

Growth and effect of thermal annealing for AgGaSe₂ single crystal thin film by hot wall epitaxy

Seungnam Baek, Kwangjoon Hong*[†] and Jangbok Kim*

Department of Metal Material Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

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

(Received August 24, 2006)

(Accepted October 2, 2006)

Abstract A stoichiometric mixture of evaporating materials for AgGaSe₂ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, AgGaSe₂ 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 630°C and 420°C, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the AgGaSe₂ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 1.9501 \text{ eV} - (8.79 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 250 \text{ K})$. After the as-grown AgGaSe₂ single crystal thin films was annealed in Ag-, Se-, and Ga-atmospheres, the origin of point defects of AgGaSe₂ single crystal thin films has been investigated by the photoluminescence (PL) at 10 K. The native defects of V_{Ag} , V_{Se} , Ag_{int} , and Se_{int} obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the Ag-atmosphere converted AgGaSe₂ single crystal thin films to an optical p-type. Also, we confirmed that Ga in AgGaSe₂/GaAs did not form the native defects because Ga in AgGaSe₂ single crystal thin films existed in the form of stable bonds.

Key words Point defect, Hot wall epitaxy, Single crystal thin film, Thermal annealing, Photoluminescence

Hot wall epitaxy(HWE)법에 의한 AgGaSe₂ 단결정 박막 성장과 열처리 효과

백승남, 홍광준*[†], 김장복*

조선대학교 금속재료공학과, 광주, 501-759

*조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

(2006년 8월 24일 접수)

(2006년 10월 2일 심사완료)

요약 AgGaSe₂ 단결정 박막을 수평 전기로에서 합성한 AgGaSe₂ 다결정을 증발원으로하여, hot wall epitaxy(HWE) 방법으로 증발원과 기판(반절연성-GaAs(100))의 온도를 각각 630°C, 420°C로 고정하여 성장하였다. 이때 단결정 박막의 결정성은 광발광 스펙트럼과 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)으로 부터 구하였다. AgGaSe₂의 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 온도에 의존하는 에너지 밴드갭 $E_g(T)$ 는 Varshni 공식에 fitting한 결과 $E_g(T) = 1.9501 \text{ eV} - (8.79 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 250 \text{ K})$ 를 잘 만족하였다. 성장된 AgGaSe₂ 단결정 박막을 Ag, Ga, Se 분위기에서 각각 열처리하여 10 K에서 photoluminescence (PL) spectrum을 측정하여 점 결함의 기원을 알아보았다. PL 측정으로 부터 얻어진 V_{Ag} , V_{Se} , Ag_{int} , 그리고 Se_{int} 는 주개와 받개로 분류되어졌다. AgGaSe₂ 단결정 박막을 Ag 분위기에서 열처리하면 p형으로 변환됨을 알 수 있었다. 또한, Ga 분위기에서 열처리하면 열처리 이전의 PL 스펙트럼을 보이고 있어서, AgGaSe₂ 단결정 박막에서 Ga은 안정된 결함의 형태로 있기 때문에 자연 결함의 형성에는 관련이 없음을 알았다.

1. 서론

AgGaSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈격이 1.81 eV인 직접 천이형 반도체이어서

비선형 광학 소자[1] IR detector 등[2]에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 AgGaSe₂는 원적외선 복사파의 주파수 감지장치, 적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환(conversion)장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소자의 응용성 때문에 양질의 결정 성장과 물성에 관한 연구가 진행되고 있다[3-5]. AgGaSe₂의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique[6], zone levelling[7], 승화법[8], Hot Wall Epitaxy(HWE)[9] 등

[†]Corresponding author

Tel: +82-62-230-6637

Fax: +82-62-234-4326

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

이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체 상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형 상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[9]. Bridgman-Stockbarger technique[6]과 zone levelling[7]법 등으로 성장시킨 $AgGaSe_2$ 단결정의 특성에 관한 연구는 이미 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 $AgGaSe_2$ 단결정 박막의 기본 물성 및 열처리 효과에 의한 점결합의 연구는 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Ag, Ga, Se 시료를 mole비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 $AgGaSe_2$ 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 $AgGaSe_2$ 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반결연성 GaAs(100) 위에 $AgGaSe_2$ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 광발광의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 성장된 $AgGaSe_2$ 단결정 박막을 Ag, Ga 및 Se 증기 분위기에서 각각 열처리한 후 광발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주개에 구속된 exciton(D_0 , X)과 중성 반개에 구속된 exciton(A_0 , X)에 의한 복사 발광 봉우리 I_2 와 I_1 및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된 $AgGaSe_2$ 단결정 박막과 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 $AgGaSe_2$ 단결정 박막내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다.

2. 실험 및 측정

2.1. $AgGaSe_2$ 다결정 합성

성분원소인 Ag(Aldrich, 6 N), Ga(Aldrich, 6 N), Se (Aldrich, 6 N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다.

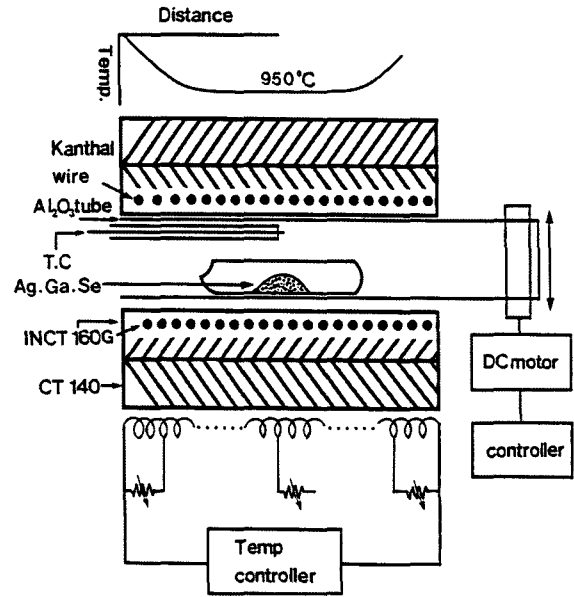


Fig. 1. Horizontal electric furnace for synthesizing $AgGaSe_2$ polycrystal.

온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 $20^\circ C$ 로 올리면서 전기로 중심의 온도가 $500^\circ C$ 에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 $10^\circ C$ 로 온도를 올리기 시작하여 $950^\circ C$ 에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ingot을 얻었다.

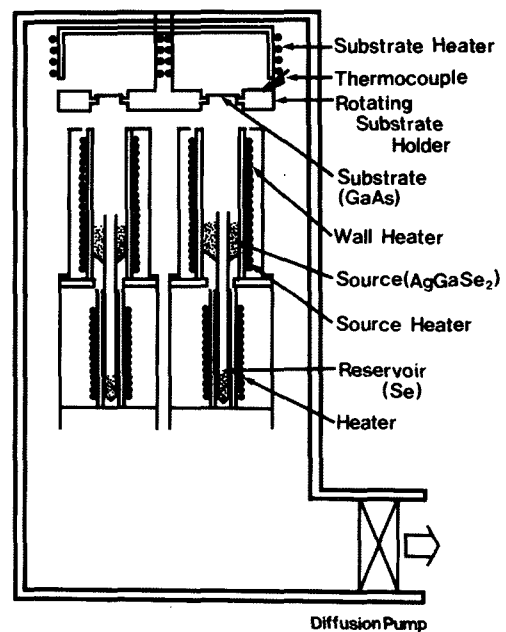


Fig. 2. Schematic diagram of the hot wall epitaxy system.

2.2. HWE에 의한 AgGaSe₂ 단결정 박막성장

AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 Fig. 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기관으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 AgGaSe₂ 다결정의 분말을 사용하였고, 반질연성 GaAs(100)을 기관으로 사용하였다. AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O를 5 : 1 : 1로 chemical etching한 반질연성 GaAs(100) 기관과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후 성장하였다.

2.3. 결정구조

합성된 다결정 AgGaSe₂는 분말법을 이용하여 결정구조, 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 AgGaSe₂ 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. AgGaSe₂ 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 Pauw방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

2.5. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 AgGaSe₂ 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Ne Laser(Nippon, 632.8 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. AgGaSe₂ 단결정 박막의 열처리 조건

장된 AgGaSe₂ 단결정 박막을 Ag, Ga와 Se 증기 분위기에서 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 10⁻⁶ torr가 되도록 960°C에서 1시간 동안 열처리하였다. Ga 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Ga 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법으로 진공 봉입하여 ampoule의 Ga 증기압이 10⁻⁶ torr가 되도록 1015°C로 1 시간 동안 열처리하였다. Se 증기 분위기에서 열처리하기 위해서 Se 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공 봉입하여 ampoule의 Se 증기압이 10⁻³ torr가 되도록 480°C로 30분 동안 열처리하였다.

이때 AgGaSe₂ 셀의 열처리 조건은 Table 1과 같다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. AgGaSe₂의 결정 구조 및 화학 양론적 조성비

3.1.1. 다결정 AgGaSe₂의 결정구조

합성된 AgGaSe₂ 다결정을 분말로 만들어 측정한 Fig. 3의 X-ray 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 2 θ

Table 1
Annealing condition

Sample	Annealing condition
AgGaSe ₂ : Ag	Ag 0.0015 g (960°C, 1 hr) Ag vapour : 10 ⁻⁶ Torr
AgGaSe ₂ : Ga	Ga, 0.0015 g (1015°C, 1 hr) Ga vapour : 10 ⁻⁶ Torr
AgGaSe ₂ : Se	Se, 0.0015 g (480°C, 30 min) Se vapour : 10 ⁻³ Torr

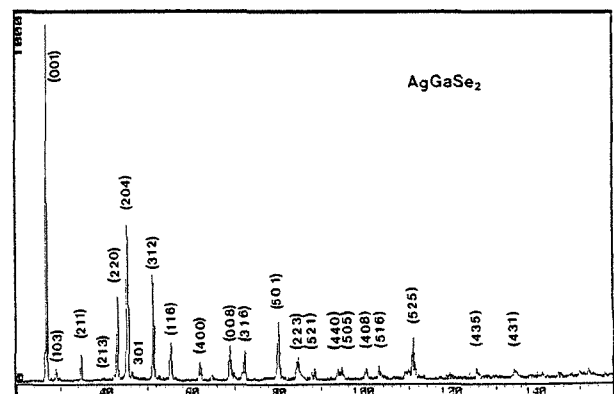


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AgGaSe₂ polycrystal.

값이 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[10]으로 구한 결과 다결정의 격자상수는 $a_0 = 5.998 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 10.872 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값들은 Hanh[11] 등이 보고한 격자상수 $a_0 = 5.973 \text{ \AA}$ 및 $c_0 = 10.880 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.1.2. AgGaSe₂ 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 630°C, 기판의 온도를 400~440°C로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 4는 기판의 온도를 420°C로 하여 성장한 단결정 박막으로 10 K에서 측정한 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로서 688.5 nm(1.8008 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로서 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 박막들의 이중결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM)을 측정한 결과, Fig. 5와 같이 기판의

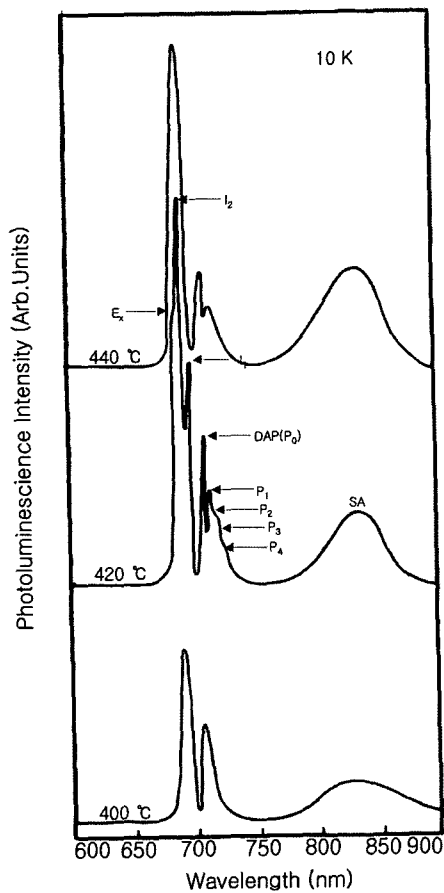


Fig. 4. PL spectra at 10 K according to the substrate temperature variation.

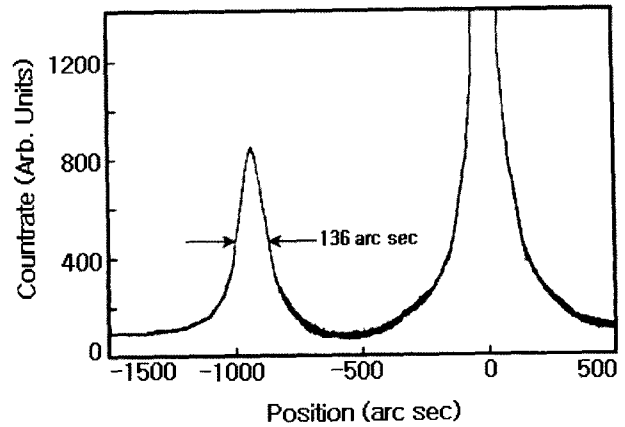


Fig. 5. Double crystal X-ray rocking curve of AgGaSe₂ single crystal thin film.

온도가 420°C일 때 반치폭(FWHM)값이 136arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 증발원의 온도가 630°C, 기판의 온도가 420°C일 때 열역학적인 평행 상태가 되어 단결정 박막의 결정성이 가장 좋아 최적의 성장 조건임을 알 수 있었다. AgGaSe₂ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 6과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger[12] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 AgGaSe₂ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 6은 (001) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 630°C, 기판의 온도를 420°C로 하여 성장한 AgGaSe₂ 단결정 박막의 두께는 α -step

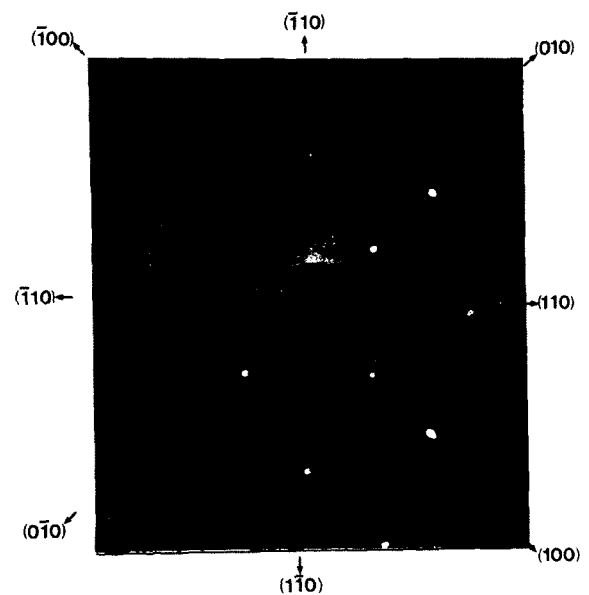


Fig. 6. Back-reflection Laue patterns for the (001) plane.

Table 2
EDS data of AgGaSe₂ polycrystal and single crystal thin film

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Ag	18.896	19.121	19.121	19.084
Ga	34.144	34.243	34.243	34.256
Se	46.960	46.636	46.636	46.660

profilometer로 측정된 결과 2.1 μm로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.2. AgGaSe₂ 결정의 화학 양론적 조성비

AgGaSe₂ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 2에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Ag, Ga, Se 에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Ag와 Ga은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 ±1% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.3. Hall 효과

성장된 AgGaSe₂ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정된 값들 중 이동도 μ값을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 296 cm²/V·sec였으며 Fujita[13]의 결과와 같이 100 K에서

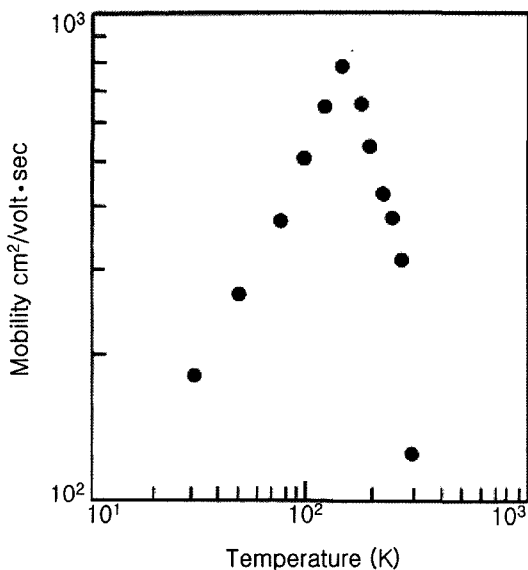


Fig. 7. Temperature dependence of mobility for AgGaSe₂ single crystal thin film.

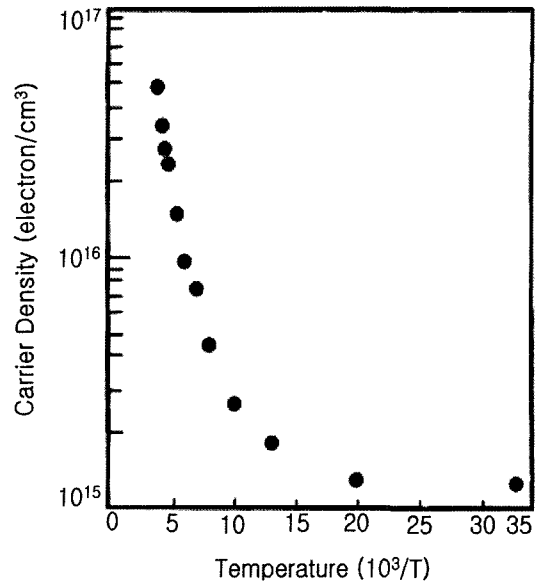


Fig. 8. Temperature dependence of carrier density for AgGaSe₂ single crystal thin film.

293 K까지는 격자 산란(lattice scattering), 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density는 온도에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수 (1/T)에 대한 ln값은 Fig. 8과 같다. 활성화 에너지 E_a는 $n \propto \exp(-E_a/kT)$ 로부터 Fig. 8의 기울기에서 구한 결과 61 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 AgGaSe₂ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

3.3. AgGaSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

3.3.1 AgGaSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

AgGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 9에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지(hν)에 대응하는 광흡수 계수(α)를 구하고 $(\alpha h\nu) - (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 3에 모았다.

Fig. 10은 AgGaSe₂ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [14]인

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서, E_g(0)는 0 K에서의 에너지 갭, β와 α는 상수이며, E_g(0)는 1.9501 eV이고 α는 8.79 × 10⁻⁴ eV/K, β는 250 K이다.

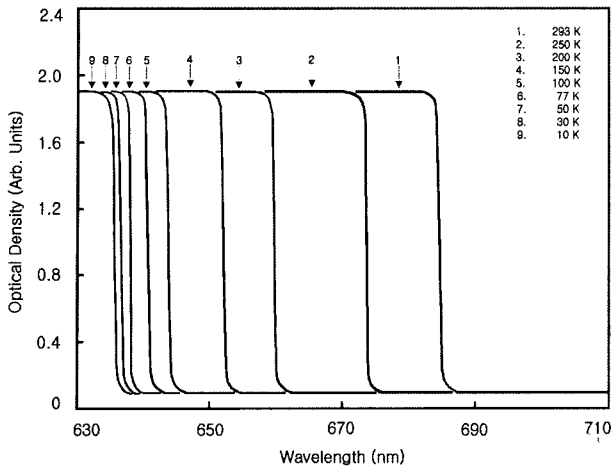


Fig. 9. Optical absorption spectra according to temperature variation of AgGaSe₂ single crystal thin film.

Table 3

Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal AgGaSe₂ thin film

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)
293	684.6	1.8110
250	673.7	1.8402
200	662.3	1.8720
150	652.3	1.9007
100	644.1	1.9250
77	641.0	1.9342
50	638.2	1.9428
30	636.7	1.9473
10	635.9	1.9498

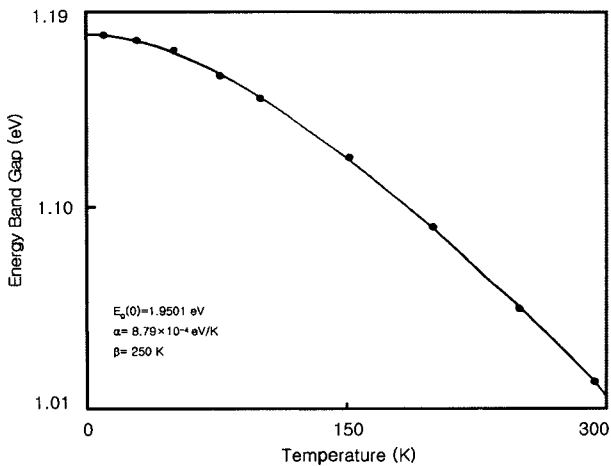


Fig. 10. Temperature dependence of energy gap in AgGaSe₂ single crystal thin film (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

3.3.2. As-grown AgGaSe₂ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

Fig. 11은 10 K일 때 AgGaSe₂ 단결정 박막의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. PL 스펙트럼은 sharp-line emission

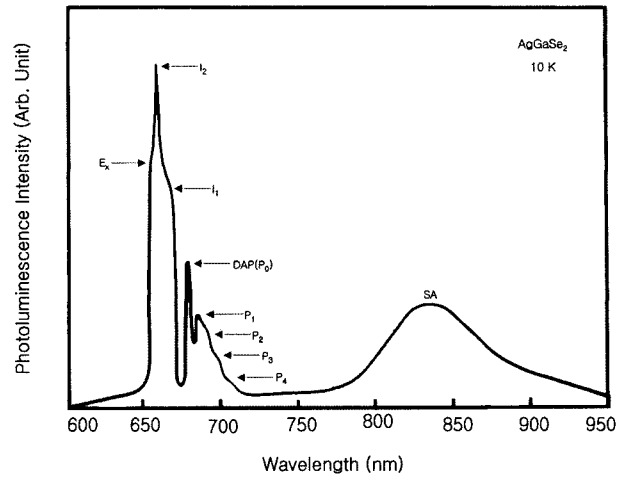


Fig. 11. Photoluminescence spectra at 10 K of as-grown AgGaSe₂ single crystal thin film.

영역과 broad-line emission-영역으로 구분할 수 있다 [15]. Fig. 11에서 단파장대 지역에서 미약한 세기의 658.4 nm(1.8831 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자로 여기되면 진도대로 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 작용하게 되며 각각의 pair는 수소원자처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화되어 있다. 이것을 free exciton이라 한다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

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

여기서 E_{ex}^{Free}는 free exciton의 결합에너지이다.

식 (2)로 부터 10 K일 때, E_g를 1.9498 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 E_{ex}^{Free} = 66.7 meV로서 Tell과 Kasper[16]가 reflectivity로부터 구한 exciton의 결합에너지 65.5 meV와 거의 잘 일치한다. 658.4 nm(1.8831 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton emission인 E_x에 기인하는 것으로 생각된다. 661.5 nm(1.8743 eV)와 670.1 nm(1.8502 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 발광스펙트럼은 free exciton 보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

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

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 bound exciton의 결합에너지이다.

가장 우세하게 보이는 661.5 nm(1.8743 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{sc} 에 기인하는 $I_2(D^0, X)$ 인 것으로 생각된다. (3)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 8.8 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $E_{BX}/E_D \cong 0.2$ 로부터 주개의 이온화 에너지는 44 meV임을 알 수 있었다. 또한 $I_2(D^0, X)$ 에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width half maximum : FWHM)값은 7 meV였다. Fig. 11에서 미약한 세기의 670.1 nm(1.8502 eV) 봉우리는 V_{Ag} 에 의한 acceptor-bound exciton인 $I_1(A^0, X)$ 으로 설명할 수 있다. (3) 식 으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 32.9 meV임을 알 수있었고, Haynes rule에 의하여 $E_{BX}/E_A \cong 0.1$ 로부터 구한 받개의 이온화 에너지는 329 meV임을 알 수 있었다. 678.6 nm(1.8270 eV)의 peak donor-acceptor pair(DAP) 발광이고, 684.2 nm(1.8121 eV)는 DAP-replica P_1 , 689.9 nm(1.7970 eV)는 DAP-replica P_2 , 695.8 nm(1.7812 eV)는 DAP-replica P_3 , 701.7 nm(1.7670 eV)는 DAP-replica P_4 , 그리고 827.1 nm(1.4990 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리라고 관찰되었다.

3.3.3. 열처리한 AgGaSe₂ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

AgGaSe₂ 단결정 박막을 960°C의 Ag 분위기에서 1시간 동안 열처리하여, 10 K에서 측정한 PL spectrum을 Fig. 12에 보였다. 열처리 이전의 10 K때의 PL spectrum인 Fig. 11과 비교하면 Fig. 12에서는 I_1 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. Silver vacancy V_{Ag}^0 는 V_{Ag}^0 , V_{Ag}^{-1} 및 V_{Ag}^{-2} 가 있고 V_{Ag}^0 를 neutral silver vacancy라 부른다[17-19]. 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 Ag 분위기에서 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.

Selenide와 치환된 어떤 불순물을 I_{sc} 로 표기하고 I_{sc} 가 이온화되어, I_{sc}^+ 라고 표기하자, V_{Cu}^{-2} 와 I_{sc}^+ 의 결합인 ($V_{Cu} - I_{sc}$)⁻¹의 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하

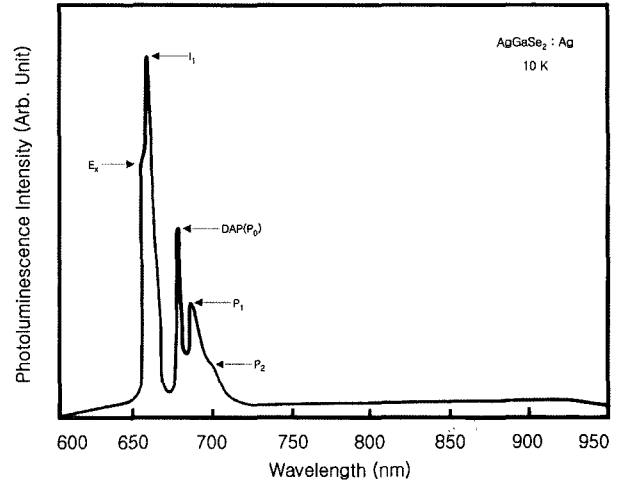


Fig. 12. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped AgGaSe₂ single crystal thin film annealed in Ag vapour.

고, complex acceptor라고도 호칭한다.

Ag 분위기에서 열처리하면 V_{Ag}^{-2} site가 Ag로 채워지고, ($V_{Ag} - I_{sc}$)⁻¹ 형태의 SA center가 없어져 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에 의한 broad한 PL peak도 나타나지 않는다고 본다. Ag 분위기의 열처리로 그 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 생겨 DAP 봉우리의 세기가 더 증가하였다고 본다. I_2 봉우리는 거의 변화 하지 않았는데 SA 등은 없어졌다.

AgGaSe₂ 단결정 박막을 Se 분위기에서 1시간 동안 480°C에서 열처리하여 10 K에서 측정한 PL spectrum를 Fig. 13에 보였다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 I_2 봉우리가 나타나지 아니하였다. Neutral selenium vacancy

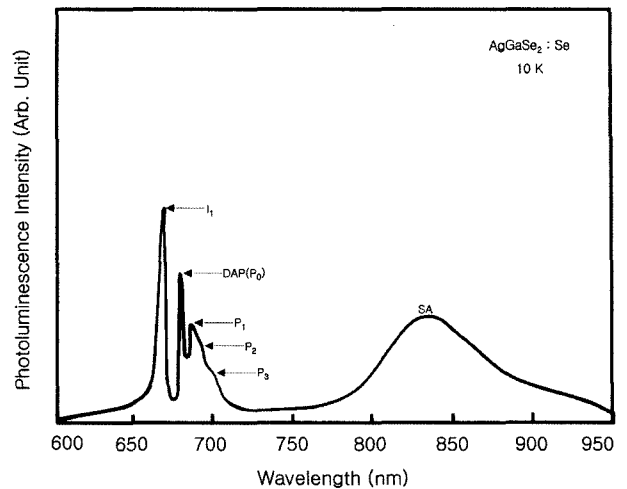


Fig. 13. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped AgGaSe₂ single crystal thin film annealed in Se vapour.

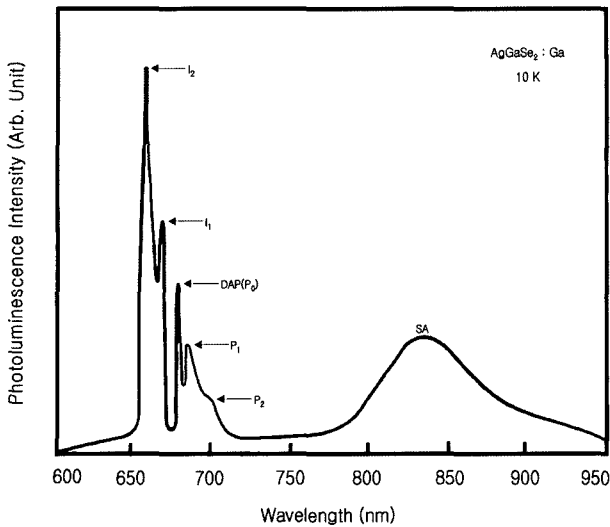


Fig. 14. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped AgGaSe₂ single crystal thin film annealed in Ga vapour.

V_{Se}^0 인 donor에 구속된 exciton(D_0, X)에 의한 PL 발광 봉우리 I_2 가 없어진 것은 Se 분위기에서 열처리하여 V_{Se}^0 에 Se 원자가 채워지고 V_{Se}^0 가 없어져 V_{Se}^0 에 구속될 exciton(D_0, X)가 없기에 I_2 가 나타나지 않는다고 고찰된다.

SA emission에 의한 broad한 봉우리가 Se 분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고, 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center는 Se의 vacancy V_{Se}^0 와는 무관하다는 증거이다. Ag와 치환된 또는 Ga과 치환된 불순물을 I_{Ag} 또는 I_{Ga} 이라할 때, V_{Se}^0 와의 결합인 $(I_{Ag} - V_{Se}^0)^+$ 또는 $(I_{Ga} - V_{Se}^0)^+$ 인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. Se 분위기에서 열처리하면 V_{Se}^0 에 Se 원자가 채워지고 SA center가 없어져 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나지 않아야 한다. 그러나, Se 분위기에서 열처리하면 SA emission 봉우리가 나타나고 있다. 따라서, $(I_{Ag} - V_{Se}^0)^+$ 또는 $(I_{Ga} - V_{Se}^0)^+$ 인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

그리고 AgGaSe₂ 단결정 박막을 1015°C로 Ga 분위기에서 1시간 동안 열처리한 AgGaSe₂ 단결정 박막을 10 K에서 측정된 PL spectrum를 Fig. 14에 보였다. Ga 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. Ga의 영향을 거의 받지않고 AgGaSe₂ 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

4. 결 론

AgGaSe₂ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 AgGaSe₂

박막은 (001)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. AgGaSe₂ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 420°C, 증발원의 온도가 630°C일때 였고, 이때 PL 스펙트럼의 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고, 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값은 136 arcsec로 가장 작았다. As-grown AgGaSe₂ 단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 구한 결합에너지 E_{ex}^{Free} 는 66.7 meV임을 알았다. 그리고, neutral selenium vacancy V_{Se}^0 인 주개에 구속된 exciton(D_0, X)의 결합에너지는 8.8 meV이다. 주개의 이온화 에너지 E_D 는 44 meV임을 알 수 있었다. 또한, neutral silver vacancy V_{Ag}^0 인 받개에 구속된 exciton (A_0, X) 결합에너지는 32.9 meV임을 알 수 있었다. 받개의 이온화 에너지 E_A 는 329 meV임을 알 수 있었다. Ag 분위기에서 AgGaSe₂ 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 PL spectrum을 측정된 결과 I_1 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 나타나지 않았다. 중성 받개 V_{Ag}^0 에 구속된 exciton(A_0, X)에 의해 발광된 봉우리 I_1 이 나타나지 않는 것은 Ag 분위기에서의 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. Se 분위기에서 AgGaSe₂ 단결정 박막을 열처리하고, 10 K에서 측정된 PL spectrum에는 SA emission에 의한 PL 봉우리는 broad하게 그대로 있는데 I_2 봉우리가 관측되지 아니하였다. 중성 donor V_{Se}^0 가 Se 분위기에서 열처리로 Se 원자에 의해 채워지고 neutral donor V_{Se}^0 가 없어져 구속될 exciton(D_0, X)가 생기지 아니하여 I_2 봉우리가 관측되지 않는다고 본다. Ga 분위기에서 AgGaSe₂ 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 PL spectrum를 측정된 결과 Ga 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. 이것은 Ga의 영향을 거의 받지않고 AgGaSe₂ 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

감사의 글

본 논문은 2006년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] S. Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato and H.M. Kasper, "Study of the band edge in AgGaSe₂ by photovoltaic effect", Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 434.
- [2] I. Shih, A. Vahid Shahidi and C.H. Champness, "Transport properties of AgGaSe₂ single crystal", J. Appl.

- Phys. 56 (1984) 421.
- [3] P. Migliorato, J.L. Shay and H.M. Kasper, "Heterojunction formation in PbS/AgGaSe₂ ternary solar cells", J. Elec. Mate. 4 (1975) 209.
- [4] L.L. Kazmerski, P.J. Ireland, F.R. White and R.B. Cooper, 13th. IEEE Photovoltaic Specialistic Conf. Record (IEEE, Princeton 1978) p. 184.
- [5] I.W.F. Russel, B.N. Baronand and R.E. Rocheleau, "Photoluminescence and photoconductivity measurements on AgGaSe₂", J. Vac. Sci. Technol. B2(4) (1984) 840.
- [6] D.C. Hanna, V.V. Rampel and R.C. Smith, "Saturation Photoconductivity in AgGaSe₂", Opt. Commun. 8 (1973) 151.
- [7] W. Jantz and P. Koidi, "Optical absorption of Co-doped AgGaSe₂", Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 99.
- [8] B. Tell and H.M. Kasper, "The optical properties of AgGaSe₂ crystal grown by the sublimation method", Phys. Rev. B6 (1972) 3008.
- [9] K.J. Hong, S.H. You, T.S. Jeong and C.J. Youn, "Point defect study from low photoluminescence of the CdIn₂S₄ films grown by hot wall epitaxy method", J. Crystal. Growth 271 (2004) 391.
- [10] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions (Addson-Welsey, 1985) Chap.11.
- [11] P.W. Han and R. Viehman, "The optical properties of AgGaSe₂ thin films", J. Appl. Phys. 45 (1974) 825.
- [12] Elizabeth A. wood, Crystal Orientation manual, Columbia university press (1963).
- [13] H. Fujita, "Electron radition damage in cadium-selenide crystal at liquid-helium temperature", J. Phys. Soc. Jpn. 20 (1965) 109.
- [14] V.P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe²⁺ in ZnSe", Physica 34 (1967) 149.
- [15] D.G. Boy, H.M. Kasper and J.H. McFee, "Luminescence and impurity states in AgGaS₂", J. Quantum Electro QE7 (1971) 563.
- [16] B. Tell and H.M. Kasper, "Influence of the annealing conductions on the properties of AgGaSe₂ thin films", Phys. B4 (1971) 4455.
- [17] H.A. Chedzey, D.J. Marshall, H.J. Pakfitt and D.S. Robertson, "The band structure of AgGaSe₂ calculated by the pseudopotential method", J. Appl. Phys. 4 (1971) 1320.
- [18] P. Korczak and C.B. Staff, "The optical properties of AgGaSe₂ single crystal", J. Crystal Growth 24 125 (1974) 386.
- [19] A. Smith, "Growth by directional freezing of AgGaSe₂ and diffused homojunctions in bulk material", J. Vac. Sc. Technol. 15 (1987) 353.