

2000년도 대한전기학회 전문대학교육연구회 학계학술대회 논문집 2000. 7. 7-8

## 광전소자용 CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> 단결정의 광학적 에너지 갭의 온도의존성

김형곤\* · 김병철\* · 방태환\*\* · 현승철\*\* · 김덕태\*\*\* · 손경준\*\*\*\*

\*조선이공대학 전기과, \*\*성화대학 전기과, \*\*\*동아인재대학 전기전자계열, \*\*\*\*조선대학교 전기제어공학부

## Temperature Dependence of Optical Energy Gaps of CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> Single Crystals for Optoelectronic device

Hyung-Gon Kim\* · Byung-Chul Kim\* · Tae-Hwan Bang\*\* · Seung-Cheol Hyun\*\* · Duck-Tae Kim\*\*\*

\*Chosun College of Science &amp; Technology, \*\*Dept. of Electrical Engineering, Sunghwa College

\*\*\*Dept. of Electronics, Dong-A College, \*\*\*\*Dept. of Electronic Eng. Chosun Univ.

**Abstract** - CdGaInS<sub>4</sub> and CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> single crystals crystallized in the rhombohedral(hexagonal) structure, with lattice constants  $a = 3.913 \text{ \AA}$ ,  $c = 37.245 \text{ \AA}$  for CdGaInS<sub>4</sub>, and  $a = 3.899 \text{ \AA}$  and  $c = 36.970 \text{ \AA}$  for CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup>. The optical absorption measured near the fundamental band edge showed that the optical energy band structure of these compounds had a direct and indirect band gap, the direct and indirect energy gaps are found to be 2.771 and 2.503 eV for CdGaInS<sub>4</sub>, and 2.665 and 2.479 eV for CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> at 10 K. The temperature dependence of the optical energy gap was well represented by the Varshni equation. In CdGaInS<sub>4</sub>, the values of  $\alpha$ ,  $\beta$  of the direct and the indirect energy gap were found to be  $7.57 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,  $6.53 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$  and 240 K, 197 K, and the values of  $\alpha$  and  $\beta$  of the direct and the indirect energy gap in the CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> were given by  $8.28 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,  $2.08 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$  and 425 K, 283 K, respectively.

### 1. 서 론

ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 결정구조가 같은 CdGaInS<sub>4</sub> 화합물 반도체는 공간군이  $C_{\bar{3}m}^6$ (R3m)에 속한 rhombohedral(hexagonal) 구조로 결정화 되며, 격자상수  $a = 3.858 \text{ \AA}$ 와  $c = 37.0 \text{ \AA}$ 을 갖는다 [1,2]. Shand[3]등이 처음으로 결정을 성장하였으며, 가시광 영역에서 근적외광 영역까지의 광에너지 영역에서 높은 광전감도를 갖고 있어서 광전소자에 응용성이 기대되는 물질의 하나이다. CdGaInS<sub>4</sub> 화합물 반도체에 대한 연구는 여러 가지 방법으로 성장시킨 단결정에서 결정구조[4,5], 광학적 에너지 갭[6,7], 전기적 특성[8], TSC 특성[9], 열적 특성[10], PAS 특성[11], 광발광 특성[12], Raman 특성등의[13] 연구가 보고되고 있지만, 순수한 CdGaInS<sub>4</sub> 결정에 4f 전이원소인 erbium을 첨가하여 성장시킨 물질들의 물성 연구는 Brown[14] 및 Choe[15]등의 연구를 제외하고는 거의 보고되고 있지 않다. CdGaInS<sub>4</sub> 화합물 반도체를 optoelectronic device에 이용하기 위해서는, A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>-B<sup>III</sup>-C<sup>IV</sup>-X<sub>4</sub> 화합물 반도체에 전기저항을 변화시키고, 광전감도를 갖는 광 에너지 영역을 넓히기 위해서 4f 물질을 불순물로 첨가할 때 나타나는 특성 제어에 대한 연구가 필요하다. 본 연구는 사원화합물 반도체의 광학적 특성을 규명하기 위해 CdGaInS<sub>4</sub> 단결정과 erbium을 불순물로 첨가한 CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> 단결정을 Bridgeman 방법으로 성장시키고, 단결정의 결정구조와 격자상수를 구하였으며, 광학적 에너지 간격의 온도의존성을 규명하였다.

### 2. 실험

CdGaInS<sub>4</sub>와 CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> ingot 합성용 ampoule은 투명석영관내에 고순도(99.9999 %)의 cadmium, gallium,

indium, sulphur 금속 및 erbium을 조성비로 청량하여 넣고, 합성시 증기압이 크기 때문에 부족한 sulfur를 보충하기 위하여 5 mole %의 sulfide를 과잉으로 첨가한 후  $2 \times 10^{-6}$  torr의 진공속에서 봉입하여 만들었다. 이때 평평한 시료는 20 gram이 되도록 하였다. 합성용 ampoule은 균일한 온도를 갖는 수평관상 전기로의 중앙에 장치하고 50 °C/hr의 속도로 1200 °C까지 승온시켜서 240시간을 유지하여 내부 합성물이 완전이 용융되도록 하였다. 이 때 ampoule을 좌우로 1분당 7회전씩 회전하도록 하여 균일한 합성이 되도록 하였다. 합성된 ingot를 단결정 성장용 투명 석영관에 넣고  $2 \times 10^{-6}$  torr의 진공속에서 전공봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이 단결정 성장용 ampoule을 수직 Bridgeman 전기로의 중앙에 장치한 후, 1100 °C로 용융시킨 다음 2~3 mm/hr의 하강속도로 전기로의 하단까지 하강시켜서 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정을 벽개하여 광흡수 측정용 시편으로 사용하였으며, x-ray 회절무늬 측정용 시료는 결정 분말을 사용하였다. 성장된 단결정의 결정구조는 X-ray diffractometer (Rigaku Gigerflex, D/Max  $\gamma$  A)를 사용하여 회절무늬를 기록하고, 결정구조와 격자상수를 구하였다. 광흡수 측정은 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3501)를 사용하여 200 ~ 3200 nm 영역에서 측정하여 광흡수계수( $\alpha$ )를 구하고 광학적 에너지 간격을 계산하였다.

### 3. 실험결과 및 검토

X-ray 회절무늬 해석으로부터 성장된 CdGaInS<sub>4</sub> 및 CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> 단결정의 결정구조는 그림 1과 같다.

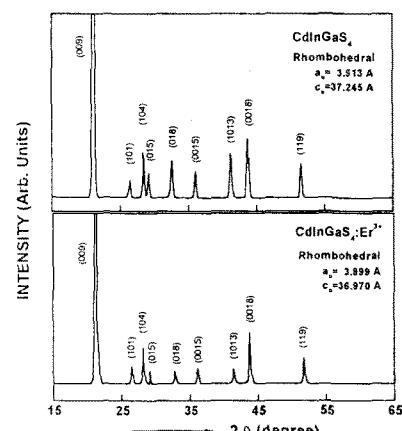


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of CdGaInS<sub>4</sub> and CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> single crystals at 10-300 K. Rhombohedral (hexagonal) 구조로 (009)면의 layer structure로 성장되었다. c축으로 성장된 hexagonal로 계산

한 이들 단결정의 격자상수는  $\text{CdGaInS}_4$  경우  $a = 3.913 \text{ \AA}$  및  $c = 37.245 \text{ \AA}$ 으로 Shand 등이 구한 격자상수  $a = 3.850 \text{ \AA}$ ,  $c = 37.020 \text{ \AA}$ 과 비교해 보면 잘 일치한 값이다. 또한  $\text{CdGaInS}_4 : \text{Er}^{3+}$  단결정의 격자상수는  $a = 3.899 \text{ \AA}$  와  $c = 36.970 \text{ \AA}$ 으로 각각 주어졌다.

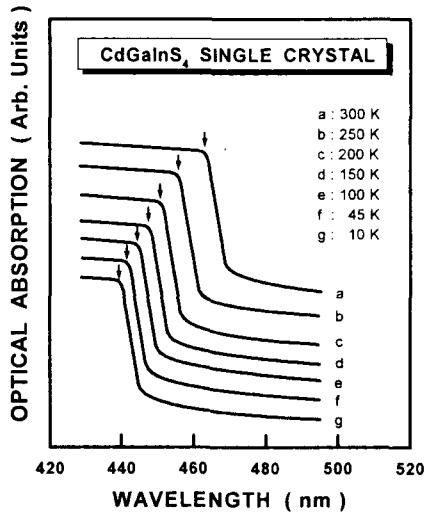


Fig. 2. Optical absorption spectra of  $\text{CdGaInS}_4$  single crystals at 10–300 K.

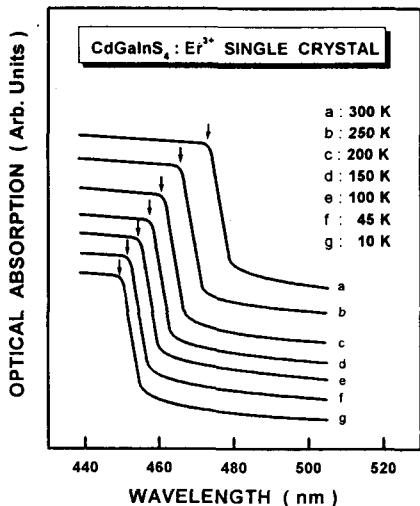


Fig. 3. Optical absorption spectra of  $\text{CdGaInS}_4 : \text{Er}^{3+}$  single crystals at 10–300 K.

$\text{CdGaInS}_4$  및  $\text{CdGaInS}_4 : \text{Er}^{3+}$  단결정의 기초흡수단 영역인 420 ~ 520 nm 영역에서 측정한 광흡수 spectrum은 그림 2와 그림 3과 같다. 그림 2의 10 K에서 측정된  $\text{CdGaInS}_4$  단결정의 광흡수 spectrum에서는 457 nm 영역 부근에서 광흡수 증가가 일어나고 있으며,  $\text{CdGaInS}_4 : \text{Er}^{3+}$  단결정의 광흡수 spectrum에서도 그림 3과 같이 497 nm 영역 부근에서 광흡수 증가가 일어나고 있으며, erbium 불순물을 첨가한 단결정의 기초흡수단 영역이 순수한 단결정의 기초흡수단 보다 광파장 영역으로 이동되었다. 광흡수 계수( $\alpha$ )와 입사광의 energy( $h\nu$ )와의 관계의 식  $(\alpha \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ 을

사용하여  $n = 2$ 일 때 직접전이형 에너지 간격을 구했고,  $n = \frac{1}{2}$ 일 때 간접전이형 에너지 간격을 구하였다.  $\text{CdGaInS}_4$  단결정에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  대  $h\nu$ 의 관계와  $(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{2}}$  대  $h\nu$ 의 관계를 구하면, 그림 4 및 그림 5에서 외삽법으로  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점과  $(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{2}} = 0$ 인 점을 구하면 식에 의해서 직접전이 에너지 및 간접전이 에너지 간격이 되며, 10 K에서 직접전이형 에너지 간격은 2.771 eV, 간접전이형 에너지 간격은 2.503 eV로 각각 주어졌다.

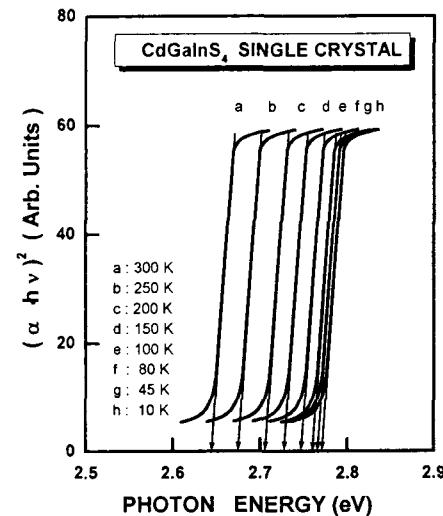


Fig. 4. Plot of  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  the incident photon energy  $h\nu$  in  $\text{CdGaInS}_4$  single crystal at 10–300 K.

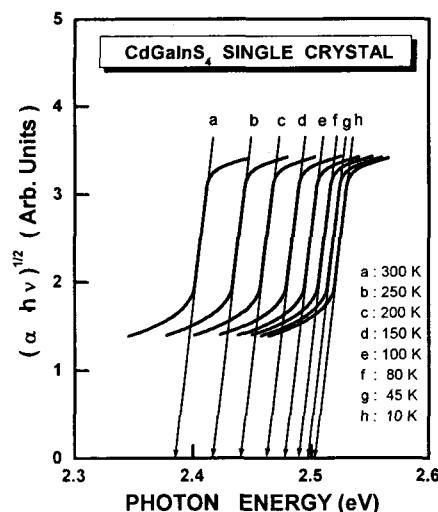


Fig. 5. Plot of  $(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{2}}$  the incident photon energy  $h\nu$  in  $\text{CdGaInS}_4$  single crystal at 10–300 K.

10 K에서 측정한 이들 에너지 간격의 값은 Abdullave 등이 77 K일 때  $\text{CdGaInS}_4$  단결정에서 구한  $E_{gd} = 2.85 \text{ eV}$ 와 비교해 보면 타당한 값이다. 같은 방법으로  $\text{CdGaInS}_4 : \text{Er}^{3+}$  단결정에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  대  $h\nu$ 의 관계와  $(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{2}}$  대  $h\nu$ 의 관계를 구하면, 그림 6과 그림 7에 직접전이형 에너지 및 간접전이 에너지 간격을 나타내었다. 10 K에서 직접전이형 에너지

간격은 2.665 eV, 간접전이형 에너지 간격은 2.479 eV로 각각 주어졌다. 순수한 CdGaInS<sub>4</sub> 단결정에 erbium 불순물을 첨가하여 성장시킨 CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> 단결정의 광학적 에너지 간격이 감소하는 현상은 순수한 CdGaInS<sub>4</sub> 단결정의 가전자대와 전도대 사이에 첨가한 erbium의 에너지 준위가 위치하기 때문에 에너지 간격이 감소한다고 볼 수 있다.

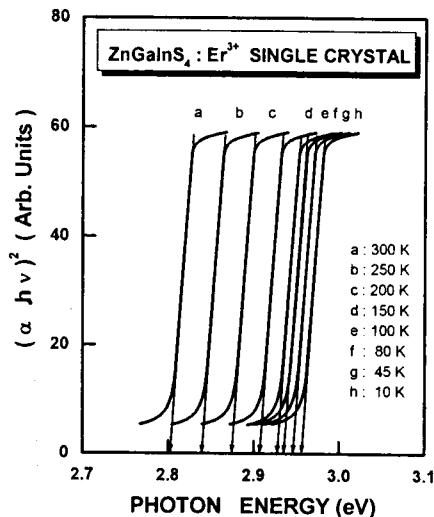


Fig. 6. Plot of  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  the incident photon energy  $h\nu$  in CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> single crystal at 10-300 K.

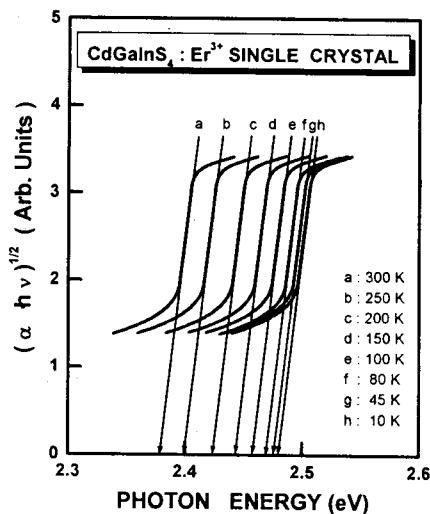


Fig. 7. Plot of  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  the incident photon energy  $h\nu$  in CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> single crystal at 10-300 K.

CdGaInS<sub>4</sub> 및 CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> 단결정의 광학적 에너지 간격의 온도의존성은 Varshni 방정식을 사용하여 결정하였다.  $E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / T + \beta$ , 여기서,  $E_g(0)$ 는 0K에서 광학적 에너지 간격이며,  $\alpha$  및  $\beta$ 는 Varshni 상수이다. 측정온도를 10K에서 300K로 변화할 때 직접전이형 에너지 간격은 CdGaInS<sub>4</sub> 단결정의 경우 2.771-2.644 eV 이었으며, CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> 단결정의 경우 2.665-2.562 eV 이었다.

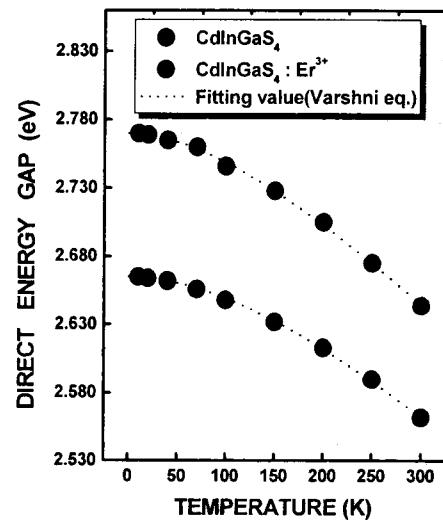


Fig. 8. Temperature dependence of the direct energy gap in CdGaInS<sub>4</sub> and CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> single crystals at 10-300 K.

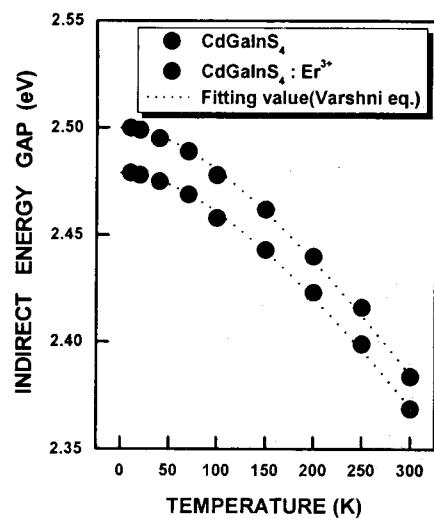


Fig. 9. Temperature dependence of the indirect energy gap in CdGaInS<sub>4</sub> and CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> single crystals at 10-300 K.

그림 8와 그림 9는 10K에서 300K로 측정온도를 변화시킬 때 직접전이 및 간접전이형 에너지 간격의 온도의존성을 보여주고 있다. 그림 8에서 직접전이형 에너지 간격은 온도가 증가할 때 감소하며, CdGaInS<sub>4</sub> 단결정의 0K에서 직접전이형 에너지 간격 및 Varshni 상수  $\alpha$ ,  $\beta$ 는  $E_{gd}(0) = 2.771$  eV,  $\alpha = 7.57 \times 10^{-4}$  eV/K, 그리고  $\beta = 240$  K이며, CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> 단결정의 광학적 에너지 간격도 온도가 증가할 때 감소하였으며, 0K에서 직접전이형 에너지 간격 및 Varshni 상수  $\alpha$ ,  $\beta$ 는  $E_{gd}(0) = 2.665$  eV,  $\alpha = 8.28 \times 10^{-4}$  eV/K, 그리고  $\beta = 425$  K 이었다. 간접전이형 에너지 간격은 측정온도를 10K에서 300K로 변화할 때 CdGaInS<sub>4</sub> 단결정의 경우 2.503-2.384 eV 이었으며, CdGaInS<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup> 단결정의 경우 2.562-2.384 eV 이었다.

정의 경우 2.479-2.369eV이였다. 그림 9는 10K에서 300K로 측정온도를 변화시킬 때 간접전이형 에너지 간격의 온도의존성을 보여주고 있다. 그림 9에서 CdGaInS<sub>4</sub> 단결정의 0K에서 간접전이형 에너지 간격 및 Varshni 상수  $\alpha$ ,  $\beta$ 는  $E_{gi}(0) = 2.503$  eV,  $\alpha = 6.53 \times 10^{-4}$  eV/K, 또한  $\beta = 197$  K이며, CdGaInS<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정의 0K에서 간접전이형 에너지 간격 및 Varshni 상수  $\alpha$ ,  $\beta$ 는  $E_{gi}(0) = 2.479$  eV,  $\alpha = 7.08 \times 10^{-4}$  eV/K, 그리고  $\beta = 283$  K이었다. CdGaInS<sub>4</sub> 및 CdGaInS<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정의 에너지 간격의 온도의존성은 대부분의 화합물 반도체에서 나타나는 현상과 같이 온도가 증가하면 광학적 에너지 간격이 선형적으로 감소하며, 실험 결과에 기초한 Varshni 방정식으로 잘 표현될 수 있다.

#### 4. 결 과

수직 Bridgman 방법으로 성장시킨 CdGaInS<sub>4</sub> 및 CdGaInS<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정이 rhombohedral(hexagonal) 구조로 성장되었다. 성장된 단결정의 직접전이형 및 간접전이형 에너지 간격은 CdGaInS<sub>4</sub> 인 경우 10K에서 2.771 및 2.503 eV이고, CdGaInS<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정의 경우 2.665 및 2.479 eV로 각각 주어졌다. 10K에서 300K까지 온도를 변화시키면서 측정한 CdGaInS<sub>4</sub> 단결정의 직접전이 및 간접전이 에너지 간격의 Varshni 상수는  $\alpha = 7.57 \times 10^{-4}$  (eV/K),  $\beta = 240$  K 그리고  $\alpha = 6.53 \times 10^{-4}$  eV/K 및  $\beta = 197$  K이며, CdGaInS<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정의 Varshni 상수는  $\alpha = 8.28 \times 10^{-4}$  eV/K 및  $\beta = 425$  K 그리고  $\alpha = 7.08 \times 10^{-4}$  eV/K 와  $\beta = 283$  K로 각각 주어졌다.

#### (참 고 문 헌)

- [1] F. G. Donika, S. I. Radautsan, G. A. Kiosse, S. A. Semiletov, T. V. Donika, I. G. Mustya. "Crystal structure of the polytypic form Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(III)a," *Soviet physics-crystallography* 15(4):698~700, 1971.
- [2] T. Toyoda, H. Nakanishi, S. Endo, T. Irie. "Dependence of the fundamental absorption edge of CdInGaS<sub>4</sub> on hydrostatic pressure." *Phys. Lett.* 107A(6):283~286, 1985.
- [3] W. A. Shand. *J. Cryst. Growth* 5: 203, 1969.
- [4] A. G. Abdullayev, M. G. Kyasimov. "Electron diffraction study of CdInGaS<sub>4</sub> thin films." *Thin Solid Films* 100:175-179, 1983.
- [5] C. Manolikas, A.N.Anagnostopoulos. "Electrical Effects Associated with the Ordering Process in CdInGaS<sub>4</sub> Crystals." *phys. stat. sol. (a)*80: 503, 1983.
- [6] T. Toyoda, H. Nakanishi, S. Endo, T. Irie. "Hydrostatic pressure dependence of the exponential optical absorption in CdInGaS<sub>4</sub>." *J. Appl. Phys.* 61(1), 1987.
- [7] L. Tarricone, E.Grilli, M.Guzzi, L.Zanotti. "Optical Absorption and Recombination Process in CdInGaS<sub>4</sub> Layered Crystals." *Phys. stat. sol. (a)*92:595, 1985.
- [8] T. Toyoda, K. Kato. "EFFECT OF A DC-ELECTRIC FIELD ON THE PHOTOACOUSTIC SPECTRA OF CdInGaS<sub>4</sub>." *Cryst. Res. Technol.* 31:265-268, 1996.
- [9] Takeo Takizawa, Jun-ichi Fujii, Shigetaka Nomura. "Thermally stimulated conductivities in CdInGaS<sub>4</sub>." *J. Phys.:Condens. Matter* 3: 6865-6873, 1991.
- [10] T.Toyoda, T.Irie, S.Endo, H.Nakanishi. "Temperature dependence of the thermal expansion of semiconductors CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CdInGaS<sub>4</sub>." *J. Appl. Phys.* 62(2), 1987.
- [11] Taro Toyoda, Kyouti Kato. "Photoacoustic Spectra of CdInGaS<sub>4</sub> with a DC Electric Field." *Jpn. J. Appl. Phys.* 35: 292~295, 1996.
- [12] S. Ando, S. Endo, H. Nakanishi, T. Toyoda, T. Irie. "Green Emission in CdS Films Deposited on CdInGaS<sub>4</sub> by Evaporation Method." *Jpn. J. Appl. Phys.* 32:624-627, 1993.
- [13] K. R. Allakhverdiev, A. N. Abbasov, T. R. Mekhtiev, R. Kh Nani. "Far-Infrared Reflection Spectra of CdInGaS<sub>4</sub> single crystals." *phys. stat. sol. (b)* 94:K31, 1979.
- [14] M. R. Brown, W. A. Shand, "The excitation mechanism of rare earth in the thioindates." *J. Phys. C: Sol. State. Phys.* 4:83~92, 1971.
- [15] S-H Choe, B-N Park, T-H Bang, S-J Oh, H-L Park, W-T Kim. "Optical Properties of CdInGa<sub>0.96</sub>Er<sub>0.04</sub>S<sub>4</sub> Single Crystal." *Inst. Phys. Conf. Ser. No 152:Sec. D:Optical and Electrical Properties*:681-684, 1998.