

Hot Wall Epitaxy (HWE)법에 의한 AgGaSe₂ 단결정 박막 성장과 광학적 특성

홍광준*, 백승남**

*조선대학교 물리학과, ** 조선대학교 금속재료공학부

Growth and Optical Properties for AgGaSe₂ Single Crystal Thin Films by Hot Wall Epitaxy

Kwangjoon Hong*, Seoungnam Baek**.

*Department of Physics, Chosun University,

** Divison of metallurgical and Material Science Engineering, Chosun University

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. 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 (D⁰,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 Words : Hot Wall Epitaxy, single crystal thin film , Hall effect, photocurrent, photoluminescence

1. 서 론

AgGaSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.81 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자¹⁾ IR detector 등²⁾에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 AgGaSe₂는 원격외선 복사파의 주파수 감지 장치, 적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환(conversion)장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소자로의 응용성 때문에 양질의 결정 성장과 물성에 관한 연구가 진행되고 있다³⁻⁵⁾. 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 성장시키

로 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. 또한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격 내에 형성된 결합의 에너지 준위를 분석하여 광전소자(optoelectronic device)로서의 가능성을 알아보았다.

2. 실험 및 측정

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 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들어 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 전기로 중심의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 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.

AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire을 직경 35mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 AgGaSe₂ 다결정의 분말로 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)를 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.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 AgGaSe₂의 결정구조 및 화학 양론적 조성비

3.1.1 다결정 AgGaSe₂의 결정구조

합성된 AgGaSe₂ 다결정을 분말로 만들어 측정된 X-ray 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 결과 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.

3.1.2 AgGaSe₂ 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 400~460 °C로 변화시키면서 성장하였다. Fig.1은 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 exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결합이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로서 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 박막들의 이중결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM)를 측정한 결과, Fig.2와 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 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 3과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 ν 와 δ 를 Greninger¹²⁾ 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 AgGaSe₂ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 3은 (001) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 420 °C로 하여 성장한 AgGaSe₂ 단결정 박막의 두께는 a-step profilometer로 측정된 결과 2.1 μm 로 성장되었음을 알 수 있었다.

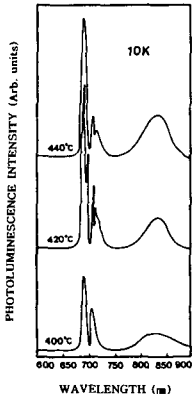


Fig. 1. PL spectra at 10K according to the substrate temperature variation.

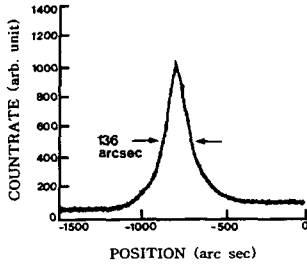


Fig. 2. Double crystal X-ray rocking curve of AgGaSe₂ single crystal thin film.

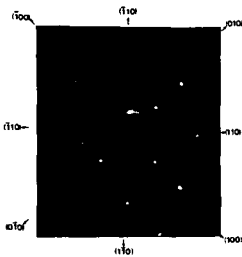


Fig. 3. Back-reflection Laue patterns for the (001) plane.

3.3 AgGaSe₂ 단결정 박막의 에너지 띠간격

단결정 박막의 광흡수 특성은 Fig. 4와 같다. AgGaSe₂는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광 에너지(hν) 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. 5에서 직선이 (αhν)²=0인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당된

다. 기판의 온도가 420°C일 때 AgGaSe₂ 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 1.81eV였다.

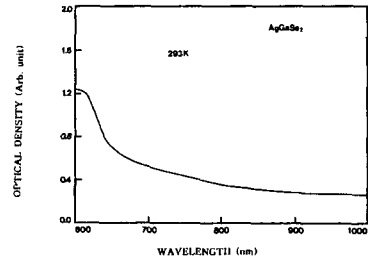


Fig. 4. Optical absorption spectrum of AgGaSe₂ single crystal thin film.

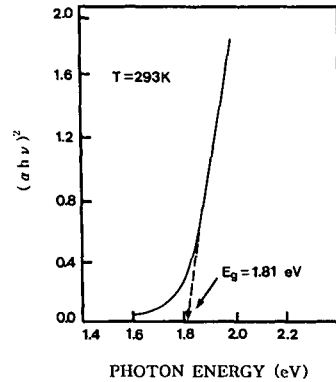


Fig. 5. Plots (αhν)² versus the incident photon energy hν for AgGaSe₂ single crystal thin film.

3.4 AgGaSe₂ 단결정 박막의 PL 스펙트럼

Fig. 6은 AgGaSe₂ 단결정 박막의 10K에서 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. Fig. 6에서 단파장대 지역에서 미세한 세기의 683.2nm(1.8147eV)의 peak는 free exciton emission spectrum이다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \text{-----(2)}$$

에서 10K일 때, E_g를 1.9858eV로 하여 구한 binding energy는 각각 E_{ex}^{Free}는 0.1709eV로서 Jaffe¹⁹⁾가 reflectivity로부터 계산한 exciton binding energy인 0.1803eV와 거의 일치한다. 683.2nm(1.8147eV)의 광발광 봉우리는 free exciton(E_x)으로 관측되었다. AgGaSe₂ 시료는 free exciton이 관측되는 것으로 보아 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. Bound exciton

이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \text{ -----(3)}$$

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 결합중심에 exciton이 결합된 에너지이다. Fig.17에서 가장 우세하게 보이는 688.5nm(1.8008eV) 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{Se} 광발광 봉우리에 기인하는 $I_2 (D^0, X)^{20}$ 인 것으로 생각된다. (3)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0141eV였으며, Haynes rule에 의하여 $E_{BX}/E_D \approx 0.1$ 으로부터 구한 주개의 이온화 에너지는 약 0.141eV정도임을 알 수 있다. 또한 $I_2 (D^0, X)$ 에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다.

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 무늬로부터 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 무늬로부터 (001)면으로 성장되었음을 알 수 있었다.

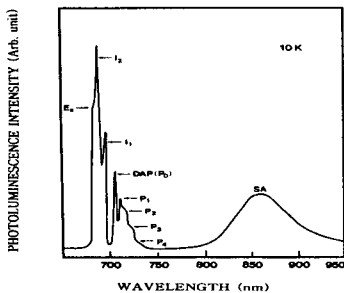


Fig. 6. Photoluminescence spectrum of AgGaSe₂ single crystal thin films at 10K.

2) HWE 방법으로 성장한 AgGaSe₂ 단결정 박막의

광흡수 특성 조사에 의해 상온에서 energy gap이 1.81 eV임을 알았다.

3) 광발광 측정으로부터 우리는 질이 좋은 결정에서만 관측되는 free exciton 발광을 관측하였다. n-형임을 나타내는 매우 강한 세기의 중성 주개 bound exciton의 반폭치는 8 meV이었고 결합에너지는 14.1 meV, 그리고 이온화 에너지는 141 meV였다.

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. Raymakers, J. Cryst. Growth, 24, pp.390-395 (1974).
 [3] I. H. Choi, and S. W. Eom, New Physics, 32(3), pp. 383-389 (1992).