

AgGaSe₂ 단결정 박막 성장과 광전기적 특성

홍 광 준, 유 상 하

조선대학교 물리학과, 광주, 501-759 (062) 230 - 6637

Growth and Optoelectrical Properties for AgGaSe₂ Single Crystal Thin

Films

Kwangjoon Hong, Sangha You

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

Abstract

The stoichiometric AgGaSe₂ polycrystalline mixture of evaporating materials for the AgGaSe₂ single crystal thin film was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, AgGaSe₂ mixed crystal and semi-insulating GaAs(100) wafer were used as source material and substrate for the Hot Wall Epitaxy (HWE) system, respectively. The source and substrate temperature were fixed at 630 °C and 420 °C, respectively. The thickness of grown single crystal thin films is 2.1μm. The single crystal thin films were investigated by photoluminescence and double crystal X-ray diffraction(DCXD) measurement. The carrier density and mobility of AgGaSe₂ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are $4.89 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $129 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c - axis of the AgGaSe₂ single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit splitting ΔS_0 and the crystal field splitting ΔC_r were 0.1762 eV and 0.2494 eV at 10 K, respectively. From the photoluminescence measurement of AgGaSe₂ single crystal thin film, we observed free excitation (E_X) observable only in high quality crystal and neutral bound exciton (D^0, X) having very strong peak intensity. And, the full width at half maximum and binding energy of neutral donor bound excitation were 8 meV and 14.1 meV, respectively. By Haynes rule, an activation energy of impurity was 141 meV.

Key word: Hot Wall Epitaxy, single crystal thin film, Hall effect, photocurrent, photoluminescence

1. 서 론

AgGaSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈격이 1.81 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자¹⁾ IR detector등²⁾에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다.

특히 AgGaSe₂는 원적외선 복사파의 주파수 감지 장치, 적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환 (conversion)장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소 자로의 응용성 때문에 양질의 결정 성장과 물성에 관한 연구가 진행되고 있다^{3) 5)}. AgGaSe₂의 성장 방법은 Bridgman - Stockbarger technique⁶⁾, zone

levelling⁷⁾, 승화법⁸⁾, Hot Wall Epitaxy(HWE)⁹⁾ 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 있다⁹⁾. Bridgman - Stockbarger technique⁶⁾과 zone levelling⁷⁾법 등으로 성장시킨 AgGaSe₂ 단결정의 특성에 관한 연구는 이미 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 AgGaSe₂ 단결정 박막의 기본 물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 보고되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Ag, Ga, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 AgGaSe₂ 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 AgGaSe₂ 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 위에 AgGaSe₂ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 광발광의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반치폭(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) Δ_C 과 Δ_S 를 조사하였다. 또한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠틈 내에 형성된 결함의 에너지 준위를 분석하여 광전소자(optoelectronic device)로서의 가능성을 알아보았다.

2. 실험 및 측정

2-1. AgGaSe₂ 다결정 합성

성분원소인 Ag(Aldrich, 6N), Ga(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)을 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고 3

$\times 10^{-6}$ torr 의 진공에서 봉입하여 ampoule 을 만든다. Fig. 1 의 수평 전기로의 중앙에 ampoule 을 넣고 1 rpm 으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule 이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 전기로 중심의 온도가 500 °C 에 도달하면 그 상태에서 24 시간 유지시킨다. 그리고 ampoule 을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 950 °C 에 이르면 48 시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24 시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ingot을 얻는다.

2-2. HWE에 의한 AgGaSe₂ 단결정 박막성장

AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 Fig. 2와 같은 진공 조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire 을 직경 35mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 AgGaSe₂ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100) 를 기판으로 사용하였다. AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O 를 5:1:1 로 chemical etching 한 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 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 3cm)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.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. AgGaSe₂의 결정구조 및 화학 양론적 조성비

3-1-1. 다결정 AgGaSe₂의 결정구조

합성된 AgGaSe₂ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절 무늬로부터 (h k l)은 면간격에 의한 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 외삽법¹⁰⁾으로 구한 결과를 Fig. 4에 보였다. 그림에서 보는바와 같이 다결정의 격자상수는 $a_0 = 5.998 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 10.872 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값들은 Hanh¹⁵⁾등이 보고한 격자상수 $a_0 = 5.973 \text{ \AA}$ 및 $c_0 = 10.880 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

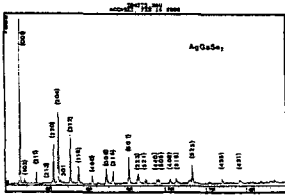


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AgGaSe₂ polycrystal.

3-4. AgGaSe₂ 단결정 박막의 에너지 띠간격

단결정 박막의 광흡수 특성은 Fig. 10과 같다. AgGaSe₂는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광 energy(hv) 및 광흡수 계수(α)와 AgGaSe₂ 단결정 박막의 energy gap (E_g) 사이에는

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \text{ -----(1)}$$

의 관계가 있다. Fig. 11에서 직선이 $(\alpha h\nu)^2=0$ 인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당된다. 기판의 온도가 420°C일 때 AgGaSe₂ 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 1.81eV였다.

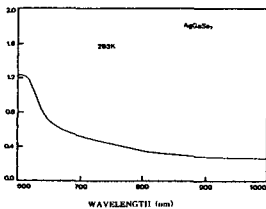


Fig. 10. Optical absorption spectrum of AgGaSe₂ single crystal thin film.

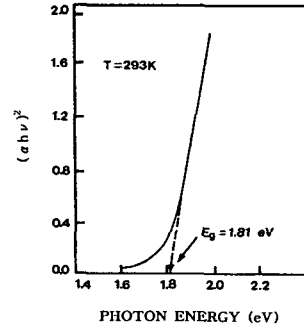


Fig. 11. Plots $(\alpha h\nu)^2$ versus the incident photon energy $h\nu$ for AgGaSe₂ single crystal thin film.

3-5. 광전류 (Photocurrent)

Fig. 12는 AgGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293K에서 10K까지 측정된 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 2와 같다. 광전류 스펙트럼에 대하여 Gudden^{14,15)}은 광전도 재료를 물질 자체의 고유한 성질에 직접 관계되는 idiochromatic 물질과 불순물 또는 vacancy defect와 같은 imperfection에 직접 관계하는 allochromatic 물질로 분류하였다. Idiochromatic 물질은 흡수단의 파장(에너지)에서 광전도도가 극대를 이루는 물질이며 allochromatic 물질은 imperfection에 기인하는 장파장대 근방에서 광전도도가 극대를 이루는 물질이다. Allochromatic 물질에서 imperfection이 하는 역할은 네가지로 나누어 살펴볼 수 있다¹⁶⁾. Varshni 공식¹⁷⁾에 의해 AgGaSe₂ 단결정 박막의 온도 의존성에 의한 에너지 띠간격 $E_g(T)$ 는 AgGaSe₂ 단결정 박막의 band edge에 해당되는 광전류 peak energy의 온도의존성으로 Fig. 13과 같다. 온도가 저온으로 내려감에 따라 광전류 peak energy는 선형적으로 증가하고 있으며 varshni 관계식은

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

이다. 이때 $E_g(0)$ 는 0K에서 에너지갭, α , β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 1.9862eV이고 $\alpha = 8.68 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, $\beta = 135.5\text{K}$ 이다. Fig. 12의 광전류 봉우리들은 Fig. 14의 미세구조¹⁸⁾에 의해서 다음과 같이 분석된다. 293 K에서 10 K까지 AgGaSe₂ 단결정 박막에서 관측된 세개의 봉우리는 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 2의 10K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대가 갈라짐에 의해 생긴 ΔC_r 의 측정값은 약 0.1762eV인데 Tell등¹⁸⁾이 보고한 0.25eV 값과 오차값이 0.0738eV 임을 알 수 있고, ΔS_o 의 측정값 0.2494eV 역시 Tell등¹⁸⁾이 보고한 0.2310 eV 값과 오차값이 0.0184eV이어서 거의 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진 ΔC_r 과 ΔS_o 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

Table 2. Temperature dependence of PC peaks for AgGaSe₂ single crystal thin film.

Temp. P. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)	ΔS_o difference	ΔC_r	Fine structure
684.2	1.8120				A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
293	623.6	1.9882	0.1762	ΔC_r	B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$)
	554.1	2.2375	0.2493	ΔS_o	C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
658.5	1.8828				A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
200	602.2	2.0588	0.1760	ΔC_r	B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$)
	537.1	2.3084	0.2496	ΔS_o	C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
636.0	1.9494				A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
100	583.3	2.1255	0.1761	ΔC_r	B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$)
	522.1	2.3747	0.2492	ΔS_o	C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
627.9	1.9745				A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
50	576.5	2.1506	0.1761	ΔC_r	B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$)
	516.6	2.4000	0.2494	ΔS_o	C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
624.4	1.9856				A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
10	573.5	2.1618	0.1762	ΔC_r	B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$)
	514.2	2.4112	0.2494	ΔS_o	C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)

4. 결론

수평 전기로에서 AgGaSe₂ 다결정을 합성한 다음, HWE 방법으로 AgGaSe₂ 단결정 박막을 성장하여 기본 물성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 합성된 AgGaSe₂ 다결정의 X-선 회절 무너로부터 외삽법으로 구한 격자 상수는 $a_0 = 5.998 \text{ \AA}$, $c_0 = 10.872 \text{ \AA}$ 였다. AgGaSe₂ 단결정 박막은 기판의 온도를 420°C, 증발원의 온도를 630°C로 성장하였을 때 광발광 exciton스펙트럼이 가장 강하게 나타나고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 136 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건이었다. 또한 AgGaSe₂ 단결정 박막은 Laue의 회절 무너로

부터 (001)면으로 성장되었음을 알 수 있었다.

2) AgGaSe₂ 단결정 박막의 광전류 봉우리들은 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리와 단파장대에서 가전자 갈라짐에 의한 광전류 봉우리가 관측되었다. 광전류 봉우리의 10 K에서 단파장대 가전자대 갈라짐 (splitting)에 의해서 측정된 ΔC_r (crystal field splitting)은 0.1762 eV, ΔS_o (spin orbit splitting)는 0.2494 eV였다. 이때 10 K에서 측정되어진 ΔC_r 과 ΔS_o 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

참고 문헌

1. D. S. Chemla, and R. C. Smith, Opt. Commun., 29(3) (1971).
2. R. K. Route, R. S. Feigelson, and R. J. R