

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 AgGaSe₂ 단결정 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

이관교 · 홍광준*†

Growth and study on photocurrent of valence band splitting for AgGaSe₂ single crystal thin film by hot wall epitaxy

Gyoangyu Lee and Kwangjoon Hong*†

Abstract

Single crystal AgGaSe₂ layers were grown on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate at 420 °C with hot wall epitaxy (HWE) system by evaporating AgGaSe₂ source at 630 °C. 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 single crystal AgGaSe₂ thin films measured with Hall effect by van der Pauw method are $4.05 \times 10^{16} / \text{cm}^3$, $139 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, 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, $E_g(T) = 1.9501 \text{ eV} - (8.79 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2 / (T + 250 \text{ K})$. The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the AgGaSe₂ have been estimated to be 0.3132 eV and 0.3725 eV at 10 K, respectively, by means of the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model. These results indicate that the splitting of the ΔSo definitely exists in the Γ_5 states of the valence band of the AgGaSe₂. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A_1^- , B_1^- , and C_1^- -exciton peaks for $n=1$.

Key Words : hot wall epitaxy, single crystal thin film, optical absorption, photocurrent spectrum, crystal field splitting, spin-orbit splitting

1. 서 론

AgGaSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈격이 1.81 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자^[1] IR detector 등^[2]에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 AgGaSe₂는 원격외선 복사파의 주파수 감지장치, 적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환(conversion)장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소자로의 응용성 때문에 양질의 결정 성장과 물성에 관한 연구가 진행되고 있다^[3-5]. AgGaSe₂의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique^[6,7], zone levelling^[8], 승화법^[9], hot wall epitaxy (HWE)^[10,11] 등이 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^[10,11]. Bridgman-Stockbarger technique^[6,7], zone levelling^[8]법 등으로 성장시킨 AgGaSe₂ 단결정의 특성에 관한 연구는 이미 이루어졌으나, HWE 방법으로 성장시킨 AgGaSe₂ 단결정 박막의 기본 물성 및 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Ag, Ga, Se 시료를 mole비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 AgGaSe₂ 단결정을 합성하였다. 합성된 단결정은 X-ray diffraction(XRD)로부터 결정구조 및 격자 상수를 확인하였으며, energy dispersive X-ray spectrometer(EDS)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 AgGaSe₂ 단결정을 증발원으로 하여 HWE 방법

조선대학교 물리교육과 (Department of Physics Education, Chosun University)
*조선대학교 물리학과 (Department of Physics, Chosun University)

†Corresponding author: kjhong@mail.chosun.ac.kr
(Received : August 21, 2006, Accepted : September 14, 2006)

을 이용하여 반절연성(semi-insulate : SI) GaAs(100) 기판 위에 AgGaSe₂ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 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) ΔCr과 ΔSo를 구하고, 광 전류 봉우리들의 exciton 양자수 n 값을 알아보았다

2. 실험 및 측정

2.1. AgGaSe₂ 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. 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

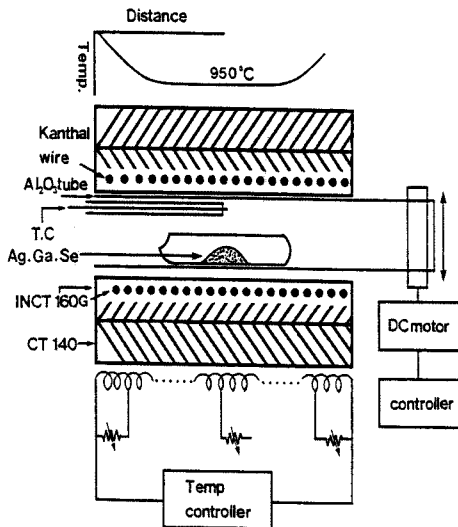


그림 1. AgGaSe₂ 다결정 합성 수평 전기로
Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of AgGaSe₂ polycrystalline.

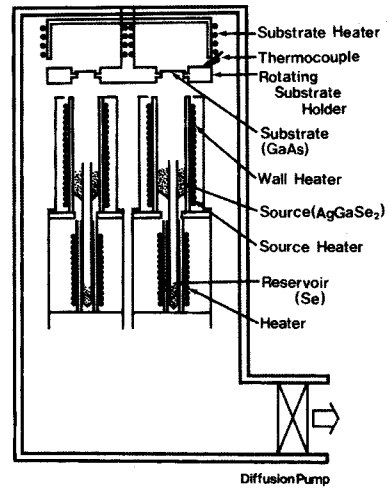


그림 2. HWE 장치의 개략도
Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy.

좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 950 °C에 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 AgGaSe₂ 단결정 박막성장

AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 Fig. 2와 같은 진공속의 hot wall 전기로와 기판으로 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, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O를 5:1:1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 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 X선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD)장치로 측정하였다. 또한 X-ray 회절 장치(Rigaku-Denki, D3F)에 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법(거리 3 cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이 때 X-선은 Cu-Kα인

파장 1.542 Å를 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. 광전류(Photocurrent) 측정

AgGaSe₂ 단결정 박막표면에 단색광을 쬐어 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류를 측정하기 위해 광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier (Ithaco, 391A)로 증폭하고 X-Y recoder(MFE, 815M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrel Ash, 82-00, f: 0.5m series용)는 1180 grooves/nm (λ : 190 nm~910 m)를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. AgGaSe₂의 결정 구조

3.1.1. 다결정 AgGaSe₂의 결정구조

합성된 AgGaSe₂ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 2 θ 값이 JCPDS(joint committee on powder diffraction standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법^[12]으로 구한 결과 다결정의 격자상수는 $a_0=5.998$ Å과 $c_0=10.872$ Å이었다. 이 값들

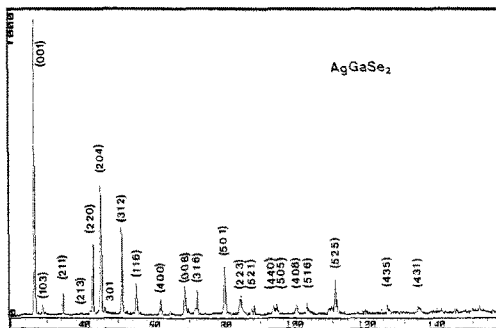


그림 3. AgGaSe₂다결정의 X-선 회절 무늬
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AgGaSe₂ polycrystal.

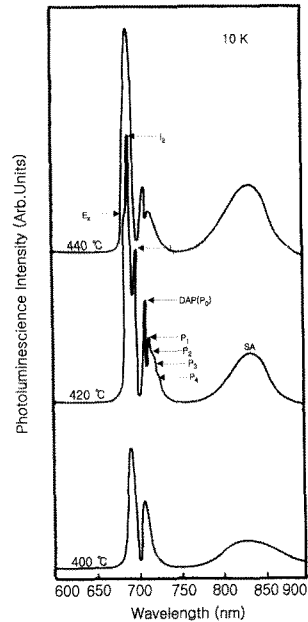


그림 4. AgGaSe₂ 단결정 박막의 기판 온도 변화에 대한 10 K에서 PL 스펙트럼
Fig. 4. PL spectrum according to the substrate temperature variation at 10 K.

은 Hanh^[13] 등이 보고한 격자상수 $a_0=5.973$ Å 및 $c_0=10.880$ Å과 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 측정된 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 X-선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM)를 측정된 결과, Fig. 5와 같이 기판의 온도가 420 °C일 때 반치폭(FWHM)값이 136 arcsec로 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 변편 반사법으로 촬영하여 Fig. 6의 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의

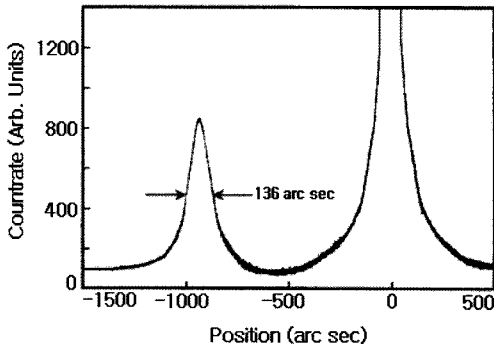


그림 5. AgGaSe₂ 단결정 박막의 이중 결정 X-선 요동곡선
Fig. 5. Double crystal X-ray rocking curve of AgGaSe₂ single crystal thin film grown at substrate temperature 420 °C.

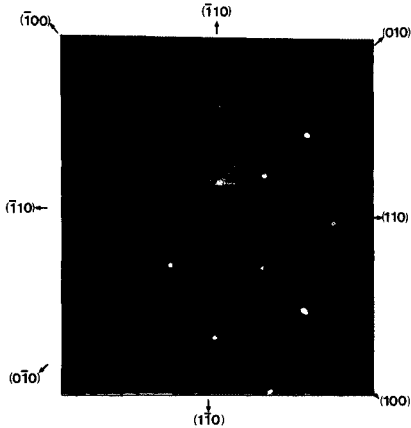


그림 6. 배면 반사법으로 측정된 (001)면의 Laue 무늬
Fig. 6. Back-reflection Laue patterns for the (001) plane.

회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger^[14] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절 점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍 곡선에 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, 기관의 온도를 420 °C로 하여 성장한 AgGaSe₂ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정된 결과 2.1 μm 로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.2. Hall 효과

성장된 AgGaSe₂ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주

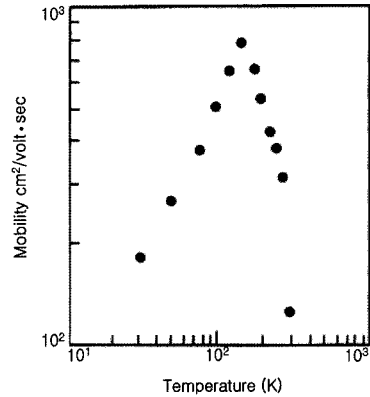


그림 7. AgGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 따른 이동도의 변화
Fig. 7. Temperature dependence of carrier density for AgGaSe₂ single crystal thin films.

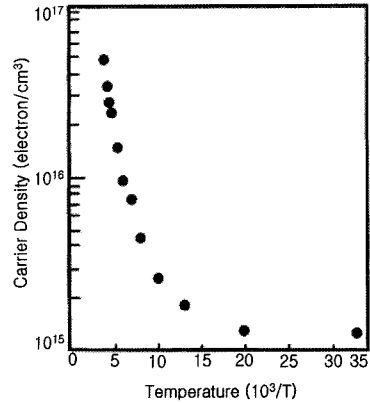


그림 8. AgGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 따른 운반자 농도의 변화
Fig. 8. Temperature dependence of mobility for AgGaSe₂ single thin film.

면서 측정된 값들 중 이동도 μ 값을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는바와 같이 이동도가 상온에서는 139 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 였으며 Fujita^[15]의 결과와 같이 150 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering), 30 K에서 150 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 $\ln n$ 값은 Fig. 8과 같다. 활성화 에너지 E_d 는 $n \propto \exp(-E_d/dT)$ 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.

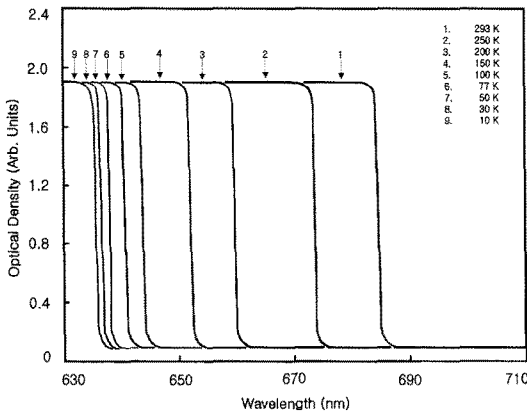


그림 9. AgGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼

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

표 1. AgGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼

Table 1. 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

3.3. AgGaSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광전류 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(hv)에 대응하는 광흡수 계수(α)를 구하고 (αhv)~(hv-E_g)의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 표 1에 모았다.

Fig. 10은 AgGaSe₂ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식¹⁶⁾인

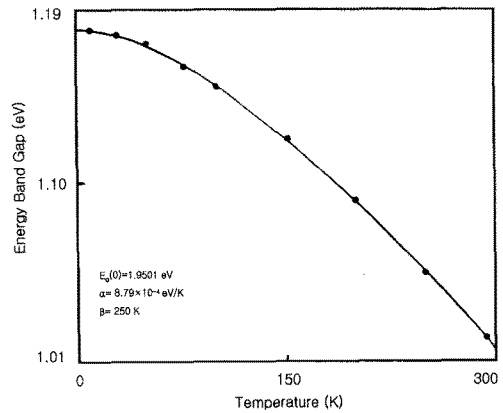


그림 10. AgGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 따른 에너지갭 (실선은 Varshni 방정식을 표현)

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

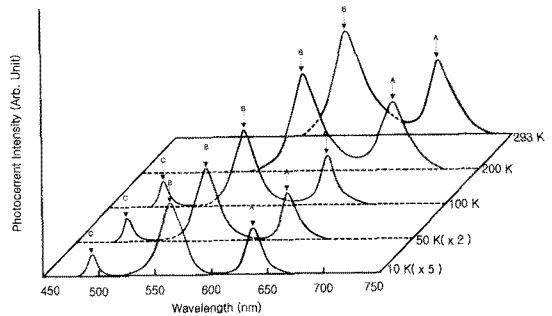


그림 11. AgGaSe₂ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 11. Photocurrent spectrum of AgGaSe₂ single crystal thin film.

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

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

3.3.2. AgGaSe₂ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 11은 AgGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정된 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 표 2에 정리하였다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유

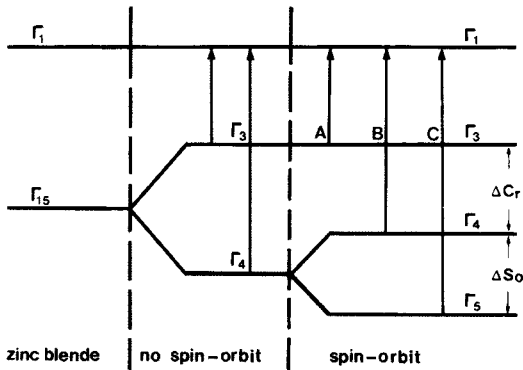


그림 12. AgGaSe₂의 미세구조

Fig. 12. Fine structure for energy level of AgGaSe₂.

는 AgGaSe₂ 단결정 박막은 정방정계(tetragonal)구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like계도는 P_x, P_y, P_z와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 정방정계(tetragonal)구조는 293 K에서 200 K까지는 2개의 봉우리 A(Γ₃→Γ₁), B(Γ₄→Γ₁), 100 K에서 10 K까지는 3개의 봉우리 A(Γ₃→Γ₁), B(Γ₄→Γ₁), C(Γ₅→Γ₁) 전이에 의한 것으로 분석되고^[17] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 12에 보였다.

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix^[18],

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

로 표현하였다.

단 여기서 E₁과 E₂는 다음과 같다. 실험에 의해 찾은 A-, B- 그리고 C-exciton의 에너지를 E_{FX}(A), E_{FX}(B) 그리고 E_{FX}(C)라 표기하면 E₁=E_{FX}(B)-E_{FX}(A)이고 E₂=E_{FX}(B)-E_{FX}(C)이다. E₁과 E₂는 각각 Δcr과 Δso값을 찾는 산과역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 E₁과 E₂값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δcr과 spin-orbit splitting Δso값을 찾았다. 또 AgGaSe₂ 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 E_g(T)인 Varshni 관계식으로 부터 10 K때의 표 1의 에너지 띠 간격 E_g(10)값과 10 K때 표 2의 광전류의 에

너지의 차이로 부터 free exciton binding energy, E_{FX}를 찾았다. 이어서 293 K에서 10 K까지 사이의 광전류 봉우리(PP)에는 장과장대(L), 중간과장대(M)와 단과장대(S)들의 에너지를 각각 E_{pp}(L), E_{pp}(M) 그리고 E_{pp}(S)로 표기해 exciton 양자수 n값을 확인 하였다.

AgGaSe₂/SI GaAs(100)의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한 E₁과 E₂는 각각 다음과 같다.

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{pp}(10, M) - E_{pp}(10, L) = 2.2000 - 1.9492 = 0.2508 \text{ eV} \\ E_2 &= E_{pp}(10, M) - E_{pp}(10, S) = 2.2000 - 2.5101 = -0.3101 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3)$$

E₁과 E₂값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta_{cr} = 0.3132 \text{ eV}, \Delta_{so} = 0.3725 \text{ eV} \quad (4)$$

이다. 이 값들은 Sho, Shirakata^[19] 등이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting Δcr=0.30 eV, spin-orbit splitting Δso=0.36 eV값과 근사값임을 알 수 있었다. Varshni의 E_g(T) 공식 (1)로 부터 10 K일때의 에너지 띠 간격 E_g(10)값은 표 1에서 1.9498 eV이고, 표 2에서 10 K일 때 E_{pp}(10, L)=1.9492 eV이므로 E_g(10)=E_{FX}+E_{pp}(10, L)=E_{FX}+1.9492 eV에서 E_{FX}=1.9498-1.9492=0.0006 eV이다. 그러므로 free exciton binding energy E_{FX}=0.0006 eV이다. 표 1에서, 10 K일 때, E_g(10)=1.9498 eV이고 표 2에서 10 K일 때 E_{pp}(10, L)=1.9492 eV이다. E_g(10)=E_{FX}(10)+E_{pp}(10, L)이므로 E_{FX}(10)=E_g(10)-E_{pp}(10, L)=2.8377-2.8371=0.0006 eV=E_{FX}/12=0.0006 eV이다. E_{FX}(10)는 E_{FX}/1²와 일치한다. 따라서 10 K일 때 광전류 봉우리 장과장대의 에너지 E_{pp}(10, L)은 n=1일 때 가전자대 Γ₃에서 전도대 Γ₁로 뜰때 생긴 A₁-exciton 봉우리이다.

E_p(10, M)을 다음과 같이 고찰한다. E_p(10, M)=[E_g(10)+{E_p(10, M)-E_p(10, L)}-E_{FX}]이어서 각각의 값들을 대입하면, 2.2000 eV=1.9498 eV+(2.2000-1.9492)eV-E_{FX}가 된다. 그래서 E_{FX}=0.0006 eV=0.0006 eV/1²이어서 E_p(10, M) 봉우리는 Γ₄ 가전자대에서 전자가 Γ₁ 전도대에서 아래로 에너지가 0.0006 eV 간격인 n=1인 계도로 뜰때 생긴 B₁-exciton 봉우리이다. E_p(10, M)과 E_p(10, L)의 에너지 간격이 겹보기의 0.2508 eV가 아니고 (2)식에 따라 crystal field splitting ΔCr인 0.3132 eV이다.

E_p(10, S) 봉우리를 다음과 같이 고찰한다. E_p(10, S)=[E_g(10)+{E_p(10, S)-E_p(10, M)}-E_{FX}]에서 E_{FX}=0.0006 eV=0.0006 eV/1²이어서 E_p(10, S) 봉우리는 가전자대

표 2. AgGaSe₂ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼의 온도 의존성Table 2. Temperature dependence of PC peaks for AgGaSe₂ single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength			Energy difference (E ₁ or E ₂)	Value obtained by Eq. (2)	Δ cr or Δ so	Fine structure
	(nm)	(eV)	Symbol				
293	684.6	1.8110	E _p (293,L)	(E ₁) 0.2501		Δ cr	$\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ (or A _∞ exciton)
	601.5	2.0611	E _p (293,M)				$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ (or B _∞ exciton)
200	662.5	1.8714	E _p (200,L)	(E ₁) 0.2504		Δ cr	$\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ (or A ₁ exciton)
	584.3	2.1220	E _p (200,M)				$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ (or B ₁ exciton)
100	644.3	1.9244	E _p (100,L)	(E ₁) 0.2504	0.3127	Δ cr	$\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ (or A ₁ exciton)
	570.1	2.1748	E _p (100,M)				$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ (or B ₁ exciton)
	498.9	2.4849	E _p (100,S)	(E ₂)-0.3101	0.3729	Δ so	$\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1$ (or C ₁ exciton)
77	641.3	1.9334	E _p (77,L)	(E ₁) 0.2509	0.3133	Δ cr	$\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ (or A ₁ exciton)
	567.6	2.1843	E _p (77,M)				$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ (or B ₁ exciton)
	497.1	2.4943	E _p (77,S)	(E ₂)-0.3100	0.3722	Δ so	$\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1$ (or C ₁ exciton)
50	638.4	1.9421	E _p (50,L)	(E ₁) 0.2506	0.3129	Δ cr	$\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ (or A ₁ exciton)
	565.4	2.1927	E _p (50,M)				$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ (or B ₁ exciton)
	495.5	2.5024	E _p (50,S)	(E ₂)-0.3097	0.3723	Δ so	$\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1$ (or C ₁ exciton)
30	636.9	1.9467	E _p (30,L)	(E ₁) 0.2505	0.3128	Δ cr	$\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ (or A ₁ exciton)
	564.3	2.1972	E _p (30,M)				$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ (or B ₁ exciton)
	494.5	2.5073	E _p (30,S)	(E ₂)-0.3101	0.3724	Δ so	$\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1$ (or C ₁ exciton)
10	636.1	1.9492	E _p (10,L)	(E ₁) 0.2508	0.3132	Δ cr	$\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ (or A ₁ exciton)
	563.6	2.2000	E _p (10,M)				$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ (or B ₁ exciton)
	493.9	2.5101	E _p (10,S)	(E ₂)-0.3101	0.3725	Δ so	$\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1$ (or C ₁ exciton)

Γ_5 에서 전자가 Γ_1 전도대 밑으로 0.0006 eV 아래에 있는 $n=1$ 인 캐도로 들떠 생긴 C₁-exciton 봉우리이다.

E_p(10,M)과 E_p(10,S) 사이의 에너지 간격은 겹보기의 0.3101 eV가 아니고 spin orbit splitting Δ So인 0.3725 eV이다. 30 K일 때 표 1에서 E_g(30)=1.9473 eV이다. 이 온도일 때 표 2에서 광전류 장파장대의 에너지 E_{pp}(30,L)=1.9467 eV이다. E_{FX}(30)=E_g(30)-E_{pp}(30,L)=1.9473

-1.9467=0.0006 eV=E_{FX}/1²=0.0006 eV와 잘 일치한다. 그러므로 E_{pp}(30,L)은 $n=1$ 일 때 A₁-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 E_{pp}(30,M)은 (4)식의 Δ cr와 0.0062 eV의 오차를 갖고 $n=1$ 일 때의 B₁-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 (4)식의 Δ cr와 Δ so와의 합계 0.0105 eV의 오차를 갖고 E_{pp}(30,S)도 $n=1$ 일 때 Γ_5 에서 전도대 Γ_1 로 들떠 생긴 C₁-exciton 봉우리이다.

50 K일 때 표 1에서 $E_g(50)=1.9428$ eV이다. 이 온도 일 때 표 2에서 $E_{pp}(50,L)=1.9421$ eV이다. $E_{FX}(50)=E_g(50)-E_{pp}(50,L)=0.0007$ eV $=E_{FX}/l^2=0.0006$ eV이어서 0.0001 eV의 오차를 갖고 일치한다. 따라서 $E_{pp}(50,L)$ 은 $n=1$ 일 때 A_1 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 $E_{pp}(50,M)$ 는 (4)식의 Δcr 와 0.0062 eV의 오차를 갖고 $n=1$ 일 때의 B_1 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 (4)식의 Δcr 와 Δso 와의 합계 0.0129 eV의 오차를 갖고 $E_{pp}(50,S)$ 도 $n=1$ 일 때 Γ_5 에서 전도대 Γ_1 로 들떠 생긴 C_1 -exciton 봉우리이다.

77 K일 때 표 1에서 $E_g(77)=1.9342$ eV이다. 이 온도 일 때 표 2에서 $E_{pp}(50,L)=1.9334$ eV이다. $E_{FX}(50)=E_g(50)-E_{pp}(50,L)=0.0008$ eV $=E_{FX}/l^2=0.0006$ eV이어서 0.0002 eV의 오차를 갖고 일치한다. 따라서 $E_{pp}(77,L)$ 은 $n=1$ 일 때 A_1 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 $E_{pp}(77,M)$ 는 (4)식의 Δcr 와 0.0068 eV의 오차를 갖고 $n=1$ 일 때의 B_1 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 (4)식의 Δcr 와 Δso 와의 합계 0.0125 eV의 오차를 갖고 $E_{pp}(77,S)$ 도 $n=1$ 일 때 Γ_5 에서 전도대 Γ_1 로 들떠 생긴 C_1 -exciton 봉우리이다.

이런 방법으로 실행하여 표 2의 fine structure에 표시하였다. 특히 293 K일 때 표 1의 $E_g(293)$ 은 표 2의 $E_{pp}(293,L)$ 과 같고, 1.8110 eV이어서 AgGaSe₂는 I-II-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 1.8110 eV인 직접 천이형 반도체임을 확인하였다. $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293,L)$ 은 $E_{FX}(293)=E_g(293)-E_{pp}(293,L)=0=E_{FX}/n^2$ 이어서, $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293,L)$ 은 $n=\infty$ 인 A_∞ -exciton 봉우리이며 Varshni의 $E_g(T)$ 인 공식 (1)은 온도변화에 대응하여 가전자대 Γ_3 에서 전도대 Γ_1 으로 들떠 생긴 A_∞ -exciton 봉우리 즉 A-exciton 봉우리들이 확인되었다.

4. 결 론

AgGaSe₂ 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 AgGaSe₂ 박막은 (001)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C일 때이었고, 이때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 136 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $4.05 \times 10^{16} / \text{cm}^3$, $139 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 n형의 단결정 박막이었다. 운반자 농도의 온도의존성은 온도 역수에 대해

음의 지수 형태에 따라 변화하였으며, $\ln n$ 과 온도 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 61 meV였다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 Varshni equation의

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

에서 $E_g(0)$ 는 1.9501 eV이고 α 는 8.79×10^{-4} eV/K, β 는 250 K임을 확인하였다. $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 Γ_3 준위와 전도대 Γ_1 사이의 에너지 간격임을 알았다. 10 K의 광전류 spectra값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δcr 값은 0.3132 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 Γ_4 와 전도대 Γ_1 사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δso 값은 0.3725 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 Γ_5 와 전도대 Γ_1 사이에 존재하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리는 $n=1$ 일 때 A_1 -, B_1 -와 C_1 -exciton 봉우리였다.

감사의 글

본 논문은 2006년도 조선대학교 학술 연구비 지원에 의해 연구되었음.

참고 문헌

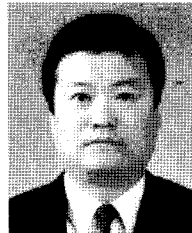
- [1] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato, and H. M. Kasper, "Study of the band edge in AgGaSe₂ by photovoltaic effect", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, pp. 434-438, 1974.
- [2] I. Shih, A. Vahid Shahidi, and C. H. Champness, "Transport properties of AgGaSe₂ single crystal", *J. Appl. Phys.*, vol. 56, pp. 421-425, 1984.
- [3] P. Migliorato, J. L. Shay, and H. M. Kasper, "Heterojunction formation in PbS/AgGaSe₂ ternary solar cells", *J. Elec. Mate.*, vol. 4, pp. 209-213, 1975.
- [4] L. L. Kazmerski, P. J. Ireland, F. R. White, and R. B. Cooper, 13th. IEEE Photovoltaic Specialistic Conf. Record (IEEE, Princeton 1978), pp. 184-188.
- [5] I. W. F. Russel, B. N. Baron, and R. E. Rocheleau, "Photoluminescence and phconductivity measurements on AgGaSe₂", *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. B2, no. 4, pp. 840-845, 1984.
- [6] D. C. Hanna, V. V. Rampel, and R. C. Smith, "Saturation photoconductivity in AgGaSe₂", *Opt. Commun.*, vol. 8, pp. 151-155, 1973.
- [7] 홍광준, 홍명석, "수직 Bridgman법에 의한 CdTe 단결정 성장과 특성", *센서학회지*, 제14권, 제4호, pp. 369-373, 2005.
- [8] W. Jantz and P. Koidi, "Optical absorption of Co-doped AgGaSe₂", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 31, pp. 99-

- 104, 1977.
- [9] B. Tell and H. M. Kasper, "The optical properties of AgGaS₂ crystal grown by the sublimation method", *Phys. Rev.*, vol. B6, pp. 3008-3011, 1972.
- [10] 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*, vol. 271, pp. 391-395, 2004.
- [11] 홍광준, 윤석진, "Optoelectrical properties of HgCdTe epilayers grown by hot wall epitaxy", *센서학회지*, 제13권, 제4호, pp. 122-126, 2004 .
- [12] B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffractions", (Addson-Welsey, 1985) Chap. 11.
- [13] P. W. Han and R. Viehman, "The optical properties of AgGaSe₂ thin films", *J. Appl. Phys.*, vol. 45, pp. 825-829, 1974.
- [14] E. A. Wood, *Crystal Orientation Manual*, Columbia University Press (1963).
- [15] H. Fujita, "Electron radition damage in cadmium-selenide crystal at liquid-helium temperature", *J. Phys. Soc., Jpn.*, vol. 20, pp. 109-114, 1965.
- [16] V. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe²⁺ in ZnSe", *Physica*, vol. 34, pp. 149-155, 1967.
- [17] J. L. Shay and J. H. Wernick, "Ternary chalcopyrite semiconductor : Electronic properties, and applications", (Pergamon, 1975), Chap. 4.
- [18] B. Segall and D. T. F. Marple, In : M. Aven and J. S. Prenerin (Eds), *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, North-Holland, (Amsterdam, 1967), pp. 340-349.
- [19] S. Shirakata, H. Miyake, and K. Sugiyama, "Growth by directional freezing of AgGaSe₂ and diffused homojunctions in bulk material", *J. Applied Phys.*, vol. 87, pp. 7294-7299, 2000.



이 관 교

- 1947년 11월 7일생
- 1970년 2월 25일 조선대학교 물리교육과 (이학사)
- 1972년 2월 25일 조선대학교 대학원 물리학과(이학석사)
- 1980년 2월 25일 조선대학교 대학원 물리학과(이학박사)
- 1972년 3월 현재 조선대학교 물리교육과 교수
- 연구분야: 센서기술 & 재료(반도체재료, 광센서, 태양전지)



홍 광 준

- 1952년 5월 18일생
- 1977년 2월 조선대학교 물리학과(이학사)
- 1982년 2월 조선대학교 대학원 물리학과 (이학석사)
- 1991년 8월 전북대학교 대학원 물리학과 (이학박사)
- 1983년 3월 현재 조선대학교 물리학과 교수
- 주관심분야: 센서기술 & 재료(반도체재료, 광센서, 태양전지)