

## Hot Wall Epitaxy(HWE)에 의한 AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장과 특성에 관한 연구

홍광준, 이관교, 이상열, 유상하, 신용진, 정준우, 정경아, 백형원, 방진주, 강종욱, 신영진\*, 정태수\*, 김택성\*, 문종대\*\*, 김혜숙\*\*\*

조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

\*전북대학교 물리학과, 전주, 560-756

\*\*동신대학교 광전자공학과, 나주, 520-714

\*\*\*나주대학 방송기술과, 나주, 523-930

(1999년 3월 12일 접수)

## The study of growth and characterization of AgInSe<sub>2</sub> single crystal thin film by hot wall epitaxy

K.J. Hong, K.K. Lee, S.Y. Lee, S.H. You, Y.J. Shin, J.W. Jeong, K.A. Jeong, H.W. Baek, J.J. Bang, J.W. Kang, Y.J. Shin\*, T.S. Jeong\*, T.S. Kim\*, J.D. Moon\*\* and H.S. Kim\*\*\*

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

*\*Department of Physics, Jeonbuk National University, Jeonju 560-756, Korea*

*\*\*Department of Photo-Electronics, Dongshin University, Naju 520-714, Korea*

*\*\*\*Department of Broadcasting Technology, Naju College, Naju 523-930, Korea*

(Received March 12, 1999)

**요 약** 수평 전기로에서 AgInSe<sub>2</sub> 다결정을 합성하여 HWE(Hot Wall Epitaxy) 방법으로 AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 반 절연성 GaAs(100) 위에 성장하였다. AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막은 증발원과 기판의 온도를 각각 610°C, 450°C로 성장하였다. 이때 성장된 단결정 박막의 두께는 3.8 μm였다. 단결정 박막의 결정성의 조사에서 20 K에서 측정된 광발광 스펙트럼은 884.1 nm(1.4024 eV) 근처에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났으며, 또한 이중결정 X-선 회절곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)도 125 arcsec로 매우 작은 값으로 측정되어 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293 K에서 각각  $9.58 \times 10^{22}$  electron/m<sup>3</sup>,  $3.42 \times 10^{-2}$  m<sup>2</sup>/V · s였다. AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광전류 단파장대 봉우리들로부터 20 K에서 측정된 ΔCr (crystal field splitting)은 0.12 eV, ΔSo(spin orbit coupling)는 0.29 eV였다. 20 K에서 얻어진 광발광 봉우리들 중에서 881.1 nm(1.4071 eV)와 882.4 nm(1.4051 eV)는 free exciton(E<sub>x</sub>)의 upper polariton과 lower polariton인 E<sub>x</sub><sup>U</sup>와 E<sub>x</sub><sup>L</sup>를 의미하며, 884.1 nm(1.4024 eV)는 donor-bound exciton emission에 의한 I<sub>2</sub> 봉우리를, 885.9 nm(1.3995 eV)는 acceptor-bound exciton emission에 의한 I<sub>1</sub> 봉우리를 각각 나타내었다. 또한 887.5 nm(1.3970 eV)에서 관측된 봉우리는 DAP(donor-acceptor pair)에 기인하는 광발광 봉우리로 해석되었다.

**Abstract** The stoichiometric mixture of evaporating materials for the AgInSe<sub>2</sub> single crystal thin films were prepared from horizontal furnace. Using extrapolation method of X-ray diffraction patterns for the AgInSe<sub>2</sub> polycrystal, it was found tetragonal structure whose lattice constant a<sub>0</sub> and c<sub>0</sub> were 6.092 Å and 11.688 Å, respectively. To obtain the single crystal thin films of AgInSe<sub>2</sub>, the mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulator GaAs(100) substrate by HWE system. The source and substrate temperature were fixed to 610°C and 450°C respectively, and the thickness of the single crystal thin films was obtained to 3.8 μm. The crystallization of single crystal thin films was investigated by the photoluminescence (PL) and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The Hall effect was measured by the method of van der Pauw and carrier density and mobility dependence on temperature were studied. The carrier density and mobility of AgInSe<sub>2</sub> single crystal thin films deduced from Hall data are  $9.58 \times 10^{22}$  electron/m<sup>3</sup>,  $3.42 \times 10^{-2}$  m<sup>2</sup>/V · s at 293 K, respectively. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c-axis of the AgInSe<sub>2</sub> single crystal thin film, the spin orbit coupling ΔSo and the crystal field splitting ΔCr were obtained to 0.29 eV and 0.12 eV at 20 K,

respectively. From PL peaks measured at 20 K, 881.1 nm (1.4071 eV) and 882.4 nm (1.4051 eV) mean  $E_x^u$  the upper polariton and  $E_x^l$  the lower polariton of the free exciton ( $E_x$ ), also 884.1 nm (1.4024 eV) expresses  $I_2$  peak of donor-bound exciton emission and 885.9 nm (1.3995 eV) emerges  $I_1$  peak of acceptor-bound exciton emission. In addition, the peak observed at 887.5 nm (1.3970 eV) was analyzed to be PL peak due to DAP.

1. 서 론

AgInSe<sub>2</sub>는 I-III-VI<sub>2</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.24 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자[1], 적외선 검출기[2], 발광 소자 및 태양 전지[3, 4]에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 AgInSe<sub>2</sub>는 원적외선 복사파의 주파수 감지장치, 적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환 (conversion)장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소자로, 그리고 p형과 n형 성장이 동시에 가능하므로 1.2 μm 근처에서의 junction electroluminescence 소자로 응용성이 기대되고 있어 이 물질에 대한 양질의 결정성장연구와 물질연구가 활발히 진행되고 있다[5-7]. AgInSe<sub>2</sub>의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique[8], zone levelling[9], iodine vapour transport[10], liquid encapsulated czochralski(LEC)법[11], 진공 증착법[12], e-beam 증착법[13], Hot Wall Epitaxy(HWE) [14] 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 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[15].

본 연구에서는 수평전기로를 제작하여 6N의 Ag, In, Se 시료를 mole비로 칭량하여 starting element로 사용하였으며 수평로에서 용융 성장법으로 AgInSe<sub>2</sub> 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)를 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 AgInSe<sub>2</sub> 다결정은 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs(100) 위에 AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 Photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 회절 곡선(double crystal X-ray diffraction rocking curve, DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 그리고 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field

interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 에너지 준위의 분리(splitting)  $\Delta Cr$ 과  $\Delta So$ 를 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광발광 (photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격의 온도 의존성과 에너지 띠간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위에 대한 분석을 하였다.

2. 실험 및 측정

2.1. AgInSe<sub>2</sub> 다결정 합성

성분원소인 Ag(Aldrich, 6N), In(Aldrich, 6N), Se (Aldrich, 6N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm) 에 넣고  $3 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만든다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 올리면서 로 중심의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시켰다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 900°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을

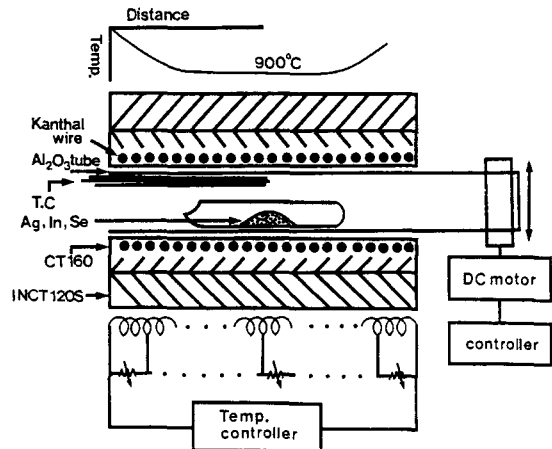


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of AgInSe<sub>2</sub> polycrystal.

고고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내었다.

## 2.2. HWE에 의한 AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막성장

AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장은 Fig. 2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire를 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 AgInSe<sub>2</sub> 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장은 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 etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 diffusion pump를 사용하여 내부의 진공도를 10<sup>-6</sup> torr로 배기시킨 후 성장하였다.

## 2.3. 결정구조

분말법을 이용하여 합성된 다결정 AgInSe<sub>2</sub>의 결정구조, 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 AgInSe<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(거리 3 cm)

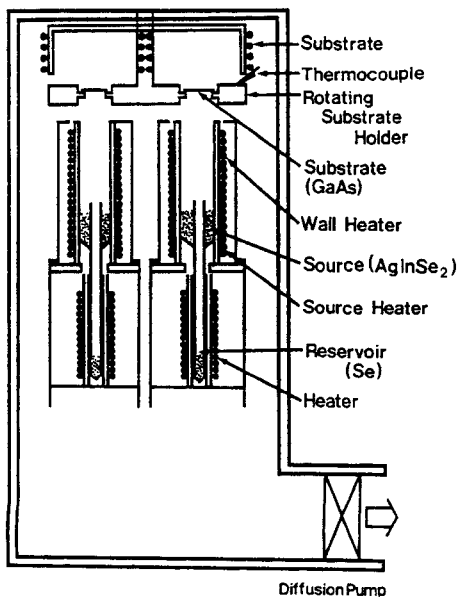


Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이 때 X-선은 파장 1.542 Å인 Cu-K $\alpha$ 를 사용하였다.

## 2.4. Hall 효과

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2kG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293 K에서 30 K까지 변화시키면서 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

## 2.5. 광전류(Photocurrent) 측정

AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막표면에 단색광을 쬐어 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류 측정셀을 cryostat (AP, DE-2025)의 cold finger에 고정하고 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(Ithaco, 391 A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815 M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrel Ash, 82-00, f: 0.5 m series용)는 1180 grooves/nm ( $\lambda$ : 190 nm~910 nm)와 600 grooves/nm ( $\lambda$ : 700 nm~2000 nm)를 사용하였다.

## 2.6. 광발광(Photoluminescence) 측정

AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Ne Laser (Nippon Electric, 6328 Å, 50 mW)를 시료에 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 cryostat의 온도를 상온에서 저온으로 내리면서 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1. AgInSe<sub>2</sub>의 결정구조 및 화학 양론적 조성비

#### 3.1.1. 다결정 AgInSe<sub>2</sub>의 결정구조

합성된 AgInSe<sub>2</sub> 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한  $\theta$  값이 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한

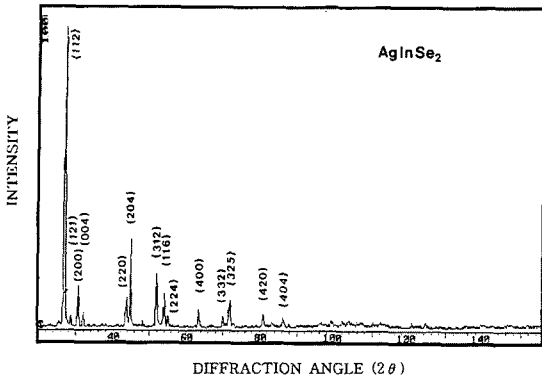


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AgInSe<sub>2</sub> polycrystal.

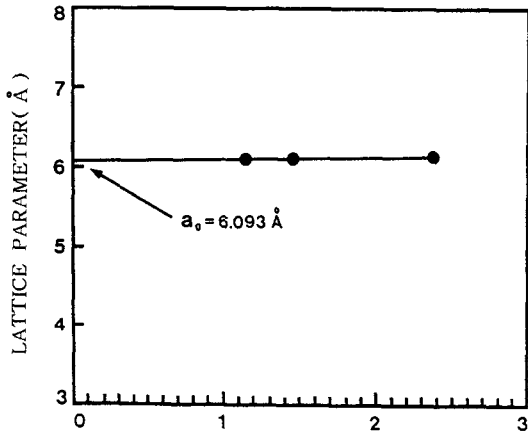


Fig. 4. Lattice parameter  $a_0$  of AgInSe<sub>2</sub>.

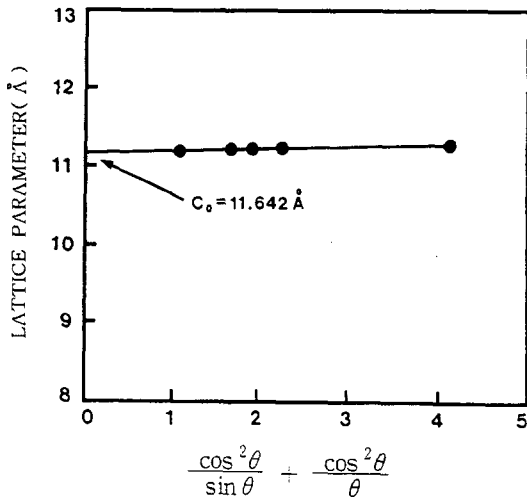


Fig. 5. Lattice parameter  $c_0$  of AgInSe<sub>2</sub>.

후 외삽법[16]으로 구한 결과를 각각 Fig. 4와 5에 보였다. Fig. 4와 5에서 보는 바와 같이 다결정의 격자상수는  $a_0=6.093 \text{ \AA}$ 과  $c_0=11.642 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값들은 Lawrence S. Lerner[17] 등이 보고한 격자상수  $a_0=6.09 \text{ \AA}$ 과  $c_0=11.60 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

### 3.1.2. AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 430~470°C로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 6은 기판의 온도를 450°C로 하여 성장한 단결정 박막 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로 20 K에서 884.1 nm(1.4024 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 단결정 박막들의 이중결정 X-선 회절곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정할 결과, Fig. 7과 같이 기판의 온도가 450°C일 때 반폭치(FWHM)값이 125 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 450°C, 증발원의 온도가 610°C임을 알 수 있었다. AgInSe<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[18] 도표를 이용하여 읽고

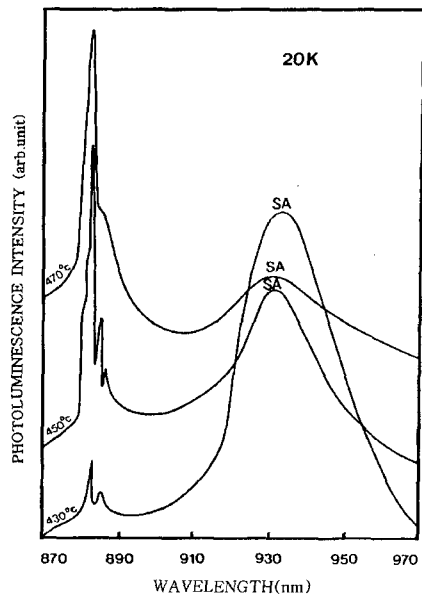


Fig. 6. PL spectrum at 20 K for various substrate temperatures.

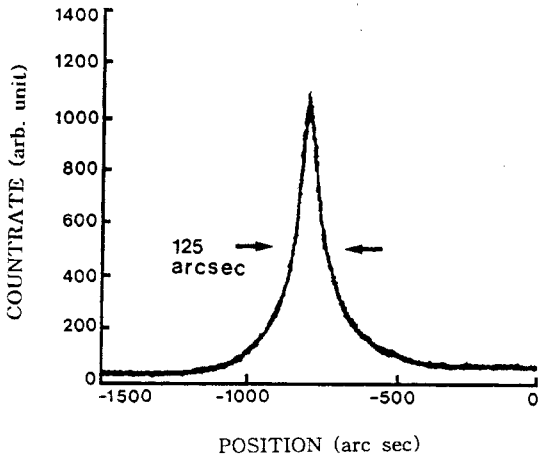


Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of AgInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

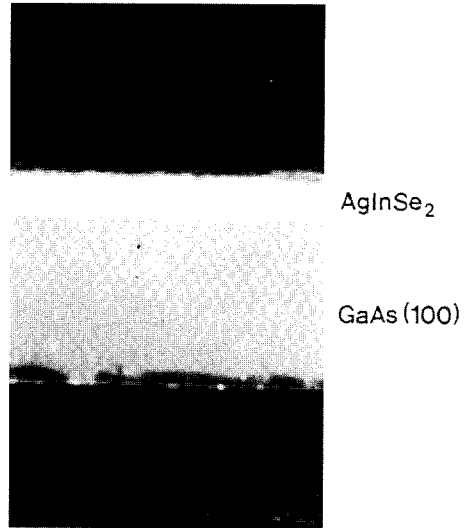


Fig. 9. Cross section of AgInSe<sub>2</sub> single Crystal thin film grown at the substrate temperature of 450°C.

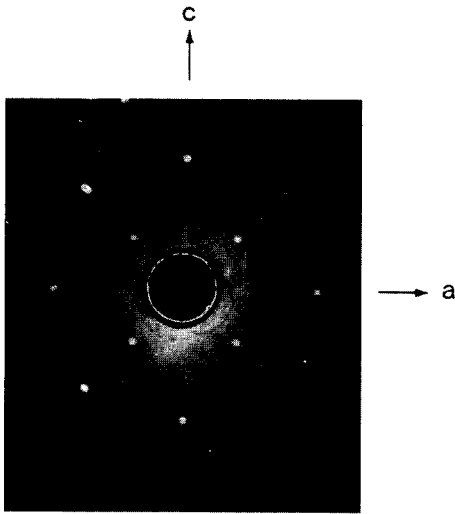


Fig. 8. Black-reflection Laue patterns for the (001) planes.

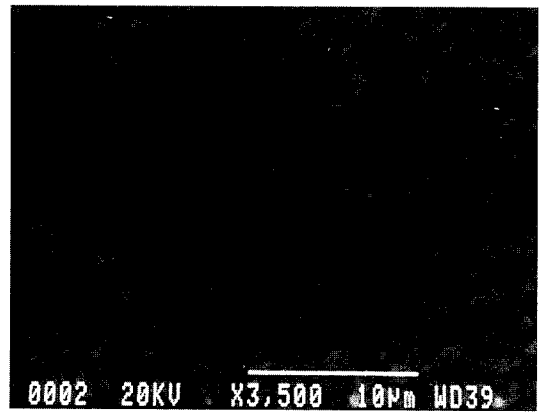


Fig. 10. Photograph of AgInSe<sub>2</sub> single crystal thin film grown at the substrate temperature of 450°C.

Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 8은 (001) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 450°C로 하여 성장한 AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 두께는 Fig. 9에서 3.8 μm로 성장되었음을 알 수 있었다. Fig. 10은 이때 표면사진으로 단결정 박막이 균일하게 성장되었음을 보여 주고 있다.

### 3.2. AgInSe<sub>2</sub> 결정의 화학 양론적 조성비

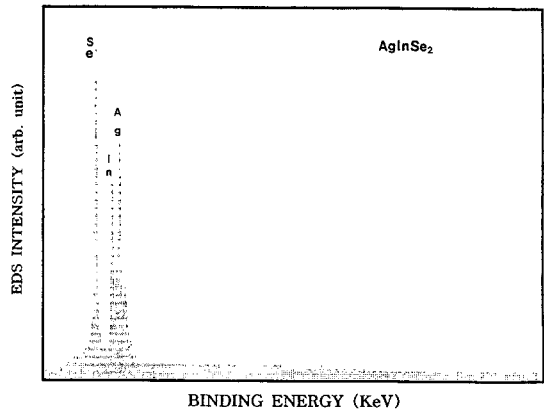


Fig. 11. EDS of AgInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

Table 1  
EDS data of AgInSe<sub>2</sub> single crystal thin film

Element	Starting element (%)	Growth element (%)
Ag	36.898	37.562
In	40.779	40.679
Se	22.323	21.756

AgInSe<sub>2</sub> 결정성분 및 조성비의 EDS 스펙트럼은 Fig. 11에서 보였다. EDS 스펙트럼은 6N의 순도를 갖는 Ag, In, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Ag와 In은 L-선의 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. Fig. 11에서 Ag, In, Se에 해당되는 뚜렷한 특성 X-선 봉우리가 나타나고 있다. 이들의 면적비에 따른 조성비 값을 Table 1에 보였다. 다결정의 starting element의 조성비와 성장된 결정의 조성비들이 ±2% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.3. Hall 효과

HWE 방법으로 성장된 AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 van der Pauw[19] 방법으로 293 K에서 30 K까지 온도를 변화시키면서 Hall effect를 측정한 Hall data는 Table 2와 같고 이동도 값은 Fig. 12와 같다. Fig. 12에서 이동도는 Fujita[20] 등의 결과와 같이 이동도는 30 K에서 150 K까지는 불순물에 의한 산란(impurity scattering)에 기인하고 있으며, 150 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering)에 따라 감소하였다. 운반자 농도는 온도 1/T에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있으며, 이 때 온도 역수에 대한 n 값은 Fig. 13과 같다. 활성화 에너지 E<sub>a</sub>는 ln n과 온도 1/T에 따른 기울기로부터 구한 결과 0.11 eV였다. 또한 Table 2에서 Hall 계수는 음

Table 2  
Hall data of AgInSe<sub>2</sub> single crystal thin film

Temp. (K)	Carrier density n (m <sup>-3</sup> )	Hall coefficient R <sub>H</sub> (m <sup>3</sup> /c)	Conductivity σ (Ω <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	Hall mobility μ (m <sup>2</sup> /v-sec)
293	9.58 × 10 <sup>22</sup>	-2.42 × 10 <sup>-5</sup>	673.24	3.42 × 10 <sup>-2</sup>
270	8.04 × 10 <sup>22</sup>	-2.94 × 10 <sup>-5</sup>	598.83	3.79 × 10 <sup>-2</sup>
250	6.69 × 10 <sup>22</sup>	-3.13 × 10 <sup>-5</sup>	525.95	4.42 × 10 <sup>-2</sup>
230	4.34 × 10 <sup>22</sup>	-4.77 × 10 <sup>-5</sup>	518.79	4.63 × 10 <sup>-2</sup>
200	1.60 × 10 <sup>22</sup>	-5.99 × 10 <sup>-5</sup>	497.57	5.19 × 10 <sup>-2</sup>
180	1.34 × 10 <sup>22</sup>	-6.33 × 10 <sup>-5</sup>	468.46	5.62 × 10 <sup>-2</sup>
150	1.14 × 10 <sup>22</sup>	-9.37 × 10 <sup>-5</sup>	398.14	6.55 × 10 <sup>-2</sup>
130	9.88 × 10 <sup>21</sup>	-1.45 × 10 <sup>-4</sup>	375.18	6.33 × 10 <sup>-2</sup>
100	9.60 × 10 <sup>21</sup>	-1.68 × 10 <sup>-4</sup>	273.47	5.78 × 10 <sup>-2</sup>
77	9.03 × 10 <sup>21</sup>	-2.16 × 10 <sup>-4</sup>	235.58	4.81 × 10 <sup>-2</sup>
50	8.92 × 10 <sup>21</sup>	-7.31 × 10 <sup>-4</sup>	219.39	4.03 × 10 <sup>-2</sup>
30	8.88 × 10 <sup>21</sup>	-8.12 × 10 <sup>-4</sup>	198.49	2.77 × 10 <sup>-2</sup>

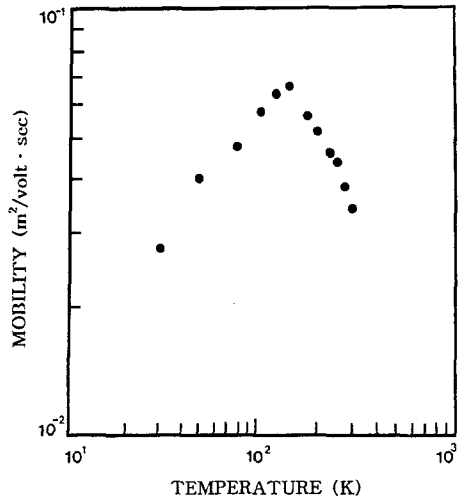


Fig. 12. Temperature dependence of mobility for AgInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

의 값을 갖기 때문에 AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막이 n형으로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.4. 광전류 (Photocurrent)

AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시켜 측정한 광전류 스펙트럼은 Fig. 14와 같으며 광전류 봉우리 위치를 Table 3에 모았다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지 갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관

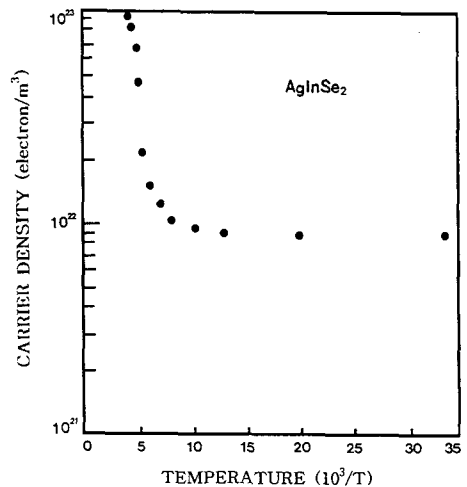


Fig. 13. Temperature dependence of carrier density for AgInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

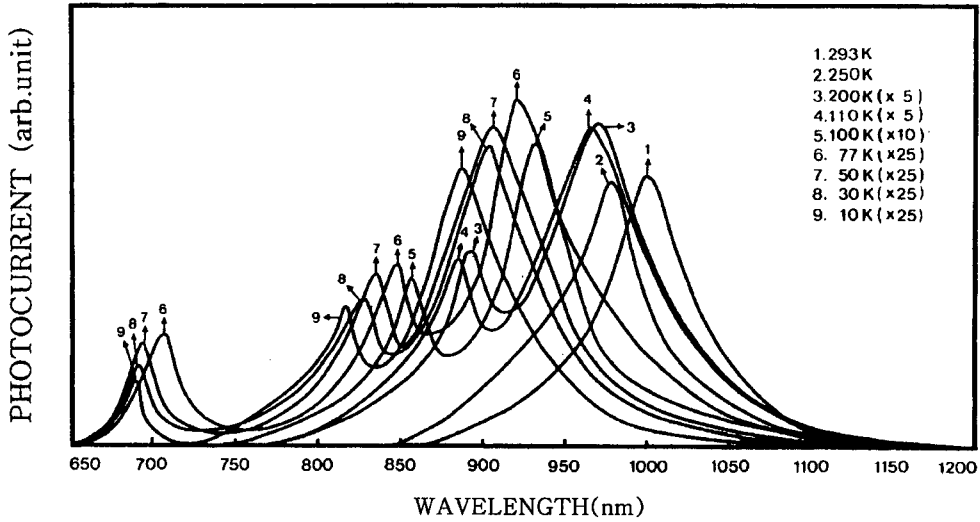


Fig. 14. Photocurrent spectra of AgInSe<sub>2</sub> single crystal thin film.

측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데 그 이유는 AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막이 정방정계 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 가전자대를 p-like, 전도대를 s-like로 볼 수 있으며, 이때 p

like 궤도는 p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>에서 세 개의 준위로 분류된다. 정방정계(tetragonal) 구조는 3개의 봉우리 A(Γ<sub>7</sub>→Γ<sub>6</sub>), B(Γ<sub>6</sub>→Γ<sub>6</sub>), C(Γ<sub>7</sub>→Γ<sub>6</sub>) 전이에 의한 것으로 분석되고 [21] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 15에 보였다. Fig. 15는 첨아연광(Zinc blende) 구조에서 정방정계 구조로 바뀌면서 crystal field에 의하여 가전자대 Γ<sub>5</sub>는 이중 축퇴된 Γ<sub>5</sub>와 축퇴되지 않은 Γ<sub>4</sub>로 나누어지고 여기에 spin-orbit 상호작용이 가해지면 가전자대 Γ<sub>5</sub>는 Γ<sub>6</sub>와 Γ<sub>7</sub>로 나누어지고 Γ<sub>4</sub>는 Γ<sub>7</sub>가 된다. 따라서 Fig. 14의 293 K에서 250 K까지 AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막에서 관측된 한 개의 봉우리는 A(Γ<sub>7</sub>→Γ<sub>6</sub>) 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 200 K에서 100 K까지의 두개의 봉우리는 A(Γ<sub>7</sub>→Γ<sub>6</sub>)와 B(Γ<sub>6</sub>→Γ<sub>6</sub>) 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 77 K에서 10 K까지 세 개 봉우

Table 3  
 Temperature dependence of PC peaks for AgInSe<sub>2</sub> single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy difference (eV)	ΔSo or ΔCr	Fine structure
293	999.9	1.2400		Γ <sub>7</sub> →Γ <sub>6</sub>
250	989.9	1.2527		Γ <sub>7</sub> →Γ <sub>6</sub>
200	970.1	1.2780	0.1101	ΔCr Γ <sub>7</sub> →Γ <sub>6</sub>
	893.2	1.3881		Γ <sub>6</sub> →Γ <sub>6</sub>
150	966.3	1.2831	0.1210	ΔCr Γ <sub>7</sub> →Γ <sub>6</sub>
	883.6	1.4041		Γ <sub>6</sub> →Γ <sub>6</sub>
100	933.1	1.3287	0.1200	ΔCr Γ <sub>7</sub> →Γ <sub>6</sub>
	855.8	1.4487		Γ <sub>6</sub> →Γ <sub>6</sub>
77	922.6	1.3438	0.1200	ΔCr Γ <sub>7</sub> →Γ <sub>6</sub>
	846.9	1.4638	0.2901	ΔSo Γ <sub>6</sub> →Γ <sub>6</sub>
	706.9	1.7539		Γ <sub>7</sub> →Γ <sub>6</sub>
50	907.7	1.3659	0.1194	ΔCr Γ <sub>7</sub> →Γ <sub>6</sub>
	834.7	1.4853	0.2999	ΔSo Γ <sub>6</sub> →Γ <sub>6</sub>
	694.5	1.7852		Γ <sub>7</sub> →Γ <sub>6</sub>
30	902.3	1.3741	0.1198	ΔCr Γ <sub>7</sub> →Γ <sub>6</sub>
	829.9	1.4939	0.2903	ΔSo Γ <sub>6</sub> →Γ <sub>6</sub>
	694.5	1.7842		Γ <sub>7</sub> →Γ <sub>6</sub>
10	886.8	1.3981	0.1200	ΔCr Γ <sub>7</sub> →Γ <sub>6</sub>
	816.7	1.5181	0.2900	ΔSo Γ <sub>6</sub> →Γ <sub>6</sub>
	685.7	1.8081		Γ <sub>7</sub> →Γ <sub>6</sub>

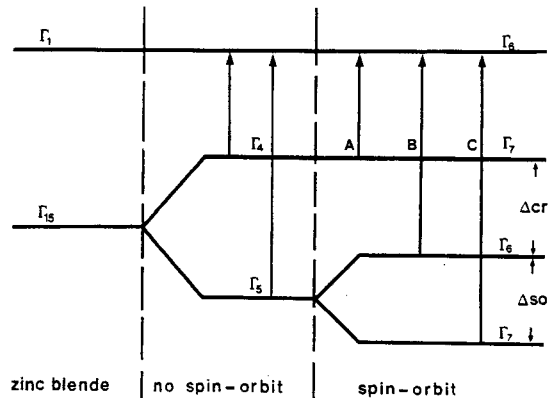


Fig. 15. Fine structure of energy levels of AgInSe<sub>2</sub>.

리는  $A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$ ,  $B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$ ,  $C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$  전이에 의한 광전류 봉우리가 관측된 것으로 판단된다.

Table 3의 10 K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대가 갈라짐에 의해 생긴  $\Delta Cr$ 의 측정값은 약 0.12 eV인데 Shay 등[22]이 보고한 0.121 eV 값들과 잘 일치하고 있고,  $\Delta So$ 의 측정값 0.29 eV 역시 Shay[22]가 보고한 0.298 eV 값과 잘 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진  $\Delta Cr$ 과  $\Delta So$ 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

### 3.5 광발광(Photoluminescence)

Fig. 16은  $AgInSe_2$  단결정 박막의 온도 변화에 따른 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. PL 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission 영역으로 구분할 수 있다[1]. Fig. 16에서 제시된 20 K일 때의 881.1 nm(1.4071 eV)와 882.4 nm(1.4051 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자로 여기되면 전도대로 여기되고 가전자대에는 양으로 대전된 정공(hole)이 남게 된다. 이때 정공의 영향으로

부터 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 정공 주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화되어 있다. 이것을 free exciton이라 한다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획될때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \tag{1}$$

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

식(1)로부터 20 K일 때,  $E_g$ 를 1.3970 eV로 하여 구한 binding energy는 각각  $E_{ex}^{Free}(E_x^U)=0.0101$  eV와  $E_{ex}^{Free}(E_x^L)=0.0081$  eV로서 Shay와 Tell[22]이 reflectivity로부터 구한 exciton의 결합에너지 0.005 eV와 잘 일치한다. 881.1 nm(1.4071 eV)와 882.4 nm (1.4051 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton( $E_x$ )의 upper polariton과 lower polariton인  $E_x^U$ 와  $E_x^L$ 로 관측되었다. 884.1 nm (1.4024 eV)와 885.9 nm(1.3995 eV)의 봉우리는 bound exciton emission spectrum으로 여겨진다. Bound

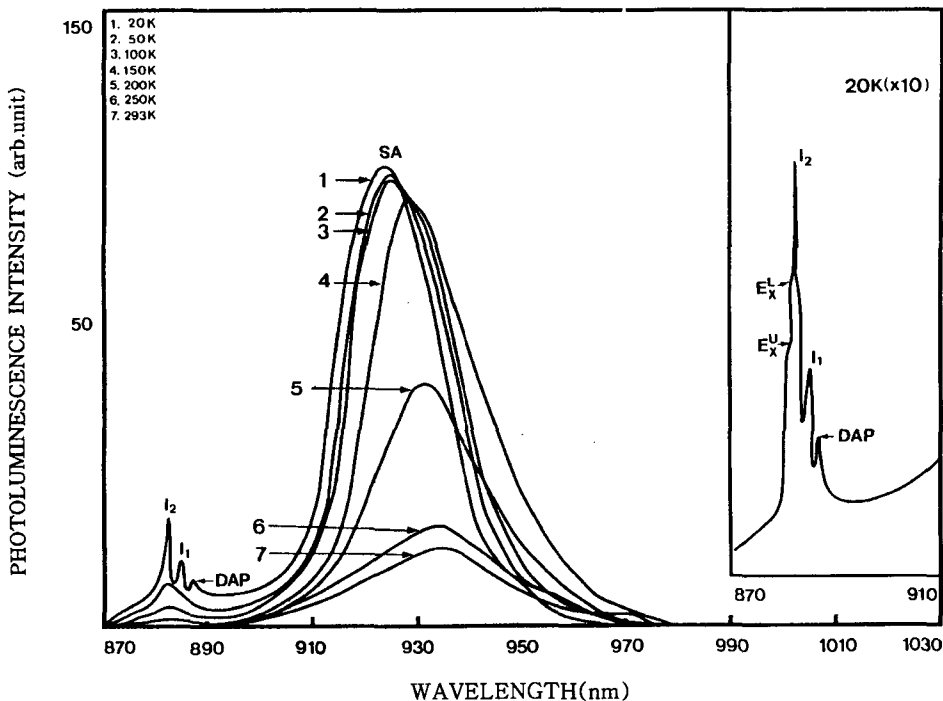


Fig. 16. Photoluminescence spectra of  $AgInSe_2$  single crystal thin films.



exciton은 중성 혹은 대전된 도너(donor)와 엑셉터(acceptor)에 free exciton이 속박되어 그 주위케도를 운동하는 계를 말한다. Bound exciton complex가 소멸할 때 생기는 발광스펙트럼은 free exciton보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

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

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

884.1 nm(1.4024 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인  $V_{Se}$ 에 기인하는  $I_2$ 인 것으로 생각된다. (2) 식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0155 eV임을 알 수 있었고,  $E_{BX}/E_D \cong 0.2$ 로부터 도너의 이온화 에너지는 0.0775 eV임을 알 수 있었다. 885.9 nm(1.3995 eV) 봉우리는  $V_{Ag}$ 에 의한 acceptor-bound exciton인  $I_1$ 으로 설명할 수 있다. (2) 식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 0.0126 eV임을 알 수 있었고,  $E_{BX}/E_A \cong 0.1$ 로부터 구한 엑셉터의 이온화 에너지는 0.126 eV임을 알 수 있었다. 887.5 nm(1.3970 eV)의 봉우리는 DAP(donor-acceptor pair)와 294.1 nm(1.3416 eV)의 봉우리는 SA(self-activated)에 기인하는 광발광 봉우리로 해석되었다. 293 K에서 150 K까지의 broad-line emission 영역에서는 SA에 기인하는 광발광 봉우리가 관측되었고, 100 K와 50 K의 884.1 nm(1.4024 eV)와 885.9 nm(1.3995 eV)에서는 bound exciton에 의한 광발광과 broad-line emission 영역에서 SA에 기인하는 광발광 봉우리가 관측되었다.

#### 4. 결 론

HWE 방법으로 AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 성장하여 기본물성과 광전기적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 합성된 AgInSe<sub>2</sub> 단결정의 결정구조는 정방정계이며, 격자 상수  $a_0$ 와  $c_0$ 는 각각 6.093 Å과 11.642 Å이었다. AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막은 기판의 온도를 450°C, 증발원의 온도를 610°C로 성장하였을 때 PL exciton 스펙트럼이 가장 강하게 나타나고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM) 값이 125 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다.

2) AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 Hall effect를 측정한 결과 상온에서 운반자 농도는  $9.58 \times 10^{22}$  electron/m<sup>3</sup>, 이동도는  $3.42 \times 10^{-2}$  m<sup>2</sup>/V · sec였다. 또한 Hall 계수가 음의 값이어서 성장된 단결정 박막은 n형 반도체임을 알 수 있었다. 운반자 농도의 ln n 대 1/T에서 구한 활성화 에

너지는 0.11 eV로 측정되었다. Hall 이동도는 30 K에서 150 K까지는 불순물에 의한 산란에 기인하고 있으며, 150 K에서 293 K까지는 격자 산란에 따라 감소하였다.

3) AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광전류 봉우리들은 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리와 단파장대에서 결정장 갈라짐에 의한 광전류 봉우리로 관측되었다. 20 K일 때 단파장대의 가전자대 갈라짐에 의해서 측정된  $\Delta Cr$ 은 0.12 eV,  $\Delta So$ 는 0.29 eV였다. 이때 20 K에서 측정된 실험 결과는 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과 일치하고 있다.

4) 광발광 스펙트럼 측정에서 얻어진 20 K에서의 881.1 nm(1.4071 eV)와 882.4 nm(1.4051 eV)는 free exciton( $E_x$ )의 upper polariton과 lower polariton인  $E_x^+$ 와  $E_x^-$ 였으며, 884.1 nm(1.4024 eV)는 donor-bound exciton emission에 의한  $I_2$  봉우리였고 885.9 nm(1.3995 eV)는 acceptor-bound exciton emission에 의한  $I_1$  봉우리였다. 또한 887.5 nm(1.3970 eV)의 봉우리와 924.1 nm(1.3416 eV)의 봉우리는 각각 DAP와 SA에 기인하는 광발광 봉우리였다.

#### 감사의 글

본 논문의 1998년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해서 연구된 논문임.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] G.D. Boyd, H.M. Kasper and J.H. McFee, IEEE J. Quantum Electro QE7 (1971) 563.
- [ 2 ] S. Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato and H.M. Kasper, Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 434.
- [ 3 ] J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, Appl. Phys. Lett. 19 (1971) 366.
- [ 4 ] J.P. Wiley, E. Buehler, J.L. Shay and J.H. Wernick, J. Electronic Materials 2 (1973) 601.
- [ 5 ] B.R. Pamplin, T. Kiyosawa and K. Masumoto, Ternary chalcopyrite compounds, Prog. Cryst. Growth Characterization, No. 4 (1979) 331.
- [ 6 ] H.M. Kasper, J. Appl. Phys. 45 (1974) 12.
- [ 7 ] L.S. Lerner, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 1.
- [ 8 ] B. Tell and H.M. Kasper, Phys. Rev. B6 (1972) 3008.
- [ 9 ] H. Matthes, R. Viehman and N. Marschell, Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 237.
- [ 10 ] P.W. Yu, J. Manthuruthil and Y.S. Park, J. Appl. Phys. 45 (1974) 3694.
- [ 11 ] P. Korczak and C.B. Staff, J. Crystal Growth 24

- 125 (1974) 386.
- [12] A. Smith, *J. Vac. Si. Technol.* 15 (1987) 353.
- [13] 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.
- [14] K.K. Muravyeva, I.P.K. Kinn, V.B. Aleakvsky and I.N. Anikin, *Thin Solids Films* 10 (1972) 355.
- [15] J.T. Calow, D.L. Kirr and S.J.T. Owen, *Thin Soild Films* 9 (1970) 409.
- [16] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Difractions*, (Addson-Welsey, 1985) Chap. 11.
- [17] Lawrence. Lerner, *J. Phys. Chem. Solids.* 27 (1966) 1.
- [18] Elizabeth A. wood, *Crystal Orientation manual*, (Columbia university press, 1963).
- [19] L.J. Van der Pauw, *Philips. Res. Rep.* 13 (1958) 1.
- [20] H. Fujita, *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. 20, PP. (1965) 109.
- [21] J.L. Shay and J.H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductor: Growth, Electronic Pro-perites and Applications* (pergamon press, 1975) Chap. 3 4.
- [22] J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper and L.M. Schia-vone, *Phys. Rev. B*, 7, 10 (1973) 4485.