

The effect of thermal annealing and growth of AgInS₂/GaAs single crystal thin film by hot wall epitaxy

Kwang-Joon Hong[†]

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

(Received October 16, 2001)

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_{In} , and S_{In} 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 words Hot wall epitaxy, Single crystal thin film, Hall effect, Optical absorption, Photoluminescence, Point defect

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 AgInS₂ 단결정 박막 성장과 열처리 효과

홍광준[†]

조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

(2001년 10월 16일 접수)

요 약 AgInS₂ 단결정 박막은 수평 전기로에서 합성한 AgInS₂ 다결정을 증발원으로하여, hot wall epitaxy(HWE) 방법으로 증발원과 기판(반절연성-GaAs(100))의 온도를 각각 680°C, 410°C로 고정하여 단결정 박막을 성장하였다. 이때 단결정 박막의 결정성은 광발광 스펙트럼과 이중결정 X선 요동곡선(DCRC)으로부터 구하였다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 293 K에서 운반자 농도와 이동도는 각각 $9.35 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, $294 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 였다. 또한 광흡수 spectra에서 energy band gap의 온도 의존성 $E_g(T)$ 는 $2.1365 \text{ eV} - (9.89 \times 10^{-3} \text{ eV/K})T^2/(T + 2930 \text{ K})$ 임을 확인하였다. 성장된 AgInS₂ 단결정 박막을 Ag, S, In 분위기에서 열처리하여 10K에서 photoluminescence(PL) spectra를 측정하여 점 결함의 기원을 알아보았다. PL 측정으로부터 얻어진 V_{Ag} , V_{S} , Ag_{In} , 그리고 S_{In} 는 주개와 받개로 분류되어졌다. AgInS₂ 단결정 박막을 S 분위기에서 열처리하면 p형으로 변환됨을 알 수 있었고, In 분위기에서 열처리하면 열처리 이전의 PL spectra를 보이고 있어서 I_2 , I_1 및 S.A emission에 의한 PL peak에는 영향을 주지 않는다고 보았다.

[†]Corresponding author

Tel: 82-62-230-6637

Fax: 82-62-234-4326

E-mail: kjhong@mail.chosun.ac.kr

1. 서 론

AgInS₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 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, 적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환(conversion) 장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소자로 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정 성장과 물성 연구가 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 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[13].

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Ag, In, S 시료를 mole비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 AgInS₂ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)을 측정하여 결정 구조 및 격자 상수를 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 S증기 분위기에서 각각 열처리하고 광발광 spectra를 측정하였다. 이러한 열처리 결과가 중성 주기에 구속된 exciton(D⁰, X)와 중성받개에 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

성분 원소인 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 봉

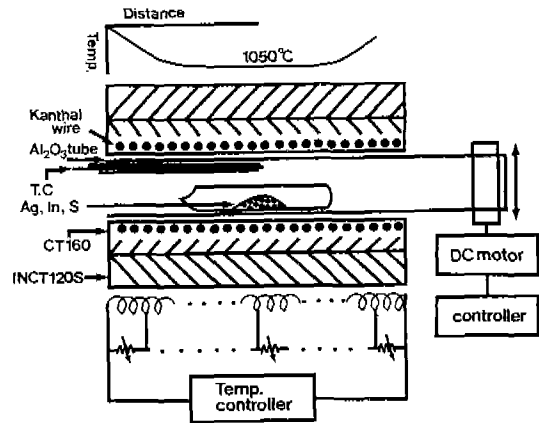


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of AgInS₂ polycrystal.

입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분 원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 올리면서 노 중심의 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

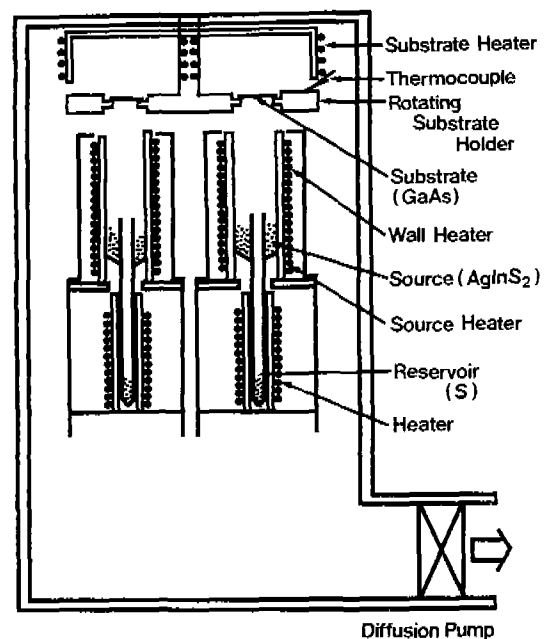


Fig. 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 AgInS₂ 덩어리 (ingot)을 제조하였다.

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 etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후 0.5 μm/hr 성장 속도로 성장시켰다.

2.3. 결정구조

합성된 다결정 AgInS₂의 결정 구조, 격자 상수를 분말법을 이용하여 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 AgInS₂ 단결정 박막의 결정성은 이중 결정 X선 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-Kα인 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 저온 장치 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 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 저

온으로 내리면서 측정하였다.

2.6. AgInS₂ 단결정 박막의 열처리 조건

성장된 AgInS₂ 단결정 박막을 Ag, In, S 증기분위기에서 각각 열처리하였다. sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 PL 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Ag 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Ag 0.0015 gr을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 ~10⁻⁶ torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Ag 증기압이 10⁻⁵ torr가 되도록 970°C에서 1시간 동안 열처리하였다. In 증기 분위기에서 열처리하기 위해서 In 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법으로 진공 봉입하여 ampoule의 In 증기압이 10⁻⁶ torr가 되도록 850°C로 30분 동안 열처리 하였다. S 증기 분위기에서 열처리하기 위해서 S 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공봉입하여 ampoule의 S 증기압이 10⁻¹ torr가 되도록 450°C로 30분 동안 열처리 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1.1. AgInS₂ 다결정의 결정구조

합성된 AgInS₂ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ값이 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 hexagonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자 상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법 [14]으로 구한 결과를 각각 Fig. 4와 5에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 a₀ = 5.758, c₀ = 11.137 Å였다. 이 값은 Martinez 등 [15]이 보고한 격자 상수 a₀ = 5.860 Å과 c₀ = 11.233 Å이 잘 일치함을 알 수 있었다.

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 etching하고, 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

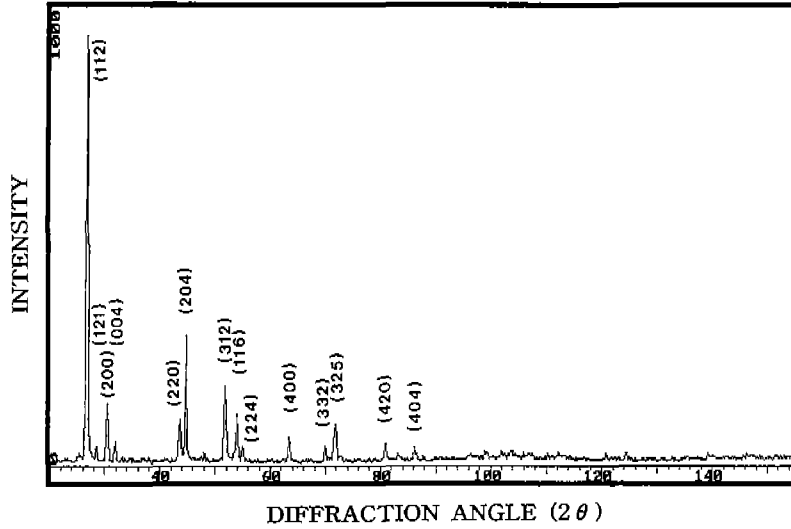


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AgInS₂ polycrystal.

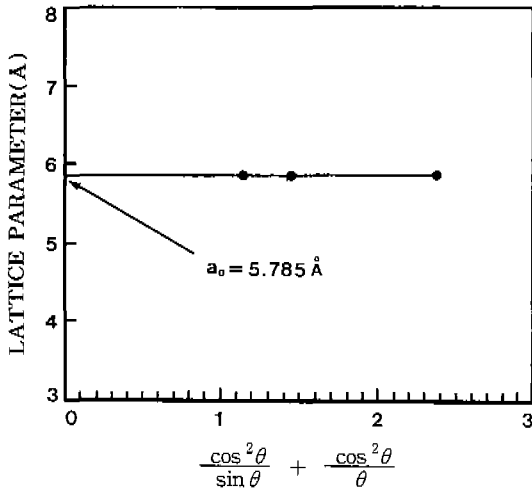


Fig. 4. Lattice parameter a_0 of AgInS₂.

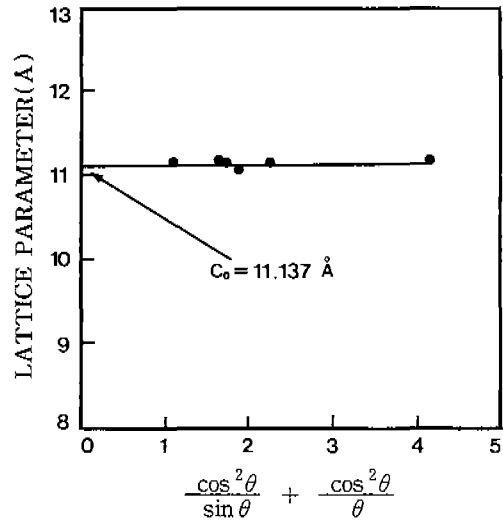


Fig. 5. Lattice parameter c_0 of AgInS₂.

단결정 박막의 이중 결정 X선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정된 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. 이 사진의 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 측정된 결과 2.7 μ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.2. AgInS₂ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

AgInS₂ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분

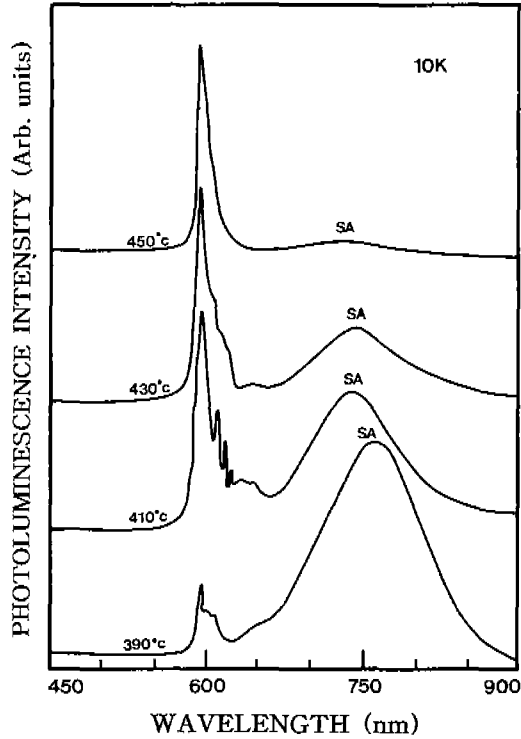


Fig. 6. PL spectrum at 10 K according to the substrate temperature variation.

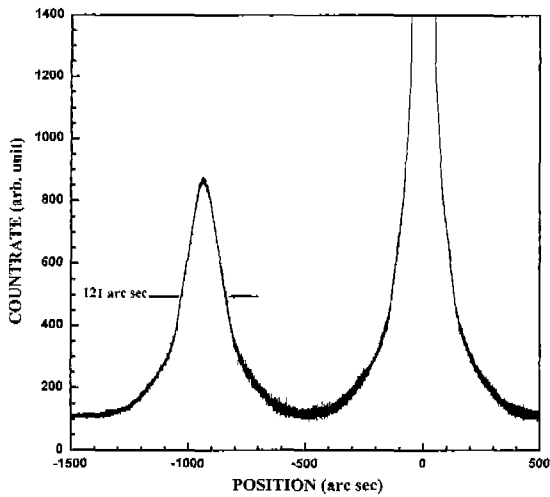


Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of AgInS₂ single crystal thin film.

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. 다

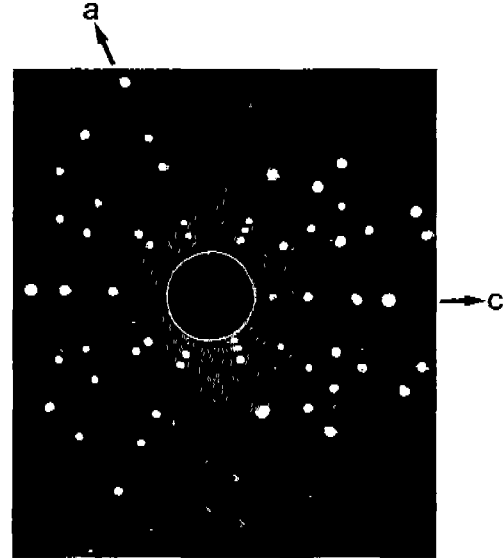


Fig. 8. Black-reflection Laue patterns for the (112) planes.

Table 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

결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 ±2% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.3. Hall 효과

성장된 AgInS₂ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값을 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 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln 값은 Fig. 10과 같다. 활성화 에너지 E_a는 $n \propto \exp(-E_a/kT)$ 로부터 Fig. 10의 기울기에서 구한 결과 112 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이

까지 변화하는 동안 소폭이기는 하지만 피복이 진행된다”는 실험 사실[12, 13]에 대해서는 설명이 되지 않았다. 뿐만 아니라 인력의 세기 정도에 따른 상변이 속도의 차별성에 대해서도 전혀 설명이 불가능하였었다. 그 이유는 사용한 점유통계법 자체가 입자간 인력 변화 인수를 필요로하지 않기 때문이다.

본 논문에서는 입자간 인력에 관한 정보를 정확히 담고 있는 분배함수를 직접 계산하는 방법으로 표면상변이를 설명하고자 한다. 본 논문에서 제시한 이론은 표면상변이에 관련된 여러 실험 사실들을 잘 설명하게 된다.

2. 모형

고체상과 기체상이 서로 접하고 있다. 이들의 경계를 이루는 고체 표면은 단분자 흡착층(mono-layer)을 형성하고 있는 것으로 본다. 문제를 간단히 하기 위해 표면 흡착층은 1차원 공간으로 가정한다. 기체상은 온도 T의 열평형 상태의 이상기체로 한다. 그리고 표면 흡착층에는 N개의 흡착 site가 있으며, 1개의 흡착 site에는 1개의 기체 분자만이 흡착 가능하다고 가정한다. 흡착 site에 흡착된 분자의 에너지는 기체상에 있을때를 기준으로 하여 ϵ_0 의 에너지값을 갖는 것으로 하고, 흡착 분자간의 상호작용은 최근접 상호작용만이 작용되며 ϵ_1 으로 주어진다고 본다. 그러면 표면의 Hamiltonian은

$$H = \epsilon_0 \sum_{i=1}^N n_i + \epsilon_1 \sum_{i=1}^N n_i n_{i+1} \quad (1)$$

으로 된다. 단, $n_i(i = 1, 2, \dots, N)$ 는 i번째 흡착site에 흡착된 기체분자의 수이다($n_i = 0, 1$).

3. 흡착등온식

N_1 개의 기체입자가 흡착된 경우, 표면의 정준 분배함수(canonical partition function)는

$$Q_{N_1}(T) = \sum_{\{n\}} \exp(-H/kT) \quad (2)$$

로 주어진다. 여기서 $\sum_{\{n\}}$ 은

$$N_1 = \sum_{i=1}^N n_i \quad (3)$$

을 만족시키는 집합 $\{n\} = (n_1, n_2, \dots, n_N)$ 의 모든 가능한 조합에 관한 총합을 의미하고, k는 Boltzmann 상수이다. 그러므로 표면의 대정준 분배함수(grand canonical

partition function)는

$$Z(T) = \sum_{N_1=0}^N Q_{N_1}(T) \exp(\mu N_1/kT) \\ = \sum_{n_1=0,1} \dots \sum_{n_N=0,1} \exp\{-(H - \mu N_1)/kT\} \quad (4)$$

으로된다. 단, μ 는 표면의 화학퍼텐셜이다. 여기서, 각 흡착site에 흡착하는 기체분자는 퍼얼퍼얼이 아니라 이어진 형태로만 흡착할 수 있다 라고 하는 제한 조건이 가해진 경우를 고려하자. 이는 흡착 입자간의 인력이 대단히 강한 경우에 해당된다. 그러면 식(4)의 분배함수는

$$Z(T) = \sum_{\{n\}} \xi^{N_1} \eta^{N_2} \quad (5)$$

로 된다. 단,

$$\xi = \exp\{(\mu - \epsilon_0)/kT\} \quad (6)$$

$$\eta = \exp(-\epsilon_1/kT) \quad (7)$$

이며, N_2 는

$$N_2 = \sum_{i=1}^{N-1} n_i n_{i+1} \quad (8)$$

로써 표면에 있어서의 최근접상호작용(nearest neighbour interaction)의 총합을 나타낸다. 식(5)의 $\sum_{\{n\}}$ 은 이어진 형

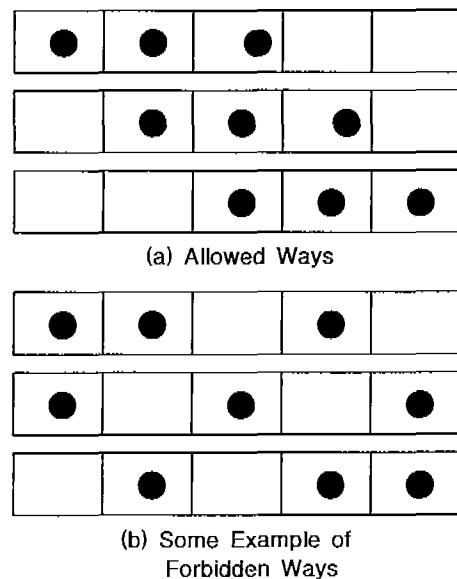


Fig. 1. Illustration of allowed and forbidden ways for three particles to be adsorbed on the five sites of 1-dimensional surface.

태로 흡착되는 모든 가능한 배열상태에 대한 합을 의미한다. Fig. 1은 흡착분자수 $N_1 = 3$ 인 경우, 허용되는 배열상태(이어진 형태로 흡착되는 배열상태)와 허용되지 않는 배열상태의 예이다. 그러면 식(5)의 분배함수는

$$\begin{aligned} Z(T) &= \sum_{l=0}^N (\text{연결된 흡착분자의 갯수가 } l \text{인 경우의 배열상태에 대한 항}) \\ &= 1 + \sum_{l=1}^N (N-l+1)\xi^l \eta^{l-1} \\ &= 1 + \frac{\xi}{1-\xi\eta} \sum_{u=1}^N \{1 - (\xi\eta)^u\} \\ &= 1 + \frac{\xi}{1-\xi\eta} \left[N - \frac{\xi\eta\{1 - (\xi\eta)^N\}}{1-\xi\eta} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

로 되며, 열역학 관계식을 이용하면 피복율은

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{kT}{N} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z(T) \\ &= \frac{\frac{\xi}{A^2} \left[N - \frac{\xi\eta B}{A} \right] - \frac{\xi^2 \eta}{A^3} [B - N(\xi\eta)^N] A + \xi\eta B}{N + \frac{\xi N}{A} \left[N - \frac{\xi\eta B}{A} \right]} \end{aligned} \quad (10)$$

와 같이 계산된다. 여기서

$$A = 1 - \xi\eta \quad (11)$$

$$B = 1 - (\xi\eta)^N \quad (12)$$

이다.

열평형상태에서 표면의 화학퍼텐셜은, 다음식으로 주어지는 표면과 접한 기체상의 화학퍼텐셜 μ 와 동등하다 [16]:

$$\exp(\mu/kT) = Pg(T), \quad (13)$$

$$g(T) = \frac{1}{kT} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}. \quad (14)$$

여기서 h 는 Planck 상수, m 은 기체분자 혹은 흡착원분자의 질량이다. 그리고 P 는 표면에 미치는 압력으로서 표면과 접하고 있는 기체상의 농도에 비례하는 양이다. 식(13), (14)를 식(10)에 대입하면, 식(10)은 온도 T 와 압력 P 를 외형적으로 (explicitly) 포함하게 되며, 이는 다음아닌 주어지는 표면에서의 흡착등온식이다. 흡착등온식 식(10)은 다음식으로 주어지는 압력 $P = P_0$ 에서 특이성(singularity)을 갖으며 이 압력특이점 P_0 가 실험에서의 임계 압력점에 해당된다:

$$P = P_0 = \exp\{(\epsilon_0 + \epsilon_1)/kT\}/g(T). \quad (15)$$

4. 논의 및 결론

Fig. 2에서 Fig. 7은 유도된 흡착등온식 식(10)을 그림으로 나타낸 것으로 이중 Fig. 2, Fig. 3 그리고 Fig. 4는 흡착분자간 인력 ϵ_1 의 변화에 따른 그림이며, Fig. 5, Fig. 6 그리고 Fig. 7은 온도 T 의 변화에 따라 그린 그림이다. 각 그림에서 가로축은 압력, 세로축은 표면 피복율이며 어느 그림에서나 축의 스케일은 같게 잡혀있다. 그림을 그리는데 있어 대입된 각 물리량의 값은 무차원 (dimensionless)이며 실험환경에 맞는 수치는 아니다. 그러므로 그려진 그림에서는, 특정 물리량 ϵ_1 혹은 T 가 상대적으로 커지거나 작을 때의 θ 곡선의 압력에 대한 변화율이 그 의미를 갖는다. Fig. 2, Fig. 3 그리고 Fig. 4는 ϵ_1 이 작아짐에 따라, 특이 압력점 P_0 의 값은 작아져가며, P_0 를 경계로하는 등온선의 경사(slope)는 급해져 감을 보이고 있다. 이는 흡착분자간 인력이 강할수록 상변이가 일어나는 임계 압력값이 낮아지며 또한 상변이의 속도(압력에 대한

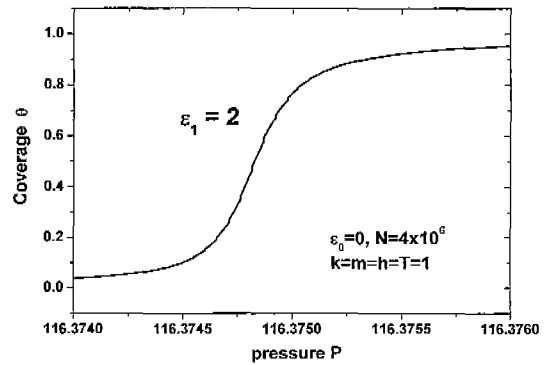


Fig. 2. Plots of coverage θ versus pressure P for interaction $\epsilon_1 = 2$. Where we put $\epsilon_0 = 0$, $N = 4 \times 10^6$ and $k = m = h = T = 1$.

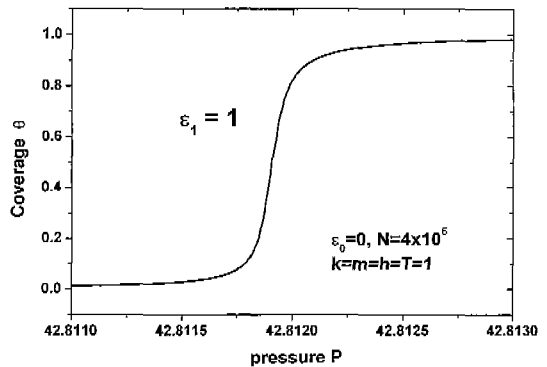


Fig. 3. Plots of coverage θ versus pressure P for interaction $\epsilon_1 = 1$. Where we put $\epsilon_0 = 0$, $N = 4 \times 10^6$ and $k = m = h = T = 1$.

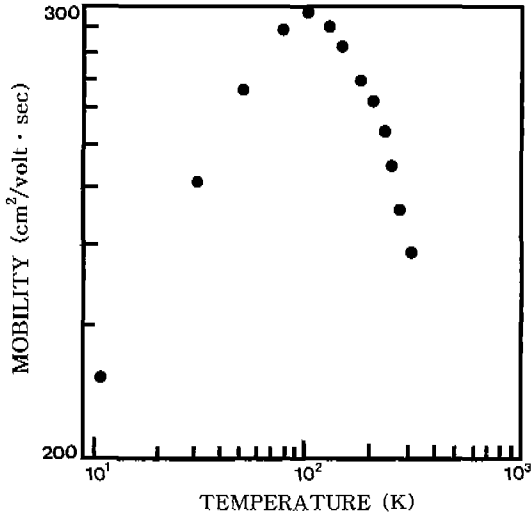


Fig. 9. Temperature dependence of mobility for AgInS₂ single crystal thin films.

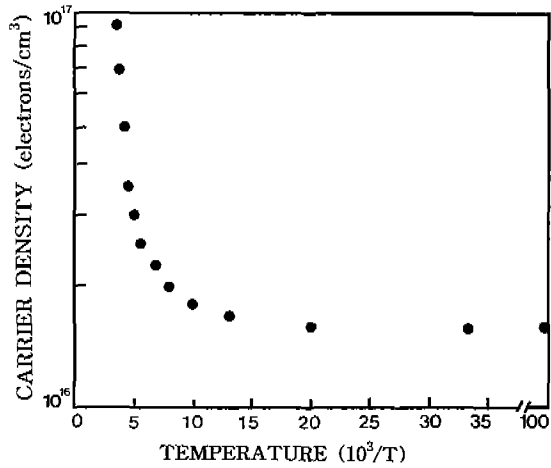


Fig. 10. Temperature dependence of carrier density for AgInS₂ single crystal thin films.

유의 값이어서 AgInS₂ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

3.4. 흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

AgInS₂ 단결정 박막의 광흡수 spectra를 293 K에서 10 K까지 측정하여 Fig. 11에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지(hv)에 대응하는 광흡수 계수 α를 구하고 (αhv)~(hv - E_g)의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 2에 모았다.

Fig. 12는 AgInS₂ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한

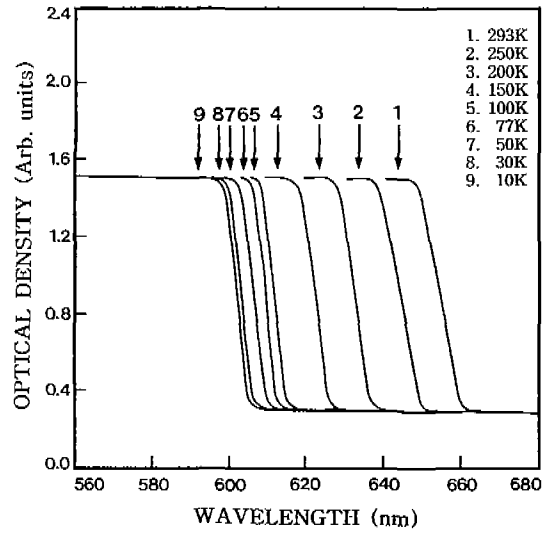


Fig. 11. Optical absorption spectra according to temperature variation of AgInS₂/SI GaAs(100) single crystal thin film.

Table 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

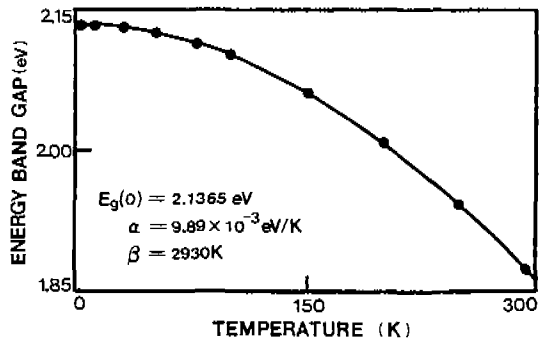


Fig. 12. The temperature dependence of the energy gap in AgInS₂/SI GaAs(100) single crystal thin film. The solid line represents the fit to the varshni equation.

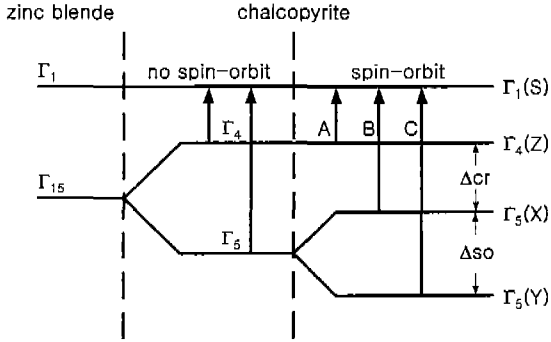


Fig. 13. Fine structure for energy level of AgInS₂.

direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 varshni equation [18]

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서 E_g(0)는 0 K에서의 에너지 갭, α와 β는 상수이며 E_g(0)는 2.1365 eV이고 α는 9.89 × 10⁻³ eV/K, β는 2930 K이다.

Shay[19]는 tetragonal 구조에서 Fig. 13과 같이 가진 자대는 Γ₄(Z), Γ₅(X) and Γ₅(Y)로 분리 되어 진다고 하였는데 여기에서 E_g(T)는 전도대 Γ₁(S)와 가진자대 Γ₄(Z) 사이의 에너지 간격을 나타낸다.

AgInS₂ 단결정 박막의 광발광 spectra를 293 K에서

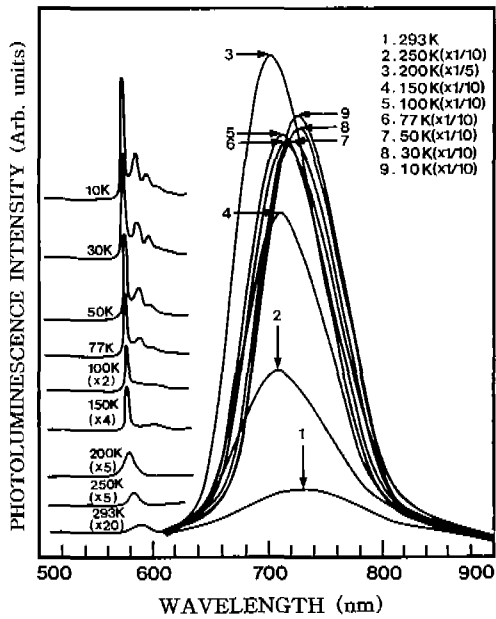


Fig. 14. Photoluminescence spectra of AgInS₂/Si GaAs (100) single crystal thin film.

10 K까지 측정해 Fig. 14에 보였다. 이 그림에서 장파장대에는 SA emission에 의한 것으로 보이는 반폭치가 큰 봉우리들이 700~800 nm 사이에 있고 600 nm 정도에는 sharp한 봉우리들이 있으며 600~650 nm 근방에는 밴드 갭으로 보이는 봉우리들이 관측되었다.

온도 2 K일 때 E_g(2) = 2.1365 eV이고 Shay[19]의 electro-reflection spectra에서 2 K일 때 n = 1인 A1-exciton 값 hv는 2.0250 eV이다.

$$hv = E_g - E_{FX} \quad (2)$$

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

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

온도 10 K일때 PL spectra를 Fig. 15에 보였다.

Fig. 15의 단파장대의 593.8 nm(2.0880 eV)와 596.9 nm(2.0771 eV)는 exciton과 photon과의 상호 작용으로 polariton이 생기고 free exciton의 upper polariton E_X^u과 lower polariton E_X^l로 보이나[20, 21, 22, 23], 반절연성 GaAs 기판위에 AgInS₂ 단결정 박막이 있는 시료의 PL 스펙트럼이어서 다음과 같이 고찰된다[24].

GaAs 기판의 a₀ 값은 5.6532 Å[25]이고 본 연구에서

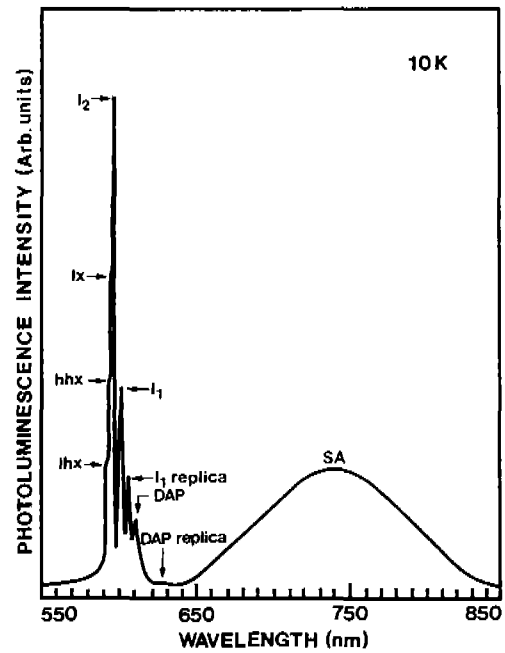


Fig. 15. Photoluminescence spectra of AgInS₂/Si GaAs (100) single crystal thin film 10 K.

이 기판위에 성장한 AgInS₂ 단결정 박막의 a₀ 값은 5.785 Å 이고 c₀ 값은 11.137 Å이다.

GaAs 기판의 a₀ 값은 AgInS₂ 단결정 박막의 a₀ 값보다 큰 값이어서 GaAs 기판은 AgInS₂ 단결정 박막의 AgInS₂ 에 압축성 응력을 주어 AgInS₂는 strain을 받는다. AgInS₂ 단결정 박막에 $\vec{k} = 0$ 에서 축퇴 되었던 가전자대가 격자 부정합으로 인해 발생하는 변형에 의해 갈라지면서 heavy-hole-exciton(hhx, 2.0770 eV)과 light-hole-exciton(lhx, 2.0880 eV)로 분리된다고 본다. 이때 lhx와 hhx는

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

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

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. 이와 같은 결과는 AgInS₂ 단결정 박막이 격자완화(lattice relaxation)없이 pseudomorphic하게 성장 되었음을 말해준다.

(4)식에서 δE_X^{lh} 는 $E_g(10) = 2.1362$ eV이어서 $\delta E_X^{lh} = 2.1362 - 2.0880 = 0.0482$ eV이다. (2)식에서 $h\nu = 2.0880$ eV로 하면 exciton의 binding energy E_{FX}는 0.0482 eV임을 알 수 있다.

Fig. 15에서 I_X는 free to bound 발광 스펙트럼으로 생각된다. 597.8 nm(2.0741 eV)인 I₂ 봉우리는 neutral sulfur vacancy V_S⁰인 주개에 구속된 exciton(D⁰, X)[23]으로 보인다. I₂의 에너지 hν는 2.0741 eV이고

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

에서 E_{BX}는 bound exciton의 binding energy이므로 V_S⁰인 donor에 구속된 exciton(D⁰, X)의 binding energy는 0.0139 eV이다. 주개 V_S⁰의 이온화 에너지는 Halsted [26] 등에 의해

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

와 같은 공식을 사용한다. E_D는 주개의 이온화 에너지이므로 ED 값이 0.0695 eV 정도임을 알 수 있다.

PL 봉우리 600.1 nm(2.0660 eV)인 I₁ 봉우리는 neutral silver vacancy V_{Ag}⁰인 받개에 구속된 exciton(A⁰, X)으로 보인다. I₁의 에너지 hν는 2.0660 eV이므로 (5)식에 의해서, V_{Ag}⁰인 acceptor에 구속된 exciton(A⁰, X)의 binding energy는 0.0220 eV임을 알 수 있다.

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

에서 E_A는 주개의 이온화 에너지이므로 값이 0.22 eV임을 알 수 있다.

PL 봉우리 604.8 nm(2.0500 eV)는 I₁ 봉우리의 phonon replica I₁-LO로 보인다. 612.4 nm(2.025 eV)peak는 donor-acceptor paire(DAP)의 재결합으로 인한 PL peak로 E_g(10) = 2.1362 eV이어서, (2)식에 의해 E_{FX}가 0.1115 eV와 같으므로 n = 1인 A₁-exciton 봉우리이다. 618.3 nm (2.0052 eV) 봉우리는 DAP emission의 phonon replica DAP-P₁으로 보인다.

PL spectra의 Fig. 14에서 293 K때 1.8675 eV의 봉우리는 E_g(293)과는 0.0056 eV의 차이가 있다. 이 값은 0.1115/(4)2 = 0.0070 eV와 0.0013 eV의 오차를 갖고 있음으로 293 K때 1.8675 eV의 PL 봉우리는 n = 4인 A₄-exciton 봉우리임을 알 수 있다.

970°C의 Ag 분위기에서 AgInS₂ 단결정 박막을 1시간 동안 열처리하고 10 K에서 측정한 PL spectra를 Fig. 16에 보였다. 열처리 이전의 10 K때의 PL spectra인 Fig. 15와 비교하면 Fig. 16에서는 I₁ 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}⁻²가 있고 V_{Ag}⁰를 neutral silver vacancy라 부른다. 중성받개 V_{Ag}⁰에 구속된 exciton(A⁰, X)에 의해 발광된 봉우리를 I₁으로 표시하는데 I₁이 나타나지 않는 것은 Ag 분위기에서 열처리로 Ag의 vacancy V_{Ag}⁰가 Ag로 채워지고 V_{Ag}⁰가 없어져, V_{Ag}⁰에 구속된 exciton(A⁰, X)가 없기

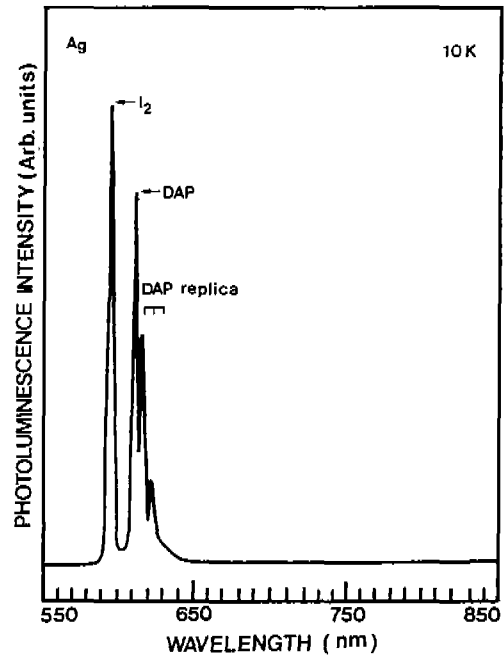


Fig. 16. Photoluminescence spectra at 10 K of undoped AgInS₂/SI GaAs(100) single crystal thin film annealed in Ag vapour.

에 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.

Ag 분위기에서 열처리하여 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. Ag 분위기의 열처리로 열처리 이전보다 donor-acceptor pair(DAP) 재결합에 의한 발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다. Ag 분위기에서 열처리하므로써 acceptor의 수가 증가했고, donor의 수는 처음부터 더 많이 생겨있다고 보아 DAP 봉우리의 세기가 더 증가 하였다고 본다. I_2 봉우리는 거의 변화 하지 않았는데 hlx, lhx 및 I_X 등은 없어졌다.

AgInS₂ 단결정 박막을 S 분위기에서 30분간 450°C에서 열처리하여 10 K에서 측정한 PL spectra를 Fig. 17에 보였다. Fig. 17에서 보는 바와 같이 hlx, lhx, I_X 와 I_2 봉우리가 나타나지 아니하였다. Neutral sulfur vacancy V_S^0 인 donor에 구속된 exciton(D⁰, X)에 의한 PL 발광 봉우리 I_2 가 없어진 것은 S 분위기에서 열처리하여 V_S^0 에 S 원자가 채워지고 V_S^0 가 없어져 V_S^0 에 구속될 exciton(D⁰, X)가 없기에 I_2 가 나타나지 않는다고 고찰된다.

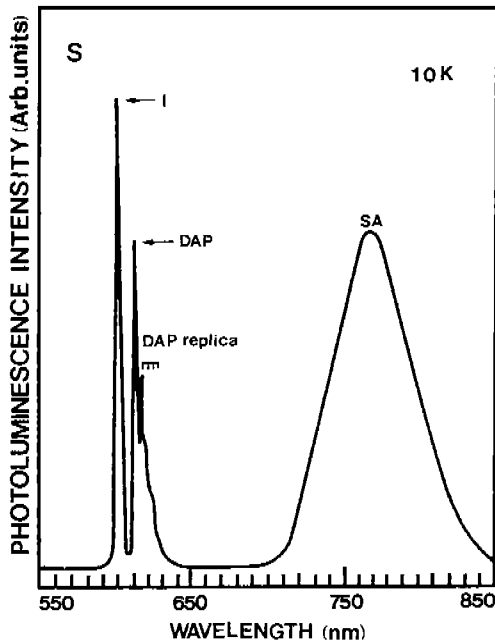


Fig. 17. Photoluminescence spectra at 10 K of undoped AgInS₂/SI GaAs(100) single crystal thin film annealed in S vapour.

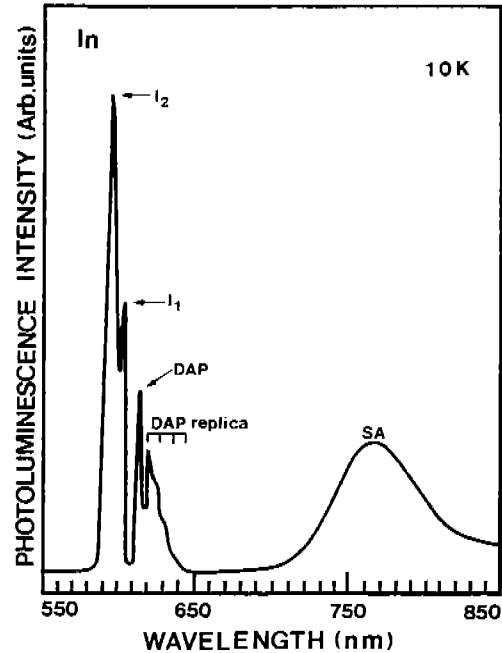


Fig. 18. Photoluminescence spectra at 10 K of undoped AgInS₂/SI GaAs(100) single crystal thin film annealed in In vapour.

SA emission에 의한 broad한 봉우리가 S 분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center는 S의 vacancy V_S 와는 무관하다는 증거이다. Ag와 치환된 또는 In과 치환된 불순물을 I_{Ag} 또는 I_{In} 이라할 때 V_S 와의 결합인 $(I_{Ag}-V_S)^{-1}$ 또는 $(I_{In}-V_S)^{-1}$ 인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. S 분위기에서 열처리하면 V_S 에 S 원자가 채워지고 SA center가 없어져 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나지 아니해야 한다. 그러나 S 분위기에서 열처리하면 SA emission 봉우리가 나타나고 있다. 따라서 $(I_{Ag}-V_S)^{-1}$ 또는 $(I_{In}-V_S)^{-1}$ 인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

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

4. 결 론

AgInS₂ 단결정 박막은 HWE 방법으로 성장되었다.

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

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

그리고 neutral sulfur vacancy V_S^0 인 donor에 구속된 exciton(D⁰, X)의 binding energy는 0.0139 eV이다. 주개의 이온화 에너지 E_D 는 0.0695 eV임을 알 수 있다.

또한 neutral silver vacancy V_{Ag}^0 인 받개에 구속된 exciton(A⁰, X) binding energy는 0.022 eV임을 알 수 있다. 받개의 이온화 에너지 E_A 는 0.22 eV임을 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 $(V_{Ag}-I_S)^+$ 가 SA center인 complex acceptor인데 Ag 분위기에서의 열처리로 V_{Ag} 를 Ag가 채워 V_{Ag} 가 없어지고 $(V_{Ag}-I_S)^+$ 인 complex acceptor가 생기지 아니하여 SA emission에 의한 PL peak가 관측되지 않는다고 본다.

S 분위기에서 AgInS₂ 단결정 박막을 열처리하고 10 K에 측정된 PL spectra에는 SA emission에 의한 PL 봉우리는 broad하게 그대로 있는데 I_2 봉우리가 관측되지 아니하였다. 중성 donor V_S^0 가 S 분위기에서 열처리로 S 원자에 의해 채워지고 neutral donor V_S^0 가 없어져 구속된 exciton(D⁰, X)가 생기지 아니하여 I_2 봉우리가 관측되지 않는다고 본다. 이때 exciton(D⁰, X)의 binding energy는 0.0139 eV이고 주개의 이온화 에너지는 0.0695 eV이다. 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 VS와의 결합형태인 $(V_S-I_{Ag})^+$ 또는 $(V_S-I_{In})^+$ 형태가 아니라는 증거이다. 만약 $(V_S-I_{Ag})^+$ 또는 $(V_S-I_{In})^+$ 형태가 SA center라면 S 분위기에서 열처리할 때 V_S 가 S에 의해 채워지고 $(V_S-I_{Ag})^+$ 또는 $(V_S-I_{In})^+$ 형태인 SA center인 complex donor가 없어져 SA emission이 생기지 아니했기 때문이다.

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

참고 문헌

- [1] H. Neuman, W. Horig, E. Reccius and H. Sobotta, Photoconductivity, Trapping, and Recombination in AgInS₂ Single Crystals, Thin Solid Films 61 (1980) 13.
- [2] W. Horig, H. Neumann and I. Godmanis, Heterojunction formation in AgInS₂/PbTe Ternary Solar Cells, Solid State Commun. 36 (1980) 181.
- [3] S. Wagner, Photoluminescence and Photoconductivity Measurements on AgInS₂, J. Appl. Phys. 45 (1974) 246.
- [4] G.D. Holah, A.A. Schenk and S. Perkowitz, Infrared Lattice Vibration Spectra of AgInS₂, Phys. Rev. B23 (1981) 6288.
- [5] K. Bohmhammel, P. Deus, G. Kuhn and W. Moller, Optical Absorption, Electrical Conductivity and Spectral Response Measurements on the System AgInS₂, Phys. Status. Solidi (a)71 (1982) 505.
- [6] B. Tell and H.M. Kasper, Optical Absorption of AgInS₂ Single Crystals, Phys. Rev. B6. (1972) 3008.
- [7] L.S. Lerner, Growth by Directional Freezing of AgInS₂ and Diffused Homojunctions in Bulk Material, J. Phys. Chem. Solids 27 (1996).
- [8] P.W. Yu, J. Manthuruthil and Y.S. Park, X-ray Photoelectron and Auger Electron Spectroscopic Analysis of Surface Treatments and Electrochemical Decomposition of AgInS₂ Photo Electrodes, J. Appl. Phys. 45 (1974) 3694.
- [9] P. Korczak and C.B. Staff, The Optical Properties of AgInS₂ Crystal grown by the Sublimation Method, J. Crystal Growth 24/25 (1974) 386.
- [10] A. Smith, The Optical Properties of AgInS₂ Thin Films, 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, Crystal Structure and Two-phonon Absorption in AgInS₂, J. Appl. Phys. 69 (1991) 2143.
- [12] K.K. Muravyeva, I.R.K. Kimm, V.B. Aleakvsky and I.N. Anikin, The Characterization of ZnSe/GaAs Epilayers Grown by Hot Wall Epitaxy, Thin Solids Films 10 (1972) 355.
- [13] J.T. Calow, D.L. Kirr and S.J.T. Owen, Impurity States in AgInS₂, Crystal Research Technology, Thin Solid Films 9 (1970) 409.
- [14] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions, 2nd (Caddson-Wesley, 1985) chap 11.
- [15] L. Martinez, S.A. Lopez-Rivera and V. Sagredo, Growth of Large AgInS₂ Single Crystals II Nouvo Cimento D2(6) (1983) 1687.
- [16] Elizabeth. A. Wood, Crystal Orientation manual (Columbia University Press, 1963) p. 12.
- [17] H. Fujita, Electron Radiation Damage in AgInS₂ Crystal at Liquid-helium Temperature, J. Phys. Soc. 20 (1965) 109.

- [18] Y.P. Varshni, Far-infrared Optical Absorption of Fe^{2+} in AgInS_2 , *Physica* 34 (1967) 149.
- [19] J.L. Shay, B. Tell, L.M. Schiavone, H.M. Kasper and F. Thiel, The of Band-gap Anomaly in ABC_2 Chalcopyrite Semiconductors, *Phys. Rev.* 9(4) (1974) 1719.
- [20] B. Tell, J.L. Shay and H.M. Kasper, Optical Absorption and Energy Band Structure of AgInS_2 , *Phys. Rev. B* 4 (1971) 2465.
- [21] J.J. Hopfield and D.G. THomas, Lattice Vibrational Properties of Hexagonal AgInS_2 , *Phys. Rev.* 132 (1963) 563.
- [22] J.J. Hopfield, Crystal-field Spectra of $3d^n$ Impurities in AgInS_2 Semiconductors, *Phys. Rev.* 112 (1958) 1555.
- [23] D.D. Sell, S.E. Stokowski, R. Dingle and J.V. Dilorenzo, Electron Radition Damage in AgInS_2 Crystal at Liquid-helium Temperrature, *Phys. Rev. B* 7 (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, Growth and Characterization of Heteroepitaxial AgInS_2 , *Phys. Rev. Lett.* 14 (1965) 64.