

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

윤 석 진,^a 홍 광 준^b

^a조선대학교 기계공학과, 광주, 501-759 (062) 230 - 7047

^b 조선대학교 물리학과, 광주, 501-759 (062) 230 - 6637

Growth and Photocurrent Study on the Splitting of the Valence Band for CuInSe₂ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

^{aa}Department of Chemistry Education, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

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

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 10K, 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_6 states of the valence band of the CuInSe₂. The three photocurrent peaks observed at 10K 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. 서론

CuInSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.01 eV 인 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. CuInSe_2 의 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 기체 상태로 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 CuInSe_2 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CuInSe_2 단결정 박막의 기본 물성 및 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Cu, In, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 CuInSe_2 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)로부터 결정 구조 및 격자상수를 확인하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CuInSe_2 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs(100) 기판 위에 CuInSe_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. 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) ΔCr 과 ΔSo 를 구하고, 광전류 봉우리를

의 exciton 양자수 n 값을 알아보았다.

2. 실험 및 측정

2.1. CuInSe_2 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} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만든다. 그림 1의 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1 rpm으로 노심판이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 로 중심의 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 CuInSe_2 단결정 박막성장

CuInSe_2 단결정 박막 성장은 그림 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 CuInSe_2 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. CuInSe_2 단결정 박막 성장은 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 를 5 : 1 : 1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 성장하였다.

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 측정된 X-ray 회절 무늬를 그림 3에 보였다. 그림 3의 회절무늬로부터 (h k l)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS (joint committee on powder diffraction standards)와 일치하는 값들이어서 정방정계 (tetragonal)로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[12]으로 구한 결과를 각각 그림 4와 5에 보였다. 그림에서 보는바와 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.

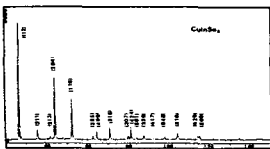


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CuInSe₂ polycrystal.

3.1.2. CuInSe₂ 단결정 박막 성장 조건

HWE에 의한 CuInSe₂ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 620 °C, 기판의 온도를 390~430 °C로 변화시키면서 성장하였다. 그림 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 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, 그림 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 그림 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 ν 와 δ 를 Greninger[14] 도표를 이용하여 읽고 Wulff 망을 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 그림 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 profilometer로 측정한 결과 2.7 μm 로 성장되었음을 알 수 있었다.

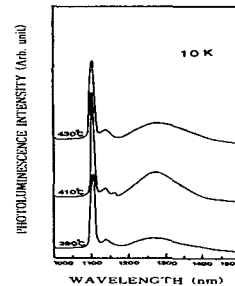


Fig. 6. PL spectra at 10K according to the substrate temperature variation of CuInSe₂ single crystal thin film.

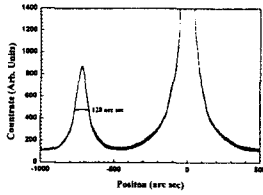


Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of CuInSe₂ single crystal thin film.

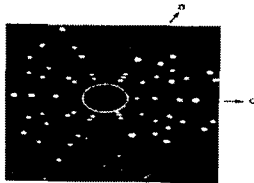


Fig. 8. Back-reflection Laue patterns for the (112) planes.

3.3. CuInSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

CuInSe₂ 단결정 박막의 온도에 따른 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 그림 11에 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 2에 모았다.

그림 12는 CuInSe₂ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [16]인

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

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.

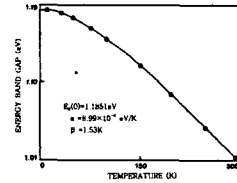


Fig. 12. Temperature dependence of energy gap in CuInSe₂ single crystal thin film. (The solid line represents the fit to the Varshni equation)

그림 13은 CuInSe₂ 단결정 박막의 온도에 따른 광전류 스펙트럼을 293K 에서 10K 까지 온도를 변화시키면서 측정 한 결과이고 온도에 따른 광전류 봉우리의 위치는 표 3에 정리하였다.

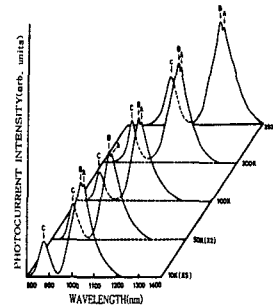


Fig. 13. Photocurrent spectra of CuInSe₂ single crystal thin film

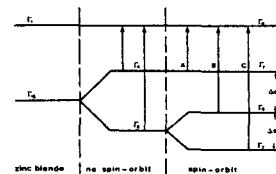


Fig. 14. Fine structure for energy level of CuInSe₂.

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 잘라지는 모델을, Hamilton matrix[18];

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

.....(2)

로 표현하였다. 단 여기서 E_1 과 E_2 는 다음과 같다. 실험에 의해 찾은 A-, B-그리고 C-exciton의 에너지를 $E_{FX}(A)$, $E_{FX}(B)$ 그리고 $E_{FX}(C)$ 라 표기하면 $E_1 = E_{FX}(B) - E_{FX}(A)$ 이고 $E_2 = E_{FX}(B) - E_{FX}(C)$ 이다. E_1 과 E_2 는 각각 Δ_{cr} 과 Δ_{so} 값을 찾는 산파역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 E_1 과 E_2 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δ_{cr} 과 spin-orbit splitting Δ_{so} 값을 찾았다. 또 CuInSe₂ 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 $E_g(T)$ 인 Varshni관계식으로 부터 10 K때의 표 2의 에너지 띠 간격 $E_g(10)$ 값과 10 K때 표 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 확인 하였다.

CuInSe₂/SI GaAs(100)의 10K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한 E_1 과 E_2 는 각각 다음과 같다.

$$E_1 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,L) = 1.1898 - 1.1839 = 0.0059 \text{ eV}$$

$$E_2 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,S) = 1.1898 - 1.4199 = -0.2299 \text{ eV} \dots\dots(3)$$

E_1 과 E_2 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

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

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. 광전류 봉우리 장파장대의 에너지 $E_{PP}(10,L)$ 은 $n = 1$ 일 때 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로 뜰며 생긴 A₁-exciton 봉우리이다.

IV. 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 °C 일 때이었고, 이때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 128 arcsec로 가장 작았다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 Varshni equation의 $E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$ 에서 $E_g(0) = 1.1851 \text{ eV}$, $\alpha = 8.99 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 이고 $\beta = 153 \text{ K}$ 임을 확인하였다. $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 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, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 가전자대의 Γ_7 준위와 전도대 Γ_6 사이에 존재하였다. 10K일 때 광전류 봉우리는 $n = 1$ 일때 A₁-, B₁-와 C₁-exciton 봉우리였다.

Reference

- [1]. Richard K. Ahrenkiel and T. R. Massopust, Heterojunction formation in (Cd,Zn)S/CuInS₂ ternary solar cells, Appl.