

Hot Wall Epitaxy (HWE)에 의한 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막 성장과 광전기적 특성

Growth and Optoelectric Characterization of ZnGa₂Se₄ Single Crystal Thin Films by Hot Wall Epitaxy

박창선*, 홍광준**

(Chang-Sun, Park, Kwang-Joon, Hong)

Abstract

The stoichiometric mix of evaporating materials for the ZnGa₂Se₄ single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, ZnGa₂Se₄ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperature were 610 °C and 450 °C, respectively. The crystalline structure of single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of ZnGa₂Se₄ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are $9.63 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c-axis of the ZnGa₂Se₄ single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit splitting ΔSo and the crystal field splitting ΔCr were 251.9 meV and 183.2 meV at 10 K, respectively. From the photoluminescence measurement on ZnGa₂Se₄ single crystal thin film, we observed free exciton (E_x) existing only high quality crystal and neutral bound exciton (A⁰,X) having very strong peak intensity. Then, the full-width-at-half-maximum(FWHM) and binding energy of neutral acceptor bound exciton were 11 meV and 24.4 meV, respectively. By Haynes rule, an activation energy of impurity was 122 meV.

Key word : Hot Wall Epitaxy, Single crystal thin film, Hall effect, Photocurrent

1. 서 론

II-III-IV₄ chalcopyrite 화합물 반도체인 ZnGa₂Se₄는 상온에서 energy gap이 2.17 eV인 직접 천이형 반도체로서 발광소자¹⁾, 태양전지²⁾, LED (light emitting diode)³⁾, 광전도 소자⁴⁾에 널리 이용될 수 있는 반도체이다.⁵⁾

ZnGa₂Se₄의 성장 방법은 Bridgman - Stockbarger technique⁶⁾, zone levelling⁷⁾, 승화법⁸⁾, 진공 증착법⁹⁾, Hot Wall Epitaxy(HWE)¹⁰⁾ 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다.¹⁰⁾

Bridgman - Stockbarger technique⁶⁾, chemical vapour transport⁷⁾법으로 성장시킨 ZnGa₂Se₄ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 기본물성 및 광

전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 6N의 Zn, Ga, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 starting element로 사용하여, 제작된 수평 전기로에서 용융 성장법으로 ZnGa₂Se₄ 단결정을 합성하였다. 합성된 단결정은 XRD(X-ray diffraction)를 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 ZnGa₂Se₄ 단결정은 HWE 방법을 이용하여 반질연성 GaAs(100)기판 위에 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 photoluminescence (PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 회절 곡선(double crystal X-ray diffraction rocking curve, DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 그리고 온도 의존성에 의한 광전류(photo current) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 에너지 준위의 분리(splitting) ΔCr 과 ΔSo 를 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격의 온도 의존성과 에너지 띠간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위를 분석하여 광전소자(optoelectric device)로서의 가능성을 알아 보았다.

* : 조선대학교 금속재료공학부
(광주광역시 동구 서석동 375)
Fax: 062- 230 7200
E-mail : cspark@mail.chosun.ac.kr
** : 조선대학교 물리학과

2. 실험

2.1 ZnGa₂Se₄ 다결정 합성

성분원소인 Zn(Aldrich, 6N), Ga(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)를 mole비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16mm, 내경 10mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들어 그림 1과 같은 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분 원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 올리면서 노 중심의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 다시 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1050°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전 모터와 전원을 끄고, 24시간동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ingot을 얻었다.

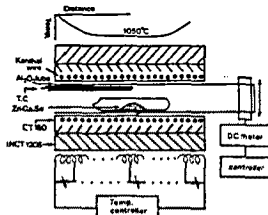


그림 1. ZnGa₂Se₄ 다결정 합성 수평 전기로.

Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of ZnGa₂Se₄ polycrystal.

2.2 HWE에 의한 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막성장

ZnGa₂Se₄ 단결정 박막 성장은 그림 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기관으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 텅스텐선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 ZnGa₂Se₄ 다결정의 분말을 사용하였고, 반결연성 GaAs(100)을 기관으로 사용하였다. ZnGa₂Se₄ 단결정 박막 성장은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O를 5:1:1로 chemical etching 한 반결연성 GaAs(100) 기관과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 성장하였다.

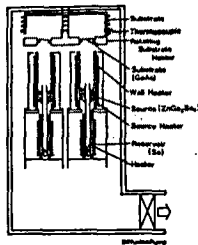


그림 2. HWE 장치의 개략도

Fig. 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

2.3 결정구조

합성된 다결정 ZnGa₂Se₄는 분말법을 이용하여 결정구조, 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 결정성은 이중결정 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD) 장치로 측정하였다. 또한 X-ray 회절 장치(Rigaku-Denki, D3F)에 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법(거리 3 cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이 때 X-선은 Cu-K α 인 파장 1.542 Å을 사용하였다. ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer(Tencor, α -step 200)으로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 ZnGa₂Se₄의 결정구조

합성된 ZnGa₂Se₄ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 그림 3에 보였다. 그림 3의 회절무늬로부터 (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 외삽법¹¹⁾으로 구한 결과를 각각 그림 4와 5에 보였다. 그림 4와 5에서 보듯이 각각 다결정의 격자상수는 $a_0 = 5.486 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 10.963 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값들은 Beun¹²⁾ 등이 보고한 격자상수 $a_0 = 5.491 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 10.990 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

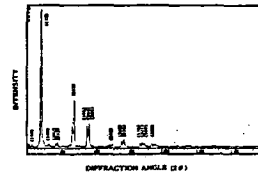


그림 3. ZnGa₂Se₄ 다결정의 X-선 회절 무늬

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ZnGa₂Se₄ polycrystal.

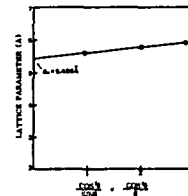


그림 4. ZnGa₂Se₄의 격자 상수 a₀

Fig. 4. Lattice parameter a_0 of ZnGa₂Se₄.

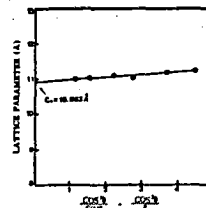


그림 5. ZnGa₂Se₄의 격자 상수 c₀

Fig. 5. Lattice parameter c_0 of ZnGa₂Se₄.

3.2. HWE에 의한 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 성장 조건

HWE에 의한 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 610 °C, 기판의 온도를 430~470 °C로 변화시키면서 성장하였다. 그림 6은 기판의 온도를 450 °C로 하여 성장한 단결정 박막으로 10K에서 광발광 (photoluminescence) 스펙트럼이 545.2 nm (2.2741 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 박막들의 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정할 결과, 그림 7과 같이 기판의 온도가 450 °C일 때 반폭치(FWHM) 값이 162 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 450 °C, 증발원의 온도가 610 °C임을 알 수 있었다. ZnGa₂Se₄ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 그림 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger¹³⁾ 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 그림 8은 (112)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 450 °C로 하여 성장한 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정할 결과 2.6 μ m로 성장되었음을 알 수 있었다.



그림 6. ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 기판 온도 변화에 대한 10K에서 PL 스펙트럼

Fig. 6. PL spectrum at 10K for various substrate temperatures.

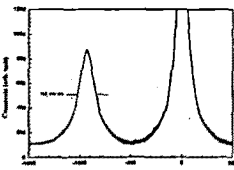


그림 7. ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 이중 결정 X-선 요동곡선

Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of ZnGa₂Se₄ single crystal thin films grown at substrate temperature 450°C.

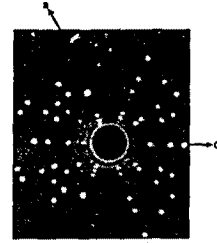


그림 8. 배면 반사법으로 측정된 (112)면의 Laue 무늬
Fig. 8. Black-reflection Laue patterns for the (112) plane.

3.3 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

ZnGa₂Se₄ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 표 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Zn, Ga, Se 에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Zn과 Ga은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 ± 2 % 오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

표 1. ZnGa₂Se₄ 다결정과 단결정 박막의 EDS 데이터

Table 1. EDS data of ZnGa₂Se₄ polycrystal and single crystal thin films.

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting(%)	Growth(%)	Starting(%)	Growth(%)
Zn	12.557	12.961	12.961	13.168
Ga	26.781	27.583	27.583	27.645
Se	60.661	59.456	59.456	59.187

3.4 Hall 효과

성장된 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정할 값들 중 이동도 μ 값을 그림 9에 나타내었다. 그림 9에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 296 cm²/V·sec였으며 Fujita¹⁴⁾의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란 (lattice scattering), 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란 (impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density는 온도 1/T에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln n 값은 그림 10과 같다. 활성화에너지 E_a는 $n \propto \exp(-E_a/kT)$ 로부터 그림 10의 기울기에서 구한 결과 151 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 양의 값이어서 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 p형 반도체임을 알 수 있었다.

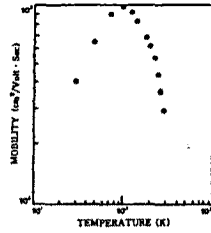


그림 9. ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 온도에 따른 이동도의 변화

Fig. 9. Temperature dependence of mobility for ZnGa₂Se₄ single crystal thin films

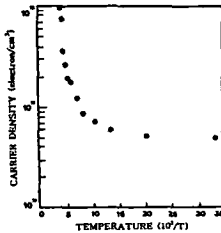


그림 10. ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 온도에 따른 운반자 농도의 변화

Fig. 10. Temperature dependence of carrier density for ZnGa₂Se₄ single crystal thin films.

4. 결 론

ZnGa₂Se₄ 단결정 박막은 HWE 방법으로 성장되었다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 ZnGa₂Se₄ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 기판의 온도가 450 °C, 증발원의 온도가 610 °C 일때 최적 성장조건인데, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭 (FWHM) 값이 162 arcsec였다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $9.63 \times 10^{17} / \text{cm}^3$, $296 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 인 p형의 단결정 박막 이었다. 광전류 봉우리의 10 K 에서 단과장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된 ΔCr (crystal field splitting)은 183.2 meV, ΔSo (spin orbit coupling)는 251.9 meV였다.

광발광 측정으로부터 우리는 질이 좋은 결정에서만 관측되는 free exciton 발광을 관측하였다. P-형임을 나타내는 매우 강한 세기의 중성 반개 bound exciton의 반폭치는 11 meV이 었고 결합에너지는 24.4 meV, 그리고 활성화 에너지는 122 meV로써 SA가 중성 반개 역할을 한 것으로 해석되었다.

참 고 문 헌

- [1] C. Razzetti, P. P. Lottici, L. Zanotti, and M. Curti, *Phys. Status. Solid, B*, **118**, 743 (1983).
- [2] T. G. Kerimora, Sh. S. Mamedov, and R. Kh. Nani, *Sov. Phys. Semicond*, **15**, 81 (1981).
- [3] G. B. Abdullaev, V. G. Agaev, V. B. Antonov, R.Kh. Nani, and E.Yu. Salaev, *Sov. Phys. Semicond.*, **6**, 1492 (1973).
- [4] T. S. Moss, *Photoconductivity in the Elements* (Butterworths, London, 1952), P.32.
- [5] S. T. Kshirsagar and A. P. B. Sinha, *J. Matter. Sci.*, **12**, 441 (1977).
- [6] B. Tell and H. M. Kasper, *Phys. Rev.* **B6**, 3008, (1972).
- [7] H. Matthes, R. Viehman, and N. Marschell, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 237, (1975).
- [8] Kwang joon Hong, and T. S. Jeong, "The optical properties of CdS crystal grown by the sublimation method", *Journal of Crystal Growth*, **218**, pp. 19-26, (2000).
- [9] A. Smith, *J. Vac. Soc. Technol.*, **15**, 353, (1987).
- [10] Kwang joon Hong, and T. S. Jeong, "The characterization of ZnSe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy", *Journal of Crystal Growth*, **172**, pp. 89-96, (1997).
- [11] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions", Caddson - Wesley, chap 11, (1985).
- [12] H. Beun, G. Frank, and G. Storerger, *Allg. Chem.*, **279**, 241, (1955).
- [13] Elizabeth A. wood, *Crystal Orientation manual*, Columbia university press, (1963).
- [14] H. Fujita, *J. Phys. Soc., Jpn.*, **20**, pp.109-113, (1965).
- [15] J. L. Shay, and J. H. Wernick, *Ternary chalcopyrite semiconductor: electronic properties, and applications*, pergamon press, chap.4, (1975).
- [16] B. Segall and D.T.F. Marple, in: M. Aven and J.S. Prenerin (Eds), *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, North-Holland, Amsterdam, p. 340. (1967).
- [17] Shay, R, Trykozko, and Borghesi, A, *Phys. Letts.*, **75A**, 121, (1979).
- [18] R.E.Halsted and M.Aven, *Phys. Rev.Lett.*, **14**, 64 (1965).