

Hot Wall Epitaxy (HWE)법에 의해 성장된 ZnIn₂S₄ 에피레이어의 점결함 연구

홍 광 준*

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

Study on point defect for ZnIn₂S₄ epilayers grown by Hot Wall Epitaxy

Kwangjoon Hong*

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

Abstract : Single crystal ZnIn₂S₄ layers were grown on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate at 450°C with hot wall epitaxy (HWE) system by evaporating ZnIn₂S₄ source at 610°C. The temperature dependence of the energy band gap of the ZnIn₂S₄ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 2.9514 \text{ eV} - (7.24 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 489 \text{ K})$. After the as-grown ZnIn₂S₄ single crystal thin films was annealed in Zn-, S-, and In-atmospheres, the origin of point defects of ZnIn₂S₄ single crystal thin films has been investigated by the photoluminescence(PL) at 10 K. The native defects of V_{Zn}, V_S, Zn_{int}, and S_{int} obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the S-atmosphere converted ZnIn₂S₄ single crystal thin films to an optical p-type. Also, we confirmed that In in ZnIn₂S₄/GaAs did not form the native defects because In in ZnIn₂S₄ single crystal thin films existed in the form of stable bonds.

Key words : point defect, hot wall epitaxy, single crystal thin film, thermal annealing, photoluminescence

1. 서 론

ZnIn₂S₄는 II-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 2.87 eV이고 직접 띠 간격(direct band gap structure)을 갖는 민감한 광전도체이다[1,2]. 본 연구에서는 수평 전기로에서 합성된 ZnIn₂S₄ 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs (100) 위에 ZnIn₂S₄ 단결정 박막을 성장시켰다. 성장된 ZnIn₂S₄ 단결정 박막을 Zn, In 및 S 증기 분위기에서 각각 열처리한 후 광 발광 스펙트럼을 측정, 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주개에 구속된 exciton I₂(D₀,X)와 중성 받개에 구속된 exciton I₁(A₀,X)에 의한 복사 발광 봉우리 및 SA emission에 의한 광발광 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된 ZnIn₂S₄ 단결정 박막을 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 ZnIn₂S₄ 단결정 박막 내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다

2. 실험 결과 및 고찰

2.1. 광발광 스펙트럼

2.1.1. As-grown ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

Fig. 1은 10 K일 때 ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼을 나타내고 있다. 광발광 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission-영역으로

구분할 수 있다[3]. Fig. 1에서 단파장대 지역에서 미약한 세기의 420.1 nm(2.8893 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다. exciton은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \quad (1)$$

여기서 E_{ex}^{Free} 는 free exciton의 결합에너지이다.

식 (1)으로 부터 10 K일 때, E_g 를 2.9512 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 $E_{ex}^{Free} = 61.9 \text{ meV}$ 로서 Shay와 Tell[4]이 reflectivity로부터 구한 exciton의 결합에너지 62 meV와 잘 일치한다. 429.1 nm(2.8893 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton emission인 E_x 에 기인하는 것으로 생각된다. Bound exciton complex가 소멸할 때 생기는 발광스펙트럼은 free exciton보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \quad (2)$$

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 bound exciton의 결합에너지이다.

가장 우세하게 보이는 433 nm(2.8633 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_S에 기인하는 I₂(D⁰,X)인 것으로 생각된다. (2)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 26 meV임을 알 수 있었고,

Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{EX}}{E_D} \cong 0.2$ 로부터 주개의 이온화 에너지는 130 meV임을 알 수 있었다.

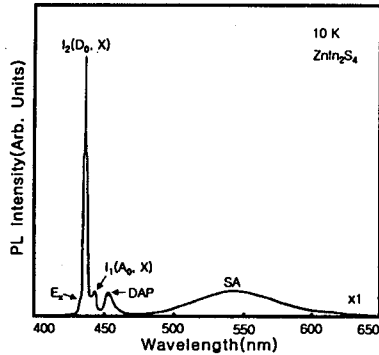


Fig. 1. Photoluminescence spectra of as-grown $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film at 10 K.

2.1.2. 열처리한 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

$ZnIn_2S_4$ 단결정 박막을 450 °C의 Zn 분위기에서 1시간 동안 열처리하여, 10 K에서 측정한 광발광 봉우리를 Fig. 2에 보였다. 열처리 이전의 10 K때의 광발광 봉우리인 Fig. 1과 비교하면 Fig. 2에서는 I_1 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 광발광 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. Zn 분위기에서 열처리하면 V_{Zn}^{-2} site가 Zn로 채워지고, $(V_{Zn}-I_S)^{-1}$ 형태의 SA center가 없어져 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에 의한 broad한 PL peak도 나타나지 않는다고 본다.

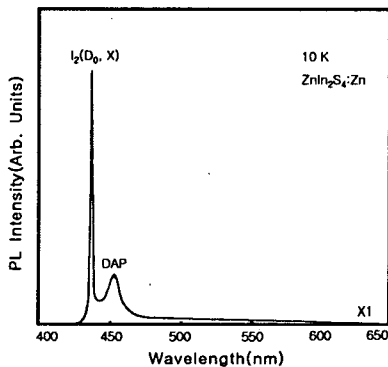


Fig. 2. Photoluminescence spectrum of $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film annealed in Zn vapour at 10 K.

3. 결론

$ZnIn_2S_4$ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. As-grown $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 10 K일때 광발광 봉우

리로부터 구한 결합에너지 E_{EX}^{Free} 는 61.9 meV임을 알았다. Zn 분위기에서 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 광발광 봉우리를 측정한 결과 Zn 분위기에서의 열처리로 Zn의 vacancy V_{Zn}^0 가 Zn로 채워져 $I_1(A_0, X)$ 이 나타나지 않는다고 고찰된다.

참고 문헌

- [1]. Richard K. Ahrenkiel and T. R. Massopust, Appl. Phys. Lett., **43**, 658 (1983).