

## Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

홍 광 준  
조선대학교 물리학과

### Photocurrent Study on the Splitting of the Valence Band and Growth of AgInS<sub>2</sub>/GaAs Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

Kwang-joon Hong

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

#### 요 약

수평 전기로에서 AgInS<sub>2</sub> 다결정을 합성하여 HWE(Hot Wall Epitaxy)방법으로 AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막을 반절연성 GaAs(100) 기판에 성장시켰다. AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 성장 조건은 증발원의 온도 680°C, 기판의 온도 410°C였고 성장 속도는 0.5 μm/hr였다. AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 결정성의 조사에서 10 K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 597.8 nm(2.0741 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났으며, 또한 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)도 121 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293 K에서 각각  $9.35 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ ,  $294 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다. AgInS<sub>2</sub>/SI(Semi-Insulated) GaAs(100) 단결정 박막의 광흡수와 광전류 spectra를 293 K에서 10 K까지 측정하였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 band gap  $E_g(T)$ 는 Varshni 공식에 따라 계산한 결과  $2.1365 \text{ eV} - (9.89 \times 10^{-3} \text{ eV/K})T^2/(T + 2930 \text{ K})$ 이었으며 광전류 스펙트럼으로부터 Hamilton matrix(Hopfield quasicubic mode)법으로 계산한 결과 crystal field splitting  $\Delta_{cr}$ 값이 0.1541 eV이며 spin-orbit  $\Delta_{so}$ 값은 0.0129 eV임을 확인하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리들은  $n = 1$ 일 때  $A_1^-$ ,  $B_1^-$ 와  $C_1^-$ -exciton 봉우리임을 알았다

#### Abstract

A stoichiometric mixture of evaporating materials for AgInS<sub>2</sub> single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, AgInS<sub>2</sub> 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 AgInS<sub>2</sub> single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are  $9.36 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and  $294 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the AgInS<sub>2</sub> obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation,  $E_g(T) = 2.1365 \text{ eV} - (9.89 \times 10^{-3} \text{ eV})T^2/(2930 + T)$ . The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the AgInS<sub>2</sub> have been estimated to be 0.1541 eV and 0.0129 eV, respectively, by means of the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model. These results indicate that the splitting of the  $\Delta_{so}$  definitely exists in the  $\Gamma_5$  states of the valence band of the AgInS<sub>2</sub>/GaAs epilayer. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the  $A_1^-$ ,  $B_1^-$ , and  $C_1^-$ -exciton peaks for  $n = 1$ .

## 1. 서 론

AgInS<sub>2</sub>는 I-III-VI<sub>2</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.87 eV인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자<sup>1)</sup> 및 태양 전지,<sup>2)</sup> LED(light emitting diode) 등<sup>3)</sup>에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 AgInS<sub>2</sub>는 원격외선 복사파의 주파수 감지장치, 적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환(conversion)장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소자로 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정성장과 물성연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>4,5)</sup> AgInS<sub>2</sub>의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique,<sup>6)</sup> zone levelling,<sup>7)</sup> iodine vapour transport,<sup>8)</sup> liquid encapsulated czochralski(LEC)법,<sup>9)</sup> 진공 증착법,<sup>10)</sup> e-beam 증착법,<sup>11)</sup> Hot Wall Epitaxy(HWE)<sup>12)</sup> 등이 있다. HWE 방법은 증발원을 직접 가열하여 기체상태로 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>13)</sup>

본 연구에서는 수평전기로를 제작하여 6 N의 Ag, In, S 시료를 mole비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 AgInS<sub>2</sub> 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)로 확인을 하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 AgInS<sub>2</sub> 다결정은 HWE 방법을 이용하여 반질연성 GaAs(100) 기판 위에 AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막을 성장시켰으며, PL의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광전류(photo-current) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting)  $\Delta_{cr}$ 과  $\Delta_{so}$ 를 구하고, 광전류 봉우리들의 excitation 양자수 n 값을 알아보았다.

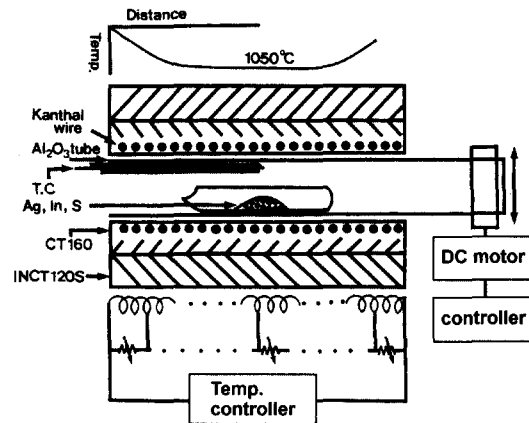


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of AgInS<sub>2</sub> polycrystal.

## 2. 실험

### 2-1. AgInS<sub>2</sub> 다결정 합성

성분원소인 Ag(Aldrich, 6 N), In(Aldrich, 6 N), S(Aldrich, 6 N)를 몰비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어  $3 \times 10^{-6}$  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 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 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 AgInS<sub>2</sub> 덩어리(ingot)를 제조하였다.

### 2-2. HWE에 의한 AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막 성장

AgInS<sub>2</sub> 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. 증

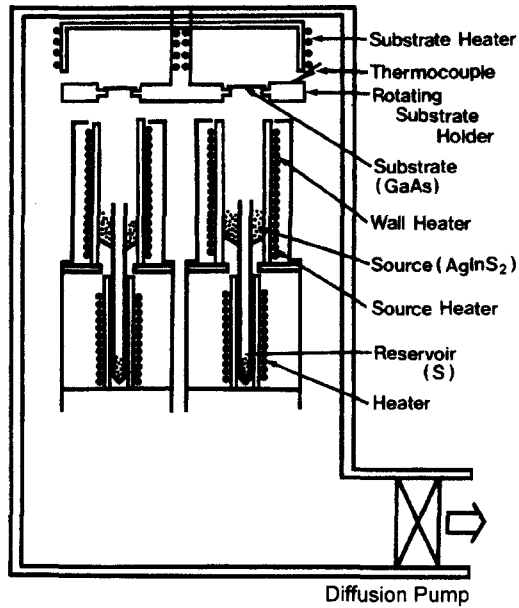


Fig. 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

발원은 합성된 AgInS<sub>2</sub> 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O를 5:1:1로 chemical etching 한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10<sup>-6</sup> torr로 배기시킨 후 0.5 μm/hr 성장 속도로 성장시켰다.

2-3. 결정 구조

합성된 다결정 AgInS<sub>2</sub>의 결정구조, 격자상수를 분말법을 이용하여 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 AgInS<sub>2</sub> 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(시편·필름사이의 거리 3 cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이 때 X-선은 Cu-Kα을 사용하였다. AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 두께는 α-step profilometer(Tencor, α-step 200)으로 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. 광전류(Photocurrent) 측정

광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(Ithaco, 391A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrell Ash, 82 - 000, f: 0.5 m series 용)는 1180 grooves/nm (λ: 190 nm ~ 910 nm)를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1-1. AgInS<sub>2</sub> 다결정의 결정구조

합성된 AgInS<sub>2</sub> 다결정을 분말로 만들어 측정된 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법<sup>14)</sup>으로 구한 결과를 각각 Fig. 4와 5에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 a<sub>0</sub>=5.758, c<sub>0</sub>=11.137 Å였다. 이 값은 Martinez 등<sup>15)</sup>이 보고한 격자 상수 a<sub>0</sub>=5.860 Å과 c<sub>0</sub>=11.233 Å이 거의 일치함을 알 수 있었다.

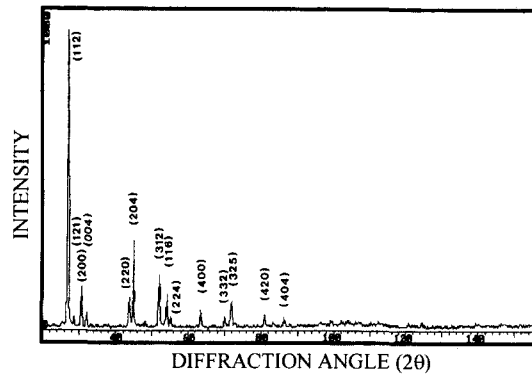


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AgInS<sub>2</sub> polycrystal.

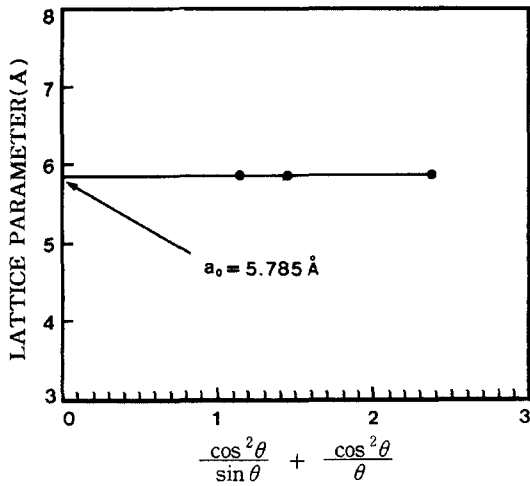


Fig. 4. Lattice parameter  $a_0$  of  $AgInS_2$ .

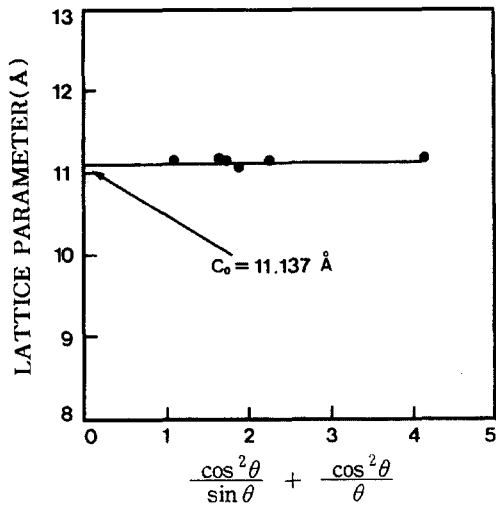


Fig. 5. Lattice parameter  $c_0$  of  $AgInS_2$ .

3-1-2.  $AgInS_2$  단결정 박막 성장 조건과 결정구조 HWE에 의한  $AgInS_2$  단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를  $680^{\circ}C$ , 기판의 온도를  $390\sim 450^{\circ}C$ 로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 6은 기판의 온도를  $410^{\circ}C$ 로 하여 성장한  $AgInS_2$  단결정 박막 광발광 (photoluminescence) 스펙트럼으로 10 K에서  $597.8\text{ nm}(2.0741\text{ eV})$ 에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton에 의한

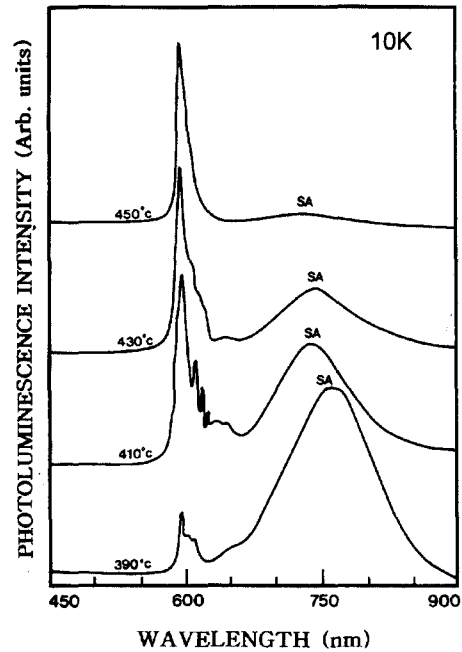


Fig. 6. PL spectrum at 10 K according to the substrate temperature variation.

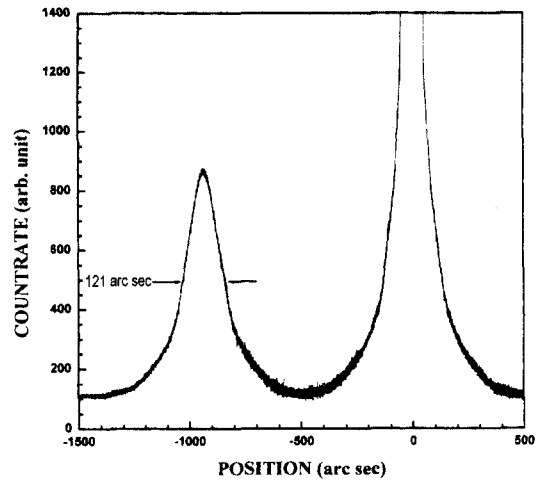


Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of  $AgInS_2$  single crystal thin film.

발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된  $AgInS_2$  단결정 박막의 이중결정 X선 회절곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, Fig. 7과 같이 기판의 온도가  $410^{\circ}C$

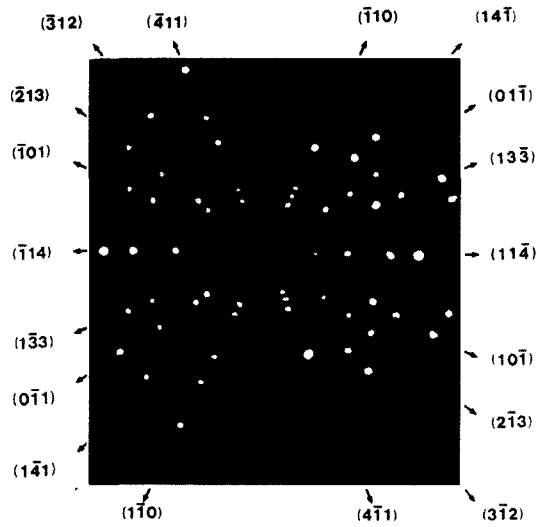


Fig. 8. Black-reflection Laue patterns for the (112) planes.

일 때 반폭치 (FWHM) 값이 121 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410°C, 증발원의 온도가 680°C임을 알 수 있었다. AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\gamma$ 와  $\delta$ 를 Greninger<sup>16)</sup> 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 AgInS<sub>2</sub> 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 AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer로 측정한 결과 2.7  $\mu$ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

**3-2. AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 화학 양론적 조성비**

AgInS<sub>2</sub> 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6N의 순도를 갖는 Ag, In, S에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Ag과 In은 L-선 특성 X-선을 이용하고, S는 K-선의 특성

Table 1. EDS data of AgInS<sub>2</sub> 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

X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이  $\pm 2\%$  오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

**3-3. Hall 효과**

성장된 AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도  $\mu$  값을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 294 cm<sup>2</sup>/V·sec였으며 Fujita<sup>17)</sup>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 n 값은 Fig. 10과 같다. 활성화에너

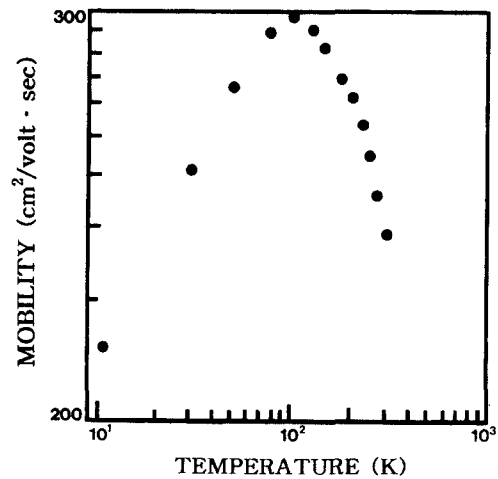


Fig. 9. Temperature dependence of mobility for AgInS<sub>2</sub> single crystal thin films.

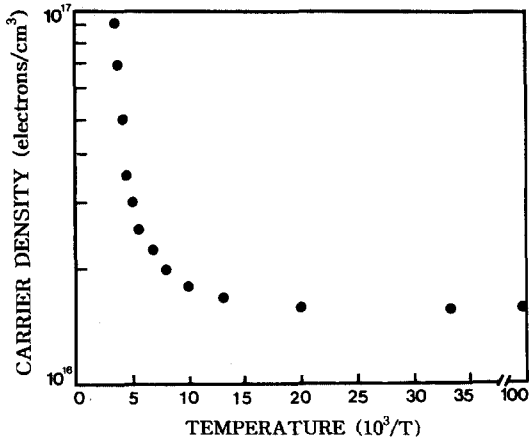


Fig. 10. Temperature dependence of carrier density for AgInS<sub>2</sub> single crystal thin films.

지  $E_a$ 는  $n \propto \exp(-E_a/kT)$ 로부터 Fig. 10의 기울기에서 구한 결과 112 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

3-4. 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 측정하여 Fig. 11에

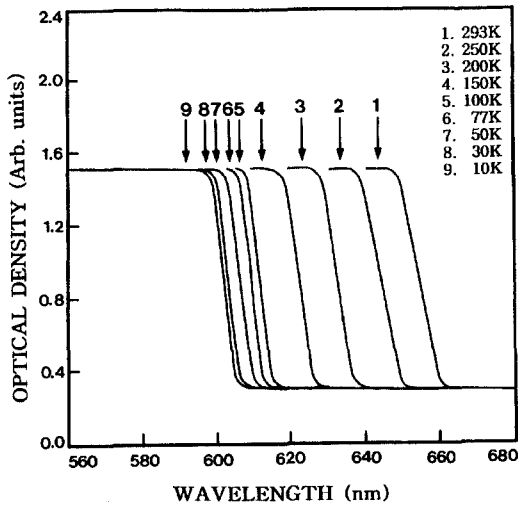


Fig. 11. Optical absorption spectra according to temperature variation of AgInS<sub>2</sub>/SI GaAS(100) single crystal thin film.

Table 2. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of AgInS<sub>2</sub>/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

보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지(hv)에 대응하는 광흡수 계수( $\alpha$ )를 구하고( $\alpha hv \sim (hv - E_g)$ )의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 2에 모았다.

Fig. 12는 AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 varshni equation<sup>18)</sup>

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

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

AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도변화에 의한 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 측정할 결과는

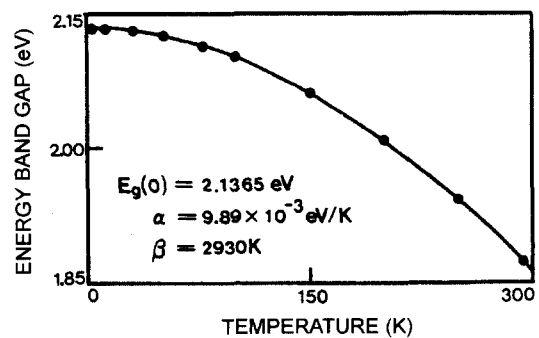


Fig. 12. The temperature dependence of the energy gap in AgInS<sub>2</sub>/SI (100) single crystal thin film. The solid line represents the fit to the Varshni equation.

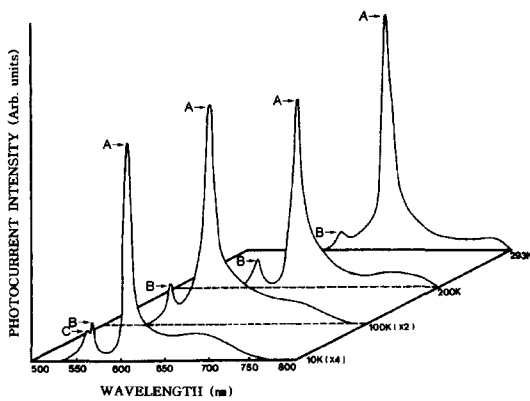


Fig. 13. Photocurrent spectra of AgInS<sub>2</sub>/SI GaAs (100) single crystal thin.

Fig. 13과 같고, 온도에 따른 광전류 봉우리 위치는 Table 3에 정리하였다.

적은 에너지 띠 간격을 갖는 삼원 화합물의 에너지 띠 구조는 Shay<sup>19)</sup>가 electro-reflectance 스펙트럼을 측정하고 AgInS<sub>2</sub>의 293 K 때 E<sub>g</sub>(T)는 1.8700 eV이며, crystal field splitting Δcr = 0.15 eV 이고, spin-orbit splitting Δso는 0.01eV 보다 적다고 하였다.<sup>20)</sup> 특히 정방정계의 가전자대는 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시효과에 의하여 Fig. 14와 같이 분리되며, Fig. 14에서 Γ<sub>3</sub>(X)와 Γ<sub>4</sub>(Z) 사이의 에너지 간격이 Δcr 이고 Γ<sub>5</sub>(Y)와 Γ<sub>5</sub>(X) 사이의 에너지 간격이 Δso라 하였다.<sup>20)</sup>

Band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, P-like 궤도는 P<sub>x</sub>, P<sub>y</sub>, P<sub>z</sub>와 같이 세 개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다.<sup>21,22,23)</sup>

Hopfield<sup>24)</sup>는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix;

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2}(\Delta so + \Delta cr) - (+) \left[ \frac{1}{4}(\Delta so + \Delta cr)^2 - \frac{2}{3}\Delta so \Delta cr \right]^{1/2} \quad (2)$$

로 표현하였다. 단 여기서 E<sub>1</sub>과 E<sub>2</sub>는 다음과 같다. 실험에 의해 찾은 A-, B- 그리고 C-exciton의 에너지를 E<sub>FX</sub>(A), E<sub>FX</sub>(B) 그리고 E<sub>FX</sub>(C)라 표기하면 E<sub>1</sub> = E<sub>FX</sub>(B) - E<sub>FX</sub>(A)이고 E<sub>2</sub> = E<sub>FX</sub>(B) - E<sub>FX</sub>(C)이다.

E<sub>1</sub>과 E<sub>2</sub>는 각각 Δcr과 Δso 값을 찾는 산과역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 E<sub>1</sub>과 E<sub>2</sub> 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δcr과 spin-orbit splitting Δso 값을 찾고자 한다. 또 AgInS<sub>2</sub> 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 E<sub>g</sub>(T)인 Varshni 관계식으로부터 2 K 때의 E<sub>g</sub>(2) 값과 2 K 때 Shay<sup>19)</sup>가 구한 n = 1 인 exciton A의 에너지 값 2.0250 eV와의 차이로부터 free exciton binding energy, E<sub>FX</sub>를 찾고자 한다. 이어서 293 K에서 10 K까지 사이의 광전류 봉우리(PP)에는 장파장대(L), 중간파장대(M)와 단파장대(S)들의 에너지를 각각 E<sub>PP</sub>(L), E<sub>PP</sub>(M) 그리고 E<sub>PP</sub>(S)로 표기해 exciton 양자수 n 값을 확인하고자 한다.

AgInS<sub>2</sub>/SI GaAs(100) epi-layer의 10 K 때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로부터 구한 E<sub>1</sub>과 E<sub>2</sub>는 각각 다음과 같다.

$$E_1 = E_{pp}(10,M) - E_{pp}(10,L) = 2.1859 - 2.0358 = 0.1501 eV$$

$$E_2 = E_{pp}(10,M) - E_{pp}(10,S) = 2.1859 - 2.1948 = -0.0089 eV$$

E<sub>1</sub>과 E<sub>2</sub> 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta cr = 0.1541 eV, \quad \Delta so = 0.0129 eV \quad (3)$$

이다. Shay의 측정치를 공식 (3)과 비교하면 Δcr는 0.0041 eV의 오차를 갖고 일치하나 Δso는 0.0100 eV 보다 적은 값이 아니고 이 보다 큰 0.0129 eV 임을 확인하였다. Table 2에 있는 293 K에서 10 K까지, E<sub>pp</sub>(293,S) - E<sub>pp</sub>(293,L), E<sub>pp</sub>(30,S) - E<sub>pp</sub>(30,L) 및 E<sub>pp</sub>(10,M) - E<sub>pp</sub>(10,L) 값들은 Shay가 측정 한 Δcr = 0.15 eV와 같고 (3)식의 값과 비교하면 0.0041 eV의 오차를 갖고 일치함을 알 수 있다. E<sub>pp</sub>(10,S) - E<sub>pp</sub>(10,M) = 0.0089 eV 이어서 (3)식의 Δso와는 0.0040 eV 오차를 갖고 일치하고 있다.

Varshni의 E<sub>g</sub>(T) 공식 (1)로부터 2 K일 때의 E<sub>g</sub>(2) 값은 2.1365 eV이다. E<sub>g</sub>(2) = E<sub>FX</sub> + E<sub>cr</sub>(Shay) = E<sub>FX</sub> + 2.0250 eV에서 E<sub>FX</sub> = 2.1365 - 2.0250 = 0.1115 eV

#### 4. 결 론

AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 AgInS<sub>2</sub> 박막은 {112}으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410°C, 증발원의 온도가 680°C일 때, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(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 박막이었다. 광 흡수 spectra에 의해 에너지 띠 갭  $E_g(T)$ 는 Varshni type의  $E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2/T + \beta$ 에서  $E_g(0) = 2.1365 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 9.89 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ 이고  $\beta = 2930 \text{ K}$ 임을 확인하였다.  $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의  $\Gamma_4(Z)$  준위와 전도대  $\Gamma_1(S)$  사이의 에너지 간격을 알았다.

10 K의 광전류 spectra 값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting  $\Delta_{cr}$  값은 0.1541 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대  $\Gamma_5(X)$ 와  $\Gamma_4(Z)$  사이에 존재하였다. 또한 Spin-orbit splitting  $\Delta_{so}$  값은 0.0129 eV이며, 이곳은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대  $\Gamma_5(Y)$ 와  $\Gamma_5(X)$  사이에 존재하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리 3개는  $n = 1$  일때의  $A_1$ -,  $B_1$ -와  $C_1$ -exciton 봉우리였다.

#### 참고문헌

- 1) Neuman, H., Horig, W., Reccius, E. and Sobotta, H., *Thin Solid Films*, **61**, 13 (1980).
- 2) Horig, W., Neumann, H. and Godmanis, I., *Solid State Commun.*, **36**, 181 (1980)
- 3) Wagner, S., *J. Appl. Phys.*, **45**, 246 (1974).
- 4) Holah, G. D., Schenk, A. A. and Perkowitz, S., *Phys. Rev.*, **B23**, 6288 (1981).
- 5) Bohmhammel, K., Deus, P., Kuhn, G. and Moller, W., *Phys. Status. Solidi*, (**a**)**71**, 505 (1982).
- 6) Tell, B. and Kasper, H. M., *Phys. Rev.*, **B6**, 3008 (1972).
- 7) Lerner, L. S., *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, (1996).
- 8) Yu, P. W., Manthuruthil, J. and Park, Y. S., *J. Appl. Phys.*, **45**, 3694 (1974).
- 9) Korczak, P. and Staff, C. B., *J. Crystal Growth*, **24/25**, 386 (1974).
- 10) Smith, A., *J. Vac. Soc. Technol.*, **15**, 353 (1987).
- 11) Arias, J., Zandman, M., Pasko, J. G., Shin, S. H., Bubulac, L. D., Dewanes, R. E. and Tennart, W. E., *J. Appl. Phys.*, **69**, 2143 (1991)
- 12) Muravyeva, K. K., Kinm, I. P. K., Aleakvsky, V. B. and Anikin, I. N., *Thin Solids Films*, **10**, 355 (1972).
- 13) Calow, J. T., Kirr, D. L. and Owen, S. J. T., *Thin Solid Films*, **9**, 409 (1970).
- 14) Cullity, B. D., "Elements of X-ray Diffractions", Caddson-Wesley, chap 11 (1985).
- 15) Martinez, L., Lopez-Rivera, S. A. and Sagredo, V., *II Nouvo Cimento* **D2(6)**, 1687 (1970).
- 16) Elizabeth, A. Wood, *Crystal Orientation manual*, Columbia University Press (1963).
- 17) Fujita, H., *J. Phys. Soc.*, **20**, 109 (1965).
- 18) Varshni, Y. P., *Physica*, **34**, 149 (1967).
- 19) Shay, J. L., Tell, B., Schiavone, L. M., Kasper, H. M. and Thiel, F., *Phys. Rev.*, **9(4)**, 1719 (1974).
- 20) Shay, J. L. and Wernick, J. H., "Ternary Chalcopyrite Semiconductor : Growth, Electronic Properties and Applications", (chap. 3, chap. 4, Pergamon Press, 1975).
- 21) Birman, J. L., *Phys. Rev. Lett.*, **2**, 159 (1959).
- 22) Glasser, M. L., *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 229 (1959).
- 23) Cho, K., Excitons, *Topics in Current Physics*, Vol. 14 ( Springer-Verlag, Berlin, 1979), p. 18.
- 24) Hopfield, J., *J. Phys. Chem. Solids*, **15**, 97 (1960).