

Growth and characterization of $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film using hot wall epitaxy method

S.Y. Choi and K.J. Hong[†]

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

(Received May 4, 2001)

Abstract The stoichiometric mixture of evaporating materials for the $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film was prepared from horizontal furnace. To obtain the $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film, $ZnIn_2S_4$ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) in the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperature were 610°C and 450°C, respectively and the growth rate of the $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film was about 0.5 μ m/hr. The crystalline structure of $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film was investigated by photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD) measurement. The carrier density and mobility of $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film measured from Hall effect by van der Pauw method are $8.51 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 291 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 °K, respectively. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c-axis of the $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit splitting ΔS_o and the crystal field splitting ΔC_r were 0.0148 eV and 0.1678 eV at 10 °K, respectively. From the photoluminescence measurement of $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film, we observed free exciton (F) typically observed only in high quality crystal and neutral donor bound exciton (D⁰, X) having very strong peak intensity. The full width at half maximum and binding energy of neutral donor bound exciton were 9meV and 26 meV, respectively. The activation energy of impurity measured by Haynes rule was 130meV.

Hot Wall Epitaxy(HWE)에 의한 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장과 특성

최승평, 홍광준[†]

조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

(2001년 5월 4일 접수)

요 약 수평 전기로에서 $ZnIn_2S_4$ 다결정을 합성하여 HWE(Hot Wall Epitaxy)방법으로 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막을 반절연성 GaAs(100) 기판 위에 성장시켰다. $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막은 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 450°C로 성장시켰고 성장 속도는 0.5 μ m/hr로 확인되었다. $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 결정성의 조사에서 10 °K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 433nm (2.8633 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났으며, 또한 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)도 133 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293 °K에서 각각 $8.51 \times 10^{17} \text{ electron/cm}^{-3}$, 291 $\text{cm}^2/\text{v-s}$ 였다. $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 광전류 단파장대 봉우리들로부터 10 °K에서 측정된 ΔC_r (crystal field splitting)은 0.1678 eV, ΔS_o (spin orbit coupling)는 0.0148 eV였다. 10 °K의 광발광 측정으로부터 고품질의 결정에서 볼 수 있는 free exciton 과 매우 강한 세기의 중성 주개 bound exciton 등의 피크가 관찰되었다. 이때 중성 주개 bound exciton의 반치폭과 결합 에너지는 각각 9 meV와 26 meV였다. 또한 Haynes rule에 의해 구한 불순물의 활성화 에너지는 130 meV였다.

1. 서 론

$ZnIn_2S_4$ 는 II-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 에

너지 띠간격 E_g 가 2.86 eV이고 직접 띠간격(direct band gap structure)을 갖는 민감한 광전도체이다[1-3]. 또한 Schottky-barrier photodetector, photoresistor, switch 소자등에 다양하게 사용될 수 있어 지난 수년간에 걸쳐 연구가 진행되어 왔다[4, 5].

$ZnIn_2S_4$ 의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique[6], zone levelling[7], iodine vapour transport[8],

[†]Corresponding author

Tel: 82-62-230-7161

Fax: 82-62-234-4326

E-mail: spchoi@mail.chosun.ac.kr

LEC(liquid encapsulated czochralski)법[9], 진공 증착법[10], e-beam 증착법[11], HWE(Hot Wall Epitaxy) [12-14] 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달해 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열평형 상태에 가까운 조건하에서 결정 육성이 가능하여 양질의 박막을 만들 수 있고 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[16].

Bridgman-Stockbarger technique[10], chemical vapour transport[11]법으로 성장시킨 ZnIn₂S₄ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 기본 물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 6N의 Zn, In, S 시료를 mole비로 칭량하여 starting element로 사용하여, 제작된 수평 전기로에서 용융 성장법으로 ZnIn₂S₄ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)를 이용하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 ZnIn₂S₄ 다결정을 HWE 방법을 이용하여 반질연성 GaAs(100)기판 위에 ZnIn₂S₄/GaAs epilayer를 성장시켰으며, 결정성은 photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 회절 곡선(double crystal X-ray diffraction rocking curve, DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 그리고 온도 의존성의 광전류(photocurrent) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 에너지 준위의 분리(splitting) ΔCr과 ΔSo를 알아보았다. 또한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 시간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위를 분석하여, 광전소자(opto-electric device)로의 응용 가능성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. ZnIn₂S₄ 다결정 합성

성분원소인 Zn(Aldrich, 6 N), In(Aldrich, 6 N), S(Aldrich, 6 N)를 mole비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10⁻⁶ torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 제작하였다. 제작된 ampoule을 Fig. 1과 같은 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승

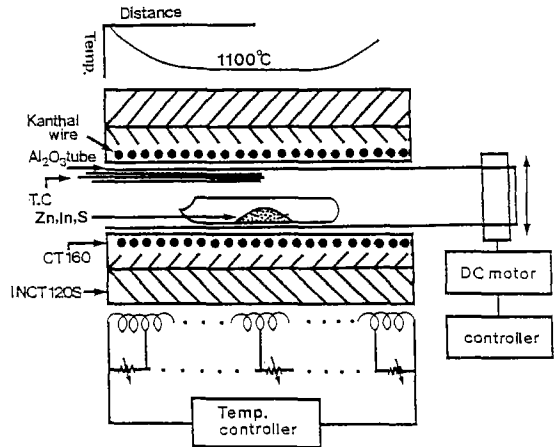


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesis of ZnIn₂S₄ polycrystal.

으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 승온시키면서 노 중심의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지하였다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 다시 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1100°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ZnIn₂S₄ 덩어리(ingot)을 제조하였다.

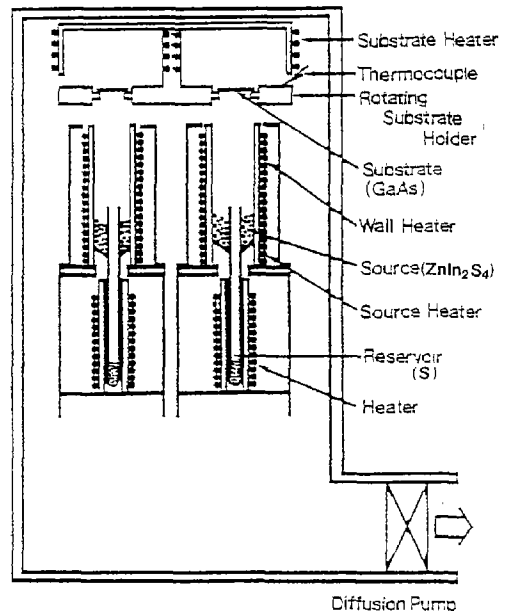


Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

2.2. HWE에 의한 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장

$ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장을 위하여 Fig. 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기관으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 텅스텐을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 $ZnIn_2S_4$ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기관으로 사용하였다. $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막은 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ 를 5:1:1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기관과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 $0.5 \mu\text{m/hr}$ 성장 속도로 성장시켰다.

2.3. 결정 구조

합성된 다결정 $ZnIn_2S_4$ 의 결정구조, 격자상수를 분말법을 이용하여 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 $ZnIn_2S_4$ 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 3 cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이 때 X선은 Cu-K α 인 파장 1.542 \AA 를 사용하였다. $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer (Tencor, α -step 200)으로 측정하였다.

2.4. Hall 효과

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2 kg의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293 K에서 30 K까지 변화시키면서 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

2.5. 광전류(Photocurrent) 측정

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, 815 M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절 격자(Jarrell Ash, 82 - 000, $f : 0.5 \text{ m}$ series용)는 1180 grooves/nm ($\lambda : 190 \text{ nm} \sim 910 \text{ nm}$)를 사용하였다.

2.6. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Cd 레이저

(Nippon, 325 nm, 50 mW)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. 실험 결과 및 고찰

3.1.1. $ZnIn_2S_4$ 다결정의 결정구조

합성된 $ZnIn_2S_4$ 다결정을 분말로 만들어 측정된 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(Joint Committee

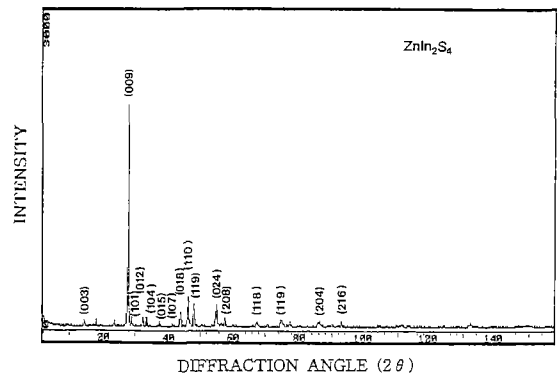


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $ZnIn_2S_4$ polycrystal.

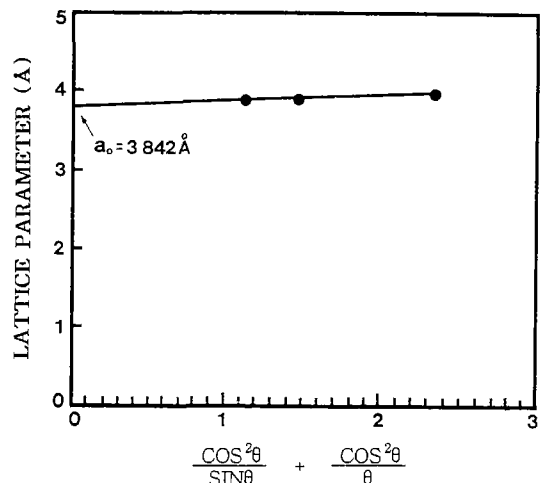


Fig. 4. Lattice constant a_0 of $ZnIn_2S_4$ polycrystal.

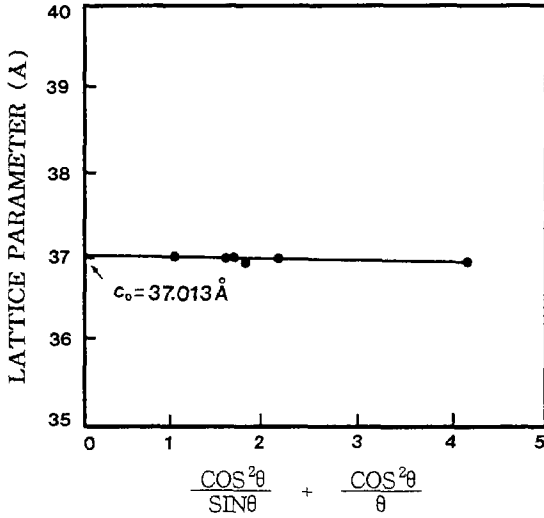


Fig. 5. Lattice constant c_0 of ZnIn₂S₄ polystal.

on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 hexagonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[15]으로 구한 결과를 각각 Fig. 4와 5에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 $a_0 = 3.852 \text{ \AA}$, $c_0 = 37.023 \text{ \AA}$ 였다. 이 값은 S.Shionoya[4] 등이 보고한 $a_0 = 3.87 \text{ \AA}$, $c_0 = 37.01 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.1.2. ZnIn₂S₄ 단결정 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 ZnIn₂S₄ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반결연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 430~470°C로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 6은 기판의 온도를 450°C로 하여 성장한 ZnIn₂S₄ 단결정 박막 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로 10 °K에서 433 nm(2.8633 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 이중결정 X-선 회절곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정 한 결과, Fig. 7과 같이 기판의 온도가 450°C일 때 반폭치(FWHM)값이 133 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 450°C, 증발원의 온도가 610°C임을 알 수 있었다. ZnIn₂S₄ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를

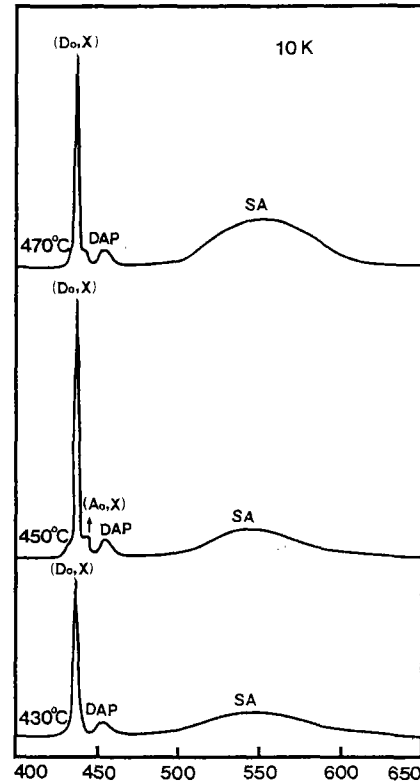


Fig. 6. PL spectrum at 10 °K for various substrate temperatures.

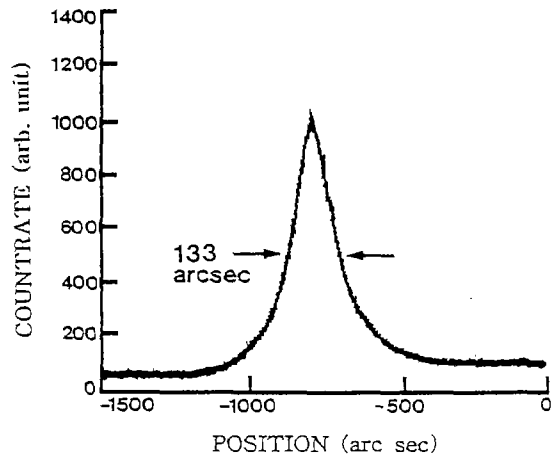


Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of ZnIn₂S₄ single crystal thin film.

Greninger[16] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 ZnIn₂S₄ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진

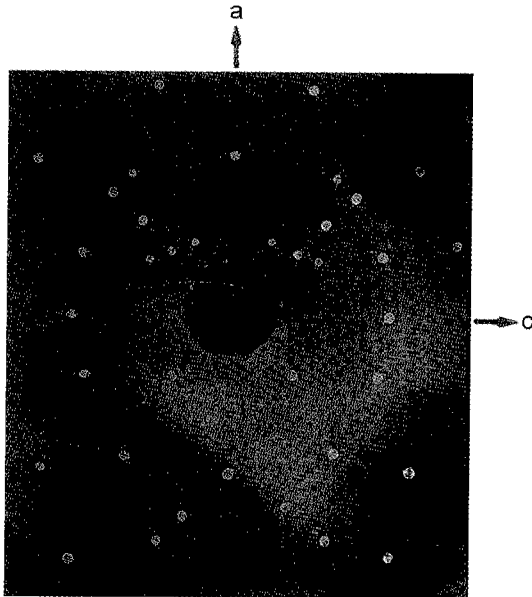


Fig. 8. Back-reflection Laue patterns for the ZnIn₂S₄ (110) planes.

의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 8은 (110)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 450°C로 하여 성장한 ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정된 결과 2.9 μ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.2. ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

ZnIn₂S₄ 결정 성분 및 조성의 EDS 스펙트럼을 Fig. 9에 보였다. EDS스펙트럼은 99.9999%의 순도를 갖는 Zn, In, S에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Zn와 S는 K-선 특성 X-선을 이용하고 In은 L-선

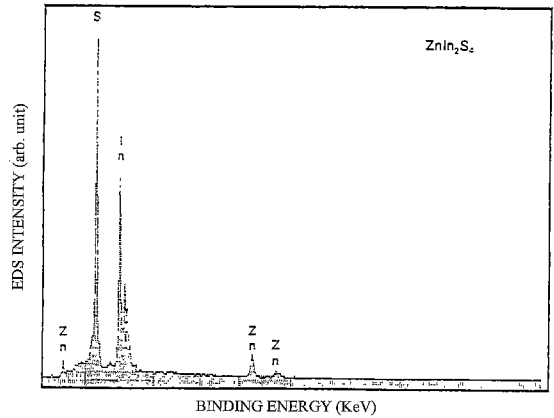


Fig. 9. EDS of ZnIn₂S₄ single crystal thin film.

Table 1
EDS data of ZnIn₂S₄ single crystal thin film

Element	Starting element (%)	Growing crystal (%)
Zn	15.625	14.256
In	51.042	53.134
S	33.333	32.616

특성 X-선을 사용하여 측정하였다. Fig. 9에서 Zn, In, S에 해당되는 뚜렷한 특성 X-선 봉우리가 나타나고 있다. 이들의 면적 비에 따른 조성비 값을 Table 1에 보였다. 다결정의 starting element의 조성비와 성장된 결정의 조성비들이 $\pm 2\%$ 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.3. Hall 효과

HWE 방법으로 성장된 ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 Hall 효과를 van der Pauw 방법[17]으로 293 °K에서 30 °K가

Table 2
Resultant analysis on Hall effect for ZnIn₂S₄ single crystal thin film grown by HWE

Temp. (K)	Carrier density n (cm ⁻³)	Hall coefficient RH (cm ² /c)	Conductivity σ (Ω^{-1} cm ⁻¹)	Hall mobility μ (cm ² /v-sec)
293	8.51 $\times 10^{17}$	-8.94 $\times 10^1$	1.5993	291
270	5.89 $\times 10^{17}$	-1.00 $\times 10^1$	1.9423	368
250	4.56 $\times 10^{17}$	-1.23 $\times 10^1$	1.8294	442
230	3.71 $\times 10^{17}$	-1.46 $\times 10^2$	1.8545	532
200	2.50 $\times 10^{17}$	-1.69 $\times 10^2$	1.8.27	620
180	1.05 $\times 10^{17}$	-1.91 $\times 10^2$	1.7496	684
150	6.98 $\times 10^{16}$	-2.14 $\times 10^2$	1.5923	805
130	6.11 $\times 10^{16}$	-2.38 $\times 10^2$	1.4732	920
100	4.21 $\times 10^{16}$	-2.59 $\times 10^2$	1.3925	995
77	3.01 $\times 10^{16}$	-2.82 $\times 10^2$	1.3536	895
50	2.24 $\times 10^{16}$	-3.28 $\times 10^2$	1.2649	650
30	2.23 $\times 10^{16}$	-3.73 $\times 10^2$	1.2142	399

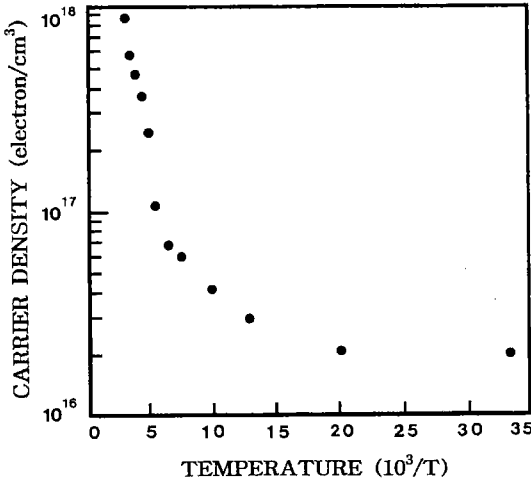


Fig. 10. Temperature dependence of carrier density for ZnIn₂S₄ single crystal thin film.

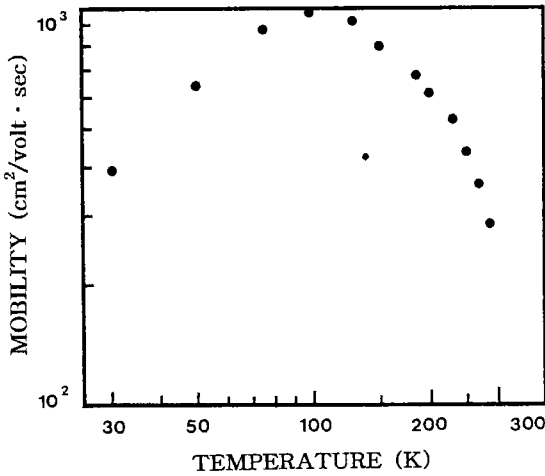


Fig. 11. Temperature dependence of mobility for ZnIn₂S₄ single crystal thin film.

지 변화시키면서 측정하였고 그 결과를 Table 2에 보였다. 전하 농도와 Hall 이동도의 온도 의존성을 Fig. 10과 Fig. 11에 각각 보였다. Fig. 10의 $\ln n$ 대 $1/T$ 에서 구한 불순물 활성화 에너지는 138 meV였고, Fig. 11의 Hall 이동도는 Fujita[18] 등의 결과와 같이 30 °K에서 100 °K까지는 $T^{3/2}$ 에 따라 증가하여 불순물 산란에 기인하고, 100 °K에서 293 °K까지는 $T^{-3/2}$ 에 따라 감소하여 격자 산란에 기인한 것으로 고찰되었다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 ZnIn₂S₄ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

3.4. ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 에너지 띠간격

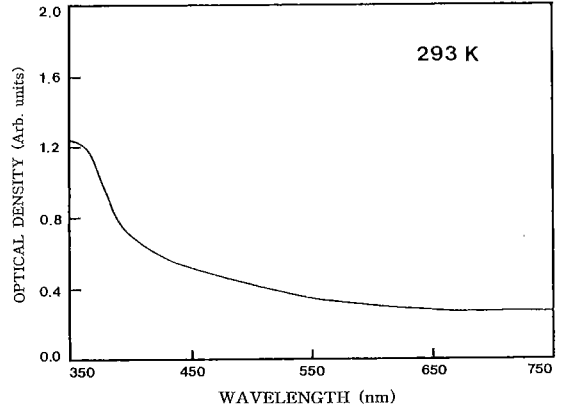


Fig. 12. Optical absorption spectrum of ZnIn₂S₄ single crystal thin film.

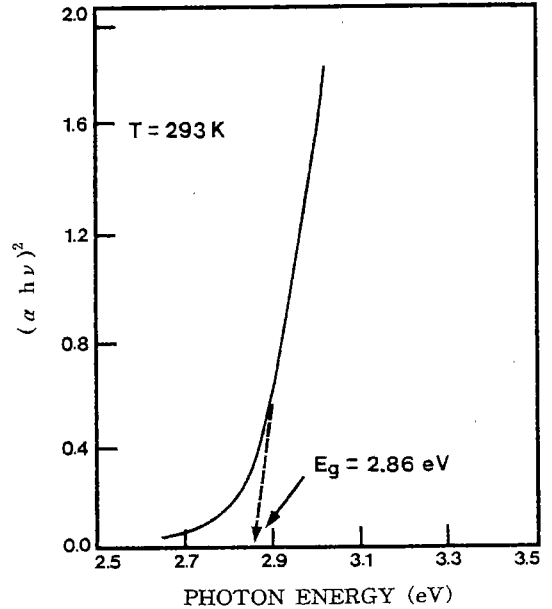


Fig. 13. Plots of $(\alpha hv)^2$ versus the incident photon energy hv for ZnIn₂S₄ single crystal thin film.

단결정 박막의 광흡수 특성은 Fig. 12와 같다. ZnIn₂S₄는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광 energy(hv) 및 광흡수 계수(α)와 ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 energy gap (E_g) 사이에는

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

의 관계가 있다. Fig. 13에서 직선이 $(\alpha hv)^2 = 0$ 인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당되며 기관의 온도가 450 °C일 때 ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 2.86 eV였다.

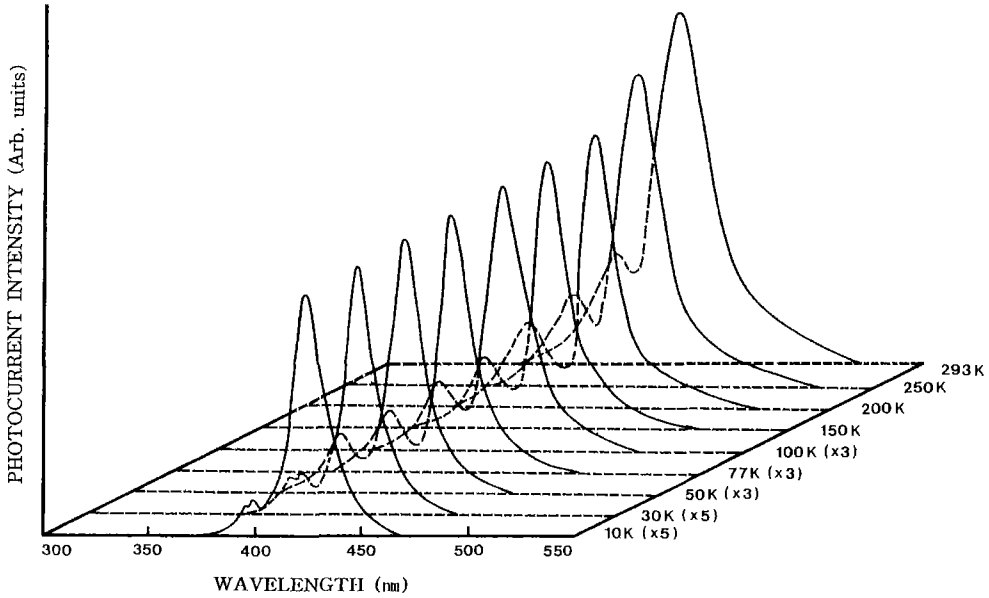


Fig. 14. Photocurrent spectra of ZnIn₂S₄ single crystal thin film.

3.5. 광전류(Photocurrent)

ZnIn₂S₄ 단결정 박막을 293 °K에서 10 °K까지 온도를 변화시키면서 측정된 광전류 스펙트럼은 Fig. 14와 같으며

광전류 봉우리 위치를 Table 3에 모았다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광

Table 3
Temperature dependence of photocurrent peaks for ZnIn₂S₄ single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength		Energy difference (E ₁ or E ₂)	Value obtained by eq. (2)	ΔCr or ΔSo	Fine structure
	(nm)	(eV) symbol				
293	433.5	2.8600 E _p (293, L)	0.1632 (E ₁)	0.1632	ΔCr	Γ ₇ → Γ ₆ Γ ₆ → Γ ₆
	410.1	3.0232 E _p (293, M)				
250	430.3	2.8813 E _p (250, L)	0.1634 (E ₁)	0.1634	ΔCr	Γ ₇ → Γ ₆ Γ ₆ → Γ ₆
	407.2	3.0447 E _p (250, M)				
200	427.1	2.9029 E _p (200, L)	0.1629 (E ₁)	0.1629	ΔCr	Γ ₇ → Γ ₆ Γ ₆ → Γ ₆
	404.4	3.0658 E _p (200, M)				
150	424.2	2.9227 E _p (150, L)	0.1630 (E ₁)	0.1630	ΔCr	Γ ₇ → Γ ₆ Γ ₆ → Γ ₆
	401.8	3.0857 E _p (150, M)				
100	422.2	2.9366 E _p (100, L)	0.1629 (E ₁)	0.1629	ΔCr	Γ ₇ → Γ ₆ Γ ₆ → Γ ₆
	400.0	3.0995 E _p (100, M)				
77	421.4	2.9421 E _p (77, L)	0.1629 (E ₁)	0.1629	ΔCr	Γ ₇ → Γ ₆ Γ ₆ → Γ ₆
	399.3	3.1050 E _p (77, M)				
50	420.6	2.9477 E _p (50, L)	0.1632 (E ₁)	0.1632	ΔCr	Γ ₇ → Γ ₆ Γ ₆ → Γ ₆
	398.5	3.1109 E _p (50, M)				
30	420.3	2.9498 E _p (30, L)	0.1630 (E ₁) 0.0102 (E ₂)	0.1630 0.0102	ΔCr ΔSo	Γ ₇ → Γ ₆ Γ ₇ → Γ ₆
	398.3	3.1128 E _p (30, M)				
	397.0	3.1230 E _p (30, S)				
10	420.1	2.9511 E _p (10, L)	0.1632 (E ₁) 0.0102 (E ₂)	0.1632 0.0102	ΔCr ΔSo	Γ ₇ → Γ ₆ Γ ₆ → Γ ₆ Γ ₇ → Γ ₆
	398.1	3.1143 E _p (10, M)				
	396.8	3.1245 E _p (10, S)				

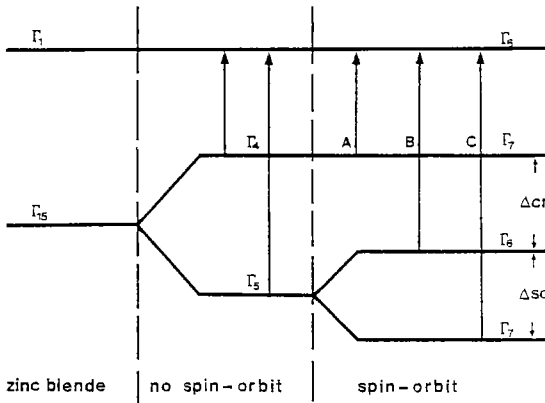


Fig. 15. Fine structure of energy levels of ZnIn₂S₄.

전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데 그 이유는 ZnIn₂S₄ 단결정 박막은 육방정계 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like 궤도는 P_x, P_y, P_z와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 육방정계(hexagonal) 구조는 3개의 봉우리 A(Γ₇ → Γ₆), B(Γ₆ → Γ₆), C(Γ₇ → Γ₆) 전이에 의한 것으로 분석되고[19] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 15에 보였다.

Hopfield[20]는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시효과에 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 E₁과 E₂는 다음과 같다. Fig. 14의 A-, B- 그리고 C-exciton의 에너지를 E_{FX}(A), E_{FX}(B) 그리고 E_{FX}(C)라 표기하면 E₁ = E_{FX}(B) - E_{FX}(A)이고 E₂ = E_{FX}(B) - E_{FX}(C)이다. Fig. 14의 10°K의 광전류 스펙트럼으로부터 E₁과 E₂ 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting ΔCr과 spin-orbit splitting ΔSo 값을 구하여 보면 다음과 같다. 10°K에서 광전류 봉우리(PP)의 장파장대(L), 중간파장대(M)와 단파장대(S)들의 에너지를 각각 E_{PP}(L), E_{PP}(M) 그리고 E_{PP}(S)로 표기하여 이들 에너지로부터 구한 E₁과 E₂는

$$E_1 = E_{PP}(10, M) - E_{PP}(10, L) = 3.1143 - 2.9511 = 0.1632 \text{ eV}$$

$$E_2 = E_{PP}(10, M) - E_{PP}(10, S) = 3.1143 - 3.1245 = -0.0102 \text{ eV}$$

이다. E₁과 E₂ 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방

정식을 풀면 ΔCr = 0.1678 eV, ΔSo = 0.0148 eV이다. 이때 ΔCr 값 0.1678 eV는 Shay 등[21]이 보고한 0.16 eV 값들과 잘 일치하고 있고, ΔSo의 측정값 0.0148 eV 역시 Shay[21]가 보고한 0.016 eV 값과 거의 일치하고 있다. 이때 10°K에서 측정되어진 ΔCr과 ΔSo의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

3.6. 광발광(Photoluminescence)

Fig. 16은 ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 온도 변화에 따른 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. PL 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission 영역으로 구분할 수 있다[22]. Fig. 16에서 제시된 10°K일 때의 429.1 nm (2.8893 eV) 봉우리는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠간격 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 자유 전자와 자 정공의 쌍(pair)으로 구성된 exciton은 Coulomb 인력이 작용하게 되며 각각의 pair는 수소 원자처럼 전자가 정공 주위를 궤도 운동하고 에너지 상태는 양자화되어 있다. 이것을 free exciton이라한다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획될때까지 격자 사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동 에너지와 결합에너지를 갖는다.

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

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

식(3)로부터 10°K일 때, E_g를 2.9511 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 E_x = 0.0618 eV로서 Shay와 Tell[21]이 reflectivity로부터 구한 exciton의 결합에너지 0.05 eV와 거의 일치한다. 429.1 nm(2.8893 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton(E_x)로 관측되었다. 433 nm(2.8633 eV)와 441.2 nm(2.8101 eV)의 봉우리는 bound exciton emission spectrum으로 여겨진다. Bound exciton은 중성 혹은 대전된 도너(donor)와 엑셉터(acceptor)에 free exciton이 속박되어 그 주위궤도를 운동하는 계를 말한다. Bound exciton complex가 소멸할 때 생기는 발광 스펙트럼은 free exciton보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

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

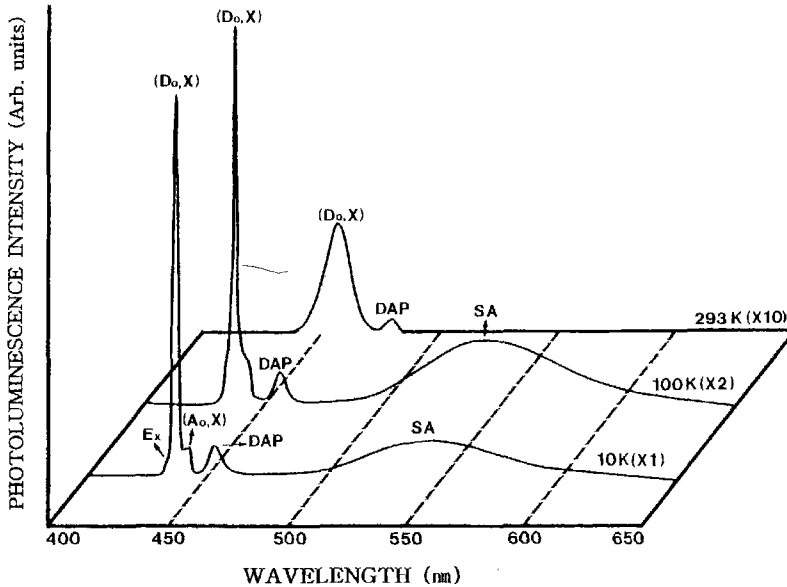


Fig. 16. Photoluminescence spectrum of ZnIn_2S_4 single crystal thin film.

이다. 여기서 는 Bound exciton의 결합 에너지이다.

433 nm(2.8633 eV) 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_s 에 기인하는 $I^2(D^0, X)$ 인 것으로 생각된다. (4) 식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합 에너지는 0.0260 eV임을 알 수 있었고, $E_{BX}/E_D \cong 0.2$ 로부터 도너의 이온화 에너지는 0.13 eV임을 알 수 있었다. 또한 $I_2(D^0, X)$ 에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다. 441.2 nm(2.8101 eV) 봉우리는 V_{zn} 에 의한 acceptor-bound exciton인 $I_1(A^0, X)$ 으로 설명할 수 있다. (4) 식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 0.0792 eV임을 알 수 있었고, $E_{BX}/E_A \cong 0.1$ 로부터 구한 엑셉터의 이온화 에너지는 0.7920 eV임을 알 수 있었다. 450.3 nm(2.7533 eV)의 봉우리는 DAP(donor-acceptor pair)와 522.4 nm(2.3733 eV)의 봉우리는 SA(self-activated)에 기인하는 광발광 봉우리로 해석되었다.

4. 결 론

$\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{GaAs}$ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장되었다. 기판의 온도가 450°C, 증발원의 온도가 610°C일 때 최적 성장 조건으로 조사되었으며, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 133 arcsec였다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 운반자 농도는 8.51×10^{17} electron/cm³, 291 cm²/

V · sec인 n형의 박막임을 확인하였다.

광전류 봉우리의 10³K에서 단파장대의 가전자대 splitting에 의해서 측정된 ΔCr (crystal field splitting)은 167.8 meV, ΔSo (spin orbit coupling)는 14.8 meV였다.

광발광 측정으로부터 우리는 질이 좋은 결정에서만 관측되는 free exciton 발광을 관측하였다. n-형임을 나타내는 매우 강한 세기의 중성 주계 bound exciton의 반폭치는 9 meV이 었고 결합에너지는 26 meV, 그리고 활성화 에너지는 130 meV로써 SA가 중성 주계 역할 한 것으로 해석되었다.

감사의 글

본 논문은 1999년도 조선대학교 학술 연구비 지원에 의해서 연구된 논문임.

참 고 문 헌

- [1] L. Hernandez, O. Vigil and F. Gonzalez, *Phy. Status Solid A* 36 (1976) 33.
- [2] S.I. Radautsan, F.G. Donika and I.G. Moustia, *J. Cryst. Growth* 13-14 (1972) 385.
- [3] A. Cingolani, M. Ferrara, A. Minafra, F. Addnci and P. Tantaio. *Phys. Status. Solid A* 23 (1974) 367.
- [4] S. Shionoya and A. Ebina, *J. Phys. Soc. Jpn.* 19 (1964)

- 1150.
- [5] S.I. Radautsan and V.F. Zhitar, *Sov. Phys. Semicond.* 9 (1975) 1476.
- [6] B. Tell and H.M. Kasper, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 3008.
- [7] H. Matthes, R. Viehman and N. Marschell, *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 237.
- [8] P.W. Yu, J. Manthuruthil and Y.S. Park, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 3694.
- [9] P. Korczak and C.B. Staff, *J. Cryst. Growth* 24/25 (1974) 386.
- [10] A. Smith, *J. Vac. Soc. Technol.* 15 (1987) 353.
- [11] J. Arias, M. Zandman, J.G. Pasko, S.H. Shin, L.D. Bubulac, R.E. Dewanes and W.E. Tennart, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 2143.
- [12] K.K. Muravyeva, I.P.K. Kimm, V.B. Aleakvsky and L.N. Anikin, *Thin Solids Films* 10 (1972) 355.
- [13] Kwangjoon Hong and T.S. Jeong, *J. Cryst. Growth* 218 (2000) 19.
- [14] Kwangjoon Hong and T.S. Jeong, *J. Cryst. Growth* 172 (1997) 89.
- [15] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions* (Addison-Welsey; 1985) Chap. 11.
- [16] Elizabeth A. Wood, *Crystal Orientation manual* (Columbia university press, 1963).
- [17] L.J. Van der Pauw, *Philips. Res. Rep.* 13 (1958) 18.
- [18] H. Fujita, *J. Phys. Soc. Japn.* 20 (1965) 109.
- [19]. J.L. Shay and J.H. Wernick, *Ternary chalcopyrite semiconductor: electronic properties, and applications* (pergamon press, 1975) Chap. 4.
- [20] J.J. Hopfield, *J. Phys. Chem. Solids* 15 (1960) 97.
- [21] J.L. Shay and B. Tell, *Phys. Rev. B* 6(8) (1972) 3008.
- [22] D.G.D. Boy, H.M. Kasper and McFee, *J. Quantum Electro. QE7* (1971) 5637.