Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 16, No. 10, p. 871, October 2003.

논 문 16-10-4

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 $CuAlSe_2$ 단결정 박막 성장과 열처리 효과

The Effect of Thermal Annealing and Growth of $CuAlSe_2$ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

윤석진*, 정태수**, 이우선***, 박진성****, 신동찬****, 홍광준*****, 이봉주*****
(Suk Jin Yun*, Tae Su Joeng**, Woo Sun Lee***, Jin Sung Park****, Dong Chan Shin****, Kwang Joon Hong*****, and Bong Ju Lee*****)

Abstract

Single crystal $CuAlSe_2$ layers were grown on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate at 410℃ with hot wall epitaxy (HWE) system by evaporating $CuAlSe_2$ source at 680℃. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by the photoluminescence(PL) and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of single crystal $CuAlSe_2$ thin films measured with Hall effect by van der Pauw method are 9.24×10^{16} cm^3 and 295 $cm^2/V\cdot s$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the $CuAlSe_2$ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 2.8382\ eV - (8.86\times10^{-4}\ eV/K)T^2/(T + 155K)$. After the as-grown single crystal $CuAlSe_2$ thin films were annealed in Cu-, Se-, and Al-atmospheres, the origin of point defects of single crystal $CuAlSe_2$ thin films has been investigated by PL at 10 K. The native defects of V_{Cd}, V_{Se}, Cd_{int}, and Se_{int} obtained by PL measurements were classified as donors or acceptors. And we concluded that the heat-treatment in the Cu-atmosphere converted single crystal $CuAlSe_2$ thin films to an optical n-type. Also, we confirmed that Al in $CuAlSe_2$/GaAs did not form the native defects because Al in single crystal $CuAlSe_2$ thin films existed in the form of stable bonds.

Key Words : Hot wall epitaxy, Single crystal thin film, Hall effect, Optical absorption, Photoluminescence, Point defect

1. 서 론

$CuAlSe_2$는 Ⅰ-Ⅲ-$Ⅵ_2$족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 2.68 eV인 직접 천이형 반도체로서 LED(light emitting diodes)[1-3], 태양전지[2], 비선형 광학소자[1,4,5], 광전도 소자등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 따라서 양질의 $CuAlSe_2$ 결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성연구가 활발하게 진행되어 오고 있다. $CuAlSe_2$ 결정의 성장방법은 Bridgman-Stockbarger technique[3], chemical vapor transport method[6], low-pressure metal organic chemical vapor deposition technique(LP-MOCVD)[7], molecular-beam epitaxy (MBE)[8], traveling-

* : 조선대학교 화학교육과
** : 전북대학교 물리학과
*** : 조선대학교 전기공학과
**** : 조선대학교 신소재공학과
***** : 조선대학교 물리학과
(광주시 동구 서석동 375
Fax:062 225 4965
Corresponding Auther : kjhong@mail.chosun.ac.kr)
2003년 3월 21일 접수, 2003년 5월 2일 1차 심사완료, 2003년 5월 24일 최종 심사완료

heater method(THM)[9], hot wall epitaxy (HWE)[10] 등이 있다. Bridgman - Stockbarger technique[3], chemical vapor transport method[6], THM[9]법으로 성장시킨 $CuAlSe_2$ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법으로 열역학적 평형상태에 가까운 조건에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있는[11,12] HWE 방법으로 성장시킨 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 기본 물성 및 광발광 실험을 이용한 $CuAlSe_2$ 결정내의 점결함(point defect) 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N 의 Cu, Al, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 $CuAlSe_2$ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 X-ray diffraction(XRD) 로 부터 결정구조 및 격자상수를 확인하였으며, Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS)를 이용하여 성분및 조성비를 확인하였다. 합성된 $CuAlSe_2$ 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs (100) 기판 위에 $CuAlSe_2$ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 PL(photoluminescience)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC) 의 반폭치 (FWHM) 를 측정하여 알아보았다. 성장된 $CuAlSe_2$ 단결정 박막을 Cu, Al 및 Se 증기 분위기에서 각각 열처리한후 광 발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주개에 구속된 exciton(D_0,X)과 중성 받개에 구속된 exciton(A_0,X)에 의한 복사 발광 봉우리 I_2와 I_1 및 SA emission 에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된 $CuAlSe_2$ 단결정 박막과 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 $CuAlSe_2$ 단결정 박막내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다.

2. 실 험

2.1 $CuAlSe_2$ 다결정 합성

성분 원소인 Cu(Aldrich, 6N), Al(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)를 mole 비로 칭량하여, 깨끗이 세척한 후 탄소 피막을 입힌 석영관(외경 16mm, 내경 10mm) 에 넣어 3×10^{-6} torr 의 진공에서 봉입하여 ampoule 을 만들어 그림 1의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm 으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule 이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20℃로 올리면서 로 중심의 온도가 500℃ 에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시켰다. 그리고 ampoule 을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10℃ 로 온도를 올리기 시작하여 1170℃ 에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시켜 $CuAlSe_2$ 다결정을 합성하였다.

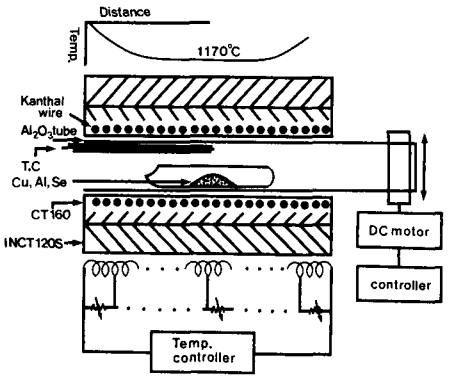

그림 1. $CuAlSe_2$ 다결정 합성 수평 전기로.

Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing $CuAlSe_2$ polycrystalline.

2.2 HWE에 의한 $CuAlSe_2$ 단결정 박막 성장

$CuAlSe_2$ 단결정 박막은 그림 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하여 성장하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire 을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 $CuAlSe_2$ 다결정의 분말을 사용하였고 GaAs(100) 를 기판으로 사용하였다. $CuAlSe_2$ 단결정 박막 성장은 H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O 를 5 : 1 : 1로 chemical etching 한 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr 로 배기시킨 후, $CuAlSe_2$ 증발원의 온도를 680 ℃, 기판의 온도를 390~410 ℃ 로 하여 0.5 ㎛/hr 성장속도로 성장하였다.

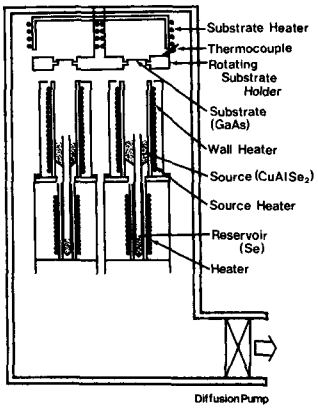

그림 2. HWE 장치의 개략도.
Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy.

2.3 결정구조

합성된 다결정 $CuAlSe_2$ 시료의 결정구조와 격자상수는 power x-ray diffractometer를 이용하여 측정하였으며, HWE 방법으로 성장된 $CuAlSe_2$ 박막의 결정성은 이중 결정 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD) 장치로 측정하였다. 이때 X-선은 Cu-Kα 인 파장 1.5418 Å 을 사용하였다.

2.4 Hall 효과 측정

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2 KG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293K 에서 30K 까지 변화시키면서 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

2.5 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 $CuAlSe_2$ 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger 에 고정, 진공으로 배기하고 He-Cd Laser (Nippon, 442nm, 40mW)를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping 하고 monochromator 로 분광하였고 분광된 빛을 PMT(RCA, C3 - 1034)로 받아 Lock-in-amplifier 로 증폭하여 X-Y recorder로 기록하였다. 이때 cryogenic helium refrigerator(AP, CSA-202B)로 cryostat (AP, DE-2025)의 온도를 상온에서 저온으로 내리면서 측정하였다.

2.6 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 열처리 조건

성장된 $CuAlSe_2$ 단결정 박막을 Cu, Al과 Se 증기 분위기에서 각각 열처리하였다. Sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 PL 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Cu 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Cu 0.0015 gr을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 $\sim 10^{-6}$ torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Cu 증기압이 10^{6} torr가 되도록 1130 ℃에서 1시간동안 열처리하였다. Al 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Al 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법으로 진공 봉입하여 ampoule의 Al 증기압이 10^{6} torr가 되도록 1090 ℃로 1 시간 동안 열처리하였다. Se 증기 분위기에서 열처리하기 위해서 Se 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공 봉입하여 ampoule의 Se 증기압이 10^{3} torr가 되도록 480 ℃로 30분동안 열처리하였다.

이때 $CuAlSe_2$ 셀의 열처리 조건은 표 1과 같다.

표 1. 열처리 조건.
Table 1. Annealing condition.

Sample	Annealing Condition
$CuAlSe_2$: Cu	Cu 0.0015g (1130 ℃ , 1hr) Cu vapour : 10^{-6} Torr
$CuAlSe_2$: Al	Al, 0.0015g (1090℃, 1hr) Al vapour : 10^{-6} Torr
$CuAlSe_2$: Se	Se, 0.0015g (480℃, 30min) Se vapour : 10^{-3} Torr

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 $CuAlSe_2$의 결정구조 및 조성비

3.1.1 $CuAlSe_2$ 다결정의 결정구조

합성된 $CuAlSe_2$ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 그림 3에 보였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 회절무늬는 (101), (112), (103), (200), (004), (220), (204), (301), (312), (116) 면 등에서 피크가 나타나고 있으며 이들 회절무늬로부터 (hkl)을 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(Joint Committe on Power Diffraction Standards) card number와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수는 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[13]으로 구한 결과 $a_0 = 5.604$ Å 과 $c_0 = 10.999$ Å 이었다. 이 값은 Ravhi 등이[14] 보고한 격자 상수 $a_0 = 5.610$ Å 과 $c_0 = 10.900$ Å 과도 잘 일치함을 알 수 있었다.

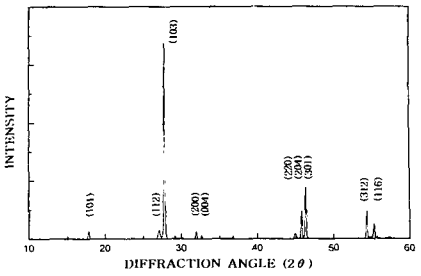

그림 3. $CuAlSe_2$ 다결정의 X-선 회절 무늬.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $CuAlSe_2$ polycrystal.

3.1.2 HWE에 의한 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 성장 조건

HWE에 의한 $CuAlSe_2$ 단결정 박막성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 680 ℃, 기판의 온도를 390~430 ℃로 변화시키면서 성장시켰다. 그림 4는 기판의 온도를 390 ℃, 410 ℃, 430 ℃로 하여 성장한 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 10 K에서 측정된 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이다. 410 ℃에서 성장된 박막의 경우 456.2 nm(2.7177eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. Exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 이중 결정 X-선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, 그림 5와 같이 기판의 온도가 410 ℃ 일때 반폭치값이 127 arcsec로 가장 작았고, 390 ℃ 일때 198 arcsec, 410 ℃ 일때 216 arcsec 였다. 이러한 측정결과로부터 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 최적 성장조건은 기판의 온도가 410 ℃, 증발원의 온도가 680 ℃임을 알 수 있었다. $CuAlSe_2$ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 그림 6과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ와 δ를 Greninger[15] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 $CuAlSe_2$ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과, 그림 6은 (112)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 680 ℃, 기판의 온도를 410 ℃로 하여 6 시간 동안 성장한 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 두께는 α-step profilometer로 측정한 결과, 2.4 ㎛로 성장되었음을 알 수 있었다.

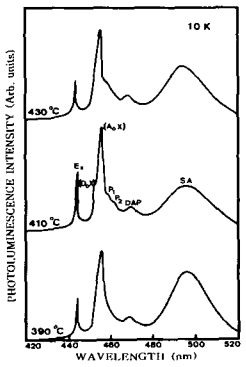

그림 4. $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 기판 온도 변화에 대한 10K에서 PL 스펙트럼.

Fig. 4. PL spectra at 10 K for various substrate temperatures of single crystal $CuAlSe_2$ thin films.

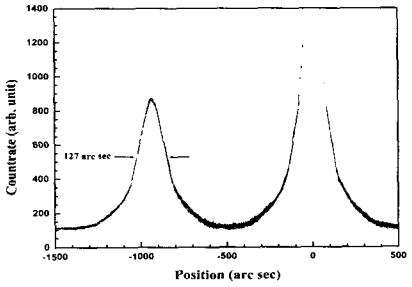

그림 5. $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 이중 결정 X-선 요동곡선.

Fig. 5. Double crystal X-ray rocking curve of single crystal $CuAlSe_2$ thin films.

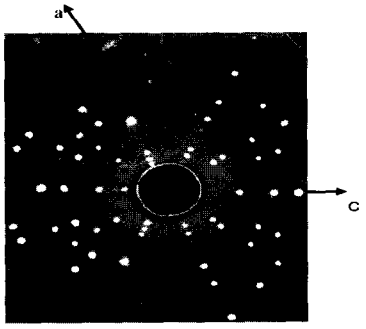

그림 6. 배면 반사법으로 측정된 (112)면의 Laue 무늬.

Fig. 6. Back-reflection Laue patterns for the (112) plane.

3.1.3 $CuAlSe_2$ 박막의 화학 양론적 조성비

$CuAlSe_2$ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 표2에 보였다. Energy Dispersive Spectrum(EDS) 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cu, Al, Se 에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cu 와 Al은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 +2 % 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

표 2. $CuAlSe_2$ 다결정과 단결정의 EDS 데이타.
Table 2. EDS data of $CuAlSe_2$ polycrystal and single crystal thin film.

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Cu	25.577	25.884	25.884	25.887
Al	10.860	11.799	11.799	11.799
Se	63.563	62.317	62.317	62.314

3.2 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 Hall 효과

성장된 $CuAlSe_2$ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ 값을 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 295 $cm^2/V \cdot sec$ 였으며 Fujita[16]의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering), 30K에서 100 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density (n)은 온도 1/T에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln n 값은 그림 8과 같다. 활성화 에너지 E_a는 $n \propto \exp(-E_a/kT)$ 로부터 그림 8의 기울기에서 구한 결과 124 meV 였다. 또한 Hall 효과 측정값으로 부터 Hall 계수들이 양의 값이어서 $CuAlSe_2$ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 p형 반도체임을 알 수 있었다.

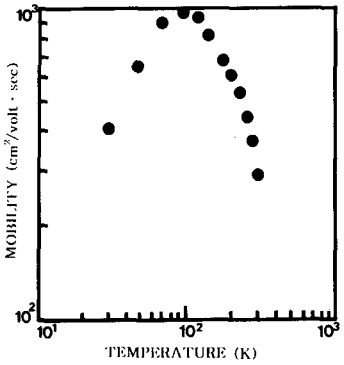

그림 7. $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 온도에 따른 이동도의 변화.
Fig. 7. Temperature dependence of mobility for single crystal $CuAlSe_2$ thin films.

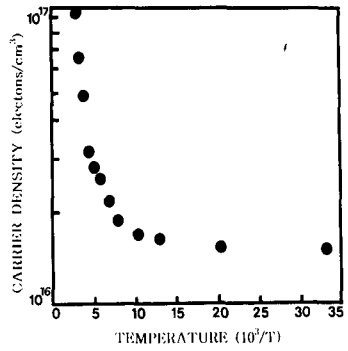

그림 8. $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 온도에 따른 운반 자 농도의 변화.
Fig. 8. Temperature dependence of carrier density for single crystal $CuAlSe_2$ thin films.

3.3 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼

3.3.1 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

$CuAlSe_2$ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 그림 9에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지 ($h\nu$)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 $(\alpha h\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 표 3에 모았다.

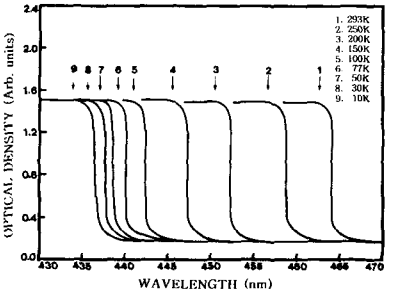

그림 9. $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼.

Fig. 9. Optical absorption spectra as a function of temperature for single crystal $CuAlSe_2$ thin films.

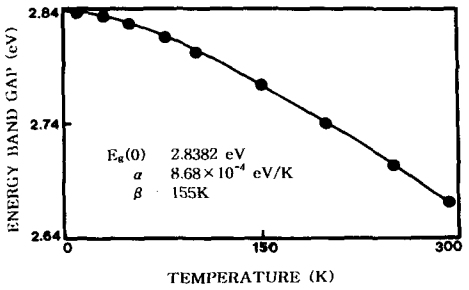

그림 10. $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 온도에 따른 에너지갭(실선은 Varshni 방정식을 표 현).

Fig. 10. Temperature dependence of energy gap in single crystal $CuAlSe_2$ thin film. (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

표 3. $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼.

Table 3. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal $CuAlSe_2$ thin film.

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy(eV)
293	464.0	2.6719
250	458.5	2.7041
200	452.4	2.7405
150	446.9	2.7742
100	442.2	2.8037
77	440.4	2.8152
50	438.5	2.8274
30	437.5	2.8339
10	436.9	2.8377

그림 10은 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [17]인

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$는 0 K에서의 에너지 갭, α와 β는 상수이며, $E_g(0)$는 2.8382 eV 이고 α는 8.68×10^{-4} eV/K, β는 155 K이다.

3.3.2 As-grown $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 PL 스펙트럼

그림 11은 막 성장된(as-grown) $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 10K에서 측정한 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 11에서 단파장대 지역의 우세한 444.1nm(2.7918 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum이다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠 간격 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 격자 사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \quad (2)$$

(2)식으로부터 10K일 때, 에너지 띠 간격 E_g를 2.8377 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 E_{ex}^{Free} 는 0.0459 eV 로서 Jaffe[18]가 reflectivity

로부터 계산한 exciton binding energy인 0.04eV와 거의 일치한다. 444.1nm(2.7918eV)의 광발광 봉우리는 free exciton(E_x)으로 관측되었다. $CuAlSe_2$ 시료는 free exciton이 관측되는 것으로 보아 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. 453.8 nm(2.7321 eV)와 456.2 nm(2.7177 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 발광스펙트럼은 free exciton보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

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

이다. 여기서 E_{ex}^{B}는 bound exciton의 결합에너지이다.

미약한 세기의 453.8 nm(2.7321 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{Se}에 기인하는 exciton $I_2(D_0, X)$인 것으로 생각된다. (3) 식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0597 eV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2$로부터 주개의 이온화 에너지 E_D 값이 0.2985 eV임을 알 수 있었다. PL 봉우리 456.2 nm(2.7177 eV)는 neutral copper vacancy V_{Cu}^{0}인 받개에 구속된 exciton $I_1(A_0, X)$으로 보인다. I_1의 에너지 $h\nu$는 2.7177 eV이므로 (3)식에 의해서, V_{Cu}^{0}인 acceptor에 구속된 exciton $I_1(A_0, X)$의 binding energy는 0.0741 eV 임을 알 수 있다. Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1$로부터 구한 받개의 이온화 에너지는 0.741 eV임을 알 수 있었다. 또한 $I_1(A^0, X)$에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 p형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width half maximun: FWHM)값은 11 meV였다.

460.5 nm(2.6923 eV)는 $I_1(A_0,X)$-replica P_1, 463.6 nm(2.6743 eV)는 $I_1(A_0,X)$-replica P_2,이고 469.1 nm(2.6430 eV) 봉우리는 donor-acceptor paire (DAP)의 재결합으로 인한 PL 봉우리, 494.5 nm (2.5072 eV) 봉우리는 self activated (SA) 광발광 봉우리로 생각된다.

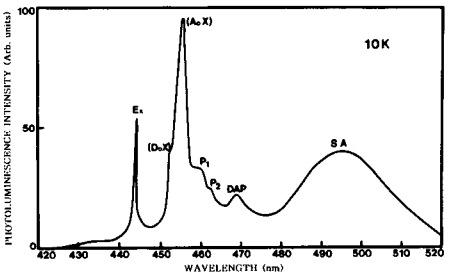

그림 11. 막 성장된(as-grown) $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼.

Fig. 11. Photoluminescence spectrum of as-grown single crystal $CuAlSe_2$ thin film at 10 K.

3.3.3 열처리한 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 PL 스펙트럼

$CuAlSe_2$ 단결정 박막을 1130 ℃의 Cu 분위기에서 1시간 동안 열처리하여, 10 K에서 측정한 PL spectrum을 그림 12에 보였다. 열처리 이전의 10 K때의 PL spectrum인 그림 11과 비교하면 그림 12에서는 I_1봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. Copper vacancy V_{Cu}는 V_{Cu}^{0}, V_{Cu}^{-1} 및 V_{Cu}^{-2}가 있고 V_{Cu}^{0}를 neutral copper vacancy라 부른다 [19-21]. 중성 받개 V_{Cu}^{0}에 구속된 exciton(A_0, X)에 의해 발광된 봉우리를 I_1으로 표시하는데 I_1 이 나타나지 않는 것은 Cu분위기에서 열처리로 Cu의 vacancy V_{Cu}^{0}가 Cu로 채워지고 V_{Cu}^{0}가 없어져, V_{Cu}^{0}에 구속된 exciton(A_0, X)가 없기에 I_1이 나타나지 않는다고 고찰된다.

Selenide와 치환된 어떤 불순물을 I_{Se}로 표기하고 I_{Se}가 이온화되어, I_{Se}^{+}라고 표기하자, V_{Cu}^{-2}와 I_{Se}^{+}의 결합인 $(V_{Cu}-I_{Se})^{-1}$의 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하고, complex acceptor라고도 호칭한다.

Cu 분위기에서 열처리하면 V_{Cu}^{-2}site가 Cu로 채워지고, $(V_{Cu}-I_{Se})^{-1}$형태의 SA center가 없어져 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에 의한 broad한 PL peak도 나타나지 않는다고 본다. Cu 분위기의 열처리로 그 이전보다 donor-acceptor pair(DAP)재결합에 의한 발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다. Cu 분위기에서 열처리하므로써 acceptor의 수가 증가했고, donor의 수는 처음부터 더 많이 생겨 DAP 봉우리의 세기가 더 증가하였다고 본다. I_2 봉우리는 거의 변화하지 않았는데 SA 등은 없어졌다.

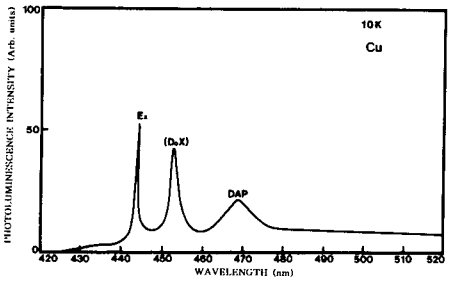

그림 12. Cu 분위기에서 열처리된 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼.

Fig. 12. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped single crystal $CuAlSe_2$ thin film annealed in Cu vapour.

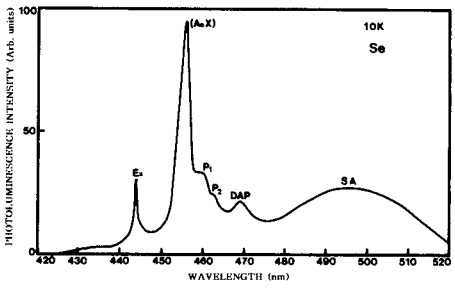

그림 13. Se 분위기에서 열처리된 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼.

Fig. 13. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped single crystal $CuAlSe_2$ thin film annealed in Se vapour.

$CuAlSe_2$ 단결정 박막을 Se 분위기에서 30분 동안 480 ℃에서 열처리하여 10 K에서 측정한 PL spectum를 그림 13에 보였다. 그림 13에서 보는 바와 같이 I_2 봉우리가 나타나지 아니하였다. Neutral selenium vacancy V_{Se}^0인 donor에 구속된 exciton(D_0, X)에 의한 PL 발광봉우리 I_2가 없어진 것은 Se 분위기에서 열처리하여 V_{Se}^0에 Se원자가 채워지고 V_{Se}^0가 없어져 V_{Se}^0에 구속될 exciton(D_0, X)가 없기에 I_2가 나타나지 않는다고 고찰된다.

SA emission에 의한 broad한 봉우리가 Se 분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고, 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center는 Se의 vacancy' V_{Se}와는 무관하다는 증거이다. Cu와 치환된 또는 Al과 치환된 불순물을 I_{Cu} 또는 I_{Al}이라할 때, V_{Se}와의 결합인 $(I_{Cu}-V_{Se})^{+1}$또는 $(I_{Al}-V_{Se})^{+1}$인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. Se 분위기에서 열처리하면 V_{Se}에 Se원자가 채워지고 SA center가 없어져 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나지 않아야 한다. 그러나, Se 분위기에서 열처리하면 SA emission봉우리가 나타나고 있다. 따라서, $(I_{Cu}-V_{Se})^{+1}$또는 $(I_{Al}-V_{Se})^{+1}$인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

그리고 $CuAlSe_2$ 단결정 박막를 1090 ℃로 Al 분위기에서 1시간 동안 열처리한 $CuAlSe_2$ 단결정 박막를 10 K에서 측정한 PL spectrum를 그림 14에 보였다. Al 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. Al의 영향을 거의 받지않고 $CuAlSe_2$ 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

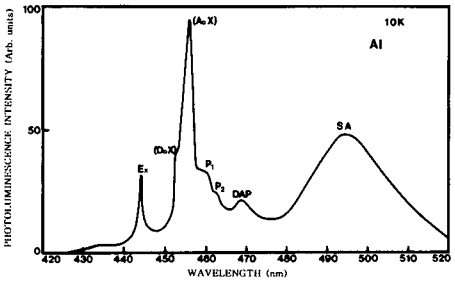

그림 14. Al 분위기에서 열처리된 $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼.

Fig. 14. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped single crystal $CuAlSe_2$ thin film annealed in Al vapour.

4. 결 론

$CuAlSe_2$ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 $CuAlSe_2$ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410 ℃, 증발원의 온도가 680 ℃ 일때였고, 이때 PL 스펙트럼의 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고, 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값은 127 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 9.24×10^{16} cm^{-3}과 295 $cm^2/V\cdot s$ ^{3}인 p형

단결정 박막이였다. As-grown $CuAlSe_2$ 단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 구한 결합에너지 E_{ex}^{Free}는 0.0459 eV 임을 알았다. 그리고, neutral selenium vacancy V_{Se}^{0}인 주개에 구속된 exciton(D_0, X)의 결합에너지는 0.0597 eV이다. 주개의 이온화 에너지 E_D는 0.2985 eV임을 알 수 있었다. 또한, neutral copper vacancy V_{Cu}^{0}인 받개에 구속된 exciton(A_0, X) 결합에너지는 0.0741 eV임을 알 수 있었다. 받개의 이온화 에너지 E_A는 0.741 eV임을 알 수 있었다. Cu 분위기에서 $CuAlSe_2$ 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 PL spectrum을 측정한 결과 I_1 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 나타나지 않았다. 중성 받개 V_{Cu}^{0}에 구속된 exciton(A_0, X)에 의해 발광된 봉우리를 I_1으로 표시하는데 I_1이 나타나지 않는 것은 Cu분위기에서의 열처리로 Cu의 vacancy V_{Cu}^{0}가 Cu로 채워지고 V_{Cu}^{0}가 없어져, V_{Cu}^{0}에 구속된 exciton(A_0, X)가 없기에 I_1이 나타나지 않는다고 고찰된다. 또한 SA emission에 의한 broad한 PL 봉우리가 관측되지 아니한 것은 Se와 치환된 불순물을 I_{Se}라 할 때, I_{Se}와 V_{Cu}의 결합형태인 $(V_{Cu}-I_{Se})^{-1}$가 SA center인 complex acceptor인데 Cu 분위기에서의 열처리로 V_{Cu}를 Cu가 채워 V_{Cu}가 없어지고 $(V_{Cu}-I_{Se})^{-1}$인 complex acceptor가 생기지 아니하여 SA emission에 의한 PL peak가 관측되지 않는다고 본다.

Se 분위기에서 $CuAlSe_2$ 단결정 박막을 열처리하고, 10 K에서 측정한 PL spectrum에는 SA emission에 의한 PL 봉우리는 broad하게 그대로 있는데 I_2 봉우리가 관측되지 아니하였다. 중성 donor V_{Se}^{0}가 Se 분위기에서 열처리로 Se 원자에 의해 채워지고 neutral donor V_{Se}^{0}가 없어져 구속된 exciton(D^0, X)가 생기지 아니하여 I_2 봉우리가 관측되지 않는다고 본다. 그러나, SA emission의 PL 봉우리가 나타난 것은, SA emission의 PL 봉우리의 발광중심인 complex donor가 Cu나 Al과 치환된 불순물을 I_{Cu} 또는 I_{Al}이라 할 때 V_{Se}와의 결합형태인 $(V_{Se}-I_{Cu})^{+1}$ 또는 $(V_{Se}-I_{Al})^{+1}$형태가 아니라는 증거이다. 만약, $(V_{Se}-I_{Cu})^{+1}$ 또는 $(V_{Se}-I_{Al})^{+1}$형태가 SA center라면 Se 분위기에서 열처리할 때, V_{Se}가 Se에 의해 채워지고 $(V_{Se}-I_{Cu})^{+1}$ 또는 $(V_{Se}-I_{Al})^{+1}$형태인 SA center인 complex donor가 없어져 SA emission이 생기지 아니했기 때문이다. Al 분위기에서 $CuAlSe_2$ 단결정 박막를 열처리하여 10 K에서 PL spectrum를 측정한 결과 Al 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. 이것은 Al의 영향을 거의 받지않고 $CuAlSe_2$ 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

감사의글

본 논문은 2003년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해서 연구된 논문임.

참고 문헌

[1] L. Roa, J. C. Chervin, A. Chevy, M. Davila, P. grima, and J. Gonzalez, "Raman scattering in novel $CuAlSe_2$ crystals", Phys. Stat. Sol., Vol. 198, p. 99, 1996.

[2] Nobuyuki Yamamoto, Jpns. "Photoacoustic spectra of $CuAlSe_2$", J. of Applied Phy., new physics 15, p. 1909, 1976.

[3] V. A. Savchuk, B. V. Korzoun, D. I. Zhigunov, "Band diagram of the polycrystalline CdS/$CuAlSe_2$ heterojunction", J. Crys. Growth, Vol. 158, p. 385 1996.

[4] A. M. Andriesh, N. N. Syrbu, M. S. Iovu, and V. E. Tazlavan, "LED properties of $CuAlSe_2$ single crystal", Phys. Stat.Sol. Vol. 187, p. 83, 1995.

[5] L. Roa, J. C. Chervin, J. P. Itie, A. Polian, M. Gauthier, and A. Chevy, "Photolumine-science and Photocondutivity measurements on $CuGaSe_2$", Phys. Stat. Sol., Vol. 211, p. 455, 1999.

[6] Moon Seog Jin, "Study of the Band Edge in $CuAlSe_2$ by photovoltaic effect", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 57, p. 1359, 1996.

[7] S. Chichibu, S. Matsumoto, S. Shirakata, S. Isomura, and H. Higuchi, Sturation "Photoconductivity in $CuAlSe_2$", Appl. Phys. Lett., Vol. 62, p. 3306, 1993.

[8] Y. Harada, M. Uchida, and S. Matsumoto, "$CuAlSe_2$ and $AgInSe_2$: Preparation and property of single crystal", J. Appl. Phys., 77, p. 1225, 1995.

[9] M. I. Alonso, J. Pascual, M. Garriga, Y. Kikuno, N. Yamamoto, and K. Wakita, "Tetragonal distortion for $A^{I} \cdot B^{II} \cdot C_2^{III}$ chalcopyrite compounds", J. Appl. Phys.,

Vol. 88, p. 1923, 2000.

[10] K. J. Hong and S. H. You, "Properties of $CuAlSe_2$ single crystal thin film grown by LP-MOCVD", J. Appl. Phys., Vol. 90, p. 3894, 2001.

[11] J. T. Calow, D. L. Kirr, and S. J. T. Owen, "Energy bands of $CuAlSe_2$ in the chalcopyrite", Thin Soild Films, Vol. 9, p. 409, 1970.

[12] J. E. Genthe and R. E. Aldrich, "Band diagram of the polycrystalline CdS/ $CuAlSe_2$ heterojunction", Thin Soild Films, Vol. 9, p. 409, 1970.

[13] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions" Caddson-Wesley, chap 11, 1985.

[14] Ravhi S. Kummer and A. Sekar, "The characterization of ZnSe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy", J. alloys and compounds, Vol. 312, p. 4, 2000.

[15] Elizabeth A. wood, "Crystal Orientation manual", Columbia university press, 1963.

[16] H. Fujita, J. Phys. Soc. 20, 109, 1965.

[17] Y. P. Varshni, Physica 34, 149, 1967.

[18] J. E. Jaffe and Alex Zunger P., "Electronic properties of $CuAlSe_2$-based heterojunction Solar cells", hysical Review B, Vol. 29, p. 1882, 1983.

[19] 조신호, "GaAs(311)A 기판위에 성장된 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 광여기 발광", 전기전자재료학회논문지, 15권, 3호, p. 208, 2002.

[20] 배상혁, 윤일구, 서대식, 명재민, 이상열, "InAs/GaAs self-organized quantum dots의 전기 광학적 특성연구", 전기전자재료학회논문지, 14권, 3호, p. 246, 2001.

[21] 박용규, 성현호, 조황신, 양해석, 이종찬, 박대희, "ZnS 형광체 분말의 결정 결함에 따른 발광특성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 10호, p. 876, 2000.