

HWE 방법에 의한 AgGaS₂ 박막성장과 광학적 특성

윤석진, 홍광준

조선대학교 화학교육과, * 조선대학교 물리학과

Growth and optical properties for AgGaS₂ epilayer by hot wall epitaxy

Seuk-Jin Youn, Kwang-Joon Hong

Department of Chemistry Education, Chosun University,

* Department of Physics, Chosun University

Abstract

The stoichiometric composition of AgGaS₂ polycrystal source materials for the AgGaS₂/GaAs epilayer was prepared from horizontal furnace. From the extrapolation method of X-ray diffraction patterns it was found that the polycrystal AgGaS₂ has tetragonal structure of which lattice constant a_0 and c_0 were 5.756 Å and 10.305 Å, respectively. AgGaS₂/GaAs epilayer was deposited on thoroughly etched GaAs(100) substrate from mixed crystal AgGaS₂ by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperature were 590°C and 440°C respectively. The crystallinity of the grown AgGaS₂/GaAs epilayer was investigated by the DCRC (double crystal X-ray diffraction rocking curve). The optical energy gaps were found to be 2.61 eV for AgGaS₂/GaAs epilayer at room temperature. The temperature dependence of the photocurrent peak energy is well explained by the Varshni equation, then the constants in the Varshni equation are given by $\alpha = 8.695 \times 10^{-4}$ eV/K, and $\beta = 332$ K. From the photocurrent spectra by illumination of polarized light of the AgGaS₂/GaAs epilayer, we have found that crystal field splitting ΔCr was 0.28 eV at 20 K. From the PL spectra at 20 K, the peaks corresponding to free and bound excitons and a broad emission band due to D-A pairs are identified. The binding energy of the free excitons are determined to be 0.2676 eV and 0.2430 eV and the dissociation energy of the bound excitons to be 0.4695 eV

Key Words: AgGaS₂, Hot Wall Epitaxy, crystal field splitting ΔCr , free excitons, bound excitons,

1. 서 론

이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정 한 결과 AgGaS₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 2.61 eV인 직접 천이형 반도체

체이어서 적외선검출기[1], 발광 다이오드[2-3], 비선형 광학 소자 및 태양 전지[4-5]등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 AgGaS₂는 0.5 μm부터 12 μm까지 투명하고 큰 복굴절을 가지고 있어 laser system에서 진동수의 증폭, 변조 전환(conversion)장치에 이용되

는 비선형 광학소자를 개발할수 있어 양질의 결정 성장과 물성 연구가 활발히 연구되고 있다[6-9].

AgGaS₂의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique[10-11], zone levelling[12], iodine vapour transport[13-14], liquid encapsulated czochralski(LEC)법[15], 진공 증착법[16], e-beam 증착법[17], Hot Wall Epitaxy(HWE)[18]등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달해 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열평형 상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[19-20].본 연구에서는 AgGaS₂ 다결정을 본 실험실에서 제작한 수평 전기로를 이용하여 용융 성장법으로 합성하여, 합성된 AgGaS₂ 다결정을 X-ray diffraction (XRD)을 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였다. 합성된 AgGaS₂ 다결정을 HWE 방법을 이용하여 GaAs(100)기판 위에 AgGaS₂/GaAs epilayer를 성장시켜 결정성을 이중결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(Full Width at Half Maximum, FWHM)로 부터 조사하였다. 또한 EDS(Energy dispersive X-ray spectrometer)를 이용하여 AgGaS₂/GaAs epilayer의 조성비를 확인하였다. 광흡수 특성을 측정하여 광학적 에너지 띠간격을 알아 보았다. 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent)와 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격의 온도 의존성과 에너지 띠간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위에 대한 분석을 하였다.

2. 실험 및 측정

2.1. AgGaS₂ 다결정 합성

성분 원소인 Ag(Aldrich, 6N), Ga(Aldrich, 6N), S(Aldrich, 6N)를 mole비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10⁻⁶ torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들어 Fig. 1과 같은 수평 전기로의 노심관 중앙에 넣고 DC 회전모터를 이용하여 노심관을 1 rpm으로 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20℃로 올리면서 로중심의 온도가 500℃에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다음 시간당 10℃로 온도를 올리기 시작하여 1030℃에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저

속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 상온까지 자연 냉각시켜 AgGaS₂ 다결정을 합성하였다.

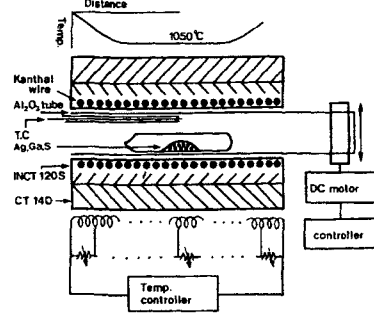


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of AgGaS₂ polycrystal

2.2. HWE에 의한 AgGaS₂/GaAs epilayer 성장

AgGaS₂/GaAs epilayer는 Fig. 2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.5 mm 칸탈선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 AgGaS₂ 다결정의 분말을 사용하였고 GaAs(100)를 기판으로 사용하였다. AgGaS₂/GaAs epilayer는 H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O를 5 : 1 : 1로 chemical etching한 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후 AgGaS₂ 증발원의 온도를 590℃, 기판의 온도를 440℃로 하여 0.5 μm/hr 성장속도로 성장하였다

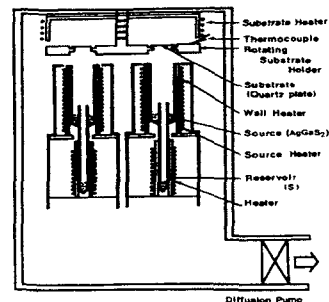


Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. AgGaS₂의 결정구조

본 실험에서 합성한 AgGaS₂ 다결정 덩어리를 분말로 만들어 측정된 X-ray 회절무늬 측정결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3의 회절무늬로부터 (hkl)을 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 외삽법[21]으로 구한 격자상수 a_0 와 c_0 값은 각각 5.756 Å과 10.305 Å이었다.

HWE에 의한 AgGaS₂/GaAs epilayer의 성장은 우선적으로 GaAs 기판의 불순물을 제거하기 위하여 chemical etching 한 후 기판의 온도를 600~650°C로 변화시켜 예비 가열하였다. 이러한 조건에서 AgGaS₂ epilayer를 성장시켜 이중결정 X-선 요동 곡선(DCRC)을 측정한 결과 반폭치(FWHM)는 거의 변화하지 않았다. 또한 불순물이 제거된 GaAs 기판위에 성장된 박막의 결정성은 성장하는 동안 증발원 및 기판온도와 같은 성장조건에 관계되므로 최적 증발원의 온도를 590°C로 고정하고 기판의 온도를 변화시켜 성장하였다. 성장된 박막들의 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과 가장 좋은 성장 조건은 기판의 온도가 440°C일 때 Fig. 4와 같이 반폭치(FWHM)가 124 arcsec 였다.

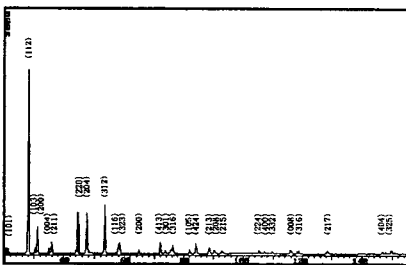


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AgGaS₂ polycrystal.

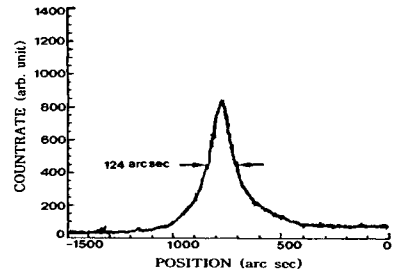


Fig. 4. Double crystal X-ray rocking curve of AgGaS₂/GaAs epilayer measured growth temperature at 440°C

3.2. AgGaS₂/GaAs epilayer의 에너지 띵간격

AgGaS₂/GaAs epilayer의 광흡수 spectrum 특성은 Fig. 6과 같다. AgGaS₂는 direct gap semiconductor이기 때문에 입사광 energy(hv) 및 광흡수 계수(a)와 AgGaS₂/GaAs epilayer의 에너지 띵간격 (E_g) 사이에는

$$(ahv)^2 \sim (hv - E_g) \text{-----(1)}$$

의 관계가 있다[22]. Fig. 7에서 직선이 $(ahv)^2 = 0$ 인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 에너지 띵간격에 해당된다. 기판의 온도가 440°C일 때 AgGaS₂/GaAs epilayer의 에너지 띵간격은 상온에서 2.61 eV였다.

3.4. 광발광(Photoluminescence)

Fig. 10은 AgGaS₂/GaAs epilayer의 온도에 변화에 따른 PL spectrum을 나타내고 있다. PL spectrum은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission 영역으로 구분할 수 있다[27]. Fig. 10에서 20 K일 때 414.3 nm(2.9926 eV)와 415.1 nm(2.9868 eV)의 peak는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다.

Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획될때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동 에너지와 결함에너지를 갖는다.

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

식(3)으로부터 20 K일 때, E_g 를 2.7249 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 $E_{ex}^{Free}(E_x^U) = 0.2676$ eV와

$$E_{ex}^{Free}(E_x^L) = 0.2430$$
 eV로서 Tell과 Kasper[28]가

reflectivity로부터 계산한 exciton의 결합에너지는 0.2800 eV와 Yu와 Park[29]등이 구한 exciton의 결합에너지 0.2600 eV와 거의 잘 일치한다. 414.3 nm(2.9926 eV)와 415.1 nm(2.9868 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton(E_x)

의 upper polariton과 lower polariton인 E_x^U 와 E_x^L 로 관측되었다. 423.6 nm(2.9269 eV)의 peak는 bound exciton emission spectrum으로 여겨진다. Bound exciton은 중성 혹은 대전된 주개와 받개에 free exciton이 속박되어 그 주위궤도를 운동하는 계를 bound exciton이라 한다. Bound exciton complex가 소멸할 때 생기는 광발 스펙트럼은 free exciton보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \quad (4)$$

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 결합중심에 exciton이 결합된 에너지이다.

423.6 nm(2.9269 eV)의 I는 bound exciton emission에 의한 peak로 관측되었다. (4)식으로 부터 계산된 bound exciton의 결합에너지 $I=0.4695$ eV이다. 455 nm(2.7249 eV)의 peak는 donor-acceptor pair(DAP)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다. 293 K에서 150 K까지는 broad-line emission 영역에서 donor-acceptor pair에 기인하는 광발광 봉우리가 관측되었고 100 K와 50 K에서는 425.5 nm(2.9138 eV)와 424.1 nm(2.9234 eV)에서 bound exciton에 의한 광발광과 broad-line emission 영역에서 donor-acceptor pair(DAP)에 기인하는 광발광 봉우리가 관측되었다.

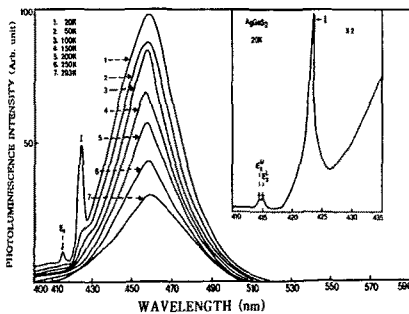


Fig. 10. Photoluminescence spectra of

AgGaS₂/GaAs epilayer.

4. 결 론

HWE 방법으로 AgGaS₂/GaAs epilayer를 성장하여 기본 물성과 광전기적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 합성된 AgGaS₂ 다결정의 X-선 회절 무늬로부터 외삽법으로 구한 격자상수는 $a_0 = 5.756$ Å, $c_0 = 10.305$ Å 였다. AgGaS₂/GaAs epilayer은 기판의 온도가 440°C, 증발원의 온도가 590°C로 성장하였을 때 반폭치값이 124 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건이었다.

2) HWE 방법으로 성장한 AgGaS₂/GaAs epilayer의 광흡수 특성 조사에 의해 상온에서 에너지 띵간격이 2.61 eV임을 알았다.

3) 광전류 봉우리 에너지 띵간격의 온도 의존성은 Varshni 방정식을 잘 만족하고 있었으며 $E_g(0) = 2.7284$ eV, $\alpha = 8.695 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 332$ K였다.

4) AgGaS₂/GaAs epilayer의 광전류 봉우리들은 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리 (photocurrent peak)와 단파장대에서 crystal field splitting에 의한광전류 봉우리로 관측되었다. 20 K일 때 AgGaS₂/GaAs epilayer의 광전류 봉우리는 454.9 nm(2.7255 eV)와 412.5 nm(3.0056 eV)에서 가전자대의 crystal field splitting에 의한 ΔCr 은 0.28 eV 였다.

5) 광발광 봉우리는 20 K에서 414.3 nm(2.9926 eV)와 415.1 nm(2.9868 eV)는 free exciton(E_x)의 upper polariton과 lower polariton인 E_x^U 와 E_x^L , 423.6 nm(2.9269 eV)는 bound exciton emission에 의한 I로 관측되었다. 또한 455 nm(2.7249 eV)의 peak는 donor-acceptor pair(DAP)에 기인하는 광발광 봉우리로 관측되었다.

참 고 문 헌

[1] S.Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato and H.M. Kasper, Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 434.