

HWE(Hot Wall Epitaxy)에 의한 태양 전지용 CuGaSe_2 단결정 박막 성장과 특성에 관한 연구

The Study of Growth and Characterization of CuGaSe_2 Single Crystal Thin Films for solar cell by Hot Wall Epitaxy

홍 광 준
(K. J. Hong)

Abstract

The stoichiometric mix of evaporating materials for the CuGaSe_2 single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, CuGaSe_2 mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperature were 610 °C and 450 °C, respectively. The crystalline structure of single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c - axis of the CuGaSe_2 single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit splitting Δ_{So} and the crystal field splitting Δ_{Cr} were 91 meV and 249.8 meV at 20 K, respectively. From the photoluminescence measurement on CuGaSe_2 single crystal thin film, we observed free excitation (E_x) existing only high quality crystal and neutral bound exciton (D^0, X) having very strong peak intensity. Then, the full-width-at -half-maximum(FWHM) and binding energy of neutral acceptor bound excitation were 8 meV and 35.2 meV, respectively. By Haynes rule, an activation energy of impurity was 355.2 meV.

Key Words : Hot Wall Epitaxy, single crystal thin films, Hall effect, photocurrent, photoluminescence

1. 서 론

CuGaSe_2 는 I - III - VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 energy gap이 1.68 eV[1]인 직접천이형 반도체이어서 LED(Light Emitting Diode)[2-5], 발광소자, 태양 전지[6-7], 광전도 소자에 응용성이 기대되고 있어

조선대학교 물리학과

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

Fax:062-234-4326)

주목되는 물질이다.[8-9] CuGaSe_2 의 성장 방법은 Bridgman - Stockbarger technique[10], chemical vapour transport[11], zone levelling[12], liquid encapsulated czochralski(LEC)법[13], 진공 증착법[14], e - beam 증착법[15], Hot Wall Epitaxy(HWE)[16]등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기관에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데, 열역학적 평형상태에 가까운 조건하에

서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다.[17]. Bridgman-Stockbarger technique[10], chemical vapour transport[11]법으로 성장시킨 CuGaSe_2 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CuGaSe_2 단결정 박막의 기본물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다. 본 연구에서는 6N의 Cu, Ga, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 starting element로 사용하여, 제작된 수평 전기로에서 용융 성장법으로 CuGaSe_2 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)를 측정하여 결정 구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CuGaSe_2 다결정은 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs(100)기판 위에 CuGaSe_2 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 회절 곡선(double crystal X-ray diffraction rocking curve, DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 그리고 온도 의존성에 의한 광전류(photo-current) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 에너지 준위의 분리(splitting) ΔCr 과 ΔSo 를 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠틈격의 온도 의존성과 에너지 띠틈격 내에 형성된 결함의 에너지 준위에 대한 분석을 하였다.

2. 실험

2.1 CuGaSe_2 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6N), Ga(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)을 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들어 Fig. 1과 같은 수평전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C 로 올리면서 중심의 온도가 500°C 에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 다시 시간당 1

0°C 로 온도를 올리기 시작하여 1180°C 에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC회전모터와 전원을 끄고, 24시간동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ingot을 얻었다.

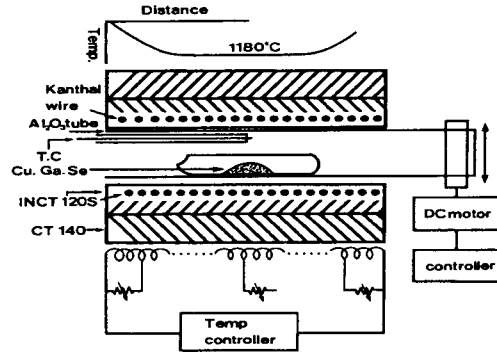


Fig. 1. A schematic diagram of horizontal furnace for synthesizing of CuGaSe_2 polycrystal.

2.2. HWE에 의한 CuGaSe_2 단결정 박막성장

단결정 박막 성장은 Fig. 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 칸탈선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CuGaSe_2 다결정의 분말을 사용하였고 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 증발원의 온도를 610°C , 기

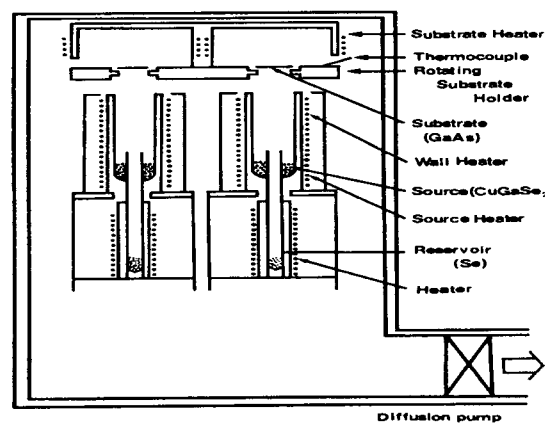


Fig. 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

판의 온도를 450 °C로 하여 0.5 μm/hr 성장속도로 성장하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 CuGaSe₂의 결정구조

3.1.1 CuGaSe₂ 다결정의 결정구조

합성된 CuGaSe₂ 다결정을 분말로 만들어 X-ray 회절 무늬를 측정하여 Fig. 3에 보였다. Fig. 3에서의 측정된 회절무늬는(112), (220), (204), (312), (216), (400), (003), (332), (316), (424), (225), (512), (408), (532), (516), (311), (623), (601), (536), (448), (712) 면 등에서 피크가 나타나고 있으며 이들 회절 무늬로부터 (hkl)을 면간격에 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[18]으로 구한 결과는 각각 Fig. 4와 5에 보였다. Fig. 4와 5에서 보는 바와 같이 다결정의 격자상수 $a_0=5.615\text{\AA}$ 과 $c_0=11.025\text{\AA}$ 이었다. 이 값은 Nartinez등이[19] 보고

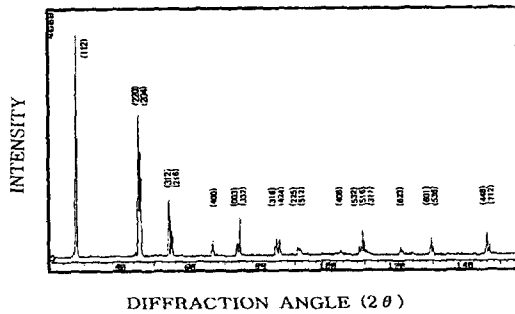


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CuGaSe₂ polycrystal.

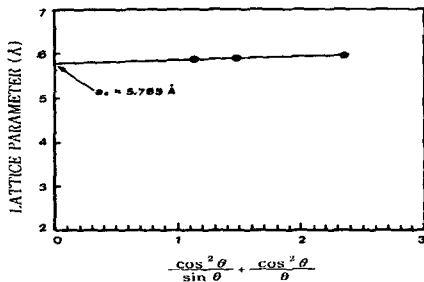


Fig. 4. Lattice parameter a_0 of CuGaSe₂ polycrystal.

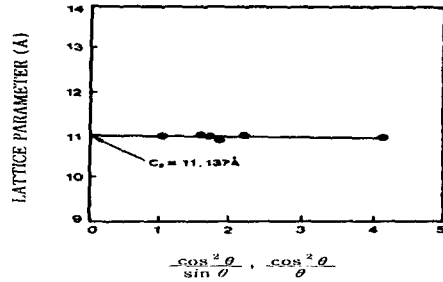


Fig. 5. Lattice parameter c_0 of CuGaSe₂ polycrystal.

한 격자 상수 $a_0=5.620\text{\AA}$ 과 $c_0=11.026\text{\AA}$ 이 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.1.2 HWE에 의한 CuGaSe₂ 단결정 박막의 성장 조건

HWE에 의한 CuGaSe₂ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 610 °C, 기판의 온도를 410~470 °C로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 6은 기판의 온도를 450 °C로 하여 성장한 단결정 박막으로 20K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 672.6 nm (1.8432 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 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, Fig. 7과 같이 기판의 온도가 450 °C일 때 반폭치(FWHM) 값이 138 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 450 °C, 증발원의 온도가 610 °C임을 알 수 있었다. CuGaSe₂ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger[20]도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CuGaSe₂ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 8은 (110)면임을 알 수 있었다.

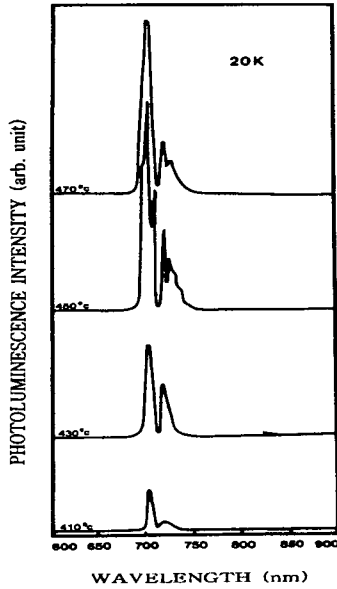


Fig. 6. PL spectrum at 20K for various substrate temperatures.

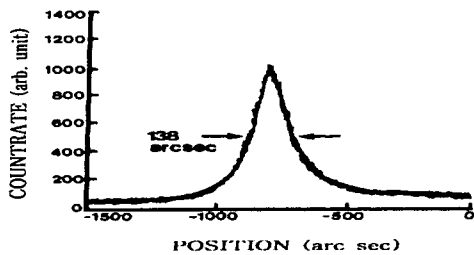


Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of CuGaSe₂ single crystal thin films grown at substrate temperature 450°C.

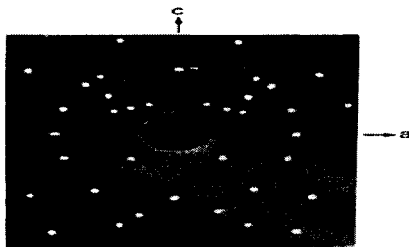


Fig. 8. Black-reflection Laue patterns for the (110) plane.

3.5 광전류(Photocurrent)

Fig. 9는 CuGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 상온에서 20K까지 측정한 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 1과 같다. 광전류 스펙트럼에 대하여 Gudden등 [23-24]은 광전도 재료를 물질자체의 고유한 성질에 직접 관계되는 idiochromatic 물질과 불순물 또는 vacancy defect와 같은 imperfection에 직접 관계하는 allochromatic 물질로 분류하였다. Idiochromatic 물질은 흡수단의 파장(에너지)에서 광전도도가 극대를 이루는 물질이며 allochromatic 물질은 imperfection에 기인하는 장파장대 근방에서 광전도도가 극대를 이루는 물질이다. Allochromatic 물질에서 imperfection이 하는 역할은 네가지로 나누어 살펴볼 수 있다[25]. 첫째는 주개와 받개에 의한 압전도도의 변화이다. p형의 경우 받개는 전도도 증가에 기여하는 반면, 주개는 감소에 기여한다. 둘째는 재결합중심에 의한 광전도도의 감소이다. 셋째는 trapping 중심으로 작용하였다. 감도를 증가시키는 imperfection은 응답속도를 감소시키고 감도를 감소시키는 imperfection은 응답속도를 증가시킨다. 넷째는 imperfection에 기인하는 광전도도의 주개는 장파장대로 변위된다. 그러므로 CuGaSe₂ 단결정 박막의 광전류봉우리는 에너지 띠간격에 기인하는 봉우리로 관측되었다. 따라서 Varshni 공식[26]에 의해 CuGaSe₂ 단결정 박막의 온도의존성에 의한 에너지 띠간격 $E_g(T)$ 은 CuGaSe₂ 단결정 박막의 band edge에 해당되는 광전도 peak energy의 온도의존성은 Fig. 10과 같다. 온도가 저온으로 내려감에 따라 광전도도의 peak의 energy는 선형적으로 감소하고 있으며 varshni 관계식[26]

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

이다. 이때 $E_g(0)$ 는 0K에서 에너지갭, α , β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 1.7998eV이고 $\alpha = 9.615 \times 10^{-4} \text{eV/K}$, $\beta = 335\text{K}$ 이다. Fig. 9에서 에너지 띠간격에 대응하는 광전류 봉우리보다 단파장 영역에서 광전류가 감소한다. 그 이유는 단파장 영역에서 흡수계수가 매우 크기 때문에 차단파장이 만들어지고, 광흡수는 대부분 재결합 시간이 짧은 표면에서 일어난다. 이때 생긴 전자와 정공은 바로 결합하게 되어 전도전자로서의 수명이 짧아 에너지 띠간격에 대응하는 봉우리보다 단파장 영역에서는 광전류 감소현상이 일어난다. Fig. 9의 광전류 봉우리들은 Fig. 11의 미세구조에 의해서 다음과 같이 분석된다. 293 K에서 100 K까지 CuGaSe₂ 단결정 박막에서 관측된 한 개의 봉우

리는 $A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$ 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 77K에서 관측된 두 개의 봉우리는 $A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$, $B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$ 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 50K에서 20K까지 세 개 봉우리는 $A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$, $B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$, $C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$ 전이에 의한 광전류 봉우리가 관측된 것으로 판단된다. Table 3의 20K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대가 갈라짐에 의해 생긴 ΔCr 의 측정값은 약 0.0900eV인데 H. M. Kasper등[27]이 보고한 0.0910eV 값들과 잘 일치하고 있고, ΔSo 의 측정값 0.2498eV 역시 H. M. Kasper[27]가 보고한 0.2310eV 값과 잘 일치하고 있다. 이때 20K에서 측정되어진 ΔCr 과 ΔSo 의 실험 결과로 보아 c -축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

Table 1. Temperature dependence of PC peaks for CuGaSe₂ single crystal thin films.

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)	ΔSo or Difference ΔCr	Fine Structure
293	737.9	1.6802		$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$
270	734.0	1.6891		$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$
250	728.7	1.7014		$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$
200	717.1	1.7289		$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$
150	706.7	1.7543		$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$
100	698.6	1.7747		$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$
77	695.8	1.7818	0.0892 ΔCr	$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$
	662.4	1.8717		$B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$
50	693.1	1.7888	0.0901 ΔCr	$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$
	659.9	1.8789		$B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$
	593.0	2.0908	0.2112 ΔSo	$C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$
20	690.8	1.7948	0.0900 ΔCr	$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$
	657.8	1.8848		$B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$
	591.0	2.0978	0.2498 ΔSo	$C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$

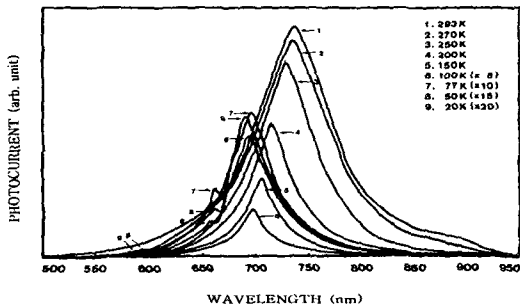


Fig. 9. Photocurrent spectra of CuGaSe₂ single crystal thin films.

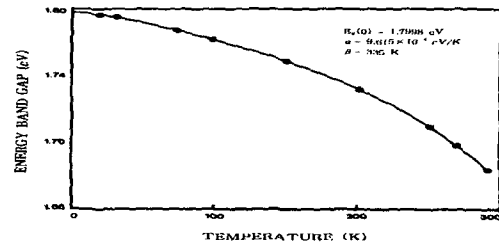


Fig. 10. Temperature dependence of the energy gap in CuGaSe₂ single crystal thin films. (The solid line represents the fit to the Varshni equation.)

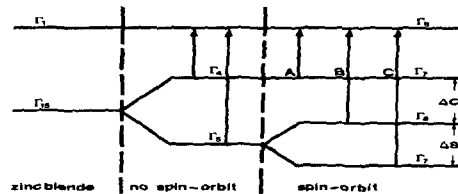


Fig. 11. Fine structure of energy levels of CuGaSe₂.

3.6 광발광 (Photoluminescence)

Fig. 12는 CuGaSe₂ 단결정 박막의 20K에서 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. Fig. 12에서 667.6nm의 peak는 free exciton emission spectrum이다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 band gap 이상의 에너지를 갖는 광자로 여기되면 전도대로 여기되고 가전자대에는 양으로 대전된 정공(hole)이 남게 된다. 이때 정공의 영향으로부터 충분히 벗어나지 못하게 여기된 전자(electron)는 정공과 exciton을 형성하고 이들이 재결합할 때 spectrum의 빛을 방출한다. 이와 같이 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.

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

에서 20K일 때, E_g 를 1.7945eV로 하여 구한 binding energy는 각각 $E_{ex}^{Free} = 0.0260eV$ 로서 Masami Susaki와 Takeshi Miyanchi[28]가 reflectivity로부터 계산한 exciton binding energy인 0.0520eV와 거의 잘 일치한다. 667.6nm(1.8571eV)의 광발광 봉우리는 free exciton(E_x)으로 관측되었다. CuGaSe₂ 시료는 free exciton이 관측되는 것으로 보아 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \quad \text{-----}(4)$$

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 결합중심에 exciton이 결합된 에너지이다. 672.6nm (1.8432eV)를 중성 acceptor-bound exciton인 Vcu 광발광 봉우리 또는 중성 shallow donor에 기인하는 I_2 인 것으로 생각된다. (4)식으로부터 구한 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 0.0352eV였으며 $E_{BX}/E_A \approx 0.1$ 으로부터 구한 주개의 이온화 에너지는 약 0.3522eV정도임을 알 수 있다. 679.3nm(1.8251eV)는 Vse에 의한 중성 donor-bound exciton에 기인하는 광발광 봉우리 I_1 인 것으로 생각된다. (4)식으로부터 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0932eV임을 알 수 있고, $E_{BX}/E_D \approx 0.2$ 로부터 받개의 이온화 에너지를 0.4660eV임을 알 수 있었다. 690.9nm(1.7945eV)의 peak donor-acceptor pair(DAP) 발광 P_0 이고, 702.4nm(1.7651eV)는 DAP-replica P_1 , 715.0nm(1.7340eV)는 DAP-replica P_2 , 728.9nm(1.7009eV)는 DAP-replica P_3 , 741.9nm(1.6711eV)는 DAP-replica P_4 로 고찰된다. 912.4nm(1.3589eV)는 self activated (SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰된다.

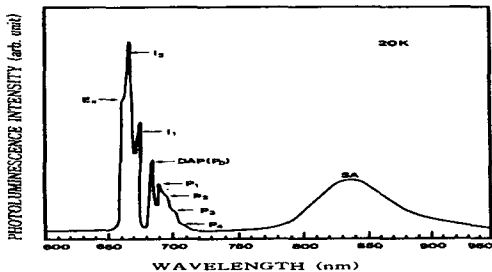


Fig. 12. Photoluminescence spectrum of CuGaSe₂ single crystal thin films at 20K.

4. 결 론

수평전기로에서 CuGaSe₂ 다결정을 합성한 다음, HWE 방법으로 CuGaSe₂ 단결정 박막을 성장하여 기본 물성과 광전기적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 합성된 CuGaSe₂ 다결정의 X-선 회절 무늬로부터 외삽법으로 구한 격자상수는 $a_0 = 5.615\text{\AA}$, $c_0 = 11.026\text{\AA}$ 였다. CuGaSe₂ 단결정 박막은 기판의 온도를 450°C, 증발원의 온도를 610°C로 성장하였을 때 PL exciton스펙트럼이 가장 강하게 나타나고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM) 값이 138 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건이었다.
- 2) CuGaSe₂ 단결정 박막의 광전류 봉우리들은 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리와 단파장대에서 가전자 갈라짐에 의한 광전류 봉우리가 관측되었다. 293 K에서 100 K까지는 한 개의 봉우리는 $A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$ 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 77K에서의 두 개의 봉우리는 $A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$, $B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$ 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 50K에서 20K까지 세 개 봉우리는 $A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$, $B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$, $C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$ 전이에 의한 광전류 봉우리로 관측되었다. 20K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대가 갈라짐에 의해 생긴 ΔCr 은 약 0.0900eV, ΔSo 는 0.2498eV였다. 이때 20 K에서 측정되어진 ΔCr 과 ΔSo 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.
- 3) 20K에서 광발광 봉우리의 667.6nm (1.8571eV)는 free exciton(E_x), 672.6nm (1.8432 eV)는 acceptor-bound exciton 인 I_2 와 679.3nm (1.8251eV)는 donor-bound exciton 인 I_1 였다. 또한 690.9nm(1.7945eV)는 donor-acceptor pair(DAP) 발광 P_0 이고 702.4nm (1.7651eV)는 DAP-replica P_1 , 715.0nm (1.7340eV)는 DAP-replica P_2 , 728.9nm (1.7009eV)는 DAP-replica P_3 , 741.9nm (1.6711eV)는 DAP-replica P_4 로 고찰된다. 912.4nm (1.3589eV)는 self activated (SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.
- 4) 광전기적 특성으로부터 태양 전지 개발 가능성이 확인되었다.