

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

박 창 선*, 홍 광 준**

*조선대학교 금속재료공학과, **조선대학교 물리학과

Growth and Study on Photocurrent of Valence Band Splitting for

AgGaSe₂ single crystal thin film by hot wall epitaxy

Changsun Park*, Kwangjoon Hong**

*Department of Metal Material Engineering, Chosun University,

**Department of Physics, Chosun University

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 temperature dependence of the energy band gap of the AgGaSe₂ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T)=1.9501 \text{ eV} - (8.79 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T+250 \text{ K})$.

Key words : hot wall epitaxy, single crystal thin film, double crystal X-ray diffraction (DCXD), photoluminescence.

1. 서 론

AgGaSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈폭이 1.81 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자^[1] IR detector등^[2]에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Ag, Ga, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 AgGaSe₂ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 X-ray diffraction(XRD)로부터 결정구조 및 격자상수를 확인하였으며, Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 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 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다.

2. 실험 및 측정

2-1. AgGaSe₂ 다결정 합성 및 단결정 박막 성장
성분원소인 Ag(Aldrich, 6 N), Ga(Aldrich, 6 N), Se(Aldrich, 6 N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하

도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule 이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C 로 올리면서 중심의 온도가 500 °C 에 도달하면 그 상태에서 24 시간 유지시킨다. 그리고 ampoule 을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10 °C 로 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 얻었다. AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 증발원은 합성된 AgGaSe₂다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. AgGaSe₂단결정 박막 성장은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O를 5:1:1로 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 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 ~ 440 °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 exciton 에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로서 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 박막들의 이중결정 X-선 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 평형 상태가 되어 단결정 박막의 결정성이 가장 좋아 최적의 성장 조건임을 알 수 있었다.

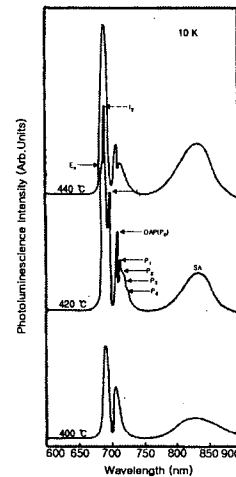


Fig. 1. PL spectrum according to the substrate temperature variation at 10 K.

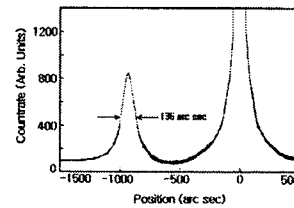


Fig. 2. Double crystal X-ray rocking curve of AgGaSe₂ single crystal thin film grown at substrate temperature 420 °C.

4. 결 론

AgGaSe₂ 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 AgGaSe₂ 박막은 (001)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C 일 때였고, 이때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 136 arcsec로 가장 작았다.

Reference

- [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 (1974) 434.