

CuInSe₂ 단결정 박막 성장과 광발광 특성

홍 광 준
조선대학교 물리학과

Growth and Photoluminescence Properties for CuInSe₂ single crystal thin film

Kwangjoon Hong
Department of Physics, Chosun University

Abstract: CuInSe₂ single crystal thin films was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the hot wall epitaxy (HWE) system. The temperature dependence of the energy band gap of the CuInSe₂ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 1.1851 \text{ eV} - (8.99 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 153\text{K})$. 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.

1. 서 론

CuInSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.01 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 태양 전지[1], 광기전력 소자(photovoltaic dector)[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. 연구에서는 수 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 위에 CuInSe₂ 단결정 박막을 성장시켰으며, Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 성장된 CuInSe₂ 단결정 박막의 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.

2. 실험

CuInSe₂ 단결정 박막 성장은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용

하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire 을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CuInSe₂ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. CuInSe₂ 단결정 박막 성장은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O 를 5:1:1로 chemical etching 한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr 로 배기시킨 후 성장하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 10 K일 때 CuInSe₂ 단결정 박막의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. PL 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission-영역으로 구분할 수 있다. 그림 16에서 단파장대 지역에서 미약한 세기의 1098.7nm(1.1284eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자로 여기되면 전도대로 여기되고 가전자대에는 양으로 대전된 정공(hole)이 남게 된

다. 이때 정공의 영향으로부터 충분히 벗어나지 못하게 여기된 전자(electron)는 정공과 exciton을 형성하고 이들이 재결합할 때 spectrum의 빛을 방출한다. 이것을 free exciton이라 한다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동 에너지와 결합에너지를 갖는다.

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

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 Shay등이 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 exciton complex가 소멸할 때 생기는 발광스펙트럼은 free exciton보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

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

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

$$\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2 \text{로부터 주개의 이온화 에너지는 } 18.5$$

meV임을 알 수 있었다. 그림 17에서 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

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.

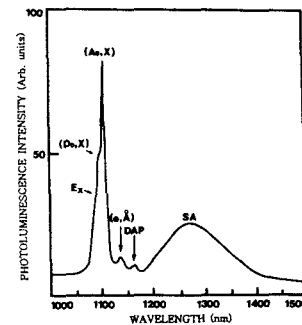


Fig. 1. Photoluminescence spectra at 10K of $CuInSe_2$ single crystal thin film.

4. 결 론

$CuInSe_2$ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 $CuInSe_2$ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. $CuInSe_2$ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410 °C, 증발원의 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. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $9.62 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 과 $296 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 인 p형 단결정 박막이었다. As-grown $CuInSe_2$ 단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 구한 결합에너지 E_{ex}^{Free} 는 56.1 meV임을 알았다.

참고문헌

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.