

Growth and photocurrent study on the splitting of the valence band for CuInSe₂ single crystal thin film by hot wall epitaxy

Myungseak Hong and Kwangjoon Hong^{*,†}

Department of Mechanical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

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

(Received May 12, 2004)

(Accepted August 17, 2004)

Abstract A stoichiometric mixture of evaporating materials for CuInSe₂ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, CuInSe₂ 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 620°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 CuInSe₂ single crystal thin films measured with Hall effect by van der Pauw method are $9.62 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the CuInSe₂ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 1.1851 \text{ eV} - (8.99 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 153 \text{ K})$. The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the CuInSe₂ have been estimated to be 0.0087 eV and 0.2329 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_0 definitely exists in the Γ_6 states of the valence band of the CuInSe₂. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A₁-, B₁-, and C₁-exciton peaks for $n = 1$.

Key words Hot wall epitaxy, Single crystal thin film, Optical absorption, Photocurrent spectrum, Crystal field splitting, Spin-orbit splitting

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 CuInSe₂ 단결정 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

홍명석, 홍광준^{*,†}

조선대학교 기계공학과, 광주, 501-759

^{*}조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

(2004년 5월 12일 접수)

(2004년 8월 17일 심사완료)

요약 CuInSe₂ 단결정 박막은 수평 전기로에서 합성한 CuInSe₂ 다결정을 증발원으로하여, hot wall epitaxy(HWE) 방법으로 증발원과 기판(반절연성-GaAs(100))의 온도를 각각 620°C, 410°C로 고정하여 단결정 박막을 성장하였다. 이때 단결정 박막의 결정성은 광발광 스펙트럼과 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)으로 부터 구하였다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 293 K에서 운반자 농도와 이동도는 각각 $9.62 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다. CuInSe₂/SI(Semi-Insulated) GaAs(100) 단결정 박막의 광흡수와 광전류 spectra를 293 K에서 10 K까지 측정하였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 band gap $E_g(T)$ 는 Varshni 공식에 따라 계산한 결과 $1.1851 \text{ eV} - (8.99 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 153 \text{ K})$ 였다. 광전류 스펙트럼으로부터 Hamilton matrix(Hopfield quasicubic mode)법으로 계산한 결과 crystal field splitting Δ_{cr} 값이 0.0087 eV이며 spin-orbit Δ_0 값은 0.2329 eV임을 확인하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리들은 $n = 1$ 일때 A₁-, B₁-와 C₁-exciton 봉우리임을 알았다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-62-230-6637

Fax: +82-62-234-4326

E-mail: kjhong@mail.chosun.ac.kr

1. 서론

CuInSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.01 eV인 직접 천이형 반도체이어서 태양 전지[1], 광기전력 소자(photovoltaic detector)[2], E. L (electroluminescence)소자[3], C. L(cathodoluminescent) 소자[4], 광전화학 전지(photoelectrochemical cell)[5], 그리고 I. R detector[6] 등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. CuInSe₂의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique[7], zone levelling[8], 승화법[9], 진공 증착법[10], Hot Wall Epitaxy(HWE)[11] 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[11]. Bridgman-Stockbarger technique [7], zone levelling[8]법으로 성장시킨 CuInSe₂ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CuInSe₂ 단결정 박막의 기본 물성 및 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6 N의 Cu, In, Se 시료를 mole비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 CuInSe₂ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD (X-ray diffraction)로부터 결정구조 및 격자상수를 확인하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분비 조성을 확인하였다. 합성된 CuInSe₂ 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs(100) 기판 위에 CuInSe₂ 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 온도 의존성에 의존하는 광전류(photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) ΔCr과 ΔSo를 구하고, 광전류 봉우리들의 exciton 양자수 n 값을 알아보았다.

2. 실험 및 측정

2.1. CuInSe₂ 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6 N), In(Aldrich, 6 N), Se (Aldrich, 6 N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고 3×10⁻⁶ torr

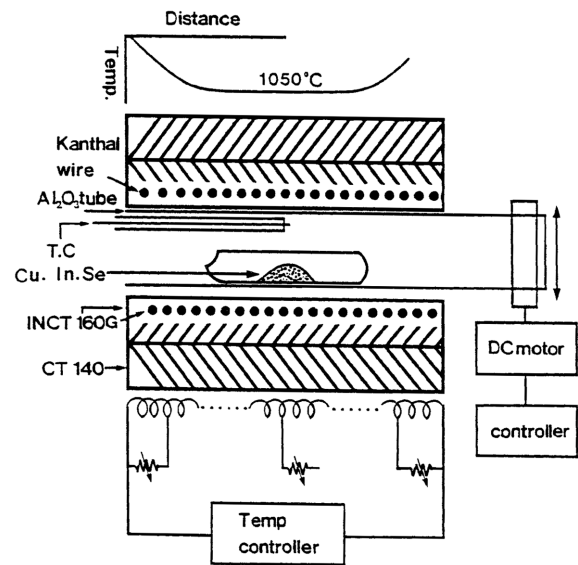


Fig. 1. Horizontal electric furnace for synthesizing CuInSe₂ polycrystal.

의 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 노심의 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 꺼내어 HWE source용 ingot을 얻었다.

2.2. HWE에 의한 CuInSe₂ 단결정 박막성장

CuInSe₂ 단결정 박막 성장은 Fig. 2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 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 CuInSe₂ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. CuInSe₂ 단결정 박막 성장은 H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O를 5 : 1 : 1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후 성장하였다.

2.3. 결정구조

합성된 다결정 CuInSe₂는 분말법을 이용하여 결정구조,

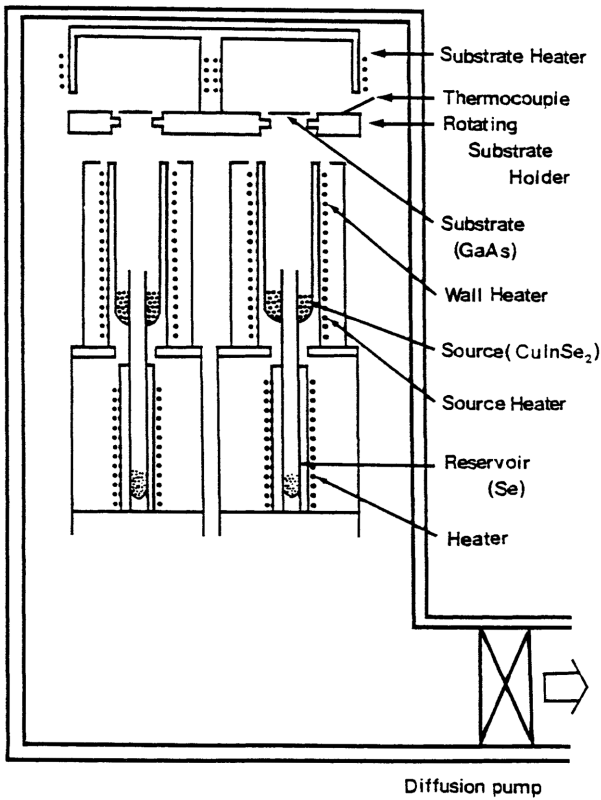


Fig. 2. Schematic diagram of the hot wall epitaxy system.

격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 CuInSe₂ 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 Å을 사용하였다. CuInSe₂ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer(Tencor, α -step 200)으로 측정하였다.

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

CuInSe₂ 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, 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.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. CuInSe₂의 결정 구조 및 화학 양론적 조성비

3.1.1. 다결정 CuInSe₂의 결정구조

합성된 CuInSe₂ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(joint committee on power diffraction standards)와 일치하는 값들이어서 정

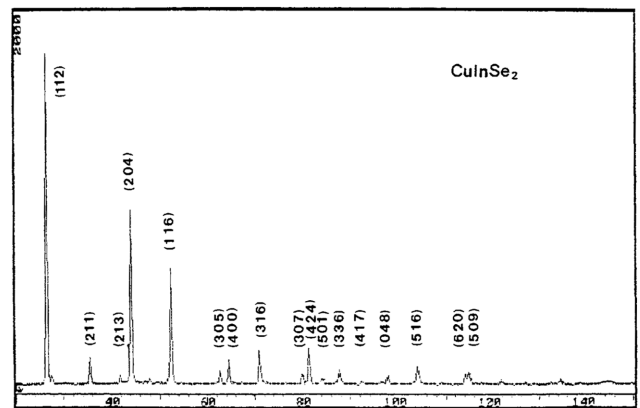


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CuInSe₂ polycrystal.

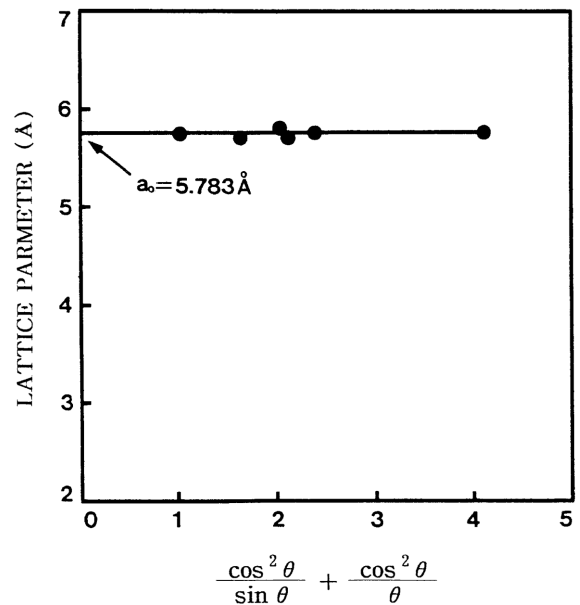


Fig. 4. Lattice constant a₀ of CuInSe₂.

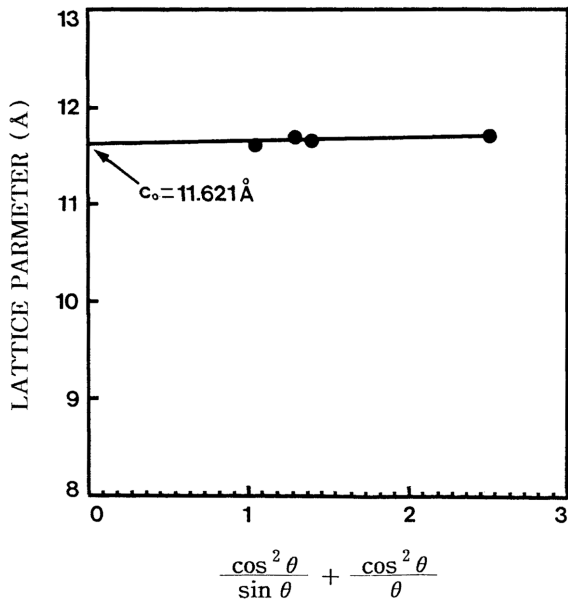


Fig. 5. Lattice constant c_0 of CuInSe₂.

방정계(tetragonal)로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후

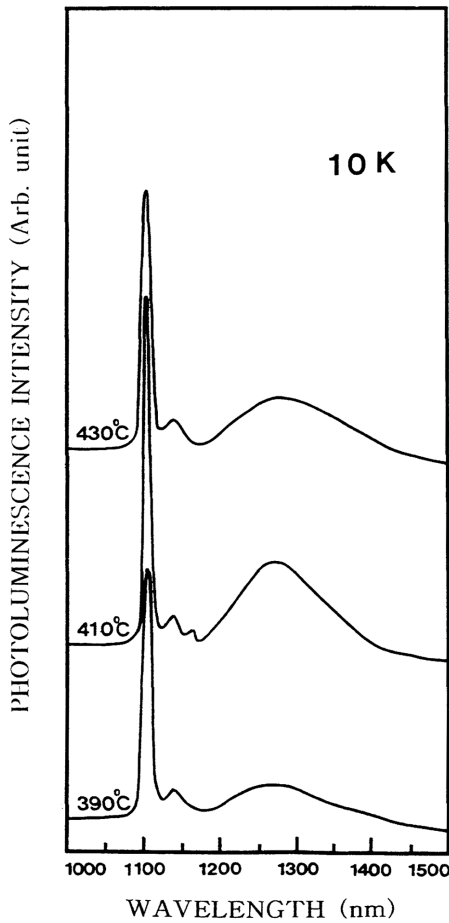


Fig. 6. PL spectra at 10 K according to the substrate temperature variation of CuInSe₂ single crystal thin film.

외삽법[12]으로 구한 결과를 각각 Fig. 4와 5에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 다결정의 격자상수는 $a_0 = 5.783 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 11.621 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값들은 Parkes[13] 등이 보고한 격자상수 $a_0 = 5.782 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 11.620 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.1.2. CuInSe₂ 단결정 박막 성장 조건

HWE에 의한 CuInSe₂ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 620°C, 기판의 온도를 390~430°C로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 6은 기판의 온도를 410°C로 하여 성장한 단결정 박막으로 10 K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 1104.5 nm(1.1225 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 단결정 박막들의 이중결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, Fig. 7과 같이 기판의 온도가 410°C일 때 반폭치(FWHM)값이 128 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410°C, 증발원의 온도가 620°C임을 알 수 있었다. CuInSe₂ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger[14] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CuInSe₂ 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 620°C, 기판의 온도를 410°C로 하여 성장한 CuInSe₂ 단결정 박막의 두께는 α -step pro-

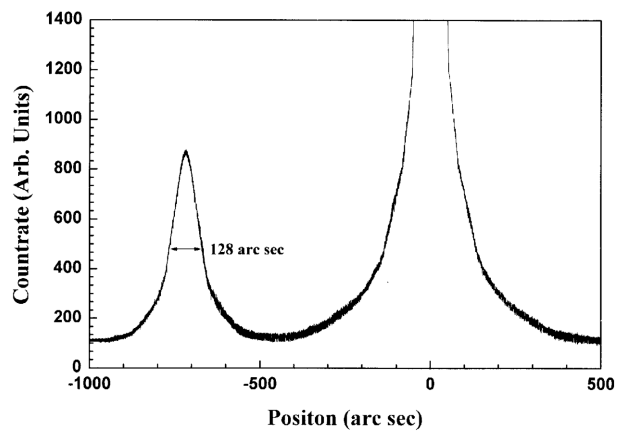


Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of CuInSe₂ single crystal thin film.

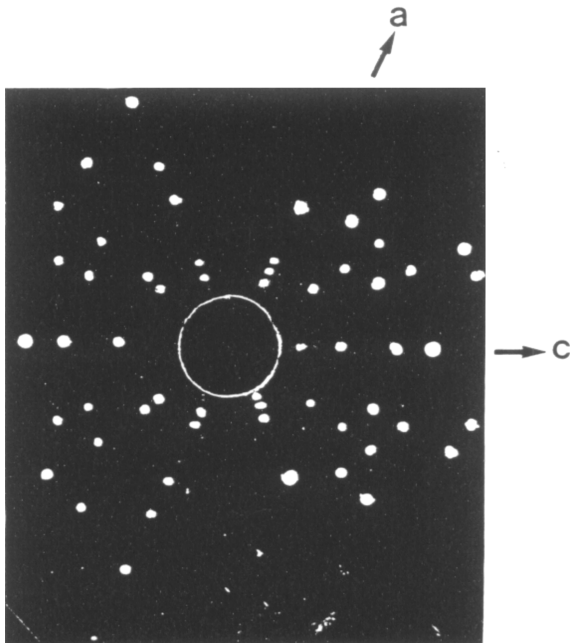


Fig. 8. Back-reflection Laue patterns for the (112) planes.

filometer로 측정한 결과 2.7 μm 로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.2. CuInSe₂ 결정의 화학 양론적 조성비

CuInSe₂ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cu, In, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cu와 In은 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 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.3. Hall 효과

성장된 CuInSe₂ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ 값을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 296

Table 1
EDS data of CuInSe₂ polycrystal and single crystal thin film

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Cu	18.896	19.121	19.121	19.084
In	34.144	34.243	34.243	34.256
Se	46.960	46.636	46.636	46.660

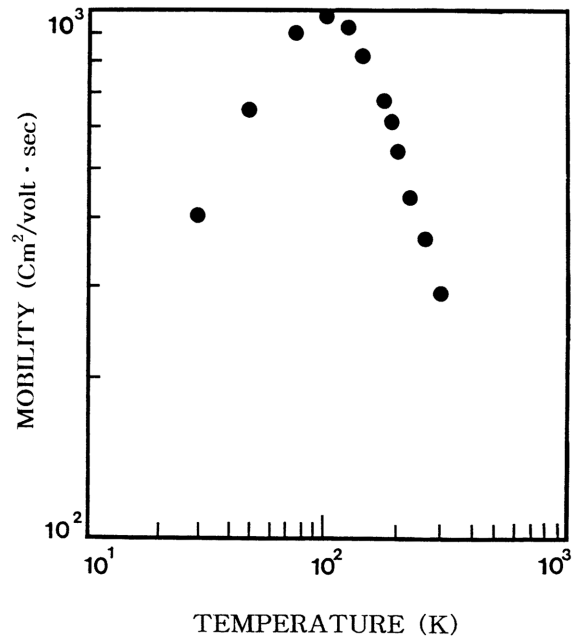


Fig. 9. Temperature dependence of mobility for CuInSe₂ single crystal thin film.

$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였으며 Fujita[15]의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering), 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density는 온도에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수 ($1/T$)에 대한 $\ln n$ 값은 Fig. 10과 같다. 활성화에너지 E_a 는 $n \propto \exp(-E_a/kT)$ 로부터 Fig. 10의 기울기에서 구한 결과 61 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall

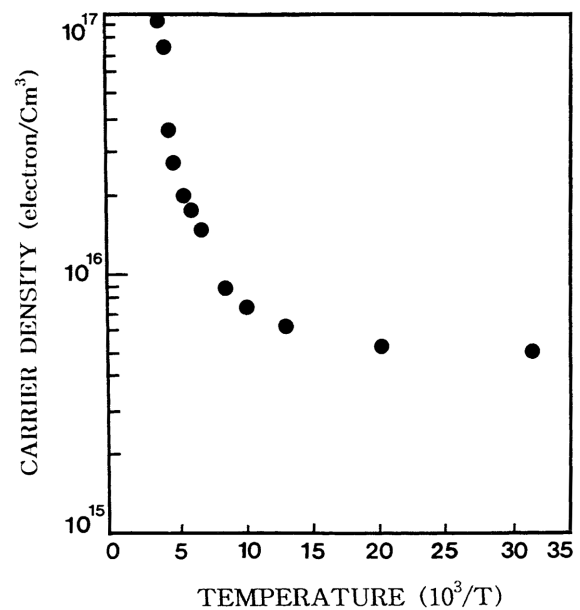


Fig. 10. Temperature dependence of carrier density for CuInSe₂ single crystal thin film.

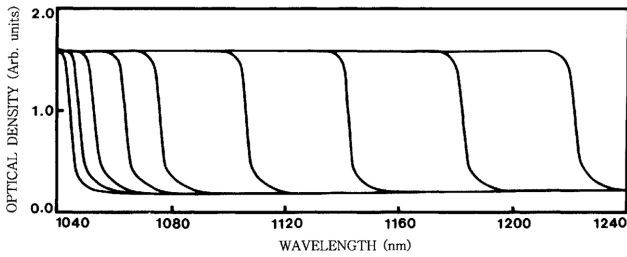


Fig. 11. Optical absorption spectra according to temperature variation of CuInSe₂ single crystal thin film.

계수들이 양의 값이어서 CuInSe₂ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 p형 반도체임을 알 수 있었다.

3.3. CuInSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

CuInSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 11에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의

Table 2
Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of CuInSe₂ single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)
293	1224.9	1.0121
250	1185.6	1.0457
200	1144.6	1.0832
150	1108.7	1.1183
100	1078.5	1.1496
77	1067.1	1.1619
50	1056.1	1.1740
30	1050.1	1.1807
10	1046.7	1.1845

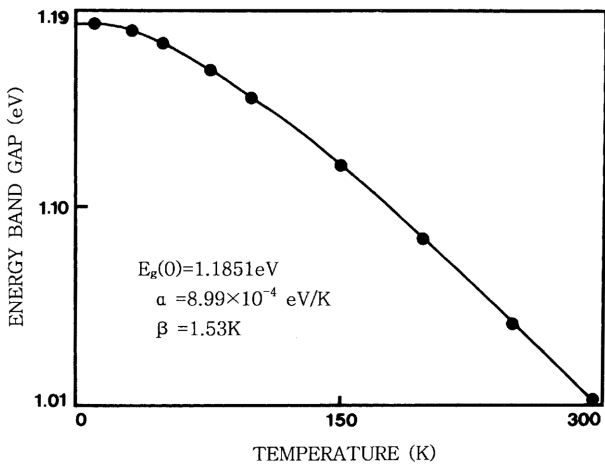


Fig. 12. Temperature dependence of energy gap in CuInSe₂ single crystal thin film (The solid line represents the fit to the varshni equation).

에너지(hv)에 대응하는 광흡수 계수(α)를 구하고 $(\alpha hv) \sim (hv - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 2에 모았다.

Fig. 12는 CuInSe₂ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [16]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 1.1851 eV이고 α 는 8.99×10^{-4} eV/K, β 는 153 K이다.

Fig. 13은 CuInSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정한 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 3에 정리하였다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단과장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는 CuInSe₂ 단결정 박막은 정방정계(tetragonal)구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline 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($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$), B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$), C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)전이에 의한 것으로 분석되고 [17] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 14에 보였다.

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을,

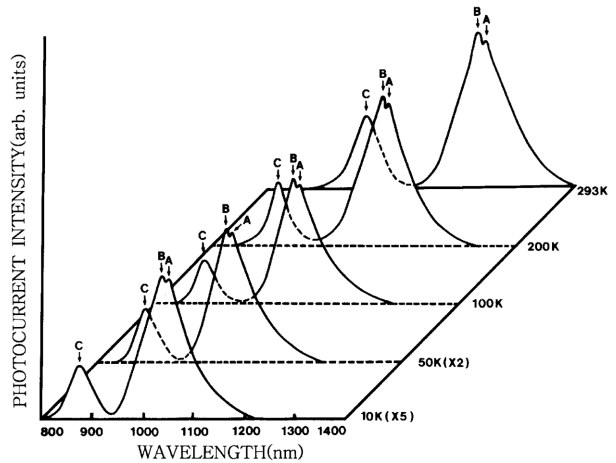


Fig. 13. Photocurrent spectra of CuInSe₂ single crystal thin film.

Table 3
Temperature dependence of PC peaks for CuInSe₂ single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength		symbol	Energy difference (E ₁ or E ₂)	Value obtained by Eq. (50)	Δcr or Δso	Fine structure
	(nm)	(eV)					
293	1224.9	1.0121	E _p (293, L)	(E ₁) 0.0059	0.0087	Δcr	A(Γ ₇ → Γ ₆) (or A _∞ exciton)
	1217.8	1.0180	E _p (293, M)			Δso	B(Γ ₆ → Γ ₆) (or B _∞ exciton)
	993.4	1.2481	E _p (293, S)	(E ₂)-0.2301	0.2329		C(Γ ₇ → Γ ₆) (or C _∞ exciton)
250	1186.3	1.0451	E _p (250, L)	(E ₁) 0.0051	0.0076	Δcr	A(Γ ₇ → Γ ₆) (or A ₁ exciton)
	1180.7	1.0502	E _p (250, M)			Δso	B(Γ ₆ → Γ ₆) (or B ₁ exciton)
	976.2	1.2701	E _p (250, S)	(E ₂)-0.2199	0.2224		C(Γ ₇ → Γ ₆) (or C ₁ exciton)
200	1145.2	1.0826	E _p (200, L)	(E ₁) 0.0069	0.0097	Δcr	A(Γ ₇ → Γ ₆) (or A ₁ exciton)
	1137.9	1.0895	E _p (200, M)			Δso	B(Γ ₆ → Γ ₆) (or B ₁ exciton)
	932.5	1.3296	E _p (200, S)	(E ₂)-0.2401	0.2429		C(Γ ₇ → Γ ₆) (or C ₁ exciton)
150	1109.3	1.1177	E _p (150, L)	(E ₁) 0.0059	0.0073	Δcr	A(Γ ₇ → Γ ₆) (or A ₁ exciton)
	1103.3	1.1236	E _p (150, M)			Δso	B(Γ ₆ → Γ ₆) (or B ₁ exciton)
	1083.1	1.1447	E _p (150, S)	(E ₂)-0.2111	0.2139		C(Γ ₇ → Γ ₆) (or C ₁ exciton)
100	1079.0	1.1490	E _p (100, L)	(E ₁) 0.0079	0.0117	Δcr	A(Γ ₇ → Γ ₆) (or A ₁ exciton)
	1071.6	1.1569	E _p (100, M)			Δso	B(Γ ₆ → Γ ₆) (or B ₁ exciton)
	893.9	1.3870	E _p (100, S)	(E ₂)-0.2301	0.2339		C(Γ ₇ → Γ ₆) (or C ₁ exciton)
77	1067.6	1.1613	E _p (77, L)	(E ₁) 0.0059	0.0087	Δcr	A(Γ ₇ → Γ ₆) (or A ₁ exciton)
	1062.1	1.1672	E _p (77, M)			Δso	B(Γ ₆ → Γ ₆) (or B ₁ exciton)
	887.3	1.3973	E _p (77, S)	(E ₂)-0.2301	0.2329		C(Γ ₇ → Γ ₆) (or C ₁ exciton)
50	1056.6	1.1734	E _p (50, L)	(E ₁) 0.0071	0.0105	Δcr	A(Γ ₇ → Γ ₆) (or A ₁ exciton)
	1050.3	1.1805	E _p (50, M)			Δso	B(Γ ₆ → Γ ₆) (or B ₁ exciton)
	885.3	1.4004	E _p (50, S)	(E ₂)-0.2199	0.2234		C(Γ ₇ → Γ ₆) (or C ₁ exciton)
30	1050.6	1.1801	E _p (30, L)	(E ₁) 0.0069	0.0102	Δcr	A(Γ ₇ → Γ ₆) (or A ₁ exciton)
	1044.4	1.1870	E _p (30, M)			Δso	B(Γ ₆ → Γ ₆) (or B ₁ exciton)
	874.9	1.4171	E _p (30, S)	(E ₂)-0.2301	0.2334		C(Γ ₇ → Γ ₆) (or C ₁ exciton)
10	1047.2	1.1839	E _p (10, L)	(E ₁) 0.0059	0.0087	Δcr	A(Γ ₇ → Γ ₆) (or A ₁ exciton)
	1041.4	1.1898	E _p (10, M)			Δso	B(Γ ₆ → Γ ₆) (or B ₁ exciton)
	873.2	1.4199	E _p (10, S)	(E ₂)-0.2301	0.2329		C(Γ ₇ → Γ ₆) (or C ₁ exciton)

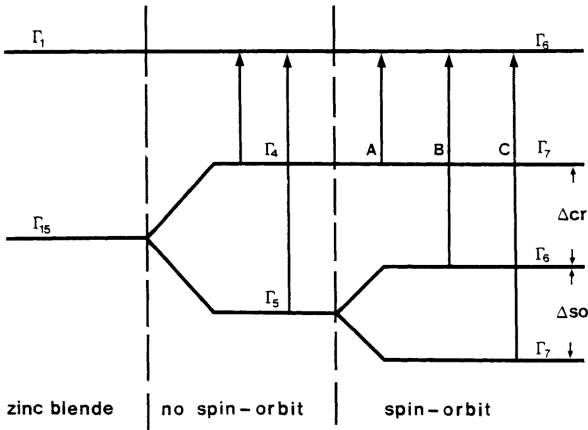


Fig. 14. Fine structure for energy level of CuInSe₂.

Hamilton matrix[18];

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

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 Δso값을 찾는 산과역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 E₁과 E₂값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δcr과 spin-orbit splitting Δso값을 찾았다. 또 CuInSe₂ 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 E_g(T)인 Varshni 관계식으로 부터 10 K때의 Table 2의 에너지 띠 간격 E_g(10)값과 10 K때 Table 3의 광전류의 에너지의 차이로부터 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 확인 하였다.

CuInSe₂/SI GaAs(100)의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한 E₁과 E₂는 각각 다음과 같다.

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{pp}(10, M) - E_{pp}(10, L) \\ &= 1.1898 - 1.1839 = 0.0059 \text{ eV} \\ E_2 &= E_{pp}(10, M) - E_{pp}(10, S) \\ &= 1.1898 - 1.4199 = -0.2299 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3)$$

E_1 과 E_2 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta_{cr} = 0.0087 \text{ eV}, \Delta_{so} = 0.2329 \text{ eV} \quad (4)$$

이다. 이 값들은 Shay[17] 등이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting Δ_{cr} 0.006 eV와 0.0027 eV의 오차값을 갖으며 일치하고, spin-orbit splitting Δ_{so} 0.23 eV 값과 잘 일치함을 알 수 있었다. Varshni의 $E_g(T)$ 공식 (1)로부터 10 K일때의 에너지 띠 간격 $E_g(10)$ 값은 Table 2에서 1.1845 eV이고, Table 3에서 10 K일 때 $E_{pp}(10, L) = 1.1839 \text{ eV}$ 이므로 $E_g(10) = E_{FX} + E_{pp}(10, L) = E_{FX} + 1.1839 \text{ eV}$ 에서 $E_{FX} = 1.1845 - 1.1839 = 0.0006 \text{ eV}$ 이다. 그러므로 free excitation binding energy $E_{FX} = 0.0006 \text{ eV}$ 이다. Table 2에서, 10 K일 때, $E_g(10) = 1.1845 \text{ eV}$ 이고 Table 3에서 10 K일 때 $E_{pp}(10, L) = 1.1839 \text{ eV}$ 이다. $E_g(10) = E_{FX}(10) + E_{pp}(10, L)$ 이므로 $E_{FX}(10) = E_g(10) - E_{pp}(10, L) = 1.1845 - 1.1839 = 0.0006 \text{ eV}$ 이다. 이 값은 $E_{FX}(10) = E_{FX}/n^2 = E_{FX}/12 = 0.0006 \text{ eV}$ 와 일치한다. 따라서 10 K일 때 광전류 봉우리 장파장대의 에너지 $E_{pp}(10, L)$ 은 $n = 1$ 일 때 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로 뜰때 생긴 A_1 -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, $1.1898 \text{ eV} = 1.1845 \text{ eV} + (1.1898 - 1.1839)\text{eV} - E_{FX}$ 가 된다. 그래서 $E_{FX} = 0.0006 \text{ eV} = 0.0006 \text{ eV}/1^2$ 이어서 $E_p(10, M)$ 봉우리는 가전자대 Γ_6 에서 전도대 Γ_6 에서 아래로 에너지가 0.0006 eV 간격인 $n = 1$ 인 궤도로 들떠 생긴 B_1 -exciton 봉우리이다. $E_p(10, M)$ 과 $E_p(10, L)$ 의 에너지 간격이 겉보기의 0.0059 eV가 아니고 (2)식에 따라 crystal field splitting Δ_{Cr} 인 0.0087 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 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 밑으로 0.0006 eV 아래에 있는 $n = 1$ 인 궤도로 들떠 생긴 C_1 -exciton 봉우리이다. $E_p(10, M)$ 과 $E_p(10, S)$ 사이의 에너지 간격은 겉보기의 0.2301 eV가 아니고 spin orbit splitting Δ_{So} 인 0.2329 eV이다. 30 K일 때 Table 2에서 $E_g(30) = 1.1807 \text{ eV}$ 이다. 이 온도일 때 Table 3에서 광전류 장파장대의 에너지 $E_{pp}(30, L) = 1.1801 \text{ eV}$ 이다. $E_{FX}(30) = E_g(30) - E_{pp}(30, L) = 1.1807 - 1.1801 = 0.0006 \text{ eV} = E_{FX}/1^2 = 0.0006 \text{ eV}$ 이어서 $E_{pp}(30, L)$ 은 $n = 1$ 일 때 A_1 -exciton봉우리이다. 마찬가지로 $E_{pp}(30, M)$ 은 (2)식의 Δ_{cr} 과 0.0033 eV의 오차를 갖고 $n = 1$ 일 때의 B_1 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 (2)식의 Δ_{cr} 와 Δ_{so} 와의 합계 0.0066 eV의 오차를 갖고 $E_{pp}(30, S)$ 도 $n = 1$ 일 때 가전자대 Γ_7 에서

전도대 Γ_6 로 들떠 생긴 C_1 -exciton 봉우리이다.

50 K일 때 Table 2에서 $E_g(50) = 1.1740 \text{ eV}$ 이다. 이 온도일 때 Table 3에서 $E_{pp}(50, L) = 1.1734 \text{ eV}$ 이다. $E_{FX}(50) = E_g(50) - E_{pp}(50, L) = 0.0006 \text{ eV} = E_{FX}(b)/1^2 = 0.0006 \text{ eV}$ 이어서 일치함을 알 수 있다. 따라서 $E_{pp}(50, L)$ 은 $n = 1$ 일 때 A_1 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 $E_{pp}(50, M)$ 은 (2)식의 Δ_{cr} 와 0.0034 eV의 오차를 갖고 $n = 1$ 일 때의 B_1 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 (2)식의 Δ_{cr} 와 Δ_{so} 와의 합계 0.0069 eV의 오차를 갖고 $E_{pp}(50, S)$ 도 $n = 1$ 일 때 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로 들떠 생긴 C_1 -exciton 봉우리이다.

77 K일 때 Table 2에서 $E_g(77) = 1.1619 \text{ eV}$ 이다. Table 3에서 $E_{pp}(77, L) = 1.1613 \text{ eV}$ 이다. $E_{FX}(77) = E_g(77) - E_{pp}(77, L) = 0.0006 \text{ eV} = E_{FX}/n^2$ 이어서 $n = 1$ 일 때 A_1 -exciton 봉우리이다. 따라서 $E_{pp}(77, M)$ 은 $n = 1$ 인 B_1 -exciton 봉우리이며 $E_{pp}(77, S)$ 은 $n = 1$ 인 C_1 -exciton 봉우리이다. 이런 방법으로 실행하여 Table 3의 Fine structure에 표시하였다. 특히 293 K 일때 Table 2의 $E_g(293)$ 은 Table 3의 $E_{pp}(293, L)$ 과 같고, 1.0121 eV이 여서 CuInSe₂는 I-II-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 1.0121 eV인 직접 천이형 반도체임을 확인하였다. $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293, L)$ 은 $E_{FX}(293) = E_g(293) - E_{pp}(293, L) = 0 = E_{FX}/n^2$ 이어서, $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293, L)$ 은 $n = \infty$ 인 A_{∞} -exciton 봉우리이며 Varshni의 $E_g(T)$ 인 공식 (49)은 온도 변화에 대응하여 가전자대 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로 들떠 생긴 A_{∞} -exciton봉우리 즉 A -exciton 봉우리들이 확인되었다.

4. 결 론

CuInSe₂ 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 CuInSe₂ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410°C, 증발원의 온도가 620°C일 때이었고, 이때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 128 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $9.62 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 과 $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^3$ 인 p형의 단결정 박막이었다. 운반자 농도의 온도의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변하였으며, $\ln n$ 과 온도 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 61 meV였다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 Varshni equation의에서 $E_g(0) = 1.1851 \text{ eV}$, $\alpha = 8.99 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 이고 $\beta = 153 \text{ K}$ 임을 확인하였다. $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대

의 Γ_7 준위와 전도대 Γ_6 사이의 에너지 간격임을 알았다. 10 K의 광전류 spectrum값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δ_{cr} 값은 0.0087 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 Γ_6 준위와 전도대 Γ_6 사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δ_{so} 값은 0.2329 eV이며, 이값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 가전자대의 Γ_7 준위와 전도대 Γ_6 사이에 존재하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리는 $n = 1$ 일 때 A_1 -, B_1 -와 C_1 -exciton 봉우리였다.

감사의 글

본 논문은 2004년도 조선대학교 학술연구비의 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] Richard K. Ahrenkiel and T.R. Massopust, "Heterojunction formation in (Cd,Zn)S/CuInS₂ ternary solar cells", Appl. Phys. Lett. 43(7) (1983) 658.
- [2] Sigurd Wagner, J.L. Shay and P. Migliorati, "CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors", Applied Physics Letters 25(8) (1974) 434.
- [3] P. Migliorato and J.L. Shay, "Analysis of the electrical and luminescent properties of CuInSe₂", J. Appl. Phys. 46(4) (1975) 1777.
- [4] C. Rincon and G. Sanchez, "Luminescence and impurity states in CuInSe₂", Crystal Research Technology 16 19S₁ (1983) 1369.
- [5] D. Haneman and J. Szot, "Polycrystalline CuInSe₂ photoelectrochemical cells", Appl. Phys. Lett. 46(8) (1985) 778.
- [6] V. Riede, H. Neumann and Xuan Nguyen, "Infrared lattice vibration spectra of CuInSe₂", Solid state communication 28 (1978) 449.
- [7] I. Shih, C.H. Champness and A. Vahid Shahihi, "Growth by directional freezing of CuInSe₂ and diffused homojunctions in bulk material", Solar Cells 16 (1984) 27.
- [8] David Cahen, P.J. Ireland, L.L. Kazmerski and F.A. Thiel, "X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic analysis of surface treatments and electrochemical decomposition of CuInSe₂ photo electrodes", J. Appl. Phys. 57(2) (1985) 4761.
- [9] K.J. Hong and T.S. Jeong, "The optical properties of CdS crystal grown by the sublimation method", Journal of Crystal Growth 218 (2000) 19.
- [10] W. Horig and H. Sobotta, "The optical properties of CuInSe₂ thin films", Thin Solid Films 48 (1978) 67.
- [11] K.J. Hong and T.S. Jeong, "The characterization of ZnSe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy", Journal of Crystal Growth 172 (1997) 89.
- [12] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions, Caddson-Wesley (1985) chap 11.
- [13] J. Parkes and M.J. Hampshire, Growth of large CuInSe₂ single crystals", J. Appl. Cryst. 6 (1973) 414.
- [14] Elizabeth A. Wood, "Crystal orientation manual", Columbia university press (1963).
- [15] H. Fujita, "Electron radition damage in cadmium-selenide crystal at liquid-helium temperature", J. Phys. Soc. Jpn. 20 (1965) 109.
- [16] V.P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe²⁺ in ZnSe", Physica 34 (1967) 149.
- [17] J.L. Shay and J.H. Wernick, Ternary chalcopyrite semiconductor : electronic properties, and applications, Pergamon (1975) chap. 4.
- [18] B. Segall and D.T.F. Marple, in : M. Aven and J.S. Prenerin (edss), Physics and Chemistry of II-VI Compounds, North-Holland, Amsterdam (1967) 340.