

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 CuAlSe₂ 단결정 박막의 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

박창선 · 홍광준*[†] · 박진성 · 이봉주* · 정준우* · 방진주* · 김 현*

Photocurrent Study on the Splitting of the Valence Band and Growth of CuAlSe₂ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

Changsun Park, Kwangjoon Hong*[†], Jinsun Park, Bongju Lee*,
Junwoo Jeong*, Jinju Bang*, and Hyun Kim*

Abstract

A stoichiometric mixture of evaporating materials for CuAlSe₂ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, CuAlSe₂ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the hot wall epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperatures were 680°C and 410°C, respectively. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of CuAlSe₂ single crystal thin films measured with Hall effect by van der Pauw method are $9.24 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $295 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the CuAlSe₂ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 2.8382 \text{ eV} - (8.68 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 155 \text{ K})$. The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the CuAlSe₂ have been estimated to be 0.2026 eV and 0.2165 eV at 10 K, respectively, by means of the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model. These results indicate that the splitting of the Δ_{so} definitely exists in the Γ_3 states of the valence band of the CuAlSe₂. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A_1^- , B_1^- , and C_1^- -exciton peaks for $n = 1$.

Key Words : hot wall epitaxy, single crystal thin film, optical absorption, photocurrent spectrum, crystal field splitting, spin-orbit splitting

1. 서 론

CuAlSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로 상온에서 에너지 띠 간격이 2.68 eV인 직접 천이형 반도체로서 LED(light emitting diodes)^[1-3], 태양전지^[2], 비선형 광학소자^[4,5], 광전도 소자등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 따라서 양질의 CuAlSe₂ 결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성연구가 활발하게 진행되어 오고 있다. CuAlSe₂ 결정의 성장방법은 Bridgman-Stockbarger technique^[3], chemical vapor

transport method^[6], low-pressure metal organic chemical vapor deposition technique(MOCVD)^[7], molecular-beam epitaxy (MBE)^[8], traveling-heater method(THM)^[9], hot wall epitaxy(HWE)^[10] 등이 있다.

이 방법들 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다^[11,12]. Bridgman-Stockbarger technique^[3], chemical vapor transport method^[6], traveling-heater method(THM)^[9] 방법으로 성장시킨 CuAlSe₂ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CuAlSe₂ 단결정 박막의 기본 불성 및 가전자대 갈라짐에 대한 광전류에 대한 연구는

조선대학교 금속재료공학부(Department of Metallurgical and Material Science, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea)
*조선대학교 물리학과(Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea)

[†]Corresponding author: kjhong@mail.chosun.ac.kr

(Received : August 13, 2003, Accepted : January 4, 2004)

되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Cu, Al, Se 시료를 mole비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 CuAlSe₂ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)로부터 결정구조 및 격자 상수를 확인하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CuAlSe₂ 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs(100) 기판 위에 CuAlSe₂ 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. 또한 온도의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) ΔCr 과 ΔSo 를 구하고, 광 전류 봉우리들의 exciton 양자수 n 값을 알아보았다.

2. 실험

2.1. CuAlSe₂ 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6N), Al(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)를 mole 비로 칭량하여, 깨끗이 세척한 후 탄소 피막을 입힌 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule 을 만들어 Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시

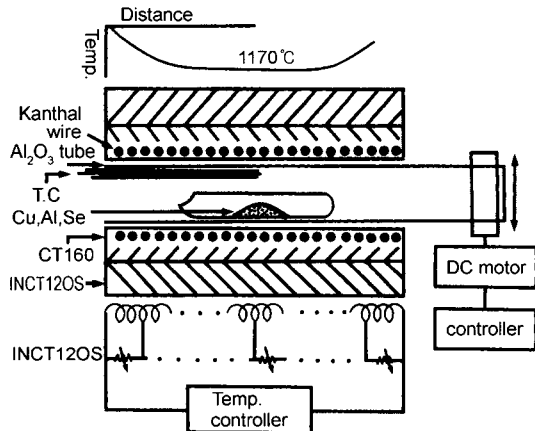


그림 1. CuAlSe₂ 다결정 합성 수평 전기로
Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of CuAlSe₂ polycrystal.

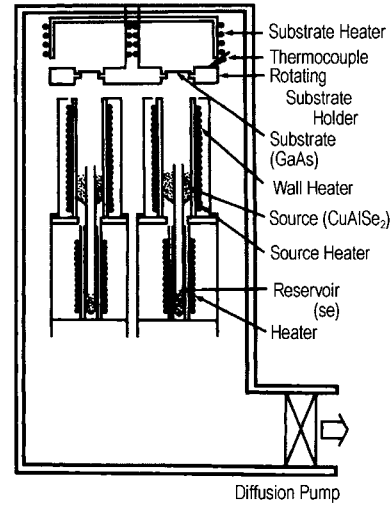


그림 2. HWE 장치의 개략도
Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy.

켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule 이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 올리면서 전기로 중심의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시켰다. 그리고 ampoule 을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1170°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시켜 CuAlSe₂ 다결정을 합성하였다.

2.2. HWE에 의한 CuAlSe₂ 단결정 박막 성장

CuAlSe₂ 단결정 박막은 Fig. 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 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 CuAlSe₂ 다결정의 분말을 사용하였고 GaAs(100)를 기판으로 사용하였다. CuAlSe₂ 단결정 박막 성장은 H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O를 5 : 1 : 1로 chemical etching 한 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후, CuAlSe₂ 증발원의 온도를 680°C, 기판의 온도를 410°C로 하여 0.5 μm/hr 성장속도로 성장하였다.

2.3. 결정구조

합성된 다결정 CuAlSe₂ 시료를 X-선 diffractometer를 이용하여 powder method로 결정구조, 격자상수를

측정하였으며, HWE 방법으로 성장된 CuAlSe₂ 박막의 결정성은 이중 결정 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD) 장치로 측정하였다. 이때 X-선은 Cu-K α 인 파장 1.542 Å를 사용하였다.

2.4. Hall 효과 측정

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

CuAlSe₂ 단결정 박막표면에 단색광을 쬐어 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류를 측정하기 위해 광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier (Ithaco, 391A)로 증폭하고 X-Y recoder(MFE, 815M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrel Ash, 82-00, f:0.5m series-용)는 1180 grooves/nm (λ : 190 nm~910 m)를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. CuAlSe₂의 결정구조 및 조성비

3.1.1. CuAlSe₂ 다결정의 결정구조

합성된 CuAlSe₂ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 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

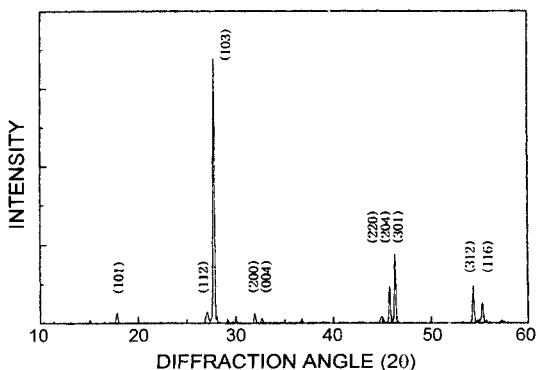


그림 3. CuAlSe₂ 다결정의 X-선 회절 무늬
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CuAlSe₂ polycrystal.

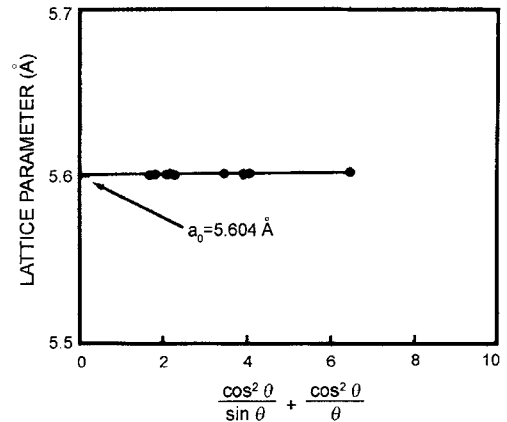


그림 4. CuAlSe₂의 격자 상수 a_0
Fig. 4. Lattice parameter a_0 of CuAlSe₂ polycrystal.

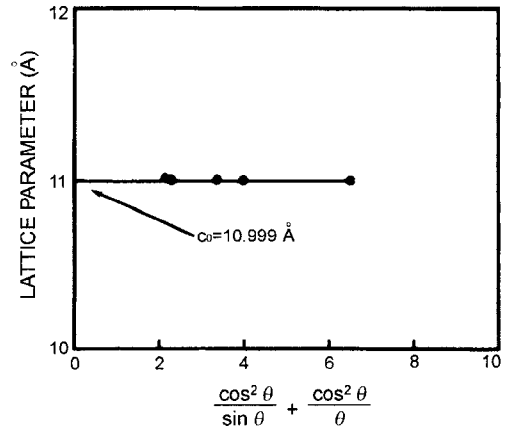


그림 5. CuAlSe₂의 격자 상수 c_0
Fig. 5. Lattice parameter c_0 of CuAlSe₂ polycrystal.

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^[13]으로 구한 결과는 Fig. 4와 5에 보였다. Fig. 4와 5에서 보는 바와 같이 CuAlSe₂ 다결정의 격자상수 $a_0=5.604$ Å과 $c_0=10.999$ Å이었다. 이 값은 Ravhi 등이^[14] 보고한 격자상수 $a_0=5.610$ Å과 $c_0=10.900$ Å 과도 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.1.2. HWE에 의한 CuAlSe₂ 단결정 박막의 성장 조건

HWE에 의한 CuAlSe₂ 단결정 박막성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 680°C, 기판의 온도를 390~430°C로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 6은 기판의 온도를 410°C로 하여 성장

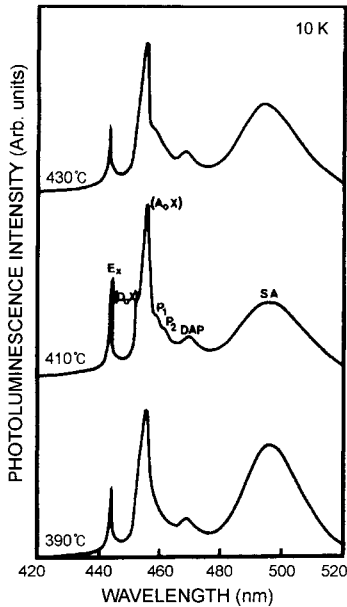


그림 6. CuAlSe₂ 단결정 박막의 기판 온도 변화에 대한 10 K에서 PL 스펙트럼
 Fig. 6. PL spectrum at 10 K for various substrate temperature.

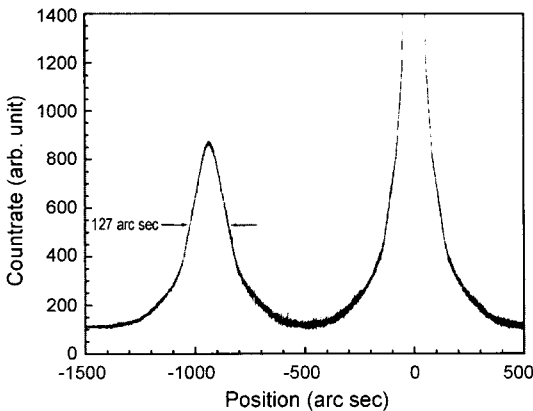


그림 7. CuAlSe₂ 단결정 박막의 이중 결정 X-선 요동곡선
 Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of CuAlSe₂ single crystal thin films measured growth temperature of substrate of 410°C.

한 CuAlSe₂ 단결정 박막의 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로 10 K일 때 456.2 nm(2.7177 eV)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 CuAlSe₂ 단결정 박막의 이중 결정 X-선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, Fig. 7과 같이 기판의 온도가

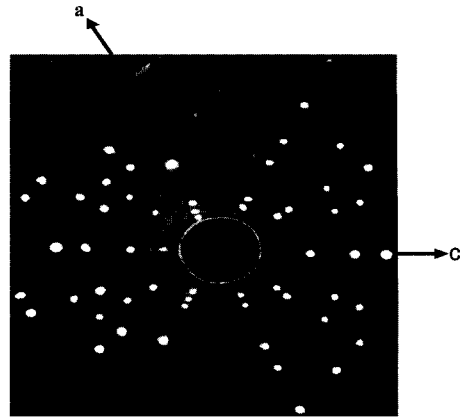


그림 8. 배면 반사법으로 측정된 (112)면의 Laue 무늬
 Fig. 8. Back-reflection Laue patterns for the (112) plane.

410°C일 때 반폭치값이 127 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 CuAlSe₂ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410°C, 증발원의 온도가 680°C임을 알 수 있었다. CuAlSe₂ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger^[15] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CuAlSe₂ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과, Fig. 8은 (112)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 680°C, 기판의 온도를 410°C로 하여 성장한 CuAlSe₂ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정된 결과, 2.4 μ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.1.3. CuAlSe₂ 박막의 화학 양론적 조성비

CuAlSe₂ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cu, Al, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cu와 Al은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 $\pm 2\%$ 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.2. CuAlSe₂ 단결정 박막의 Hall 효과

성장된 CuAlSe₂ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주

표 1. CuAlSe₂ 다결정과 단결정의 EDS 데이터
Table 1. EDS data of CuAlSe₂ 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

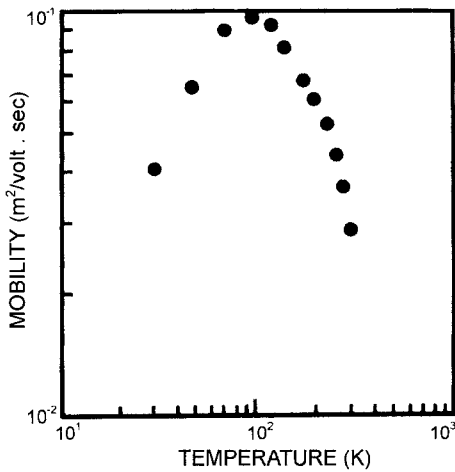


그림 9. CuAlSe₂ 단결정 박막의 온도에 따른 이동도의 변화
Fig. 9. Temperature dependence of mobility for CuAlSe₂ single crystal thin films.

면서 측정된 값들 중 이동도 μ 값을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 295 cm²/V · sec였으며 Fujita¹⁶⁾의 결과와 같이 77 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering), 30 K에서 77 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density(n)은 온도에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln값은 Fig. 10과 같다. 활성화 에너지 E_d 는 Fig. 10의 기울기에서 구한 결과 124 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 양의 값이어서 CuAlSe₂ 단결정 박막은 self activated (SA)에 기인하는 p형 반도체임을 알 수 있었다.

3.3. CuAlSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

CuAlSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 11에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지(hv)에 대응하는 광흡수 계수(α)를 구하

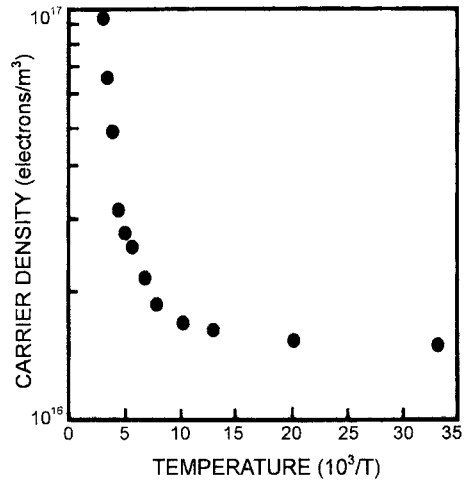


그림 10. CuAlSe₂ 단결정 박막의 온도에 따른 운반자 농도의 변화
Fig. 10. Temperature dependence of carrier density for CuAlSe₂ single crystal thin films.

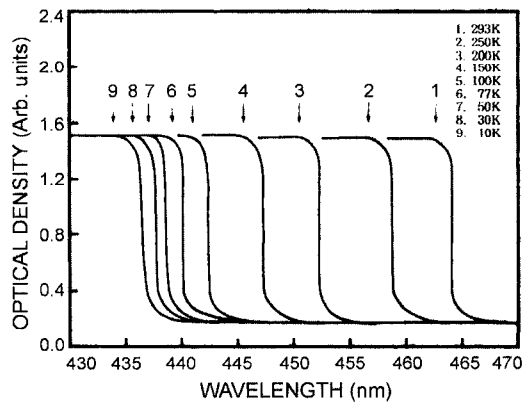


그림 11. CuAlSe₂ 단결정 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼
Fig. 11. Optical absorption spectra according to temperature variation of CuAlSe₂ single crystal thin film.

고 $(ahv) \sim (hv - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 2에 모았다.

Fig. 12는 CuAlSe₂ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식¹⁷⁾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, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 2.8382 eV이고 α 는 8.68×10^{-4} eV/K, β 는 155 K이다.

표 2. CuAlSe₂ 단결정 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼

Table 2. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of CuAlSe₂ single crystal 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

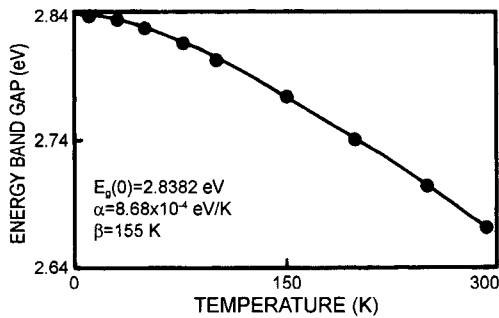


그림 12. CdIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따른 에너지갭 (실선은 Varshni 방정식을 표현)

Fig. 12. Temperature dependence of energy gap in CuAlSe₂ single crystal thin film (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

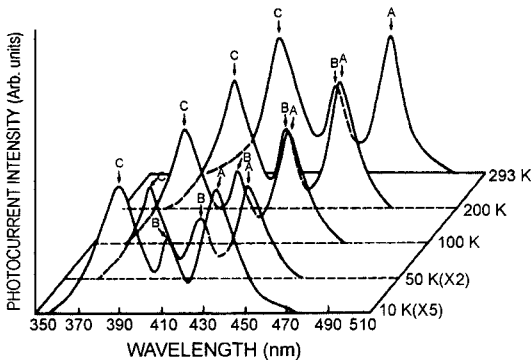


그림 13. CuAlSe₂ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 13. Photocurrent spectra of CuAlSe₂ single crystal thin film.

Fig. 13은 CuAlSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시

키면서 측정된 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 3에 정리하였다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리가 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는 CuAlSe₂ 단결정 박막은 정방정계(tetragonal) 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystal-line field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like계도는 P_x, P_y, P_z와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 정방정계(tetragonal) 구조는 3개의 봉우리 A($\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$), B($\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$), C($\Gamma_3(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$) 전이에 의한 것으로 분석되고^[18] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 14에 보였다.

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystal-line field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix^[19],

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2}(\Delta so + \Delta cr) - (+) \left[\frac{1}{4}(\Delta so + \Delta cr)^2 - \frac{2}{3}\Delta so \Delta cr \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

로 표현하였다. 단 여기서 E₁과 E₂는 다음과 같다. 실험에 의해 찾은 A-, B-, 그리고 C-exciton의 에너지를 E_{FX}(A), E_{FX}(B), 그리고 E_{FX}(C)라 표기하면 E₁ = E_{FX}(B) - E_{FX}(A)이고 E₂ = E_{FX}(B) - E_{FX}(C)이다. E₁과 E₂는 각각 Δcr과 Δso 값을 찾는 산과역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 E₁과 E₂ 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δcr과 spin-orbit splitting Δso 값을 찾았다. 또 CuAlSe₂ 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 E_g(T)인 Varshni관계식으로 부터 10 K때의 Table 2의 에너지 띠 간격 E_g(10)값과 10 K때 Table 3의 광전류의 에너지의 차이로 부터 free exciton binding energy, E_{FX}를 찾았다. 이어서 293 K에서 10 K까지 사이의 광전류 봉우리(PP)에는 장파장대(L), 중간파장대(M)와 단파장대(S)들의 에너지를 각각 E_{PP}(L), E_{PP}(M) 그리고 E_{PP}(S)로 표기해 exciton 양자수 n값을 확인하였다.

CuAlSe₂/SI GaAs(100)의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로부터 구한 E₁과 E₂는 각각 다음과 같다.

표 3. CuAlSe₂ 단결정 막의 광전류 스펙트럼의 온도의존성Table 3. Temperature dependence of PC peaks for CuAlSe₂ single crystal thin film

Temp.(k)	Wavelength		Energy difference (E ₁ or E ₂)	Value obtained by Eq.(50)	cr or so	Fine structure
	(nm)	(eV)				
293	464.4	2.6719	$E_p(293.L)$	(E ₁) 0.1613 (E ₂)-0.1797	0.1613 0.1797	Δcr Δso $\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_∞ exciton) $\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_∞ exciton)
	437.6	2.8332	$E_p(293.M)$			
	411.5	3.0129	$E_p(293.S)$			
250	458.6	2.7035	$E_p(250.L)$	(E ₁) 0.1638 (E ₂)-0.1782	0.2021 0.2165	Δcr Δso $\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton)
	432.4	2.8673	$E_p(250.M)$			
	407.1	3.0455	$E_p(250.S)$			
200	453.1	2.7363	$E_p(200.L)$	(E ₁) 0.1632 (E ₂)-0.1777	0.2014 0.2159	Δcr Δso $\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton)
	427.6	2.8995	$E_p(200.M)$			
	402.9	3.0772	$E_p(200.S)$			
150	447.0	2.7736	$E_p(150.L)$	(E ₁) 0.1644 (E ₂)-0.1779	0.2028 0.2163	Δcr Δso $\Gamma_4(z)\Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_3(x)\Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton)
	422.0	2.9380	$E_p(150.)$			
	397.9	3.1159	$E_p(150.S)$			
100	442.3	2.8031	$E_p(100.L)$	(E ₁) 0.1637 (E ₂)-0.1786	0.2020 0.2169	Δcr Δso $\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton)
	417.9	2.9668	$E_p(100.M)$			
	394.2	3.1451	$E_p(100.S)$			
77	440.4	2.8152	$E_p(77.L)$	(E ₁) 0.1637 (E ₂)-0.1775	0.2019 0.2157	Δcr Δso $\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_∞ exciton) $\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_∞ exciton) $\Gamma_3(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C_∞ exciton)
	416.2	2.9789	$E_p(77.M)$			
	392.8	3.1564	$E_p(77.S)$			
50	438.6	2.8268	$E_p(50.L)$	(E ₁) 0.1643 (E ₂)-0.1774	0.2026 0.2157	Δcr Δso $\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton) $\Gamma_3(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C_1 exciton)
	414.5	2.9911	$E_p(50.M)$			
	391.3	3.1685	$E_p(50.S)$			
30	437.6	2.8332	$E_p(30.L)$	(E ₁) 0.1644 (E ₂)-0.1774	0.2027 0.2157	Δcr Δso $\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton) $\Gamma_3(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C_1 exciton)
	413.6	2.9976	$E_p(30.M)$			
	390.5	3.1750	$E_p(30.S)$			
10	437.0	2.8371	$E_p(10.L)$	(E ₁) 0.1642 (E ₂)-0.1781	0.2026 0.2165	Δcr Δso $\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton) $\Gamma_3(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C_1 exciton)
	413.1	3.0013	$E_p(10.M)$			
	390.0	3.1794	$E_p(10.S)$			

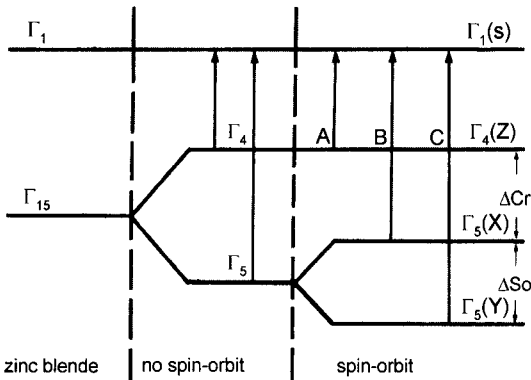


그림 14. CuAlSe₂ 에너지 준위의 미세구조
Fig. 14. Fine structure for energy level of CuAlSe₂.

$$\begin{aligned}
 E_1 &= E_{pp}(10,M) - E_{pp}(10,L) = 3.0013 - 2.8371 \\
 &= 0.1642 \text{ eV} \\
 E_2 &= E_{pp}(10,M) - E_{pp}(10,S) = 3.0013 - 3.1794 = \\
 &- 0.1781 \text{ eV}
 \end{aligned} \quad (3)$$

E_1 과 E_2 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta cr = 0.2026 \text{ eV}, \Delta so = 0.2165 \text{ eV} \quad (4)$$

이다. 이 값들은 Sho. Shirakata^[20] 등이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting $\Delta cr = 0.2018$ eV, spin-orbit splitting $\Delta so = 0.2160$ eV 값과 일치함을 알 수 있었다. Varshni의 $E_g(T)$ 공식 (1)로부터 10 K일 때의 에너지 띵 간격 $E_g(10)$ 값은 Table 2에서 2.8377 eV이고, Table 3에서 10 K일 때 $E_{pp}(10,L) = 2.8371$ eV 이므로 $E_g(10) = E_{FX} + E_{pp}(10,L) = E_{FX} + 2.8371$ eV에서 $E_{FX} = 2.8377 - 2.8371 = 0.0006$ eV이다. 그러므로 free excitation binding energy $E_{FX} = 0.0006$ eV이다. Table 2에서, 10 K일 때, $E_g(10) = 2.8377$ eV이고 Table 3에서 10 K일 때 $E_{pp}(10,L) = 2.8371$ eV이다. $E_g(10) = E_{FX}(10) + E_{pp}(10,L)$ 이므로 $E_{FX}(10) = E_g(10) - E_{pp}(10,L) = 2.8377 - 2.8371 = 0.0006$ eV이다. 이 값은 $E_{FX}(10) = E_{FX}/n^2 = E_{FX}/1^2 = 0.0006$ eV와 일치한다. 따라서 10 K일 때 광전류 봉우리 장파장대의 에너지 $E_{pp}(10,L)$ 은 $n = 1$ 일 때 가전자대 $\Gamma_4(Z)$ 에서 전도대 $\Gamma_1(S)$ 로 뜰며 생긴 A1-exciton 봉우리이다.

$E_p(10,M)$ 을 다음과 같이 고찰한다. $E_p(10,M) = [E_g(10) + \{E_p(10,M) - E_p(10,L)\} - E_{FX}]$ 이어서 각각의 값들을 대입하면, $3.0013 \text{ eV} = 2.8377 \text{ eV} + (3.0013 - 2.8371) \text{ eV} - E_{FX}$ 가 된다. 그래서 $E_{FX} = 0.0006 \text{ eV} = 0.0006 \text{ eV}/1^2$ 이어서 $E_p(10,M)$ 봉우리는 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가

$\Gamma_1(S)$ 전도대에서 아래로 에너지가 0.0006 eV 간격인 $n = 1$ 인 궤도로 뜰며 생긴 B₁-exciton 봉우리이다. $E_p(10,M)$ 과 $E_p(10,L)$ 의 에너지 간격이 겉보기의 0.1642 eV가 아니고 (3)식에 따라 crystal field splitting ΔCr 인 0.2026 eV이다.

$E_p(10,S)$ 봉우리를 다음과 같이 고찰한다. $E_p(10,S) = [E_g(10) + \{E_p(10,S) - E_p(10,M)\} - E_{FX}]$ 에서 $E_{FX} = 0.0006 \text{ eV} = 0.0006 \text{ eV}/1^2$ 이어서 $E_p(10,S)$ 봉우리는 가전자대 $\Gamma_5(y)$ 에서 전자가 $\Gamma_1(S)$ 전도대 밑으로 0.0006 eV 아래에 있는 $n = 1$ 인 궤도로 뜰며 생긴 C₁-exciton 봉우리이다.

$E_p(10,M)$ 과 $E_p(10,S)$ 사이의 에너지 간격은 겉보기의 0.1781 eV가 아니고 spin orbit splitting ΔSo 인 0.2165 eV이다. 30 K일 때 Table 2에서 $E_g(30) = 2.8339$ eV이다. 이 온도일 때 Table 3에서 광전류 장파장대의 에너지 $E_{pp}(30,L) = 2.8332$ eV이다. $E_{FX}(30) = E_g(30) - E_{pp}(30,L) = 2.8339 - 2.8332 = 0.0007 \text{ eV} = E_{FX}/1^2 = 0.0006$ eV이어서 0.0001 eV의 오차를 갖고 일치한다. 그러므로 $E_{pp}(30,L)$ 은 $n = 1$ 일 때 A₁-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 $E_{pp}(30,M)$ 은 (4)식의 Δcr 와 0.0002 eV의 오차를 갖고 $n = 1$ 일 때의 B₁-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 (4)식의 Δcr 와 Δso 와의 합계 0.0005 eV의 오차를 갖고 $E_{pp}(30,S)$ 도 $n = 1$ 일 때 $\Gamma_5(Y)$ 에서 전도대 $\Gamma_1(S)$ 로 뜰며 생긴 C₁-exciton 봉우리이다.

50 K일 때 Table 4에서 $E_g(50) = 2.8274$ eV이다. 이 온도일 때 Table 5에서 $E_{pp}(50,L) = 2.8268$ eV이다. $E_{FX}(50) = E_g(50) - E_{pp}(50,L) = 0.0006 \text{ eV} = E_{FX}(b)/1^2 = 0.0006$ eV이어서 일치함을 알 수 있다. 따라서 $E_{pp}(50,L)$ 은 $n = 1$ 일 때 A₁-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 $E_{pp}(50,M)$ 은 (4)식의 Δcr 와 0.0064 eV의 오차를 갖고 $n = 1$ 일 때의 B₁-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 (4)식의 Δcr 와 Δso 와의 합계 0.0006 eV의 오차를 갖고 $E_{pp}(50,S)$ 도 $n = 1$ 일 때 $\Gamma_5(Y)$ 에서 전도대 $\Gamma_1(S)$ 로 뜰며 생긴 C₁-exciton 봉우리이다.

77 K일 때 Table 2에서 $E_g(77) = 2.8152$ eV이다. Table 3에서 $E_{pp}(77,L) = 2.8152$ eV이다. $E_{FX}(77) = E_g(77) - E_{pp}(77,L) = 0 \text{ eV}$ 이므로 $n = \infty$ 인 A_∞-exciton 봉우리이다. 따라서 $E_{pp}(77,M)$ 은 $n = \infty$ 인 B_∞-exciton 봉우리이며 $E_{pp}(77,S)$ 은 $n = \infty$ 인 C_∞-exciton 봉우리이다. 즉 $E_{pp}(77,L)$ 봉우리는 A-exciton 봉우리, $E_{pp}(77,M)$ 봉우리는 B-exciton 봉우리이고 $E_{pp}(77,S)$ 봉우리는 C-exciton 봉우리이다. 이런 방법으로 실행하여 Table 5의 Fine structure에 표시하였다. 특히 293 K일 때 Table 2의 $E_g(293)$ 은 Table 3의 $E_{pp}(293,L)$ 과 같고, 2.6719 eV 이어서 CuAlSe₂는 I-II-VI₂족 화합물 반도체로서 상온

에서 띠 간격이 2.6719 eV인 직접 천이형 반도체임을 확인하였다. $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293,L)$ 은 $E_{FX}(293) = E_g(293) - E_{pp}(293,L) = 0 = E_{FX}/m^2$ 이여서, $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293,L)$ 은 $n = \infty$ 인 A_{∞} -exciton 봉우리며 Varshni의 $E_g(T)$ 인 공식(49)은 온도변화에 대응하여 가전자대 $\Gamma_4(Z)$ 에서 전도대 $\Gamma_1(S)$ 로 들떠 생긴 A_{∞} -exciton봉우리 즉 A-exciton 봉우리들이 확인되었다.

4. 결 론

CuAlSe₂ 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 CuAlSe₂ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410°C, 증발원의 온도가 680°C일 때였고, 이때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 127 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $9.24 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 과 $295 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^3$ 인 p 형의 단결정 박막이었다. 운반자 농도의 온도의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변하였으며, $\ln n$ 과 온도 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 124 meV였다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 Varshni equation의에서 $E_g(0) = 2.8382 \text{ eV}$, $\alpha = 8.68 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 이고 $\beta = 155 \text{ K}$ 임을 확인하였다. $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 $\Gamma_4(Z)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(S)$ 사이의 에너지 간격을 알았다.

10 K의 광전류 spectra값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δ_{cr} 값은 0.2026 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 $\Gamma_3(x)$ 와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δ_{so} 값은 0.2165 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 $\Gamma_3(y)$ 와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이에 존재하였다. 10 K 일 때 광전류 봉우리는 $n = 1$ 일때 A_1 -, B_1 -와 C_1 -exciton 봉우리였다.

감사의 글

본 논문은 2003년도 조선대학교 학술 연구비 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 CuAlSe₂ Crystals", *Phys. Stat. Sol.*, vol. 198, pp. 99-103, 1996.

- [2] Nobuyuki Yamamoto, "Photoacoustic Spectra of CuAlSe₂", *Jpns. J. of Applied Phys.*, vol. 15, pp. 1909-1913, 1976.
- [3] V.A. Savchuk, B.V. Korzoun, and D.I. Zhigunov, "The of Band-gapanomaly in ABC₂ Chalcopyrite Semiconductors", *J. Crys. Growth*, vol. 158, pp. 385-391, 1996.
- [4] A.M. Andriesh, N.N. Syrбу, M.S. Iovu, and V.E. Tazlavan, "Luminescence and Impurity States in CuAlSe₂", *Crystal, Phys. Stat. Sol.*, vol. 187, pp. 83-88, 1995.
- [5] L. Roa, J.C. Chervin, J.P. Itie, A. Polian, M. Gauthier, and A. Chevy, "Analysis of the Electrical and Luminescent Properties of CuAlSe₂", *Phys. Stat. Sol.*, vol. 211, pp. 455-459, 1999.
- [6] Moon Seog Jin, "Polycrystalline CuAlSe₂ Photoelectrochemical Cells", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, pp. 1359-1364, 1996.
- [7] S. Chichibu, S. Matsumoto, S. Shirakata, S. Iso-mura, and H. Higuchi, "Growth by Directional Freezing of CuAlSe₂ and Diffused Homojunctions in Bulk Material", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, pp. 3306-3309, 1993.
- [8] Y. Harada, M. Uchida, and S. Matsumoto, "X-ray Photoelectron and Aun Spectroscopic Analysis of Surface Treatments and Electrochemical Decomposition of CuAlSe₂ Photo Electrodes", *J. Appl. Phys.*, vol. 77, pp. 1225-1229, 1995.
- [9] M.I. Alonso, J. Pascual, M. Garriga, Y. Kikuno, N. Yamamoto, and K. Wakita, "The Optical Properties of CuAlSe₂ Crystal Grown by the Sublimation Method", *J. Appl. Phys.*, vol. 88, pp. 1923-1927, 2000.
- [10] K.J. Hong and S.H. You, "The Characterization of AgInSe₂ Epilayers Grown by Hot Wall Epitaxy", *J. Appl. Phys.*, vol. 90, pp. 3894-3898, 2001.
- [11] J.T. Calow, D.L. Kirr, and S.J.T. Owen, "The Optical Properties of CuAlSe₂ Thin Films Grown by the Sublimation Method", *Thin Solid Films*, vol. 9, pp. 409-412, 1970.
- [12] J.E. Genthe and R.E. Aldrich, "The Optical Properties of CuAlSe₂ Thin Films", *Thin Solid Films*, vol. 8, pp. 149-153, 1971.
- [13] B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions", Caddson-Wesley, chap. 11, 1985.
- [14] Ravhi S. Kummer and A. Sekar, "Growth of Large CuAlSe₂ Single Crystals", *J. Alloys and Compounds*, vol. 312, pp. 49, 2000.

- [15] Elizabeth A. Wood, *Crystal Orientation Manual*, Columbia University Press, 1963.
- [16] H. Fujita, "Electron Radition Damage in Cadmium-Selenide Crystal at Liquid-helium Temperature", *J. Phys. Soc.*, vol. 20, pp. 109-113, 1965.
- [17] Y.P. Varshni, "Far-infrared Optical Absorption of Fe^{2+} in ZnSe", *Physica*, vol. 34, pp. 149-154, 1967.
- [18] Shay, J.L. and Wernick, J.H., *Ternary Chalcopyrite Semiconductor : Electronic Properties, and Applications*, Pergamon, chap. 4, 1975.
- [19] Segall, B. and Marple, D.T.F., in : M. Aven, and J. S. Prenerin (Eds), *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, North-Holland, Amsterdam, pp. 340-352, 1967.
- [20] Sho. Shirakata, Hideto Miyake, and Kohichi Sugiyama, "Infrared Absorption and Photocurrent Spectra of Fe^{2+} in Cubic ZnS: Role of the Jahn-Teller Coupling", *J. Applied Phys.*, vol. 87, pp. 7294-7299, 2000.



박 창 선

- 1951년 11월 15일생
- 1974년 2월 조선대학교 금속공학과 졸업 (공학사)
- 1980년 2월 조선대학교 대학원 금속공학과 졸업 (공학 석사)
- 1993년 8월 충남대학교 대학원 금속공학과 물리아금전공(공학박사)
- 1980년 3월 ~ 현재 조선대학교 공과대학 신금속소재공학과 교수
- 주관심 분야 : 센서재료, 복합재료, 나노 기술

박 진 성

- 1985년 2월 연세대학교 세라믹공학과 졸업
- 1987년 2월 한국과학기술원 재료공학과 졸업 (공학석사)
- 1990년 2월 한국과학기술원 재료공학과 졸업 (공학박사)
- 1990년 1월 ~ 1993년 3월: 삼성전자반도체 연구소 선임연구원
- 1998년 1월 ~ 12월 : 미국 CISM(Center for Industrial Sensor and Measurement) 객원교수
- 1993년 3월 조선대학교 재료공학과 교수
- 주관심 분야 : 센서기술&재료, 전자세라믹스, 반도체 재료

홍 광 준

- 1952년 5월 18일생
- 1977년 2월 조선대학교 물리학과 졸업 (이학사)
- 1982년 2월 전북대학교 대학원 물리학과 졸업 (이학석사)
- 1991년 8월 전북대학교 대학원 물리학과 졸업 (이학박사)
- 1980년 3월 ~ 현재 조선대학교 물리학과 교수
- 주관심 분야 : 센서기술&재료 (반도체 재료, 광센서, 태양전지)



이 봉 주

- 1961년 1월 19생
- 1986년 2월 조선대학교 물리학과 졸업 (이학사)
- 1994년 3월 일본 게이오대학 대학원 이공학연구과 응용화학전공 (공학석사)
- 1997년 6월 일본 동경공업대학 대학원 종합이공학연구과 재료과학전공 (이학박사)
- 1997년 4월 1일 ~ 1997년 8월 31일 동경공업대학 응용 세라믹스연구소 객원연구원
- 1997년 9월 5일 ~ 2000년 1월 11일 사단법인 일본학술진흥회(JSPS) 특별연구원
- 1999년 11월 11일 ~ 2000년 3월 31일 동경대학 공학계연구과 외국인 개원연구원
- 2003년 3월 ~ 현재 조선대학교 물리학과 교수
- 주관심 분야 : 플라즈마 표면처리, 센서기술&재료 (전자세라믹스, 반도체재료)

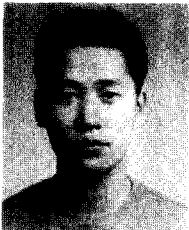
정 준 우

- 1970년 9월 13일생
- 1996년 2월 조선대학교 물리학과 졸업 (이학사)
- 1998년 2월 조선대학교 대학원 물리학과 졸업 (이학석사)
- 2003년 2월 조선대학교 대학원 물리학과 박사졸업 (이학박사)
- 주관심 분야 : 센서기술&재료 (반도체 재료, 광센서, 태양전지)



방 진 주

- 1974년 2월 19일생
- 1996년 2월 조선대학교 물리학과 졸업 (이학사)
- 2001년 2월 조선대학교 대학원 물리학과 졸업 (이학석사)
- 2002년 3월 조선대학교 대학원 물리학과 박사과정 입학



김 현

- 1978년 4월 10일생
- 2000년 2월 조선대학교 물리학과 졸업 (이학사)
- 2004년 3월 조선대학교 대학원 물리학과 석사 재학 중
- 주관심 분야 : 센서기술&재료 (반도체 재료, 광센서, 태양전지)