

Growth and optical characterization of CuInSe₂ single crystal thin film for solar cell application

S.N. Baek[†] and K.J. Hong*

Department of metallurgical and Material Science Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

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

(Received May 24, 2002)

(Accepted August 1, 2002)

Abstract The stoichiometric mix of evaporating materials for the CuInSe₂ single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, CuInSe₂ compound crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperature were 620°C and 410°C, respectively. The crystalline structure of single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of CuInSe₂ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c-axis of the CuInSe₂ single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit splitting ΔS_o and the crystal field splitting ΔC_r . From the photoluminescence measurement on CuInSe₂ single crystal thin film, we observed free exciton (E_x) existing only high quality crystal and neutral bound exciton (A^0 , X) having very strong peak intensity. Then, the full-width-at-half-maximum (FWHM) and binding energy of neutral donor bound exciton were 7 meV and 5.9 meV, respectively. By haynes rule, an activation energy of impurity was 59 meV.

Key words Hot wall epitaxy, Single crystal thin film, Hall effect, Photocurrent, Photoluminescence

태양전지용 CuInSe₂ 단결정 박막 성장과 광학적 특성

백승남[†], 홍광준*

조선대학교 금속재료공학부, 광주, 501-759

*조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

(2002년 5월 24일 접수)

(2002년 8월 1일 심사완료)

요약 CuInSe₂ 단결정 박막은 수평 전기로에서 합성한 다결정을 증발원으로 하여, hot wall epitaxy(HWE) 방법으로 증발원과 기판(반절연-GaAs(100))의 온도를 각각 620°C, 410°C로 고정하여 단결정 박막을 성장하였다. 단결정 박막의 결정성은 광발광과 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)으로 연구하였다. CuInSe₂ 단결정 박막의 운반자 농도와 이동도는 van der Pauw 방법으로 측정되었다. 또한 CuInSe₂ 단결정 박막의 C축에 수직하게 빛을 쬐었을 때 측정되어진 단파장대의 광전류 봉우리 갈라짐으로부터 결정장 갈라짐 ΔC_r 과 스핀 궤도 갈라짐 ΔS_o (spin orbit splitting) 값을 구하였다. 광발광 측정으로부터 고품질의 결정에서 볼 수 있는 free exciton(E_x)와 매우 강한 세기의 중성 반계 bound exciton(A^0 , X) 피크가 관찰되었다. 이때 중성 반계 bound exciton의 반치폭과 결합 에너지는 각각 7 meV와 5.9 meV였다. 또한 Haynes rule에 의해 구한 불순물의 활성화 에너지는 59 meV였다.

1. 서론

CuInSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.01 eV인 직접 천이형 반도체이어서 태양

전지[1], 광기전력 소자(photovoltaic detector)[2], EL (electroluminescence)소자[3], CL(cathodoluminescence)소자[4], 광전화학 전지(photoelectrochemical cell)[5], 그리고 IR detector[6] 등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. CuInSe₂의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique[7], zone levelling technique[8], 승화법[9], 진공 증착법[10], Hot Wall Epitaxy(HWE)[11] 법 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의

[†]Corresponding author
Tel: +82-62-230-7170
Fax: +82-62-234-4326
E-mail: snbaek@mail.chosun.ac.kr

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 있다[11].

Bridgman-Stockbarger technique[7], zone levelling[8] 방법으로 성장시킨 CuInSe₂ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CuInSe₂ 단결정 박막의 기본 물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N 순도의 Cu, In, Se 시료를 mole비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 CuInSe₂ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)을 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 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 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) ΔCr과 ΔSo를 알아보았다. 또한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위를 분석하여 광전 소자(optoelectric device)로서의 가능성을 알아보았다.

2. 실험 및 측정

2.1. CuInSe₂ 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6N), In(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고 3×10⁻⁶ torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 올리면서로 중심의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지하였다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1050°C에

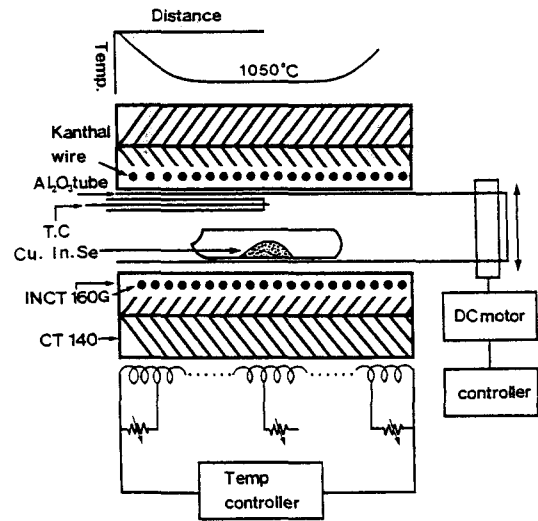


Fig. 1. Horizontal electric furnace for synthesizing CuInSe₂ polycrystal.

이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ingot을 얻었다.

2.2. HWE에 의한 CuInSe₂ 단결정 박막성장

CuInSe₂ 단결정 박막 성장은 Fig. 2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire를 직경

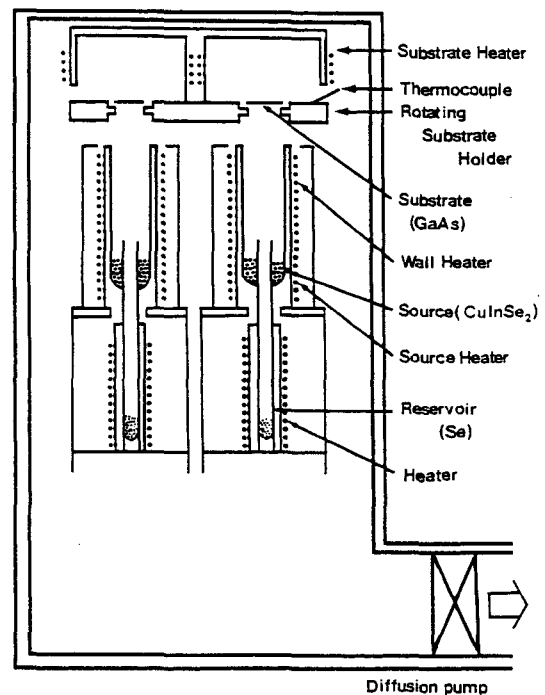


Fig. 2. Schematic diagram of the hot wall epitaxy system.

35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 돌레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CuInSe_2 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 $\text{GaAs}(100)$ 을 기판으로 사용하였다. CuInSe_2 단결정 박막 성장은 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 를 5 : 1 : 1로 chemical etching한 반절연성 $\text{GaAs}(100)$ 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 성장하였다.

2.3. 결정구조

합성된 다결정 CuInSe_2 는 분말법을 이용하여 결정구조, 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 CuInSe_2 단결정 박막의 결정성은 이중결정 X선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD)장치로 측정하였다. 또한 X-ray 회절 장치(Rigaku-Denki, D3F)에 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법(거리 3 cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이 때 X선은 $\text{Cu-K}\alpha$ 인 파장 1.542 \AA 을 사용하였다. CuInSe_2 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer(Tencor, α -step 200)으로 측정하였다.

2.4. Hall 효과

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 Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

2.5. 광전류(Photocurrent) 측정

CuInSe_2 단결정 박막 표면에 단색광을 쬐어 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(Ithaco, 391 A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815 M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrell Ash, 82 - 000, $f : 0.5 \text{ m}$ series 용)는 600 grooves/nm($\lambda : 700 \text{ nm} \sim 2000 \text{ nm}$)를 사용하였다.

2.6. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 CuInSe_2 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Ne Laser(Nippon, 6328 nm, 50 mW)를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping하고 monochromator로 분광하였고 분광된 빛을 TE-InGaAs detector(Oriel 71905)

로 받아 lock-in- amplifier로 증폭하여 X-Y recorder로 기록하였다. 이때 cryogenic helium refrigerator(AP, CSA-202B)로 cryostat (AP, DE-2025)의 온도를 상온에서 저온으로 내리면서 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. CuInSe_2 의 결정 구조 및 화학 양론적 조성비

3.1.1. 다결정 CuInSe_2 의 결정구조

합성된 CuInSe_2 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(joint committee on power diffraction standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법 [12]으로 구한 결과 다결정의 격자상수는 $a_0 = 5.783 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 11.621 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값들은 Parkes [13] 등이 보고한 격자상수 $a_0 = 5.782 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 11.620 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.1.2. CuInSe_2 단결정 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 CuInSe_2 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 $\text{GaAs}(100)$ 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 620°C , 기판의 온도를 $390 \sim 430^\circ\text{C}$ 로 변화시키면서 성장하였다. 그림 4는 기판의 온도를 410°C 로 하여 성장한 단결정 박막으로 10 K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 1104.5 nm (1.1225 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 단결정 박막들의 이중결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반

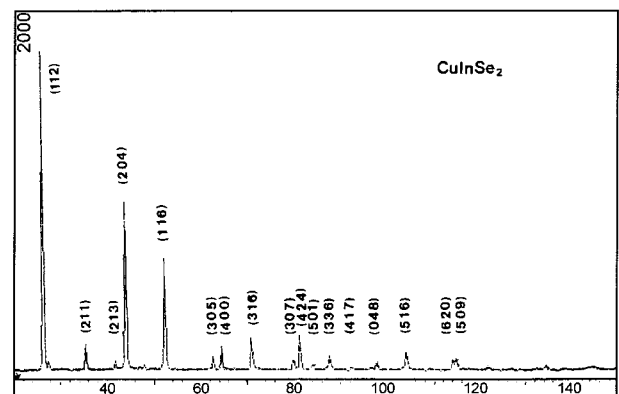


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CuInSe_2 polycrystal.

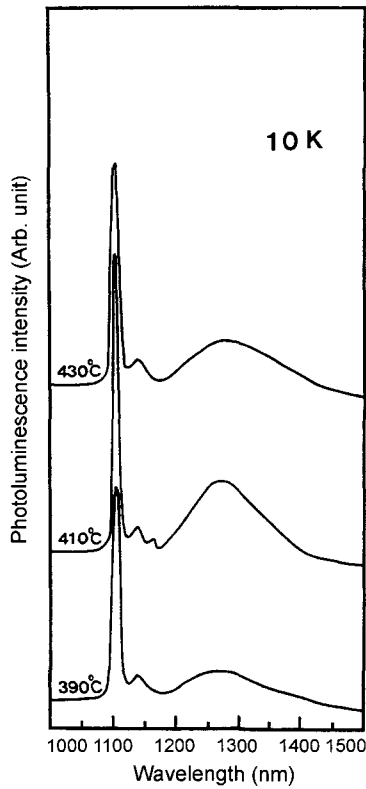


Fig. 4. PL spectra at 10 K according to the substrate temperature variation of CuInSe₂ single crystal thin film.

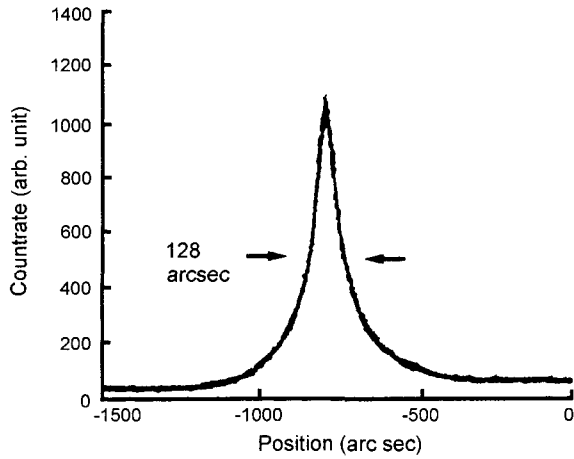


Fig. 5. Double crystal X-ray rocking curve of CuInSe₂ single crystal thin film.

폭치(FWHM)를 측정한 결과, Fig. 5와 같이 기판의 온도가 410°C일 때 반폭치(FWHM)값이 128 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410°C, 증발원의 온도가 620°C임을 알 수 있었다. CuInSe₂ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 6과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger[14] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하

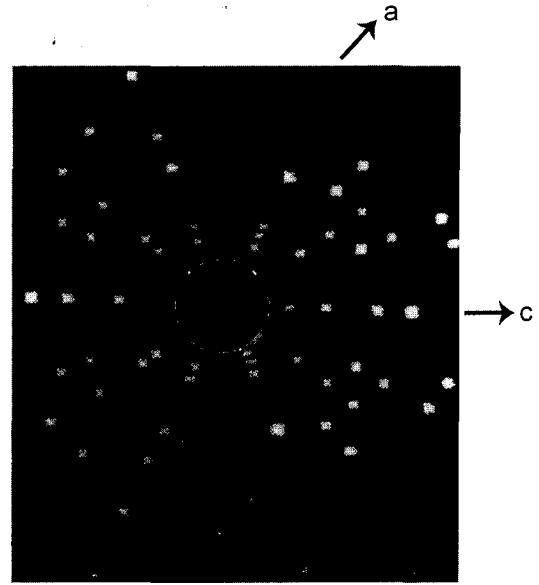


Fig. 6. Back-reflection Laue patterns for the (112) planes.

여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CuInSe₂ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 6은 (112) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 620°C, 기판의 온도를 410°C로 하여 성장한 CuInSe₂ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정한 결과 2.7 μ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.2. CuInSe₂ 결정의 화학 양론적 조성비

CuInSe₂ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cu, In, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cu와 In은 L선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 $\pm 2\%$ 오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

Table 1
EDS data of CuInSe₂ polycrystal and single crystal thin film

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Cu	18.896	19.121	19.121	19.084
In	34.144	34.243	34.243	34.256
Se	46.960	46.636	46.636	46.660

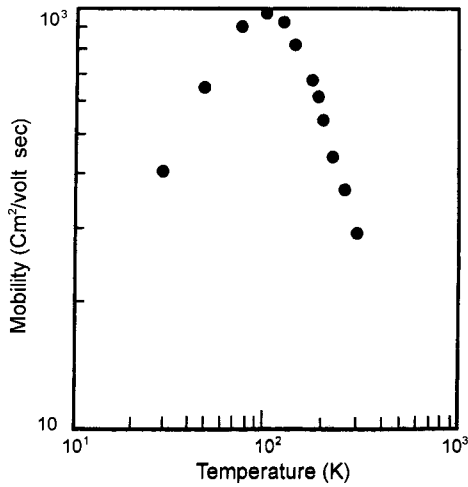


Fig. 7. Temperature dependence of mobility for CuInSe₂ single crystal thin film.

3.3. Hall 효과

성장된 CuInSe₂ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ 값을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 7에서 보는바와 같이 이동도가 상온에서는 296 cm²/V · sec였으며 Fujita[15]의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering), 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density는 온도에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 $\ln n$ 값은 Fig. 8과 같다. 활성화에너지 E_a 는 $n \propto \exp(-E_a/kT)$ 로부터 Fig. 8의 기울기에서 구한 결과 61 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들

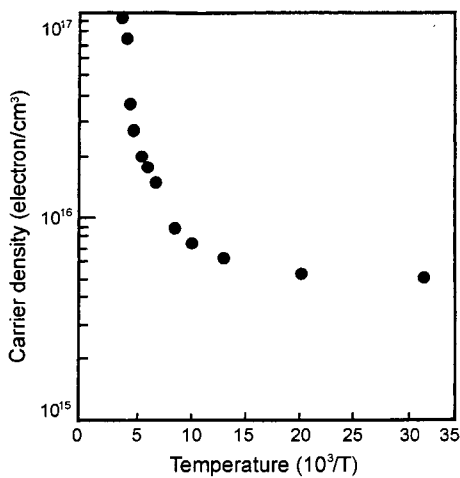


Fig. 8. Temperature dependence of carrier density for CuInSe₂ single crystal thin film.

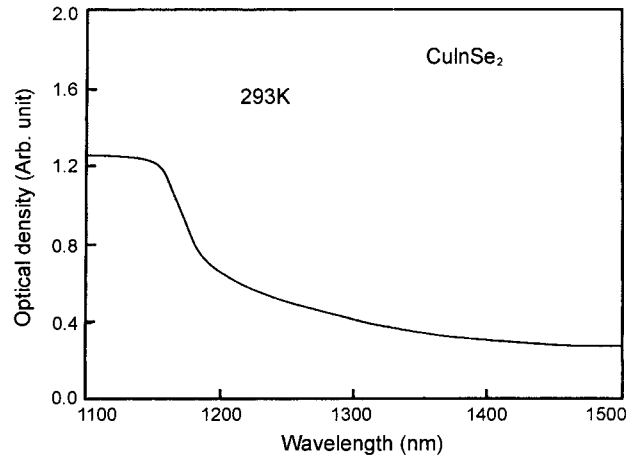


Fig. 9. Optical absorption spectrum of CuInSe₂ single crystal thin film.

이 양의 값이어서 CuInSe₂ 단결정 박막은 self activated (SA)에 기인하는 p형 반도체임을 알 수 있었다.

3.4. CuInSe₂ 단결정 박막의 에너지 띠틈

단결정 박막의 광흡수 특성은 Fig. 9와 같다. CuInSe₂는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광 energy(hv) 및 광흡수 계수(α)와 CuInSe₂ 단결정 박막의 energy gap (E_g) 사이에는

$$(\alpha hv)^2 \sim (hv - E_g) \tag{1}$$

의 관계가 있다. Fig. 10에서 직선이 $(\alpha hv)^2 = 0$ 인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당된다. 기판의 온도가 410°C일 때 CuInSe₂ 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 1.01 eV였다.

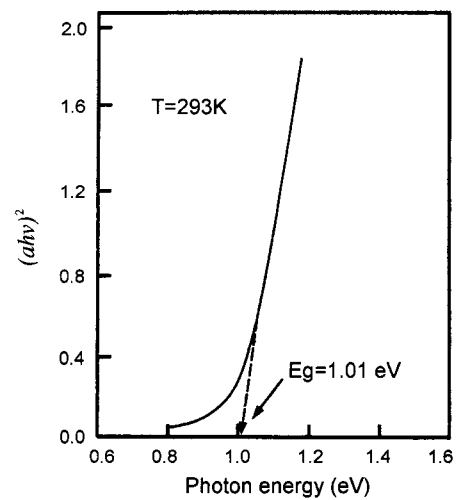


Fig. 10. Plots $(\alpha hv)^2$ versus the incident photon energy hv for CuInSe₂ single crystal thin film.

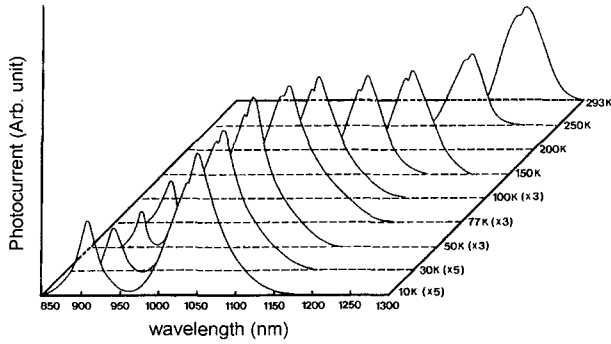


Fig. 11. Photocurrent spectra of CuInSe₂ single crystal thin film.

3.5. 광전류(Photocurrent)

CuInSe₂ 단결정 박막을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시켜 측정된 광전류 스펙트럼은 Fig. 11과 같으며 광전류 봉우리 위치를 Table 2에 모았다. 광전류 봉우리들은 에너지 갭에 해당되는 가전자대로부터 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 10 K에서 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데 그 이유는 CuInSe₂ 단결정 박막이 정방정계(tetragonal) 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으

Table 2
Temperature dependence of PC peaks for CuInSe₂ single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)	Energy difference	ΔSo or ΔCr	Fine structure
293	1226.9	1.0105	0.0061	ΔCr	A(Γ ₇ → Γ ₆)
	1219.6	1.0166			B(Γ ₆ → Γ ₆)
250	1188.0	1.0436	0.0061	ΔCr	A(Γ ₇ → Γ ₆)
	1181.1	1.0497			B(Γ ₆ → Γ ₆)
200	1141.0	1.0866	0.0060	ΔCr	A(Γ ₇ → Γ ₆)
	1134.7	1.0926			B(Γ ₆ → Γ ₆)
150	1111.0	1.1159	0.0059	ΔCr	A(Γ ₇ → Γ ₆)
	1105.2	1.1218			B(Γ ₆ → Γ ₆)
100	1080.5	1.1474	0.0062	ΔCr	A(Γ ₇ → Γ ₆)
	1074.7	1.1536			B(Γ ₆ → Γ ₆)
77	1068.8	1.1600	0.0060	ΔCr	A(Γ ₇ → Γ ₆)
	1063.3	1.1660	0.1749		B(Γ ₆ → Γ ₆)
50	924.6	1.3409		ΔCr	A(Γ ₇ → Γ ₆)
	1057.4	1.1725	0.0061		B(Γ ₆ → Γ ₆)
30	1051.9	1.1786	0.1751	ΔCr	A(Γ ₇ → Γ ₆)
	915.9	1.3537			B(Γ ₆ → Γ ₆)
10	1051.1	1.1795	0.0060	ΔCr	A(Γ ₇ → Γ ₆)
	1045.8	1.1855	0.1750		B(Γ ₆ → Γ ₆)
10	911.3	1.3605		ΔSo	A(Γ ₇ → Γ ₆)
	1047.5	1.1836	0.0061		B(Γ ₆ → Γ ₆)
	1042.1	1.1897	0.1751		C(Γ ₇ → Γ ₆)
10	908.4	1.3648			

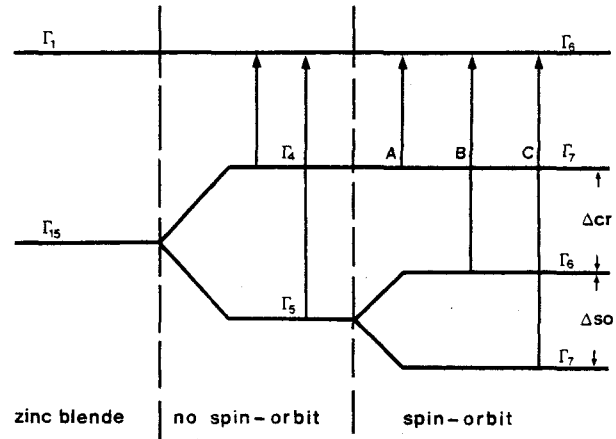


Fig. 12. Fine structure for energy level of CuInSe₂.

로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 가전자대를 p like, 전도대를 s like로 볼 수 있으며, 이때 p like 궤도가 p_x, p_y, p_z에서 세 개의 준위로 분류할 수 있다. 정방정계(tetragonal) 구조는 3개의 봉우리 A(Γ₇ → Γ₆), B(Γ₆ → Γ₆), C(Γ₇ → Γ₆) 전이에 의한 것으로 분석되고 [16] 이와 관련된 모델의 미세구조를 Fig. 13에 보였다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 섬아연광(Zinc blende) 구조에서 정방정계 구조로 바뀌면서 crystal field에 의하여 가전자대 Γ₅는 이중 축퇴된 Γ₅와 축퇴되지 않은 Γ₄로 나누어지고 여기에 spin-orbit 상호작용이 가해지면 가전자대 Γ₅는 Γ₆와 Γ₇로 나누어지고 Γ₄는 Γ₇가 된다. 따라서 Fig. 11의 293 K에서 77 K까지 CuInSe₂ 단결정 박막에서 관측된 한 개의 봉우리는 A(Γ₇ → Γ₆) 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 50 K에서 30 K까지의 두개의 봉우리는 A(Γ₇ → Γ₆)와 B(Γ₆ → Γ₆) 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 10 K에서 세 개 봉우리는 A(Γ₇ → Γ₆), B(Γ₆ → Γ₆), C(Γ₇ → Γ₆) 전이에 의한 광전류 봉우리가 관측된 것으로 판단된다.

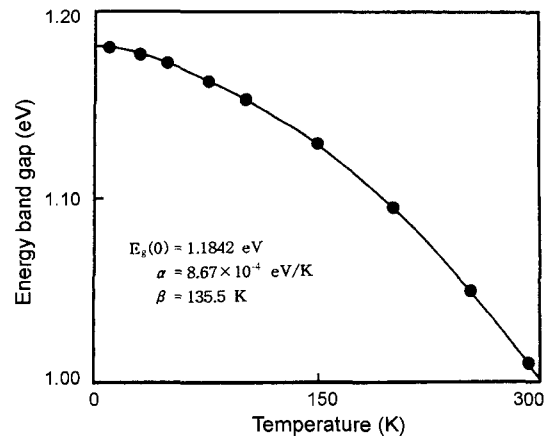


Fig. 13. Temperature dependence of the energy gap for CuInSe₂ single crystal thin film (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

Table 3의 10 K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대 갈라짐에 의해 생긴 ΔC_r 의 측정값은 약 6.1 meV인데 Shay 등[16]이 보고한 6 meV 값들과 오차값이 0.1 meV이어서 거의 일치하고 있고, ΔS_o 의 측정값 175.1 meV 역시 Shay[16]이 보고한 230 meV 값과 오차값이 54.9 meV였는데 이오차값은 bulk 단결정과 단결정 박막에서 기인된 것으로 생각된다. 이때 10 K에서 측정되어진 ΔC_r 과 ΔS_o 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

또한 Varshni 공식[17]에 의해 CuInSe_2 단결정 박막의 온도 의존성에 의한 에너지 띵간격 $E_g(T)$ 는 CuInSe_2 단결정 박막의 band edge에 해당되는 광전류 peak energy의 온도의존성으로 Fig. 13과 같다. 온도가 저온으로 내려감에 따라 광전류 peak energy는 선형적으로 증가하고 있으며 varshni 관계식은

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

이다. 이때 $E_g(0)$ 는 0 K에서 에너지갭, α , β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 1.1842 eV이고 $\alpha = 8.67 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 135.5$ K이다.

3.6. 광발광(Photoluminescence)

Fig. 14는 10 K일 때 CuInSe_2 단결정 박막의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. PL 스펙트럼은 sharp-line emis-

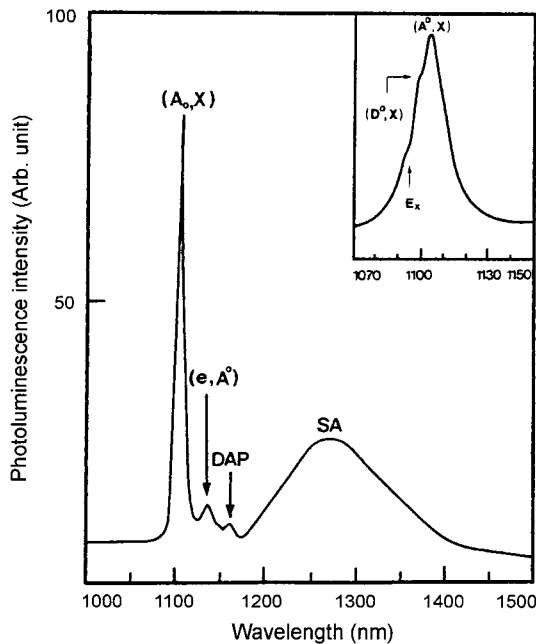


Fig. 14. Photoluminescence spectra at 10 K of CuInSe_2 single crystal thin film.

sion 영역과 broad-line emission-영역으로 구분할 수 있다[18]. Fig. 14에서 단파장대 지역에서 미약한 세기의 1098.7 nm(1.1284 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띵간격 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 작용하게 되며 각각의 pair는 수소원자처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화되어 있다. 이것을 free exciton이라 한다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

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

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

식 (2)로부터 10 K일 때, E_g 를 1.1847 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 $E_{ex}^{Free} = 56.3$ meV로서 Shay 등[19]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 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 exciton 보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

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

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

미약한 세기의 1100.0 nm(1.1247 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{sc} 에 기인하는 (D^0, X) 인 것으로 생각된다. (3) 식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 3.7 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $E_{BX}/E_D \approx 0.2$ 로부터 주개의 이온화 에너지는 18.5 meV임을 알 수 있었다. Fig. 14에서 가장 우세하게 보이는 1104.5 nm(1.1225 eV)봉우리는 V_{cu} 에 의한 acceptor-bound exciton인 (A^0, X) 으로 설명할 수 있다. (3) 식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 5.9 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여

$E_{BX}/E_A \cong 0.1$ 로부터 구한 받개의 이온화 에너지는 59 meV임을 알 수 있었다. 또한 (A⁰, 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, A⁰)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.

4. 결 론

CuInSe₂ 단결정 박막은 HWE 방법으로 성장되었다. X선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 CuInSe₂ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 기판의 온도가 410°C, 증발원의 온도가 620°C일 때 최적 성장 조건인데, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 128 arcsec였다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $9.62 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 p형의 단결정박막이었다.

광전류 봉우리의 10 K에서 단파장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된 ΔCr (crystal field splitting)은 6.1 meV, ΔSo (spin orbit coupling)는 175.2 meV였다.

광발광 측정으로부터 우리는 질이 좋은 결정에서만 관측되는 free exciton 발광을 관측하였다. P-형임을 나타내는 매우 강한 세기의 중성 받개 bound exciton의 반폭치는 7 meV이었고 결합에너지는 5.9 meV, 그리고 활성화 에너지는 59 meV로써 SA가 중성 받개 역할 한 것으로 해석되어 태양전지 개발 가능성이 확인되었다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구 되었음.

참 고 문 헌

[1] Richard K. Ahrenkiel and T.R. Massopust, "Heterojunc-

tion Formation in (Cd,Zn)S/CuInS₂ Ternary Solar Cells", Appl. Phys. Lett. 43(7) (1983) 658.

- [2] Sigurd Wagner, J.L. Shay and P. Migliorato, "CuInSe₂/CdS Heterojunction Photovoltaic Detectors", Applied Physics Letters 25(8) (1974) 434.
- [3] P. Migliorato and J.L. Shay, "Analysis of the Electrical and Luminescent Properties of CuInSe₂", J. Appl. Phys. 46(4) (1975) 1777.
- [4] C. Rincon and G. Sanchez, "Luminescence and Impurity States in CuInSe₂, Crystal Research Technology", Vol. 16, 19S1 (1983) 1369.
- [5] D. Haneman and J. Szot, "Polycrystalline CuInSe₂ Photoelectrochemical Cells", Appl. Phys. Lett. 46(8) (1985) 778.
- [6] V. Riede, H. Neumann and Xuan Nguyen, "Infrared Lattice Vibration Spectra of CuInSe₂", Solid State Communication 28 (1978) 449.
- [7] I. Shih, C.H. Champness and A. Vahid Shahihi, "Growth by Directional Freezing of CuInSe₂ and Diffused Homojunctions in Bulk Material", Solar cells 16 (1984) 27.
- [8] David Cahen, P.J. Ireland, L.L. Kazmerski and F.A. Thiel, "X-ray Photoelectron and Auger Electron Spectroscopic Analysis of Surface Treatments and Electrochemical Decomposition of CuInSe₂ Photo Electrodes", J. Appl. Phys. 57(2) (1985) 4761.
- [9] Kwang Joon Hong and T.S. Jeong, "The Optical Properties of CdS Crystal Grown by the Sublimation Method", Journal of Crystal Growth 218 (2000) 19.
- [10] W. Horig and H. Sobotta, "The Optical Properties of CuInSe₂ Thin Films", Thin Solid Films 48 (1978) 67.
- [11] Kwang Joon Hong and T.S. Jeong, "The Characterization of ZnSe/GaAs Epilayers Grown by Hot Wall Epitaxy", Journal of Crystal Growth 172 (1997) 89.
- [12] B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions", Caddson-Wesley, chap 11 (1985).
- [13] J. Parkes and M.J. Hampshire, "Growth of Large CuInSe₂ Single Crystals", J. Appl. Cryst. 6 (1973) 414.
- [14] Elizabeth A. Wood, Crystal Orientation manual, Columbia university press (1963).
- [15] H. Fujita, "Electron Radition Damage in Cadmium-Selenide Crystal at Liquid-helium Temperature", J. Phys. Soc., Jpn. 20 (1965) 109.
- [16] J.L. Shay and J.H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductor: Electronic Properties, and Applications, Pergamon Press, chap. 4 (1975).
- [17] V.P. Varshni, "Far-infrared Optical Absorption of Fe²⁺ in ZnSe", Physica 34 (1967) 149.
- [18] D.G.D. Boy, H.M. Kasper and J.H. McFee, IEEE, "Infrared Absorption and Luminescence Spectra of Fe²⁺ in Cubic ZnS: Role of the Jahn-Teller Coupling", J. Quantum Electro QE7 (1971) 563.
- [19] J.E. Jaffe and Alex Zunger, "The of Band-gap Anomaly in ABC₂ Chalcopyrite Semiconductors", Physical Review B 29(4) (1984) 1882.