

# Hot Wall Epitaxy (HWE)법에 의한 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장과 열처리 효과

박창선 · 홍광준\*†

조선대학교 금속재료공학과, 광주, 501-759 (062) 230 - 7200

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

## Growth and Effect of Thermal Annealing for $ZnIn_2S_4$ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

Chang Sun Park and Kwang Joon Hong\*†

Department of Metallurgical & Material Science Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

\*Department of Physics, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(2008년 3월 18일 접수 : 2008년 6월 16일 채택)

**Abstract** Single crystal  $ZnIn_2S_4$  layers were grown on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate at 450°C with hot wall epitaxy (HWE) system by evaporating  $ZnIn_2S_4$  source at 610°C. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by the photoluminescence (PL) and double crystal X-ray rocking curve (DCRC). 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,  $E_g(T) = 2.9514 \text{ eV} - (7.24 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 489 \text{ K})$ . After the as-grown  $ZnIn_2S_4$  single crystal thin films were annealed in Zn-, S-, and In-atmospheres, the origin of point defects of  $ZnIn_2S_4$  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  $ZnIn_2S_4$  single crystal thin films to an optical p-type. Also, we confirmed that In in  $ZnIn_2S_4$ /GaAs did not form the native defects because In in  $ZnIn_2S_4$  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

$ZnIn_2S_4$ 는 II-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠허격이 2.87 eV이고 직접 띠허격(direct band gap structure)을 갖는 민감한 광전도체이다.<sup>1,2)</sup> 그리고 Schottky-barrier photodetector, photoresistor, switch 소자 등에 다양하게 사용될 수 있어 지난 수년간에 걸쳐 연구가 진행되어 왔다.<sup>3)</sup>

$ZnIn_2S_4$ 의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique,<sup>4,5)</sup> zone levelling,<sup>6)</sup> iodine vapour transport,<sup>7)</sup> LEC (liquid encapsulated czochralski)법,<sup>8)</sup> 진공 증착법,<sup>9)</sup> e-beam 증착법,<sup>10)</sup> HWE (Hot Wall Epitaxy)<sup>11)</sup> 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달해 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열평형 상태에 가까운 조건하에서 결

정 육성이 가능하여 양질의 박막을 만들 수 있고 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다

Bridgman-Stockbarger technique,<sup>5)</sup> chemical vapour transport<sup>7)</sup>법으로 성장시킨  $ZnIn_2S_4$  단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막의 기본 물성 및 열처리 효과에 의한 점 결함의 연구는 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Zn, In, S 시료를 mole 비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로  $ZnIn_2S_4$  다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD (X-ray diffraction)을 측정하여 결정구조 및 격자 상수를 구하였다. 그리고 합성된  $ZnIn_2S_4$  다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 위에  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 광 발광의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 성장된  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막을

†Corresponding author

E-Mail : kjhong@chosun.ac.kr (K. J. Hong)

van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 Zn, In 및 S 증기 분위기에서 각각 열처리한 후 광 발광 스펙트럼을 측정, 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주기에 구속된 exciton I2(D0,X)와 중성 받개에 구속된 exciton II(A0,X)에 의한 복사 발광 봉우리 및 SA emission에 의한 광발광 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막 내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다

## 2. 실험 방법

### 2.1. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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  $3 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 제작하였다. 제작된 ampoule을 Fig. 1과 같은 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 승온시키면서 노심관의 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, 24시간동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 덩어리(ingot)를 제조하였다.

### 2.2. HWE에 의한 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막 성장

ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막 성장을 위하여 Fig. 2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기관으로 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<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기관으로 사용하였다. 반절연성 GaAs(100)기관은 Hx-SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O(5 : 1 : 1) 속에서 chemical etching한 후 10<sup>-6</sup> torr의 진공조 속에 넣었다. 그리고 기관의 표면에 내재되어 있는 oxide등을 제거하기 위하여 20분 동안 580°C에서 열처리하였다. 열처리된 GaAs 기관 위에 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막은 0.5 μm/hr 성장 속도로 성장하였다.

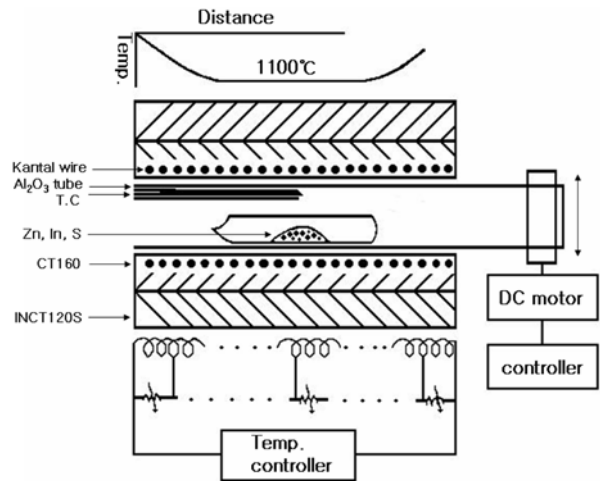


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesis of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> polycrystal.

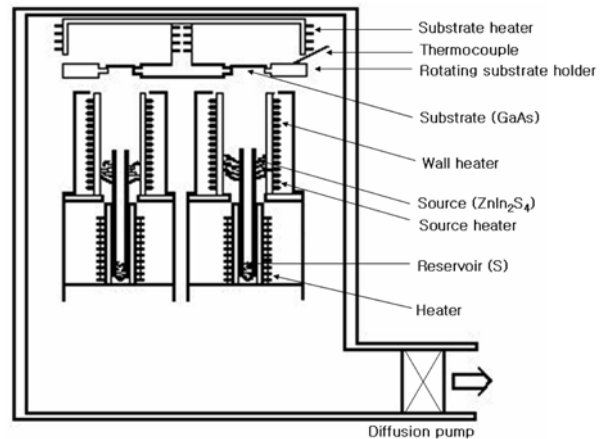


Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

### 2.3. 결정구조

합성된 다결정과 성장된 박막은 결정구조와 격자상수를 알아보기 위하여 분말법의 X-ray diffraction (XRD)을 이용하여 구하였다. 이 때 X-선은 Cu-K인 파장 1.5406 Å를 사용하였다. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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.

2.6. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 열처리 조건

성장된 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 Zn, In와 S 증기 분위기에서 각각 열처리하였다. Sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 PL 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Zn 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Zn 1.5 mg을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 ~10<sup>-6</sup> torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Zn 증기압이 10<sup>-6</sup> torr가 되도록 450°C에서 1시간동안 열처리하였다. In 증기 분위기에서 열처리하기 위해 In 1.5 mg을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법으로 진공 봉입하여 ampoule의 In 증기압이 10<sup>-6</sup> torr가 되도록 870°C로 1시간 동안 열처리하였다. S 증기 분위기에서 열처리하기 위해서 S 1.5 mg을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공 봉입하여 ampoule의 S 증기압이 10<sup>-3</sup> torr가 되도록 355°C로 90분동안 열처리하였다.

이때 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 셀의 열처리 조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 다결정의 결정구조

합성된 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한  $\theta$ 값이 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 hexagonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법<sup>12)</sup>로 구한 결과를 각각 Fig. 4 와 5에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 a<sub>0</sub> = 3.852 Å, c<sub>0</sub> = 24.681 Å 였다. 이

값은 F. G. Donika<sup>4)</sup> 등이 보고한 a<sub>0</sub> = 3.85 Å, c<sub>0</sub> = 24.68 Å과 잘 일치함을 알 수 있었다.

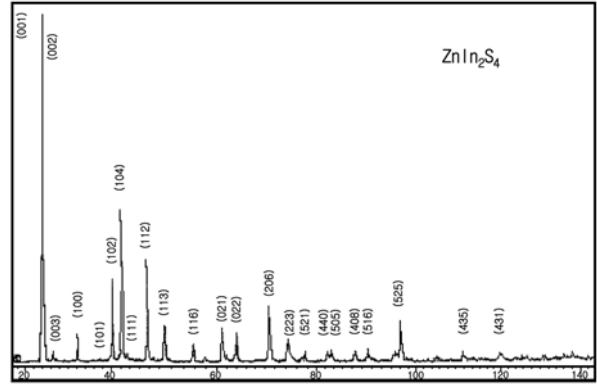


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> polycrystal.

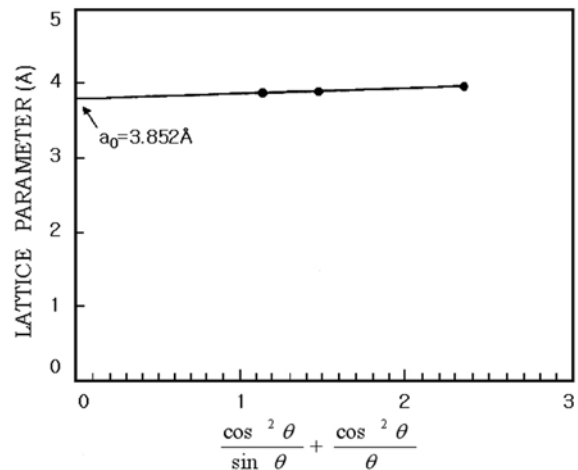


Fig. 4. Lattice constant a<sub>0</sub> of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

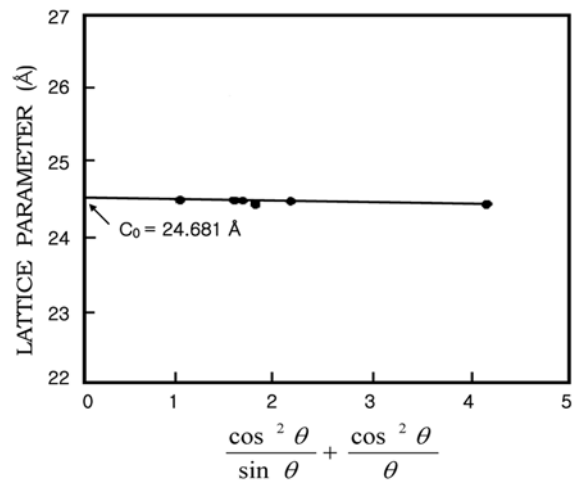


Fig. 5. Lattice constant c<sub>0</sub> of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

Table 1. Annealing condition

Sample	Annealing Condition
ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : Zn	Zn 1.5 mg (450°C , 1 hr) Zn vapour : 10 <sup>-6</sup> Torr
ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : In	In, 1.5 mg (870°C, 1 hr) In vapour : 10 <sup>-6</sup> Torr
ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : S	S, 1.5 mg (355°C, 90 min) S vapour : 10 <sup>-3</sup> Torr

### 3.2 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장 조건과 결정 성장면

$ZnIn_2S_4$  단결정 박막의 최적 성장 조건은 광발광 (photoluminescence) 스펙트럼 측정 방법을 이용하여 구하였다. HWE에 의한  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막 성장은 반질 연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching한 후 580°C에서 20분 동안 열처리 하였으며, 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 430~470°C로 변화시키면서 성장시켰다. Fig.6은 기판의 온도를 변화 시키면서 성장한  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막을 10 K에서 측정한 광발광 스펙트럼이다. 기판의 온도를 450°C로 하여 성장한 시료로부터 433 nm(2.8633 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이런 exciton emission에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 또한 장파장대에서 관측된 self-activated emission (SA)은 430°C 시료와는 비슷한 세기를 나타내었지만 470°C 시료에 비교해서는 현저하게 낮게 관측되었다. SA 발광은 보통 낮은 온도에서 defect가 덜한 결정에서 적게 나타나는 경향을 가지기 때문에 exciton 과 SA 발광에 기인한  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 450°C, 증발원의 온도가 610°C임을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 성장된  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer로 측정한 결과 2.9  $\mu\text{m}$ 로 성장되었음을 알았다. 최적조건하에서 성장된  $ZnIn_2S_4$  박막의 결정구조 및 방

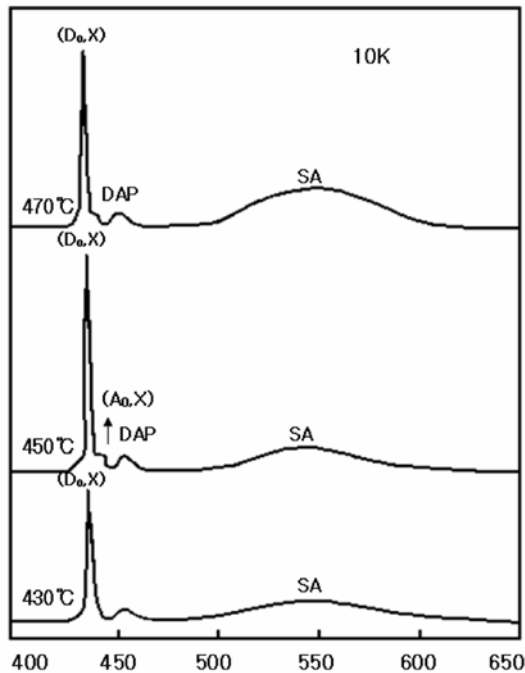


Fig. 6. PL spectra at 10 K according to the substrate temperature variation of  $ZnIn_2S_4$  single crystal thin film.

위를 알아보기 위하여 XRD가 측정되었다. 그림 7은 최적 조건에서 성장된  $ZnIn_2S_4$  박막의 XRD pattern을 보였다. 관측된 회절 peak는  $ZnIn_2S_4(112)$ 면과 GaAs(100)면으로 성장된 박막은  $ZnIn_2S_4(112)$ 면으로 성장되었음을 알았다. 또한 Fig. 7에서 보는 것처럼  $ZnIn_2S_4(112)$ 면 이외의 다른 회절 peak가 보이지 않아 성장된 박막은 단결정 박막의 형태로 성장되었음을 알 수 있었고  $ZnIn_2S_4(112)$ 면의 2 위치는  $ZnIn_2S_4$ 의 hexagonal 구조를 갖는 면간 거리와 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막은 hexagonal 구조로 성장되었음을 알 수 있었다. 결과적으로 이와 같은 cubic 구조를 갖는 GaAs(100)면에서 hexagonal의  $ZnIn_2S_4(112)$ 면이 성장되는 것은 GaAs(100)면이 성장하기 전에 oxide 제거를 위해 장시간 또는 높은 온도에서 preheating 됨으로써 (111)면으로 oriented 박막으로 성장되고<sup>13,14</sup> 이 위에 hexagonal 구조의  $ZnIn_2S_4(112)$ 면이 성장되는 mechanism을 갖는 것으로 판단된다.

### 3.3 Hall 효과

성장된  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도  $\mu$ 값을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 291  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 였으며 Fujita<sup>15</sup> 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/T)에 대한  $\ln n$ 값은

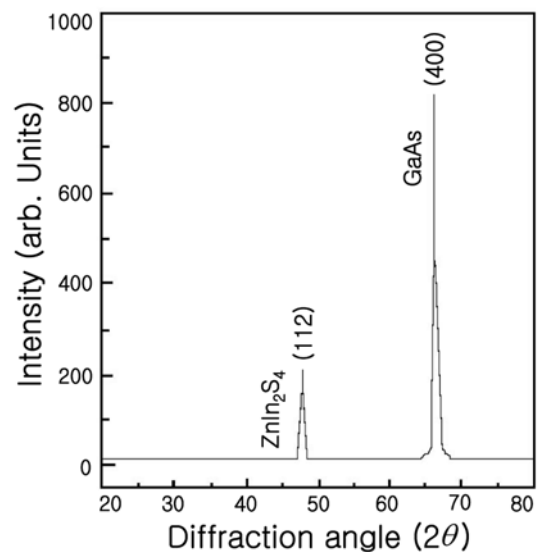


Fig. 7. XRD  $\omega$ -2  $\theta$  scans of the  $ZnIn_2S_4$  single crystal thin film grown under optimized conditions.

Fig. 9와 같다. 활성화 에너지로부터 Fig. 9의 기울기에서 구한 결과 138 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

### 3.4. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광발광 스펙트럼

#### 3.4.1 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 10에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 (hν)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 (αhν) ~ (hν-E)의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 2에 모았다.

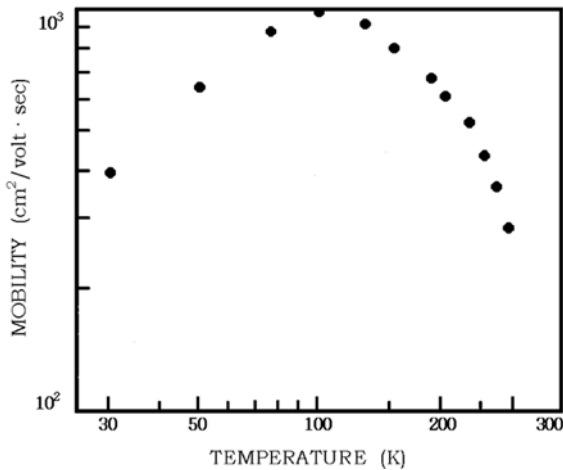


Fig. 8. Temperature dependence of mobility for ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal.

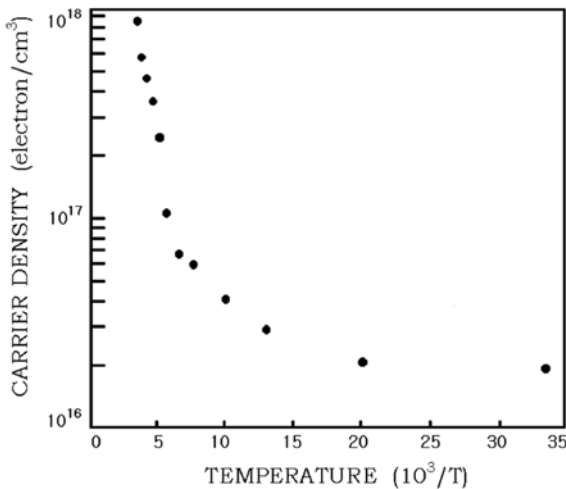


Fig. 9. Temperature dependence of carrier density for ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film.

Fig. 11은 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식<sup>16)</sup> (1)을 잘 만족하고 있다.

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

여기서, E<sub>g</sub>(0)는 0 K에서의 에너지 갭, α와 β는 상수이며, E<sub>g</sub>(0)는 2.9514 eV이고 α는 7.24 × 10<sup>-4</sup> eV/K, β는 489 K이다.

#### 3.4.2. As-grown ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

Fig. 12는 10 K일 때 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 광발광 스펙트럼을 나타내고 있다. 광발광 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission-영역으로 구분할 수 있다.<sup>17)</sup> Fig. 12에서 단파장대 지역에서 미약한 세기의 420.1 nm(2.8893 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠간격 이상

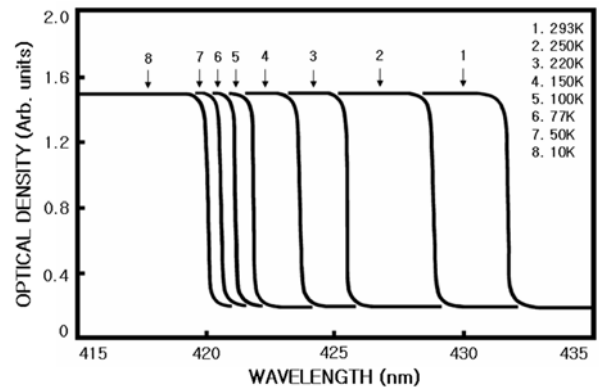
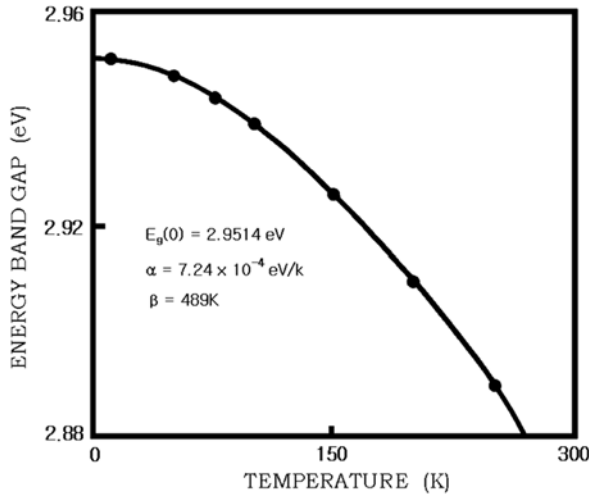


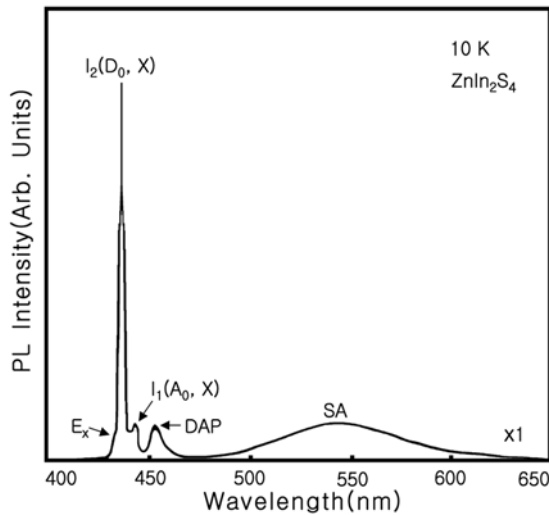
Fig. 10. Optical absorption spectra according to temperature variation of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film.

Table 2. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> thin film

Temp.(K)	Wavelength(nm)	E <sub>g</sub> (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



**Fig. 11.** Temperature dependence of energy gap in ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film. (The solid line represents the fit to the Varshni equation)



**Fig. 12.** Photoluminescence spectra of as-grown ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film at 10 K.

의 에너지를 갖는 광자로 여기되면 전도대로 여기되고 가 전자대에는 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 작용하게 되며 각각의 pair는 수소원자처럼 전자가 정공 주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화되어 있다. 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.

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

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

식 (2)로부터 10 K일 때,  $E_g$ 를 2.9512 eV로 하여 구한 binding energy는 각각  $E_{\text{ex}}^{\text{Free}} = 61.9$  meV로서 Shay와 Tell<sup>18)</sup>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. 433 nm(2.8633 eV)와 441.2 nm(2.8101 eV)의 봉우리는 bound exciton emission 스펙트럼으로 여겨진다. Bound exciton은 중성 혹은 대전된 주개(donor)와 받개(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

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

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

가장 우세하게 보이는 433 nm(2.8633 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 VS에 기인하는  $I_2(D^0, X)$ 인 것으로 생각된다. (3)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 26 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여  $(E_{\text{BX}}/E_{\text{D}}) \cong 0.2$ 로부터 주개의 이온화 에너지는 130 meV임을 알 수 있었다. 또한  $I_2(D^0, X)$ 에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width at half maximum : FWHM)값은 7.5 meV였다. 그리고 441.2 nm(2.8101 eV) 봉우리는  $V_{\text{Zn}}$ 에 의한 acceptor-bound exciton인  $I_1(A^0, X)$ 으로 설명할 수 있다. 식 (3)으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 79.2 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여  $(E_{\text{BX}}/E_{\text{A}}) \cong 0.2$ 로부터 구한 받개의 이온화 에너지는 792 meV임을 알 수 있었다. 450.3 nm(2.7533 eV)의 peak donor-acceptor pair (DAP) 발광이고, 522.4 nm(2.3733 eV)는 SA (self activated)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.

### 3.4.3. 열처리한 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 450°C의 Zn 분위기에서 1시간 동안 열처리하여, 10 K에서 측정한 광발광 봉우리를 Fig. 13에 보였다. 열처리 이전의 10 K때의 광발광 봉우리인 Fig. 12와 비교하면 Fig. 13에서는  $I_1$ 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 광발광 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. Zinc vacancy  $V_{\text{Zn}}$ 는  $V_{\text{Zn}}^0$ ,  $V_{\text{Zn}}^{-1}$  및  $V_{\text{Zn}}^{-2}$ 가 있고  $V_{\text{Zn}}^0$ 를 neutral Zn vacancy라 부른다.<sup>17-18)</sup> 중성 받개  $V_{\text{Zn}}^0$ 에 구속된 exciton( $A_0, X$ )에 의해 발광된 봉우리를  $I_1$ 으로 표시하는데  $I_1$ 이 나타나지 않는 것은 Zn

분위기에서 열처리로 Zn의 vacancy  $V_{Zn}^0$ 가 Zn로 채워지고  $V_{Zn}^0$ 가 없어져,  $V_{Zn}^0$ 에 구속된 exciton( $A_0, X$ )가 없기에  $I_1$ 이 나타나지 않는다고 고찰된다.

Sulfur와 치환된 어떤 불순물을  $I_S$ 로 표기하고  $I_S$ 가 이온화되어,  $I_S^+$ 라고 표기하자,  $V_{Zn}^{-2}$ 와  $I_S^+$ 의 결합인  $(V_{Zn}-I_{Sc})^{-1}$ 의 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하고, complex acceptor라고도 호칭한다. 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. Zn 분위기의 열처리로 그 이전보다 donor-acceptor pair (DAP)재결합에 의한 발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다. Zn 분위기에서 열처리 하므로써 acceptor의 수가 증가했고, donor의 수는 처음부터 더 많이 생겨 DAP 봉우리의 세기가 더 증가하였다고 본다.  $I_2$  봉우리는 거의 변화하지 않았는데 SA 등은 없어졌다.

$ZnIn_2S_4$  단결정 박막을 S 분위기에서 90분 동안  $355^\circ C$ 에서 열처리하여 10 K에서 측정된 광발광 스펙트럼을 Fig. 14에 보였다. Fig. 14에서 보는 바와 같이  $I_2$  봉우리가 나타나지 아니하였다. Neutral sulfur vacancy  $V_S^0$ 인 donor에 구속된 exciton( $D_0, X$ )에 의한 광발광 봉우리  $I_2$ 가 없어진 것은 S 분위기에서 열처리하여  $V_S^0$ 에 S 원자가 채워지고  $V_S^0$ 가 없어져  $V_S^0$ 에 구속된 exciton( $D_0, X$ )가 없기에  $I_2$ 가 나타나지 않는다고 고찰된다. 또한 Fig. 15에서  $I_2(D_0, X)$  광발광 봉우리가 사라지고  $I_1(A_0, X)$  광발광 봉우리가 가장 우세한 것으로 보아  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막을 S 분위기에서 열처리함으로써 p형 반도체로 전환됨을 알 수 있었다. SA emission에 의한 broad한 봉우리가 S 분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고, 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center는 S의 vacancy  $V_S$ 와는 무관하다는 증거이다. Zn와 치환된 또는 In과 치환된 불순물을  $I_{Zn}$  또는  $I_{In}$ 이라 할 때,  $V_S$ 와의 결합인  $(I_{Zn}-V_S)^{+1}$  또는  $(I_{In}-V_S)^{+1}$ 인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. S 분위기에서 열처리하면  $V_S$ 에 S 원자가 채워지고 SA center가 없어져 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나지 않아야 한다. 그러나, S 분위기에서 열처리하면 SA emission 봉우리가 나타나고 있다. 따라서,  $(I_{Zn}-V_S)^{+1}$  또는  $(I_{In}-V_S)^{+1}$ 인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

그리고  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막을  $870^\circ C$ 로 In 분위기에서 1시간 동안 열처리한  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막을 10 K에서 측정된 광발광 봉우리를 Fig. 15에 보였다. In 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. In의 영향을 거의 받지 않고  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막이 제작되었다고 본다.

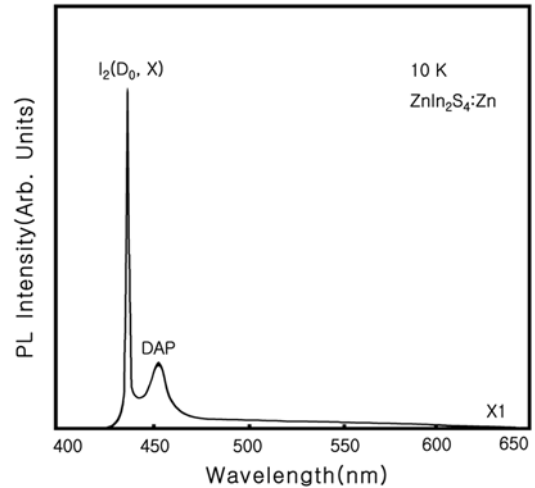


Fig. 13. Photoluminescence spectrum of  $ZnIn_2S_4$  single crystal thin film annealed in Zn vapour at 10 K.

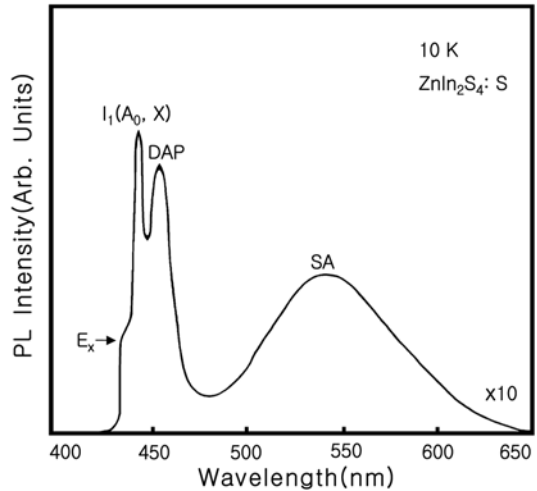


Fig. 14. Photoluminescence spectrum of  $ZnIn_2S_4$  single crystal thin film annealed in S vapour at 10 K.

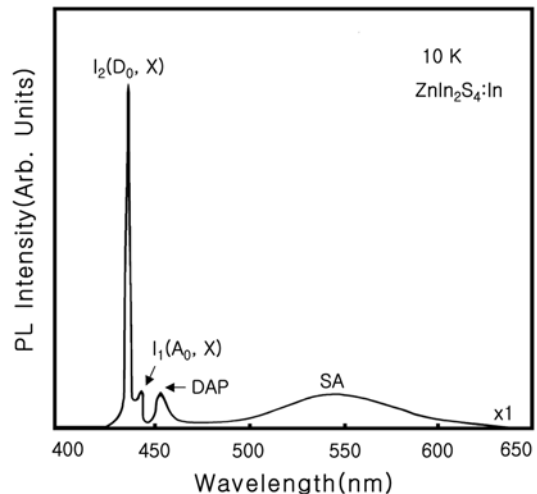


Fig. 15. Photoluminescence spectrum of  $ZnIn_2S_4$  single crystal thin film annealed in In vapour at 10 K.

#### 4. 결 론

$\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다.  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막을 기판의 온도  $450^\circ\text{C}$ , 증발원 온도  $610^\circ\text{C}$ 으로 성장 시켰을 때 광발광 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타나서, 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. As-grown  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막의 10 K일때 광발광 봉우리로부터 구한 결합에너지는  $61.9 \text{ meV}$ 임을 알았다. 그리고, neutral sulfur vacancy  $V_S^0$ 인 주개에 구속된 exciton( $D_0$ , X)의 결합에너지는  $26 \text{ meV}$ 이다. 주개의 이온화 에너지  $E_D$ 는  $130 \text{ meV}$ 임을 알 수 있었다. Zn 분위기에서  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 광발광 봉우리를 측정 한 결과  $I_1$  봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 나타나지 않았다. 그러한 결과는 중성 받개  $V_{Zn}^0$ 에 구속된 exciton emission에 의해 발광된 봉우리  $I_1$  이 나타나지 않는 것은 Zn 분위기에서의 열처리로 Zn의 vacancy  $V_{Zn}^0$ 가 Zn로 채워져  $I_1(A_0, X)$ 이 나타나지 않는다고 고찰된다. 또한 S 분위기에서  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막을 열처리하고, 10 K에서 측정한 광발광 봉우리에는 SA emission에 의한 PL 봉우리는 broad하게 그대로 있는데  $I_2(D_0, X)$  봉우리가 관측되지 아니하였다. 이것은 중성 donor  $V_S^0$ 가 S 분위기에서 열처리로 S 원자에 의해 채워져  $I_2(D_0, X)$  봉우리가 관측되지 않는다고 본다. 그리고 In 분위기에서  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 광발광 스펙트럼을 측정한 결과 In 분위기에서 열처리하면 그 이전의 광발광 스펙트럼과 거의 같은 모양을 하고 있다. 이것은 In의 영향을 거의 받지 않고  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막이 제작되었다고 본다.

#### 감사의 글

본 논문은 2008년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

1. R. K. Ahrenkiel and T. R. Massopust, Appl. Phys. Lett., **43**, 658 (1983).
2. S. Wagner, J. L. Shay, and P. Migliorato, Appl. Phys. Lett., **25**, 434 (1974).
3. P. Migliorato, and J. L. Shay, J. Appl. Phys., **146**, 1777 (1975).
4. F. G. Donika, S. I. emiletov, T. V. Donika, I. G. Mustya, Sov. Physic. Crystallogr. **15**, 695 (1971).
5. D. Haneman and J. Szot, Appl. Phys. Lett., **46**, 778 (1985).
6. V. Riede, H. Neumann and X. Nguyen, Appl. Phys. Lett., **28**, 449 (1978).
7. I. Shih, C. H. Champness, and A. V. Shahihi, J. Solar cells, **16**, (1984).
8. D. Cahen, P. J. Ireland, L. L. Kazmerski, and F. A. Thiel, J. Appl. Phys., **57**, 4761 (1985).
9. K. J. Hong, and T. S. Jeong, J. Cryst. Growth, **218**, 19 (2000).
10. W. Horig, and H. Sobotta, Thin Solid Films, **48**, 67(1978).
11. K. J. Hong, and T. S. Jeong, J. Cryst. Growth, **172**, 89 (1997).
12. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions*, Caddson-Wesley, chap 11, (1985).
13. J. M. Ballingall, M. L. Wroge, D. J. Leopold, Appl. Phys. Lett., **48**, 1273 (1986).
14. R. Korenstein, B. MacCleod, J. Cryst. Growth, **86**, 382 (1988).
15. H. Fujita, J. Phys. Soc., Jpn., **20**, 109 (1965).
16. V. P. Varshni, Physica, **34**, 149 (1967).
17. Segall, B. and Marple, D. T. F., in : M. Aven and J. S. Prenerin (Eds), *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, North-Holland, Amsterdam, 340 (1967).
18. Shay, J. L. and Tell, J. H., *Ternary chalcopyrite semiconductor : electronic properties, and applications*, pergamon, chap. 4 (1975).