

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의해 성장된 AgGaSe₂ 단결정 박막의 광전류 온도 의존성

홍광준, 방진주

조선대학교 물리학과

Temperature dependence of photocurrent spectra for AgGaSe₂ single crystal thin film grown by hot wall epitaxy

Kwangjoon Hong, Jinju Bang

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea (+ kjhong@chosun.ac.kr)

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 : AgGaSe₂ single crystal thin film, Hall effect, energy band gap, splitting energy of photocurrent spectrum,

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. 특히 AgGaSe₂는 원격외선 복사파의 주파수 감지장치, 적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환 (conversion)장치에 이용할 수 있는 비선형 광학 소자로의 응용성 때문에 양질의 결정 성장과 물성에 관한 연구가 진행되고 있다^[3-5]. Bridgman - Stockbarger technique^[6-7], zone levelling^[8]법 등으로 성장시킨 AgGaSe₂ 단결정의 특성에 관한 연구는 이미 이루어졌으나, HWE 방법으로 성장시킨 AgGaSe₂ 단결정 박막의 광전류에 대한 온도 의존성에 대하여는 연구 되지 않았다.

본 연구에서는 합성된 AgGaSe₂ 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성 (semi-insulate:SI) GaAs (100) 기판 위에 AgGaSe₂ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙

트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치 (FWHM)를 측정하여 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광전류 (photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용 (spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐 (splitting) ΔCr 과 ΔSo 를 구하고, 광전류 봉우리들의 exciton 양자수 n 값을 알아보았다.

2. 실험 및 측정

2.1 HWE에 의한 AgGaSe₂ 단결정 박막성장

AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 진공조 속의 hot wall. 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 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 torr 로 배기시킨 후 성장하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 AgGaSe₂ 박막 성장 조건

HWE에 의한 AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 400 ~ 440 °C로 변화시키면서 성장하였다. 기판의 온도를 420 °C로 하여 성장한 단결정 박막으로 10K에서 측정된 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로서 688.5nm(1.8008eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton 에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로서 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다.

3.2 AgGaSe₂ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 1은 AgGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 따른 광전류 스펙트럼을 293 K 에서 10 K 까지 온도를 변화시키면서 측정한 결과이고 온도에 따른 광전류 봉우리의 위치 정리하였다. 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 이와 관련된 모델은 미세구조를 보았다.

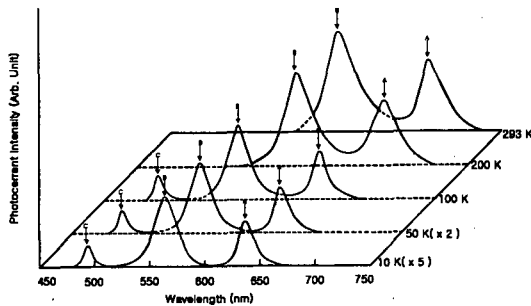


그림.1 AgGaSe₂ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼.

Fig. 1. Photocurrent spectrum of AgGaSe₂ single crystal thin film.

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을 Hamilton matrix

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

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 신파역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로 부터 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 에너지 띠 간격 E_g(10)값과 10 K때 광전류의 에너지의 차이로 부터 free exciton binding energy, E_{FX}를 찾았다. 이어서 293 K에서 10 K까지 사이의 광전류 봉우리(PP)에는 장파장대(L), 중간파장대(M)와 단파장대(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. E₁과 E₂값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면 Δcr = 0.3132 eV, Δso = 0.3725 eV이다. 이값은 Shirakat등이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting Δcr= 0.30 eV, spin-orbit splitting Δso= 0.36 eV값과 근사값임을 알 수 있었다.

4. 결론

AgGaSe₂ 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C 일 때이었고, 이때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 136 arcsec로 가장 작았다. 상 E_g(T)는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 Γ₃준위와 전도대 Γ₁사이의 에너지 간격임을 알았다. 10 K의 광전류 spectra값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δcr값은 0.3132 eV이며, 이값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 Γ₄와 전도대 Γ₁사이 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δso 값은 0.3725 eV이며, 이값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 Γ₅와 전도대 Γ₁사이 존재하였다. 10K일 때 광전류 봉우리는 n = 1일때 A₁-, B₁-와 C₁-exciton 봉우리였다.

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. 25, 434-438, 1974.
- [2] I. Shih, A. Vahid Shahidi and C.H. Champness, "Transport properties of AgGaSe₂ single crystal", J. Appl. Phys. 56, 421-425, 1984.