

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

홍광준 · 이관교 · 박진성*

조선대학교 물리학과

*조선대학교 금속재료공학부

Growth and Characterization of AgGaSe₂ Single Crystal Thin Films by Hot Wall Epitaxy

K. J. Hong, K. K. Lee, and J. S. Park*

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759

*Division of metallurgical and Material Science Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759

(2001년 2월 8일 받음, 2001년 4월 14일 최종수정본 받음)

초 록 AgGaSe₂ 단결정 박막은 수평 전기로에서 합성한 AgGaSe₂ 다결정을 증발원으로 하여, hot wall epitaxy (HWE) 방법으로 증발원과 기판(반결연성-GaAs(100))의 온도를 각각 630°C, 420°C로 고정하여 박막 결정 성장을 하였다. 10K에서 측정된 광발광 excitation 스펙트럼과 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM)을 분석하여 단결정 박막의 최적 성장 조건을 얻었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293K에서 각각 $4.89 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, $129\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다. 광전류 봉우리의 10K에서 단파장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된 ΔC (crystal field splitting)은 0.1762eV, ΔS (spin orbit splitting)는 0.2494eV였다. 10K의 광발광 측정으로부터 고품질의 결정에서 볼 수 있는 free exciton과 매우 강한 세기의 중성 주개 bound exciton 등의 피크가 관찰되었다. 이때 중성 주개 bound exciton의 반치폭과 결합에너지는 각각 8meV와 14.1meV였다. 또한 Haynes rule에 의해 구한 불순물의 활성화 에너지는 141meV였다.

Abstract The stoichiometric AgGaSe₂ polycrystalline mixture of evaporating materials for the AgGaSe₂ single crystal thin film was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, AgGaSe₂ mixed crystal and semi-insulating GaAs(100) wafer were used as source material and substrate for the Hot Wall Epitaxy (HWE) system, respectively. The source and substrate temperature were fixed at 630°C and 420°C, respectively. The thickness of grown single crystal thin films is 2.1 μm . The single crystal thin films were investigated by photoluminescence and double crystal X-ray diffraction(DCXD) measurement. The carrier density and mobility of AgGaSe₂ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are $4.89 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, $129\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293K, respectively. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c-axis of the AgGaSe₂ single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit splitting ΔS , and the crystal field splitting ΔC , were 0.1762eV and 0.2494eV at 10K, respectively. From the photoluminescence measurement of AgGaSe₂ single crystal thin film, we observed free excitation (EX) observable only in high quality crystal and neutral bound exciton (D^0, X) having very strong peak intensity. And, the full width at half maximum and binding energy of neutral donor bound excitation were 8meV and 14.1meV, respectively. By Haynes rule, an activation energy of impurity was 141meV.

Key words: Hot Wall Epitaxy, single crystal thin film, Hall effect, photocurrent, photoluminescence

1. 서 론

AgGaSe₂는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.81eV인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자¹⁾ IR detector 등²⁾에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 AgGaSe₂는 원적외선 복사파의 주파수 감지장치, 적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환(conversion) 장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소자로의 응용성 때문에 양질의 결정 성장과 물성에 관한 연구가 진행되고 있다.^{3~5)} AgGaSe₂의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique⁶⁾, zone levelling⁷⁾, 승화법⁸⁾, Hot Wall Epitaxy(HWE)⁹⁾ 등이 있다. 이 방법 가운데

HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체 상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형 상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다.⁹⁾ Bridgman-Stockbarger technique⁶⁾과 zone levelling⁷⁾법 등으로 성장시킨 AgGaSe₂단결정의 특성에 관한 연구는 이미 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 AgGaSe₂단결정 박막의 기본 물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 보고되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Ag, Ga, Se 시료를 mole비로 칭량하여 starting element로 하여

수평로에서 용융 성장법으로 AgGaSe₂ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)을 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 AgGaSe₂ 다결정을 이용하여 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. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) \mathcal{L}_c 과 \mathcal{L}_s 를 조사하였다. 또한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격 내에 형성된 결합의 에너지 준위를 분석하여 광전소자(optoelectronic device)로서의 가능성을 알아보았다.

2. 실험 및 측정

2-1. AgGaSe₂ 다결정 합성

성분원소인 Ag(Aldrich, 6N), Ga(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)을 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16mm, 내경 10mm)에 넣고 3×10⁻⁶torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만든다. Fig.1의 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20℃로 올리면서 전기로 중심의 온도가 500℃에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10℃로 온도를 올리기 시작하여 950℃에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ingot을 얻는다.

2-2. HWE에 의한 AgGaSe₂ 단결정 박막성장

AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 Fig.2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4mm 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. AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O를 5:1:1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶torr로 배기시킨 후 성장하였다.

2-3. 결정구조

합성된 다결정 AgGaSe₂는 분말법을 이용하여 결정구

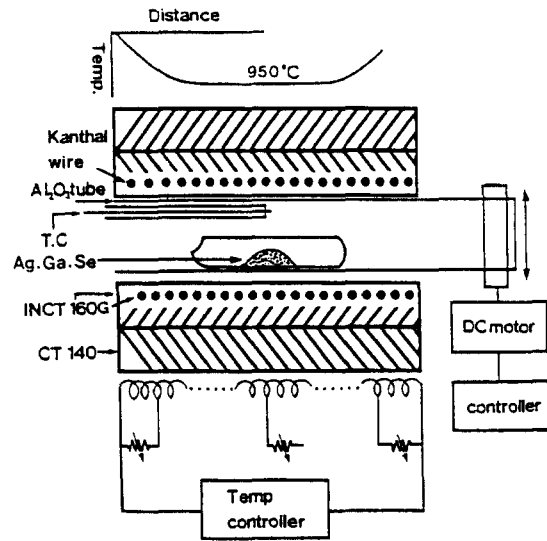


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of AgGaSe₂ polycrystal.

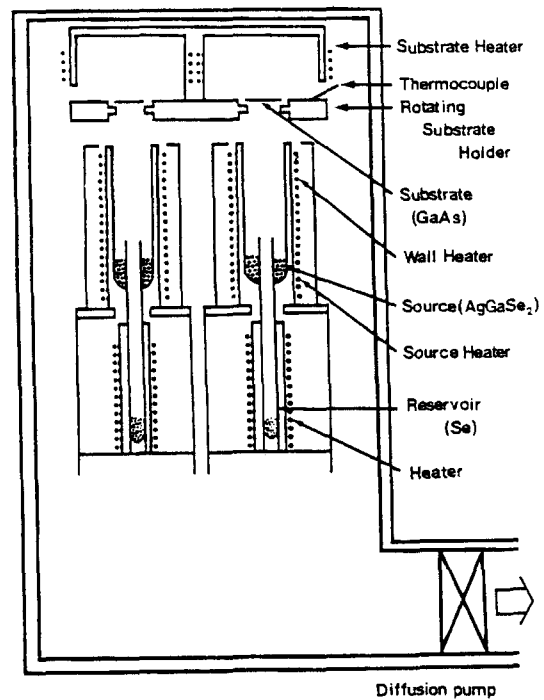


Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

조, 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 AgGaSe₂ 단결정 박막의 결정성은 이중결정 X선 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 3cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이 때 X-선은 Cu-K α 인 파장 1.542Å을 사용하였다. AgGaSe₂ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer(Tencor, α -step 200)으로 측정하였다.

2-4. Hall 효과

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하

고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2KG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293K에서 30K까지 변화시키면서 van der Pauw방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

2-5. 광전류 (Photocurrent) 측정

AgGaSe₂ 단결정 박막표면에 단색광을 쬐어 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier (Ithaco, 391A) 로 증폭하고 X-Y recorder (MFE, 815M) 로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자 (Jarrell Ash, 82-000, f:0.5m series용) 는 1180 grooves/nm (λ:190nm~910nm) 를 사용하였다.

2-6. 광발광 (Photoluminescence) 측정

성장된 AgGaSe₂ 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Ne Laser (Nippon, 632.8nm, 50mW) 를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping하고 monochromator로 분광하였고 분광된 빛을 PM tube (RCA, C3-1034) 로 받아 lock-in-amplifier로 증폭하여 X-Y recorder로 기록하였다. 이때 cryogenic helium refrigerator (AP, CSA-202B) 로 cryostat (AP, DE-2025) 의 온도를 상온에서 저온으로 내리면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. AgGaSe₂의 결정구조 및 화학 양론적 조성비

3-1-1. 다결정 AgGaSe₂의 결정구조

합성된 AgGaSe₂ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig.3에 보였다. Fig.3의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ값이 JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법¹⁰⁾으로 구한 결과를 Fig. 4에 보였다. 그림에서 보는바와 같이 다결정의 격자상수는 a₀=5.998 Å과 c₀=10.872 Å이었다. 이 값들은 Hanh¹⁵⁾ 등이 보고한 격자상수 a₀=5.973 Å 및 c₀=10.880 Å과 잘 일치함을 알 수 있었다.

3-1-2. AgGaSe₂ 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 AgGaSe₂ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs (100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 630℃, 기판의 온도를 400~460℃로 변화시키면서 성장하였다. Fig.5는 기판의 온도를 420℃로 하여 성장한 단결정 박막으로 10K에서 측정한 광발광 (photoluminescence) 스펙트럼으로서 688.5nm (1.8008eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton에 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.6과 같이 기판의 온도가 420℃일 때 반치폭 (FWHM) 값이 136arcsec로 가장 작았

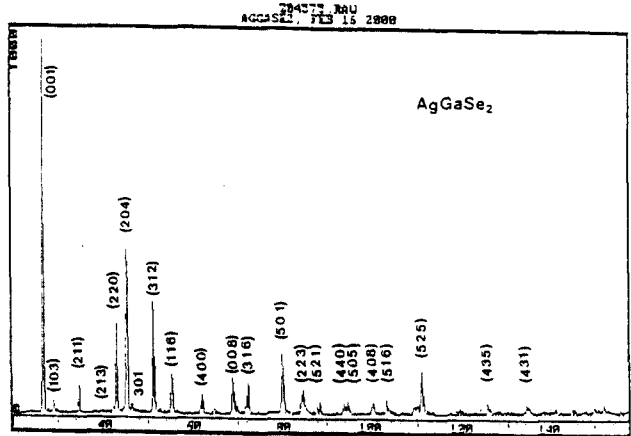


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AgGaSe₂ polycrystal.

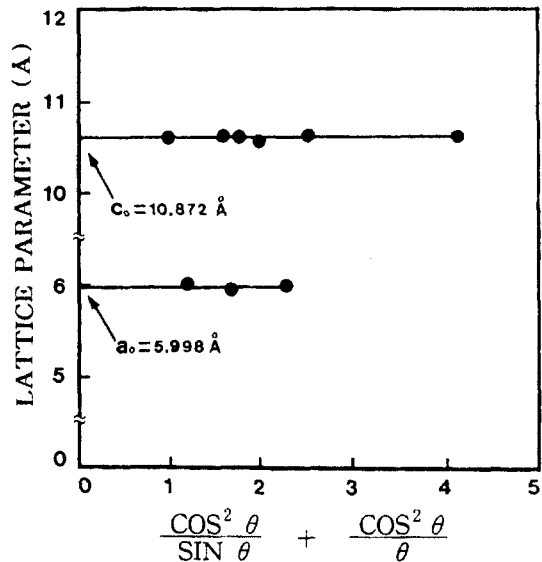


Fig. 4. Lattice parameter a₀, c₀ of AgGaSe₂.

다. 이러한 측정 결과로부터 증발원의 온도가 630℃, 기판의 온도가 420℃일 때 열역학적인 평행 상태가 되어 단결정 박막의 결정성이 가장 좋아 최적의 성장 조건임을 알 수 있었다. AgGaSe₂ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 7과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ와 δ를 Greninger¹²⁾ 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 AgGaSe₂ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 7은 (001) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 630℃, 기판의 온도를 420℃로 하여 성장한 AgGaSe₂ 단결정 박막의 두께는 α-step profilometer로 측정한 결과 2.1μm로 성장되었음을 알 수 있었다.

3-2. AgGaSe₂ 결정의 화학 양론적 조성비

AgGaSe₂ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6N의 순도를 갖는 Ag, Ga, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준

Table 1. EDS data of AgGaSe₂ polycrystal and single crystal thin film. atomic(%)

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting(%)	Growth(%)	Starting(%)	Growth(%)
Ag	32.151	32.187	32.187	32.185
Ga	20.780	20.821	20.821	20.822
Se	47.069	46.992	46.992	46.993

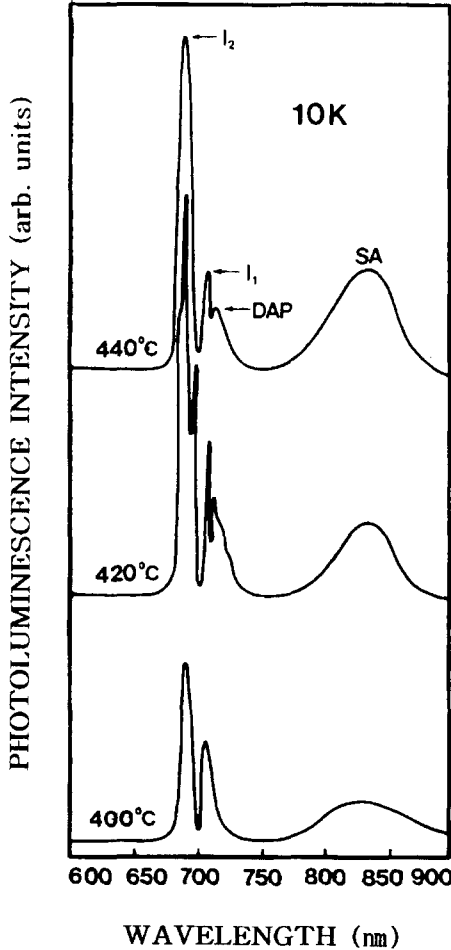


Fig. 5. PL spectra at 10K according to the substrate temperature variation.

으로 하여 측정했으며, Ag와 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.

3-3. Hall 효과

성장된 AgGaSe₂ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293K에서 30K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ값을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는바와 같이 이동도가 상온에서는 129cm²/V·s였으며 Fujita 등¹³⁾의 결과와 같이 150K에서 293K까지는 격자 산란 (lattice scattering), 30K에서 150K까지는 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

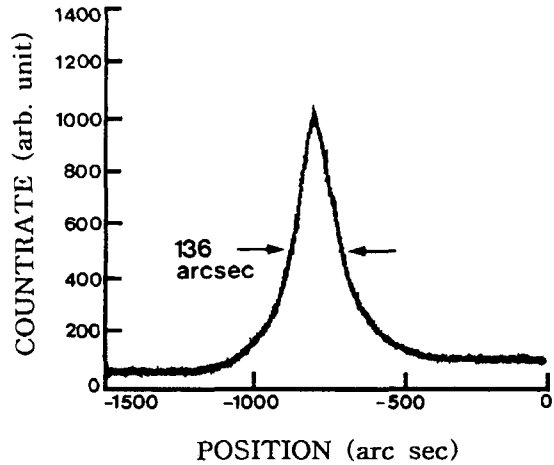


Fig. 6. Double crystal X-ray rocking curve of AgGaSe₂ single crystal thin film.

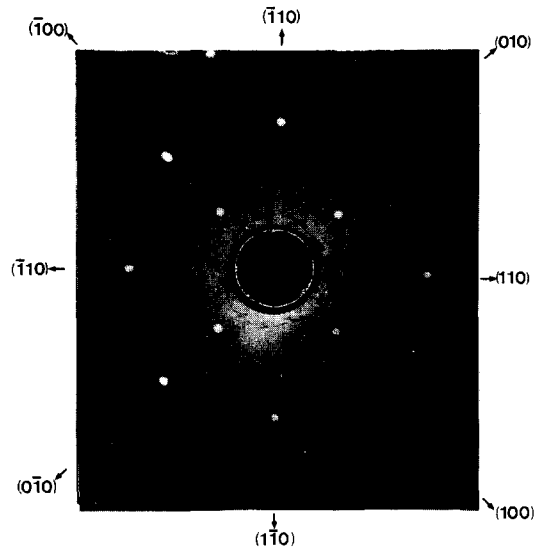


Fig. 7. Back-reflection Laue patterns for the (001) plane.

(n) 값은 Fig. 9와 같다. 주개의 이온화 에너지 E_a는 n ∝ exp(-E_a/kT)로부터 Fig. 9의 기울기에서 구한 결과 139meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 AgGaSe₂ 단결정 박막은 self activated에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

3-4. AgGaSe₂ 단결정 박막의 에너지 띠간격

단결정 박막의 광흡수 특성은 Fig. 10과 같다. AgGaSe₂는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광 energy (hν) 및 광흡수 계수 (α)와 AgGaSe₂ 단결정 박막의 energy gap (E_g) 사이에는

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \tag{1}$$

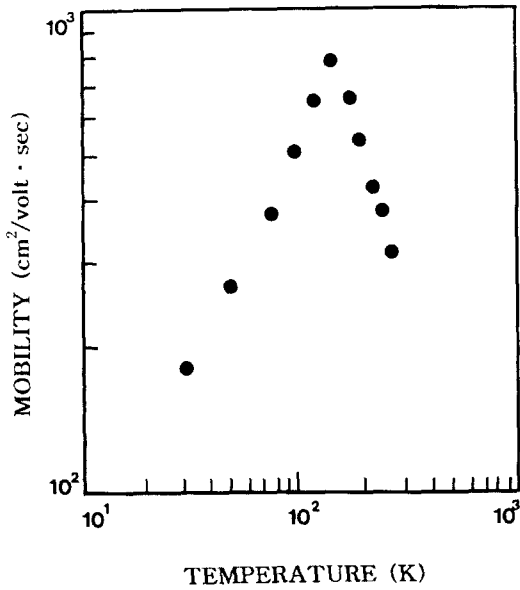


Fig. 8. Temperature dependence of mobility for AgGaSe₂ single crystal thin film.

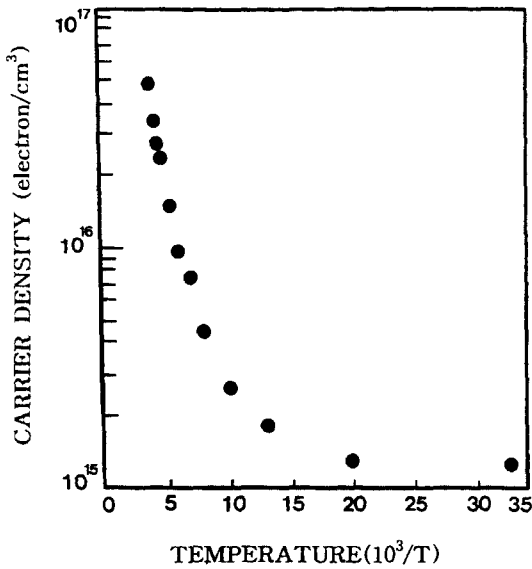


Fig. 9. Temperature dependence of carrier density for AgGaSe₂ single crystal thin film.

의 관계가 있다. Fig. 11에서 직선이 $(\alpha h\nu)^2=0$ 인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당된다. 기관의 온도가 420°C일 때 AgGaSe₂ 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 1.81eV였다.

3-5. 광전류 (Photocurrent)

Fig. 12는 AgGaSe₂ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293K에서 10K까지 측정한 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 2와 같다. 광전류 스펙트럼에 대하여 Gudden 등^{14,15}은 광전도 재료를 물질 자체의 고유한 성질에 직접 관계되는 idiochromatic 물질과 불순물 또는 vacancy defect와 같은 imperfection에 직접 관계하는 allochromatic 물질로 분류하였다. Idio-

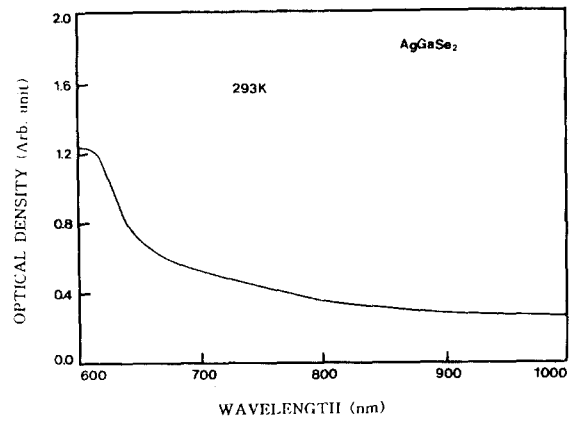


Fig. 10. Optical absorption spectrum of AgGaSe₂ single crystal thin film.

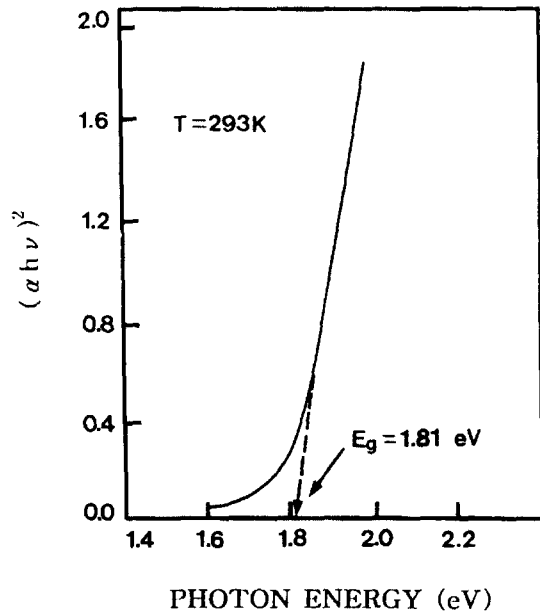


Fig. 11. Plots $(\alpha h\nu)^2$ versus the incident photon energy $h\nu$ for AgGaSe₂ single crystal thin film.

chromatic 물질은 흡수단의 파장(에너지)에서 광전도도가 극대를 이루는 물질이며 allochromatic 물질은 imperfection에 기인하는 장파장대 근방에서 광전도도가 극대를 이루는 물질이다. Allochromatic 물질에서 imperfection이 하는 역할은 네가지로 나누어 살펴볼 수 있다.¹⁶⁾ 첫째는 주개와 받개에 의한 암전도도의 변화이다. n형의 경우 주개는 전도도 증가에 기여하는 반면, 받개는 감소에 기여한다. 둘째는 재결합 중심에 의한 광전도도의 감소이다. 셋째는 trapping 중심으로 작용하거나 감도를 증가시키는 imperfection은 응답속도(전자의 수명)를 감소시키고 감도를 감소시키는 imperfection은 응답속도를 증가시킨다. 넷째는 imperfection에 기인하는 광전도도의 극대는 장파장대로 변위된다. 그러므로 AgGaSe₂ 단결정 박막의 광전류 봉우리는 에너지 띠간격에 기인하는 봉우리로 관측되었다. 따라서 Varshni 공식¹⁷⁾에 의해 AgGaSe₂ 단결정 박막의 온도 의존성에 의한 에너지 띠간격 $E_g(T)$ 는 AgGaSe₂ 단결정 박막의 band edge에 해당되는 광전류 peak energy의 온

Table 2. Temperature dependence of PC peaks for AgGaSe₂ single crystal thin film.

Temp. (K)	Wavelength		Energy difference	ΔS_o or ΔC_r	Fine structure
	(nm)	(eV)			
293	684.2	1.8120	0.1762	ΔC_r	A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
	623.6	1.9882	0.2493	ΔS_o	B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$)
	554.1	2.2375			C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
200	658.5	1.8828	0.1760	ΔC_r	A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
	602.2	2.0588	0.2496	ΔS_o	B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$)
	537.1	2.3084			C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
100	636.0	1.9494	2.1255	ΔC_r	A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
	583.3	0.1761	2.3747	ΔS_o	B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$)
	522.1	0.2492			C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
50	627.9	1.9745	0.1761	ΔC_r	A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
	576.5	2.1506	0.2494	ΔS_o	B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$)
	516.6	2.4000			C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
10	624.4	1.9856	0.1762	ΔC_r	A($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)
	573.5	2.1618	0.2494	ΔS_o	B($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$)
	514.2	2.4112			C($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$)

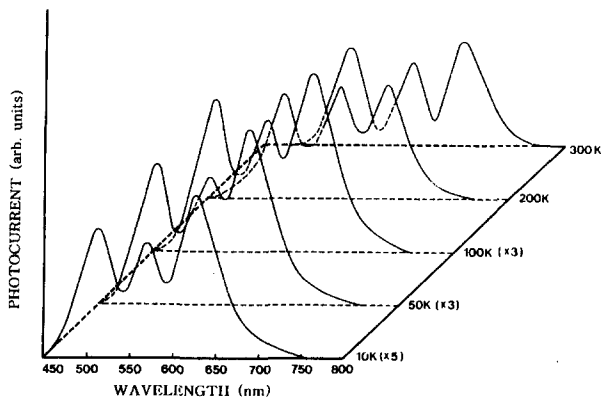


Fig. 12. Photocurrent spectra of AgGaSe₂ single crystal thin film.

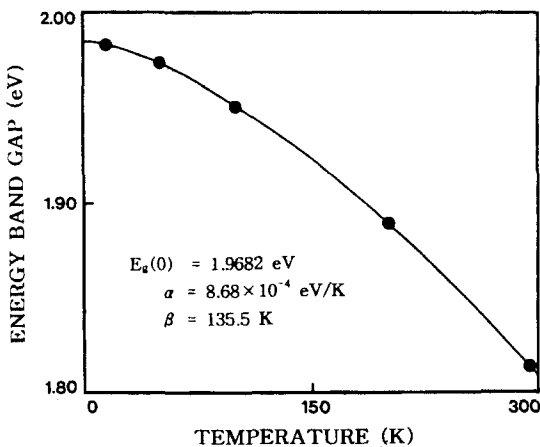


Fig. 13. Temperature dependence of the energy gap in AgGaSe₂ single crystal thin films. (The solid line represents the fit to the Varshni equation.)

도의존성으로 Fig. 13과 같다. 온도가 저온으로 내려감에 따라 광전류 peak energy 는 선형적으로 증가하고 있으며 varshni 관계식은

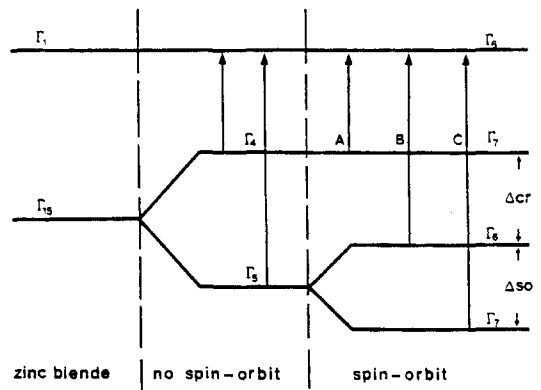


Fig. 14. Fine structure for energy level of AgGaSe₂.

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

이다. 이때 $E_g(0)$ 는 0K 에서 에너지갭, α , β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 1.9862eV 이고 $\alpha = 8.68 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, $\beta = 135.5 \text{ K}$ 이다. Fig. 12에서 에너지 띠간격에 대응하는 광전류 봉우리보다 단파장 영역에서 광전류가 감소한다. 그 이유는 단파장 영역에서 흡수계수가 매우 크기 때문에 차단파장이 만들어지고, 광흡수는 대부분 재결합 시간이 짧은 표면에서 일어난다. 이때 생긴 전자와 정공은 바로 결합하게 되어 전도전자로서의 수명이 짧아 에너지 띠간격에 대응하는 봉우리보다 단파장 영역에서는 광전류 감소현상이 일어난다. Fig. 12의 광전류 봉우리들은 Fig. 14의 미세구조⁽⁸⁾에 의해서 다음과 같이 분석된다. 293K에서 10K까지 AgGaSe₂ 단결정 박막에서 관측된 세개의 봉우리는 A ($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$), B ($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$), C ($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$) 전이에 의한 광전류 봉우리가 관측된 것으로 판단된다. Table 2의 10K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전차대가 갈라짐에 의해 생긴 ΔC_r 의 측정값은 약 0.1762eV인데 Tell 등⁽⁸⁾이 보고한 0.25eV값과 오차값이 0.0738eV임을 알 수 있고, ΔS_o

의 측정값 0.2494eV 역시 Tell 등¹⁸⁾이 보고한 0.2310eV 값과 오차값이 0.0184eV 이어서 거의 일치하고 있다. 이때 10K 에서 측정되어진 ΔC_v과 ΔS_v의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

3-6. AgGaSe₂ 단결정 박막의 PL 스펙트럼

Fig. 15는 AgGaSe₂ 단결정 박막의 10K 에서 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. Fig. 15에서 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.

$$h\nu = E_g - E^{Free}_{ex} \tag{3}$$

에서 10K 일 때, E_g를 1.9858eV로 하여 구한 binding energy는 각각 E^{Free}_{ex}는 0.1709eV 로서 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

$$h\nu = E_g - E^{Free}_{ex} - E^B_{ex} \tag{4}$$

이다. 여기서 E^B_{ex}는 결합중심에 exciton이 결합된 에너지이다. Fig.17에서 가장 우세하게 보이는 688.5nm (1.8008eV) 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{Se} 광발광 봉우리에 기인하는 I₂(D⁰,X)²⁰⁾인 것으로 생각된다. (4) 식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0141eV였으며, Haynes rule에 의하여 E_{BX}/E_D ≈ 0.1 으로부터 구한 주개의 이온화 에너지는 약 0.141eV 정도임을 알 수 있다. 또한 I₂(D⁰,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 I₁(A⁰,X)인 것으로 생

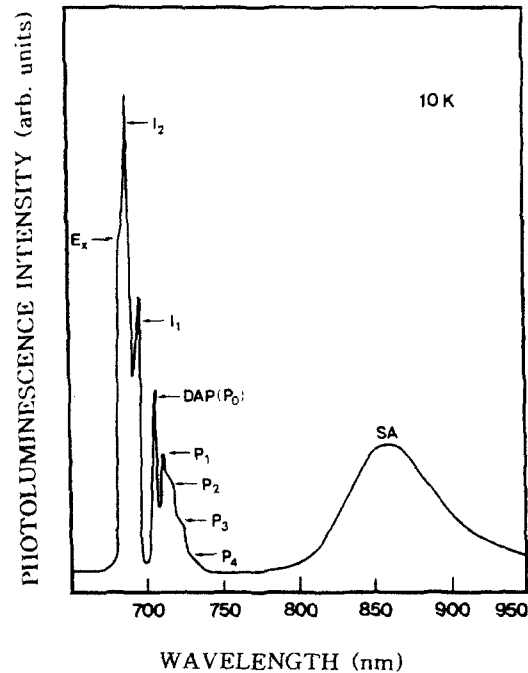


Fig. 15. Photoluminescence spectra of AgGaSe₂ single crystal thin films at 10K.

각된다. (4) 식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합 에너지는 0.0323eV임을 알 수 있고, Haynes rule에 의하여 E_{BX}/E_D ≈ 0.2로부터 반개의 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 P₁, 734.5nm (1.6880eV)는 DAP-replica P₂, 749.2nm (1.6549eV)는 DAP-replica P₃, 764.5nm (1.6217eV)는 DAP-replica P₄, 그리고 946.8nm (1.3095eV)는 self activated (SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.

4. 결 론

수평 전기로에서 AgGaSe₂ 다결정을 합성한 다음, HWE 방법으로 AgGaSe₂ 단결정 박막을 성장하여 기본 물성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 합성된 AgGaSe₂ 다결정의 X-선 회절 무늬로부터 외삽법으로 구한 격자 상수는 a₀=5.998 Å, c₀=10.872 Å였다. AgGaSe₂ 단결정 박막은 기판의 온도를 420 °C, 증발원의 온도를 630 °C로 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.

2) AgGaSe₂ 단결정 박막의 hall 효과를 측정한 결과 n형 반도체임을 알 수 있었다. 운반자 농도의 ln(n) 대 1/T에서 구한 불순물 이온화 에너지는 139meV로 측정되었다. Hall 이동도는 30K에서 150K까지는 불순물 산란에 기인

하고 150K에서 293K까지는 격자 산란에 따라 감소하였다.

3) HWE 방법으로 성장한 AgGaSe₂ 단결정 박막의 광 흡수 특성 조사에 의해 상온에서 energy gap이 1.81 eV 임을 알았다.

4) AgGaSe₂ 단결정 박막의 광전류 봉우리들은 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리와 단파장대에서 가전자 갈라짐에 의한 광전류 봉우리가 관측되었다. 광전류 봉우리의 10K에서 단파장대 가전자대 갈라짐 (splitting)에 의해서 측정된 ΔC_c (crystal field splitting)은 0.1762eV, ΔS_o (spin orbit splitting)는 0.2494eV였다. 이때 10K에서 측정되어진 ΔC_c 과 ΔS_o 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

5) 광발광 측정으로부터 우리는 질이 좋은 결정에서만 관측되는 free exciton 발광을 관측하였다. n-형임을 나타내는 매우 강한 세기의 중성 주개 bound exciton의 반폭치는 8meV이었고 결합에너지는 14.1meV, 그리고 이온화 에너지는 141meV였다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해서 연구된 논문임.

참고 문헌

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).
7. B. Tell, and H. M. Kasper, *Phys. Rev. B*, **4** (12), pp. 4455-4459 (1971).
8. K. J. Hong, and T. S. Jeong, *J. Cryst. Growth*, **218**, pp. 19-26 (2000).
9. K. J. Hong, and T. S. Jeong, *J. Cryst. Growth*, **172**, pp. 89-96 (1997).
10. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions*, chap 11, Caddson- Wesley (1985).
11. H. Hahn, and G. Storer, *Z. Anorg. Chem.*, Vol. **271**, pp. 153-156 (1953).
12. Elizabeth A. wood, *Crystal Orientation manual*, Columbia university press (1963).
13. H. Fujita, *J. Phys. Soc., Jpn.*, **20**, pp.109-113 (1965).
14. B. den and R. B. GudPohl, *Z. Physik*, **3**, pp.98-102 (1920).
15. B. Gudden and R. Pohl, *Z. Physik*, **5**, pp.176-179 (1921).
16. R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, pp.130-132. Wiley, New York (1960).
17. Y. P. Varshni, *Physica*, **34**, pp.149-151 (1967).
18. B. Tell, and J. C. Shay, *Phys. Rev.*, **B,6** (8) pp. 3008-3012 (1972).
19. J. E. Jaffe, and Alex Zunger, *Phys. Rev.*, **B,29** (4), No. 4, pp. 1982-2006 (1984).
20. Boy D, G. D., Kasper, H. M., and McFee, *J. Quantum Electro QE7*, pp.563-567, (1971).