

Hot Wall Epitaxy (HWE)법에 의한 CuInSe₂ 단결정 박막 성장과 열처리 효과

이관교 · 홍광준*[†]

조선대학교 물리교육과

*조선대학교 물리학과

Growth and Effect of Thermal Annealing for CuInSe₂ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

Gyungou Lee and Kwangjoon Hong*[†]

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

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

(2004년 5월 3일 받음, 2004년 7월 26일 최종수정본 받음)

Abstract A stoichiometric mixture of evaporating materials for CuInSe₂ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, CuInSe₂ 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 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. 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 CuInSe₂ single crystal thin films to an optical n-type. Also, we confirmed that In in CuInSe₂/GaAs did not form the native defects because In in CuInSe₂ single crystal thin films existed in the form of stable bonds.

Key words point defect, hot wall epitaxy, single crystal thin film, thermal annealing, photoluminescence.

1. 서 론

CuInSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈격이 1.01 eV인 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 detector⁶⁾ 등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. CuInSe₂의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique,⁷⁾ zone levelling,⁸⁾ 승화법,⁹⁾ 진공 증착법,¹⁰⁾ Hot Wall Epitaxy(HWE)¹¹⁾ 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 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 levelling⁸⁾ 방법으로 성장시킨 CuInSe₂ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CuInSe₂ 단결정 박막의 기본 물성 및 열처리 효과에 의한 점결함의 연구는 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 수평 전기를 제작하여 6N의 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

[†]E-Mail : kjhong@mail.chosun.ac.kr

방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 성장된 CuInSe_2 단결정 박막을 Cu, In 및 Se 증기 분위기에서 각각 열처리한 후 광 발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주개에 구속된 exciton(D_0, X)과 중성 받개에 구속된 exciton(A_0, X)에 의한 복사 발광 봉우리 I_2 와 I_1 및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된 CuInSe_2 단결정 박막과 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 CuInSe_2 단결정 박막내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다.

2. 실험 방법

2.1. CuInSe_2 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6 N), In(Aldrich, 6 N), Se(Aldrich, 6 N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1 rpm으로 노심판이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C 로 올리면서 로 중심의 온도가 500°C 에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10°C 로 온도를 올리기 시작하여 1050°C 에 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 CuInSe_2 단결정 박막성장

CuInSe_2 단결정 박막 성장은 Fig. 2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire를 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CuInSe_2 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 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 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 결정구

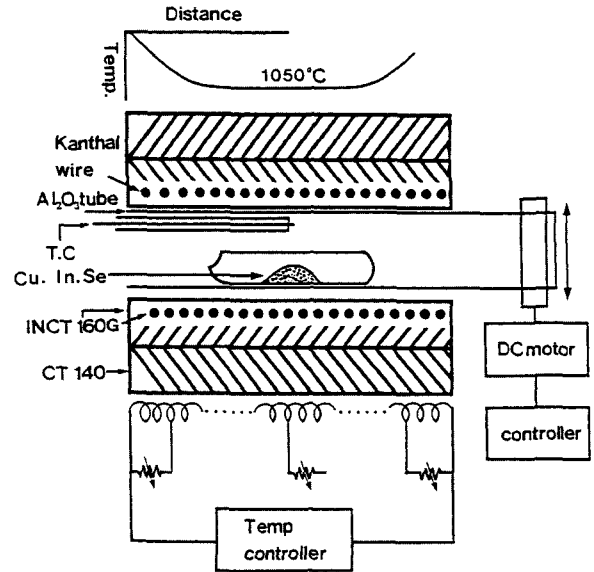


Fig. 1. Horizontal electric furnace for synthesizing CuInSe_2 polycrystal.

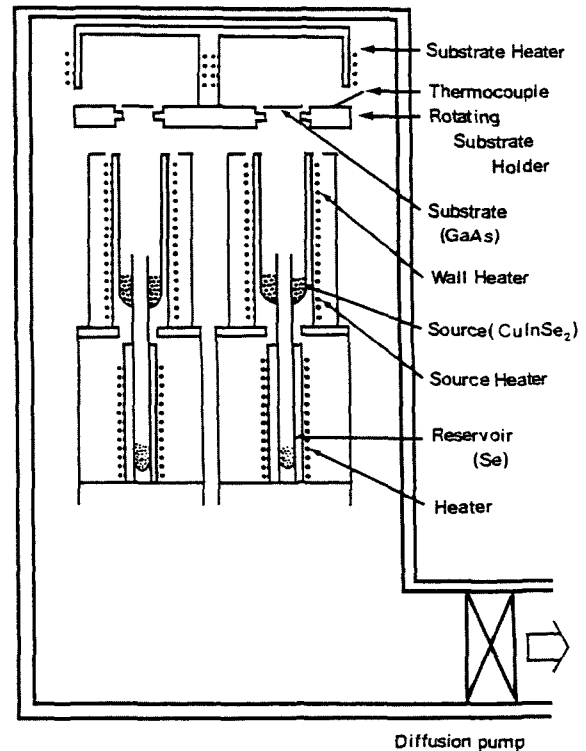


Fig. 2. Schematic diagram of the hot wall epitaxy system.

조, 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 CuInSe_2 단결정 박막의 결정성은 이중결정 X-선 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 X-선은 Cu-K α 인 파장 1.542 Å을 사용하였다. CuInSe₂ 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 Pauw방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

2.5. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 CuInSe₂ 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Ne Laser (Nippon, 632.8 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.

2.6. CuInSe₂ 단결정 박막의 열처리 조건

성장된 CuInSe₂ 단결정 박막을 Cu, In과 Se 증기 분위기에서 각각 열처리하였다. Sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 PL 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다.

이때 CuInSe₂ 셀의 열처리 조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CuInSe₂의 결정 구조 및 화학 양분적 조성비

3.1.1. 다결정 CuInSe₂의 결정구조

합성된 CuInSe₂ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(joint committee on

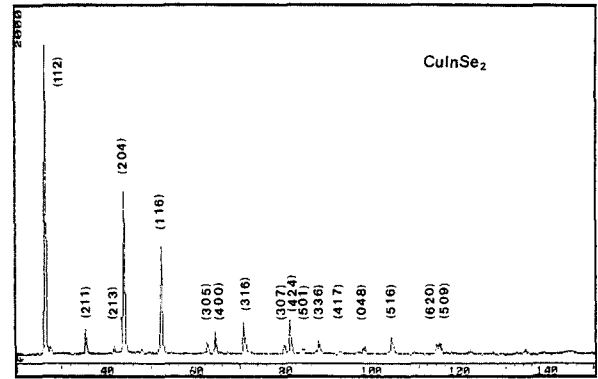


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CuInSe₂ polycrystal.

power diffraction standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법¹²⁾으로 구한 결과 다결정의 격자상수는 $a_0 = 5.783$ Å과 $c_0 = 11.621$ Å이었다. 이 값들은 Parkes¹³⁾등이 보고한 격자상수 $a_0 = 5.782$ Å과 $c_0 = 11.620$ Å과 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.1.2. CuInSe₂ 단결정 박막 성장 조건

HWE에 의한 CuInSe₂ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 620°C, 기판의 온도를 390~430°C로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 4는 기판의 온도를 410°C로 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 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정된 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. 이사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger¹⁴⁾ 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 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 profilometer

Table 1. Annealing condition.

Sample	Annealing Condition
CuInSe ₂ : Cu	Cu 0.0015 g (1130°C, 1 hr)
	Cu vapour Pressure : 10 ⁻⁶ Torr
CuInSe ₂ : In	In 0.0015 g (870°C, 30 min)
	In vapour : 10 ⁻⁶ Torr
CuInSe ₂ : Se	Se, 0.0015 g (480°C, 1 hr)
	Se vapour : 10 ⁻⁶ Torr

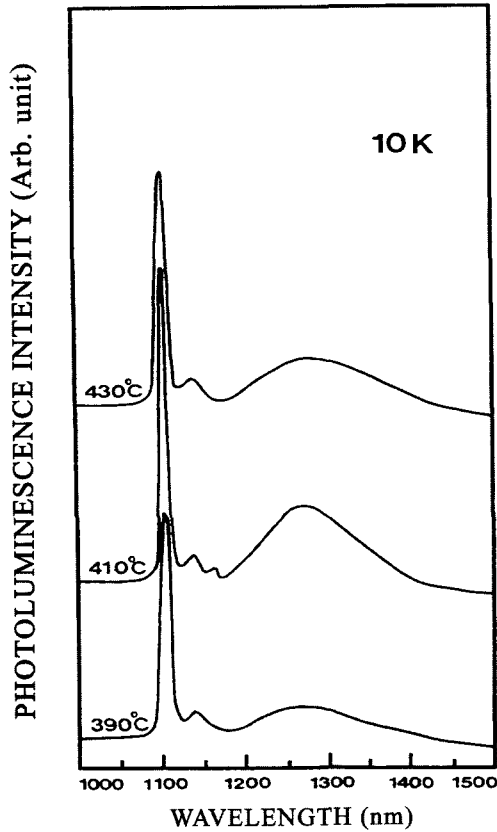


Fig. 4. PL spectra at 10 K according to the substrate temperature variation of CuInSe₂ single crystal thin film.

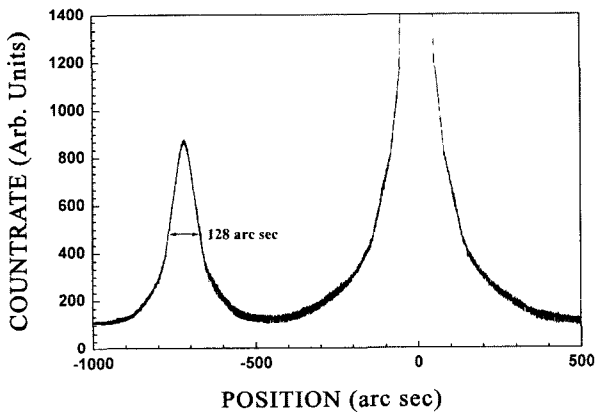


Fig. 5. Double crystal X-ray rocking curve of CuInSe₂ single crystal thin film.

로 측정된 결과 2.7 μm로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.2. CuInSe₂ 결정의 화학 양론적 조성비

CuInSe₂ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 2에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cu, In, Se 에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Cu와 In은 L-선 특성 X-선

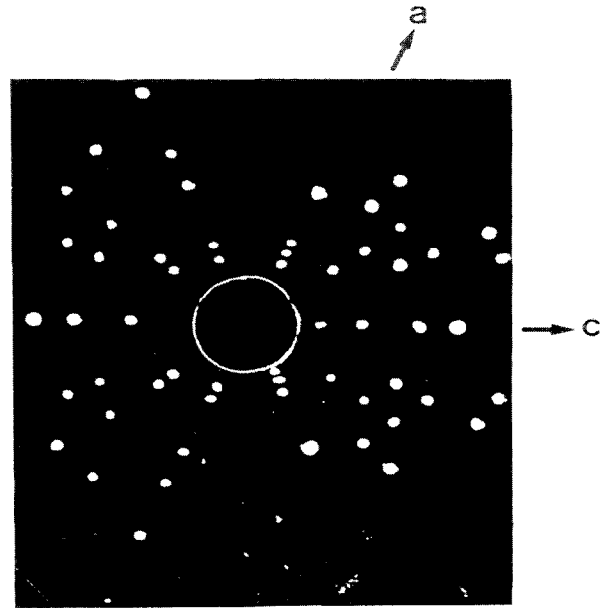


Fig. 6. Back-reflection Laue patterns for the (112) planes.

Table 2. 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

을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 ±2% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.3. Hall 효과

성장된 CuInSe₂ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정된 값들 중 이동도 μ값을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 296 cm²/V·sec였으며 Fujita¹⁵⁾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 ln값은 Fig. 8과 같다. 활성화에너지 E_a는 n ∝ exp(-E_a/kT)로부터 Fig. 8의 기울기에서 구한 결과 61 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall

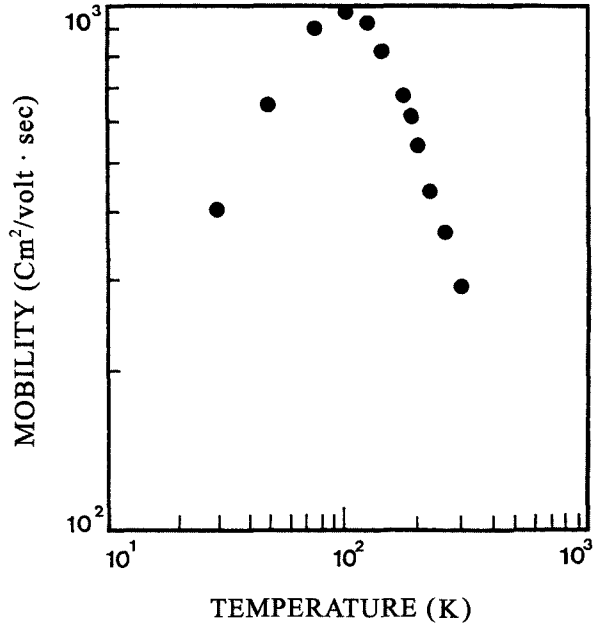


Fig. 7. Temperature dependence of mobility for CuInSe₂ single crystal thin film.

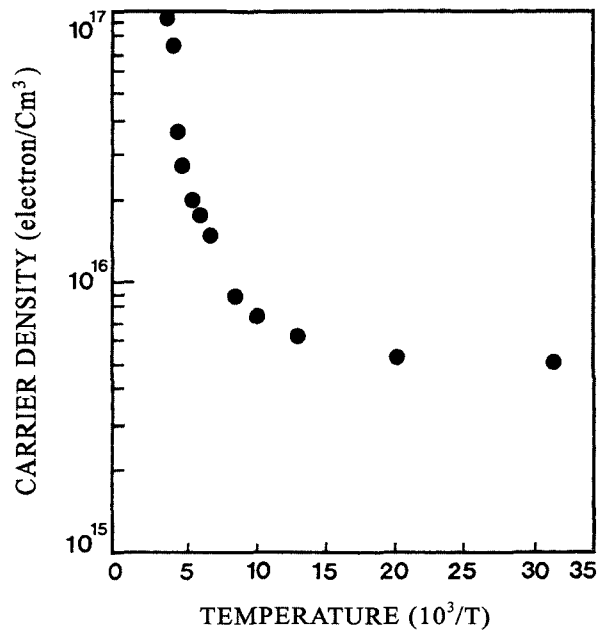


Fig. 8. Temperature dependence of carrier density for CuInSe₂ single crystal thin film.

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

3.4. CuInSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

3.4.1 CuInSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

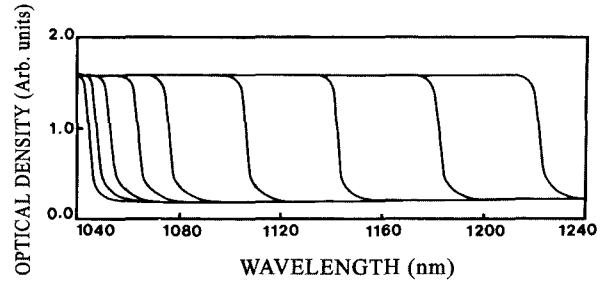


Fig. 9. Optical absorption spectra according to temperature variation of CuInSe₂ single crystal thin film.

Table 3. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of CuInSe₂ single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)
293	1224.9	1.0121
250	1185.6	1.0457
200	1144.6	1.0832
150	1108.7	1.1183
100	1078.5	1.1496
77	1067.1	1.1619
50	1056.1	1.1740
30	1050.1	1.1807
10	1046.7	1.1845

CuInSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 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 Table 3에 모았다.

Fig. 10은 CuInSe₂ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식¹⁶⁾인

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 1.1851 eV이고 α 는 8.99×10^{-4} eV/K, β 는 153 K이다.

3.4.2. As-grown CuInSe₂ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

Fig. 11은 10 K일 때 CuInSe₂ 단결정 박막의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. PL 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission-영역으로 구분할 수 있다.¹⁷⁾ Fig. 11에서 단파장대 지역에서 미약한 세기의 1098.7 nm(1.1284 eV)의 봉우리는 free exciton emission

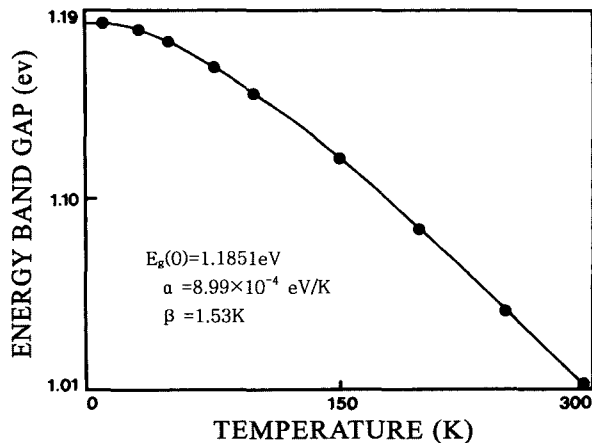


Fig. 10. Temperature dependence of energy gap in CuInSe₂ single crystal thin film. (The solid line represents the fit to the Varshni equation)

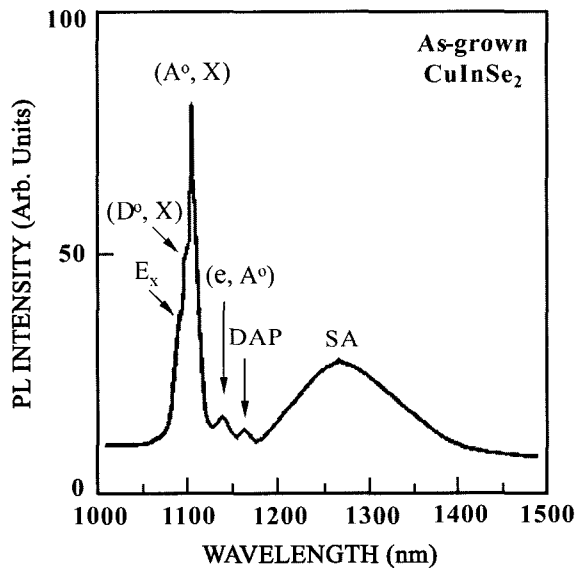


Fig. 11. Photoluminescence spectra at 10 K of CuInSe₂ single crystal thin film.

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 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 불안

정하고 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 1.1847eV로 하여 구한 binding energy는 각각 $E_{ex}^{Free} = 56.3$ meV로서 Shay등¹⁸⁾이 reflectivity로부터 구한 exciton의 결합에너지 65.5 meV와 거의 잘 일치한다. 1098.7 nm(1.1284eV)의 광발광 봉우리는 free exciton emission인 E_x 에 기인하는 것으로 생각된다. 1100.0 nm(1.1247eV)와 1104.5 nm(1.1225eV)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

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

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 bound exciton의 결합에너지이다. 미약한 세기의 1100.0 nm(1.1247eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{Se} 에 기인하는 (D°, X)인 것으로 생각된다. (3)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 3.7 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $(E_{BX}/E_D) \cong 0.2$ 로부터 주개의 이온화 에너지는 18.5 meV임을 알 수 있었다. Fig. 17에서 가장 우세하게 보이는 1104.5 nm(1.1225eV)봉우리는 V_{Cu} 에 의한 acceptor-bound exciton인 (A°, X)으로 설명할 수 있다. (4) 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 (A°, 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 (1.0899eV)의 낮은 세기를 갖는 봉우리는 전도대의 전자가 중성 받개와 재결합(e, A°)하면서 발광하는 봉우리로 여겨진다. 그리고 1161.2 nm (1.0677eV)의 봉우리는 이온화된 전자와 이온화된 받개에 포획된 정공의 재결합인 DAP(donor-acceptor pair)에 기인하는 광발광으로 생각되고, 1282.1 nm(0.9670eV)의 봉우리는 SA(self-activated)에 기인하는 광발광 봉우리

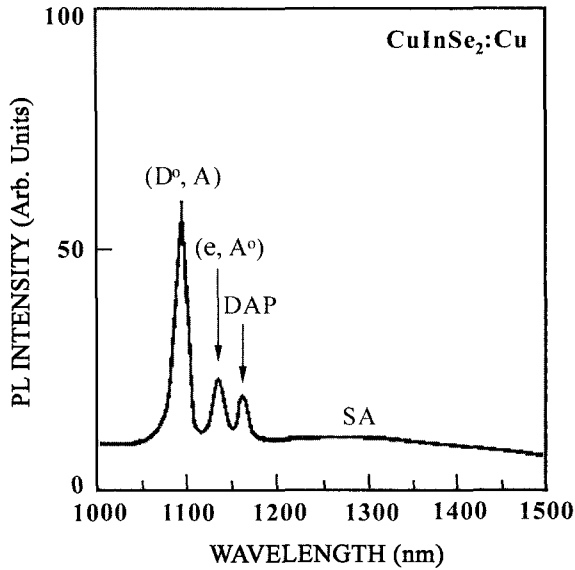


Fig. 12. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CuInSe₂ single crystal thin film annealed in Cu vapour.

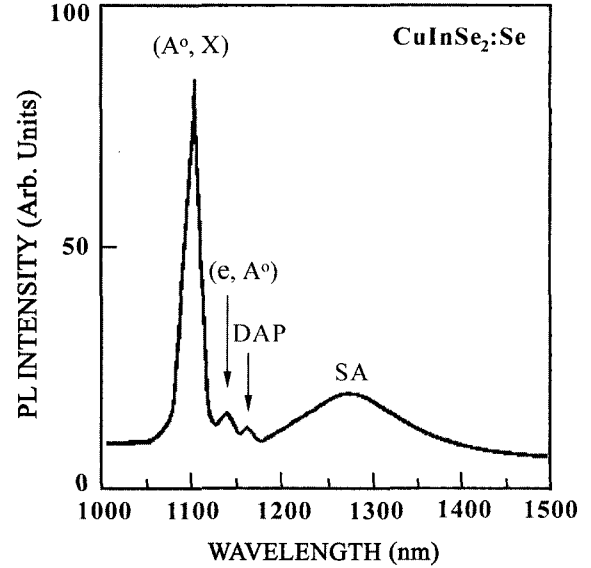


Fig. 13. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CuInSe₂ single crystal thin film annealed in Se vapour.

해석되었다.

3.4.3. 열처리한 CuInSe₂ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

CuInSe₂ 단결정 박막을 1130°C의 Cu 분위기에서 1시간 동안 열처리하여, 10 K에서 측정한 PL spectrum을 Fig. 12에 보였다. 열처리 이전의 10 K때의 PL spectrum인 Fig. 11과 비교하면 Fig. 12에서는 I₁봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. Copper vacancy V_{Cu}는 V_{Cu}⁰, V_{Cu}⁻¹ 및 V_{Cu}⁻²가 있고 V_{Cu}⁰를 neutral copper vacancy라 부른다.^{19,21)} 중성 받개 V_{Cu}⁰에 구속된 exciton(A₀, X)에 의해 발광된 봉우리를 I₁으로 표시하는데 I₁이 나타나지 않는 것은 Cu분위기에서 열처리로 Cu의 vacancy V_{Cu}⁰가 Cu로 채워지고 V_{Cu}⁰가 없어져, V_{Cu}⁰에 구속된 exciton(A₀, X)가 없기에 I₁이 나타나지 않는다고 고찰된다.

Selenide와 치환된 어떤 불순물을 I_{Se}로 표기하고 I_{Se}가 이온화되어, I_{Se}⁺라고 표기하자, V_{Cu}⁻²와 I_{Se}⁺의 결합인 (V_{Cu}-I_{Se})⁻¹ 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하고, complex acceptor라고도 호칭한다.

Cu 분위기에서 열처리하면 V_{Cu}⁻²site가 Cu로 채워지고, (V_{Cu}-I_{Se})⁻¹형태의 SA center가 없어져 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에 의한 broad한 PL peak도 나타나지 않는다고 본다. Cu 분위기의 열처리로 그 이전보다 donor-acceptor pair(DAP)재결합에 의한 발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다. Cu 분위기에서 열처리하므로써 acceptor의 수가 증가했고, donor의 수는 처음부터 더 많이 생겨 DAP 봉우리의 세기가 더 증가하였다고 본다. I₂ 봉우리는 거의 변화 하

지 않았는데 SA 등은 없어졌다.

CuInSe₂ 단결정 박막을 Se 분위기에서 1시간동안 480°C에서 열처리하여 10 K에서 측정한 PL spectrum을 Fig. 13에 보였다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 I₂ 봉우리가 나타나지 아니하였다. Neutral selenium vacancy V_{Se}⁰인 donor에 구속된 exciton(D₀, X)에 의한 PL 발광봉우리 I₂가 없어진 것은 Se 분위기에서 열처리하여 V_{Se}⁰에 Se원자가 채워지고 V_{Se}⁰가 없어져 V_{Se}⁰에 구속된 exciton(D₀, X)가 없기에 I₂가 나타나지 않는다고 고찰된다.

SA emission에 의한 broad한 봉우리가 Se 분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고, 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center는 Se의 vacancy V_{Se}와는 무관하다는 증거이다. Cu와 치환된 또는 Al과 치환된 불순물을 I_{Cu} 또는 I_{Al}이라할 때, V_{Se}와의 결합인 (I_{Cu}-V_{Se})⁺¹ 또는 (I_{Al}-V_{Se})⁺¹인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. Se 분위기에서 열처리하면 V_{Se}에 Se원자가 채워지고 SA center가 없어져 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나지 않아야 한다. 그러나, Se 분위기에서 열처리하면 SA emission봉우리가 나타나고 있다. 따라서, (I_{Cu}-V_{Se})⁺¹ 또는 (I_{Al}-V_{Se})⁺¹인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

그리고 CuInSe₂ 단결정 박막을 870°C로 In 분위기에서 30분 동안 열처리한 CuInSe₂ 단결정 박막을 10 K에서 측정한 PL spectrum을 Fig. 14에 보였다. In 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. In의 영향을 거의 받지않고 CuInSe₂ 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

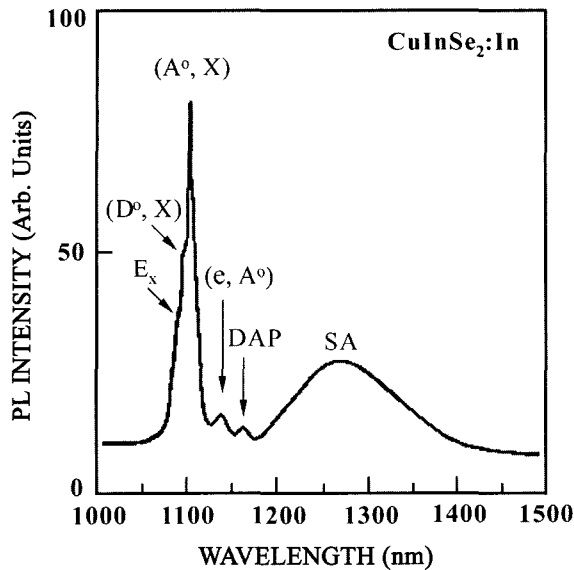


Fig. 14. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CuInSe_2 single crystal thin film annealed in In vapour.

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 나타났다. 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 $296 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 p형 단결정 박막이었다. As-grown CuInSe_2 단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum 으로부터 구한 결합에너지는 56.1 meV임을 알았다. 그리고, neutral selenium vacancy V_{Se}^0 인 주개에 구속된 exciton(D_0, X)의 결합에너지는 3.7 meV이다. 주개의 이온화 에너지 ED는 18.5 meV임을 알 수 있었다. 또한, neutral copper vacancy V_{Cu}^0 인 받개에 구속된 exciton (A_0, X) 결합에너지는 5.9 meV임을 알 수 있었다. 받개의 이온화 에너지 EA는 59 meV임을 알 수 있었다. Cu 분위기에서 CuInSe_2 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 PL spectrum을 측정한 결과 I_1 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 나타나지 않았다. 중성 받개 V_{Cu}^0 에 구속된 exciton(A_0, X)에 의해 발광된 봉우리를 I_1 으로 표시하는데 I_1 이 나타나지 않는 것은 Cu분위기에서의 열처리로 Cu의 vacancy V_{Cu}^0 가 Cu로 채워지고 V_{Cu}^0 가 없어져, V_{Cu}^0 에 구속된 exciton (A_0, X)가 없기에 I_1 이 나타나지 않는다고 고찰된다. 또

한 SA emission에 의한 broad한 PL 봉우리가 관측되지 아니한 것은 Se와 치환된 불순물을 I_{Se} 라 할 때, I_{Se} 와 V_{Cu} 의 결합형태인 $(V_{\text{Cu}} - I_{\text{Se}})^+$ 가 SA center인 complex acceptor인데 Cu 분위기에서의 열처리로 V_{Cu} 를 Cu가 채워 V_{Cu} 가 없어지고 $(V_{\text{Cu}} - I_{\text{Se}})^+$ 인 complex acceptor가 생기지 아니하여 SA emission에 의한 PL peak가 관측되지 않는다고 본다.

Se 분위기에서 CuInSe_2 단결정 박막을 열처리하고, 10 K에서 측정한 PL spectrum에는 SA emission에 의한 PL 봉우리는 broad하게 그대로 있는데 I_2 봉우리가 관측되지 아니하였다. 중성 donor V_{Se}^0 가 Se 분위기에서 열처리로 Se 원자에 의해 채워지고 neutral donor V_{Se}^0 가 없어져 구속될 exciton(D^0, X)가 생기지 아니하여 I_2 봉우리가 관측되지 않는다고 본다. 그러나, SA emission의 PL 봉우리가 나타난 것은, SA emission의 PL 봉우리의 발광중심인 complex donor가 Cu나 Al과 치환된 불순물을 I_{Cu} 또는 I_{Al} 이라 할 때 V_{Se} 와의 결합형태인 $(V_{\text{Se}} - I_{\text{Cu}})^+$ 또는 $(V_{\text{Se}} - I_{\text{Al}})^+$ 형태가 아니라는 증거이다. 만약, $(V_{\text{Se}} - I_{\text{Cu}})^+$ 또는 $(V_{\text{Se}} - I_{\text{Al}})^+$ 형태가 SA center라면 Se 분위기에서 열처리할 때, V_{Se} 가 Se에 의해 채워지고 $(V_{\text{Se}} - I_{\text{Cu}})^+$ 또는 $(V_{\text{Se}} - I_{\text{Al}})^+$ 형태인 SA center인 complex donor가 없어져 SA emission이 생기지 아니했기 때문이다. In 분위기에서 CuInSe_2 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 PL spectrum을 측정한 결과 In 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. 이것은 In의 영향을 거의 받지않고 CuInSe_2 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

감사의 글

본 논문은 2004년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해 연구되었음

참 고 문 헌

1. Richard K. Ahrenkiel and T. R. Massopust, Appl. Phys. Lett., **43**(7), 658 (1983).
2. Sigurd Wagner, J. L. Shay and P. Migliorato, Applied Physics Letters, **25**(8), 434 (1974).
3. P. Migliorato and J. L. Shay, J. Appl. Phys., **146**(4), 1777 (1975).
4. C. Rincon and G. Sanchez, Crystal Research Technology, **16**(19S1), 1369 (1983).
5. D. Haneman and J. Szot, Appl. Phys. Lett., **46**(8), 778 (1985).
6. V. Riede, H. Neumann and Xuan Nguyen, **28**, 449 (1978).
7. I. Shih, C. H. Champness and A. Vahid Shahihi, Solar cells, **16**, 27 (1984).
8. David Cahen, P. J. Ireland, L. L. Kazmerski and F. A.

- Thiel, J. Appl. Phys., **57**(2), 4761 (1985).
9. K. J. Hong and T. S. Jeong, Journal of Crystal Growth, **218**, 19 (2000).
 10. W. Horig and H. Sobotta, Journal of Crystal Growth, **48**, 67 (1978).
 11. K. J. Hong and T. S. Jeong, Journal of Crystal Growth, **172**, 89 (1997).
 12. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions" Caddson-Wesley, chap 11 (1985).
 13. J. Parkes and M. J. Hampshire, J. Appl. cryst. **6**, 414 (1973).
 14. Elizabeth A. wood, Crystal Orientation manual, Columbia university press (1963).
 15. H. Fujita, J. Phys. Soc., Jpn., **20**, 109 (1965).
 16. V. P. Varshni, Physica, **34**, 149 (1967).
 17. Boy D, G. D., Kasper, H. M. and McFee, J. H, IEEE , J. Quantum Electro QE7, 563 (1971).
 18. Shay, J. L. and Wernick, J. H., Ternary chalcopyrite semiconductor : electronic properties, and applications, pergamon, chap. 4(1975).
 19. H. C. Casey, Jr. and R. H. Kaiser, J. Electrochem. Soc. **114**, 149 (1967).
 20. S. Bendapudi and D. N. Bose, Appl. Phys. Lett. **42**, 287 (1983).
 21. D. M. Eagles, J. Phys. Chem. Solids, **16**, 76 (1960).