

## Growth and effect of thermal annealing for AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin film by hot wall epitaxy

Jongdae Moon<sup>†</sup>

Department of Photoelectronic, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received December 3, 2004)

(Accepted December 20, 2004)

**Abstract** A stoichiometric mixture of evaporating materials for AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, AgGaS<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 590°C and 440°C, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the AgGaS<sub>2</sub> obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation,  $E_g(T) = 2.7284 \text{ eV} - (8.695 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 332 \text{ K})$ . After the as-grown AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin films was annealed in Ag-, S-, and Ga-atmospheres, the origin of point defects of AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin films has been investigated by the photoluminescence (PL) at 10 K. The native defects of V<sub>Ag</sub>, V<sub>S</sub>, Ag<sub>int</sub>, and S<sub>int</sub> obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the Ag-atmosphere converted AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin films to an optical n-type. Also, we confirmed that Ga in AgGaS<sub>2</sub>/GaAs crystal thin films did not form the native defects because Ga in AgGaS<sub>2</sub> 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 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막 성장과 열처리 효과

문종대<sup>†</sup>

동신대학교 광전자공학과, 나주, 520-714

(2004년 12월 3일 접수)

(2004년 12월 20일 심사완료)

**요약** AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 수평 전기로에서 합성한 AgGaS<sub>2</sub> 다결정을 증발원으로하여, hot wall epitaxy(HWE) 방법으로 증발원과 기판(반절연성-GaAs(100))의 온도를 각각 590°C, 440°C로 고정하여 성장하였다. 이때 단결정 박막의 결정성은 광발광 스펙트럼과 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)으로 부터 구하였다. AgGaS<sub>2</sub>의 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 온도에 의존하는 에너지 밴드갭  $E_g(T)$ 는 Varshni 공식에 fitting한 결과  $E_g(T) = 2.7284 \text{ eV} - (8.695 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 332 \text{ K})$ 를 잘 만족하였다. 성장된 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 Ag, Ga, S 분위기에서 각각 열처리하여 10 K에서 photoluminescence(PL) spectrum을 측정하여 점 결함의 기원을 알아보았다. PL 측정으로 부터 얻어진 V<sub>Ag</sub>, V<sub>S</sub>, Ag<sub>int</sub>, 그리고 S<sub>int</sub>는 주개와 받개로 분류되어졌다. AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 Ag 분위기에서 열처리하면 n형으로 변환됨을 알 수 있었다. 또한, Ga 분위기에서 열처리하면 열처리 이전의 PL 스펙트럼을 보이고 있어서, AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막에서 Ga은 안정된 결합의 형태로 있기 때문에 자연 결함의 형성에는 관련이 없음을 알았다.

### 1. 서론

AgGaS<sub>2</sub>는 I-III-VI<sub>2</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 2.61 eV인 직접 천이형 반도체이어서 비

선형 광학 소자[1], 발광 다이오드[2], 태양 전지[3-5] 등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 AgGaS<sub>2</sub>는 0.5 μm부터 12 μm까지 투명하고 큰 복굴절을 가지고 있어 laser system에서 진동수의 증폭, 변조 전환(conversion)장치에 이용되는 비선형 광학소자를 개발할 수 있어 양질의 결정 성장과 물성 연구가 활발히 연구되고 있다[1, 6-9]. AgGaS<sub>2</sub>의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique[10, 11], zone levelling[12], iodine

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-61-330-3325  
Fax: +82-61-330-2909  
E-mail: jdmooon@dsu.ac.kr

vapour transport[13, 14], liquid encapsulated czochralski (LEC)법[15], 진공 증착법[16], e-beam 증착법[17], hot wall epitaxy(HWE)[18] 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기관에 도달해 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열평형상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들수 있고 시료의 손실을 줄일수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[19, 20]. Bridgman-Stockbarger technique[10, 11], zone levelling[12]법으로 성장시킨  $\text{AgGaS}_2$  단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨  $\text{AgGaS}_2$  단결정 박막의 기본 물성 및 열처리 효과에 의한 점 결함의 연구는 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Ag, Ga, S 시료를 mole비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로  $\text{AgGaS}_2$  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  $\text{AgGaS}_2$  다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 위에  $\text{AgGaS}_2$  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  $\text{AgGaS}_2$  단결정 박막을 Ag, Ga 및 S 증기 분위기에서 각각 열처리한 후 광 발광 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  $\text{AgGaS}_2$  단결정 박막과 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터  $\text{AgGaS}_2$  단결정 박막내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다.

## 2. 실험 및 측정

### 2.1. $\text{AgGaS}_2$ 다결정 합성

성분원소인 Ag(Aldrich, 6 N), Ga(Aldrich, 6 N), S(Aldrich, 6 N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고  $3 \times 10^{-6}$  torr

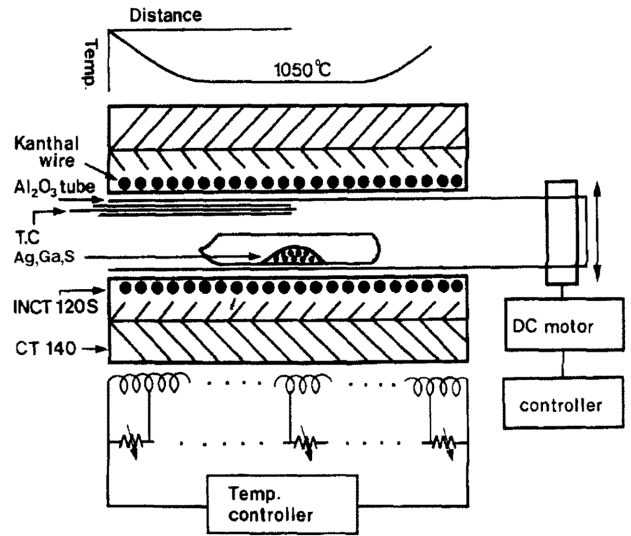


Fig. 1. Horizontal electric furnace for synthesizing  $\text{AgGaS}_2$  polycrystal.

의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. 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  $20^\circ\text{C}$ 로 올리면서 노 중심의 온도가  $500^\circ\text{C}$ 에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당  $10^\circ\text{C}$ 로 온도를 올리기 시작하여  $1030^\circ\text{C}$ 에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ingot을 얻었다.

### 2.2. HWE에 의한 $\text{AgGaS}_2$ 단결정 박막성장

$\text{AgGaS}_2$  단결정 박막 성장은 Fig. 2와 같은 진공조에 전기로와 기관으로 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  $\text{AgGaS}_2$  다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기관으로 사용하였다.  $\text{AgGaS}_2$  단결정 박막 성장은  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 를 5 : 1 : 1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기관과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를  $10^{-6}$  torr로 배기시킨 후 성장하였다.

### 2.3. 결정구조

합성된 다결정  $\text{AgGaS}_2$ 는 분말법을 이용하여 결정구조, 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된  $\text{AgGaS}_2$

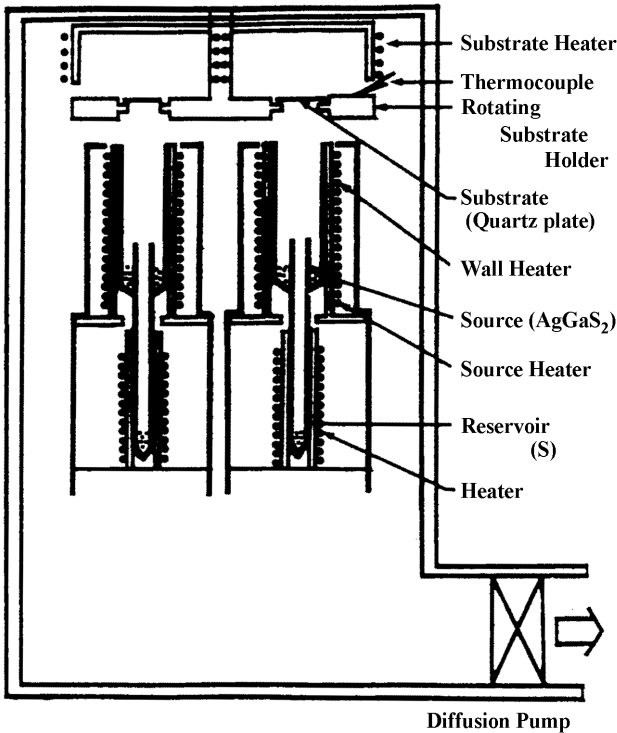


Fig. 2. Schematic diagram of the hot wall epitaxy system.

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 $\alpha$ 인 파장 1.542 Å 을 사용하였다. AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer(Tencor,  $\alpha$ -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 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Cd Laser (Nippon, 325 nm, 50 mW)를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping하고 monochromator로 분광하였고 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.

Table 1  
Annealing condition

Sample	Annealing condition
AgGaS <sub>2</sub> : Ag	Ag 0.0015 g (960°C, 1 hr) Ag vapour Pressure : 10 <sup>-6</sup> Torr
AgGaS <sub>2</sub> : Ga	Ga 0.0015 g (1015°C, 30 min) Ga vapour : 10 <sup>-6</sup> Torr
AgGaS <sub>2</sub> : S	S, 0.0015 g (380°C, 1 hr) S vapour : 10 <sup>-6</sup> Torr

2.6. AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의 열처리 조건

성장된 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 Ag, Ga과 S 증기 분위기에서 각각 열처리하였다. Sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 PL 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. 이때 AgGaS<sub>2</sub> 셀의 열처리 조건은 Table 1과 같다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. AgGaS<sub>2</sub>의 결정 구조 및 화학 양론적 조성비

3.1.1. 다결정 AgGaS<sub>2</sub>의 결정구조

합성된 AgGaS<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 후 외삽법 [21]으로 구한 결과 다결정의 격자상수는 a<sub>0</sub> = 5.756 Å 과 c<sub>0</sub> = 10.305 Å이었다. 이 값들은 Parkes[22] 등이 보고한 격자상수 a<sub>0</sub> = 5.750 Å과 c<sub>0</sub> = 10.301 Å과 잘

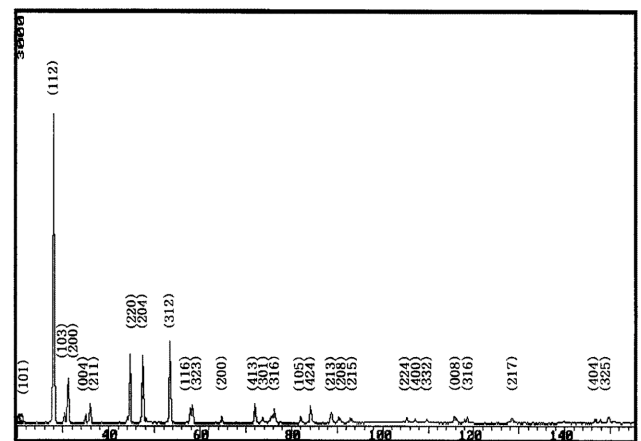


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AgGaS<sub>2</sub> polycrystal.

일치함을 알 수 있었다.

### 3.1.2. AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막 성장 조건

HWE에 의한 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 590°C, 기판의 온도를 420~460°C로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 4는 기판의 온도를 440°C로 하여 성장한 단결정 박막으로 10 K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 461.2 nm(2.6882 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 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정된 결과, Fig. 5와 같이 기판의 온도가 440°C일 때 반폭치(FWHM)값이 124 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 440°C, 증발원의 온도가 590°C임을 알 수 있었다. AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 6과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\gamma$ 와  $\delta$ 를

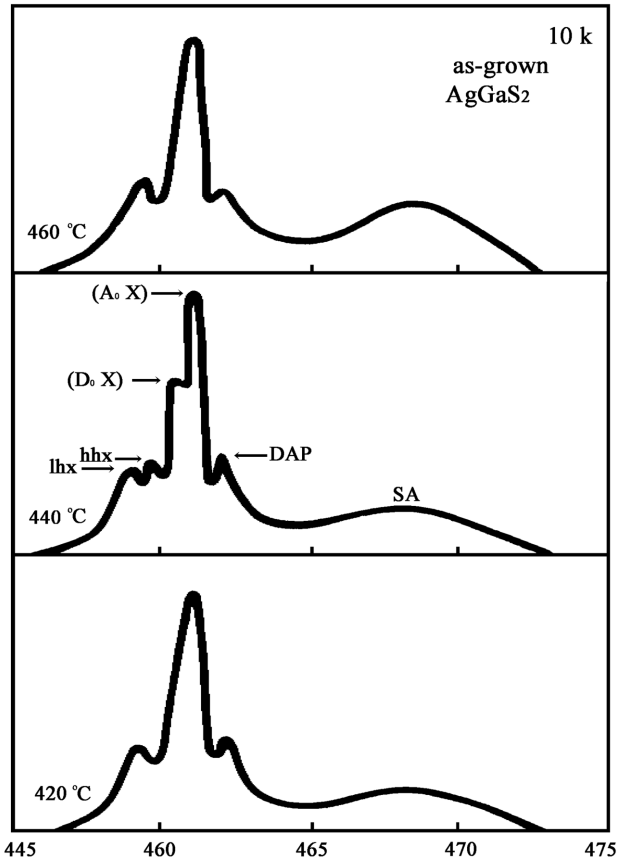


Fig. 4. PL spectra at 10 K according to the substrate temperature variation of AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin film.

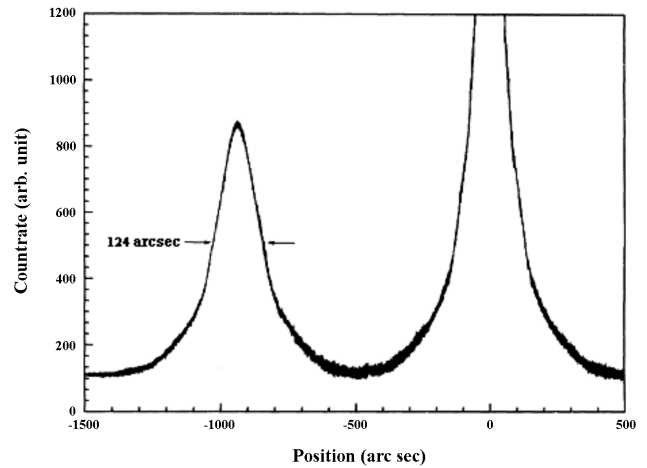


Fig. 5. Double crystal X-ray rocking curve of AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin film.

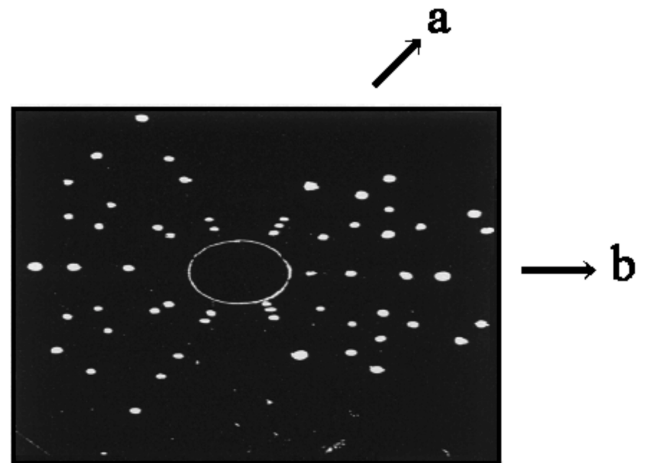


Fig. 6. Back-reflection Laue patterns for the (112) planes.

Greninger[23] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 6은 (112) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 590°C, 기판의 온도를 440°C로 하여 성장한 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer로 측정된 결과 2.7  $\mu$ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

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

AgGaS<sub>2</sub> 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 2에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Ag, Ga, S에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Ag와 Ga는 L-선 특성 X-선

Table 2  
EDS data of AgGaS<sub>2</sub> 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
S	46.960	46.636	46.636	46.660

을 이용하고, S는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 ±1% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

### 3.3. Hall 효과

성장된 AgGaS<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. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 296 cm<sup>2</sup>/V · sec였으며 Fujita[24]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 온도에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수 (1/T)에 대한 ln 값은 Fig. 8과 같다. 활성화에너지 E<sub>a</sub>는  $n \propto \exp(-E_a/kT)$ 로부터 Fig. 8의 기울기에서 구한 결과 57 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터

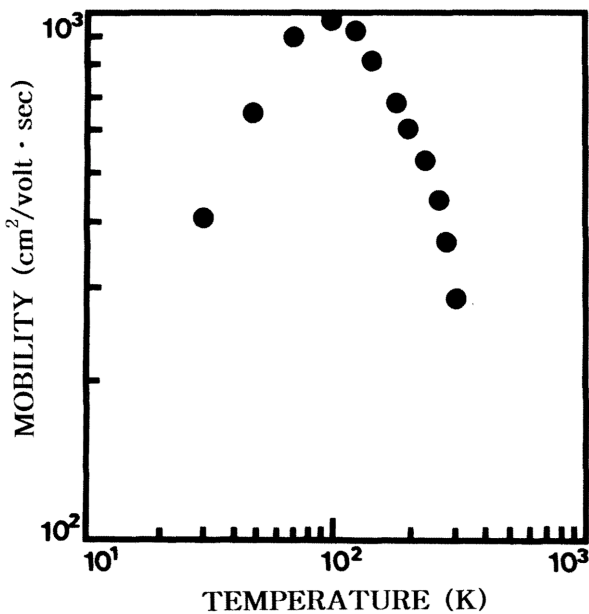


Fig. 7. Temperature dependence of mobility for AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin film.

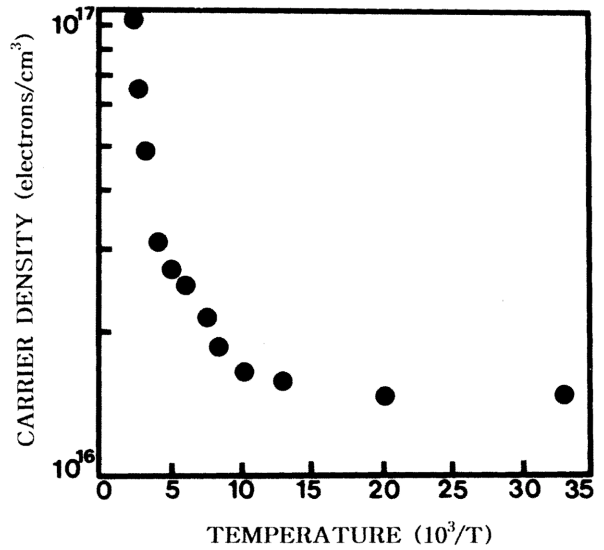


Fig. 8. Temperature dependence of carrier density for AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin film.

Hall 계수들이 양의 값이어서 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 p형 반도체임을 알 수 있었다.

### 3.4. AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

#### 3.4.1 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 9에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지(hv)에 대응하는 광흡수 계수( $\alpha$ )를 구하고 ( $\alpha hv$ ) ~ ( $hv - E_g$ )의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 3에 모았다.

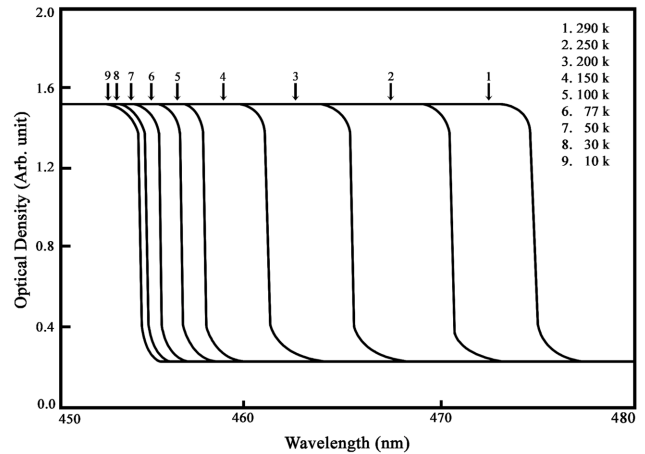


Fig. 9. Optical absorption spectra according to temperature variation of AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin film.

Table 3  
Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)
293	475.0	2.6101
250	470.5	2.6350
200	465.6	2.6630
150	461.3	2.6878
100	457.8	2.7083
77	456.5	2.7158
50	455.3	2.7227
30	454.8	2.7262
10	454.4	2.7282

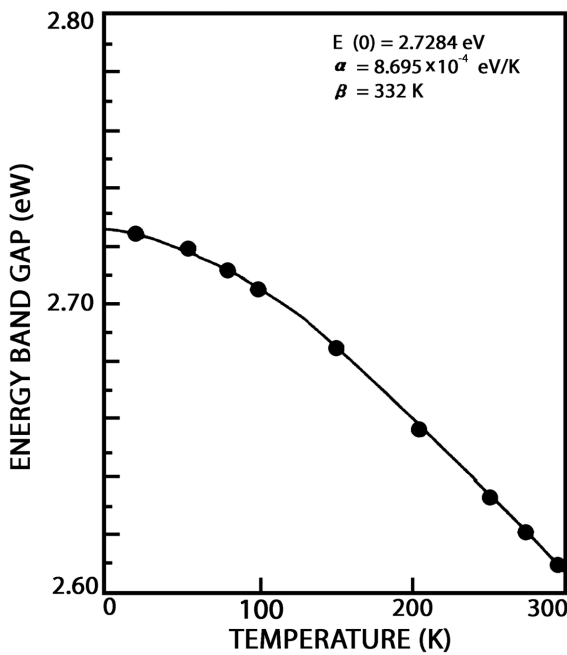


Fig. 10. Temperature dependence of energy gap in AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin film (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

Fig. 10은 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [25]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,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 상수이며,  $E_g(0)$ 는 2.7284 eV이고  $\alpha$ 는  $8.695 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta$ 는 332 K이다.

### 3.4.2. As-grown AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

Fig. 11은 10 K일 때 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. PL 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission-영역으로 구분할 수 있다

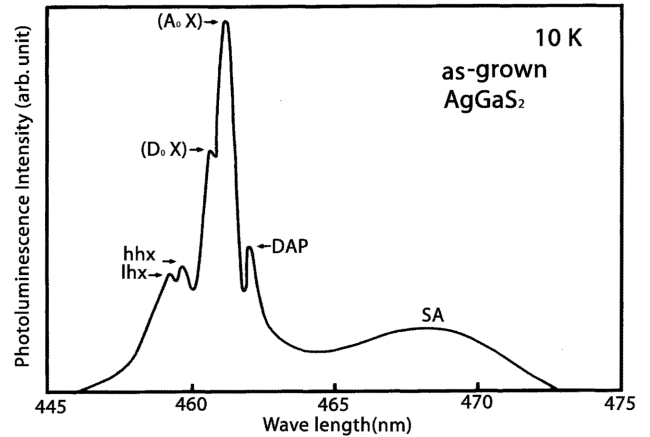


Fig. 11. Photoluminescence spectra of as-grown AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin film at 10 K.

[26]. Fig. 11에서 단파장대 지역에서 미약한 세기의 459.3 nm(2.6994 eV), 459.7 nm(2.6970 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 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. 459.3 nm(2.6994 eV), 459.7 nm(2.6970 eV)는 exciton과 photon과의 상호작용으로 polariton이 생기고 free exciton의 upper polariton EXU과 lower polariton  $E_X^L$ 로 여겨지며[27, 28], 반질연성 GaAs 기판 위에 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의 PL 스펙트럼은 다음과 같이 고찰된다[29]. GaAs기판의  $a_0$  값은 5.6532 Å [30]이고 본 연구에서 이 기판 위에 성장한 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의  $a_0$  값은 5.756 Å이고  $c_0$  값은 10.305 Å이다. GaAs기판의  $a_0$  값은 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의  $a_0$  값보다 작은값이여서 GaAs 기판은 AgGaS<sub>2</sub>에 장력 응력을 주어 AgGaS<sub>2</sub>는 strain을 받는다. AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막에  $\vec{k} = 0$ 에서 측되 되었던 가전자대가 격자 부정합으로 인해 발생하는 변형에 의해 갈라지면서 heavy-hole-exciton(hhx, 2.6970 eV)과 light-hole-exciton(lhx, 2.6994 eV)로 분리된다고 본다. 이때 lhx와 hhx는

$$2.6970 = hhx = E_g(10) + \delta E_X^{hh} \quad (2)$$

$$2.6994 = lhx = E_g(10) + \delta E_X^{lh} \quad (3)$$

으로 표현된다 (2)과 (3)식에서  $\delta E_X^{hh}$ 와  $\delta E_X^{lh}$ 는 각각  $\vec{k} =$

0에서 strain에 따라 변하는 heavy-hole-exciton과 light-hole-exciton의 binding energy이다. 이와 같은 결과는 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막이 격자완화(lattice relaxation)없이 pseudomorphic하게 성장 되었음을 말해준다. (3)식에서  $\delta E_X^{lh}$ 는  $E_g(10) = 2.7282$  eV이어서  $\delta E_X^{lh} = 2.7282 - 2.6970 = 0.0312$  eV이다.

이값은 Tell과 Kasper[31]가 reflectivity로부터 구한 exciton의 결합에너지 31.5 meV와 잘 일치한다. 또한 Bound exciton complex가 소멸할 때 생기는 발광스펙트럼은 free exciton보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \quad (4)$$

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

460.8 nm(2.6906 eV)의 광발광 봉우리는 중성 donor-bound exciton인  $V_S$ 에 기인하는  $(D_o, X)$ 인 것으로 생각된다. (4)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 6.4 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여  $E_{BX}/E_D \cong 0.1$ 로부터 주개의 이온화 에너지는 32 meV임을 알 수 있었다. Fig. 17에서 가장 우세하게 보이는 461.2 nm (2.6882 eV) 봉우리는  $V_{Ag}$ 에 의한 acceptor-bound exciton인  $(A_o, X)$ 으로 설명할 수 있다. (4) 식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 8.8 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여  $E_{BX}/E_A \cong 0.1$ 로부터 구한 반개의 이온화 에너지는 88 meV임을 알 수 있었다. 또한  $(A_o, X)$ 에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 p형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width half maximum: FWHM)값은 7.6 meV였다. 그리고 462.1 nm(2.6830 eV)의 봉우리는 이온화된 전자와 이온화된 반개에 포획된 정공의 재결합인 DAP(donor-acceptor pair)에 기인하는 광발광으로 생각되고, 468.2 nm(2.6481 eV)의 봉우리는 SA(self-activated)에 기인하는 광발광 봉우리로 해석되었다.

### 3.4.3. 열처리한 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

960°C의 Ag 분위기에서 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 1시간 동안 열처리하고 10 K에서 측정한 PL spectra를 Fig. 12에 보였다. 열처리 이전의 10 K때의 PL spectra인 Fig. 11과 비교하면 Fig. 12에서는  $I_1$  봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. Silver vacancy  $V_{Ag}$ 는  $V_{Ag}^0$ ,  $V_{Ag}^{-1}$  및  $V_{Ag}^{-2}$ 가 있고  $V_{Ag}^0$ 를 neutral silver vacancy라 부른다. 중성 반개  $V_{Ag}^0$ 에 구속된 exciton( $A_o, X$ )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( $A_o, X$ )가

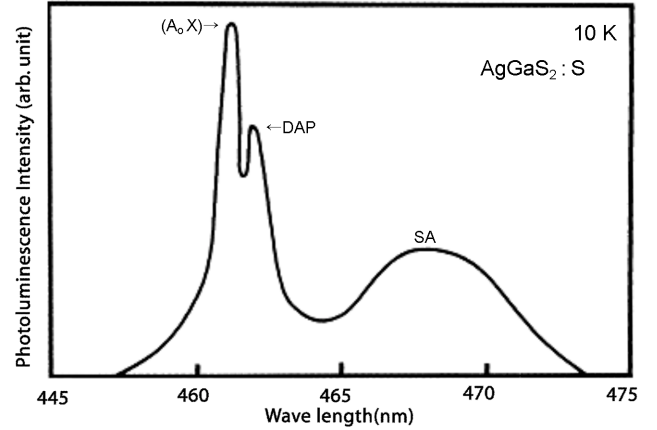


Fig. 12. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin film annealed in Ag vapour.

없기에  $I_1$ 이 나타나지 않는다고 고찰된다. Sulfur와 치환된 어떤 불순물을  $I_S$ 로 표기하고  $I_S$ 가 이온화되어,  $I_S^+$ 라고 표기하자,  $V_{Ag}^{-2}$ 와  $I_S^+$ 의 결합인  $(V_{Ag} - I_S)^{-1}$ 의 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하고 complex acceptor라고도 호칭한다.

Ag 분위기에서 열처리어  $V_{Ag}^{-2}$  site가 Ag로 채워지고,  $(V_{Ag} - I_S)^{-1}$  형태의 SA center가 없어져 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에 의한 broad한 PL peak도 나타나지 않는다고 본다. Ag 분위기의 열처리로 열처리이전보다 donor-acceptor pair(DAP)재결합에 의한 발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다. Ag 분위기에서 열처리하므로써 acceptor의 수가 증가했고, donor의 수는 처음부터 더 많이 생겨있었다고 보아 DAP 봉우리의 세기가 더 증가 하였다고 본다.  $I_2$  봉우리는 거의 변화 하지 않았는데 hhx, lhx 등은 없어졌다.

AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 S 분위기에서 380°C에서 1시

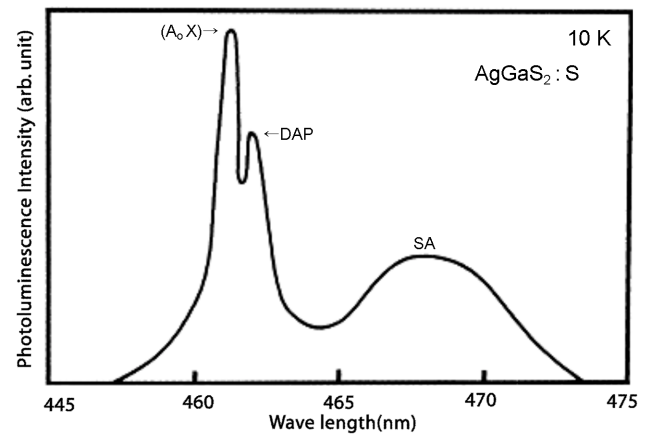


Fig. 13. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin film annealed in S vapour.

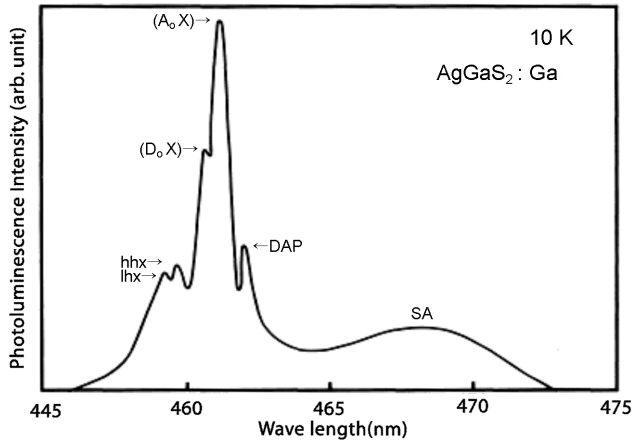


Fig. 14. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped AgGaS<sub>2</sub> single crystal thin film annealed in Ga vapour.

간 열처리하여 10 K에서 측정한 PL spectra를 Fig. 13에 보였다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 hhx, lhx와 I<sub>2</sub> 봉우리가 나타나지 아니하였다. Neutral sulfur vacancy V<sub>S</sub><sup>0</sup>인 donor에 구속된 exciton(D<sub>0</sub>, X)에 의한 PL 발광 봉우리 I<sub>2</sub>가 없어진 것은 S 분위기에서 열처리하여 V<sub>S</sub><sup>0</sup>에 S 원자가 채워지고 V<sub>S</sub><sup>0</sup>가 없어져 V<sub>S</sub><sup>0</sup>에 구속된 exciton(D<sub>0</sub>, X)가 없기에 I<sub>2</sub>가 나타나지 않는다고 고찰된다.

SA emission에 의한 broad한 봉우리가 S 분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center는 S의 vacancy V<sub>S</sub>와는 무관하다는 증거이다. Ag와 치환된 또는 Ga과 치환된 불순물을 I<sub>Ag</sub> 또는 I<sub>Ga</sub>이라할 때 V<sub>S</sub>와의 결합인 (I<sub>Ag</sub> - V<sub>S</sub>)<sup>+</sup> 또는 (I<sub>Ga</sub> - V<sub>S</sub>)<sup>+</sup>인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. S 분위기에서 열처리하면 V<sub>S</sub>에 S 원자가 채워지고 SA center가 없어져 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나지 아니해야 한다. 그러나 S 분위기에서 열처리하면 SA emission봉우리가 나타나고 있다. 따라서 (I<sub>Ag</sub> - V<sub>S</sub>)<sup>+</sup> 또는 (I<sub>Ga</sub> - V<sub>S</sub>)<sup>+</sup>인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 1015°C로 Ga 분위기에서 30분간 열처리한 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 10 K에서 측정한 PL spectra를 Fig. 14에 보였다. Ga 분위기에서 열처리하면 열처리 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. Ga의 영향을 거의 받지않고 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

#### 4. 결 론

AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 AgGaS<sub>2</sub> 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었

다. AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 440°C, 증발원의 온도가 590°C일 때였고, 이때 PL spectrum의 exciton emission spectrum이 가장 강하게 나타났고, 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값은 124 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각  $9.47 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 과  $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^3$ 인 p형 단결정 박막이었다. As-grown AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막의 10 K일 때 PL spectrum으로부터 light-hole-exiton binding energy  $\delta E_x^{\text{lh}}$ 는 31.2 meV임을 알았다.

그리고 neutral silver vacancy V<sub>Ag</sub><sup>0</sup>인 donor에 구속된 exciton(A<sub>0</sub>, X)의 binding energy는 8.8 meV이다. 주개의 이온화 에너지 E<sub>A</sub>는 88 meV임을 알 수 있다. 또한 (A<sub>0</sub>, X)에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 p형을 나타낸 것과 일치한다.

Ag 분위기에서 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 열처리하여 PL spectrum을 측정한 결과 Ag의 vacancy V<sub>Ag</sub><sup>0</sup>가 Ag로 채워지고 V<sub>Ag</sub><sup>0</sup>가 없어져, V<sub>Ag</sub><sup>0</sup>에 구속된 exciton(A<sub>0</sub>, X)가 없기에 I<sub>1</sub>가 나타나지 않는다고 고찰된다. 또한 S 분위기에서 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 열처리하여 측정한 PL spectrum에서는 중성 donor V<sub>S</sub><sup>0</sup>가 S 분위기에서 열처리로 S 원자에 의해 채워지고 neutral donor V<sub>S</sub><sup>0</sup>가 없어져 구속된 exciton(D<sub>0</sub>, X)가 생기지 아니하여 I<sub>2</sub> 봉우리가 관측되지 않는다고 본다. 그리고 Ga 분위기에서 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막을 열처리하여 PL spectrum을 측정한 결과, Ga 분위기에서 열처리하면 Ga의 영향을 거의 받지않고 AgGaS<sub>2</sub> 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

#### 감사의 글

이 논문은 2004학년도 동신대학교 학술연구비에 의해서 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

- [1] S. Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato and H.M. Kasper, "Study of the band edge in AgGaS<sub>2</sub> by photovoltaic effect", Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 434.
- [2] I. Shih, A. Vahid Shahidi and C.H. Champness, "Transport properties of AgGaS<sub>2</sub> single crystal", J. Appl. Phys. 56 (1984) 421.
- [3] P. Migliorato, J.L. Shay and H.M. Kasper, "Heterojunction formation in PbS/AgGaS<sub>2</sub> 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. Barond and R.E. Rocheleau,

- “Photoluminescence and photoconductivity measurements on AgGaS<sub>2</sub>”, *J. Vac. Sci. Technol.* B2(4) (1984) 840.
- [ 6 ] D.C. Hanna, V.V. Rampel and R.C. Smith, “Saturation Photoconductivity in AgGaS<sub>2</sub>”, *Opt. Commun.* 8 (1973) 151.
- [ 7 ] W. Jantz and P. Koidi, “Optical absorption of Co-doped AgGaS<sub>2</sub>”, *Appl. Phys. Lett.* 31 (1977) 99.
- [ 8 ] R.J. Seymour and F. Zernike, “Growth by directional freezing of AgGaS<sub>2</sub> and diffused homojunctions in bulk material”, *Appl. Phys. Lett.* 29 (1976) 705.
- [ 9 ] J.C. Bergman and S. Kurtz, “X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic analysis of surface treatments and electrochemical decomposition of AgGaS<sub>2</sub> photoelectrodes”, *Mat. Sci. Eng.* 5 (1970) 235.
- [10] B. Tell and H.M. Kasper, “The optical properties of AgGaS<sub>2</sub> crystal grown by the sublimation method”, *Phys. Rev. B* 6. (1972) 3008.
- [11] P.W. Yu and Y.S. Park, “The optical properties of AgGaS<sub>2</sub> thin films”, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 825.
- [12] H. Matthes, R. Viehman and N. Marschell, “The characterization of AgGaS<sub>2</sub> crystal grown by the sublimation method”, *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 237.
- [13] P.W. Yu, J. Manthuruthil and Y.S. Park, “Crystal structure and two-phonon absorption in AgGaS<sub>2</sub>”, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 3694.
- [14] H.A. Chedzey, D.J. Marshall, H.J. Pakfitt and D.S. Robertson, “The band structure of AgGaS<sub>2</sub> calculated by the pseudopotential method”, *J. Appl. Phys.* 4 (1971) 1320.
- [15] P. Korczak and C.B. Staff, “The optical properties of AgGaS<sub>2</sub> single crystal”, *J. Crystal Growth* 24 125 (1974) 386.
- [16] A. Smith, “Growth by directional freezing of AgGaS<sub>2</sub> and diffused homojunctions in bulk material”, *J. Vac. Sc. Technol.* 15 (1987) 353.
- [17] J. Arias, M. Zandman, J.G. Pasko, S.H. Shin, L.D. Bubulac, R.E. Dewanes and W.E. Tennart, “Optical absorption of co-doped AgGaS<sub>2</sub>”, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 2143.
- [18] K.K. Muravyeva, I.P.K. Kinm, V.B. Alekvisky and I.N. Anikin, “Growth by directional freezing of AgGaS<sub>2</sub> and diffused homojunctions in bulk material”, *Thin Solids Films* 10 (1972) 355.
- [19] J.T. Calow, D.L. Kirr and S.J.T. Owen, “Saturation Photoconductivity in AgGaS<sub>2</sub>”, *Thin Solid Films* 9 (1970) 409.
- [20] J.E. Genthe and R.E. Aldrich, “Doped AgGaS<sub>2</sub> thin films as anode materials for organic light emitting diodes”, *Thin Solid Films* 8 (1971) 149.
- [21] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions* (Addson-Welsey, 1985) Chap. 11.
- [22] J. Parkes and M.J. Hampshire, “Violet luminescence emitted from AgGaS<sub>2</sub> films deposited on Si substrate by rf magnetron sputtering”, *J. Appl. Cryst.* 6 (1973) 414.
- [23] Elizabeth A. Wood, *Crystal Orientation manual*, Columbia university press (1963).
- [24] H. Fujita, “Electron radiation damage in cadmium-selenide crystal at liquid-helium temperature”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 20 (1965) 109.
- [25] V.P. Varshni, “Far-infrared optical absorption of Fe<sup>2+</sup> in ZnSe”, *Physica* 34 (1967) 149.
- [26] D.G.D. Boy, H.M. Kasper and McFee, J.H., IEEE, “Luminescence and impurity states in AgGaS<sub>2</sub>”, *J. Quantum Electro* QE7, 563 (1971).
- [27] J.I. Pankove, *Optical Process in Semiconductors* (Dover, Publications, New York, 1971) p. 36.
- [28] B. Gudden and R. Pohl, Z., “Fabrication of semiconducting AgGaS<sub>2</sub> nanobelts using a halide source and their photoluminescence properties”, *Physik* 3 (1920) 98.
- [29] B. Gudden and R. Pohl, Z. “Temperature dependence of excitonic luminescence from nanocrystalline AgGaS<sub>2</sub> films”, *Physik* 5 (1991) 176.
- [30] R.H. Bube, *Photoconductivity of Solids* (Wiley, New York, 1960) p. 130.
- [31] B. Tell and H.M. Kasper, “Influence of the annealing conduction on the properties of AgGaS<sub>2</sub> thin films”, *Phys. B* 4 (1971) 4455.