

# Hot Wall Epitaxy(HWE)법으로 성장된 $\text{CuGaSe}_2$ 단결정 박막 성장의 열처리 효과

박창선, 홍광준  
조선대학교

## The Effect of Thermal Annealing for $\text{CuGaSe}_2$ Single Crystal Thin Film Grown by Hot Wall Epitaxy

Changsun Park and Kwangjoon Hong  
Chosun Univ.

### Abstract

A stoichiometric mixture of evaporating materials for  $\text{CuGaSe}_2$  single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. Using extrapolation method of X-ray diffraction patterns for the polycrystal  $\text{CuGaSe}_2$ , it was found tetragonal structure whose lattice constant  $a_0$  and  $c_0$  were 5.615 Å and 11.025 Å, respectively. To obtain the single crystal thin films,  $\text{CuGaSe}_2$  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. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of  $\text{CuGaSe}_2$  single crystal thin films measured with Hall effect by van der Pauw method are  $9.24 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and  $295 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the  $\text{CuGaSe}_2$  obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation,  $E_g(T) = 1.7998 \text{ eV} - (8.7489 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 335 \text{ K})$ . After the as-grown  $\text{CuGaSe}_2$  single crystal thin films was annealed in Cu-, Se-, and Ga-atmospheres, the origin of point defects of  $\text{CuGaSe}_2$  single crystal thin films has been investigated by the photoluminescence(PL) at 10 K. The native defects of  $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{Se}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{int}}$ , and  $\text{Se}_{\text{int}}$  obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the Cu-atmosphere converted  $\text{CuGaSe}_2$  single crystal thin films to an optical n-type. Also, we confirmed that Ga in  $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}$  did not form the native defects because Ga in  $\text{CuGaSe}_2$  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. 서 론

$\text{CuGaSe}_2$ 는 I-III-VI<sub>2</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 1.68 eV<sup>[1-2]</sup>인 직접천이형 반도체이어서 태양전지<sup>[3-6]</sup>, LED(Light Emitting Diode)<sup>[7]</sup>, 발광소자<sup>[8]</sup>, 광전도 소자<sup>[9-10]</sup>, 광 음향 소자<sup>[2]</sup> 등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정

성장과 물성 연구가 활발히 진행되고 있다. HWE 방법은 증발원 물질을 직접 가열하여 기체 상태로 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<sup>[16]</sup>. Bridgman - Stockbarger technique<sup>[12]</sup>, chemical

vapour transport[1]법으로 성장시킨 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 기본 물성 과 광발광 실험을 이용한 CuGaSe<sub>2</sub> 결정내의 점결함(point defect)에 대한 연구는 되지 않았다. 본 연구에서는 6 N의 Cu, Ga, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 초기 원소(starting element)로 사용하여, 제작된 수평 전기로에서 용융 성장법으로 CuGaSe<sub>2</sub> 다결정을 합성하였다. 합성된 CuGaSe<sub>2</sub> 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs(100)기판 위에 CuGaSe<sub>2</sub> 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. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 성장된 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 Cu, Ga 및 Se 증기 분위기에서 각각 열처리한 후 광 발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 증성 주기에 구속된 exciton(D<sub>0</sub>,X)과 증성 반개에 구속된 exciton(A<sub>0</sub>,X)에 의한 복사 광 봉우리 I<sub>2</sub>와 I<sub>1</sub> 및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 또한 막 성장(as-grown)된 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막과 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다

## 2. 실험 및 측정

### 2.1 CuGaSe<sub>2</sub> 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6 N), Ga(Aldrich, 6 N), Se(Aldrich, 6 N)을 mole비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10<sup>-6</sup> torr의 진공에서 봉입된 ampoule을 만들어 그림 1과 같은 수평전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 노심판이 1 rpm으로 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가에 의한 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 중심의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시켰다. 그리고 ampoule을 회전하면서 다시 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 1180 °C에

이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC회전모터와 전원을 끄고, 24시간동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE 원(source)용 덩어리(ingot)를 얻었다.

### 2.2 HWE에 의한 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장

CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막성장은 그림 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 칸탈선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CuGaSe<sub>2</sub> 다결정의 분말을 사용하였고 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10<sup>-6</sup> torr로 배기시킨 후 증발원의 온도를 610 °C, 기판의 온도를 450 °C로 하여 0.5 μm/hr 성장속도로 성장하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 CuGaSe<sub>2</sub>의 결정구조와 성분비

#### 3.1.1 CuGaSe<sub>2</sub> 다결정의 결정구조

합성된 CuGaSe<sub>2</sub> 다결정을 분말로 만들어 X-ray 회절 무늬를 측정하여 그림 3에 보였다. 그림 3에서의 측정된 회절무늬는(112), (220), (204), (312), (216), (400), (003), (332), (316), (424), (225), (512), (408), (532), (516), (311), (623), (601), (536), (448), (712) 면 등에서 피크가 나타나고 있으며 이들 회절무늬로부터 (hkl)을 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수는 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[17]으로 구한 결과는 각각 그림 4와 5에 보였다. 그림 4와 5에서 보는 바와 같이 다결정의 격자상수는 a<sub>0</sub>=5.615 Å 과 c<sub>0</sub>=11.025 Å 이었다. 이 값은 Nartinez등이[18] 보고한 격자 상수 a<sub>0</sub>= 5.620 Å 과 c<sub>0</sub>=11.026 Å 과도 잘 일치함을 알 수 있었다.

#### 3.1.2 HWE에 의한 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 성장 조건

HWE에 의한 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 610 °C, 기판의 온도를 410~470 °C로 변화시키면서 성장시켰다. 그림 6은 기판의 온도를 450 °C로 하여 성장한 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박

막의 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로 10 K일 때, 672.6 nm (1.8432 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때, exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결합이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 이중 결정 X-선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, 그림 7과 같이 기판의 온도가 450 °C 일 때 반폭치 값이 127 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 최적 성장조건은 기판의 온도가 450 °C, 증발원의 온도가 610 °C임을 알 수 있었다. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 그림 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\gamma$ 와  $\delta$ 를 Greninger[114] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과, 그림 8은 (110)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 610 °C, 기판의 온도를 450 °C로 하여 성장한 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer로 측정된 결과, 2.5  $\mu$ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

### 3.3 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

#### 3.3.1 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 측정하여 그림 13에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 ( $h\nu$ )에 대응하는 광흡수 계수 ( $\alpha$ )를 구하고  $(\alpha h\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 표 3에 모았다. 그림 14는 CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni 식인[21]

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서,  $E_g(0)$ 는 0 K에서

의 에너지 갭,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 상수이며,  $E_g(0)$ 는 1.7998 eV이고  $\alpha$ 는  $8.7489 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta$ 는 335 K이다.

#### 3.3.2 As-grown CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

그림 15는 막 성장된(As-grown) CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 10K에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 15에서 단파장대 지역의 미세한 741.6nm(1.6718 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum이다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠 간격 이상의 에너지를 갖는 광자로 여기 되면 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 작용하게되며 각각의 쌍은 수소원자처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화 되어있다. 이것을 free exciton이라 한다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결합에 포획될 때까지 격자 사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

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

(2)식으로부터 10K일 때, 에너지 띠 간격  $E_g$ 를 1.7995 eV로 하여 구한 binding energy는 각각  $E_{ex}^{free}$ 는 0.1277 eV로서 Tell등[22]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. CuGaSe<sub>2</sub> 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 exciton은 중성 혹은 대전된 주개(donor)와 받개(acceptor)에 free exciton이 속박되어 그 주위궤도를 운동하는 계를 말한다. Bound exciton complex가 소멸할 때 생기는 발광 스펙트럼은 free exciton보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

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

이다. 여기서 는 bound exciton의 결합에너지이다. 747.2 nm(1.6593 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인  $E_{ex}^B$   $V_{Se}$ 에 기인하는 exciton  $I_2(D_0, X)$ 인 것으로 생각된다. (3) 식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0125 eV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여  $\frac{E_{ex}^B}{E_D} \approx 0.2$ 로부터 주개의 이온화 에너지  $E_D$  값이 0.0625 eV임을 알 수 있었다. PL 봉우리 755.5 nm(1.6411 eV)는 neutral copper vacancy  $V_{Cu}^0$ 인 받개에 구속된 exciton  $I_1(A_0, X)$ 으로 보인다.  $I_1$ 의 에너지  $h\nu$ 는 1.6411 eV이므로 (3)식에 의해서,  $V_{Cu}^0$ 인 acceptor에 구속된 exciton  $I_1(A_0, X)$ 의 binding energy는 0.0307 eV 임을 알 수 있다. Haynes rule에 의하여  $\frac{E_{ex}^B}{E_A} \approx 0.1$ 로부터 구한 받개의 이온화 에너지는 0.307 eV임을 알 수 있었다. 763.8 nm (1.6232 eV) peak는 donor-acceptor paire (DAP)  $-P_0$ , 769.4 nm (1.6232 eV)(DAP)  $-P_1$ , 777.5 nm (1.5998 eV)(DAP)  $-P_2$ , 763.8 nm (1.5828 eV)(DAP)  $-P_3$ , 763.8 nm (1.5718 eV)(DAP)  $-P_4$ 의 재결합으로 인한 PL peak, 922.2 nm (1.3444 eV) peak는 self activated (S.A) 광발광 봉우리로 생각된다.

### 3.2.3 CuGaSe2 결정의 열처리 효과

성장된 CuGaSe2 결정의 여러 피크들의 원인을 알기 위해서 각각 Ga, Se, Cu 증기 분위기에서 열처리 한 후 시료(sample)들의 PL 스펙트럼을 측정하였다. 첫번째, Ga의 역할을 알기 위해 1090 °C에서 1 시간 동안 Ga 증기 분위기로 열처리한 CuGaSe2:Ga sample을 준비하였다. 그림 16에 10 K에서 측정한 CuGaSe2:Ga의 PL 스펙트럼을 보였다. 이 스펙트럼은 그림 15에서 보였던 것과 일치한다. 이것은, Ga이 Cu와 Se 보다는 less-ionic chalcopyrite 화합물과 선 공유결합(pre-covalent)형성에 관여하는 데에는 CuGaSe2의 sample에서 Ga이 Cu와 Se보다 더 공유결합을 형성하기 때문에 자연 결함(native defect)의 형성에는 관계하지 않는다는 것을 의미한다. 그러므로, 이러한 사실은 Ga이 CuGaSe2에서 안정된 원소임을 알려주고 있다. 두번째, 그림 17은 480 °C에서 30분 동안 Se 증기 분위기에서 열처리된 CuGaSe2:Se의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 그림에서 지배적인 ( $A^0, X$ ) 피크는  $E_x$ 와 ( $D^0, X$ )의 피크가 완벽하게 사라진 동

안, 성장된 CuGaSe2의 PL 원자배열에서 보였던 것처럼 여전히 관측되었다. 그러므로, ( $A^0, X$ ) 피크는  $V_{Se}$  자리가 포화된 Se로 치환되기 때문에 Se과는 관련되지 않는다. 그것은 결정에서 적은 화학 당량적 분리가 적절한 부격자에서 빈자리의 농도를 위한 보상에 의해 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 아마도,  $V_{Cu}$ 와  $V_{Ga}$ 는 CuGaSe2에서 과잉 Se 원자들에 의해 나타난것이다. 단, CuGaSe2를 형성하기 위한 출발 물질에서 Ga 원자의 농도는 Cu 원자의 농도와 같다. 그러나,  $V_{Ga}$ 의 농도는  $V_{Cu}$ 의 것보다 낮을 것이다. 왜냐하면, Cu 원자들은 Ga과 Se사이에 대부분의 공유결합이 일어나므로 공유결합에는 약하게 참여하기 때문이다. 결과적으로,  $V_{Cu}$ 는  $V_{Ga}$ 의 것보다 더 우세한 빈자리를 지원하는 것과 같다. 그러므로 ( $A^0, X$ ) 방출의 원인은 화학 당량적 분리 때문에  $V_{Cu}$  또는  $Se_{int}$ 로부터 시작되는 엑셉터 준위로 서술할 수 있다. 그리고, CuGaSe2:Te에서 ( $D^0, A^0$ ) 방출과 TO 또는 replica 방출은 as-grown CuGaSe2보다 더 우세하게 관측되었다. 그러므로, 이들 피크들은 엑셉터로서 작용하는  $V_{Cu}$ ,  $Se_{int}$  또는 complexes와 관련이 있다. 또한, SA 방출의 세기는 Se 증기분위기에서 열처리한 후에는 증가하였다. 이것은 SA 방출의 원인이  $V_{Cu}$ 와  $Se_{int}$ 와 관련이 있음을 의미한다. 마지막으로, 1130 °C에서 1시간동안 Cu 증기분위기에서 열처리한 CuGaSe2 :Cu sample을 준비하였다. 이 열처리는 Cu에 의해 CuGaSe2는 포화되었다. 그림 18은 10 K에서 측정된 CuGaSe2:Cu의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 15에서 보여진 as-grown CuGaSe2의 PL 스펙트럼과 비교하면,  $E_x$ 와 ( $A^0, X$ )와 일치한 피크들은 CuGaSe2:Cu에서 완전하게 사라졌다. 이런 사라짐은 ( $A^0, X$ )가  $V_{Cu}$ 의 엑셉터 준위 또는  $Ga_{Cu}$ 와  $Cu_{Ga}$ 와 같은 antisite 자연 결함의 준위들과 확실하게 관련이 있음을 알려준다. 반면에, ( $D^0, X$ ) 방출은 CuGaSe2:Cu의 PL 스펙트럼에서 가장 우세한 세기가 되고, 반폭치(FWHM)는 7 eV이다. 그것은 이 피크가 전형적인 n-형 CuGaSe2임을 확인할 수 있었다. 그러므로, ( $D^0, X$ ) 피크는  $V_{Cu}$  자리가 포화된 Cu로 치환되어지기 때문에 Cu에 영향을 받지 않는다. 하지만, ( $D^0, X$ )는  $V_{Se}$ 에 관련된다. ( $D^0, X$ ) 원인은 화학 당량적 분리 때문에  $V_{Se}$  또는  $Cu_{int}$ 로부터 시작되는 도너 준위로 기술된다고 할 수 있다. 그리고, 1130 °C Cu 증기분위기에서 열처리로 as-grown CuGaSe2 결정을 n형으로 변환할 수 있다는 것을 암시한다. ( $D^0, X$ ) 방출을 위한 결합 에너지  $E_{ex}^B$ 는

식(2)에 의해 계산된다. 그러므로,  $E_{bx}^b$ 는 30.1 meV임을 알 수 있었다. 또한, 중성 도너 준위의 이온화 에너지[11]  $E_D$ 는  $E_{bx}^b/E_D \approx 0.15$ 로 나타낼 수 있으며,  $E_D$ 는 201 meV임을 알 수 있었다. CuSe에서 전도대 아래 0.2 eV에 위치한 유사 도너 준위는 문헌으로 보고되어 있으며,  $Cu_{int}$ [12]와 연관되어진다. Ou 등은[3] n형 CuGaSe<sub>2</sub>에서 관측된 0.21 eV 준위는 유사 자연 결함(native defects) 또는 이들 complexes와 관련되어 있다고 보고하였다. ( $D^0, A^0$ ) 방출과 TO phonon replicas는 Cu 분위기에서 열처리되었던 시료에서 우세하게 관측되었다. ( $D^0, A^0$ ) 방출의 원인은 도너로서 활동하는  $V_{Se}$ 와  $Cu_{int}$  또는 complexes의 점결함에 관계되어진 것으로 여겨진다. 반면에 SA peak는 CuGaSe<sub>2</sub>:Cu에서 완전하게 보이지 않았다. 이것은 CuGaSe<sub>2</sub>:Cu 결정이 Cu 분위기에서 열처리로 정제(purified)되었음을 의미한다. 또한 SA 방출의 사라짐은  $V_{Cu}$ 에 관계되어진 것임을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 CuGaSe<sub>2</sub> 박막은 (110)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410 °C, 증발원의 온도가 680 °C 일때였고, 이때 PL 스펙트럼의 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값은 127 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각  $4.87 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 과  $245 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 p형 단결정 박막이었다. As-grown CuGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 구한 결합에너지  $E_{exc}^{free}$ 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 받개에 구속된 exciton( $A_0, X$ ) 결합에너지는 0.0307 eV임을 알 수 있었다. 받개의 이온화 에너지  $E_A$ 는 0.307 eV임을 알 수 있었다. PL 측정으로부터 성장된 CuGaSe<sub>2</sub> 결정에서  $E_x$ 와 bound 엑시톤의 존재는 성장된 결정이 양질의 단결정임을 알 수 있었다. 성장된 CuGaSe<sub>2</sub> 결정과 여러 열처리 결정들로부터 얻어진 광발광 스펙트럼에서 ( $D^0, X$ ) 발광은

CuGaSe<sub>2</sub>:Cu의 시료에서 가장 우세하였고, 반면에 ( $A^0, X$ ) 발광은 CuGaSe<sub>2</sub>:Cu에서 완전하게 사라졌다. 하지만, ( $A^0, X$ ) 발광은 CuGaSe<sub>2</sub>:Se에서 우세한 세기로 나타났다. 이러한 결과로부터 ( $D^0, X$ )와 ( $A^0, X$ ) 발광은 각각 주개로서 작용하는  $V_{Se}$ 와 받개로서 작용하는  $V_{Cu}$ 에 기인한 것임을 알 수 있었다. 또한 이러한 발광의 결합에너지는 각각 30.1 meV와 42.1 meV로 측정되었다. 그리고, CuGaSe<sub>2</sub> 결정이 Cu 증기분위기에서 열처리한 후에 n형으로 type-conversion 되었음을 확인하였다. ( $D^0, A^0$ )에 관련된 발광의 기원은  $V_{Se}$  또는  $Cu_{int}$ 와 같은 주개들과  $V_{Cu}$  또는  $Se_{int}$ 와 같은 받개들 사이의 상호작용에 의한 것임을 알 수 있었다. SA 발광은 Cu 증기 분위기에서 열처리한 후에는 사라지고, Se 증기 분위기에서 열처리한 후에는 증가하였다. 이것은 SA 발광의 기원은 받개로서 작용하는  $V_{Cu}$ 와  $Se_{int}$  또는 이들의 복합체에 관계한 것임을 알 수 있었다. 마지막으로 CuGaSe<sub>2</sub> 결정에서 Ga은 결정 내에서 안정된 성분으로 존재하기 때문에 내재된 결함의 형성에는 영향을 주지 않았다.

#### 참고 문헌

- [1] W. Gebicki, J. Filipowicz and R. Bacewicz " Raman scattering in novel CuGaSe<sub>2</sub> crystals" J. Phys. Condens. Matter, 8 : 8695-8703. 1996
- [2] J. E. Kim, H. Y. Park, S. G. Lee and J. Y. Lee " Photoacoustic spectra of CuGaSe<sub>2</sub>" new physics, 28(4) : 515-519. 1998