

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의해 성장된 CuGaSe₂ 에피레이어의 광발광 특성

김혜정, 홍광준
*조선대학교 물리학과

Photoluminescence properties for CuGaSe₂ epilayers grown by hot wall epitaxy

Hyajeong Kim, Kwangjoon Hong

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

Abstract : 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. 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.

Key word : hot wall epitaxy, single crystal thin film, Hall effect, optical absorption, photoluminescence , point defect

1. 서론

CuGaSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 1.68 eV¹⁻²⁾인 직접천이형 반도체이어서 태양전지³⁻⁶⁾, LED(Light Emitting Diode)⁷⁾, 발광소자⁸⁾, 광전도 소자⁹⁻¹⁰⁾, 광 음향 소자²⁾등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정 성장과 물성 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 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. 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. 결과 및 고찰

2.1. As-grown CuGaSe₂ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

그림 1은 막 성장된(As-grown) CuGaSe₂ 단결정 박막의 10K에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 1에서 단파장대 지역의 미세한 741.6nm(1.6718 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum이다. exciton은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동 에너지와 결합에너지를 갖는다.

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

(1)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 exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

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

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

$$\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2 \text{로부터 주개의 이온화 에너지 } E_D \text{가 } 0.0625$$

eV임을 알 수 있었다. PL 봉우리 755.5 nm(1.6411 eV)는 neutral copper vacancy V_{Cu}^0 인 발개에 구속된 exciton $I_1(A_0, X)$ 으로 보인다. I_1 의 에너지 $h\nu$ 는 1.6411 eV이므로 (2)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 $\frac{E_{EX}}{E_A} \cong 0.1$ 로부터 구한 발개의 이온화 에너지는 0.307 eV임을 알 수 있었다.

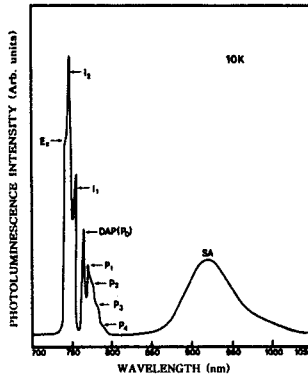


Fig. 1. Photoluminescence spectrum of as-grown $CuGaSe_2$ single crystal thin film at 10 K.

3. 결 론

$CuGaSe_2$ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. As-grown $CuGaSe_2$ 단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 구한 결합에너지 E_{ex}^{Free} 는 0.1277 eV임을 알았다. 그리고, neutral selenium vacancy V_{Se}^0 인 주개에 구속된 exciton(D_0, 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 발개에 구속된 exciton(A_0, X) 결합에너지는 0.0307 eV임을 알 수 있었다. 발개의 이온화 에너지 E_A 는 0.307 eV임을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] W. Gebicki, J. Filipowicz and R. Bacewicz " Raman scattering in novel $CuGaSe_2$ crystals" J. Phys. Condens. Matter, 8 : 8695-8703. 1996