

Hot Wall Epitaxy (HWE)법에 의한 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

홍광준[†]

Growth and photocurrent study on the splitting of the valence band for $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film by hot wall epitaxy

Kwangjoon Hong[†]

Abstract

Single crystal $ZnIn_2S_4$ layers were grown on a thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate at 450 °C with the hot wall epitaxy (HWE) system by evaporating the polycrystal source of $ZnIn_2S_4$ at 610 °C prepared from horizontal electric furnace. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of single crystal $ZnIn_2S_4$ thin films measured with Hall effect by van der Pauw method are 8.51×10^{17} electron/cm⁻³, 291 cm²/v-s at 293 K, respectively. The photocurrent and the absorption spectra of $ZnIn_2S_4$ /SI(Semi-Insulated) GaAs(100) are measured ranging from 293 K to 10 K. The temperature dependence of the energy band gap of the $ZnIn_2S_4$ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 2.9514 \text{ eV} - (7.24 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 489 \text{ K})$. Using the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model, the crystal field energy(Δ_{cr}) and the spin-orbit splitting energy(Δ_{so}) for the valence band of the $ZnIn_2S_4$ have been estimated to be 167.8 meV and 14.8 meV at 10 K, respectively. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A_{1-} , B_{1-} , and C_{41-} exciton peaks.

Key Words : $ZnIn_2S_4$, energy band gap, photocurrent spectrum, crystal field splitting energy, spin-orbit splitting energy

1. 서 론

$ZnIn_2S_4$ 는 II-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈격 E_g 가 2.87 eV이고 직접 띠틈격(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], LEC (liquid encapsulated czochralski)법^[9], 진공 증착법^[10], e-beam 증착법^[11], HWE (Hot Wall Epitaxy)^[12] 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물

질을 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.

Bridgman-Stockbarger technique^[10], chemical vapour transport^[11]법으로 성장시킨 $ZnIn_2S_4$ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 기본 물성 및 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 6 N의 Zn, In, S 시료를 mole비로 칭량하여 starting element로 사용하여, 제작된 수평 전기로에서 용융 성장법으로 $ZnIn_2S_4$ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 결정구조 및 격자상수를 구하였다. 합성된 $ZnIn_2S_4$ 다결정을 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs(100)기판 위에 $ZnIn_2S_4$ /GaAs epilayer를 성장시켰으며, 결정

조선대학교 물리학과(Department of Physics, Chosun University)

[†]Corresponding author: kjhong@chosun.ac.kr

(Received : October 5, 2007, Accepted : October 30, 2007)

성은 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) cr 과 so 를 분석하여, 광전소자(opto-electric device)로의 응용 가능성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. $ZnIn_2S_4$ 다결정 합성

성분원소인 Zn(Aldrich, 6N), In(Aldrich, 6N), S(Aldrich, 6N)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 노심판이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 $20^\circ C$ 로 승온시키면서 노 중심의 온도가 $500^\circ C$ 에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지하였다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 다시 시간당 $10^\circ C$ 로 온도를 올리기 시작하여 $1100^\circ C$ 에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE

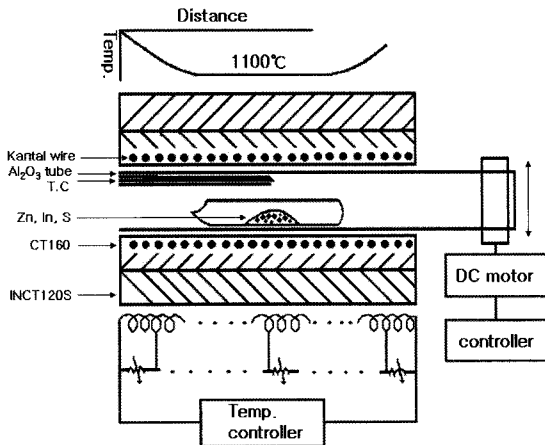


그림 1. $ZnIn_2S_4$ 다결정 합성 수평 전기로
Fig. 1. Horizontal furnace for synthesis of $ZnIn_2S_4$ polycrystal.

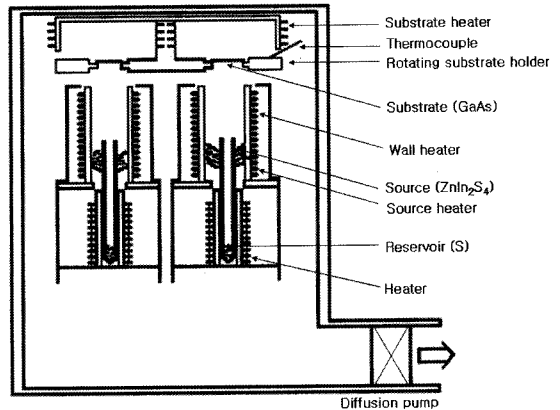


그림 2. HWE 장치의 개략도
Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

source용 $ZnIn_2S_4$ 덩어리(ingot)을 제조하였다.

2.2. HWE에 의한 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장

$ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장을 위하여 Fig. 2와 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 $ZnIn_2S_4$ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막은 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ 를 5:1:1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 $0.5 \mu m/hr$ 성장속도로 성장시켰다.

2.3. 결정구조

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 X-선은 Cu-Ka인 파장 1.542 \AA 를 사용하였다. $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer(Tencor, a-step 200)으로 측정하였다.

2.4. Hall 효과

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정

하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2 KG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293₀K에서 30₀K까지 변화시키면서 van der Pauw방법으로 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, 815M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrell Ash, 82-000, f:0.5 m series용)는 1180 grooves/nm(λ: 190 nm~910 nm)를 사용하였다.

2.6. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 ZnIn₂S₄ 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. ZnIn₂S₄ 다결정의 결정구조

합성된 ZnIn₂S₄ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ값이 JCPDS(Joint Com-

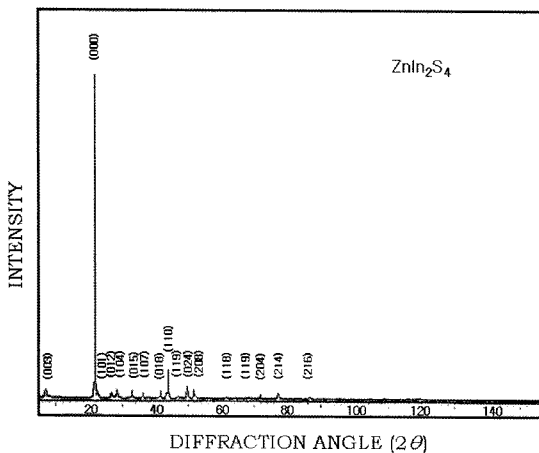


그림 3. ZnIn₂S₄ 다결정의 X-선 회절 무늬
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ZnIn₂S₄ polycrystal.

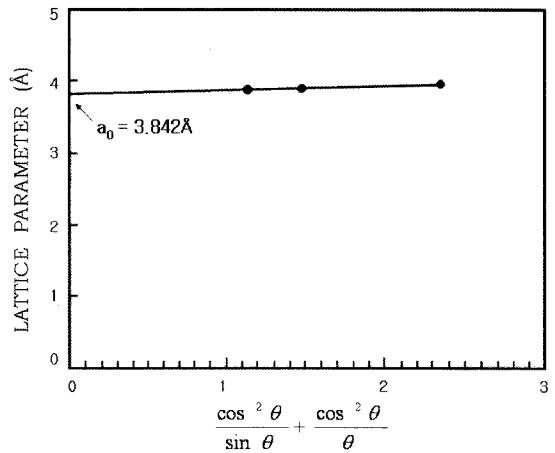


그림 4. ZnIn₂S₄의 격자 상수 a₀
Fig. 4. Lattice constant a₀ of ZnIn₂S₄.

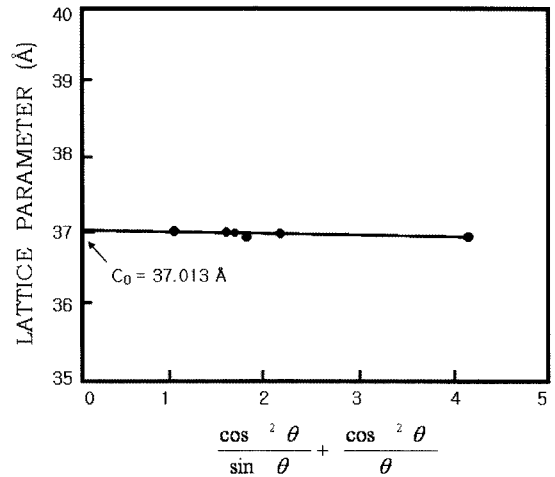


그림 5. ZnIn₂S₄의 격자 상수 c₀
Fig. 5. Lattice constant c₀ of ZnIn₂S₄.

mitte on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 hexagonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법^[13]로 구한 결과를 각각 Fig. 4 와 5에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 a₀=3.842 Å, c₀=37.023 Å였다. 이 값은 S.Shionoya^[4] 등이 보고한 a₀=3.84 Å, c₀=37.01 Å과 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.2. ZnIn₂S₄ 단결정 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 ZnIn₂S₄ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching하고, 증발원의 온도를 610 °C, 기판의 온도를 430~470 °C로 변화시키면서 성

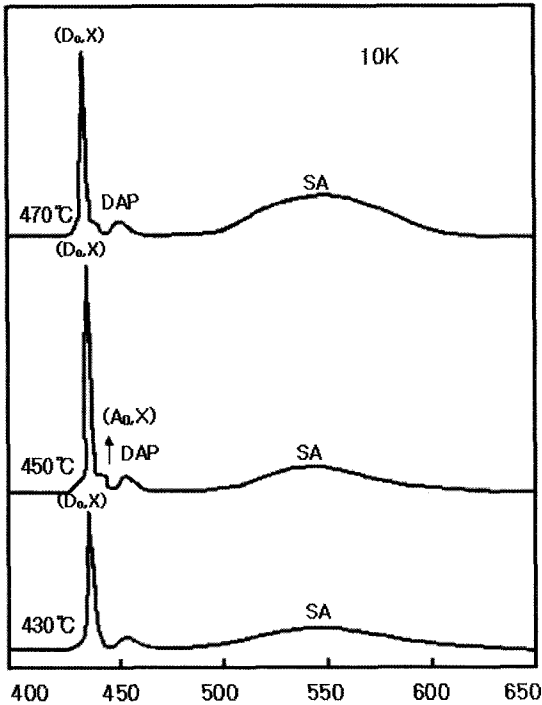


그림 6. ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 기판 온도 변화에 대한 10 K에서 PL 스펙트럼
Fig. 6. PL spectra at 10 K according to the substrate temperature variation of ZnIn₂S₄ single crystal thin film.

장시했다. 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 측정된 결과, Fig. 7과 같이 기판의 온도가 450 °C일 때 반폭치(FWHM)값이 128 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 그림 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger^[14]도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 ZnIn₂S₄ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과

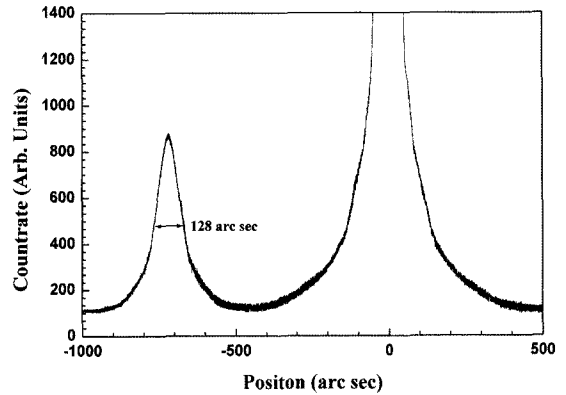


그림 7. ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 이중 결정 X-선 요동곡선
Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of ZnIn₂S₄ single crystal thin film.

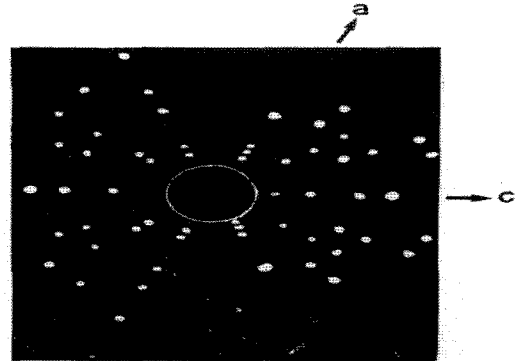


그림 8. 배면 반사법으로 측정된 (112)면의 Laue 무늬
Fig. 8. Back-reflection Laue patterns for the (112) planes.

그림 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.

3.3. Hall 효과

성장된 ZnIn₂S₄ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정된 값들 중 이동도 μ 값을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 291 cm²/V·sec였으며 Fujita^[15] 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering), 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density(n)은 온도에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/

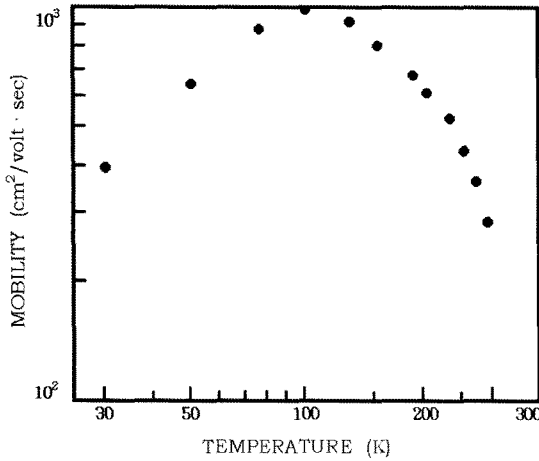


그림 9. ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따른 이동도의 변화
Fig. 9. Temperature dependence of mobility for ZnIn₂S₄ single crystal.

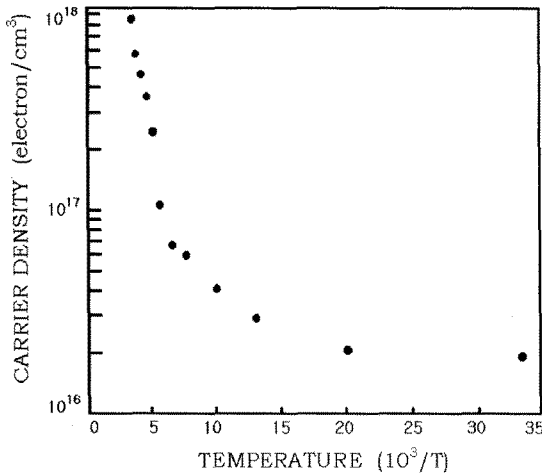


그림 10. ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따른 운반자 농도의 변화
Fig. 10. Temperature dependence of carrier density for ZnIn₂S₄ single crystal thin film.

T)에 대한 $\ln n$ 값은 Fig. 10과 같다. 활성화 에너지 E_d 는 $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 Fig. 10의 기울기에서 구한 결과 138 meV였다. 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 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

3.4.1. ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

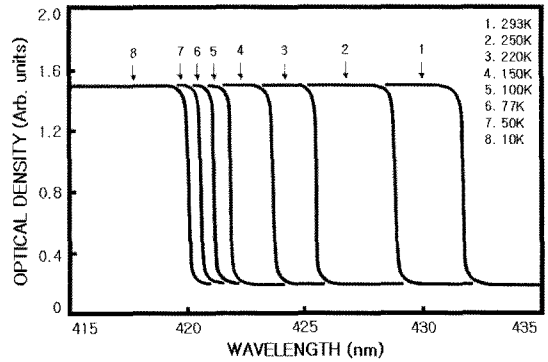


그림 11. ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼

Fig. 11. Optical absorption spectra according to temperature variation of ZnIn₂S₄ single crystal thin film.

표 1. ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼

Table 1. Peaks of Optical Absorption Spectra According to Temperature Variation of Single Crystal ZnIn₂S₄ Thin Film

Temp. (K)	Wavelength(nm)	E _g (K): Energy(eV)
293	431.7	2.8719
250	428.9	2.8902
200	426.1	2.9094
150	423.7	2.9259
100	421.8	2.9391
77	421.2	2.9438
50	420.6	2.9480
10	420.1	2.9512

ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 11에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 (h)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 1에 보였다.

Fig. 12는 ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식^[16]

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

(1)을 잘 만족하고 있다. 여기서, E_g(0)는 0 K에서의 에너지 갭, α와 β는 상수이며, E_g(0)는 2.9514 eV이고 α는 7.24 × 10⁻⁴ eV/K, β는 489 K이다.

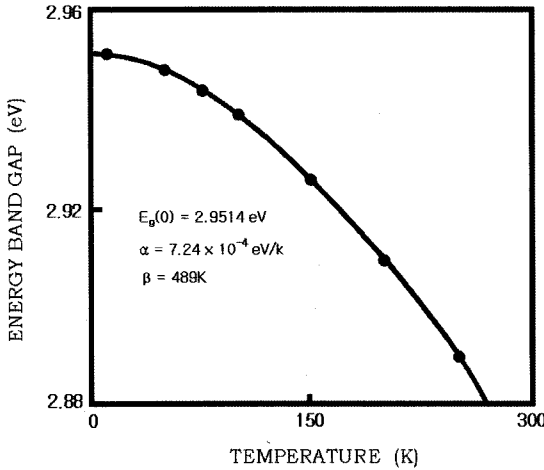


그림 12. ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따른 에너지 갭 (실선은 Varshni 방정식을 표현)
 Fig. 12. Temperature dependence of energy gap in ZnIn₂S₄ single crystal thin film.
 (The solid line represents the fit to the Varshni equation)

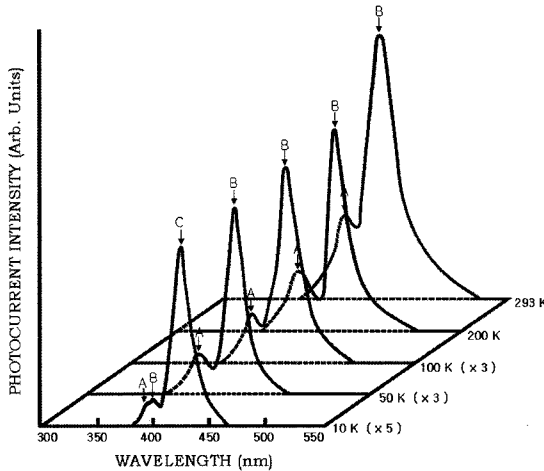


그림 13. ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼
 Fig. 13. Photocurrent spectra of ZnIn₂S₄ single crystal thin film.

3.4.2. ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 13은 ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정된 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 2에 정리하였다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지 갭에 해당하는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측

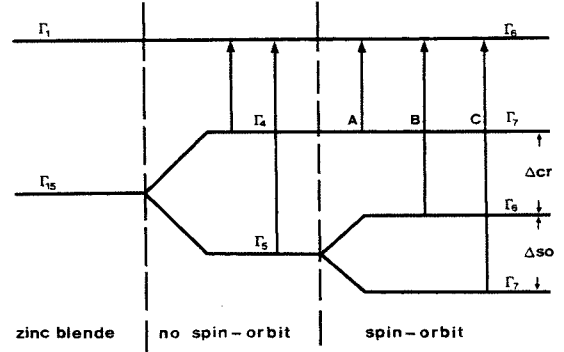


그림 14. ZnIn₂S₄의 에너지 준위에 대한 미세구조
 Fig. 14. Fine structure for energy level of ZnIn₂S₄.

되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는 ZnIn₂S₄ 단결정 박막은 육방정계 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like레도는 P_x, P_y, P_z와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 육방정계 구조는 293 K에서 50 K까지는 2개의 봉우리 A(G₇→G₆), B(G₆→G₆), 30 K에서 10 K까지는 3개의 봉우리 A(G₇→G₆), B(G₆→G₆), C(G₇→G₆) 전이에 의한 것으로 분석되고^[17]와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 14에 보였다.

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix^[17]

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

로 표현하였다. 단 여기서 E₁과 E₂는 다음과 같다. 실험에 의해 찾은 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. E₁과 E₂는 각각 Δcr과 Δso값을 찾는 산파역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 E₁과 E₂ 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δcr과 spin-orbit splitting Δso값을 찾았다. 또한 ZnIn₂S₄반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 E_g(T)인 Varshni 관계식으로 부터 10 K때의 Table 1의 에너지 띠 간격 E_g(10)값과 10 K때 Table 2의 광전류의 에너지의 차이로 부터 free exciton binding energy, E_{FX}를 찾았다. 이어서 293 K에서 10 K까지 사이의 광전류 봉우리(PP)에는 장파장대(L), 중간파장대

표 2. ZnIn₂S₄ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼의 온도 의존성
 Table 2. Temperature Dependence of PC Peaks for Single Crystal ZnIn₂S₄ 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	431.7	2.8719	E _p (293,L)	0.1513 (E ₁)	0.1513	Δcr	Γ ₇ →Γ ₆
	410.1	3.0232	E _p (293,M)				Γ ₆ →Γ ₆
250	430.3	2.8911	E _p (250,L)	0.1536 (E ₁)	0.1536	Δcr	Γ ₇ →Γ ₆
	407.2	3.0447	E _p (250,M)				Γ ₆ →Γ ₆
200	427.1	2.9029	E _p (200,L)	0.1629 (E ₁)	0.1629	Δcr	Γ ₇ →Γ ₆
	404.4	3.0658	E _p (200,M)				Γ ₆ →Γ ₆
150	424.2	2.9227	E _p (150,L)	0.1630 (E ₁)	0.1630	Δcr	Γ ₇ →Γ ₆
	401.8	3.0857	E _p (150,M)				Γ ₆ →Γ ₆
100	422.2	2.9366	E _p (100,L)	0.1629 (E ₁)	0.1629	Δcr	Γ ₇ →Γ ₆
	400.0	3.0995	E _p (100,M)				Γ ₆ →Γ ₆
77	421.4	2.9421	E _p (77,L)	0.1629 (E ₁)	0.1629	Δcr	Γ ₇ →Γ ₆
	399.3	3.1050	E _p (77,M)				Γ ₆ →Γ ₆
50	420.6	2.9477	E _p (50,L)	0.1632 (E ₁)	0.1632	Δcr	Γ ₇ →Γ ₆
	398.5	3.1109	E _p (50,M)				Γ ₆ →Γ ₆
30	420.3	2.9498	E _p (30,L)	0.1630 (E ₁)	0.1676 0.0149	Δcr Δso	Γ ₇ →Γ ₆
	398.3	3.1128	E _p (30,M)	0.0102 (E ₂)			Γ ₆ →Γ ₆
	397.0	3.1230	E _p (30,S)				Γ ₇ →Γ ₆
10	420.1	2.9511	E _p (10,L)	0.1632 (E ₁)	0.1678 0.0148	Δcr Δso	Γ ₇ →Γ ₆
	398.1	3.1143	E _p (10,M)	0.0102 (E ₂)			Γ ₆ →Γ ₆
	396.8	3.1245	E _p (10,S)				Γ ₇ →Γ ₆

(M)와 단파장대(S)들의 에너지를 각각 E_{pp}(L), E_{pp}(M) 그리고 E_{pp}(S)로 표기하여 exciton 양자수 n값을 확인하였다.

ZnIn₂S₄/SI GaAs(100)의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로부터 구한 E₁과 E₂는 각각 다음과 같다.

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

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

(3)

E₁과 E₂값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta cr = 0.1678 \text{ eV}, \Delta so = 0.0148 \text{ eV} \quad (4)$$

이다. 이때 Δcr값 0.1678 eV는 Shay 등¹⁸⁾이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting 에너지 Δcr 0.16 eV값들과 잘 일치하고 있고, spin-orbit splitting 에너지 Δso의 측정값 0.0148 eV 역시 Shay 등¹⁸⁾ 보고한 0.016 eV값과 거의 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진 Δcr과 Δso의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

Varshni의 E_g(T) 공식 (1)로부터 10 K일때의 에너지 띠 간격 E_g(10)값은 Table 1에서 2.9512 eV이고, Table 2에서 10 K일 때 E_{pp}(10,L)=2.9511 eV 이므로 E_g(10)

$=E_{FX}+E_{pp}(10,L)=E_{FX}+2.9511$ eV에서 $E_{FX}=2.9512-2.9511=0.0001$ eV이다. 그러므로 free excitation binding energy $E_{FX}=0.0001$ eV이다. Table 1에서, 10 K일 때, $E_g(10)=2.9512$ eV이고 Table 2에서 10 K일 때 $E_{pp}(10,L)=2.9511$ eV이다. $E_g(10)=E_{FX}(10)+E_{pp}(10,L)$ 이므로 $E_{FX}(10)=E_g(10)-E_{pp}(10,L)=2.9512-2.9511=0.0001$ eV $=E_{FX}/1^2=0.0001$ eV이다. $E_{FX}(10)$ 는 $E_{FX}/1^2$ 와 일치한다. 따라서 10 K일 때 광전류 봉우리 장파장대의 에너지 $E_{pp}(10,L)$ 은 $n=1$ 일 때 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로 뜰 때 생긴 A_1 -exciton 봉우리이다. $E_p(10, M)$ 을 다음과 같이 고찰한다. $E_p(10, M)=[E_g(10)+\{E_p(10, M)-E_p(10, L)\}]-E_{FX}$ 이어서 각각의 값들을 대입하면, 3.1143 eV $=2.9512$ eV $+(3.1143-2.9511)$ eV $-E_{FX}$ 가 된다. 그래서 $E_{FX}=0.0001$ eV $=0.0001$ eV $/1^2$ 이어서 $E_p(10, M)$ 봉우리는 Γ_6 가전자대에서 전자가 Γ_6 전도대에서 아래로 에너지가 0.0001 eV 간격인 $n=1$ 인 계도로 뜰 때 생긴 B_1 -exciton 봉우리이다. $E_p(10, M)$ 과 $E_p(10, L)$ 의 에너지 간격이 겐보기의 0.1632 eV가 아니고 (3)식에 따라 crystal field splitting Δ_{cr} 인 0.1678 eV이다. $E_p(10, S)$ 봉우리를 다음과 같이 고찰한다. $E_p(10, S)=[E_g(10)+\{E_p(10, S)-E_p(10, M)\}]-E_{FX}$ 에서 $E_{FX}=0.0001$ eV $=0.1631$ eV $/41^2$ 이어서 $E_p(10, S)$ 봉우리는 Γ_7 가전자대에서 전자가 Γ_6 전도대 밑으로 0.1631 eV 아래에 있는 $n=41$ 인 계도로 뜰 때 생긴 C_{41} -exciton 봉우리이다. $E_p(10, M)$ 과 $E_p(10, S)$ 사이의 에너지 간격은 겐보기의 0.0102 eV가 아니고 spin orbit splitting Δ_{so} 인 0.0148 eV이다.

50 K일 때 Table 1에서 $E_g(50)=2.9480$ eV이다. 이 온도일 때 Table 2에서 $E_{pp}(50,L)=2.9477$ eV이다. $E_{FX}(50)=E_g(50)-E_{pp}(50,L)=0.0003$ eV이고 $E_{FX}(b)/2^2=0.0001$ eV $=0.0003/2^2$ 와 일치한다. 따라서 $E_{pp}(50,L)$ 은 $n=2$ 일 때 Γ_7 가전자대에서 전자가 Γ_6 전도대로 뜰 때 생긴 A_2 -exciton 봉우리이다.

$E_{pp}(50,M)$ 는 $n=2$ 일 때 Γ_6 가전자대에서 전자가 Γ_6 전도대로 뜰 때 생긴 B_2 -exciton 봉우리이다.

100 K일 때 Table 1에서 $E_g(100)=2.9391$ eV이다. 이 온도일 때 Table 2에서 $E_{pp}(100,L)=2.9366$ eV이다. $E_{FX}(100)=E_g(100)-E_{pp}(100,L)=0.0025$ eV $=E_{FX}(b)/4^2=0.0001$ eV이어서 일치함을 알 수 있다. 따라서 $E_{pp}(50,L)$ 은 $n=4$ 일 때 Γ_7 가전자대에서 전자가 Γ_6 전도대로 뜰 때 생긴 A_4 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 $E_{pp}(50,M)$ 는 $n=4$ 일 때 Γ_6 가전자대에서 전자가 Γ_6 전도대로 뜰 때 생긴 B_4 -exciton 봉우리이다.

이런 방법으로 실행하여 Table 2의 Fine structure^[19-21] 하였다. 특히 293 K 일때 Table 1의 $E_g(293)$ 은 Table 2

의 $E_{pp}(293,L)$ 과 같고, 2.8719 eV이어서 $ZnIn_2S_4$ 는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 2.8719 eV인 직접 천이형 반도체임을 확인하였다. $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293,L)$ 은 $E_{FX}(293)=E_g(293)-E_{pp}(293,L)=0=E_{FX}/n^2$ 이어서, $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293,L)$ 은 $n=\infty$ 인 A_∞ -exciton 봉우리이며 Varshni의 $E_g(T)$ 인 공식 (1)은 온도 변화에 대응하여 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로 뜰 때 생긴 A_∞ -exciton 봉우리 즉 A-exciton 봉우리이다. 따라서 $E_{pp}(293,M)$ 도 $n=\infty$ 인 B_∞ -exciton 봉우리 B-exciton 봉우리이다.

4. 결 론

$ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 $ZnIn_2S_4$ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 450°C , 증발원의 온도가 610°C 일 때이었고, 이때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 128 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 8.51×10^{17} electron/cm⁻³, 291 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 138 meV 였다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 겐 $E_g(T)$ 는 Varshni equation의에서 $E_g(0)$ 는 2.9514 eV이고 α 는 7.24×10^{-4} eV/K, β 는 489 K임을 확인하였다. $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 Γ_7 준위와 전도대 Γ_6 사이의 에너지 간격임을 알았다. 10 K의 광전류 spectrum값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δ_{cr} 값은 167.8 meV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 Γ_6 준위와 전도대 Γ_6 사이 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δ_{so} 값은 14.8 meV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 가전자대의 Γ_7 준위와 전도대 Γ_6 사이 존재하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리는 $n=1$ 일때 A_1 -, B_1 -와 C_{41} -exciton 봉우리였다.

감사의 글

본 논문은 2007년도 산업자원부 한국산업기술평가원 지정 지역혁신센터인 조선대학교 산학협력단 레이저 응용 신기술 개발 연구 센터(RIC)의 연구비 지원에 의해 연구 되었음.

참고 문헌

- [1] R. K. Ahrenkiel and T. R. Massopust, "Heterojunction formation in (Cd,Zn)S/ZnIn₂S₄ ternary solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 43, no. 7, pp. 658-661, 1983.
- [2] S. Wagner, J. L. Shay, and P. Migliorato, "ZnIn₂S₄/CdS heterojunction photovoltaic detectors", *Applied Phys. Lett.*, vol. 25, no. 8, pp. 434-435, 1974.
- [3] P. Migliorato and J. L. Shay, "Analysis of the electrical and luminescent properties of ZnIn₂S₄", *J. Appl. Phys.*, vol. 146, no. 4, pp. 1777-1782, 1975.
- [4] S. Shionoya and G. Sanchez, "Luminescence and impurity states in ZnIn₂S₄", *Crystal Research Technology*, vol. 16, 19 S₁, pp. 1369-1376, 1983.
- [5] D. Haneman and J. Szot, "Polycrystalline ZnIn₂S₄ photoelectrochemical cells", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, no. 8, pp. 778-780, 1985.
- [6] V. Riede, H. Neumann, and X. Nguyen, "Infrared lattice vibration spectra of ZnIn₂S₄", *Solid state communication*, vol. 28, pp. 449-454, 1978.
- [7] I. Shih, C. H. Champness, and A. Vahid Shahihi, "Growth by directional freezing of ZnIn₂S₄ and diffused homojunctions in bulk material", *Solar cells*, vol. 16, pp. 27-41, 1984.
- [8] D. Cahen, P. J. Ireland, L. L. Kazmerski, and F. A. Thiel, "X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic analysis of surface treatments and electrochemical decomposition of ZnIn₂S₄ photoelectrodes", *J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 2, pp. 4761-4771, 1985.
- [9] K. J. Hong, and T. S. Jeong, "The optical properties of CdS crystal grown by the sublimation method", *J. Crystal Growth*, vol. 218, pp. 19-26, 2000.
- [10] W. Horig and H. Sobotta, "The optical properties of ZnIn₂S₄ thin films", *Thin Solid Films*, vol. 48, pp. 67-72, 1978.
- [11] K. J. Hong and T. S. Jeong, "The characterization of ZnSe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy", *J. Crystal Growth*, vol. 172, pp. 89-96, 1997.
- [12] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions*, Caddson-Wesley, chap 11, 1985.
- [13] J. Parkes and M. J. Hampshire, "Growth of large ZnIn₂S₄ single crystals", *J. Appl. Cryst.*, vol. 6, pp. 414-417, 1973.
- [14] Elizabeth A. wood, *Crystal Orientation manual*, Columbia university press, 1963.
- [15] H. Fujita, "Electron radition damage in Cadmium-Selenide crystal at liquid-helium temperature", *J. Phys. Soc., Jpn.*, 20, pp. 109-113, 1965.
- [16] V. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe²⁺ in ZnSe", *Physica*, vol. 34, pp. 149-154, 1967.
- [17] Segall, B. and Marple, D. T. F., in : M. Aven and J. S. Prenerin (Eds), *Physics and Chemistry of - Compounds, North-Holland*, Amsterdam, pp. 340-349, 1967.
- [18] Shay, J. L. and Wernick, J. H., *Ternary chalcopyrite semiconductor : electronic properties, and applications*, pergamon, chap. 4, 1975.
- [19] 홍광준, 홍명석, "수직 Bridgman 법에 의한 CdTe 단결정 성장과 특성", *센서학회지*, 제14권, 제6호, pp. 869-878, 2005.
- [20] 홍광준, 홍명석, 김장복, "Photoluminescence properties for CdIn₂Te₄ single crystal grown by Bridgman method", *센서학회지*, 제15권, 제6호, pp. 379-385, 2006.
- [21] 홍광준, 박창선, "Hot Wall epitaxy(HWE)법에 의해 성장된 AgInS₂ 박막의 광전류 온도 의존성", *센서학회지*, 제16권, 제1호, pp. 1-6, 2007.



홍 광 준

- 1977년 2월 조선대학교 물리학과 졸업 (이학사)
- 1982년 2월 조선대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
- 1991년 8월 전북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사)
- 1983년 3월~현재 조선대학교 물리학과 교수
- 주관심 분야 : 센서기술 & 재료 (반도체재료, 광센서, 태양전지)