

AgGaSe₂ 단결정 박막 성장과 광발광 특성

홍광준*, 윤석진**

*조선대학교 물리학과, ** 조선대학교 금속재료공학부

Growth and Photoluminescence Properties for AgGaSe₂ Single Crystal Thin Films

Kwangjoon Hong*, Seukjin Yun**

*Department of Physics, Chosun University

**Department of Chemical Education, Chosun University

Abstract: AgGaSe₂ single crystal thin films grown by using hot wall epitaxy (HWE) system. 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.

1. 서 론

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

본 연구에서는 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 결함의 에너지 준위를 분석하여 광전소자(optoelectronic device)로서의 가능성을 알아보았다.

2. 실험 및 측정

AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire를 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.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 AgGaSe₂ 단결정 박막의 10K에서 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. Fig. 1에서 단파장대 지역에서 미세한 세기의 683.2nm(1.8147eV)의 peak는 free exciton emission spectrum이다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 band gap 이상의 에너지를 갖는 광자로 여기되면 전도대로 여기되고 가전자대에는 양으로 대전된 정공(hole)이 남게 된다. 이때 정공의 영향으로부터 충분히 벗어나지 못하게 여기된 전자(electron)는 정공과 exciton을 형성하고 이들이 재결합할 때 spectrum의 빛을 방출한다. 이와 같이 자유전자와 자유정공의 쌍(pair)으로 구성된 exciton은 coulomb 인력이 작용하게되며 각각의 쌍은 수소원자처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화 되어있다. 이것을 free exciton이라 한다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{cx}^{Free} \text{-----}(1)$$

에서 10K일 때, E_g를 1.9858eV로 하여 구한 binding energy는 각각 E_{cx}^{Free}는 0.1709eV로

서 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 exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

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

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. (2)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0141eV였으며, Haynes rule에 의하여 $E_{BX}/E_D \approx 0.1$ 으로부터 구한 주개의 이온화 에너지는 약 0.141eV정도를 알 수 있다. 또한 I_2 (D^0, X)에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반치폭(full width half maximum : FWHM)값은 8 meV였다. 695.5nm(1.7826eV)는 V_{Ag} 에 의한 중성 acceptor-bound exciton에 기인하는 광발광 봉우리 I_1 (A^0, X)인 것으로 생각된다. (3)식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 0.0323eV임을 알 수 있고, Haynes rule에 의하여 $E_{BX}/E_D \approx 0.2$ 로부터 받개의 이온화 에너지를 0.1615eV임을 알 수 있었다. 707.6nm(1.7521eV)의 peak donor-acceptor pair(DAP) 발광이고, 721.2nm(1.7190eV)는 DAP-replica P_1 , 734.5nm(1.6880eV)는 DAP-replica P_2 , 749.2nm(1.6549eV)는 DAP-replica P_3 , 764.5nm(1.6217eV)는 DAP-replica P_4 , 그리고 946.8nm(1.3095eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리라고 할되었다.

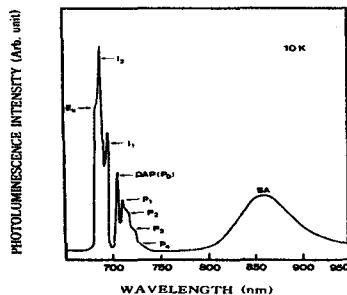


Fig. 1. Photoluminescence spectrum of AgGaSe₂ single crystal thin films at 10K.

4. 결 론

AgGaSe₂ 단결정 박막은 기판의 온도를 420℃, 증발원의 온도를 630℃로 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. 광발광 측정으로부터 우리는 질이 좋은 결정에서만 관측되는 free exciton 발광을 관측하였다. n-형임을 나타내는 매우 강한 세기의 중성 주개 bound exciton의 반치폭은 8 meV이었고 결합에너지는 14.1 meV, 그리고 이온화 에너지는 141 meV 였다.

참 고 문 헌

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).
4. V. A. Alyer, G. D. Guseinev, F. I. Mamedov, and L. M. Chapanova, Solid State Comm., 59, pp. 345-748 (1986).
5. H. Kildal, and J. C. Mikkelsen, Optics Commun., 9, pp.315-318 (1973).
6. R. K. Route, and R. J. Raymakers, J. Cryst. Growth, 24, pp. 390-395 (1974).