

The study of growth and characterization of CuGaTe₂ 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 S.N. Baek****

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

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

***Department of Photoelectronics, Dongshin University, Naju 520-714, Korea*

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

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

(Received October 2, 2000)

Abstract The stoichiometric mix of evaporating materials for the CuGaTe₂ single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. Using extrapolation method of X-ray diffraction patterns for the CuGaTe₂ polycrystal, it was found tetragonal structure whose lattice constant a_0 and c_0 were 6.025 Å and 11.931 Å, respectively. To obtain the single crystal thin films, CuGaTe₂ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulator GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperature were 670°C and 410°C respectively, and the thickness of the single crystal thin films is 2.1 μm. The crystalline structure of single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and 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 dependence on temperature. The carrier density and mobility of CuGaTe₂ single crystal thin films deduced from Hall data are $8.72 \times 10^{23}/\text{m}^3$, $3.42 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c-axis of the CuGaTe₂ single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit coupling $\Delta_{s.o}$ and the crystal field splitting Δ_{cr} were 0.0791 eV and 0.2463 eV at 10 K, respectively. From the PL spectra at 10 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 0.0470 eV and the dissipation energy of the donor -bound exciton and acceptor-bound exciton to be 0.0490 eV, 0.0558 eV, respectively.

Hot wall epitaxy(HWE) 방법에 의한 CuGaTe₂ 단결정 박막 성장과 특성에 관한 연구

홍광준, 이관교, 이상열, 유상하, 정준우, 정경아, 백형원, 방진주, 신영진*, 정태수*, 김택성*, 문종대**, 김혜숙***, 백승남****

조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

*전북대학교 물리학과, 전주, 560-756

**동신대학교 광전자공학과, 나주, 520-714

***나주대학 멀티미디어정보과, 나주, 523-930

****조선대학교 금속재료공학부, 광주, 501-759

(2000년 10월 2일 접수)

요 약 수평 전기로에서 CuGaTe₂ 다결정을 합성하여 HWE 방법으로 CuGaTe₂ 단결정 박막을 반절연성 GaAs(100) 위에 성장하였다. CuGaTe₂ 단결정 박막은 증발원과 기판의 온도를 각각 670°C, 410°C로 성장하였다. 이때 단결정 박막의 결정성이 10K에서 측정된 광발광 스펙트럼은 954.5 nm(1.2989 eV) 근처에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났으며, 또한 이중결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)도 139arcsec로 가장 작게 측정되어 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293 K에서 각각 $8.72 \times 10^{23} \text{개}/\text{m}^3$, $3.42 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다. 상온에서 CuGaTe₂ 단결정 박막의 광흡수 특성으로부터 에너지 띠틈격이 1.22 eV였다. Band edge에 해당하는 광전도도 peak의 온도 의존성은 varshni 관계식으로 설명되었으며, varshni 관계식의 상수값은 $E_g(0) = 1.3982 \text{ eV}$, $\alpha = 4.27 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, $\beta = 265.5 \text{ K}$ 로 주어졌다. CuGaTe₂ 단결정 박막의 광전류 단파장대 봉우리들로부터 10 K에

서 측정된 Δcr (crystal field splitting)은 0.0791 eV, $\Delta s.o$ (spin orbit coupling)는 0.2463 eV였다. 10 K에서 광발광 봉우리의 919.8 nm(1.3479 eV)는 free exciton(E_x), 954.5 nm(1.2989 eV)는 donor-bound exciton 인 $I_2(D^0, X)$ 와 959.5 nm(1.2921 eV)는 acceptor-bound exciton 인 $I_1(A_0, X)$ 이고, 964.6 nm(1.2853 eV)는 donor-acceptor pair(DAP) 발광, 1341.9 nm(0.9239 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 관찰되었다.

1. 서 론

$CuGaTe_2$ 는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.22 eV인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자[1] 및 태양 전지[2], 광검출기(Photo detector)[3]에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 $CuGaTe_2$ 는 원적외선 복사파의 주파수 감지장치, 적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환(conversion)장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소자로 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정 성장과 물성 연구가 진행되고 있다[4-6]. $CuGaTe_2$ 의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique[7], iodine vapour transport[8], liquid encapsulated czochralski(LEC)법[9], 진공 증착법[10], e-beam 증착법[11], Hot Wall Epitaxy(HWE)[12] 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]. Bridgman-Stockbarger technique[7], iodine vapour transport[8]법으로 성장시킨 $CuGaTe_2$ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 $CuGaTe_2$ 단결정 박막의 기본물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평전기로를 제작하여 6 N의 Cu, Ga, Te 시료를 mole비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 $CuGaTe_2$ 다결정을 합성하였다. 합성된 $CuGaTe_2$ 다결정은 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs(100) 위에 $CuGaTe_2$ 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. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) Δcr 과 $\Delta s.o$ 를 알아보

았다. 또한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위에 대한 분석을 하였다.

2. 실험 및 측정

2.1. $CuGaTe_2$ 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6 N), Ga(Aldrich, 6 N), Te(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 노심관의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1050°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내었다. Fig. 2는 이와 같이 합성된 $CuGaTe_2$ 다결정 사진이다.

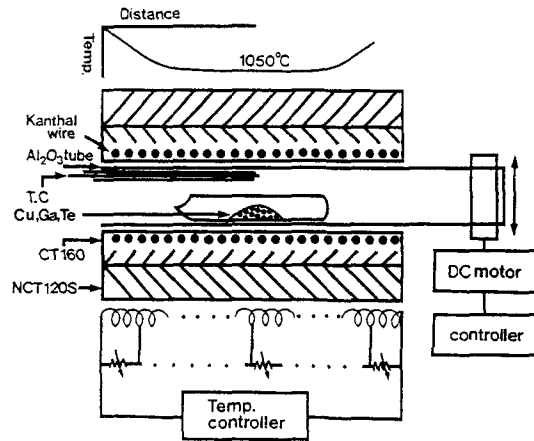


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of $CuGaTe_2$ polycrystal.

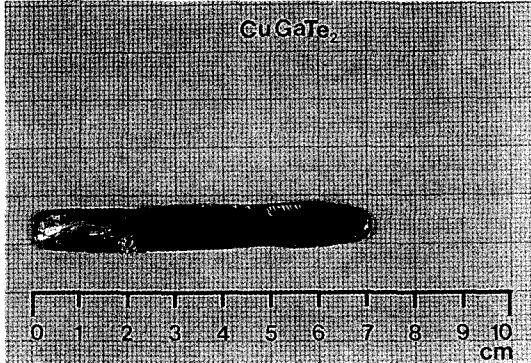


Fig. 2. Photograph of CuGaTe₂ polycrystal.

2.2. HWE에 의한 CuGaTe₂ 단결정 박막성장

CuGaTe₂ 단결정 박막 성장은 Fig. 3과 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기관으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire를 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CuGaTe₂ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기관으로 사용하였다. CuGaTe₂ 단결정 박막 성장은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O를 5:1:1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기관과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후 성장하였다.

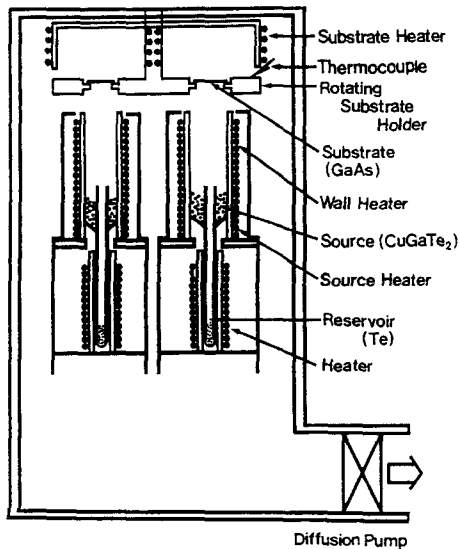


Fig. 3. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

2.3. 결정구조

합성된 다결정 CuGaTe₂는 분말법을 이용하여 결정구조, 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 CuGaTe₂ 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 Cu-K α 인 파장 1.542 Å를 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

CuGaTe₂ 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 600 grooves/nm(λ : 700 nm~2000 m)를 사용하였다.

2.6. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 CuGaTe₂ 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. CuGaTe₂의 결정구조 및 화학 양론적 조성비

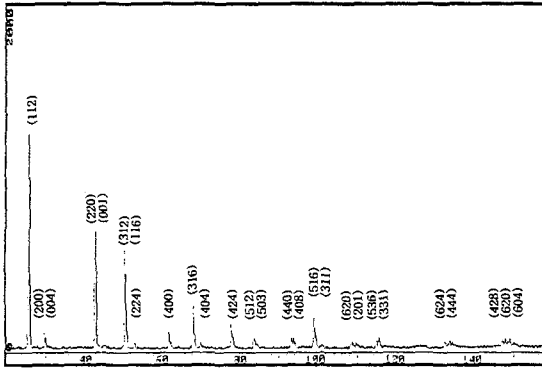


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CuGaTe₂ polycrystal.

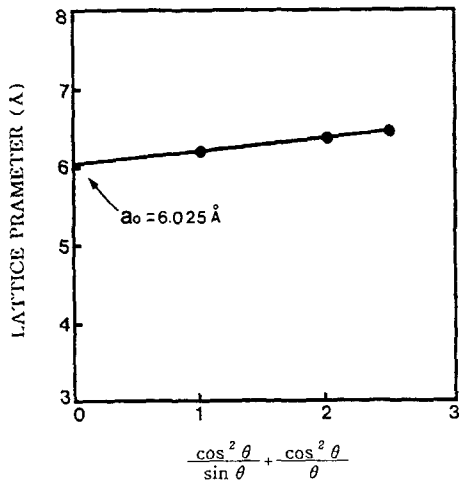


Fig. 5. Lattice parameter a_0 of CuGaTe₂.

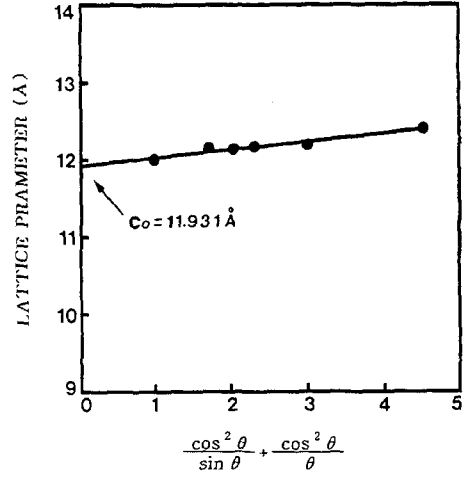


Fig. 6. Lattice parameter c_0 of CuGaTe₂.

3.1.1. 다결정 CuGaTe₂의 결정구조

합성된 CuGaTe₂ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 4에 보였다. Fig. 4의 회절무늬로부터 (hk)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 외삽법 [14]으로 구한 결과를 각각 Fig. 5와 6에 보였다. 그림에서 보는바와 같이 다결정의 격자상수는 $a_0 = 6.025 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.931 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값들은 Grzeta-Plenkovic[15] 등이 보고한 격자상수 $a_0 = 6.021 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.937 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.1.2. CuGaTe₂ 단결정 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 CuGaTe₂ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기

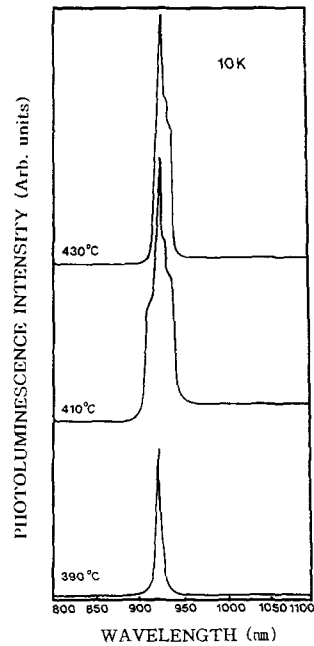


Fig. 7. PL spectrum at 10 K according to the substrate temperature variation.

판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 670°C, 기판의 온도를 390~430°C로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 7은 기판의 온도를 410°C로 하여 성장한 단결정 박막으로 10 K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 954.5 nm(1.2989 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 박막들의

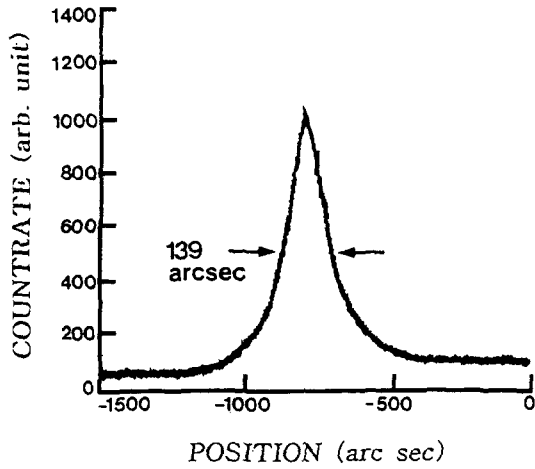


Fig. 8. Double crystal X-ray rocking curve of CuGaTe₂ single crystal thin film.

이중결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, Fig. 8과 같이 기판의 온도가 410°C일 때 반폭치(FWHM)값이 139arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410°C, 증발원의 온도가 670°C임을 알 수 있었다. CuGaTe₂ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 9와 같은 Laue 사진을 해석한 결과 (001)면으로 성장되었음을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 670°C, 기판의 온도를 410°C하여 성장 속도를 0.5 μm/h로 성장한 CuGaTe₂ 단결정 박막의 두께는 Fig. 10에서 2.1 μm로 성장되었음을 알 수 있었다.

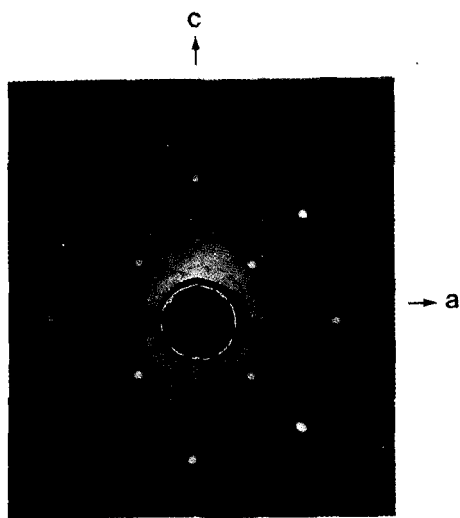


Fig. 9. Black-reflection Laue patterns for the (001) planes.

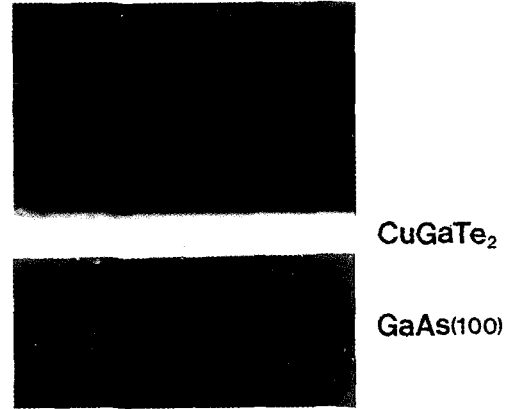


Fig. 10. Cross section of CuGaTe₂ single Crystal thin film grown at substrate temperature 410°C.

Table 1

EDS data of CuGaTe₂ polycrystal and single crystal thin film

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Cu	32.09	32.16	32.16	33.12
Ga	13.30	13.69	13.69	13.55
Te	54.61	54.15	54.15	53.33

3.2. CuGaTe₂ 결정의 화학 양론적 조성비

CuGaTe₂ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cu, Ga, Te에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cu는 K선 특성 X-선을 이용하고, Ga와 Te는 L선의 특성 X-선을 사용하여 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 CuGaTe₂ 단결정 박막은 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도변화를 주면서 측정한 값들을 Table 2에 보였고, 이동도 μ값은 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 보는바와 같이 이동도가 상온에서는 3.42×10⁻² m²/V·sec였으며 Fujita 등[16]의 결과와 같이 293 K에서 150 K까지는 격자 산란(lattice scattering)으로 인해 증가하였으나 150 K에서 30 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 의해 감소한 것으로 생

Table 2
The resultant analysis on Hall effect CuGaTe₂ single crystal thin film

Temp. (K)	Carrier density n (m ⁻³)	Hall coefficient R _H (m ² /c)	Conductivity σ (Ω ⁻¹ · m ⁻¹)	Hall mobility μ (m ² /V · sec)
293	8.72 × 10 ²³	3.25 × 10 ⁻⁴	353.14	3.42 × 10 ⁻²
270	5.92 × 10 ²³	4.53 × 10 ⁻⁴	399.48	3.89 × 10 ⁻²
250	4.15 × 10 ²³	4.68 × 10 ⁻⁴	432.02	4.42 × 10 ⁻²
230	2.45 × 10 ²³	5.59 × 10 ⁻⁴	434.79	4.63 × 10 ⁻²
200	3.44 × 10 ²²	6.57 × 10 ⁻⁴	529.87	5.19 × 10 ⁻²
180	2.48 × 10 ²²	8.22 × 10 ⁻⁴	536.62	5.62 × 10 ⁻²
150	1.76 × 10 ²²	9.06 × 10 ⁻⁴	565.80	6.55 × 10 ⁻²
130	8.71 × 10 ²¹	1.07 × 10 ⁻³	566.65	6.33 × 10 ⁻²
100	5.33 × 10 ²¹	1.13 × 10 ⁻³	569.29	5.78 × 10 ⁻²
77	2.46 × 10 ²¹	1.14 × 10 ⁻³	560.23	4.81 × 10 ⁻²
50	1.93 × 10 ²¹	1.39 × 10 ⁻³	522.29	3.72 × 10 ⁻²
30	1.80 × 10 ²¹	1.53 × 10 ⁻³	573.54	2.77 × 10 ⁻²

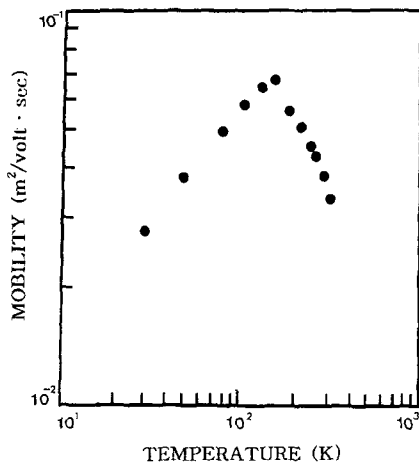


Fig. 11. Temperature dependence of mobility for CuGaTe₂ single crystal thin film.

각된다. Carrier density는 온도 1/T에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln n값은 Fig. 12와 같다. 활성화에너지 E_a는 n ∝ exp(-E_a/kT)로부터 Fig. 12의 기울기에서 구한 결과 0.121 eV였다. 또한 Table 2에서 보는 바와 같이 Hall 계수들이 양의 값이어서 CuGaTe₂ 단결정 박막은 p형 반도체임을 알 수 있었다.

3.4. CuGaTe₂ 단결정 박막의 에너지 띠틈

단결정 박막의 광흡수 특성은 Fig. 13과 같다. CuGaTe₂는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광 energy(hν) 및 광흡수 계수(α)와 CuGaTe₂ 단결정 박막의 energy gap (E_g) 사이에는

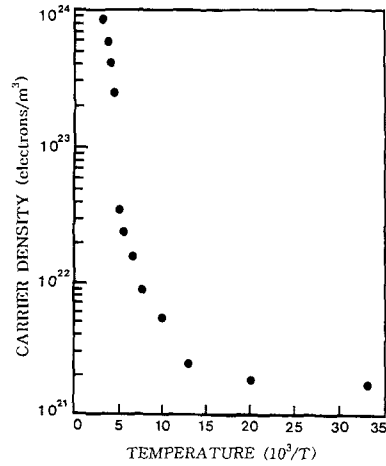


Fig. 12. Temperature dependence of carrier density for CuGaTe₂ single crystal thin film.

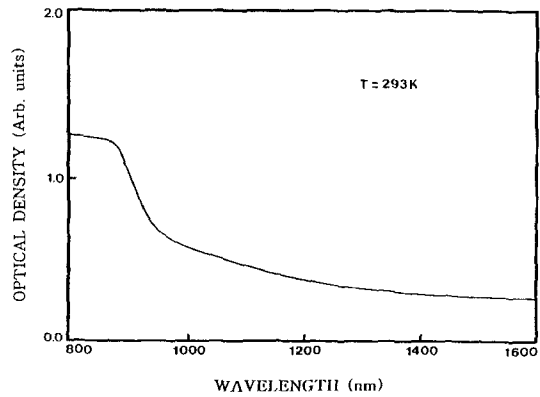


Fig. 13. Optical absorption spectrum of CuGaTe₂ single crystal thin film.

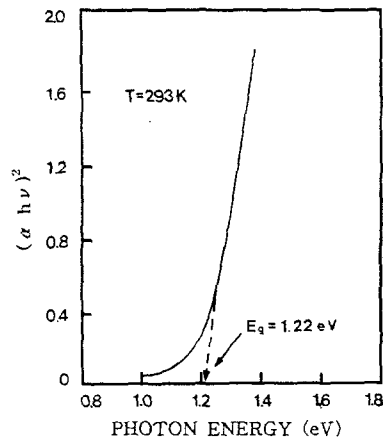


Fig. 14. Plots (αhν)² versus the incident photon energy hv for CuGaTe₂ single crystal thin film.

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

의 관계가 있다[17]. Fig. 14에서 직선이 $(\alpha hv)^2 = 0$ 인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당된다. 기관의 온도가 410°C일 때 CuGaTe₂ 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 1.22 eV였다.

3.5. 광전류(Photocurrent)

CuGaTe₂ 단결정 박막을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시켜 측정한 광전류 스펙트럼은 Fig. 15와 같으며 광전류 봉우리 위치를 Table 3에 모았다. 광전류 봉우리들은 에너지 갭에 해당하는 가전자대로부터 전도대로 뜯든 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데 그 이유는 CuGaTe₂ 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_x, p_y, p_z에서 세 개의 준위로 분류할 수 있다. 정방정계(tetragonal) 구조는 3개의 봉우리 A($\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$), B($\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$), C($\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$) 전이에 의한 것으로 분석되고[6] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 16에 보였다. Fig. 16은 Zinc blende 구조에서 tetragonal 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 $\Gamma_5(X)$ 와 $\Gamma_5(Y)$ 로 나누어지고 Γ_4 는 $\Gamma_4(Z)$ 가 된다. 따라서 Fig. 15의 293 K에서 10 K까지 CuGaTe₂ 단결정 박막에서 관측된 3개의 봉우리는 A($\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$)와 B($\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$),

Table 3
Temperature dependence of PC peaks for CuGaTe₂ single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)	Energy difference	Δ_{so} or Δ_{cr}	Fine structure
293	1010.4	1.2271	0.0791	Δ_{cr}	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	949.2	1.3062	0.2463		$\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	798.6	1.5525			$\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$
270	995.6	1.2453	0.0792	Δ_{cr}	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	936.1	1.3245	0.2465		$\Delta_{s.o}$ $\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	789.2	1.5710			$\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$
250	986.6	1.2567	0.0792	Δ_{cr}	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	928.1	1.3359	0.2461		$\Delta_{s.o}$ $\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	783.7	1.5820			$\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$
200	965.9	1.2836	0.0794	Δ_{cr}	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	909.6	1.3630	0.2463		$\Delta_{s.o}$ $\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	770.4	1.6093			$\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$
150	948.7	1.3069	0.0790	Δ_{cr}	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	894.6	1.3859	0.2463		$\Delta_{s.o}$ $\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	759.6	1.6322			$\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$
100	932.3	1.3298	0.0794	Δ_{cr}	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	879.8	1.4092	0.2463		$\Delta_{s.o}$ $\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	748.9	1.6555			$\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$
77	914.7	1.3554	0.0792	Δ_{cr}	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	864.2	1.4346	0.2465		$\Delta_{s.o}$ $\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	737.5	1.6811			$\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$
50	903.2	1.3727	0.0791	Δ_{cr}	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	854.0	1.4518	0.2463		$\Delta_{s.o}$ $\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	730.1	1.6981			$\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$
30	894.7	1.3857	0.0793	Δ_{cr}	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	846.3	1.4650	0.2463		$\Delta_{s.o}$ $\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	724.5	1.7113			$\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$
10	888.8	1.3949	0.0791	Δ_{cr}	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	841.1	1.4740	0.2463		$\Delta_{s.o}$ $\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	720.7	1.7203			$\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$

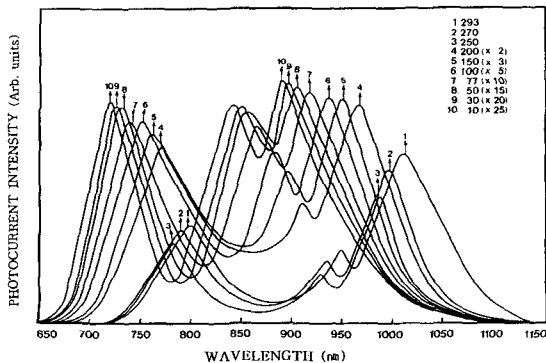


Fig. 15. Photocurrent spectra of CuGaTe₂ single crystal thin film.

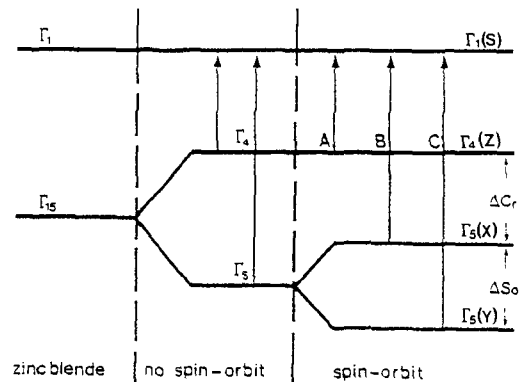


Fig. 16. Fine structure for energy level of CuGaTe₂.

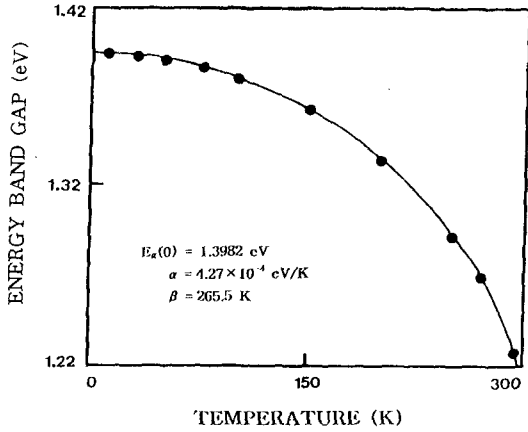


Fig. 17. Temperature dependence of the energy gap in CuGaTe₂ single crystal thin films (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

C(Γ₅(Y) → Γ₁(S)) 전이에 의한 광전류 봉우리가 관측되었다고 할 수 있다.

Table 3의 10 K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대 갈라짐에 의해 생긴 Δcr의 측정값은 약 0.0791 eV인데 Neumann 등[18]이 보고한 0.0800 eV 값들과 잘 일치하고 있고, Δs.o의 측정값 0.2462 eV 역시 Neumann[18] 등이 보고한 0.71 eV 값과 오차값이 0.4638 eV이어서 거의 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진 Δcr과 Δs.o의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

또한 varshni 공식[19]에 의해 CuGaTe₂ 단결정 박막의 온도의존성에 의한 에너지 띠간격 E_g(T)은 CuGaTe₂ 단결정 박막의 band edge에 해당되는 광전도 peak energy의 온도의존성은 Fig. 17과 같다. 온도가 저온으로 내려감에 따라 광전도도의 peak의 energy는 선형적으로 증가하고 있으며 varshni 관계식[19]

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

이다. 이때 E_g(0)는 0 K에서 에너지갭, α, β는 상수이며, E_g(0)는 1.3982 eV이고 a = 4.27 × 10⁻⁴ eV/K, β = 265.5 K이다.

3.6. CuGaTe₂ 단결정 박막의 PL 스펙트럼

Fig. 18은 CuGaTe₂ 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. Fig. 18에서 919.8 nm(1.3479 eV)의 peak는 free exciton emission spectrum이다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의

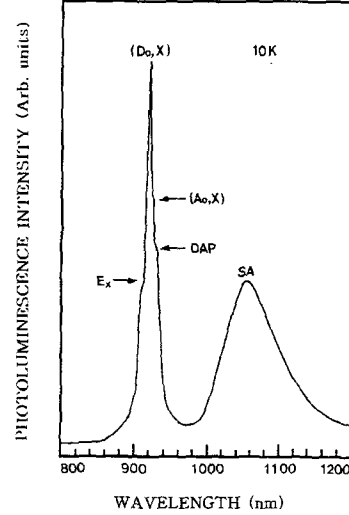


Fig. 18. Photoluminescence spectrum of CuGaTe₂ single crystal thin films at 10 K.

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 양자화 되어있다. 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.

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

에서 10 K일 때, E_g를 1.3949 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 E_{ex}^{free}는 0.0470 eV로서 Neuman과 Horig [1]가 reflectivity로부터 계산한 exciton binding energy인 0.0520 eV와 거의 잘 일치한다. 919.8 nm(1.3479 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton(E_{ex})으로 관측되었다. CuGaTe₂ 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}^B는 결합중심에 exciton이 결합된 에너지이다. 954.5 nm(1.2989 eV)를 중성 donor-bound exciton인 V_{Te} 광발광 봉우리에 기인하는 I₂(D⁰,X)인 것으로 생각

된다. (4)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0490 eV였으며 $E_{BX}/E_D = 0.1$ 으로부터 구한 주개의 이온화 에너지는 약 0.4900 eV 정도임을 알 수 있다. 959.5 nm(1.2921 eV)는 V_{Cu} 에 의한 중성 acceptor-bound exciton에 기인하는 광발광 봉우리 $I_1(A^0, X)$ 인 것으로 생각된다. (4)식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 0.0558 eV임을 알 수 있고, $E_{BX}/E_D = 0.2$ 로부터 반개의 이온화 에너지를 0.2790 eV임을 알 수 있었다. 964.6 nm(1.2853 eV)의 peak donor-acceptor pair(DAP) 발광이고, 1341.9 nm(0.9239 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰된다.

4. 결 론

수평 전기로를 제작하여 CuGaTe₂ 다결정을 합성하고 결정구조, 격자상수 및 화학양론적 조성비를 조사하였으며, HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 위에 CuGaTe₂ 단결정 박막을 성장시켜 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하고, 광전도 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 합성된 CuGaTe₂ 다결정의 결정구조는 정방정계(tetragonal)이며, 격자 상수 a_c 와 c_0 는 각각 6.025 Å과 11.931 Å이었다. CuGaTe₂ 단결정 박막은 기판의 온도를 410°C, 증발원의 온도를 670°C로 성장하였을 때 PL exciton 스펙트럼이 가장 강하게 나타나고 이중결정 X 선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)값이 139 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. 또한 CuGaTe₂ 단결정 박막은 Laue의 회절 무늬로부터 (001)면으로 성장되었음을 알 수 있었다.

2) CuGaTe₂ 단결정 박막의 Hall 효과를 van der Pauw 방법으로 측정한 결과 p형 반도체임을 알 수 있었다. 또한 Hall 이동도의 온도 의존성은 30 K에서 150 K까지는 불순물 산란(impurity scattering), 150 K에서 293 K까지는 격자산란(lattice scattering)에 기인한 것으로 생각된다. 운반자 농도의 $\ln n$ 대 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지(E_a)는 0.121 eV였다.

3) 광전류 봉우리의 10 K에서 단파장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된 Δ_{cr} (crystal field splitting)은 0.0791 eV, $\Delta_{s.o}$ (spin orbit coupling)는 0.2463 eV였다. 이때 10 K에서 측정된 실험 결과는 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과 일치하고 있다.

4) 10 K에서 광발광 봉우리의 919.8 nm(1.3479 eV)는 free exciton(E_x), 954.5 nm(1.2989 eV)는 donor-bound exciton인 $I_2(D^0, X)$ 와 959.5 nm(1.2921 eV)는 acceptor-

bound exciton 인 $I_1(A^0, X)$ 이고, 964.6 nm(1.2853 eV)는 donor-acceptor pair(DAP) 발광, 1341.9 nm(0.9239 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] H. Neuman, W. Horig, E. Reccius and H. Sobotta, Thin Solid Films 61 (1980) 13.
- [2] W. Horig, H. Neumann and I. Godmanis, Solid State Commun. 36 (1980) 181.
- [3] H. Neuman, D. Peters, B. Schumann and G. Kuhn, Phys. Status, Solidi(a) 52 (1980) 559.
- [4] W. Horig, H. Neumann, V. Savalev and J. Lagzdonis, Phys. Lett. 78A (1980) 189.
- [5] K. Bohmhammel, P. Deus, G. Kuhn and W. Moller, Phys. Status Solid (a) 71 (1982) 505.
- [6] J.L. Shay and J.H. Wernick, Ternary chalcopyrite Semiconductor: Growth, Electronic, Properties and Application (Pergamon Press, New York, 1975).
- [7] B. Tell and H.M. Kasper, Phys. Rev. B6. (1972) 3008.
- [8] P.W. Yu, J. Manthuruthil and Y.S. Park, J. Appl. Phys. 45 (1974) 3694.
- [9] P. Korczak and C.B. Staff, J. Crystal Growth 24/25 (1974) 386.
- [10] A. Smith, J. Vac. Soc. Technol. 15 (1987) 353.
- [11] 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.
- [12] K.K. Muravyeva, I.P.K. Kinn, V.B. Aleakvsky and I.N. Anikin, Thin Solids Films 10 (1972) 355.
- [13] J.T. Calow, D.L. Kirr and S.J.T. Owen, Thin Solid Films 9 (1970) 409.
- [14] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions, Caddson-Wesley, chap 11 (1985).
- [15] Grzeta-Plenkovic, B., Santic, J. Appl. Crystallogr 16 (1983) 576.
- [16] H. Fujita, J. Phys. Soc. 20 (1965) 109.
- [17] J.I. Pankov, Optical Process in Semiconductor (Dover Publications, New York, 1971) 36.
- [18] H. Neumann, W. Horig, E. Reccius, H. Sobotta, B. Schumann and G. Kuhn, Thin Solid Films 61 (1979) 13.
- [19] Y.P. Varshni, Physica. 34 (1967) 149.