

Hot wall epitaxy 방법에 의한 AgInS₂ 박막의 성장과 광전류 특성

김혜숙***†, 홍광준·정준우·방진주·김소형·정태수*·박진성**

조선대학교 물리학과

*전북대학교 물리학과, 반도체 물성센터

**조선대학교 금속재료공학부

***나주대학 멀티미디어 정보

Growth and Photocurrent Properties for the AgInS₂ Epilayers by Hot Wall Epitaxy

H.S.Kim***†, K.J. Hong, J.W. Jeong, J.J. Bang, S.H.Kim, T.S.Jeong*, J.S. Park**

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759

*Department of Physics and Semiconductor Physics Research Center (SPRC), Jeonbuk National University, Jeonbuk 560-756

**Department of metallurgical and Material Science Engineering, Chosun University, Kwangju

***Multimedia Information, Naju collage, Naju 520-7113

(2002년 6월 10일 받음, 2002년 7월 11일 최종수정본 받음)

Abstract A silver indium sulfide (AgInS₂) epilayer was grown by the hot wall epitaxy method, which has not been reported in the literature. The grown AgInS₂ epilayer has found to be a chalcopyrite structure and evaluated to be high quality crystal. From the photocurrent measurement in the temperature range from 30 K to 300 K, the two peaks of A and B were only observed, whereas the three peaks of A, B, and C were seen in the PC spectrum of 10 K. These peaks are ascribed to the band-to-band transition. The valence band splitting of AgInS₂ was investigated by means of the photocurrent measurement. The crystal field splitting, Δ_{cr} , and the spin orbit splitting, Δ_{so} , have been obtained to be 0.150 eV and 0.009 eV at 10 K, respectively. And, the energy band gap at room temperature has been determined to be 1.868 eV. Also, the temperature dependence of the energy band gap, $E_g(T)$, was determined.

Key words: AgInS₂, hot wall epitaxy, photocurrent, valence band splitting, energy band

1. 서 론

AgInS₂는 넓은 영역의 가시영역 스펙트럼을 갖는 삼원 화합물 반도체로 알려져 있다. 일반적으로 삼원 화합물 반도체는 가시 영역과 적외선 영역의 발광소자와 적외선 검출기, 광학적 매개 변수(optical parametric oscillators) 오실레이터, upconverter, 그리고 원 적외선 generators 등에 응용성이 기대되어 관심이 집중되고 있다. 이러한 응용을 위해서는 고품질의 박막 성장과 에너지 밴드갭과 같은 기본적인 매개 변수가 중요한 요인이다. 그러나 매우 큰 chalcopyrite 삼원 화합물을 성장하기가 힘들기 때문에 이들의 기본적인 물성들은 거의 보고 된 적이 없다. 단지 몇몇의 제한적인 chalcopyrite 삼원 화합물에 대한 밴드갭의 온도의존성에 관한 연구가 보고 되었을 뿐이다.^{1~3)} 일반적으로 광 흡수 실험은 에너지 밴드갭을 측정하는데 이용되고 있다. 하지만 이와 같은 방법은 흡수단의 정확한 위치를 결정하는데 매우 어려움이 있으므로 밴드갭 에너지를 얻기 위한 좋은 방법은 아니다.

Chalcopyrite 구조를 갖는 AgInS₂는 단축 격자 압축(uniaxial lattice compression)를 받기 때문에 가전자대 갈라지기 현상이 나타나는 것으로 알려져 있다. 따라서 AgInS₂의 최상의 가전자대는 귀금속 가전자대의 d 준위에 가까워 심오하게 영향을 받고^{4~6)} p와 d 궤도는 축퇴로 인하여 부분적으로 들떠 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 이들 상태(state) 들은 더 높은 에너지대의 광전도 과정에 참여하게 된다. 이러한 연구는 화학적인 수송방법(chemical transport method)과 Bridgman 방법으로 성장된 chalcopyrite 단결정들에 대하여 연구되었다.⁷⁾ 일반적으로 chalcopyrite AgInS₂의 밴드 구조는 흡수와 반사율, electroreflectivity 등으로 측정되어 지고⁸⁾, 더욱이 AgInS₂의 적층 성장(epitaxy growth)과 광학적인 성질들은 아직도 그 연구가 미진하고 단지 몇몇의 연구자^{9,10)}만이 polycrystalline의 AgInS₂ 박막 성장과 전기적인 성질을 조사하였을 뿐이다.

본 연구에서는 열적 평형 상태를 유지하면서 낮은 온도에서 결정성장이 가능하도록 설계된 hot wall epitaxy

† E-mail: hskin@naju.ac.kr

(HWE) 방법¹¹⁾을 처음으로 사용하여 고품질의 AgInS_2 박막을 성장하였다. 성장된 AgInS_2 박막은 전기 광학적 측정이 이루어졌으며 가전자대 갈라짐과 에너지 밴드 갭의 온도의존성이 광전류 (photocurrent) 스펙트럼으로 측정되었다.

2. 실험 과정

AgInS_2 박막을 성장하기 위하여 6N의 순도를 갖는 Ag, In, S 성분원소를 화학 당량적 조성 (stoichiometric) 비로 칭량하여 탄소 코팅한 수정관에 봉입하였다. 봉입된 ampoule을 합성용 수평 전기로에 넣고 분당 1회전의 비율로 연속적으로 ampoule을 회전시켰다. S는 vapor pressure가 높기 때문에 ampoule의 폭발을 방지하기 위하여 ampoule의 온도를 1050°C까지 서서히 상승시키고 이 온도에서 48시간 유지한 후 AgInS_2 다결정을 얻었다. 이렇게 성장된 AgInS_2 다결정은 HWE 방법의 source 물질로써 사용되었으며 AgInS_2 박막은 반 절연성 (semi-insulated) GaAs (100) 기판 위에 성장하였다.¹²⁾ 성장된 AgInS_2 박막은 최적 성장 조건을 찾기 위해 2결정 x-선 회절 장치 (Bede Scientific Co. FR590)가 이용되었다. 이때 GaAs 기판과 source의 온도는 각각 410°C와 680°C로 결정되었다. 막 성장된 AgInS_2 박막의 두께는 α -step profilometer (Tenco, α -step 200)로 측정된 결과, 2.6 μm 였다. 그리고 막 성장된 AgInS_2 박막의 구조를 확인하기 위해 x-선 회절 장치를 이용하였으며, Hall 효과의 측정은 van der Pauw 방법으로 10K에서 300K까지 온도를 변화시키면서 실행하였다. 또한 광전류 실험을 측정하기 위하여 시료의 양쪽 끝에 In 전극을 만들어 저온 cryostat의 holder에 시료를 고정하였다. 여기에 단색화 장치를 거친 할로겐 램프의 단색광을 시료에 조사되었고 10K에서 300K까지 온도를 변화시키면서 광전류 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정 구조와 전기적 성질

Fig. 1은 GaAs 기판 위에 성장한 AgInS_2 박막의 X-선 회절 무늬를 나타낸 것이다. 이들 회절 피크는 각각 AgInS_2 박막과 GaAs 기판의 (200)과 (400)이다. (200) 피크는 chalcopyrite AgInS_2 의 (200) 면과 일치하며 다른 면의 회절 피크가 보이지 않는 것으로 보아 AgInS_2 가 GaAs 기판 위에 적층 성장되고 chalcopyrite 구조를 나타냄을 알 수 있다. AgInS_2 박막의 결정성을 알아보기 위하여 사용된 이중 결정 x선 요동 곡선 (x-ray double crystal rocking curves)의 결과로부터 성장된 AgInS_2 박막의 반폭치 (full width at half maximum, FWHM)는 Fig. 2에서와 같이 121 arcsec임을 알 수 있었다. Van der Pauw 방법으로 측정된 Hall 효과 결과로부터 막 성장된 AgInS_2 박막은 300K에서 박막의 운반자 농도와 Hall 이동도가 각각 $9.35 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 과 $294 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 임을 알았고, n형 반도체임을 확인할 수 있었다. 운반자 농도는 온도가 감소함에 따라 운반자가 냉각되어진 상태에 있게 됨으로 점차 감소하

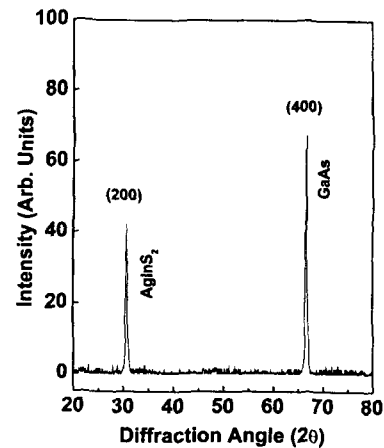


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the AgInS_2 epilayer grown on the GaAs substrate.

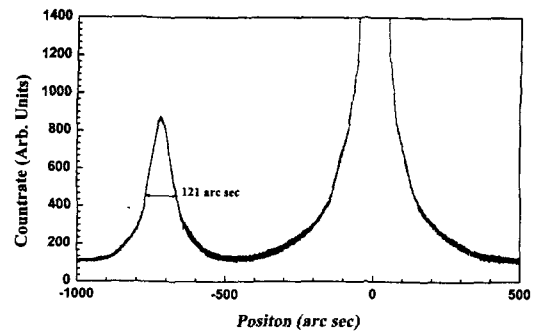


Fig. 2. X-ray double crystal rocking curves of the AgInS_2 epilayer.

여 나타났고 따라서 10K에서 측정된 운반자 농도와 Hall 이동도는 각각 $1.68 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 와 $164 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 이었다.

3.2 광전류 스펙트럼

Fig. 3은 10K에서 300K까지 온도 범위에서 측정된 AgInS_2 박막의 광전류 스펙트럼을 보인 것이다. Fig. 3에서와 같이 광전류 스펙트럼의 왼쪽 부분의 봉우리가 급격하게 감소되어 보이는데 이는 시료에 광을 조사할 때 대부분의 입사광은 시료의 표면에서 흡수되고 흡수된 빛에 의해 생성된 전자와 정공은 바로 상호 재결합함으로써 생긴 결과 때문으로 보인다.¹³⁾ 광전류 봉우리들은 일반적으로 흡수된 빛에 의해 전자들이 가전자대에서 전도대로 전이하여 전극을 통해 전류가 흐름으로써 관측되어진다. 300K에서 광전류 봉우리는 663.6nm (1.868eV)와 614.3nm (2.018eV)에서 관측되었고 이때 1.868eV 봉우리는 매우 예리하고 강한 세기를 나타내었으며 이는 band-to-band 전이에 기인한 A 봉우리로 여겨진다. 여기서 band-to-band 전이는 전자들이 가전자대의 $\Gamma_4(Z)$ 에서 전도대의 $\Gamma_1(S)$ 로의 전이한 것을 의미하는 것으로 Shay 등¹⁴⁾은 electroreflectance 측정으로부터 1.87 eV를 얻었고, Okamoto 등¹⁵⁾이 광학적 투과로부터 1.88 eV를 얻었다. 따라서 300K에서 측정된 낮은 Shay 등이 보고한 값과 잘 일치함을 알 수 있었다. 1.868 eV 봉우리의 왼쪽 단파장 영역에서 관측된 2.018 eV

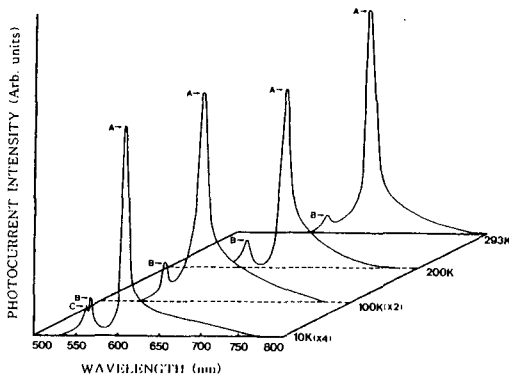


Fig. 3. Photocurrent spectra of the AgInS₂ epilayer measured at different temperature.

봉우리는 전자가 가전자대의 $\Gamma_5(X)$ 에서 전도대의 $\Gamma_1(S)$ 로의 전이하여 관측된 B 봉우리로 여겨진다. 이때 보고된 B 봉우리 값은 2.02 eV이다.¹⁴⁾ 하지만 10K에서의 광전류 스펙트럼에서는 세 개의 봉우리를 관측할 수 있었다. 이들 봉우리들은 각각 609 nm (2.036 eV)와 567.3 nm (2.186 eV), 564.9 nm (2.195 eV)로 관측되었다. 2.036 eV와 2.186 eV에서의 봉우리는 각각 가전자대의 A와 B 봉우리에 해당하고 2.195 eV에서의 봉우리는 전자가 가전자대의 $\Gamma_5(Y)$ 에서 전도대의 $\Gamma_1(S)$ 로의 전이하여 나타난 C 봉우리로 여겨진다. 광전류 스펙트럼을 자세히 보면 30K에서 300K까지 온도 범위에서는 A와 B 단지 두개의 봉우리만 관측되었고 C 피크는 관측되지 않았다. 그것은 전자의 농도가 높을 때 전자들 사이의 상호 작용에 의해 가전자대에서 산란 되어진 결과로 알려져 있다.¹⁶⁾ Hall 효과 측정으로 부터 고온에서는 약 10^{17}cm^{-3} 정도의 높은 운반자 농도를 가지므로 전자들은 $\Gamma_4(Z)$ 와 $\Gamma_5(X)$, $\Gamma_5(Y)$ 같은 갈라진 가전자대 사이에서 여기 될 수 있고 따라서 더욱 산란할 확률이 더 높게 나타나 C 봉우리가 측정되지 않은 것으로 보인다. 그러나 10K에서는 Hall 효과 측정으로부터 얻은 운반자의 농도가 낮고 가전자대 속의 운반자들이 냉각 상태로 있을 수 있기 때문에 운반자가 산란할 확률은 낮아지게 된다. 따라서 A, B, C 봉우리를 포함한 스펙트럼은 단지 10K에서만 보이는 것으로 여겨진다. 그리고 Fig. 3에서 보는 것처럼 우리의 시료에서는 결함에 기인한 광전류 봉우리는 장파장 영역에서 관측되지 않았다. 이것은 성장된 AgInS₂ 박막이 고품질임을 의미한다.

3.3 에너지 밴드갭의 온도의존성

Fig. 4는 광전류 봉우리로부터 얻어진 A와 B 봉우리에 대한 에너지와 AgInS₂ 박막의 에너지 밴드 갭의 변화를 온도의 함수로 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 것처럼 가전자대의 $\Gamma_4(Z)$ 와 $\Gamma_5(X)$ 에 대응하는 A와 B 봉우리들의 에너지 갭의 변화는 낮은 온도에서 비선형 관계를 나타낸다. 일반적으로 이들 봉우리들의 에너지 갭은 측정 온도 Debye 온도보다 낮을 때 온도의 제곱에 비례하여 변화하고 측정 온도가 Debye 온도보다 높을 때 온도에 따라 선형적으로 변화 한다.

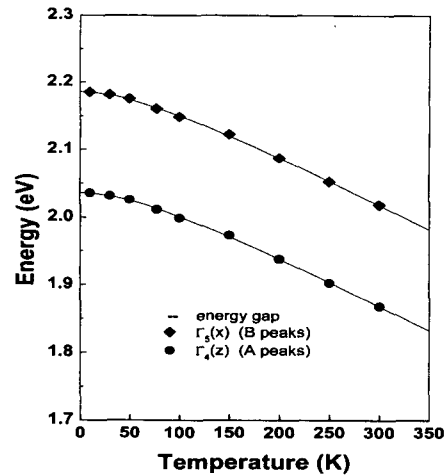


Fig. 4. Experimental values of the photocurrent peak energies and the energy band gap as a function of temperature.

온도의 함수로서 이들 봉우리들의 에너지 밴드 변화를 다음 식에 의해 나타내면¹⁷⁾

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

이고 여기에서 α 는 상수이고 β 는 근사적인 Debye 온도를 의미한다. Fig. 4에서 보는 것처럼 식 (1)에 의해 그려진 곡선은 실험치와 잘 일치하였고 이때 α 와 β 는 각각 $7.78 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 와 116 K이었다. AgInS₂ 박막의 Debye 특성 온도¹⁸⁾ θ_D 는 300K에서 117K로 본 연구의 결과와 매우 잘 일치한다. 또한 $E_g(0)$ 는 0K에서 에너지 밴드 갭으로 가전자대 A 상태에서 2.036eV와 B 상태에서 2.186eV로 측정되었다. 방정식 식 (1)로 fit 한 300K에서 에너지 밴드 갭은 1.869eV였다. 밴드 갭 에너지는 Joshi 등⁷⁾이 photoconductivity 측정으로부터 300K에서 얻은 1.91eV보다 약간 적게 측정되었다. 하지만 우리의 측정 값은 Shay 등¹⁴⁾이 electroreflectance 측정으로 300K에서 측정된 값과 잘 일치하였다. 일반적으로 실온에서 AgInS₂ 박막의 에너지 밴드 갭은 1.87eV로 알려져 있다.

Fig. 5는 selection rule⁹⁾에 따른 chalcopyrite AgInS₂ 박막의 Γ -point를 보인 것이다. 이 그림은 s-like 상태의 전도대는 $\Gamma_1(S)$ 대칭을 가지며 p-like 상태의 가전자대는 $\Gamma_4(Z)$ 와 $\Gamma_5(X)$, $\Gamma_5(Y)$ 와 같은 세 개의 이중 축퇴 상태의 갈라짐이 있음을 보이고 있다. 세 개의 가전자대에서 가장 위의 것은 k 방향에 강하게 의존하는 유효질량을 갖는 $\Gamma_4(z)$ 가전자대이고 중간에 하나는 $\Gamma_5(X)$ 가전자대이며 가장 아래는 $\Gamma_5(Y)$ 가전자대이다. I-III-VI₂ 화합물의 결정장은 electroreflectance^{4,14,19)}와 photoconductivity⁷⁾를 측정함으로써 알 수 있다. 본 연구에서는 결정장으로부터 나타나는 AgInS₂ 박막의 가전자대 갈라짐 현상을 광전류 측정을 통하여 나타내었다. 이때 $\Gamma_4(Z)$ 와 $\Gamma_5(X)$, $\Gamma_5(Y)$ 의 가전자대 에너지는 각각 A, B, C 봉우리 에너지와 대응한다. 결정장 갈라짐 Δ_c 은 $\Gamma_4(Z)$ 와 $\Gamma_5(X)$ 사이의 에너지

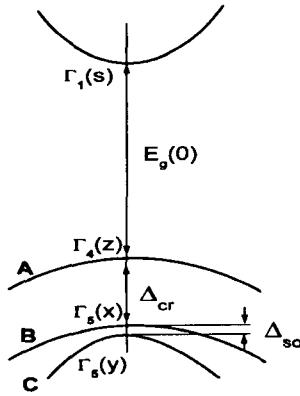


Fig. 5. Energy band structure of the chalcopyrite AgInS_2 at the Γ point according to the selection rule.

차를 나타내고 스핀 케도 갈라짐 Γ_{50} 은 $\Gamma_5(X)$ 와 $\Gamma_5(Y)$ 사이의 에너지 차를 의미한다. Δ_{cr} 은 10K에서 0.150eV로 2.036eV의 A 봉우리와 2.186eV의 B 봉우리사이의 에너지 차로부터 계산되었다. Shay 등¹⁴⁾은 electroreflectance 측정으로부터 그리고 Joshi 등⁷⁾은 photoconductivity 측정으로부터 Γ_{cr} 값이 각각 0.15eV와 0.16eV 임을 보고하였다. 이 값은 II-VI 유사 화합물보다 대부분이 더 큰 값을 갖는다.²⁰⁾ 반면에 Shay 등¹⁴⁾은 Δ_{so} 가 0.01eV 보다 매우 적고 무시할 수 있을 정도 라고 보고 하였는데 우리의 결과는 Δ_{so} 값이 0.009eV였다. 이 값은 10K에서 2.186eV의 B 봉우리와 2.195eV의 C 봉우리 사이의 에너지 차로부터 결정되었다. 따라서 Shay 등이 언급한 것과 달리 이 값은 가전자대에서 $\Gamma_5(X)$ 와 $\Gamma_5(Y)$ 사이의 간격이 축퇴된 것이 아니라 갈라진 밴드로 존재함을 알 수 있다.

4. 결 론

GaAs 기판 위에 성장된 AgInS_2 박막은 HWE 방법으로 처음으로 성장하였다. XRD 와 DCRC 측정으로부터 성장된 AgInS_2 박막은 chalcopyrite 구조를 갖는 고품질의 결정임을 확인하였다. 300K에서 AgInS_2 박막의 운반자 농도와 Hall 이동도는 각각 $9.35 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 과 $294 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 이었다. 광전류 측정으로부터 30K에서 300K까지 온도 범위에서 A와 B 두 개의 봉우리를 측정하였고 10K에서는 A, B, C 세 개의 봉우리를 관측하였다. 이는 band-to-band 전이에 대응하는 봉우리로 고찰 되었다. AgInS_2 박막의 에너지 밴드 갭의 온도 의존성을 광전류 측정으로부터 처음으로 구하였다. 온도에 의존하는 에너지 밴드갭은 $E_g(T) = E_g(0) - (7.78 \times 10^{-4})T^2 / (116 + T)$ 에 의해 설명되었다. 또한 $E_g(0)$ 의 값은 가전자대 A 상태와 B 상태에서 각각 2.036eV와 2.186eV이었으며 실온에서 AgInS_2 박막의 에너지 밴드 갭은 1.868eV 임을 알았다. 또한 우리는

가전자대에서 $\Gamma_5(X)$ 와 $\Gamma_5(Y)$ 사이의 간격은 축퇴된 밴드가 아니라 갈라진 밴드 임을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. C.M. Joseph, C.S. Menon, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 1668 (1996).
2. C. Rincon, S.M. Wasim, S. Marin, G. Sanchez Perez, G. Bacquet, *J. Appl. Phys.* **82**, 4500 (1997).
3. M. Kanzari, B. Rezig, *Semicond. Sci. Technol.* **15**, 335 (2000).
4. J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, L.M. Schiavone, *Phys. Rev.* **B 5**, 5003 (1972).
5. J.L. Shay, H.M. Kasper, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1162 (1972).
6. J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev.* **B 29**, 1882 (1984).
7. N.V. Joshi, L. Martinez, R. Echeverria, *J. Phys. & Chem. Solids* **42**, 281 (1981).
8. J.L. Shay, J.H. Wernick, *Ternary chalcopyrite semiconductors : growth, electronic properties, and applications*, Pergamon, Oxford, **1975**, Chap. 4.
9. M.Gorska, R. Reaulieu, J.J. Loferski, B. Roessler, *Thin Solid Films* **67**, 341 (1980).
10. K. Hattori, K. Akamatsu, N. Kamegashira, *J. Appl. Phys.* **71**, 3414 (1992).
11. A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films* **49**, 3 (1987).
12. H.S. Kim, Dr. Thesis, Kwangju, Chosun University, 1998.
13. R.H. Photoconductivity of solids, Wiley, New York, 1969, p 391.
14. J.L. Shay, B. Tell, L.M. Schiavone, H.M. Kasper, F. Thiel, *Phys. Rev.* **B 9**, 1719 (1974).
15. K. Okamoto, K. Kinoshita, *Solid-State Electron.* **19**, 31 (1976).
16. R.A. Smitt, *Semiconductor*, 2nd edition, Cambridge University, Cambridge, 1978, p 72.
17. Y.P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
18. N.S. Orlova, G.A. Turtsevich, O.E. Kochkarik, *Phys. Status Solidi.* **A 118**, 141 (1990).
19. J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, L.M. Schiavone, *Phys. Rev.* **B 7**, 4485 (1973).
20. B. Segall, D.T.F. Marple, In: M. Aven, J.S. Prener, editors, *Physics and chemistry of II-VI compounds*, North-Holland, Amsterdam, 1967, Chap 7, p 345.