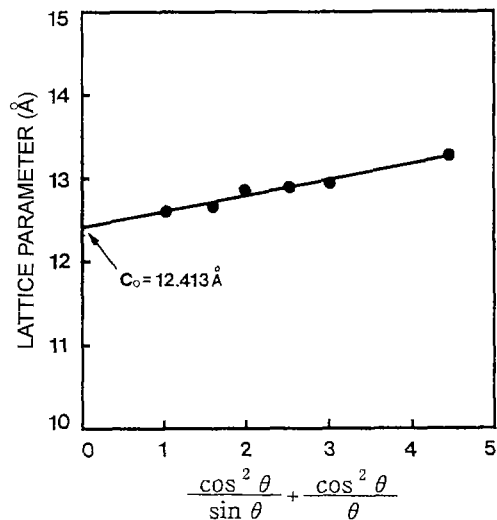


Fig. 6. Lattice parameter c<sub>0</sub> of CuInTe<sub>2</sub> polycrystal.

6.196 Å과  $c_0 = 12.413$  Å이었다. 이 값은 Grzeta-plenkovic 등이<sup>19)</sup> 보고한 격자 상수  $a_0 = 6.195$  Å과  $c_0 = 12.418$  Å이 잘 일치함을 알 수 있었다.

3-1-2. HWE에 의한 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 성장 조건

HWE에 의한 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판 표면의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 430~470°C로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 7은 기판의 온도를 450°C로 하여 성장한 단결정 박막에 대해 10 K에서 측정된 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 X선 요동곡선(DCRC) 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, Fig. 8과 같이 기판의 온도가 450°C일 때 반폭치(FWHM) 값

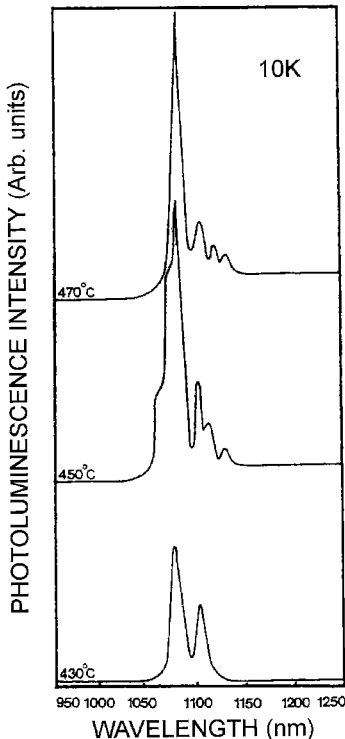


Fig. 7. PL spectra at 10 K for various substrate temperatures.

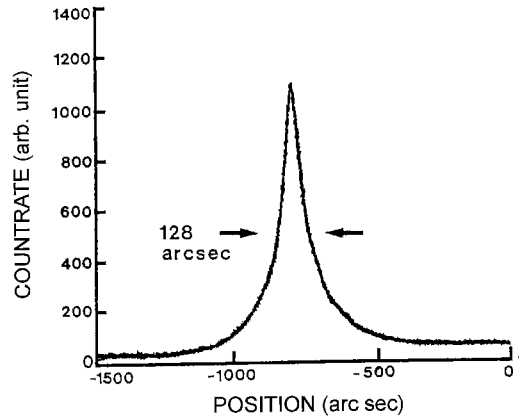


Fig. 8. Double crystal X-ray rocking curve of CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin films grown at substrate temperature 450°C.

이 128 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 450°C, 증발원의 온도가 610°C임을 알 수 있었다. CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 9와 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\gamma$ 와  $\delta$ 를 Greninger<sup>20)</sup>도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여

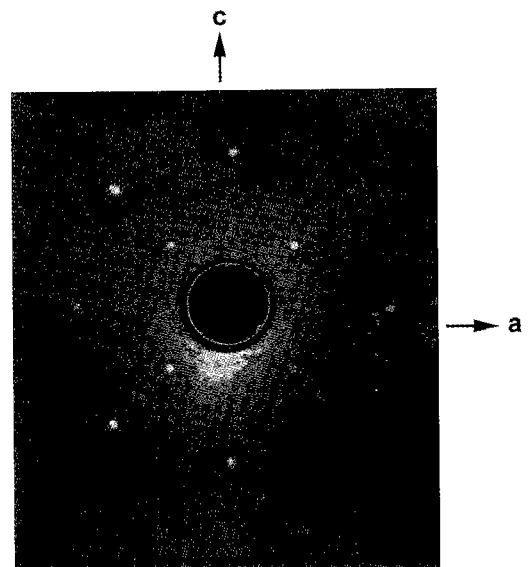


Fig. 9. Black-reflection Laue pattern for the (001) plane.

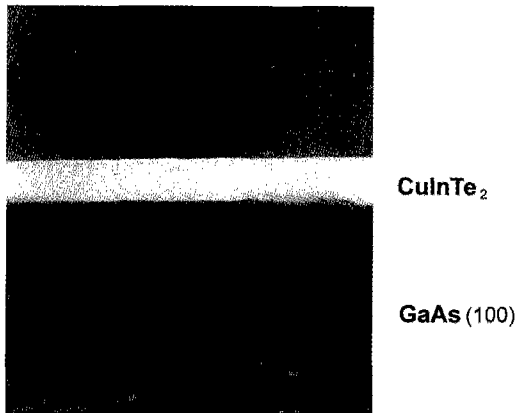


Fig. 10. Cross section of CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film grown at substrate temperature of 450°C.

러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 9는 (001)면임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 660°C, 기관의 온도를 450°C로 하여 성장한 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 두께는 Fig. 10에서 2.4 μm로 성장되었음을 알 수 있었다.

3-2. CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막 성분에 대한 EDS 스펙트럼을 Fig. 11에 보였다. EDS 스펙트럼은 99.9999%의

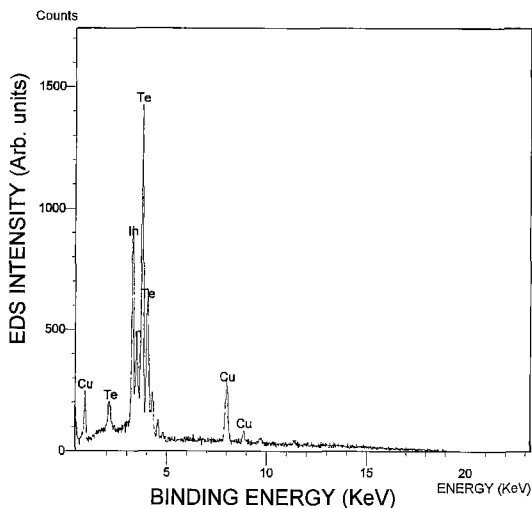


Fig. 11. EDS data of CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film.

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

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Cu	27.05	27.17	27.17	27.99
In	24.23	24.58	24.58	24.17
Te	48.72	48.25	48.25	47.84

순도를 갖는 Cu, In, Te 에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cu는 K-선 특성 X-선을 이용하고 In과 Te 은 L-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. Fig. 11에서 Cu, In, Te 에 해당되는 뚜렷한 특성 X-선 봉우리가 나타나고 있다. 이들의 면적비에 따른 조성비 값을 Table 1에 보였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element 의 조성비와 성장된 결정의 조성비들이 ±2% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3-3. Hall 효과

성장된 박막의 hall 효과를 van der Pauw 방법으로 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. 13에 각각 보였다. Fig. 12의 ln n 대 1/T에서 구한 활성화 에너지는 0.27 eV였고, Fig. 13으로부터 hall 이동도는 Fujita<sup>21</sup> 등의 결과와 같이 30 K에서 150 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인하고, 150 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering)에 따라 감소하였다.

3-4. CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 에너지 띠틈

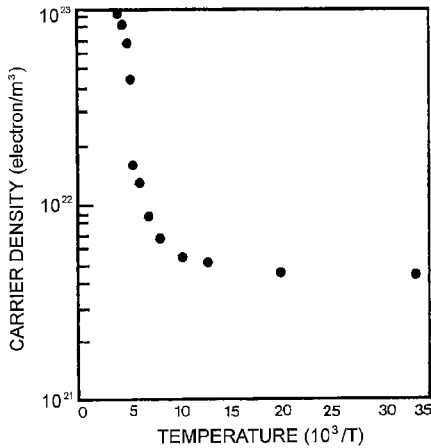
단결정 박막의 광흡수 특성은 Fig. 14와 같다. CuInTe<sub>2</sub>는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광 energy(hv) 및 광흡수 계수(α)와 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 energy gap(E<sub>g</sub>) 사이에는

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

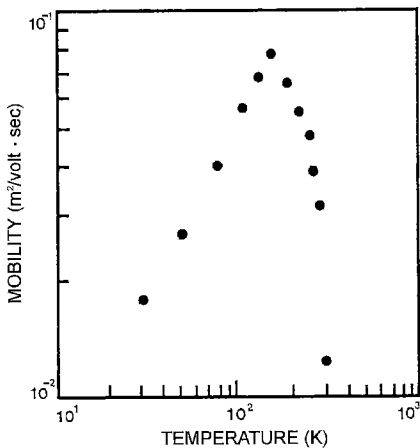
의 관계가 있다<sup>22</sup>. Fig. 15에서 직선이 (αhv)<sup>2</sup>=0인

**Table 2. Resultant analysis on Hall effect of CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film grown by HWE**

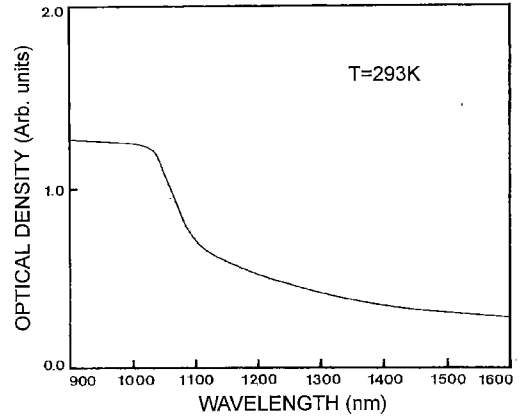
Temp. (K)	Carrier density n (m <sup>-3</sup> )	Hall coefficient R <sub>H</sub> (m <sup>3</sup> /c)	Conductivity σ (Ω <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	Hall mobility μ (m <sup>2</sup> /v-sec)
293	9.57×10 <sup>22</sup>	2.43×10 <sup>-5</sup>	682.42	1.31×10 <sup>-2</sup>
270	8.03×10 <sup>22</sup>	4.85×10 <sup>-5</sup>	653.72	3.21×10 <sup>-2</sup>
250	6.68×10 <sup>22</sup>	7.26×10 <sup>-5</sup>	546.94	3.93×10 <sup>-2</sup>
230	4.32×10 <sup>22</sup>	3.41×10 <sup>-5</sup>	534.76	4.88×10 <sup>-2</sup>
200	1.59×10 <sup>22</sup>	4.61×10 <sup>-5</sup>	478.66	5.55×10 <sup>-2</sup>
180	1.33×10 <sup>22</sup>	3.91×10 <sup>-5</sup>	468.45	6.75×10 <sup>-2</sup>
150	8.91×10 <sup>21</sup>	3.08×10 <sup>-5</sup>	423.13	7.91×10 <sup>-2</sup>
130	6.51×10 <sup>21</sup>	4.66×10 <sup>-5</sup>	369.81	6.60×10 <sup>-2</sup>
100	5.27×10 <sup>21</sup>	5.54×10 <sup>-5</sup>	356.74	5.80×10 <sup>-2</sup>
77	4.98×10 <sup>21</sup>	7.10×10 <sup>-4</sup>	283.85	4.01×10 <sup>-2</sup>
50	4.53×10 <sup>21</sup>	5.64×10 <sup>-4</sup>	270.39	2.78×10 <sup>-2</sup>
30	4.51×10 <sup>21</sup>	4.95×10 <sup>-4</sup>	267.49	1.87×10 <sup>-2</sup>



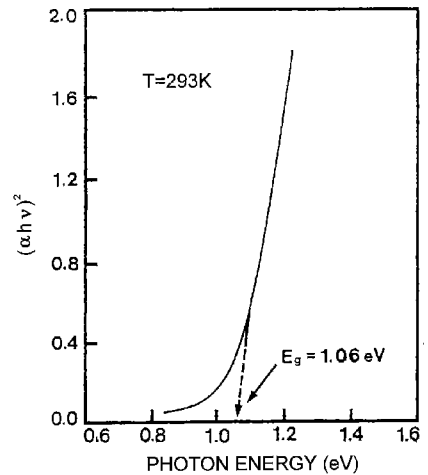
**Fig. 12. Temperature dependence of carrier density for CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film.**



**Fig. 13. Temperature dependence of mobility for CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film.**



**Fig. 14. Optical absorption spectrum of CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film.**



**Fig. 15. Plots (αhv)<sup>2</sup> versus the incident photon energy hv for CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film.**

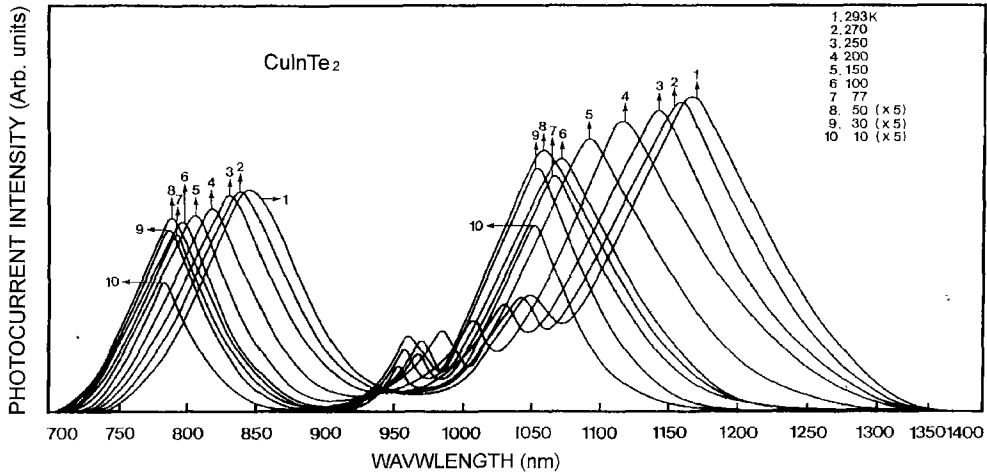


Fig. 16. Photocurrent spectra of CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film.

점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당된다. 기판의 온도가 450°C일 때 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 1.06 eV였다.

3-5. 광전류(Photocurrent)

Fig. 16은 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도에 따른 광전류 스펙트럼을 상온에서 10 K까지 측정된 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 3과 같다. 광전류 스펙트럼에 대하여 Gudden 등<sup>23-24)</sup>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 광전도도가 극대를 이루는 물질이며 allochromatic 물질은 imperfection에 기인하는 장파장대 근방에서 광전도도가 극대를 이루는 물질이다. Allochromatic 물질에서 imperfection이 하는 역할은 네가지로 나누어 살펴볼 수 있다<sup>25)</sup>. 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. Table 3

과 Fig. 15에서 보는 바와 같이 상온에서 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광전류 봉우리는 에너지 시간적에 기인하는 봉우리로 관측되었다. 따라서 Varshni 공식<sup>26)</sup>에 의해 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도의존성에 의한 에너지 시간적 E<sub>g</sub>(T)은 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 band edge에 해당되는 광전도 peak energy의 온도 의존성인 Fig. 17과 같다. 온도가 저온으로 내려감에 따라 광전도도의 peak의 energy는 선형적으로 증가하고 있으며 Varshni 관계식<sup>26)</sup>은

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

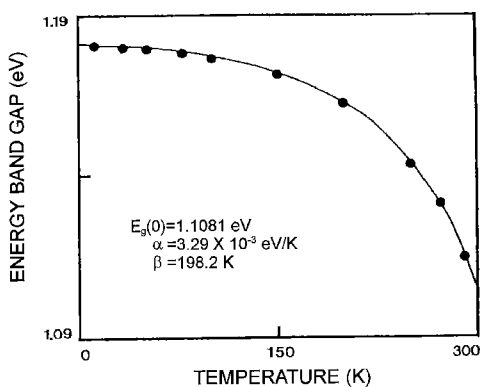
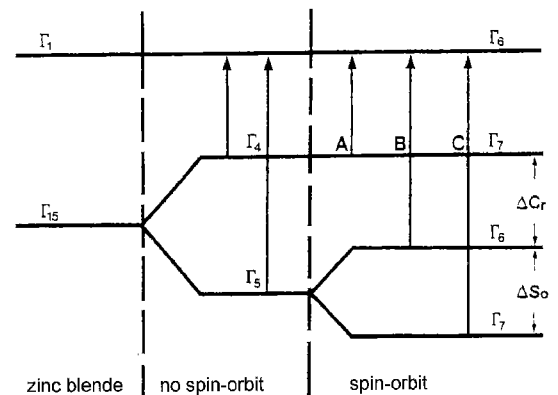
이다. 이때 E<sub>g</sub>(0)는 0 K에서 에너지갭, α, β는 상수이며, fitting에 의해서 구한 E<sub>g</sub>(0)는 1.1801 eV이고 α = 3.29×10<sup>-3</sup> eV/K, β = 198.2 K이다. Fig. 16의 광전류 봉우리들은 Fig. 18의 에너지 미세구조에 의해서 다음과 같이 분석된다. 293 K에서 10 K까지 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막에서 관측된 세 개의 봉우리는 A(Γ<sub>7</sub> → Γ<sub>6</sub>), B(Γ<sub>6</sub> → Γ<sub>6</sub>), C(Γ<sub>7</sub> → Γ<sub>6</sub>) 전이에 의한 광전류 봉우리가 관측된 것으로 판단된다.

Table 3의 10 K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대가 갈라짐에 의해 생긴 ΔCr의 측정값은 0.1200 eV인데 Thwaites 등<sup>1)</sup>이 보고한 0.0010 eV값과 0.1190 eV의 오차값을 가지고 있고, ΔSo의 측정값 0.2833 eV 역시 Thwaites<sup>1)</sup>가 보고한 0.6100 eV 값과 0.3267 eV의 오차값을 가지



**Table 3. Temperature dependence of photocurrent peaks for CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film**

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

**Fig. 17. Temperature dependence of the energy gap in CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film. (The solid line represents the fit to the Varshni equation.)****Fig. 18. Fine structure of energy levels of CuInTe<sub>2</sub>.**

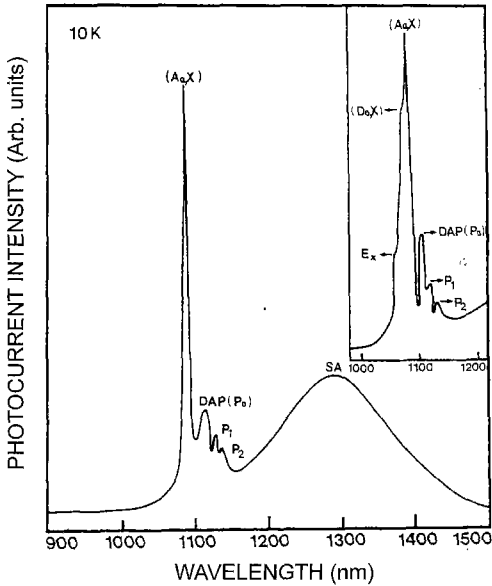


Fig. 19. Photoluminescence spectrum of CuInTe<sub>2</sub> single crystal thin film at 10 K.

고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진 ΔC과 ΔS의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

3-6. 광발광(Photoluminescence)

Fig. 19는 10 K에서 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. Fig. 19에서 1064.5 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 자유 전자와 정공의 쌍(pair)으로 구성된 exciton은 coulomb 인력이 작용하게되며 각각의 쌍은 수소원자 처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화 되어있다. 이것을 free exciton이라 한다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결합에

포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{free} \tag{3}$$

에서 10 K일 때, E<sub>g</sub>를 1.1797 eV로 하여 구한 E<sub>ex</sub><sup>free</sup>는 0.0150 eV로서 Thwaites와 Tomlinson<sup>1)</sup>이 reflectivity로부터 계산한 exciton binding energy인 0.0220 eV와 거의 일치한다. 1064.5 nm(1.1647 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton(E<sub>x</sub>)으로 관측되었다. CuInTe<sub>2</sub> 시료는 free exciton이 관측되는 것으로 보아 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{free} - E_{ex}^B \tag{4}$$

이다. 여기서 E<sub>ex</sub><sup>B</sup>는 결합중심에 exciton이 결합된 에너지이다. 1085.3 nm(1.1424 eV)를 중성 donor-bound exciton인 V<sub>Te</sub> 광발광 봉우리에 기인하는 (D<sup>0</sup>, X)인 것으로 생각된다. (4)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0352 eV였으며 E<sub>ex</sub><sup>B</sup>/E<sub>A</sub> = 0.1으로부터 구한 반개의 이온화 에너지는 약 0.3522 eV 정도임을 알 수 있다. 1096.8 nm(1.1304 eV)는 V<sub>Cu</sub>에 의한 중성 acceptor-bound exciton에 기인하는 광발광 봉우리 (A<sup>0</sup>, X)인 것으로 생각된다. (4)식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 0.0932 eV임을 알 수 있고, E<sub>ex</sub><sup>B</sup>/E<sub>D</sub> ≈ 0.2로부터 주개의 이온화 에너지를 0.4660 eV임을 알 수 있었다. 1131 nm (1.0962 eV)의 peak donor-acceptor pair(DAP) 발광 P<sub>0</sub>이고, 1164 nm(1.0651 eV)는 DAP-replica P<sub>1</sub>, 1199.1 nm(1.0340 eV)는 DAP-replica P<sub>2</sub>로 고찰된다. 1618.1 nm(0.7662 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰된다.

4. 결 론

수평전기로에서 CuInTe<sub>2</sub> 다결정을 합성한 다음, HWE 방법으로 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막을 성장하여 기본 물성과 광전기적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 합성된 CuInTe<sub>2</sub> 다결정의 X선 회절 무늬로부

터 외삽법으로 구한 격자상 수  $a_0$ 는 6.196 Å,  $c_0$ 는 12.413 Å였다. CuInTe<sub>2</sub> 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 128 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건이었다.

2) CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 hall 효과를 측정할 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 불순물 산란에 기인하고 150 K에서 293 K까지는 격자 산란에 따라 감소하였다.

3) HWE 방법으로 성장한 CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광흡수 특성 조사에 의해 상온에서 energy gap이 1.06 eV임을 알았다.

4) CuInTe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광전류 봉우리들은 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리와 단파장내에서 가전자 갈라짐에 의한 광전류 봉우리가 관측되었다. 293 K에서 10 K까지는 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 K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장내에서 가전자대가 갈라짐에 의해 생긴  $\Delta Cr$ 은 약 0.1200 eV,  $\Delta So$ 는 0.2833 eV였다. 이때 10 K에서 측정되어진  $\Delta Cr$ 과  $\Delta So$ 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

5) 10 K에서 광발광 봉우리의 1064.5 nm(1.1647 eV)는 free exciton( $E_x$ ), 1085.3 nm(1.1424 eV)는 donor-bound exciton인 ( $D^0$ , X)와 1096.8 nm(1.1304 eV)는 acceptor-bound exciton인 ( $A^0$ , X)였다. 또한 1131 nm(1.0962 eV)는 donor-acceptor pair(DAP) 발광이고 1164 nm(1.0651 eV)는 DAP-replica P<sub>1</sub>, 1199.1 nm(1.0340 eV)는 DAP-replica P<sub>2</sub>이고, 1618.1 nm(0.7662 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리라고 고찰되었다.

## 감사의 글

본 논문은 1999년도 조선대학교 학술 연구비 지원에 의해서 연구된 논문임.

## 참고문헌

- 1) Thwaites, M. J., Tomlinson, R. D. and Haupshire, M. J., *Solid States Commun.*, **23**, 905 (1977).
- 2) Rud, Yu. V. and Parimbekov, Z. A., *Sov. Phys. Semicond.*, **17**, 178 (1983).
- 3) Shay, J. L. and 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., Sifflert, P. and Feigelson, R. S., *Phys. Statu, Solidi(a)*, **58**, 43 (1980).
- 5) Shay, J. L. and Wernick, J. H., Ternary Chalcopyrite Semiconductor : Growth, Electronics Properties and Applications, Pergamon press, New york, 1975 (p. 175).
- 6) Horig, W., Neumann, H. and Godmanis, I., *Solid State Commun.*, **36**, 181 (1980).
- 7) Riede, V., Neumann, H., Sobotta, H., Tomlinson, R. D., Elliott, E. and Howarth, L., *Solid State Commun.*, **33**, 557 (1980).
- 8) Bohmhammel, K., Deus, P., Kuhn, G. and Labib, H. H. A., *Phys. Status Solid (a)*, **71**, 505 (1982).
- 9) Horig, W., Neumann, H. and Godmanis, I., *Solid State Commun.*, **36**, 189 (1980).
- 10) Tell, B. and Kasper, H. M., *Phys. Rev.*, **B6**, 3008 (1972).
- 11) Susaki, M., Miyauchi, T., Horinaka, H. and Yamamoto, N., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 1555 (1978).
- 12) Matthes, H., Viehman, R. and Marschell, N., *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 237 (1975).
- 13) Korczak, P. and Staff, C. B., *J. Crystal Growth*, **125**, 386 (1974).
- 14) Smith, A., *J. Vac. Si. Technol.*, **15**, 353 (1987).
- 15) Arias, J., Zandman, M., Pasko, J. G., Shin, S. H., Bubulac, L. D., Dewanes, R. E. and Tennart, W. E., *J. Appl. Phys.*, **69**, 2143 (1991).
- 16) Muravyeva, K. K., Kinn, I. P. K., Aleakvsky, V. B. and Anikin, I. N., *Thin Solids Films*, **10**, 355 (1972).
- 17) Calow, J. T., Kirr, D. L. and Owen, S. J. T., *Thin Solid Films*, **9** (1970).
- 18) Cullity, B. D., "Elements of X-ray Diffractions". Caddson-Wesley, chap 11.
- 19) Grzeta-Plenkovic, B., Santic, *J. Appl. Crystal-*

- logr*, **16**, 576 (1983).
- 20) Elizabeth, A. Wood, Crystal Orientation manual, Columbia University Press (1963).
- 21) Fujita, H., *J. Phys. Soc.*, **20**, 109 (1965).
- 22) Pankove, J. I., "Optical Process in Semiconductor". (Dover Publications, New York, 1971) p. 36.
- 23) Gudden, B. and Pohl, R., *Z. Physik*, **3**, 98 (1920).
- 24) Gudden, B. and Pohl, R., *Z. Physik*, **5**, 176 (1921).
- 25) Bube, R. H., "Photoconductivity of Solids". (Wiley, New York, 1960) p. 130.
- 26) Varshni, Y. P., *Physica*, **34**, 149 (1967).