

[논문] 한국태양에너지학회 논문집
Journal of the Korean Solar Energy Society
 Vol. 23, No. 2, 2003

태양전지용 CuGaSe₂ 단결정 박막 성장과 열처리 효과

The Effect of Thermal Annealing and Growth of CuGaSe₂ Single Crystal Thin Film for Solar Cell Application

홍광준*, 유상하*

Hong, Kwang-Joon*, You, Sang-ha*

Key words : 뜨거운 벽 쌓기(Hot wall epitaxy), 단결정 박막(Single crystal thin film), 홀 효과(Hall effect), 광학적 흡수도(Optical absorption), 광발광(Photoluminescence), 점 결함(Point defect)

Abstract

A stoichiometric mixture of evaporating materials for CuGaSe₂ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. Using extrapolation method of X-ray diffraction patterns for the polycrystal CuGaSe₂, it was found tetragonal structure whose lattice constant a_0 and c_0 were 5.615 Å and 11.025 Å, respectively. To obtain the single crystal thin films, CuGaSe₂ 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 610°C and 450°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 CuGaSe₂ single crystal thin films measured with Hall effect by van der Pauw method are $5.01 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and $245 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the CuGaSe₂ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 1.7998 \text{ eV} - (8.7489 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T+335\text{K})$. After the as-grown CuGaSe₂ single crystal thin films was annealed in Cu-, Se-, and Ga-atmospheres, the origin of point defects of CuGaSe₂ 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 CuGaSe₂ single crystal thin films to an optical n-type. Also, we confirmed that Ga in CuGaSe₂/GaAs did not form the native defects because Ga in CuGaSe₂ single crystal thin films existed in the form of stable bonds.

* 조선대학교 물리학과

* Department of Physics, Chosun University

1. 서론

CuGaSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 1.68 eV¹⁻²⁾인 직접 천이형 반도체이어서 태양전지³⁻⁶⁾, LED(Light Emitting Diode⁷⁾, 발광소자⁸⁾, 광전도 소자⁹⁻¹⁰⁾, 광 음향 소자²⁾ 등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정 성장과 물성 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 V. Nadenau 등은 CdS /CuGaSe₂ 태양 전지를 제작하여 태양 전지의 효율을 구하였으며, A.Jasenek은 CdS /CuGaSe₂ 태양 전지를 제작하여 태양 전지의 띠 모형과 결합의 특성들을 분석하였다. CuGaSe₂의 성장 방법은 vertical zone melting method¹¹⁾, Bridgman Stockbarger method¹²⁾, iodine vapor transport method¹⁾, metalorganic molecular-beam epitaxy(MOMBE)¹³⁻¹⁴⁾, Hot Wall Epitaxy(HWE)¹⁵⁾ 등이 있다. 이 가운데 HWE 방법은 증발원 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 있다¹⁶⁾. Bridgman-Stockbarger technique¹²⁾, chemical vapour transport¹⁾ 방법으로 성장시킨 CuGaSe₂ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CuGaSe₂ 단결정 박막의 기본 물성과 광발광 실험을 이용한 CuGaSe₂ 결정내의 점결함(point defect)에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 6 N의 Cu, Ga, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 초기 원소(starting element)로 사용하여, 제작된 수평 전기로에서 용융 성장법으로 CuGaSe₂ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)를 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으

며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CuGaSe₂ 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs (100)기판 위에 CuGaSe₂ 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. 성장된 CuGaSe₂ 단결정 박막을 Cu, Ga 및 Se 증기 분위기에서 각각 열처리한 후 광 발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주개에 구속된 exciton(D₀,X)과 중성 받개에 구속된 exciton(A₀,X)에 의한 복사 발광 봉우리 I₂와 I₁ 및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 또한 막 성장(as-grown)된 CuGaSe₂ 단결정 박막과 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 점결함(point defect)들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 CuGaSe₂ 단결정 박막내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다

2. 실험 및 측정

2.1 CuGaSe₂ 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6 N), Ga(Aldrich, 6 N), Se(Aldrich, 6 N)을 mole비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10⁻⁶ torr의 진공에서 봉입된 앰플(ampoule)을 만들어 그림 1과 같은 수평 전기로의 중앙에 앰플을 넣고 노심관이 1 rpm으로 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승

시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가에 의한 앰플이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 중심의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시켰다. 그리고 앰플을 회전하면서 다시 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 1180 °C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC회전모터와 전원을 끄고, 24시간동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE 원(source)용 덩어리(ingot)를 얻었다.

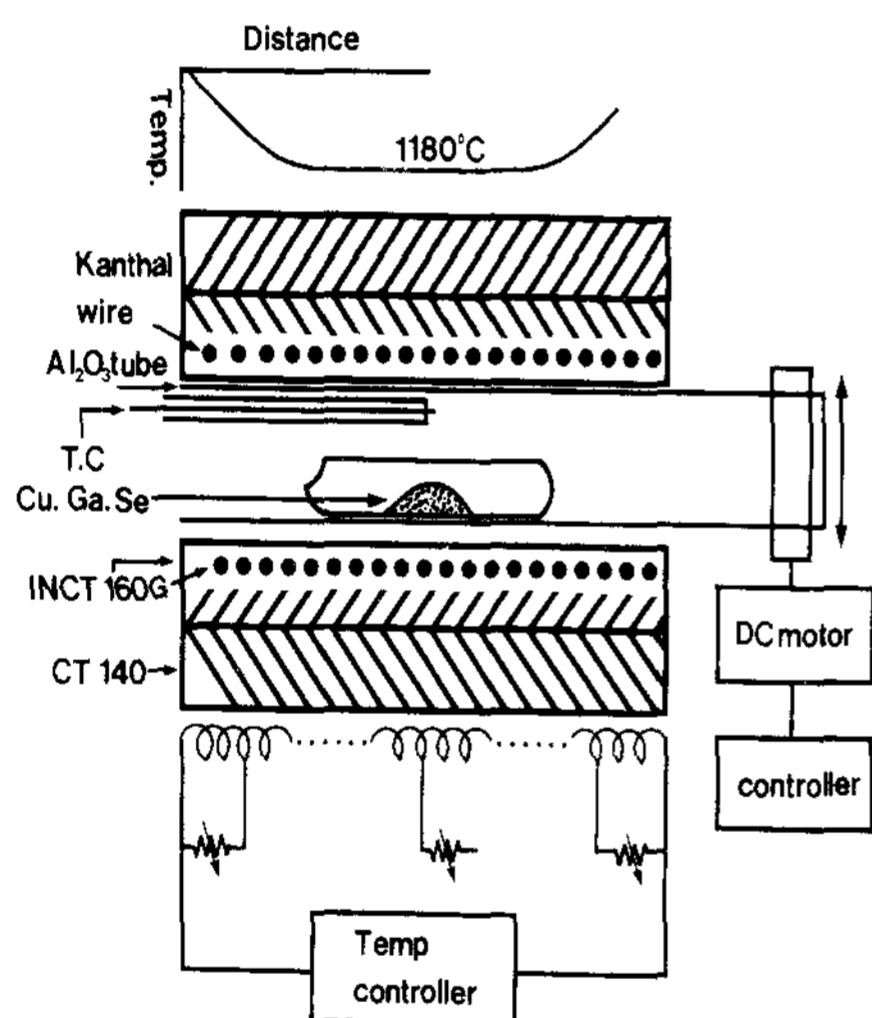


그림 1. A schematic diagram of horizontal furnace for synthesizing of CuGaSe₂ polycrystal.

2.2 HWE에 의한 CuGaSe₂ 단결정 박막 성장

CuGaSe₂ 단결정 박막성장은 그림 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 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 CuGaSe₂ 다결정의 분말을 사용하였고 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도

를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후 증발원의 온도를 610 °C, 기판의 온도를 450 °C로 하여 0.5 μm/hr 성장속도로 성장하였다.

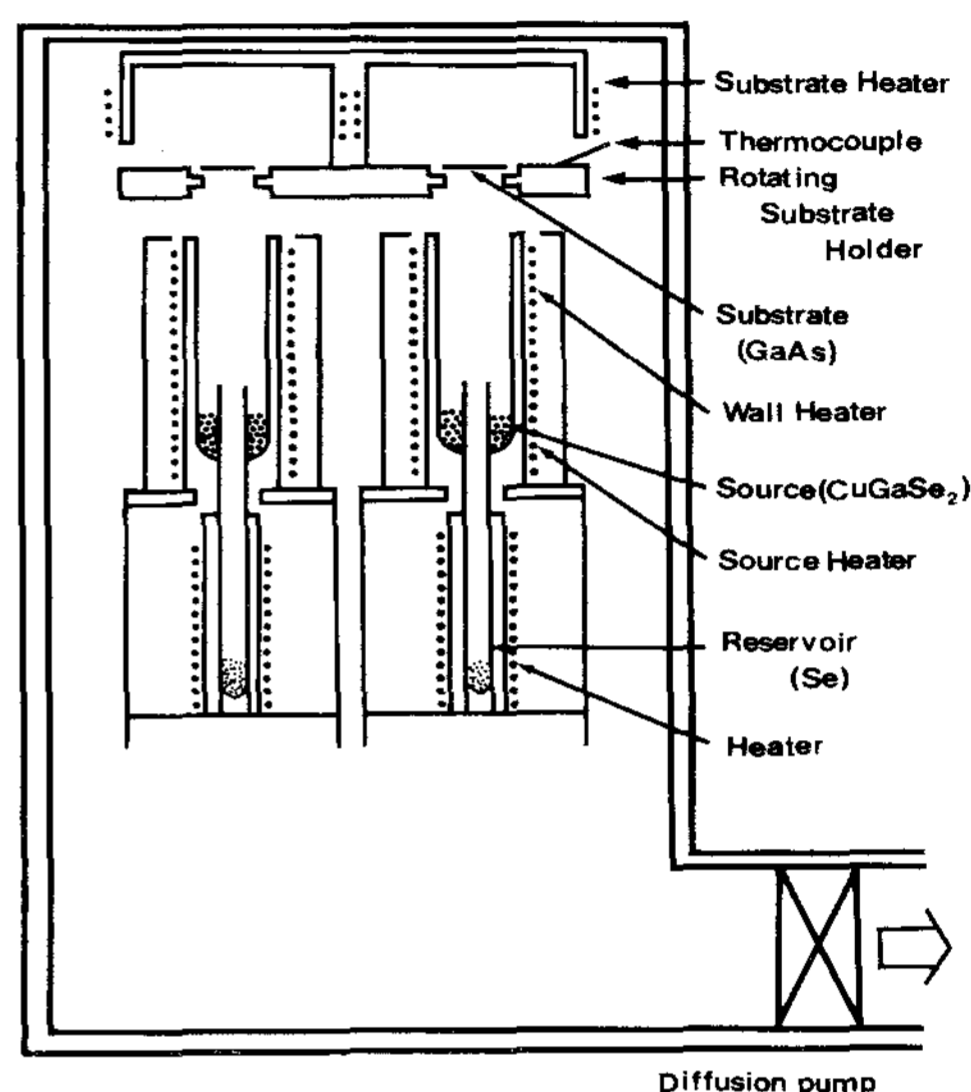


그림 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

2.3 결정구조

합성된 CuGaSe₂ 다결정을 powder method를 이용하여 결정구조, 격자상수를 측정하였으며, HWE 방법으로 성장된 CuGaSe₂ 박막의 결정성은 이중 결정 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD) 장치로 측정하였다. 이때 X-ray 회절 장치(Rigaku-Denki, D3F)에 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법(거리 3cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이때 X-선은 파장 1.542 Å인 Cu-Kα를 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 Pauw방법으

로 Hall 효과를 측정하였다.

2.5 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 CuGaSe₂ 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger 에 고정, 진공으로 배기하고 He-Ne Laser (Nippon, 6328 nm, 50 mW)를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping 하고 monochromator로 분광하였고 분광된 빛을 PM tube(RCA, C3-1034)로 받아 Lock-in-amplifier 로 증폭하여 X-Y recorder로 기록하였다. 이때 cryogenic helium refrigerator(AP, CSA-202B)로 cryostat (AP, DE-2025)의 온도를 상온에서 저온으로 내리면서 측정하였다.

2.6 CuGaSe₂ 단결정 박막의 열처리 조건

성장된 CuGaSe₂ 단결정 박막을 Cu, Ga와 Se 증기 분위기에서 각각 열처리하였다. 시료(sample)들을 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 PL 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Cu 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Cu 0.0015 gr을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 ~10⁻⁶ torr 정도 유지하면서 열음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Cu 증기압이 10⁻⁶ torr가 되도록 1130 °C에서 1시간동안 열처리하였다. Ga 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Ga 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법으로 진공 봉입하여 ampoule의 Ga 증기압이 10⁻⁶ torr가 되도록 1090 °C로 1시간 동안 열처리하였다. Se 증기 분위기에서 열처리하기 위해서 Se 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공 봉입하여 ampoule의 Se 증기압이 10⁻³ torr가 되도록 480 °C로 30분동안 열처리하였다.

이때 CuGaSe₂ 셀의 열처리 조건은 표 1과 같다.

표 1. 열처리 조건

Sample	Annealing Condition
CuGaSe ₂ : Cu	Cu 0.0015g(1130 °C , 1hr) Cu vapour Pressure : 10 ⁻⁶ Torr
CuGaSe ₂ : Ga	Ga, 0.0015g(1090°C, 1hr) Ga vapour : 10 ⁻⁶ Torr
CuGaSe ₂ : Se	Se, 0.0015g(480°C, 30min) Se vapour : 10 ⁻³ Torr

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 CuGaSe₂의 결정구조와 성분비

3.1.1 CuGaSe₂ 다결정의 결정구조

합성된 CuGaSe₂ 다결정을 분말로 만들어 X-ray 회절 무늬를 측정하여 그림 3에 보였다. 그림 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 회절무늬로부터 (hkl)을 면간격에 의한 θ 값이

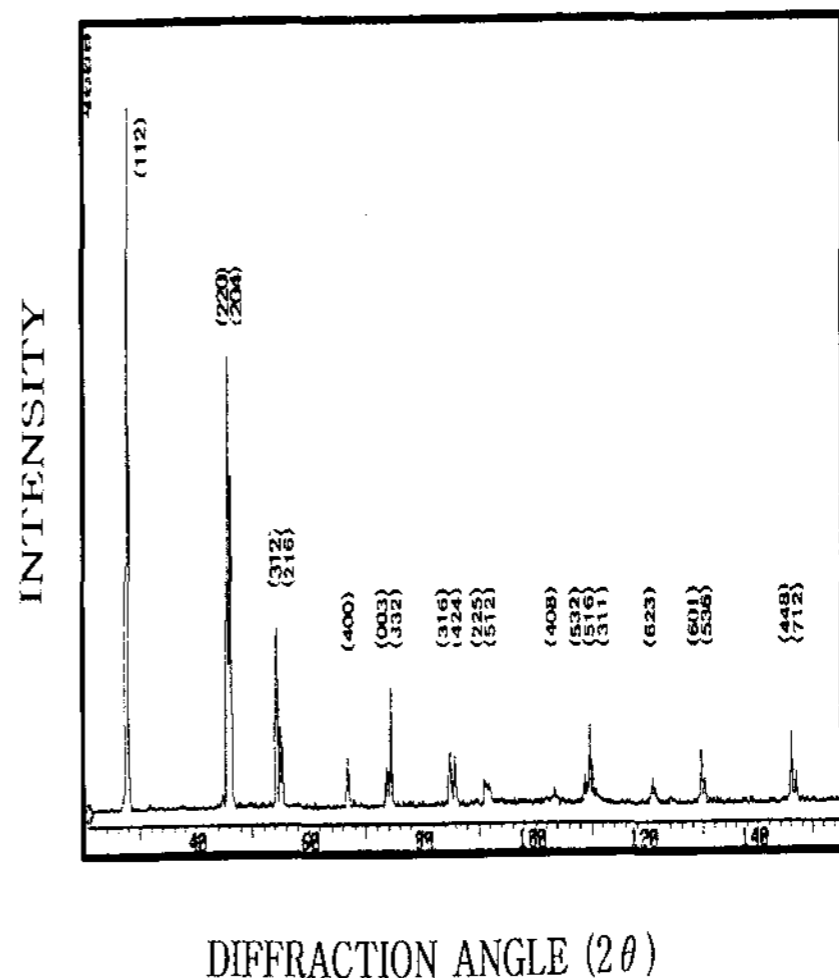


그림 3. X-ray diffraction patterns of CuGaSe₂ polycrystal.

JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자 상수는 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법¹⁷⁾으로 구한 결과 $a_0=5.615 \text{ \AA}$ 과 $c_0=11.025 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값은 Nartinez 등이¹⁸⁾ 보고한 격자 상수 $a_0 = 5.620 \text{ \AA}$ 과 $c_0=11.026 \text{ \AA}$ 과도 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.1.2 HWE에 의한 CuGaSe₂ 단결정 박막의 성장 조건

HWE에 의한 CuGaSe₂ 단결정 박막성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 화학적 에칭(chemical etching) 하고, 증발원의 온도를 610 °C, 기판의 온도를 410~470 °C로 변화시키면서 성장시켰다. 그림 4는 기판의 온도를 450 °C로 하여 성장한 CuGaSe₂ 단결정 박막의 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로 10 K일 때, 672.6 nm (1.8432 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 나타나는 exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 CuGaSe₂ 단결정 박막의 이중 결정 X-선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, 그림 5와 같이 기판의 온도가 450 °C일 때 반폭치값이 127 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 CuGaSe₂ 단결정 박막의 최적 성장조건은 기판의 온도가 450 °C, 증발원의 온도가 610 °C임을 알 수 있었다. CuGaSe₂ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 그림 6과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 ν 와 δ 를 Greninge¹⁹⁾ 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는

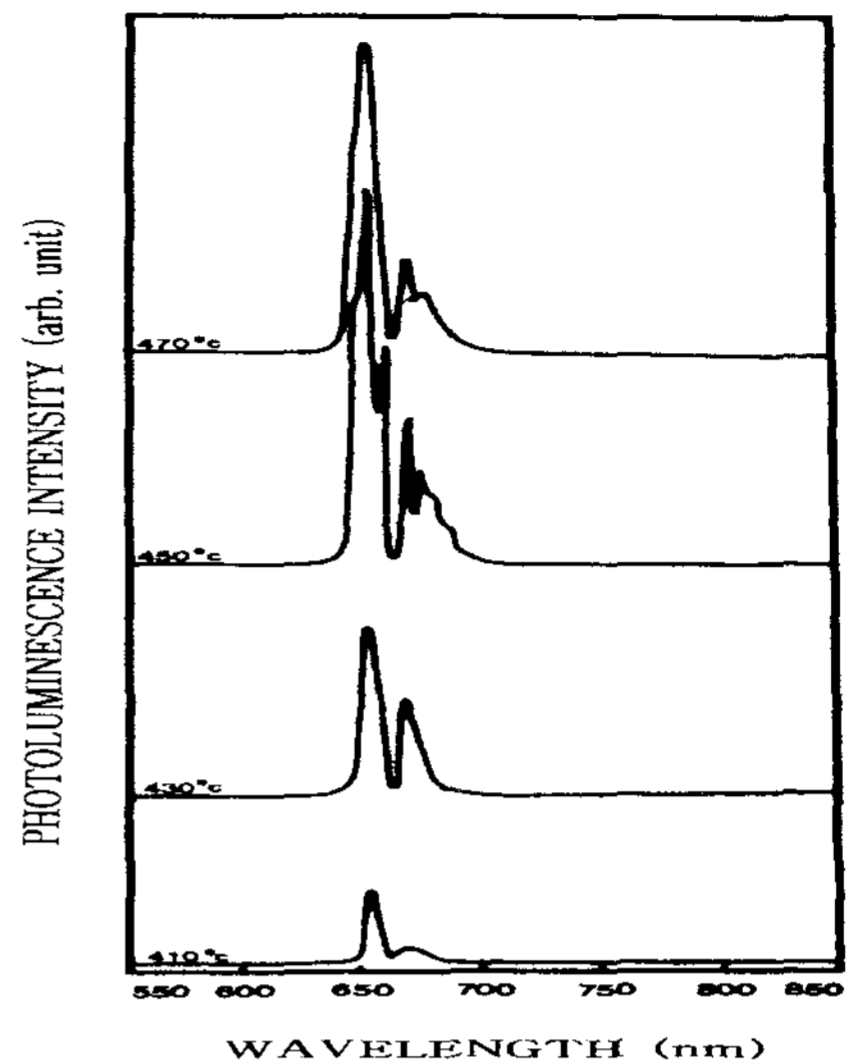


그림 4. PL spectrum at 10 K according to the substrate temperature variation

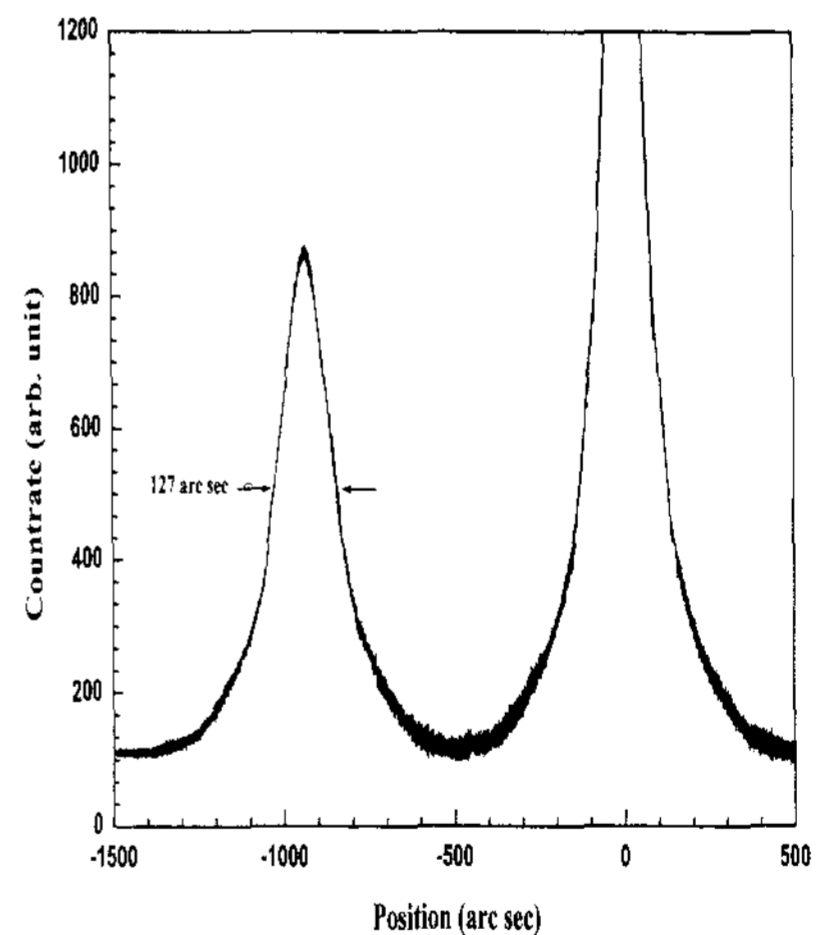


그림 5. Double crystal X-ray rocking curve of CuGaSe₂ single crystal thin film grown at substrate temperature 450°C.

여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CuGaSe₂ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과, 그림 6은 (110)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 610 °C, 기판의 온도를 450 °C로 하여

성장한 CuGaSe₂ 단결정 박막의 두께는 a-step profilometer로 측정한 결과, 2.5 μm로 성장되었음을 알 수 있었다.

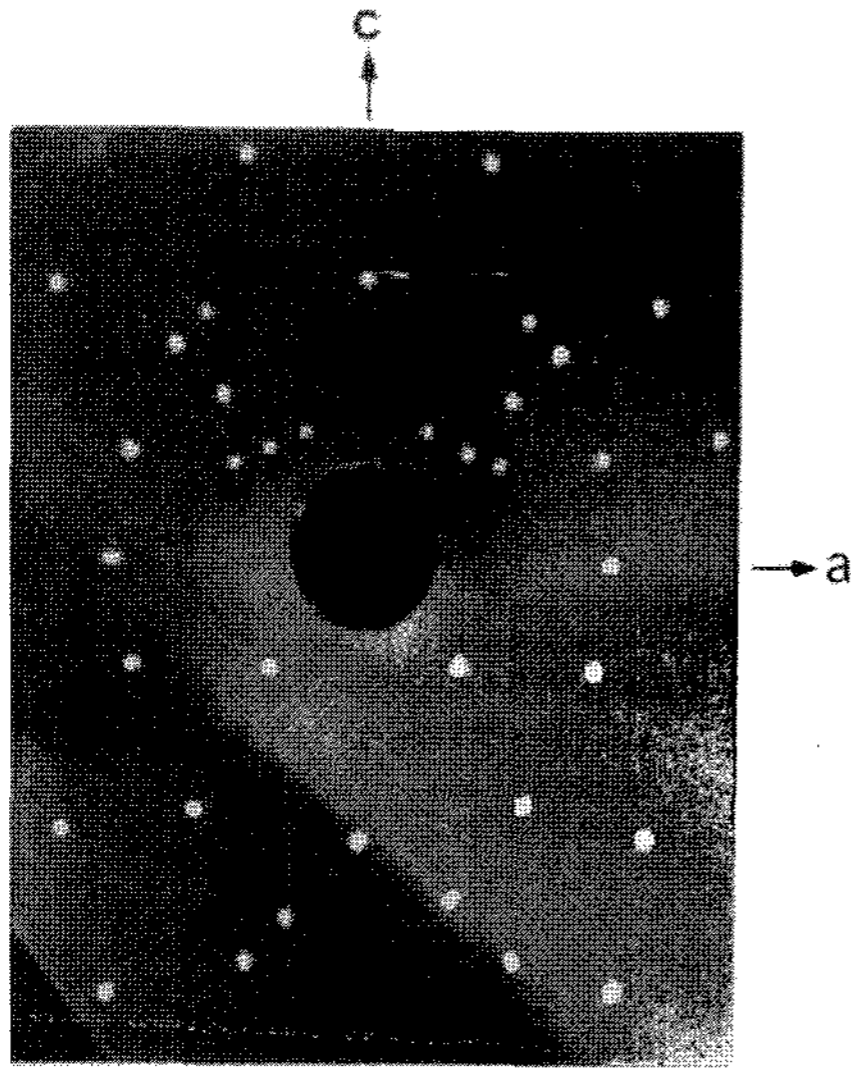


그림 6. Back-reflection Laue patterns for the(110)plane.

3.1.3 CuGaSe₂ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

CuGaSe₂ 다결정과 단결정 박막 성분 및 조성의 EDS(Energy Dispersive Spectrophotometer) 스펙트럼의 면적 비에 따른 조성비 값을 표 2에 보였다.EDS 스펙트럼은 99.9999 %의 순도를 갖는 Cu, Ga, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cu와 Ga은 L-선 특성 X-선을 이용하고 Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 그림 10에서 Cu, Ga, Se에 해당되는 뚜렷한 특성 X-선 봉우리가 나타나고 있다. 다결정 및 단결정 박막의 초기 원소(starting element)의 조성과 성장된 결정의 조성비들이 ±3% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

표 2. EDS data of CuGaSe₂ polycrystal and single crystal thin film

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Cu	37.610	36.882	36.880	37.426
Ga	40.034	40.799	40.799	40.591
Se	22.356	22.319	22.321	21.983

3.2 CuGaSe₂ 단결정 박막의 Hall 효과

3.2.1 CuGaSe₂ 단결정 박막의 Hall 효과

성장된 CuGaSe₂ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ 값을 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 245 cm²/V·sec였으며 Fujita²⁰⁾의 결과와 같이 150 K에서 293 K까지는 편광 산란(polar scattering), 30K에서 150 K까지는 압전 산란(piezoelectric

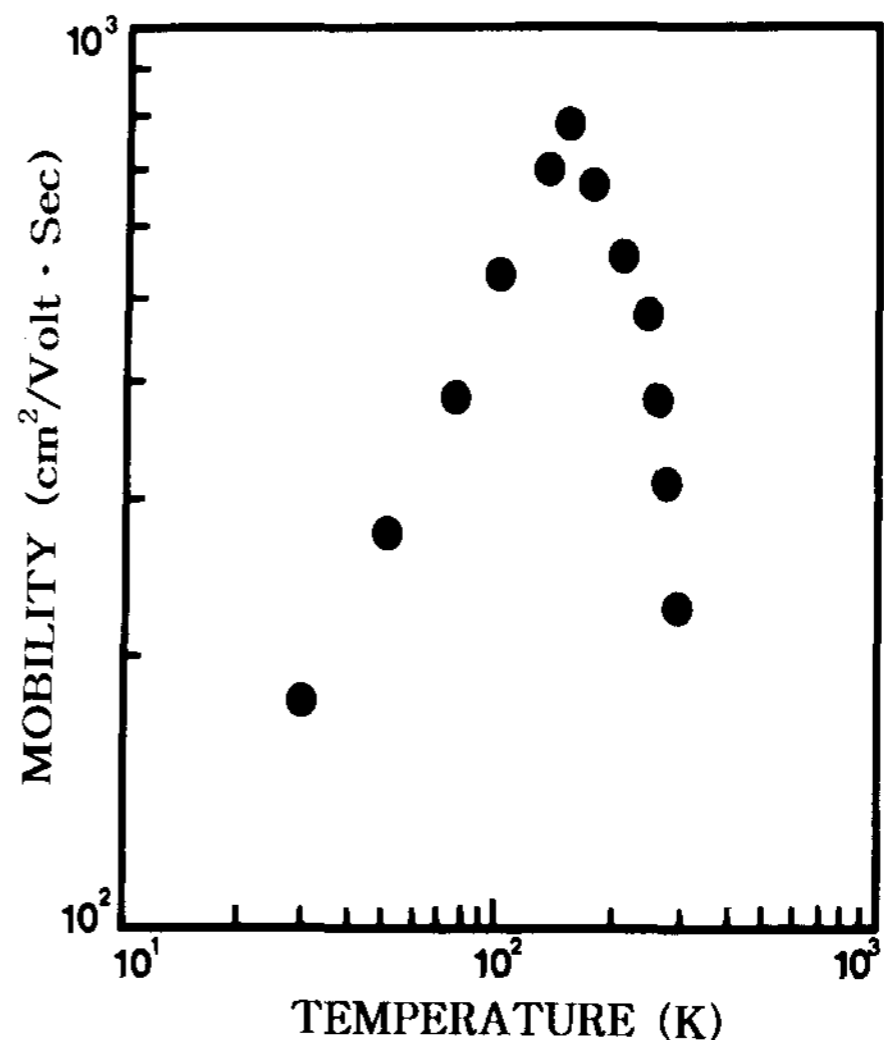


그림 7. Temperature dependence of mobility for CuGaSe₂ single crystal thin film.

scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density (n)은 온도 $1/T$ 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수 ($1/T$)에 대한 $\ln n$ 값은 그림 8과 같다. 활성화 에너지 E_a 는 $n \propto \exp(-E_a/kT)$ 로부터 그림 8의 기울기에서 구한 결과 391 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 양의 값이어서 CuGaSe₂ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 p형 반도체임을 알 수 있었다.

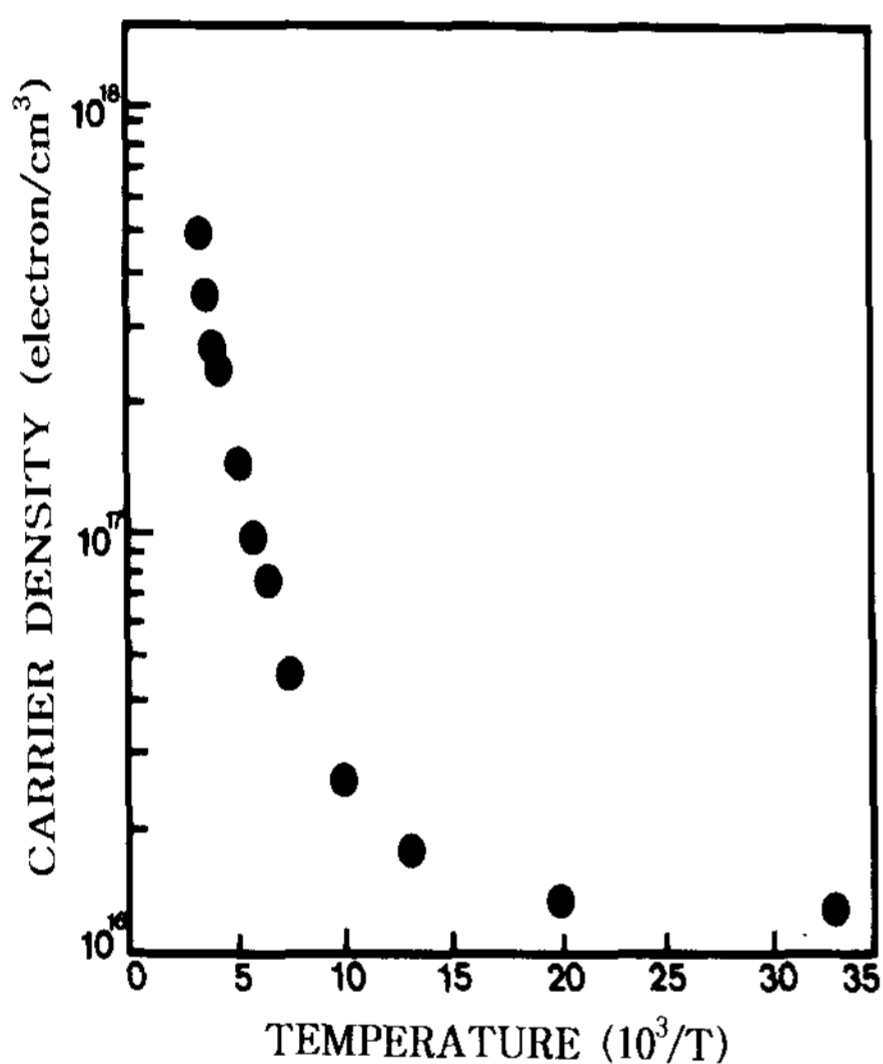


그림 8. Temperature dependence of carrier density for CuGaSe₂ single crystal thin films.

3.3 CuGaSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

3.3.1 CuGaSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼
CuGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 측정하여 그림 9에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 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 3에 모았다.

그림 10은 CuGaSe₂ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni 식인²¹⁾을 잘 만족하고 있다.

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

여기서, $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 1.7998 eV이고 α 는 8.7489×10^{-4} eV/K, β 는 335 K이다.

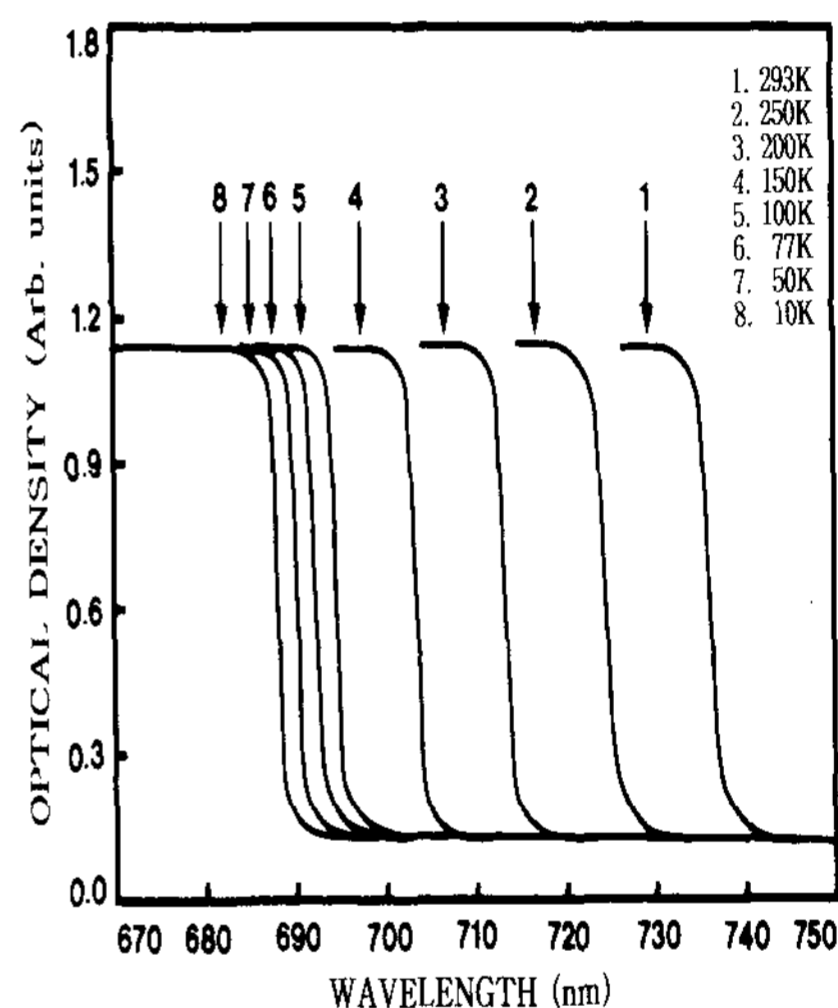


그림 9. Optical absorption spectra according to temperature variation of CuGaSe₂ single crystal thin film.

표 3. Peaks of optical absorption spectra depending on temperature variation of CuGaSe₂ single crystal thin film

Temp.(K)	Wavelength (nm)	E _g (K): Energy(eV)
293	737.9	1.6802
250	726.6	1.7063
200	714.8	1.7344
150	704.8	1.7591
100	696.6	1.7797
77	693.7	1.7872
50	691.1	1.7941
10	688.9	1.7995

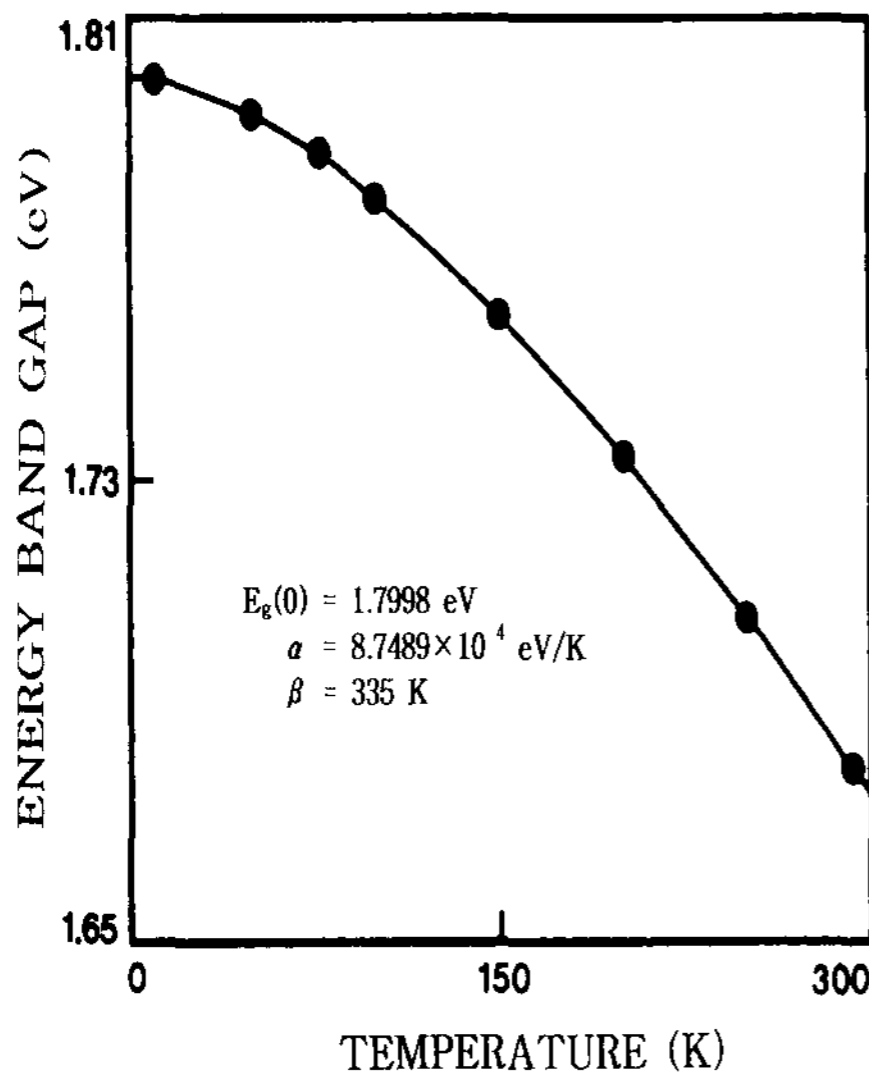


그림 10. Temperature dependence of energy gap in CuGaSe₂ single crystal thin film. (the solid line represents the Varshni equation.)

3.3.2 As-grown CuGaSe₂ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

그림 11은 막 성장된(As-grown) CuGaSe₂ 단결정 박막의 10K에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 11에서 단파장대 지역의 미세한 741.6nm(1.6718 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum이다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠 간격 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 재

결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

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

(2)식으로부터 10K일 때, 에너지 띠 간격 E_g를 1.7995 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 E_{ex}^{Free}는 0.1277 eV로서 Tell등²²⁾이 reflectivity로부터 계산한 exciton binding energy인 0.127 eV와 잘 일치한다. 741.6nm (1.6718 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton (E_x)으로 관측되었다. CuGaSe₂ 시료는 free exciton이 관측되는 것으로 보아 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. 747.2 nm(1.6593 eV)와 755.5 nm(1.6411 eV)의 봉우리는 bound exciton emission 스펙트럼으로 여겨진다. Bound exciton은 중성 혹은 대전된 주개(donor)와 받개(acceptor)에 free exciton이 속박되어 그 주위궤도를 운동하는 계를 말한다. Bound exciton complex가 소멸할 때 생기는 발광스펙트럼은 free exciton보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

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

이다. 여기서 E_{ex}^B는 bound exciton의 결합에너지이다.

747.2 nm(1.6593 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{Se}에 기인하는 exciton I₂(D₀, X)인 것으로 생각된다. (3) 식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0125 eV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2$ 로부터 주개의 이

온화 에너지 E_D 값이 0.0625 eV임을 알 수 있었다. PL 봉우리 755.5 nm (1.6411 eV)는 neutral copper vacancy V_{Cu}^0 인 받개에 구속된 exciton $I_1(A_0, X)$ 으로 보인다. I_1 의 에너지 $h\nu$ 는 1.6411 eV이므로 (3)식에 의해서, V_{Cu}^0 인 acceptor에 구속된 exciton $I_1(A_0, X)$ 의 binding energy는 0.0307 eV임을 알 수 있다. Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1$ 로부터 구한 받개의 이온화 에너지는 0.307 eV임을 알 수 있었다.

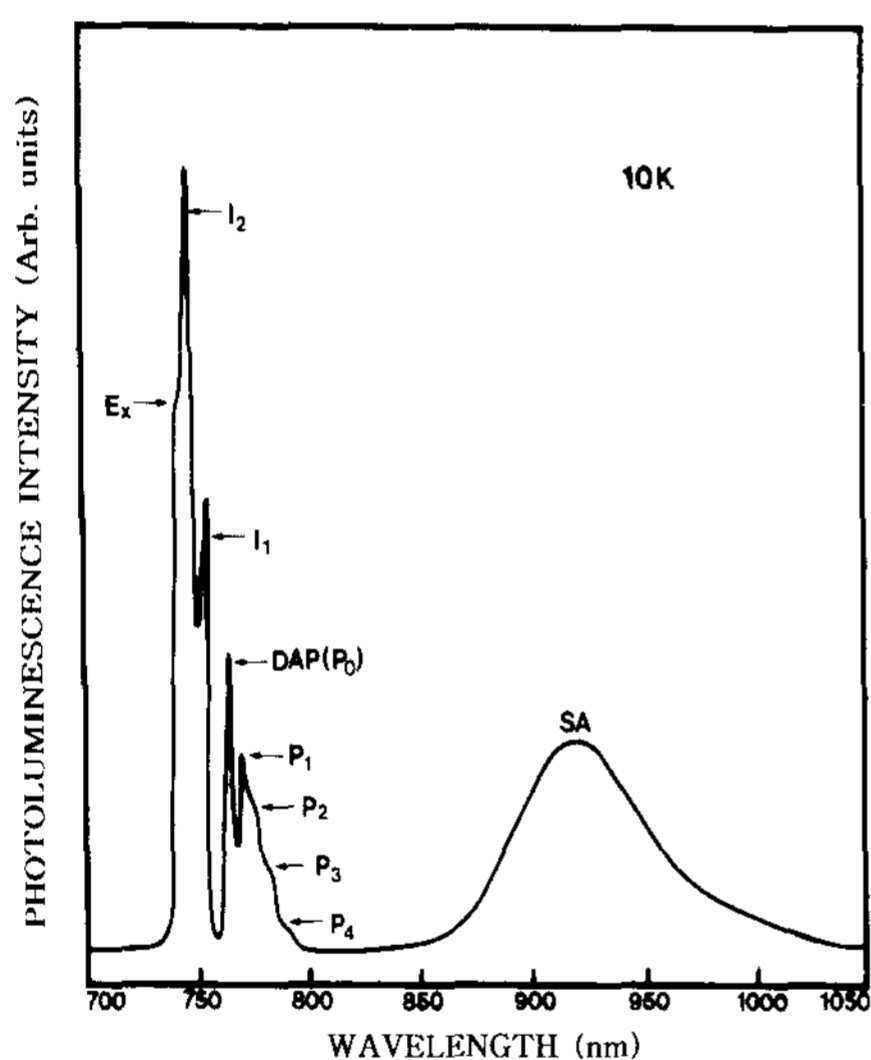


그림 11. Photoluminescence spectrum of as-grown CuGaSe₂ single crystal thin film at 10K.

3.2.3 CuGaSe₂ 결정의 열처리 효과

성장된 CuGaSe₂ 결정의 여러 피크들의 원인을 알기 위해서 각각 Ga, Se, Cu 증기 분위기에서 열처리 한 후 시료(sample)들의 PL 스펙트럼을 측정하였다.

첫번째, Ga의 역할을 알기 위해 1090 °C에서 1 시간 동안 Ga 증기 분위기로 열처리한 CuGaSe₂:Ga sample을 준비하였다. 그림 12에 10 K에서 측정한 CuGaSe₂:Ga의 PL 스펙트럼을 보였다.

이 스펙트럼은 그림 11에서 보였던 것과 일치한다.

이것은, Ga이 Cu와 Se보다는 less-ionic chalcopyrite 화합물과 선 공유결합(pre-covalent) 형성에 관여하는 데에는 CuGaSe₂의 sample에서 Ga이 Cu와 Se보다 더 공유결합을 형성하기 때문에 자연 결함(native defect)의 형성에는 관계하지 않는다는 것을 의미한다. 그러므로, 이러한 사실은 Ga이 CuGaSe₂에서 안정된 원소임을 알려주고 있다.

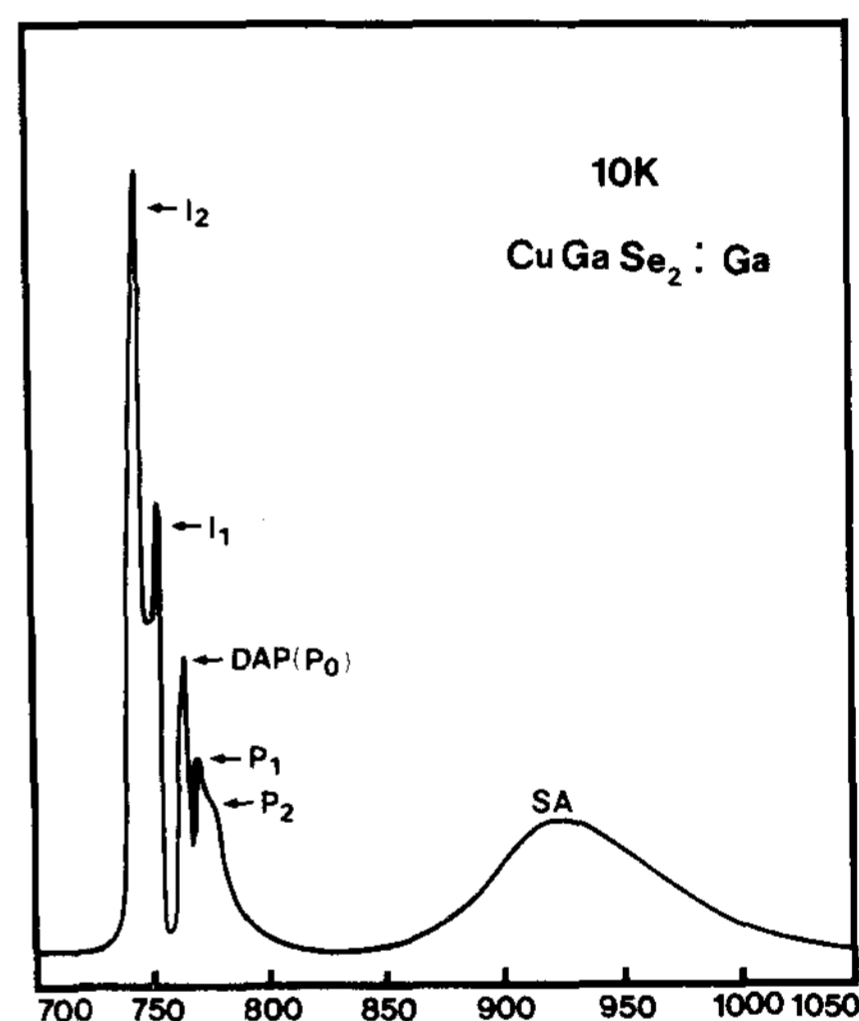


그림 12. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CuGaSe₂ single crystal thin film annealed in Ga vapour.

두번째, 그림 13은 480 °C에서 30분 동안 Se 증기 분위기에서 열처리된 CuGaSe₂:Se의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 그림에서 지배적인 (A^0, X) 피크는 E_x 와 (D^0, X) 의 피크가 완벽하게 사라진 동안, 성장된 CuGaSe₂의 PL 원자배열에서 보였던 것처럼 여전히 관측되었다. 그러므로, (A^0, X) 피크는 V_{Se} 자리가 포화된 Se로 치환되기 때문에 Se과는 관련되지 않는다. 그것은 결정에서 적은 화학 당량적 분리가 적절한 부격자에서 빈자리의 농도를 위한

보상에 의해 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 아마도, V_{Cu} 와 V_{Ga} 는 CuGaSe₂에서 과잉 Se 원자들에 의해 나타난 것이다.

단, CuGaSe₂를 형성하기 위한 출발 물질에서 Ga 원자의 농도는 Cu 원자의 농도와 같다. 그러나, V_{Ga} 의 농도는 V_{Cu} 의 것보다 낮을 것이다. 왜냐하면, Cu 원자들은 Ga과 Se사이에 대부분의 공유결합이 일어나므로 공유결합에는 약하게 참여하기 때문이다. 결과적으로, V_{Cu} 는 V_{Ga} 의 것보다 더 우세한 빈자리를 지원하는 것과 같다. 그러므로 (A^0, X) 방출의 원인은 화학 당량적 분리 때문에 V_{Cu} 또는 Se_{int} 로부터 시작되는 엑셉터 준위로 서술할 수 있다.

그리고, CuGaSe₂:Te에서 (D^0, A^0) 방출과 TO 포논 replica 방출은 as-grown CuGaSe₂보다 더 우세하게 관측되었다. 그러므로, 이들 피크들은 엑셉터로서 작용하는 V_{Cu} , Se_{int} 또는 complexes 와 관련이 있다. 또한, SA 방출의 세기는 Se 증기분위기에서 열처리한 후에는 증가하였다. 이것은 SA 방출의 원인이 V_{Cu} 와 Se_{int} 와 관련이 있음을 의미한다.

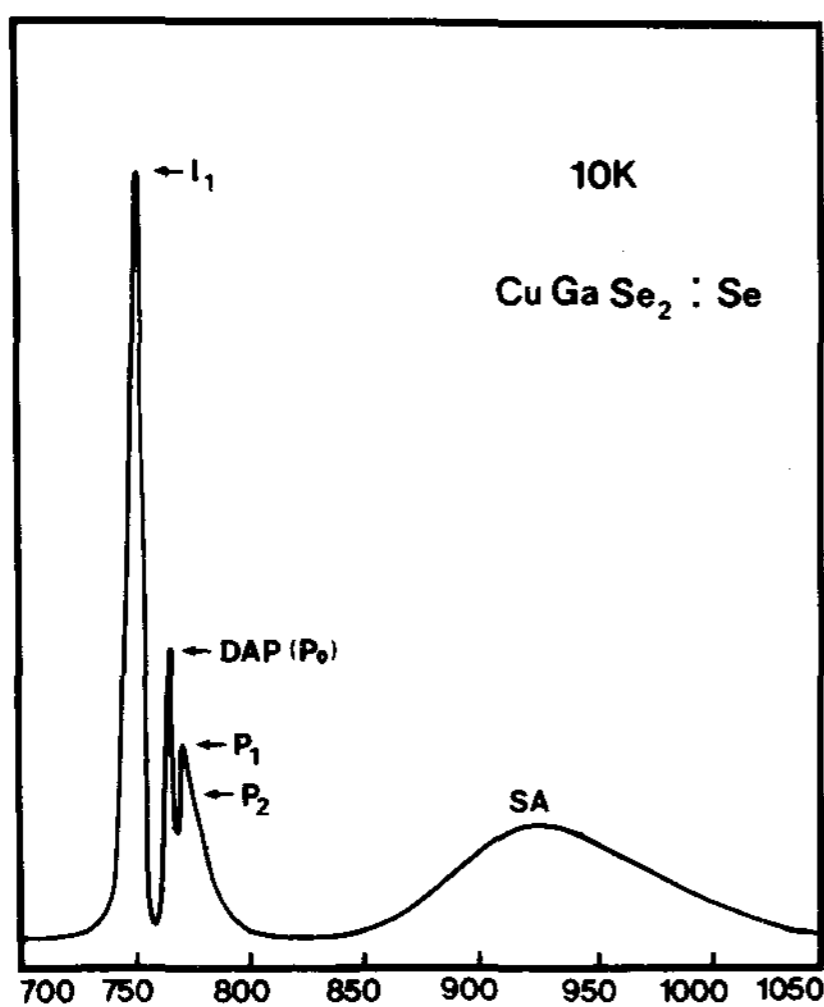


그림 13. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CuGaSe₂ single crystal thin film annealed in Se vapour.

마지막으로, 1130 °C에서 1시간동안 Cu 증기분위기에서 열처리한 CuGaSe₂:Cu sample을 준비하였다. 이 열처리는 Cu에 의해 CuGaSe₂는 포화되었다. 그림 14는 10 k에서 측정된 CuGaSe₂:Cu의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 11에서 보여진 as-grown CuGaSe₂의 PL 스펙트럼과 비교하면, E_x 와 (A^0, X) 와 일치한 피크들은 CuGaSe₂:Cu에서 완전하게 사라졌다. 이런 사라짐은 (A^0, X)가 V_{Cu} 의 엑셉터 준위 또는 Ga_{Cu} 와 Cu_{Ga} 와 같은 antisite 자연 결함의 준위들과 확실하게 관련이 있음을 알려 준다. 반면에, (D^0, X) 방출은 CuGaSe₂:Cu의 PL 스펙트럼에서 가장 우세한 세기가 되고, 반폭치(FWHM)는 8meV이다. 그것은 이 피크가 전형적인 n-형 CuGaSe₂임을 확인할 수 있었다. 그러므로, (D^0, X) 피크는 V_{Cu} 자리가 포화된 Cu로 치환되어지기 때문에 Cu에 영향을 받지 않는다. 하지만, (D^0, X)는 V_{Se} 에 관련된다. (D^0, X) 원인은 화학 당량적 분리 때문에 V_{Se} 또는 Cu_{int} 로 부터 시작되는 도너 준위로 기술된다고 할 수 있다. 그리고, 1130°C Cu 증기분위기에서 열처리로 as-grown CuGaSe₂ 결정을 n형으로 변환할 수 있다는 것을 암시한다. (D^0, X) 방출을 위한 결합 에너지 E_{bx}^b 는 식(3)에 의해 계산된다. 그러므로, E_{bx}^b 는 30.1 meV임을 알 수 있었다. 또한, 중성 도너 준위의 이온화 에너지 E_D 는 $E_{bx}^b/E_D \approx 0.15$ 로 나타낼 수 있으며, E_D 는 201meV임을 알 수 있었다. CuSe에서 전도대 아래 0.2 eV에 위치한 유사 도너 준위는 문헌으로 보고되어 있으며, $Cu_{int}^{12)}$ 와 연관되어진다. Ou 등은³⁾ n형 CuGaSe₂에서 관측된 0.21 eV 준위는 유사 자연 결함(native defects) 또는 이들 complexes 와 관련되어 있다고 보고하였다. (D^0, A^0) 방출과 TO phonon replicas는 Cu 분위기에서 열처리되어진 시료에서 우세하게 관측되었다. (D^0, A^0) 방출의 원인은 도너로서 활동하는 V_{Se} ,

와 Cu_{int} 또는 complexes의 점결함에 관계되어진 것으로 여겨진다. 반면에 SA peak는 CuGaSe₂:Cu에서 완전하게 보이지 않았다. 이것은 CuGaSe₂:Cu 결정이 Cu 분위기에서 열처리로 정제(purified)되었음을 의미한다. 또한 SA 방출의 사라짐은 V_{Cu}에 관계되어진 것임을 알 수 있었다.

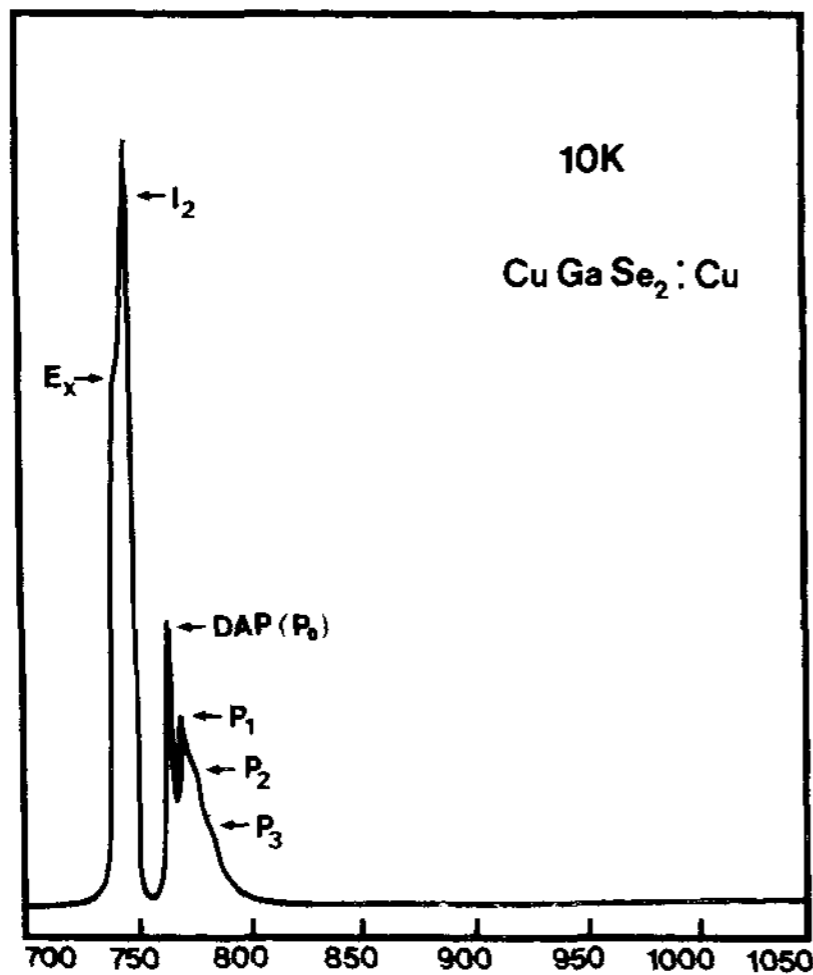


그림 14. Photoluminescence spectrum at 10K of undoped CuGaSe₂ single crystal thin film annealed in Cu vapour.

4. 결론

CuGaSe₂ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 CuGaSe₂ 박막은 (110)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. CuGaSe₂ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410 °C, 증발원의 온도가 680 °C 일때였고, 이때 PL 스펙트럼의 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고, 이중 결정 X선 요동 곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값은 127 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각

$5.01 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 과 $245 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^3$ 인 p형 단결정 박막이었다. As-grown CuGaSe₂ 단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 구한 결합에너지 $E_{\text{ex}}^{\text{Free}}$ 는 0.1277eV임을 알았다. 그리고, neutral selenium vacancy V_{Se}^0 인 주개에 구속된 exciton(D₀, X)의 결합에너지는 0.0125 eV이다. 주개의 이온화 에너지 E_D 는 0.0625 eV임을 알 수 있었다. 또한, neutral copper vacancy V_{Cu}^0 인 받개에 구속된 exciton(A₀, X) 결합에너지는 0.0307 eV임을 알 수 있었다. 받개의 이온화 에너지 E_A 는 0.307 eV임을 알 수 있었다. PL 측정으로부터 성장된 CuGaSe₂ 결정에서 E_x와 bound 엑시톤의 존재는 성장된 결정이 양질의 단결정임을 알 수 있었다. 성장된 CuGaSe₂ 결정과 여러 열처리 결정들로부터 얻어진 광발광 스펙트럼에서 (D⁰,X) 발광은 CuGaSe₂:Cu의 시료에서 가장 우세하였고, 반면에 (A⁰, X) 발광은 CuGaSe₂:Cu에서 완전하게 사라졌다. 하지만, (A⁰,X) 발광은 CuGaSe₂:Se에서 우세한 세기로 나타났다. 이러한 결과로부터 (D⁰,X)와 (A⁰,X) 발광은 각각 주개로서 작용하는 V_{Se}와 받개로서 작용하는 V_{Cu}에 기인한 것임을 알 수 있었다. 또한 이러한 발광의 결합에너지는 각각 28.5 meV와 39.8 meV로 측정되었다. 그리고, CuGaSe₂ 결정이 Cu 증기분위기에서 열처리한 후에 n형으로 type-conversion 되었음을 확인하였다. (D⁰,A⁰)에 관련된 발광의 기원은 V_{Se} 또는 Cu_{int}와 같은 주개들과 V_{Cu} 또는 Se_{int}와 같은 받개들 사이의 상호작용에 의한 것임을 알 수 있었다. SA 발광은 Cu 증기 분위기에서 열처리한 후에는 사라지고, Se 증기 분위기에서 열처리한 후에는 증가하였다. 이것은 SA 발광의 기원은 받개로서 작용하는 V_{Cu}와 Se_{int} 또는 이들의 복합체에 관계한 것임을 알 수 있었다. 마지막으로 CuGaSe₂ 결정에서 Ga은 결정 내에

서 안정된 성분으로 존재하기 때문에 내재된 결함의 형성에는 영향을 주지 않았다.

감사의 글

본 논문은 2003년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해서 연구되었음

참고문헌

1. W. Gebicki, J. Filipowicz and R. Bacewicz "Raman scattering in novel CuGaSe₂ crystals" J. Phys. Condens. Matter, 8 : 8695-8703. 1996
2. J. E. Kim, H. Y. Park, S. G. Lee and J. Y. Lee "Photoacoustic spectra of CuGaSe₂" new physics, 28(4) : 515-519. 1998
3. L. Kronik, L. Bursten and M. Leiboritch "Band diagram of the polycrystalline CdS/CuGa(In)Se heterojunction" Appl. Phys. Lett, 67(10) : 1405-1407. 1995
4. N. Nadenau, U. Rau and A. Jasenek "Electronic properties of CuGaSe₂-based heterojunction Solar cells. Part I. Transport analysis" J. Appl. Phys. 87(1) : 584-593. 2000
5. A. Jasenek, U. Rau and H. W. Schock "Electronic properties of CuGaSe₂-based heterojunction Solar cells. Part II. Defect spectroscopy" J. Appl. Phys. 87(1) : 594-602. 2000
6. A. Jasenek, U. Rau and D. Thiess "Electronically active defects in CuGaSe₂-based heterojunction Solar cells" Thin Solid Films 361 : 415-419. 2000
7. S. Endo and T. Irizo "LED properties of CuGaSe₂ single crystal" J. Phys. Chem. Solids, 37 : 201-209. 1971
8. E. Grill, M. Uxxi, and A. V. Moskalonov "Photoluminescence and Photoconductivity measurements on CuGaSe₂" J. Phys. C : Solid State Phys. 114 : 2361-2370. 1978
9. H. Nakanish, "Study of the Band Edge in CuGaSe₂ by photovoltaic effect" Jpn. J. Appl. Phys. 19 : 103-106. 1980
10. S. Charbonneau and E. Fortin, "Sturation Photoconductivity in CuGaSe₂" Phys. Rev. B, 31(4) : 2326-2329. 1985
11. Lawrence. Lerner, "CuGaSe₂ and AgInSe₂ : Preparation and property of single crystal" J. Phys. Chem. Solids, Zn : 1-8. 1966
12. A. Shankat and R. D. Singh, "Tetragonal distortion for A^I · B^{II} · C₂^{III} Chalcopyrite compounds" J. Phys. Chem. Solid. 39 : 1269-1272. 1978
13. A. Iwai and M. Ueno, "Properties of CuGaSe₂ single crystal thin film grown by Lp-Mocvb" J. Appl. Phys. 82 : 1423-1426. 1997
14. H. Ryosudo and K. Walter, "Energy bands of CuGaSe₂ in the chalcopyrite" Phys. Rev. B. 9(4) : 1719-1724. 1974
15. K. J. Hong and T. S. jeong "The characterization of ZnSe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy" J. Cryst. Growth. 172 : 89-96. 1997
16. J. Bardeen, J. Chem. Phys. 6, 37 (1938).
17. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions", Caddson-Wesley, 1985, chap 11
18. L. Nartinez, S. A. Lopez-Rivera, and V. Sagredo, Il Nouvo Ciouvo Cinento D2(6) (1983) 1687.
19. Elizabeth. A. Wood, Crystal Orientation manual, Columbia University Press, 1963.
20. H. Fujita, J. Phys. Soc. 20 (1965) 109.
21. Y. P. Varshni, Physica. 34 (1967) 149.
22. B. Tell, and J. C. Shay, Phys. Rev. B, 6(8) pp. 3008-3012 (1972).