

Growth and optical properties for MgGa₂Se₄ single crystal thin film by hot wall epitaxy

Jong Dae Moon and Kwang Joon Hong^{*†}

Department of Electrical Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

^{*}Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received April 15, 2011)

(Revised May 25, 2011)

(Accepted May 27, 2011)

Abstract A stoichiometric mixture of evaporating materials for MgGa₂Se₄ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. The crystal structure of these compounds has a rhombohedral structure with lattice constants $a_0 = 3.953 \text{ \AA}$, $c_0 = 38.890 \text{ \AA}$. To obtain the single crystal thin films, MgGa₂Se₄ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperatures were 610°C and 400°C, respectively. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by the double crystal X-ray rocking curve and X-ray diffraction ω -2 θ scans. The carrier density and mobility of MgGa₂Se₄ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method were $6.21 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $248 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ at 293 K, respectively. The optical absorption of MgGa₂Se₄ single crystal thin films was investigated in the temperature range from 10 K to 293 K. The temperature dependence of the optical energy gap of the MgGa₂Se₄ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's equation, $E_g(T) = E_g(0) - (\alpha T^2/T + \beta)$. The constants of Varshni's equation had the values of $E_g(0) = 2.34 \text{ eV}$, $\alpha = 8.80 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ and $\beta = 251 \text{ K}$, respectively.

Key words MgGa₂Se₄, Optimum conditions of growth, Carrier density, Mobility, Varshni's equation, Optical energy gap

Hot wall epitaxy법에 의한 MgGa₂Se₄ 단결정 박막 성장과 광학적 특성

문종대, 홍광준^{*†}

동신대학교 전기공학과, 나주, 520-714

^{*}조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

(2011년 4월 15일 접수)

(2011년 5월 25일 심사완료)

(2011년 5월 27일 게재확정)

요약 단결정 성장을 위한 MgGa₂Se₄ 다결정은 수평 전기로에서 합성하였으며, 결정구조는 rhombohedral이고 격자상수 a_0 는 3.953 \AA , c_0 는 38.890 \AA 였다. MgGa₂Se₄ 단결정박막은 HWE(Hot Wall Epitaxy) 방법으로 반절연성 GaAs(100)기판에 성장시켰다. 단결정박막의 성장 조건은 증발원의 온도 610°C, 기판의 온도 400°C에서 진행되었으며 성장 속도는 $0.5 \mu\text{m/h}$ 였다. 단결정박막의 결정성은 이중 결정 x-선 회절곡선의 반폭치와 X-선 회절무늬의 ω -2 θ 로부터 구하여 최적 성장 조건을 알 수 있었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293 K에서 각각 $6.21 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, $248 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ 였다. MgGa₂Se₄/SI(Semi-Insulated) GaAs(100) 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼을 10 K에서 293 K까지 측정하였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 에너지 갭 $E_g(T)$ 는 varshni 공식 $E_g(T) = E_g(0) - (\alpha T^2/T + \beta)$ 을 잘 만족함을 알 수 있었다. 여기서 $E_g(0) = 2.34 \text{ eV}$, $\alpha = 8.81 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, $\beta = 251 \text{ K}$ 였다.

1. 서론

MgGa₂Se₄는 II-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서

에너지 띠틈격이 2.20 eV인 직접 천이형 반도체[1-3]이어서 태양전지[4], 광전 메모리 소자[5], 광전도 소자[6], LED[7] 등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정성장 과 물성연구가 활발히 진행되고 있다. 성장 방법들은 Bridgman-Stockbarger Technique[1], Zone Levelling [2], Iodine Vapour Transport[4], Liquid Encapsulated Czochralski(LEC)법[5], 진공 증착법[6], e-Beam 증착법

[†]Corresponding author

Tel: +82-62-230-6637

Fax: +82-61-330-3103

E-mail: kjhong@chosun.ac.kr

[7], Hot Wall Epitaxy(HWE)[8] 등이 있다. HWE 방법은 증발원을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록하는 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].

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 수평로에서 용융 성장법으로 $MgGa_2Se_4$ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 기판 위에 $MgGa_2Se_4$ 단결정 박막을 성장시켰다. 단결정 박막의 결정성은 이중 결정 x-선 회절곡선의 반폭치와 X-선 회절무늬의 ω -2 θ 로부터 구하여 최적 성장 조건을 구하였다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여, 온도에 의존하는 운전자 농도와 이동도를 구하였다. 또한 광흡수 스펙트럼으로부터 광학적 에너지갭을 구하여 광전기적 소자로서의 가능성을 알아보았다.

2. 실험

$MgGa_2Se_4$ 다결정 합성은 성분원소인 Mg(Aldrich, 5N), Ga(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)를 몰비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 1(a)의 수평 전기로에서 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 성분원소의 증기압 증가로 인하여 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 온도를 올리면서 로중심의 온도가 500°C 에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고, ampoule을 좌우로 회전시키면서 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 온도를 올리기 시작하여 1000°C 에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연냉각 시킨 후 합성된 다결정을 HWE source용 $MgGa_2Se_4$ 덩어리(ingot)로 하였다.

HWE에 의한 단결정 박막 성장은 Fig. 1(b)와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 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 $MgGa_2Se_4$ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. 단결정 박막은 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 를 5:1:1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 $0.5 \mu\text{m}/\text{h}$ 성장 속도로 성장시켰다.

광전류(Photocurrent) 측정은 광전류 측정셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC전원을 연결 하여 단색광

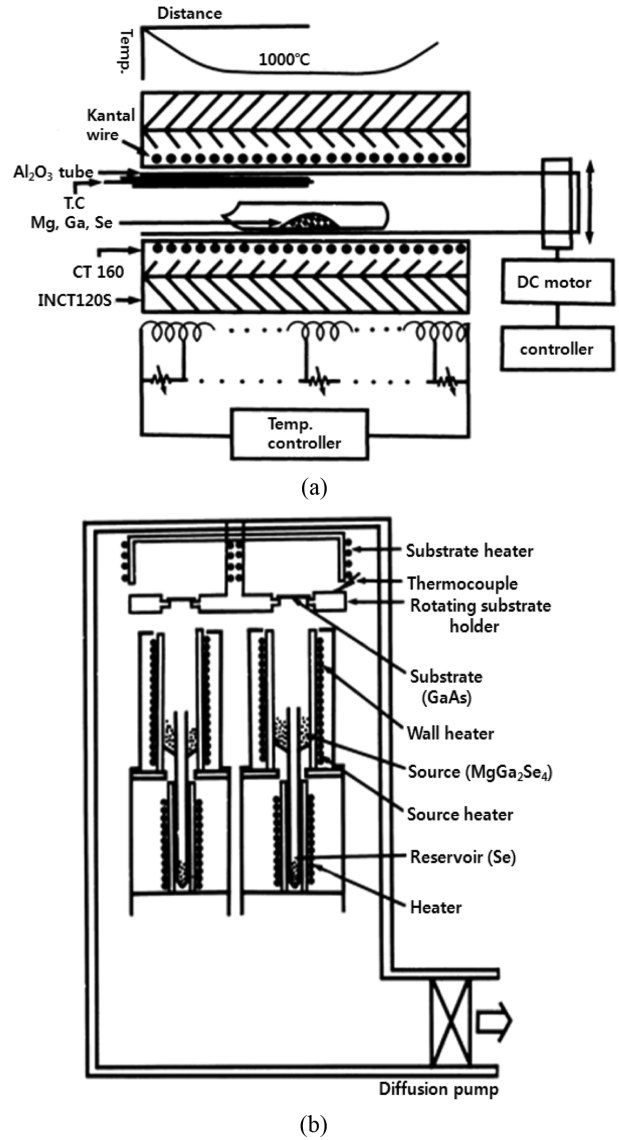


Fig. 1. (a) Horizontal furnace for synthesis of $MgGa_2Se_4$ polycrystal. (b) Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier (Ithaco, 391A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815M)로 기록하였다. 사용한 회절격자(Jarrell Ash, 82-000, f: 0.5 m series)는 1180 grooves/nm (λ : 190~910 nm)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. $MgGa_2Se_4$ 다결정의 결정구조

합성된 $MgGa_2Se_4$ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 2에 보였다. Fig. 2의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 2θ 값이 JCPDS(Joint Committee

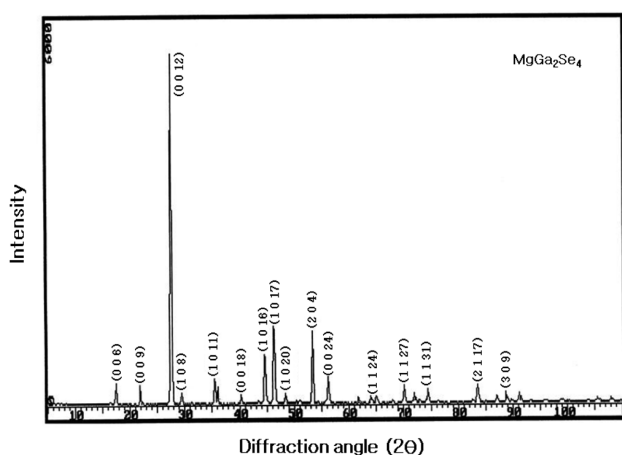


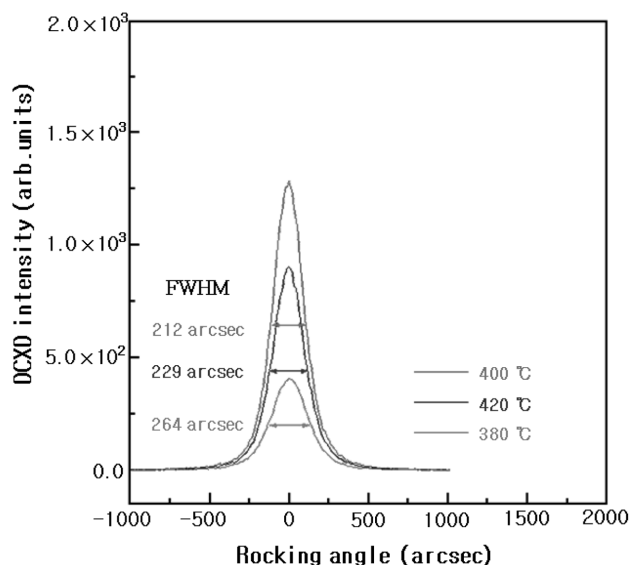
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of MgGa₂Se₄ polycrystal.

on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 rhombohedral로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법 [10]으로 구한 결과 $a_0 = 3.953 \text{ \AA}$, $c_0 = 38.890 \text{ \AA}$ 였다. 이 값은 Kim 등[11]이 보고한 격자 상수 $a_0 = 3.950 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 38.893 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

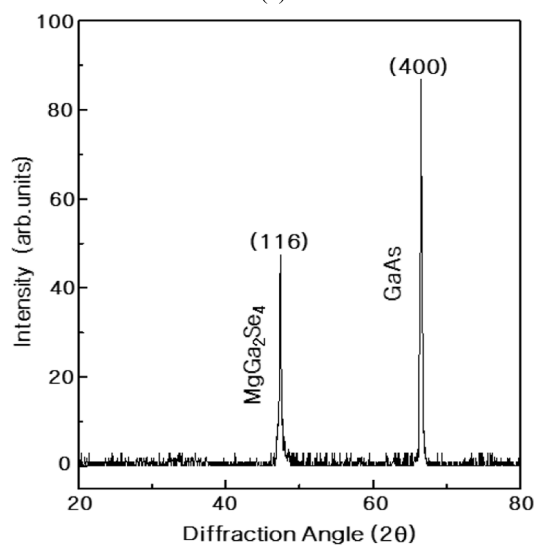
3.2. MgGa₂Se₄ 단결정 박막 성장 조건과 결정 성장면

HWE에 의한 MgGa₂Se₄ 단결정 박막 성장은 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching한 후 580°C에서 20분 동안 열처리하였으며, 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 380~420°C로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 3(a)의 MgGa₂Se₄ 단결정 박막의 이중결정 X선 회절곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하고, 기판의 온도가 380°C일 때 264 arcsec, 400°C일 때 212 arcsec, 420°C일 때 229 arcsec였다. 단결정박막은 증발원의 온도가 610°C, 기판의 온도가 400°C일 때 최적 성장조건임을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 5시간 30분 성장된 MgGa₂Se₄ 단결정박막의 두께는 α -step profilometer로 측정하고 결과 2.8 μm 로 성장되었음을 알았다.

최적 조건하에서 성장된 박막의 결정구조 및 방위를 알아보기 위하여 XRD 측정을 하였으며, Fig. 3(b)에 MgGa₂Se₄ 박막의 XRD pattern을 보였다. 관측된 회절 peak는 MgGa₂Se₄(116)면과 GaAs(400)면이며, 박막은 MgGa₂Se₄(116)면으로 성장되었음을 알았다. 또한, Fig. 3(b)에서 보는 것처럼 MgGa₂Se₄(116)면 이외의 다른 회절 peak가 보이지 않아 성장된 박막은 단결정 박막의 형태로 성장되었음을 알 수 있었고, MgGa₂Se₄(116)면의 2 θ 위치는 MgGa₂Se₄의 rhombohedral 구조를 갖는 면간 거리 46.15와 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아 단결정 박막은 rhombohedral 구조로 성장되었음을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Double crystal X-ray rocking curve of MgGa₂Se₄ single crystal thin film. (b) XRD ω -2 θ scans of the MgGa₂Se₄ single crystal thin film grown under optimized conditions.

3.3. 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

MgGa₂Se₄ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분

Table 1
EDS data of MgGa₂Se₄ polycrystal and single crystal thin films

| Element | Polycrystal | | Single crystal thin film | |
|---------|----------------|--------------|--------------------------|--------------|
| | Starting (wt%) | Growth (wt%) | Starting (wt%) | Growth (wt%) |
| Mg | 14.05 | 14.22 | 14.22 | 14.32 |
| Ga | 40.30 | 40.28 | 40.28 | 40.31 |
| Se | 45.65 | 45.50 | 45.50 | 45.37 |

및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Mg, Ga, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Mg과 Ga은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 $\pm 1\%$ 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.4. Hall 효과

성장된 MgGa_2Se_4 단결정박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 10 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ 값을 Fig. 4(a)에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 $248 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ 였으며, Fujita[12]의 결과와 같이 130 K에서 293 K까지는 격자산란(lattice scattering)에 기인한 것으로 여겨지며, 10 K에서 130 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 의한 것으로 보여진다. 격자 산란은 0 K 이상의 온도에서 격자원자의 열진동 결과로서 이들 진동은 격자의 주기적 potential을 방해하고 carrier와 격자 사이에 에너지를 전달한다. 격자 진동은 온도가 증가함에 따라서 커지며 격자 산란은 고온에서 우세(domain)하게 된다. 따라서 이동도는 온도가 증가함에 따라 감소하며 격자산란에 기인한 이동도는 $T^{-2/3}$ 에 비례하여 감소한다. 또한 불순물 산란은 하전된 carrier가 MgGa_2Se_4 단결정 박막의 성장 과정에서 유입된 이온화된 불순물과 작용한 결과로 하전된 carrier는 Coulomb force 상호작용으로 편향되며 불순물 산란의 확률은 음과 양으로 하전된 이온농도의 합인 이온화된 불순물의

합 농도에 의존한다. 불순물 산란은 격자 산란과 달리 고온에서 우세화(domain)하지 못하다. 그러나 그것은 carrier들이 빨리 움직여서 불순물 근처에 머무는 시간이 짧아 효과적으로 상관될 수 없기 때문이며 불순물 산란에 의한 이동도는 $T^{3/2}$ 에 비례한다. Carrier density는 온도 $1/T$ 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수($1/T$)에 대한 $\ln n$ 값은 Fig. 4(b)와 같다. 활성화 에너지 E_d 는 $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 Fig. 4(b)의 기울기에서 구한 결과 79.8 meV 였다. 또한 Hall 효과 측정값으로 부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 MgGa_2Se_4 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

3.5. MgGa_2Se_4 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광학적 에너지 갭

MgGa_2Se_4 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 5(a)에 보였다. MgGa_2Se_4 단결정 박막은 직접 천이형 반도체[13]이기 때문에 Fig. 5(a)의 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지($h\nu$)에 대응하는 광흡수 계수(α)를 구하고 $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)$ 관계로부터 Fig. 5(b)에서 구한 에너지 갭을 Table 2에 모았다.

Fig. 6은 MgGa_2Se_4 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [13]

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

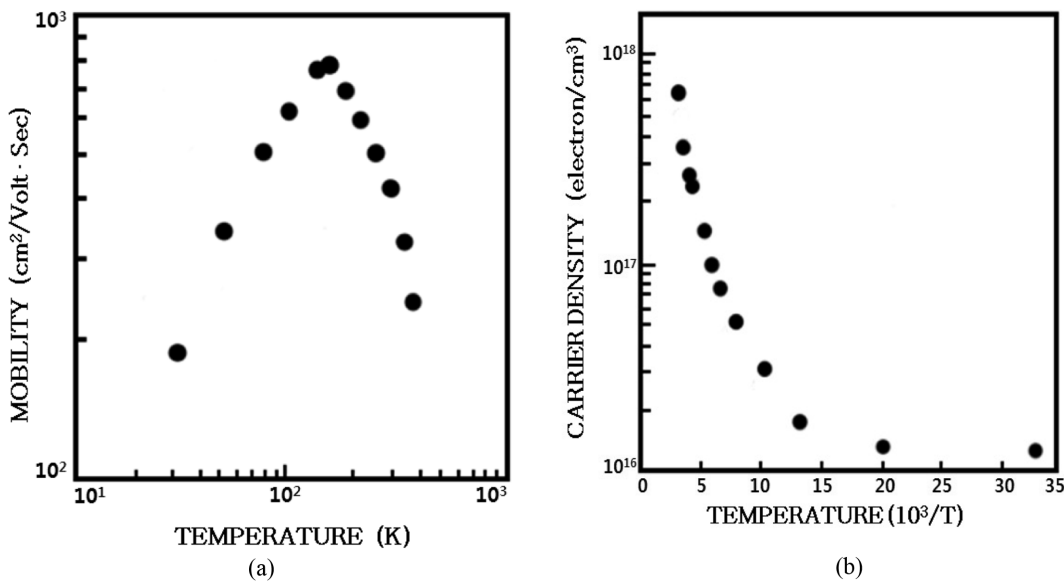


Fig. 4. (a) Temperature dependence of mobility for MgGa_2Se_4 single crystal thin films. (b) Temperature dependence of carrier density for MgGa_2Se_4 single crystal thin films.

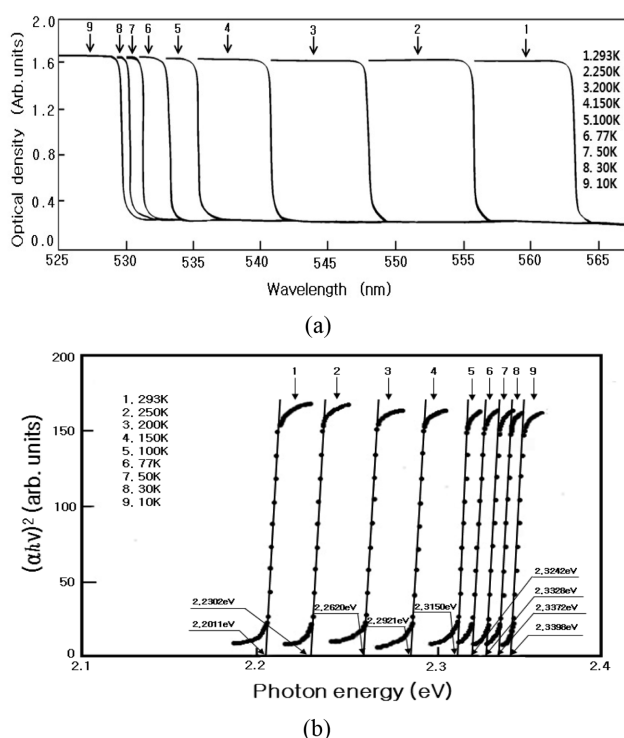


Fig. 5. (a) Optical absorption spectra according to temperature variation of MgGa₂Se₄ single crystal thin films. (b) Relation between the incident photons energy $h\nu$ and $(\alpha h\nu)^2$ in the MgGa₂Se₄ single crystal thin films.

Table 2
Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal MgGa₂Se₄ thin films

| Temp. (K) | Wavelength (nm) | Energy (eV) |
|-----------|-----------------|-------------|
| 293 | 563.3 | 2.2011 |
| 250 | 555.9 | 2.2302 |
| 200 | 548.1 | 2.2620 |
| 150 | 540.9 | 2.2921 |
| 100 | 535.6 | 2.3150 |
| 77 | 533.4 | 2.3242 |
| 50 | 531.5 | 2.3328 |
| 30 | 530.4 | 2.3373 |
| 10 | 529.9 | 2.3398 |

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 2.34 eV이고 α 는 8.81×10^{-4} eV/K, β 는 251 K이다.

4. 결 론

MgGa₂Se₄ 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과, MgGa₂Se₄ 박막은 (116) 면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 조건은 기판의 온도가 400°C, 증발원의 온도가 610°C일

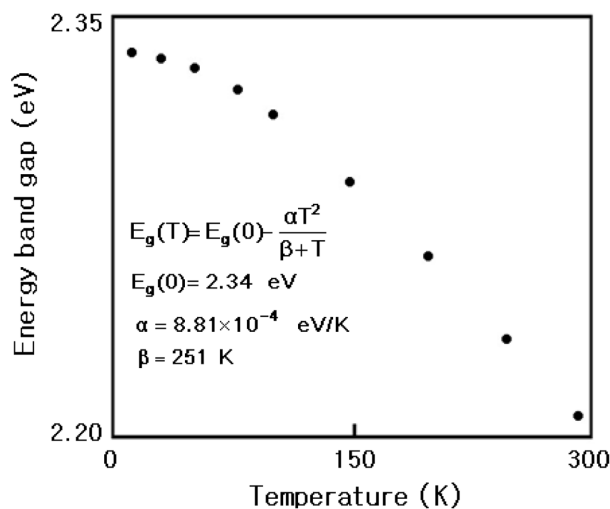


Fig. 6. Temperature dependence of energy gap in MgGa₂Se₄ single crystal thin films (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

때 이었고, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 212 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 6.21×10^{18} electron/cm³, 248 cm²/v·s인 n형의 단결정 박막이었다. 운반자 농도의 온도 의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변화하였으며, $\ln n$ 과 온도 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 79.8 meV였다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 갭 $E_g(T)$ 는 Varshni equation의 $E_g(T) = E_g(2.34) - ((8.81 \times 10^{-4})T^2)/(T + 251)$ 을 잘 만족함을 알 수 있었다. $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 $\Gamma_4(z)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이의 에너지 간격임을 알았다.

참 고 문 헌

- [1] P. Dotzel, H. Schafer and Schon "Combined infrared and raman study of the optical phonons of defect chalcopyrite single crystals", Z. Anorg. Allg. Chem. 426 (1976) 260.
- [2] H.G. Kim, K.S. Lee and K.H. Lee, "Effusion reactions in the ZnSe-MgGa₂Se₄", J. Korean Inst. Telematics Electron. 25 (1988) 402.
- [3] H.G. Kim and W.T. Kim, "Preparation and properties of spray deposited MgGa₂Se₄ nanocrystalline thin films", J. Appl. Phys. 62 (1987) 2000.
- [4] W.T. Kim, C.S. Chung, Y.G. Kim, M.S. Jin and H.G. Kim, "Photoelectrochemical properties of spray deposited n-MgGa₂Se₄ thin film", Phys. Rev. B33 (1988) 2166.
- [5] J. Filipowicz, N. Romeo and L. Tarricone, "Influence of Y-irradiation on the optical and electrical properties of MgGa₂Se₄ films", Radiat. Phys. Chem. 50(2) (1999) 175.

- [6] A.A. Vaipolin, Yu. A. Nikolaev, V. Yu. Rud and E.I. Terukov, "Radiative recombination in MgGa_2Se_4 ", *Semiconductors* 37 (2003) 432.
- [7] T.A. Hendia and L.I. Soliman, "Optical absorption behavior of evaporated MgGa_2Se_4 thin films", *Thin Solid Films* 261 (1955) 322.
- [8] K.J. Hong, T.S. Jeong and S.H. You, "Structural and optical of CuGaSe_2 layers grown by hot wall epitaxy", *J. Crystal Growth* 310 (2008) 2717.
- [9] P. Korczak and C.B. Staff, "Heterojunction formation in $(\text{Cd,Zn})\text{S}/\text{MgGa}_2\text{Se}_4$ ternary solar cells", *J. Crystal Growth* 24/25 (1974) 386.
- [10] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffractions", Caddson-Wesley, chap. 11 (1985).
- [11] H.G. Kim, W.T Kim and Y.G. Kim, "Structural and optical properties of MgGa_2Se_4 and $\text{MgGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ ", *Physical Review B* 37(14) (1988) 9469.
- [12] H. Fujita, "Electron radition damage in Cadium-Selenide crystal at liquid-helium temperrature", *J. Phys. Soc.* 20 (1965) 109.
- [13] Y.P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe^{2+} in ZnSe ", *Physica.* 34 (1967) 149.