

Hot Wall Epitaxy (HWE)법에 의한 CuInSe₂ 단결정 박막 성장과 점결함 연구

유상하, 홍광준

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

Study point defect and growth for CuInSe₂ single crystal thin film by hot wall epitaxy

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea(kjhong@chosun.ac.kr)

Abstract CuInSe₂ single crystal thin film was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the hot wall epitaxy (HWE) system. After the as-grown CuInSe₂ single crystal thin films was annealed in Cu-, Se-, and In-atmospheres, the origin of point defects of CuInSe₂ single crystal thin films has been investigated by the photoluminescence(PL) at 10 K. The native defects of V_{Cu}, V_{Se}, Cu_{int}, and Se_{int} obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the Cu-atmosphere converted CuInSe₂ single crystal thin films to an optical n-type. Also, we confirmed that In in CuInSe₂/GaAs did not form the native defects because In in CuInSe₂ single crystal thin films existed in the form of stable bonds.

Key words : CuInSe₂ single crystal thin film, optimum growth conduction, native defects, photoluminescence, heat-treatment

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. 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 열처리 효과에 의한 점결함의 연구는 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 합성된 CuInSe₂ 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs (100) 위에 CuInSe₂ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 광발광의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 성장된 CuInSe₂ 단결정 박막을 Cu, In 및 Se 증기 분위기에서 각각 열처리한후 광 발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주개에 구속된 exciton(D₀,X)과 중성 발개에 구속된 exciton(A₀,X)에 의한 복사 발광 봉우리 I₂와 I₁ 및 SA emission에 의한 PL

봉우리에서 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다.

2. 실험 및 측정

2.1. CuInSe₂ 단결정 박막의 열처리 조건

성장된 CuInSe₂ 단결정 박막을 Cu, In과 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.

Table 1. Annealing condition.

Sample	Annealing Condition
CuInSe ₂	Cu 0.0015g (1130 °C, 1hr)
: Cu	Cu vapour Pressure : 10 ⁻⁶ Torr
uInSe ₂	In 0.0015g (870 °C, 30 min)
: In	In vapour : 10 ⁻⁶ Torr
uInSe ₂	Se, 0.0015g (480°C, 1 hr)
: Se	Se vapour : 10 ⁻⁶ Torr

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. As-grown CuInSe₂ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

그림 1은 10 K일 때 CuInSe₂ 단결정 박막의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물

이나 결합에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \quad (1)$$

여기서 E_{ex}^{Free} 는 free exciton의 결합에너지이다.

식 (1)로부터 10K일 때, E_g 를 1.1847 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 $E_{ex}^{Free}=56.3$ meV로서 Tell과 Kasper가 reflectivity로부터 구한 exciton의 결합에너지 65.5 meV와 거의 잘 일치한다. 1098.7 nm(1.1284 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton emission인 E_x 에 기인하는 것으로 생각된다. 1100.0 nm(1.1247 eV)와 1104.5 nm(1.1225 eV)의 봉우리는 bound exciton emission 스펙트럼으로 여겨진다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

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

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 bound exciton의 결합에너지이다. 미약한 세기의 1100.0 nm(1.1247 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{Se}^0 에 기인하는 (D^0, X)인 것으로 생각된다. (2)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 3.7 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의

하여 $\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2$ 로부터 주개의 이온화 에너지는 18.5 meV임을 알 수 있었다. 그림 1에서 가장 우세하게 보이는 1104.5 nm(1.1225 eV)봉우리는 V_{Cu} 에 의한 acceptor-bound exciton인 (A^0, X)으로 설명할 수 있다. (2) 식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 5.9 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여

$\frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1$ 로부터 구한 발개의 이온화 에너지는 59 meV임을 알 수 있었다.

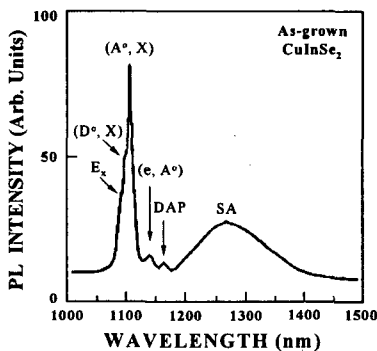


Fig. 1. Photoluminescence spectra at 10K of CuInSe₂ single crystal thin film.

4. 결 론

CuInSe₂ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 CuInSe₂ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. CuInSe₂ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410 °C, 증

발원의 온도가 620 °C 일때였고, 이때 PL 스펙트럼의 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고, 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값은 128 arcsec로 가장 작았다. As-grown CuInSe₂ 단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 구한 결합에너지 E_{ex}^{Free} 는 56.1 meV임을 알았다. 그리고, neutral selenium vacancy V_{Se}^0 인 주개에 구속된 exciton(D_0, X)의 결합에너지는 3.7 meV이다. 주개의 이온화 에너지 E_D 는 18.5 meV임을 알 수 있었다. 또한, neutral copper vacancy V_{Cu}^0 인 받개에 구속된 exciton(A_0, X) 결합에너지는 5.9 meV임을 알 수 있었다. 받개의 이온화 에너지 E_A 는 59 meV임을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] S.Wagner, J.L. Shay, P. Migliorat and H.M. Kasper, Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 434.
- [2] I. Shih, A. Vahid Shahidi and C.H. Champness, J. Appl. Phys. 56 (1984) 421.