

# Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 AgGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막 성장과 광전기적 특성

윤석진\*, 홍광준\*\*

\*조선대학교 화학교육과, 광주, 501-759 (062) 230 - 7373

\*\*조선대학교 물리학과, 광주, 501-759 (062) 230 - 6637

## Growth and Opoelectrical property for AgGaSe<sub>2</sub> single crystal thin film by hot wall epitaxy

Seukjin Yun\*, Kwangjoon Hong\*\*

\*Department of Chemistry Education, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

\*\*Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

**Abstract :** Single crystal AgGaSe<sub>2</sub> layers were grown on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate at 420 °C with hot wall epitaxy (HWE) system by evaporating AgGaSe<sub>2</sub> source at 630 °C. The temperature dependence of the energy band gap of the AgGaSe<sub>2</sub> obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation,  $E_g(T)=1.9501 \text{ eV} - (8.79 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T+250 \text{ K})$ . The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the AgGaSe<sub>2</sub> have been estimated to be 0.3132 eV and 0.3725 eV at 10 K, respectively, by means of the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model. These results indicate that the splitting of the  $\Delta_5$  definitely exists in the  $\Gamma_5$  states of the valence band of the AgGaSe<sub>2</sub>. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A<sub>1</sub>-, B<sub>1</sub>-, and C<sub>1</sub>-exciton peaks for n = 1.

**Key Words :** hot wall epitaxy, single crystal thin film, optical absorption, photocurrent spectrum, crystal field splitting, spin-orbit splitting

### 1. 서 론

AgGaSe<sub>2</sub>는 I-III-VI<sub>2</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.81 eV 인 직접 천이형 반도체이다.

본 연구에서는 AgGaSe<sub>2</sub> 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법을 이용하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs (100) 기판 위에 AgGaSe<sub>2</sub> 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. 또한 온도의 의존성에 의한 광전류(photo-current) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가 전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting)  $\Delta_{Cr}$ 과  $\Delta_{So}$ 를 구하고, 광 전류 봉우리의 exciton 양자수 n 값을 알아보았다

### 2. 실험 결과 및 고찰

#### 2.1 AgGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

AgGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 (hv)에 대응하는 광흡수 계수 ( $\alpha$ )를 구하고

$(\alpha hv) \sim (hv - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하였다. AgGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식<sup>[14]</sup>인

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

을 잘 만족하고 있다. 여기서,  $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 상수이며,  $E_g(0)$ 는 1.9501 eV이고  $\alpha$ 는  $8.79 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,  $\beta$ 는 250 K였다.

#### 2.2 AgGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 1은 AgGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정한 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치이다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는 AgGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막은 정방정계(tetragonal)구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 정방정계(tetragonal)구조는 293 K에서 200 K까지는 2개의 봉우리 A( $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ ), B( $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ ), 100 K에서 10 K까지는 3개의 봉우리 A( $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ ), B( $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ ), C( $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1$ ) 전이에 의한 것으로 분석되고 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 2에 보였다.

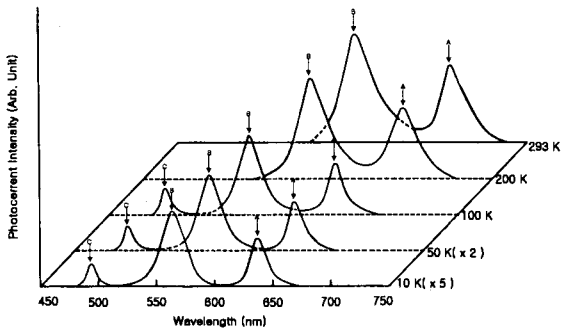


그림 1. AgGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 1. Photocurrent spectrum of AgGaSe<sub>2</sub> single crystal thin film

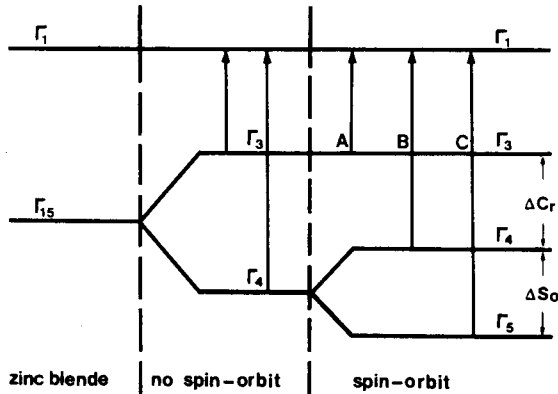


그림 2. AgGaSe<sub>2</sub>의 미세구조

Fig. 2. Fine structure for energy level of AgGaSe<sub>2</sub>

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline filed의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix ;

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2} (\Delta_{so} + \Delta_{cr}) - (+) \left[ \frac{1}{4} (\Delta_{so} + \Delta_{cr})^2 - \frac{2}{3} \Delta_{so} \Delta_{cr} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

로 표현하였다. 단 여기서 E<sub>1</sub>과 E<sub>(2)</sub>는 다음과 같다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 E<sub>1</sub>과 E<sub>2</sub> 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δcr과 spin-orbit splitting Δso값을 찾았다. 또 AgGaSe<sub>2</sub> 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 E<sub>g</sub>(T)인 Varshni관계식으로 부터 10 K때의 에너지 띠 간격 E<sub>g</sub>(10)값과 10 K때의 광전류의 에너지의 차이로부터 free exciton binding energy, E<sub>FX</sub>를 찾았다. AgGaSe<sub>2</sub>/SI GaAs(100)의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한 E<sub>1</sub>과 E<sub>2</sub>는 각각 다음과 같다.

$$E_1 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,L) = 2.2000 - 1.9492 = 0.2508 \text{ eV}$$

$$E_2 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,S) = 2.2000 - 2.5101 = -0.3101 \text{ eV} \quad (3)$$

E<sub>1</sub>과 E<sub>2</sub>값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta_{cr} = 0.3132 \text{ eV}, \Delta_{so} = 0.3725 \text{ eV} \quad (4)$$

이다. 이 값들은 Sho. Shirakata<sup>[17]</sup> 등이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting Δcr= 0.30 eV, spin-orbit splitting Δso= 0.36 eV값과 근사값임을 알 수 있었다. Varshni의 E<sub>g</sub>(T) 공식 (1)로부터 10 K일때의 에너지 띠 간격 E<sub>g</sub>(10)값은 1.9498 eV이고, 10K일 때 E<sub>PP</sub>(10,L) = 1.9492 eV 이므로 E<sub>g</sub>(10) = E<sub>FX</sub> + E<sub>PP</sub>(10,L) = E<sub>FX</sub> + 1.9492 eV에서 E<sub>FX</sub> = 1.9498 - 1.9492= 0.0006 eV이다. 그러므로 free excitation binding energy E<sub>FX</sub> = 0.0006 eV이다. 10K일 때, E<sub>g</sub>(10) = 1.9498 eV이고 10K일 때 E<sub>PP</sub>(10,L) = 1.9492 eV 이다. E<sub>g</sub>(10) = E<sub>FX</sub>(10) + E<sub>PP</sub>(10,L)이므로 E<sub>FX</sub>(10) = E<sub>g</sub>(10) - E<sub>PP</sub>(10,L) = 2.8377 - 2.8371 = 0.0006 eV = E<sub>FX</sub> / 1<sup>2</sup> = 0.0006 eV 이다. E<sub>FX</sub>(10)는 E<sub>FX</sub> / 1<sup>2</sup>와 일치한다. 따라서 10K일 때 광전류 봉우리 장파장대의 에너지 E<sub>PP</sub>(10,L)은 n = 1일 때 가전자대 Γ<sub>3</sub>에서 전도대 Γ<sub>1</sub>로 떨어 생긴 A<sub>1</sub>-exciton 봉우리이다.

### 3. 결론

AgGaSe<sub>2</sub> 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. 10 K의 광전류 spectra값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δcr값은 0.3132 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 Γ<sub>4</sub>와 전도대 Γ<sub>1</sub> 사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δso 값은 0.3725 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 Γ<sub>5</sub>와 전도대 Γ<sub>1</sub>사이에 존재하였다. 10K일 때 광전류 봉우리는 n = 1일때 A<sub>1</sub>-, B<sub>1</sub>-와 C<sub>1</sub>-exciton 봉우리였다.

### 참고 문헌

- [1] I. Shih, A. Vahid Shahidi and C.H. Champness, " Transport properties of AgGaSe<sub>2</sub> single crystal", J. Appl. Phys. 56 (1984) 421.