

열처리된 AgInS₂ 박막의 defect 연구

Defect studies of annealed AgInS₂ epilayer

백승남*, 홍광준**

(S. N. Baek*, K. J. Hong**)

Abstract

A stoichiometric mixture of evaporating materials for AgInS₂ single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, AgInS₂ 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 680 °C and 410 °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 AgInS₂ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are $9.35 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $294 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. From the optical absorption measurement, the temperature dependence of the energy band gap on AgInS₂ single crystal thin films was found to be $E_g(T) = 2.1365 \text{ eV} - (9.89 \times 10^{-3} \text{ eV}) T^2/(2930 + T)$. After the as-grown AgInS₂ single crystal thin films was annealed in Ag-, S-, and In-atmospheres, the origin of point defects of AgInS₂ single crystal thin films has been investigated by using the photoluminescence(PL) at 10 K. The native defects of V_{Ag} , V_{S} , Ag_{int} , and S_{int} obtained from PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the S-atmosphere converted AgInS₂ single crystal thin films to an optical p-type. Also, we confirmed that In in AgInS₂/GaAs did not form the native defects because In in AgInS₂ single crystal thin films did exist in the form of stable bonds.

Key Word : Hot Wall Epitaxy, single crystal thin film, Hall effect, optical absorption, photoluminescence, point defect

1. 서 론¹⁾

AgInS₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈격이 1.87 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자[1] 및 태양 전지[2], LED (light emitting diode)[3]등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 AgInS₂는 원적외선 복사파의 주파수 감지장치, 적

외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환 (conversion)장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소자로 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정성장과 물성연구가 활발히 진행되고 있다[4,5]. AgInS₂의 성장 방법은 Bridgman - Stockbarger technique[6], zone levelling[7], iodine vapour transport[8], liquid encapsulated czochralski(LEC)법[9], 진공 증착법[10], e-beam 증착법[11], Hot Wall Epitaxy(HWE)[12]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

*: 조선대학교 금속재료공학부

** : 조선대학교 물리학과

(Fax: 062-234-4326

E-mail: snbaek@mail.chosun.ac.kr)

만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[13].

본 연구에서는 수평전기로를 제작하여 6N의 Ag, In, S 시료를 mole 비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 AgInS₂ 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 AgInS₂ 다결정을 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 위에 AgInS₂ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 Photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 성장된 AgInS₂ 단결정 박막을 Ag, In 및 S 증기 분위기에서 각각 열처리하고 광발광 spectra를 측정하였다. 이러한 열처리 결과가 중성 주기에 구속된 exciton(D⁰,X)와 중성발광에 구속된 exciton(A⁰,X)에 의한 복사 발광 봉우리 I₂와 I₁ 및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가 연구하였다.

2. 실험

2.1 AgInS₂ 다결정 합성

성분원소인 Ag(Aldrich, 6N), In(Aldrich, 6N), S(Aldrich, 6N)를 mole 비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 노심관의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 1050 °C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 AgInS₂ 덩어리(ingot)를 제조하였다.

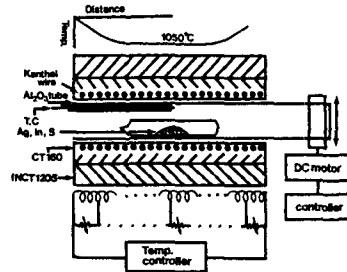


그림 1. Horizontal furnace for synthesizing of AgInS₂ polycrystal.

2.2. HWE에 의한 AgInS₂ 단결정 박막 성장

AgInS₂ 단결정 박막 성장을 위하여 Fig. 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 텅스텐선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 AgInS₂ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. AgInS₂ 단결정 박막은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O를 5:1:1로 chemical etching 한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후 0.5 μm/hr 성장 속도로 성장시켰다.

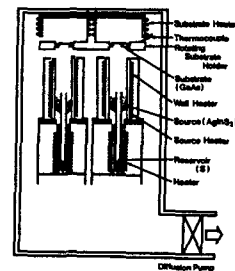


그림 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

2.3 결정구조

합성된 다결정 AgInS₂의 결정구조, 격자상수를 분말법을 이용하여 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 AgInS₂ 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. AgInS₂ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer(Tencor, α -step 200)로 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 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 AgInS₂ 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Cd 레이저(Nippon, 442 nm, 50 mW)를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping하고 monochromator로 분광하였고 분광된 빛을 PM tube(RCA, C3 - 1034)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 AgInS₂ 단결정 박막의 열처리 조건

성장된 AgInS₂ 단결정 박막을 Ag, In, S 증기 분위기에서 각각 열처리하였다. sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현시간을 조절하여 PL 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Ag 증기분위기에서 열처리하기 위해 Ag 0.0015gr을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 $\sim 10^{-6}$ torr 정도 유지하면서 열음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Ag 증기압이 10^{-5} torr가 되도록 970°C에서 1시간동안 열처리 하였다. In 증기분위기에서 열처리하기 위해서 In 0.0015gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법으로 진공봉입하여 ampoule의 In 증기압이 10^{-6} torr가 되도록 850°C로 30분동안 열처리 하였다. S 증기분위기에서 열처리하기 위해서 S 0.0015gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공봉입하여 ampoule의 S 증기압이 10^{-1} torr가 되도록 450°C로 30분동안 열처리 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1.1 AgInS₂ 다결정의 결정구조

합성된 AgInS₂ 다결정을 분말로 만들어 측정된 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 hexagonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[14]으로 구한 결과를 각각 Fig. 4 와 5에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 $a_0 = 5.758$, $c_0 = 11.137$ Å였다. 이 값은 Martinez 등[15]이 보고한 격자 상수 $a_0 = 5.860$ Å 과 $c_0 = 11.233$ Å 이 잘 일치함을 알 수 있었다.

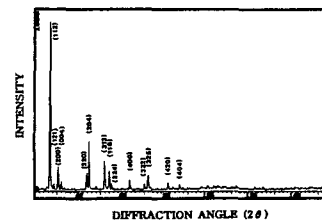


그림 3. X-ray diffraction patterns of AgInS₂ polycrystal.

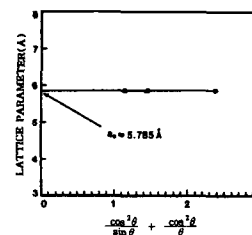


그림 4. Lattice parameter a_0 of AgInS₂.

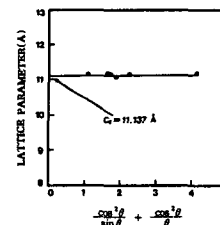


그림 5. Lattice parameter c_0 of AgInS₂.

3.1.2 AgInS₂ 단결정 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 AgInS₂ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 680 °C, 기판의 온도를 390~450 °C로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 6은 기판의 온도를 410 °C로 하여 성장한 AgInS₂ 단결정 박막 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로 10 °K에서 597.8 nm(2.0741 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 AgInS₂ 단결정 박막의 이중결정 X-선 회절곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, Fig. 7과 같이 기판의 온도가 410 °C일 때 반폭치(FWHM) 값이 121 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 AgInS₂ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410 °C, 증발원의 온도가 680 °C임을 알 수 있었다. AgInS₂ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger[16] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 AgInS₂ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 8은 (112)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한 증발원의 온도를 680 °C, 기판의 온도를 410 °C로 하여 성장한 AgInS₂ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정한 결과 2.7 μ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

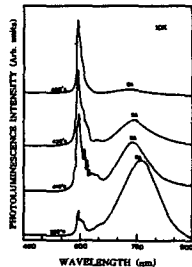


그림 6. PL spectrum at 10K according to the substrate temperature variation.

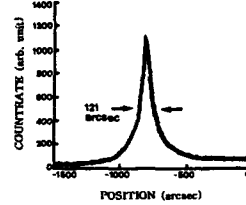


그림 7. Double crystal X-ray rocking curve of AgInS₂ single crystal thin film.

그림 8. Black-reflection Laue patterns for the (112) planes.

3.2 AgInS₂ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

AgInS₂ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Ag, In, S에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Ag과 In은 L-선 특성 X-선을 이용하고, S는 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.

표 1. EDS data of AgInS₂ polycrystal and single crystal thin films.

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting(%)	Growth(%)	Starting(%)	Growth(%)
Ag	37.610	36.900	36.900	37.421
In	40.034	40.799	40.799	40.591
S	22.356	22.301	22.301	21.983

3.3 Hall 효과

성장된 AgInS₂ 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. 9에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 294 cm²/V·sec였으며 Fujita[17]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 온도 1/T에

대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이때에 온도 역수(1/T)에 대한 $\ln n$ 값은 Fig. 10과 같다. 활성화에너지 E_a 는 $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 Fig. 10의 기울기에서 구한 결과 112 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 AgInS₂ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

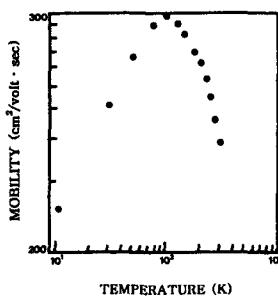


그림 9. Temperature dependence of mobility for AgInS₂ single crystal thin films.

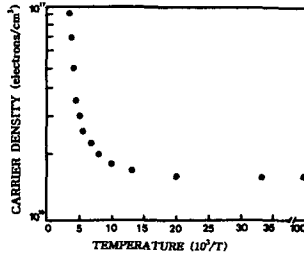


그림 10. Temperature dependence of carrier density for AgInS₂ single crystal thin films.

4. 흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

AgInS₂ 단결정 박막의 광흡수 spectra를 293K에서 10K까지 측정하여 Fig. 11에 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 2에 모았다

그림.12는 AgInS₂ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 varshni equation [18]

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서 $E_g(0)$ 는 0K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며 $E_g(0)$ 는 2.1365eV이고 α 는 9.89×10^{-3} eV/K, β 는 2930K이다.

표 2. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of AgInS₂/SI GaAs(100) single crystal thin film

Temp.(K)	Wavelength(nm)	Energy(eV)
293	661.9	1.8731
250	638.4	1.9421
200	616.8	2.0101
150	600.6	2.0643
100	589.3	2.1039
77	585.6	2.1170
50	582.6	2.1282
30	581.1	2.1335
10	580.4	2.1362

Shay[19]는 Tetragonal구조에서 Fig 13과 같이 가전자대는 $\Gamma_4(Z)$, $\Gamma_5(X)$ and $\Gamma_5(Y)$ 로 분리 되어 있다고 하였는데 여기에서 $E_g(T)$ 는 전도대 $\Gamma_1(S)$ 와 가전자대 $\Gamma_4(Z)$ 사이의 에너지 간격을 나타낸다.

AgInS₂ 단결정 박막의 광발광 spectra를 293K에서 10K까지 측정해 Fig. 14에 보였다. 이 그림에서 장파장대에는 SA emission에 의한 것으로 보이는 반폭치가 큰 봉우리들이 700~800nm사이에 있고 600nm정도에는 sharp한 봉우리들이 있으며 600~650nm근방에는 밴드 갭으로 보이는 봉우리들이 관측되었다.

온도 2K일 때 $E_g(2) = 2.1365$ eV이고 Shay[19]의 electro-reflection spectra에서 2K일 때 $n = 1$ 인 A₁-exciton값 $h\nu$ 는 2.0250eV이다.

$$h\nu = E_g - E_{FX} \quad \text{----- (2)}$$

에서 E_{FX} 는 free exciton binding energy이다. 식(2)에 따라 E_{FX} 는 0.1115eV이다.

10K일 때 $E_g(10) = 2.1362$ eV이고 10K일 때 PL peak의 energy $h\nu$ 는 2.0245eV이므로 (2)식에서 E_{FX} 는 0.1117eV이어서 free exciton binding energy는 0.1115eV임을 알 수 있었다.

온도 10K일때 PL spectra를 Fig. 15에 보였다.

Fig. 15의 단파장대의 593.8nm(2.0880eV)와 596.9nm(2.0771eV)는 exciton과 photon과의 상호작용으로 polariton이 생기고 free exciton의 upper

polariton E_X^U 과 lower polariton E_X^L 로 보아지나 [20,21,22,23], 반절연성 GaAs기판위에 AgInS₂ 단결정 박막이 있는 시료의 PL 스펙트럼이어서 다음과 같이 고찰된다[24].

GaAs기판의 a_0 값은 5.6532Å [25]이고 본 연구에서 이 기판위에 성장한 AgInS₂ 단결정 박막의 a_0 값은 5.785Å이고 c_0 값은 11.137Å이다.

GaAs기판의 a_0 값은 AgInS₂ 단결정 박막의 a_0 값보다 큰 값이어서 GaAs기판은 AgInS₂ 단결정 박막의 AgInS₂에 압축성 응력을 주어 AgInS₂는 strain을 받는다. AgInS₂ 단결정 박막에 $\vec{k} = 0$ 에서 측정되었던 가전자대가 격자 부정합으로 인해 발생하는 변형에 의해 갈라지면서 heavy-hole-exciton(hhx, 2.0770eV)과 light-hole-exciton(lhx, 2.0880eV)로 분리된다고 본다. 이때 lhx와 hhx는

$$2.0770 = hhx = E_g(10) + \delta E_X^{hh} \text{ -----(3)}$$

$$2.0880 = lhx = E_g(10) + \delta E_X^{lh} \text{ -----(4)}$$

으로 표현된다 (3)과 (4)식에서 δE_X^{hh} 와 δE_X^{lh} 는 각각 $\vec{k} = 0$ 에서 strain에 따라 변하는 heavy-hole-exciton과 light-hole-exciton의 binding

energy이다. 이와같은 결과는 AgInS₂ 단결정 박막이 격자완화(lattice relaxation)없이 pseudomorphic하게 성장 되었음을 말해준다.

(4)식에서 δE_X^{lh} 는 $E_g(10) = 2.1362\text{eV}$ 이어서 $\delta E_X^{lh} = 2.1362 - 2.0880 = 0.0482\text{eV}$ 이다. (2)식에서 $h\nu = 2.0880\text{eV}$ 로 하면 exciton의 binding energy E_{FX} 는 0.0482eV 임을 알 수 있다.

Fig. 15에서 I_X 는 free to bound 발광 스펙트럼으로 생각된다. 597.8nm(2.0741eV)인 I_2 봉우리는 neutral sulfur vacancy V_S^0 인 주개에 구속된 exciton(D^0, X)[23]으로 보인다. I_2 의 에너지 $h\nu$ 는 2.0741eV이고

$$h\nu = E_g - E_{FX} - E_{BX} \text{ -----(5)}$$

에서 E_{BX} 는 bound exciton의 binding energy이므로 V_S^0 인 donor에 구속된 exciton(D^0, X)의 binding energy는 0.0139eV 이다. 주개 V_S^0 의 이온화 에너지는 Halsted[26]등에 의해

$$\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2 \text{ ----- (6)}$$

와 같은 공식을 사용한다. E_D 는 주개의 이온화 에너지이므로 E_D 값이 0.0695eV 정도임을 알 수 있다.

PL 봉우리 600.1nm(2.0660eV)인 I_1 봉우리는

neutral silver vacancy V_{Ag}^0 인 받개에 구속된 exciton(A^0, X)으로 보인다. I_1 의 에너지 $h\nu$ 는 2.0660eV 이므로 (5)식에 의해서, V_{Ag}^0 인 acceptor에 구속된 exciton(A^0, X)의 binding energy는 0.0220eV 임을 알 수 있다.

$$\frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1 \text{ -----(7)}$$

에서 E_A 는 주개의 이온화 에너지임으로 값이 0.22eV 임을 알 수 있다.

PL 봉우리 604.8nm(2.0500eV)는 I_1 봉우리의 phonon replica I_1 -LO로 보인다. 612.4nm(2.025eV)peak는 donor-acceptor paire(DAP)의 재결합으로 인한 PL peak로 $E_g(10) = 2.1362\text{eV}$ 이어서, (2)식에 의해 E_{FX} 가 0.1115eV 와 같음으로 $n = 1$ 인 A_1 -exciton 봉우리이다. 618.3nm(2.0052eV)봉우리는 DAP emission의 phonon replica DAP-P₁으로 보인다.

PL spectra의 Fig. 14에서 293K때 1.8675eV의 봉우리는 $E_g(293)$ 과는 0.0056eV 의 차이가 있다. 이 값은 $0.1115 / (4)^2 = 0.0070\text{eV}$ 와 0.0013eV 의 오차를 갖고 있음으로 293K때 1.8675eV의 PL 봉우리는 $n = 4$ 인 A_4 -exciton 봉우리임을 알 수 있다.

970°C의 Ag 분위기에서 AgInS₂ 단결정 박막을 1시간동안 열처리하고 10K에서 측정한 PL spectra를 Fig. 16에 보였다. 열처리 이전의 10K때의 PL spectra인 Fig. 15와 비교하면 Fig. 16에서는 I_1 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. Silver vacancy V_{Ag} 는 V_{Ag}^0, V_{Ag}^{-1} 및 V_{Ag}^{-2} 가 있고 V_{Ag}^0 를 neutral silver vacancy라 부른다. 중성 받개 V_{Ag}^0 에 구속된 exciton(A^0, X)에 의해 발광된 봉우리를 I_1 으로 표시하는데 I_1 이 나타나지 않는 것은 Ag분위기에서 열처리로 Ag의 vacancy V_{Ag}^0 가 Ag로 채워지고 V_{Ag}^0 가 없어져, V_{Ag}^0 에 구속된 exciton(A^0, X)가 없기에 I_1 이 나타나지 않는다고 고찰된다.

Sulfur와 치환된 어떤 불순물을 I_S 로 표기하고 I_S 가 이온화되어, I_S^+ 라고 표기하자, V_{Ag}^{-2} 와 I_S^+ 의 결합인 $(V_{Ag}-I_S)^{-1}$ 의 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하고 complex acceptor라고도 호칭한다.

Ag분위기에서 열처리어 V_{Ag}^{-2} site가 Ag로 채워지고, $(V_{Ag}-I_S)^{-1}$ 형태의 SA center가 없어져 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에 의한 broad한 PL peak도 나타나지 않는다고 본다. Ag분위기의 열처리로 열처리이전보다

donor-acceptor pair(DAP)재결합에 의한 발광 붕우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다. Ag분위기에서 열처리하므로써 acceptor의 수가 증가했고, donor의 수는 처음부터 더 많이 생겨있다고 보아 DAP 붕우리의 세기가 더 증가 하였다고 본다. I₂ 붕우리는 거의 변화 하지 않았는데 hhx, lhx 및 I_x등은 없어졌다.

AgInS₂ 단결정 박막을 S분위기에서 30분간 450°C에서 열처리하여 10K에서 측정된 PL spectra를 Fig. 17에 보였다. Fig. 17에서 보는 바와 같이 hhx, lhx, I_x와 I₂ 붕우리가 나타나지 아니하였다. Neutral sulfur vacancy V_S⁰인 donor에 구속된 exciton(D⁰, X)에 의한 PL 발광붕우리 I₂가 없어진 것은 S분위기에서 열처리하여 V_S⁰에 S원자가 채워지고 V_S⁰가 없어져 V_S⁰에 구속될 exciton(D⁰, X)가 없기에 I₂가 나타나지 않는다고 고찰된다.

SA emission에 의한 broad한 붕우리가 S분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center는 S의 vacancy V_S와는 무관하다는 증거이다. Ag와 치환된 또는 In과 치환된 불순물을 I_{Ag} 또는 I_{In}이라할 때 V_S와의 결합인 (I_{Ag}-V_S)⁺ 또는 (I_{In}-V_S)⁺인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. S분위기에서 열처리하면 V_S에 S원자가 채워지고 SA center가 없어져 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나지 아니해야 한다. 그러나 S분위기에서 열처리하면 SA emission붕우리가 나타나고 있다. 따라서 (I_{Ag}-V_S)⁺ 또는 (I_{In}-V_S)⁺인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

AgInS₂ 단결정 박막을 850°C로 In 분위기에서 30분간 열처리한 AgInS₂ 단결정 박막을 10K에서 측정된 PL spectra를 Fig. 18에 보였다. In 분위기에서 열처리하면 열처리 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. In의 영향을 거의 받지 않고 AgInS₂ 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

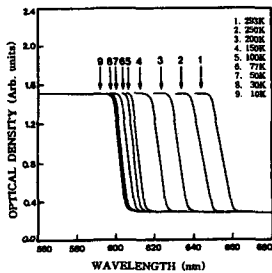


그림 11. Optical absorption spectra according to

temperature variation of AgInS₂/SI GaAs(100) single crystal thin film.

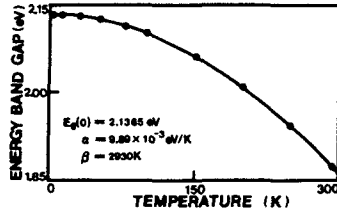


그림 12. The temperature dependence of the energy gap in AgInS₂/SI GaAs(100) single crystal thin film. The solid line represents the fit to the varshni equation.

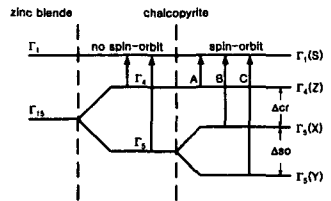


그림 13. Fine structure for energy level of AgInS₂.

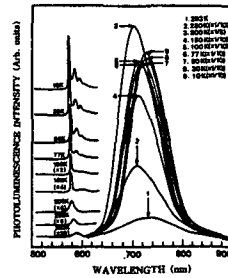


그림 14. Photoluminescence spectra of AgInS₂/SI GaAs(100) single crystal thin film.

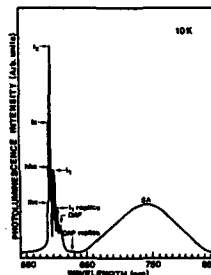


그림 15. Photoluminescence spectra of AgInS₂/SI GaAS(100) single crystal thin film 10K.

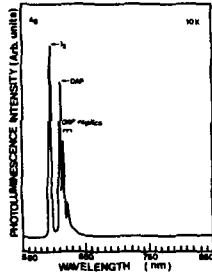


그림 16. Photoluminescence spectra at 10K of undoped AgInS₂/SI GaAS(100) single crystal thin film annealed in Ag vapour.

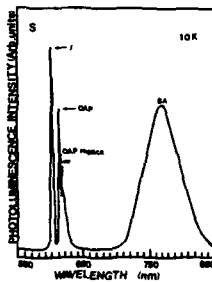


그림 17. Photoluminescence spectra at 10K of undoped AgInS₂/SI GaAS(100) single crystal thin film annealed in S vapour.

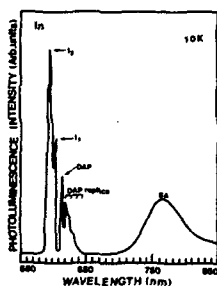


그림 18. Photoluminescence spectra at 10K of undoped AgInS₂/SI GaAS(100) single crystal thin film annealed in In vapour

5. 결론

AgInS₂ 단결정 박막은 HWE 방법으로 성장되

었다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 AgInS₂ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 기판의 온도가 410 °C, 증발원의 온도가 680 °C 일때 최적 성장 조건인데, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 121 arcsec였다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $9.35 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $294 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 n형의 단결정 박막 이었다.

As-grown AgInS₂ 단결정 박막의 10K일때 PL spectrum으로 부터 light-hole-exiton binding energy δE_x^{lh} 는 0.0482eV임을 알았다.

그리고 neutral sulfur vacancy V_S^0 인 donor에 구속된 exciton(D^0 , X)의 binding energy는 0.0139eV이다. 주개의 이온화 에너지 E_D 는 0.0695eV 임을 알 수 있다.

또한 neutral silver vacancy V_{Ag}^0 인 받개에 구속된 exciton(A^0 , X) binding energy는 0.022eV 임을 알 수 있다. 받개의 이온화 에너지 E_A 는 0.22eV임을 알 수 있다.

Ag 분위기에서 열처리한 결과 SA emission에 의한 broad한 PL 봉우리가 관측되지 아니한 것은 S와 치환된 불순물을 I_S 라 할 때 I_S 와 V_{Ag} 의 결합형태인 $(V_{Ag}-I_S)^{-1}$ 가 SA center인 complex acceptor인데 Ag분위기에서의 열처리로 V_{Ag} 를 Ag가 채워 V_{Ag} 가 없어지고 $(V_{Ag}-I_S)^{-1}$ 인 complex acceptor가 생기지 아니하여 SA emission에 의한 PL peak가 관측되지 않는다고 본다.

S분위기에서 AgInS₂ 단결정 박막을 열처리하고 10K에 측정한 PL spectra에는 SA emission에 의한 PL 봉우리는 broad하게 그대로 있는데 I_2 봉우리가 관측되지 아니하였다. 중성 donor V_S^0 가 S분위기에서 열처리로 S 원자에 의해 채워지고 neutral donor V_S^0 가 없어져 구속될 exciton(D^0 , X)가 생기지 아니하여 I_2 봉우리가 관측되지 않는다고 본다. 이때 exciton (D^0 , X)의 binding energy는 0.0139eV이고 주개의 이온화 에너지는 0.0695eV이다. 그러나 SA emission의 PL 봉우리가 나타난 것은, SA emission의 PL 봉우리의 발광중심인 complex donor가 Ag나 In과 치환된 불순물을 I_{Ag} 또는 I_{In} 이라 할 때 V_S 와의 결합형태인 $(V_S-I_{Ag})^{+1}$ 또는 $(V_S-I_{In})^{+1}$ 형태가 아니라 증거이다. 만약 $(V_S-I_{Ag})^{+1}$ 또는 $(V_S-I_{In})^{+1}$ 형태가 SA center라면 S분위기에서 열처리할 때 V_S 가 S에 의해 채워지고 $(V_S-I_{Ag})^{+1}$ 또는 $(V_S-I_{In})^{+1}$ 형태인 SA center인

complex donor가 없어서 SA emission이 생기지 아니했기 때문이다.

In 분위기에서 열처리해도 열처리 이전의 PL spectra를 보이고 있어서 I_2 , I_1 및 S.A emission에 의한 PL peak에는 영향을 주지 않는다고 보았다.

참고 문헌

- [1] H. Neuman, W. Horig, E. Reccius, and H. Sobotta, , Thin Silid Films, 61 (1980) 13.
- [2] W. Horig, , H. Neumann, , I. Godmanis, : Solid State Commun. 36 (1980) 181.
- [3] S. Wagner, J. Appl. Phys., 45 (1974) 246.
- [4] G. D. Holah, A. A. Schenk, and S. Perkovitz Phys. Rev., B23 (1981) 6288.
- [5] K. Bohmhammel, P. Deus, G. Kuhn, and W. Moller, Phy. Status. Solidi (a)71 (1982) 505 .
- [6] B. Tell and H. M. Kasper, Phys. Rev., B6. (1972) 3008.
- [7] L. S. Lerner, J. Phys. Chem. Solids, 27, (1996).
- [8] P. W. Yu, J. Manthuruthil, and Y. S. Park, J. Appl. Phys., 45 (1974) 3694.
- [9] P. Korczak and C. B. Staff, J. Crystal Growth, 24/25 (1974) 386.
- [10] A. Smith, J. Vac. Soc. Technol., 15, (1987) 353.
- [11] J. Arias, M. Zandman, J. G. Pasko, S. H. Shin, L. D. Bubulac, R. E. Dewanes, and W. E. Tennart, J. Appl. Phys., 69, (1991) 2143.
- [12] K. K. Muravyeva, I. P. K. Kimm, V. B. Aleakvsky, and I. N. Anikin, Thin Solids Films, 10, (1972) 355 .
- [13] J. T. Calow, D. L. Kirr, and S. J. T. Owen, Thin Soild Films, 9 (1970) 409 .
- [14] B. D. Cullity, "Elements of X - ray Diffractions" Caddson - Wesley, chap 11, (1985).
- [15] L. Martinez, S. A. Lopez-Rivera, and v. Sagredo, II Nouvo Cimento D2(6) (1983) 1687.
- [16] Elizabefh. A. Wood, Crystal Orientation manual (Columbia University Press, (1963). p12
- [17] H. Fujita, J. Phys. Soc., 20, (1965) 109.
- [18] Y. P. Varshni, Physica. 34 (1967) 149.
- [19] J. L. Shay, B. Tell, L. M. Schiavone, H. M. Kasper and F. Thiel, Phys. Rev., 9(4) (1974) 1719.
- [20] B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper, Phys. Rev., B4 (1971) 2465.
- [21] J. J. Hopfield and D. G. THomas, Phys. Rev., 132, (1963) 563.
- [22] J. J. Hopfield, Phys. Rev., 112, (1958) 1555.
- [23] D. D. Sell, S. E. Stokowski, R. Dingle and J. V. Dilorenzo, Phys. Rev. B7, (1973) 4568.
- [24] Jasprit Singh, "Physics of Semiconductors and their Heterostructures" ©(McGraw-Hill, Inc. 1996) P. 263.
- [25] Jasprit Singh, "Physics of Semiconductors and their Heterostructures" ©(McGraw-Hill, Inc. 1996) P. 274
- [26] R. E. Halsted and M. Aven, Phys. Rev. Lett., 14, (1965) 64.