

## CuGaSe<sub>2</sub> 단결정의 Photoluminescence 특성

진문석 · 김화택\*

동신대학교 자연과학대학 물리학과

\*전남대학교 자연과학대학 물리학과

(1993년 8월 3일 접수)

### Photoluminescence Properties of CuGaSe<sub>2</sub> Single Crystal

Moon-Seog Jin and Wha-Tek Kim\*

Department of Physics, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

\*Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received August 3, 1993)

**요 약** - CuGaSe<sub>2</sub> 단결정을 고순도(99.9999%)의 Cu, Ga, Se 원소를 화학조성비로 칭량한 후 Se를 3 mole % 과잉으로 첨가하여 합성된 ingot를 사용하여 iodine(99.9999%)을 수송매체로 한 화학수송법으로 성장시켰다. 성장된 단결정은 검정색을 띠고 있었으며, 10 K에서 optical energy gap이 1.755 eV로 주어졌다. Ar-ion laser로 여기시켜 측정할 photoluminescence(PL) 스펙트럼으로부터 1.667 eV, 1.085 eV, 1.025 eV에 위치한 세 개의 PL peak를 얻었다. Thermally stimulated current(TSC) 측정에서 0.660 eV, 0.720 eV의 deep donor level을 관측하였으며, PL peak intensity의 thermal quenching으로 구한 activation energy는 0.010 eV이었다. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정에서 PL mechanism은 edge emission 및 donor-acceptor pair recombination임을 규명했다.

**Abstract** - CuGaSe<sub>2</sub> single crystal was grown by the chemical transport reaction method using the iodine (99.999%) as the transport agent, where the starting material was the ingot synthesized by the melt grown technique with the excess selenium of 3 mole % plus the high purity elements Cu, Ga and Se (99.9999%) in stoichiometry. The as-grown single crystal showed the black color and had the optical energy gap of 1.755 eV at 10 K. From the photoluminescence spectra measured at 10 K using the Ar-ion laser (488 nm-line) as the exciter, we obtained the three peaks located at 1.667 eV, 1.085 eV and 1.025 eV. Also, the deep donor levels located at 0.660 eV and 0.720 eV below the conduction band were obtained from the TSC measurement, and the shallow acceptor level located at 0.010 eV upper the valence band was obtained from the activation energy by the thermal quenching of the photoluminescence intensity. As the result, we identify that the three photoluminescence peaks are attributed to the edge emission and the donor-acceptor pair recombinations.

### 1. 서 론

CuGaSe<sub>2</sub> 단결정은 Chalcopyrite 결정구조를 갖고 optical energy gap이 실온에서 1.698 eV[1]인 *p*-형 반도체이다[2]. 따라서 CuGaSe<sub>2</sub> 반도체는 *n*-형 반도체와 heterojunction을 만들면 solar cell, LED 등의 optoelectronic device로 이용될 수 있기 때문에 응용성이 크게 기대되는 물질로 많은 연구가 이루어졌다

[3-6]. CuGaSe<sub>2</sub>를 optoelectronic device로 응용하기 위해서는 내부 결함, 불순물 등에 의한 효과를 규명하고 조절할 수 있어야 한다. 반도체 내부에 존재하는 이러한 준위를 규명하는 방법으로 PL 측정이 유용한 수단으로 알려져 있으며, 이러한 이유에서 CuGaSe<sub>2</sub> 반도체의 PL 특성에 관한 연구결과가 보고되고 있다 [7, 8].

K. Sugiyama 등[7]은 iodine를 수송매체로 사용한

화학수송법으로 성장시킨 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정을 이용하여 77 K에서 PL 특성을 보고하고 있다. 여기에서 그들은 1.68 eV와 1.23 eV에 위치하는 PL peak를 관측하고, 이 peak를 전도대로부터 Se vacancy에 의한 shallow acceptor level(0.050 eV)[9]과 iodine impurity에 의한 deep acceptor level(0.50 eV)[2, 10]로의 천이에 의한 것으로 설명하였다. 그러나, M. Susaki 등[6]은 1.63 eV 및 1.59 eV에 위치한 PL peak를 관측하고, Se vacancy에 의한 shallow donor level(0.080 eV)에서 가전자대 및 cation vacancy에 의한 shallow acceptor level(0.040 eV)로의 천이에 의한 것으로 설명하였다. 그리고, 1.33 eV에 위치한 PL peak를 관측하여, Se vacancy에 들어가는 iodine impurity에 의한 donor level(0.38 eV)로부터 가전자대로의 천이에 의한 것으로 해석하였다. 따라서 이들 PL peak는 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정내에서 Se vacancy에 의해 만들어지는 deep level에 크게 의존하고 있으므로 Se 분위기에 따라 민감한 영향을 받는다고 보고하고 있다. 본 연구는 Se vacancy를 최소한으로 줄인 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정을 성장시키기 위하여 Se를 3 mole % 과잉으로 첨가한 Cu-GaSe<sub>2</sub> ingot를 시료로 하여 화학수송법으로 성장시킨 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정에서 광흡수, PL, TSC를 측정하고, 이 측정 결과를 해석하여 PL mechanism을 규명했다.

## 2. 실험

### 2.1. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 성장

고순도(99.9999%)의 Cu, Ga, Se 원소를 화학조성 비로 칭량한 후, 여기에 Se를 3 mole % 과잉으로 첨가하여 내경 10 mm, 길이 150 mm의 석영관에 넣고 석영관 내부가  $2 \times 10^{-6}$  torr 이하의 진공으로 될 때 봉입하여 합성용 ampoule을 만들었다. 시료 합성용 석영관 ampoule을 자체 제작한 수평 관상 전기로의 온도 구배가 일정한 곳에 장치하고, 전기로 온도를 50 °C/hr 속도로 1100°C까지 승온하여 50시간 유지한 후 서냉하여 CuGaSe<sub>2</sub> ingot를 합성하였다.

CuGaSe<sub>2</sub> 단결정은 합성된 ingot를 사용하여 iodine를 수송매체로 사용한 화학수송법으로 성장시켰다. 이때 iodine는 5 mg/cm<sup>3</sup>가 되도록 하였으며, 시료부 온도는 700°C, 결정성장부 온도는 850°C로 유지하였다. 10일간 성장시킬 때  $7 \times 5 \times 0.5$  mm<sup>3</sup> 정도 크기의 검정색 광택이 나는 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정이 성장되었다.

### 2.2. 광흡수 특성 측정방법

CuGaSe<sub>2</sub> 단결정의 광흡수 특성 측정은 cryogenic system(Leybold, RW3)을 장치한 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여 10 K에서 800~650nm의 입사광영역에서 측정하였다.

### 2.3. Photoluminescence 특성 측정방법

CuGaSe<sub>2</sub> 단결정의 PL 특성 측정은 Ar-ion laser (Spectra Physics, 2025-05)의 488 nm-line을 여기광으로 사용하였으며, monochromator(Spex, 1702,  $f=0.75$  m), DATA-MATE control system(Spex, DM1B), cryogenic system(Air Product, CSA-202), PM tube (RCA C31034)로 구성된 측정기구를 사용하였다. 이때, PM tube는 파장영역 550~850 nm에서 PL 스펙트럼을 얻기 위한 광검출기로 사용하였으며, 파장영역 850~1500 nm에서 PL 스펙트럼을 얻기 위해서는 PM tube 대신에 Ge-detector(North Coast Scientific Corp., E0-817L)를 액체질소로 냉각하여 사용하였다.

### 2.4. TSC 특성 측정방법

TSC 특성 측정용 시편은 성장된 단결정을 사용하여 sandwich type으로 제작하였으며, 이때 전극과의 ohmic contact을 위하여 silver paste를 사용하여 전극을 집착하였다. 시편을 액체질소를 사용하는 cryostat에 장치하여 광을 조사하면서 80 K까지 냉각시킨 후 30분 동안 유지하였으며, 이때 광을 차단하여 10분이 지난 후에 TSC를 측정하였다. TSC 측정시 온도상승은 0.2 K/sec의 일정한 heating rate를 유지하였으며, 여기광원은 150 W Xe-arc lamp을 사용하였다. 시편에서 검출되는 TSC를 electrometer(Keithley, 617 Programmable Electrometer)와 personal computer를 사용하여 분석하였다.

## 3. 실험 결과와 고찰

### 3.1. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정의 결정구조

성장된 단결정 분말 시료를 사용하여 얻은 X-선 회절무늬를 Fig. 1에 보였다. Fig. 1의 X-선 회절무늬는 chalcopyrite 결정구조를 갖는 물질의 X-선 회절무늬로써 chalcopyrite 결정구조에서 Miller 지수  $hkl$ 에 대하여  $h+k+l=2n$  및  $h+k+l=4n$ ( $h=k$ 인 경우)인 peak만 나타내는 조건[11]을 잘 만족하고 있다. 측

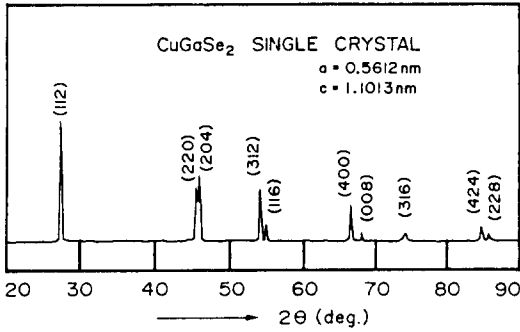


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of CuGaSe<sub>2</sub> single crystal powder.

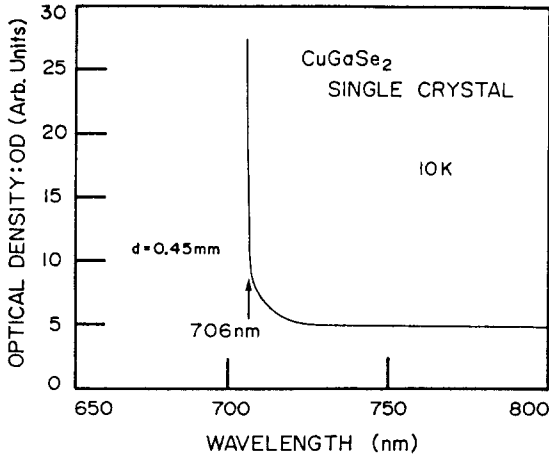


Fig. 2. Optical absorption spectrum of CuGaSe<sub>2</sub> single crystal.

정된 X-선 회절무늬로부터 성장된 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정의 격자상수 및 distortion factor( $d = 2 - c/a$ )값을 구하면,  $a = 0.5612$  nm,  $c = 1.1013$  nm 및  $d = 0.0376$ 로 주어졌다. 이 값은 D. K. Suri 등[11]이 구한  $a = 0.5612$  nm,  $c = 1.1030$  nm 및  $d = 0.0346$ 과 잘 일치하고 있다. 성장된 단결정의 전기전도형을 hot probe method로 측정할 때 *p*-형이었다.

### 3.2. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정의 Energy Gap

Fig. 2는 파장영역 800~650 nm에서 측정된 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정의 광흡수스펙트럼으로 706 nm에서 급격한 흡수가 일어남을 알 수 있다. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정에서 기초흡수단의 천이과정은  $k = (0, 0, 0)$  점에서  $\Gamma_7$  대칭점에서  $\Gamma_6$  대칭점으로의 직접허용천이[12]로 주어진다. 직접허용천이에서는 광흡수계수  $\alpha$ 와 optical

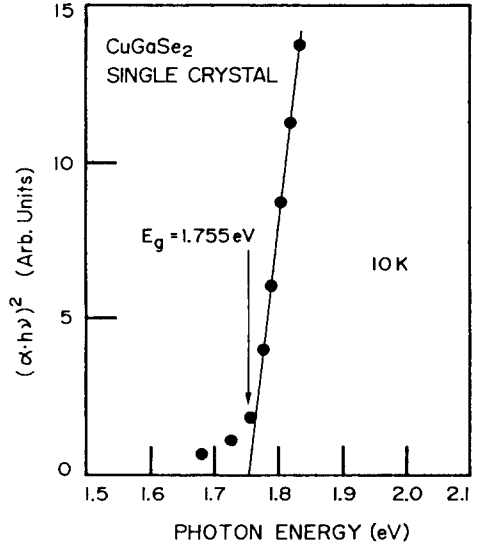


Fig. 3. Plot of  $(\alpha \cdot hv)^2$  versus the incident photon energy ( $hv$ ) in CuGaSe<sub>2</sub> single crystal at 10 K.

energy gap( $E_g$ ) 사이의 관계식[13]은

$$(\alpha \cdot hv)^2 = A \cdot (hv - E_g) \tag{1}$$

로 주어진다. 여기에서,  $h$ 는 Plank 상수이고  $\nu$ 는 입사광의 진동수,  $A$ 는 상수이다. Optical energy gap을 구하기 위하여 Fig. 2의 광흡수스펙트럼으로부터 흡수계수를 환산하고 입사광의 photon energy( $hv$ )에 따른  $(\alpha \cdot hv)^2$ 의 관계를 그려보면 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서  $(\alpha \cdot hv)^2$ 이 영인 점을 외삽법으로 구하면 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정의 optical energy gap은 10 K에서 1.755 eV로 주어진다. 이 값은 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정에서 B. Tell 등[14]과 H. Neumann 등[15]이 구한 1.734 eV보다 큰 값으로 Se를 과잉으로 첨가함으로써 Se vacancy가 감소되어서 stoichiometry에 가까운 양질의 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정이 성장되었음을 알 수 있다.

### 3.3. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정의 Photoluminescence 특성

화학수송법으로 성장시킨 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정을 10 K에서 Ar-ion laser의 488 nm-line으로 여기시켜 얻은 PL 스펙트럼은 Fig. 4와 같다. 744 nm(1.667 eV)에서 폭이 예리한 PL peak가 관측되었으며, 1142 nm(1.085 eV)와 1210 nm(1.025 eV)에서 broad한 PL peak가 관측되었다. PL peak의 폭으로부터 고려해 볼 때 744 nm의 예리한 peak는 edge emission에 해당되며

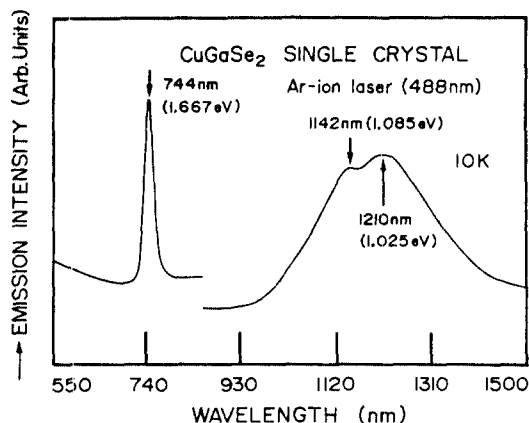


Fig. 4. Photoluminescence spectra for CuGaSe<sub>2</sub> single crystal in the wavelength region 550~1500 nm.

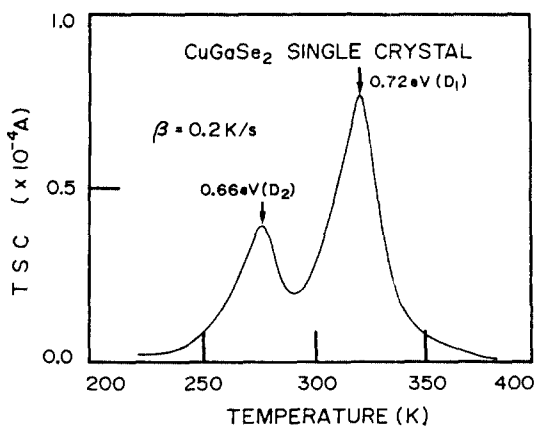


Fig. 5. Thermally stimulated current spectrum of CuGaSe<sub>2</sub> single crystal.

1142 nm 및 1210 nm의 broad한 peak는 D-A pair recombination에 해당되는 peak로 생각할 수 있다[16].

CuGaSe<sub>2</sub> 단결정에서 측정한 TSC 스펙트럼을 Fig. 5에 보였다. 0.660 eV( $D_1$ ), 0.720 eV( $D_2$ )에서 2개의 peak를 관측하였다. 이 peak들은 광이 조사되는 시편면의 전장의 극성을 바꾸어 측정하였을 때, negative bias side에 광을 조사하면서 측정한 TSC 스펙트럼 peak의 크기가 positive bias side에 광을 조사하면서 측정한 TSC 스펙트럼 peak의 크기보다 크게 나타났다. 이러한 결과로부터 0.660 eV( $D_1$ )와 0.720 eV( $D_2$ )의 두 peak는 G. Micocci 등[17]의 설명에 의하면 donor level들에 의한 peak들로 해석된다. 또한, Fig. 4의 1.025 eV peak energy를 갖는 PL peak의 intensity를 온도의 함수로 측정한 결과로부터 구한 activation

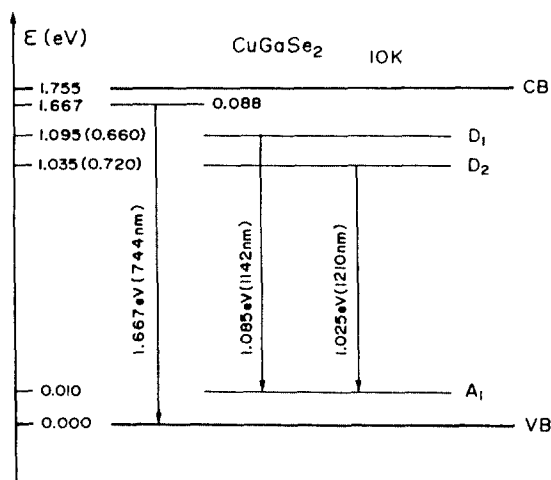


Fig. 6. Tentative transition model of photoluminescence process in CuGaSe<sub>2</sub> single crystal at 10 K.

energy는 0.010 eV( $A_1$ )로 주어졌으며 shallow acceptor level에 해당된다.

이상의 실험 결과로부터 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정에서 PL mechanism을 제시하면 Fig. 6과 같다. 1.667 eV에 위치하는 PL peak는 M. Susaki 등[8]이 보고한 1.63 eV 및 K. Sugiyama 등[7]이 보고한 1.68 eV의 PL peak에 대응되며, CuGaSe<sub>2</sub> 단결정내부에 ~0.080 eV의 donor level의 존재[19, 20]을 고려하면, shallow donor level (0.088 eV)로부터 가전자대로의 전이에 의한 PL peak로서 edge emission으로 해석된다. 그리고, K. Sugiyama 등[7]이 1.23 eV의 위치에서, M. Susaki 등[8]이 1.33 eV의 위치에서 관측한 PL peak는 본 실험에서는 관측할 수 없었다. 본 실험에서는 1.085 eV 및 1.025 eV에 위치하는 새로운 PL peak를 관측하였고, 이 peak들은 TSC에서 얻은 donor level  $D_1$  및  $D_2$ 로부터 activation energy로부터 얻은 acceptor level  $A_1$ 으로의 D-A pair recombination에 해당하는 PL peak로 해석되며, 첨가한 Se의 양이 증가할 때 peak의 세기는 증가했으며 첨가한 Se의 양이 3 mole %를 초과할 때 peak의 세기는 감소했다.

#### 4. 결 론

Se를 3 mole % 과잉으로 첨가한 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정을 화학수송법으로 성장시켰다. 성장된 단결정은 chalco-

pyrite 결정구조를 갖고 있었으며 격자상수는  $a = 0.5612$  nm,  $c = 1.1013$  nm로 주어졌다. 광흡수스펙트럼으로부터 환산한 energy gap은 직접천이형으로 10 K에서 1.755 eV로 주어졌다. 10 K에서 측정된 PL peak는 1.667 eV, 1.085 eV, 1.025 eV에서 관측되었으며, TSC 스펙트럼으로부터 구한 deep level은 0.660 eV 및 0.720 eV의 donor level이었고, PL peak intensity의 thermal quenching으로부터 구한 activation energy는 0.010 eV이었다. 위와 같은 측정치로부터 구한  $\text{CuGaSe}_2$  단결정에서 측정된 1.667 eV의 PL peak는 edge emission이며, 1.085 eV 및 1.025 eV의 PL peak는  $D-A$  pair recombination에 의한 PL peak로 해석할 수 있다.

### 참고문헌

1. I. V. Bodnar, N. L. Gil and A. I. Lukomskii, *Sov. Phys. Semicond.* **17**, 333 (1983).
2. L. S. Lerner, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1 (1966).
3. H. Asai and K. Sugiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1401 (1981).
4. K. T. Ramakrishna Reddy and P. Jayarama Reddy, *J. Mater. Science Lett.* **10**, 439 (1991).
5. T. Yamaguchi, J. Matsufusa and A. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **72**, 5657 (1992).
6. T. Honda, H. Akita, S. Kitoh, K. Hara, J. Yoshino and H. Kukimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L563 (1993).
7. K. Sugiyama, S. Iwasaki, T. Endo and H. Miyake, *J. Appl. Phys.* **65**, 5212 (1989).
8. M. Susaki, T. Miyaguchi, H. Horinaka and N. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17**, 1555 (1978).
9. J. Stankiewicz, W. Giriat, J. Ramos and M. P. Vecchi, *Sol. Energy Mat.* **1**, 369 (1979).
10. L. Mandel, R. D. Tomlinson, M. J. Hampshire and H. Neumann, *Solid State Commun.* **32**, 201 (1979).
11. D. K. Suri, K. C. Nagpal and G. K. Chadha, *J. Appl. Cryst.* **22**, 578 (1989).
12. J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper and L. M. Schiavone, *Phys. Rev.* **B5**, 5003 (1972).
13. J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub. Inc., New York, 1971) p. 35.
14. B. Tell and P. M. Bridenbaugh, *Phys. Rev.* **B12**, 3330 (1975).
15. H. Neumann, W. Horig, E. Reccius, W. Moller and G. Kuhn, *Solid State Commun.* **27**, 449 (1978).
16. J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub. Inc., New York, 1971) p. 143.
17. G. Micocci, A. Rizzo and A. Tepore, *J. Appl. Phys.* **54**, 1924 (1983).
18. Wha-Tek Kim and Moon-Seog Jin, to be published.
19. G. Masse and N. Lahlou, *J. Appl. Phys.* **51**, 4981 (1980).
20. G. Masse, *J. Appl. Phys.* **68**, 2206 (1990).