

Hot Wall Epitaxy (HWE)법에 의한 AgGaSe₂ 단결정 박막 성장과 불순물 열처리 효과

이상열, 홍광준

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

Growth and effect of thermal annealing of impurity for AgGaSe₂ single crystal thin film by hot wall epitaxy

Sangyoul Lee, Kwangjoon Hong

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

Abstract : To obtain the single crystal thin films, AgGaSe₂ 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 630°C and 420°C, 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, $E_g(T) = 1.9501 \text{ eV} - (8.79 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 250 \text{ K})$. After the as-grown AgGaSe₂ single crystal thin films was annealed in Ag-, Se-, and Ga-atmospheres, the origin of point defects of AgGaSe₂ single crystal thin films has been investigated by the photoluminescence(PL) at 10 K. The native defects of V_{Ag} , V_{Se} , Ag_{int} , and Se_{int} obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the Ag-atmosphere converted AgGaSe₂ single crystal thin films to an optical p-type. Also, we confirmed that Ga in AgGaSe₂/GaAs did not form the native defects because Ga in AgGaSe₂ 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 2.1

1. 서 론

AgGaSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.81 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자[1] IR detector등[2]에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 본 연구에서는 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 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 성장된 AgGaSe₂ 단결정 박막을 Ag, Ga 및 Se 증기 분위기에서 각각 열처리한 후 광발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주개에 구속된 exciton (D_0, X)과 중성 받개에 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.

2. 실험 결과 및 고찰

2.1 AgGaSe₂ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

AgGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 따른 광흡수 스펙

트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 9에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지 ($h\nu$)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 $(\alpha h\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하였다. AgGaSe₂ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식인

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 1.9501 eV이고 α 는 $8.79 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, β 는 250 K이다.

2.2. 열처리한 AgGaSe₂ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

AgGaSe₂ 단결정 박막을 960 °C의 Ag 분위기에서 1시간 동안 열처리하여, 10 K에서 측정한 PL spectrum을 Fig. 1에 보였다. Fig. 1에서는 I_1 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다.

Ag 분위기에서 열처리하면 V_{Ag}^{-2} site가 Ag로 채워지고, $(V_{Ag}-I_{Se})^{-1}$ 형태의 SA center가 없어서 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에 의한 broad한 PL peak도 나

타나지 않는다고 본다. Ag 분위기의 열처리로 그 이전보다 donor-acceptor pair(DAP)재결합에 의한 발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다.

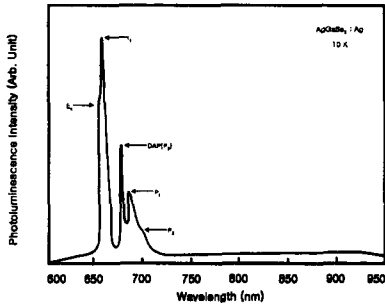


Fig. 1. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped AgGaSe₂ single crystal thin film annealed in Ag vapour.

AgGaSe₂ 단결정 박막을 Se 분위기에서 1시간동안 480 °C에서 열처리하여 10 K에서 측정한 PL spectrum를 Fig. 2 보였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 I₂ 봉우리가 나타나지 아니하였다. Neutral selenium vacancy V_{Se}⁰인 donor에 구속된 exciton(D₀, X)에 의한 PL 발광봉우리 I₂가 없어진 것은 Se 분위기에서 열처리하여 V_{Se}⁰에 Se원자가 채워지고 V_{Se}⁰가 없어져 V_{Se}⁰에 구속된 exciton(D₀, X)가 없기에 I₂가 나타나지 않는다고 고찰된다.

그리고 AgGaSe₂ 단결정 박막을 1015 °C로 Ga 분위기에서 1시간 동안 열처리한 AgGaSe₂ 단결정 박막을 10 K에서 측정한 PL spectrum를 Fig. 3에 보였다. Ga 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. Ga의 영향을 거의 받지않고 AgGaSe₂ 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

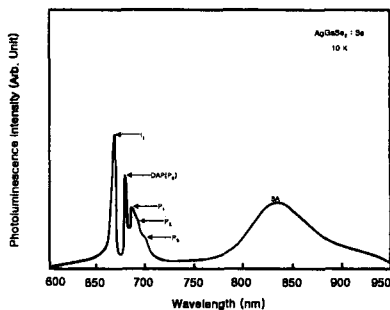


Fig. 2. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped AgGaSe₂ single crystal thin film annealed in Se vapour.

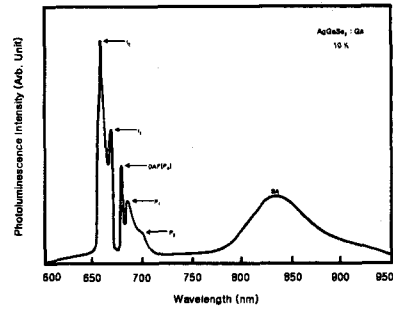


Fig. 3. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped AgGaSe₂ single crystal thin film annealed in Ga vapour

3. 결론

Ag 분위기에서 AgGaSe₂ 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 PL spectrum를 측정한 결과 I₁ 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 나타나지 않았다. 중성 발개 V_{Ag}⁰에 구속된 exciton(A₀, X)에 의해 발광된 봉우리 I₁이 나타나지 않는 것은 Ag분위기에서의 열처리로 Ag의 vacancy V_{Ag}⁰가 Ag로 채워져 I₁이 나타나지 않는다고 고찰된다. Se 분위기에서 AgGaSe₂ 단결정 박막을 열처리하고, 10 K에서 측정한 PL spectrum에는 V_{Se}⁰가 Se 분위기에서 열처리로 Se 원자에 의해 채워져 I₂ 봉우리가 관측되지 않는다고 본다. Ga 분위기에서 AgGaSe₂ 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 PL spectrum를 측정한 결과 Ga 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. 이것은 Ga의 영향을 거의 받지않고 AgGaSe₂ 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

참고 문헌

- [1] J.L. Shay and H.M. Kasper, "Study of the Band Edge in AgGaSe₂ by Photovoltaic effect", Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 434.