

## Hot Wall Epitaxy (HWE)법에 의한 CuInSe<sub>2</sub> 단결정

박막 성장과 점결함

홍광준\*, 이상열

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

### Growth and photoluminescence properties for CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film by Hot Wall Epitaxy

Kwangjoon Hong\*, Sangyoul Lee, Hyun Kim

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(\* kjhong@email.chosun.ac.kr )

#### Abstract

To obtain the single crystal thin films, CuInSe<sub>2</sub> 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 CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin films measured with Hall effect by van der Pauw method are  $9.62 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and  $296 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  at 293K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the CuInSe<sub>2</sub> obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation,  $E_g(T) = 1.1851 \text{ eV} - (8.99 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 153\text{K})$ . After the as-grown CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin films was annealed in Cu-, Se-, and In-atmospheres, the origin of point defects of CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin films has been investigated by the photoluminescence(PL) at 10 K. The native defects of  $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{Se}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{int}}$ , and  $\text{Se}_{\text{int}}$  obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the Cu-atmosphere converted CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin films to an optical n-type. Also, we confirmed that In in CuInSe<sub>2</sub>/GaAs did not form the native defects because In in CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin films existed in the form of stable bonds.

**Key words** : hot wall epitaxy, single crystal thin film, optical absorption, thermal annealing, point defect, photoluminescence

#### 1. 서론

CuInSe<sub>2</sub>는 I-III-VI<sub>2</sub>족 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. 본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Cu, In, Se 시료를 몰레비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 CuInSe<sub>2</sub> 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)을 측정하여 결정 구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CuInSe<sub>2</sub> 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 위에 CuInSe<sub>2</sub> 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. 또한 성장된 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 Cu, In 및 Se 증기

분위기에서 각각 열처리한후 광 발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주개에 구속된 exciton(D<sub>0</sub>,X)과 중성 받개에 구속된 exciton(A<sub>0</sub>,X)에 의한 복사 발광 봉우리 I<sub>2</sub>와 I<sub>1</sub> 및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다.

#### 2. 실험 결과 및 고찰

##### 2.1. As-grown CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

그림 1은 10 K일 때 CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. PL 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission-영역으로 구분할 수 있다[17]. 그림 1에서 단파장대 지역에서 미약한 세기의 1098.7nm(1.1284eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다. exciton은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동 에너지와 결합에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{\text{cx}}^{\text{Free}} \text{-----}(1)$$

여기서 E<sub>cx</sub><sup>Free</sup>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 Shay등[18]이 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

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

이다. 여기서  $E_{ex}^B$ 는 bound exciton의 결합에너지이다.

미약한 세기의 1100.0 nm(1.1247 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인  $V_{Se}$ 에 기인하는 ( $D^0, X$ )인 것으로 생각된다. (2)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 3.7 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여  $\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2$ 부터 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 excitation인 ( $A^0, X$ )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 받개의 이온화 에너지는 59 meV임을 알 수 있었다. 또한 ( $A^0, X$ )에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 p형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width half maximum: FWHM)값은 7 meV였다. 1137.6 nm(1.0899 eV)의 낮은 세기를 갖는 봉우리는 전도대의 전자가 중성 받개와 재결합( $e, A^0$ )하면서 발광하는 봉우리로 여겨진다. 그리고 1161.2 nm(1.0677 eV)의 봉우리는 이온화된 전자와 이온화된 받개에 포획된 정공의 재결합인 DAP(donor-acceptor pair)에 기인하는 광발광으로 생각되고, 1282.1 nm(0.9670 eV)의 봉우리는 SA(self-activated)에 기인하는 광발광 봉우리로 해석되었다.

## Reference

- [1]. Richard K. Ahrenkiel and T. R. Massopust, Appl. Phys. Lett., Vol.43, No.7, pp.658-661, 1983.
- [2]. Sigurd Wagner, J. L. Shay, and P. Migliorati, Applied Physics Letters, Vol.25, No.8, pp.434-435, 1974.

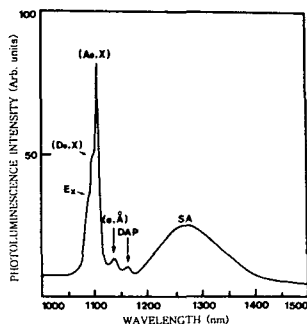


Fig. 1. Photoluminescence spectra at 10K of CuInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

그림1. CuInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 10K에서 광발광 스펙트럼