creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000239159

2010年 2月

敎育學碩士(物理敎育)學位論文

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

朝鮮大學校 敎育大學院

物理敎育專攻

金 慧 貞

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

Growth and Optical Properties for $ZnIn_2S_4$ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

2010年 2月

朝鮮大學校 敎育大學院

物理敎育專攻

金 慧 貞

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

指導敎授　洪　光　俊

이 論文을 敎育學碩士(物理敎育)學位

請求論文으로 提出함.

2009年　10月

朝鮮大學校 敎育大學院

物理敎育專攻

金　慧　貞

金慧貞의 敎育學 碩士學位 論文을 認准함.

審査委員長　　朝鮮大學校 敎授 _____印

審査委員　　朝鮮大學校 敎授 _____印

審査委員　　朝鮮大學校 敎授 _____印

2009年　12月

朝鮮大學校 敎育大學院

목 차

ABSTRACT

Ⅰ. 서 론 ----------1

Ⅱ. 이 론 ----------3

A. 구조적특성 ----------3

B. Hall 효과 ----------6

C. 광발광 모형(photoluminescence model) ----------9

Ⅲ. 실험 및 측정 ----------12

A. $ZnIn_2S_4$ 다결정 합성----------12

B. HWE에 의한 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장----------13

C. 결정구조 ----------14

D. Hall 효과 측정 ----------15

E. 광발광(photoluminescence)측정 ----------16

Ⅳ. 실험 결과 및 고찰 ----------17

A. $ZnIn_2S_4$ 다결정의 결정구조 ----------17

B. $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장 조건과 결정 성장면 ----19

C. Hall 효과 ----------22

D. $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼----------24

E. As-grown $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼 --27

Ⅴ. 결 론----------30

References ----------31

List of Table

Table 1. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal $ZnIn_2S_4$ thin film. ·····25

List of Figures

Fig. 1. Strain of lattice constant ·····5
Fig. 2. Formation of electric potential ·····5
Fig. 3. Illustration of the sample connections used for taking van der pauw transport data configuration (a) - (d) are employed for collecting resistivity data while (e) and (f) are used with a magnetic field applied perpendicular to measure the Hall voltage ·····8
Fig. 4. Radiation recombination process across the band gap ·····11
Fig. 5. Horizontal furnace for synthesizing of $ZnIn_2S_4$ polycrystal·····12
Fig. 6. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system ·····13
Fig. 7. Block diagram of DCXD (Double-crystal X-ray diffraction)·····14
Fig. 8. Block diagram of Hall effect measuring system ·····15
Fig. 9. Block diagram of photoluminescence measuring system ·····16
Fig. 10. X-ray diffraction patterns of $ZnIn_2S_4$ polycrystal ·····17
Fig. 11. Lattice parameter a_o of $ZnIn_2S_4$. ·····18
Fig. 12. Lattice parameter c_o of $ZnIn_2S_4$ ·····18
Fig. 13. PL spectra according to the substrate temperature variation of $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film at 10 K ·····20
Fig. 14. XRD ω-2Θ scans of the $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film grown under optimized conditions ·····21
Fig. 15. Temperature dependence of carrier density for $ZnIn_2S_4$ single crystal thin films·····22
Fig. 16. Temperature dependence of mobility for $ZnIn_2S_4$ single crystal

thin films ·····23
Fig. 17. Optical absorption spectra according to temperature variation of $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film ·····24
Fig. 18. Temperature dependence of energy gap in $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film.
(The solid line represents the fit to the Varshni equation) ·····26
Fig. 19. Photoluminescence spectra of as-grown $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film at 10 K·····29

ABSTRACT

Growth and Optical Properties for $ZnIn_2S_4$ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

Kim Hye-Jeong
Adviser : Prof. Hong Kwang-Joon Ph. D.
Major in Physics Education
Graduate School of Education,
Chosun University

Single crystal $ZnIn_2S_4$ layers were grown on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate at 450 ℃ with hot wall epitaxy (HWE) system by evaporating $ZnIn_2S_4$ source at 610 ℃. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by the photoluminescence(PL) and Double crystal X-ray rocking curve(DCRC).

The carrier density and mobility of $ZnIn_2S_4$ single crystal thin films measured with Hall effect by Van der Pauw method are 8.82×10^{17} cm^{-3} and 219 $cm^2/V\cdot s$ at 293 K, respectively. 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, $E_g(T) = 2.9514\ eV - (7.24 \times 10^{-4}\ eV/K)T^2/(T + 489\ K)$.

After the as-grown $ZnIn_2S_4$ single crystal thin films has been investigated impurity level of band by the photoluminescence(PL) spectrum at 10 K.

Ⅰ. 서 론

$ZnIn_2S_4$는 Ⅱ-$Ⅲ_2$-$Ⅵ_4$족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 2.87 eV이고 직접 띠 간격(direct band gap structure)을 갖는 민감한 광전도체이다[1,2]. 그리고 Schottky-barrier photodetector, photoresistor, switching 소자 등에 다양하게 사용될 수 있어 지난 수년간에 걸쳐 연구가 진행되어 왔다.[3]

$ZnIn_2S_4$의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique[4,5], zone levelling[6], iodine vapour transport[7], LEC(liquid encapsulated czochralski)법[8], 진공 증착법[9], e-beam 증착법[10], HWE (Hot Wall Epitaxy)[11]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.

Bridgman - Stockbarger technique[5], chemical vapour transport[7]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 6 N의 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 격자상수를 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 Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다.

또한 성장된 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막을 10 K에서 광 발광 스펙트럼을 측정, 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주개에 구속된 exciton $I_2(D_0,X)$와 중성 받개에 구속된 exciton $I_1(A_0,X)$에 의한 복사 발광 봉우리 및 SA emission에 의한 광발광 봉우리을 측정하여 에너지 띠 간의 불순물 준위를 연구하였다.

Ⅱ.이　론

A. 구조적 특성

에피텍시(expitaxy)법으로 결정막을 성장시킬 때 증발원으로부터 증발된 분자가 단결정 기판의 격자점에 차례로 쌓여질 수 있으므로 이들 분자는 단결정 박막으로 성장될 수 있다[15]. $ZnIn_2S_4$ 의 격자상수는 GaAs보다 크며 Asai[16]에 의하면, 이종 에피텍셜(heteroepitaxial) 박막은 박막과 기판사이의 격자부정합과 열팽창 계수의 차이로 인해 변형되는 것으로 알려져 있다. $ZnIn_2S_4$와 GaAs의 격자상수는 각각 5.615 Å과 5.653 Å으로 격자부정합은 2.28 %이고 GaAs와 $ZnIn_2S_4$의 열팽창계수는 각각 6.2×10^{-6} ℃$^{-1}$와 7.0×10^{-6} ℃$^{-1}$ 이다. 즉 Fig. 1에서 보는 바와 같이 격자상수가 기판보다 큰 박막층은 두께가 얇은 박막의 평면에서 나타나는 탄성 이축성 압축 스트레스(elastic biaxial compressive stress)를 받는다. 박막의 격자상수가 기판보다 클 경우 compressive stress를, 상대적으로 격자상수가 작은 기판은 tensile stress를 받게 된다. 이러한 stress에 의해 격자구조에 변형(strain)이 일어나며 원자가 원래 위치에서 약간만 벗어났을 때는 탄성 strain에 의해 기판과 박막사이에 coherent한 계면 형성이 가능하다. 그러나 strain이 상대적으로 클 경우 결정내에 저장된 strain에너지는 dislocation 형성에 의해 줄어들게 된다.[17] 평형상태에서 결정의 에너지는 residual elastic strain과 misfit dislocation 형성의 적당한 조합에 의해 최소화되는 경향이 있다. 박막의 처음 몇 원자층은 dislocation 형성 없이 탄성 strain을 일으킨다. 그러나 박막층의 두께가 점점 두꺼워지게 되면 계면에 dislocation이 형성되게 되며 이때 계면의 dislocation density 는 박막층의 두께에 따른 strain에 의존할 것으로 기대된다. 이것이 실험적으로 확인되었다.[18] Fig. 2에 dislocation에 대해 나타내었다. 성장된 박막의 방향이 (100)일 경우 이 박막의 strain는

$$\left[\frac{\Delta a}{a}\right]_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_s}{a_s} = \frac{-\Delta\theta}{\tan\theta_B} \quad (1)$$

이다. 여기서 a_s는 기판의 격자상수이고, Θ_B는 a_s에 대응되는 Bragg 각이며 $a_{\perp}$은 박막의 (100) 방향 격자상수이다. $\Delta\Theta = \Delta\omega$로 $\Delta\omega$는 Bragg 각 사이의 각분리를 나타낸다. 식 (2-1)에서 (-)부호는 Θ의 증가가 $a_{\perp}$의 감소에 대응함을 의미한다. 윗식에서 $\Delta\Theta$가 매우 작다면

$$\left[\frac{\Delta a}{a}\right]_{\perp} = \frac{\sin\theta_B}{\sin(\theta_B + \Delta\theta)} - 1 \quad (2)$$

로 쓸 수 있다. 성장된 결정은 결정결함 밀도(density of crystalline defect)를 가질 수 있으며, 이 결함은 X-선 요동곡선(X-ray rocking curve, XRC)의 반폭치(full width at half maximum, FWHM)와 광발광 스펙트럼의 line-width에 민감하게 반영한다. 이 결정결함 밀도는 박막의 두께가 증가할수록 감소하며 또한 박막을 열처리함으로써 감소한다.

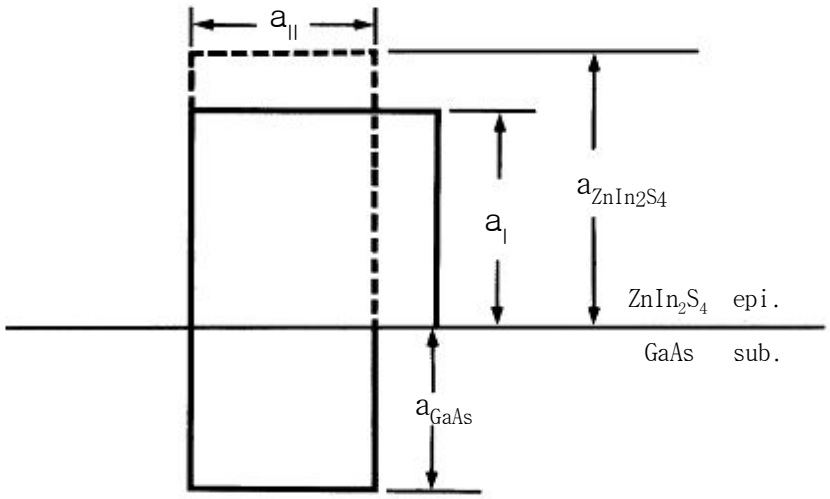


Fig. 1. Strain of lattice constant.

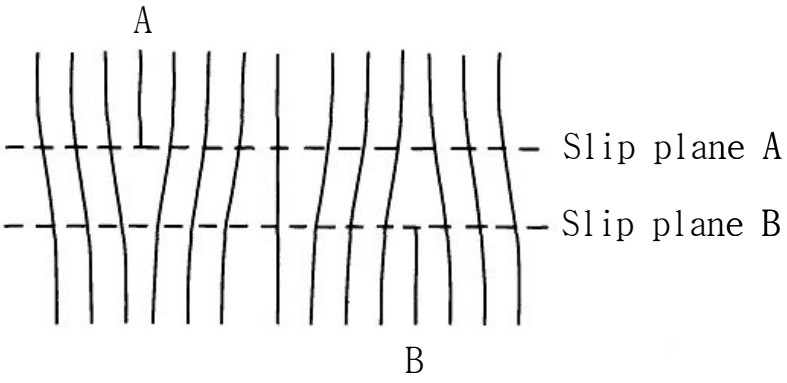


Fig. 2. Formation of electric potential.

B. Hall 효과

Hall effect를 측정하기 위해 Keithley 사의 Hall 효과 측정 장치를 사용하여 Van der Pauw 방법[27-28]으로 측정하였다. Fig. 3과 같이 임의의 영역을 따라 연속적으로 접점 A, B, C, D 를 갖는 평평한 시료를 생각해 보자. A와 B점을 통해서 흐르는 전류당 접점 D와 C 사이의 전압차를 $V_D - V_C$라 할 때 저항을 $R_{AB,CD}$ 라하고, $R_{BC,DA}$도 같은 방법으로 측정된 저항이라 하자. 그러면 비저항 ρ는

$$\rho = \frac{d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (3)$$

와 같이 쓸 수 있다. 이때 d는 시료의 두께이고, f는 $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ 의 비에 관계되는 무차원의 양이다[29-30]. 여기서 $R_{AB,CD}$를 R_a, $R_{BC,DA}$를 R_b, 그리고 V_D-V_C를 V_2-V_1이라 하면 Fig. 3의 (a)에 대한 저항 R_a[31]는

$$R_a = \frac{V_2 - V_1}{I} \quad (4)$$

이며, 같은 방법으로 R_b도 정의 할 수 있다. 그리고 I는 시료에 흘려준 전류이다.
Hall 이동도 μ는 $m^2/V \cdot sec$로 나타내며

$$\mu = 10^8 (\Delta R_e d / B\rho) \quad (5)$$

로 계산된다. B는 시료에 걸어준 자기장이며, ΔR_e는 Fig. 3의 (e)에서 시료에 수직하게 자기장을 걸어주었을 때 변화하는 저항값이다. 또한 자유전자밀도 n은 단위체적당(m^3) 전자들의 수이며

$$n = \frac{1}{\rho e \mu} \quad (6)$$

이다. n값을 온도 T의 함수로 측정한다면 이 값은 자유전자밀도의 온도의존성에서의 다음 식과 관계된다.

$$\frac{n(n+N_A)}{N_D-N_A-n} = \frac{N_C}{2}\exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) \tag{7}$$

$$N_C = 1.527\times 10^{20}\left(\frac{m^*}{m}\frac{T}{1000}\right)^{3/2} \tag{8}$$

여기서 N_D는 주개농도, N_A는 받개농도이다. 한편 Fig. 3에서 여섯 곳의 측정은 필수적이며 실제로 이들의 평균값을 취한다.

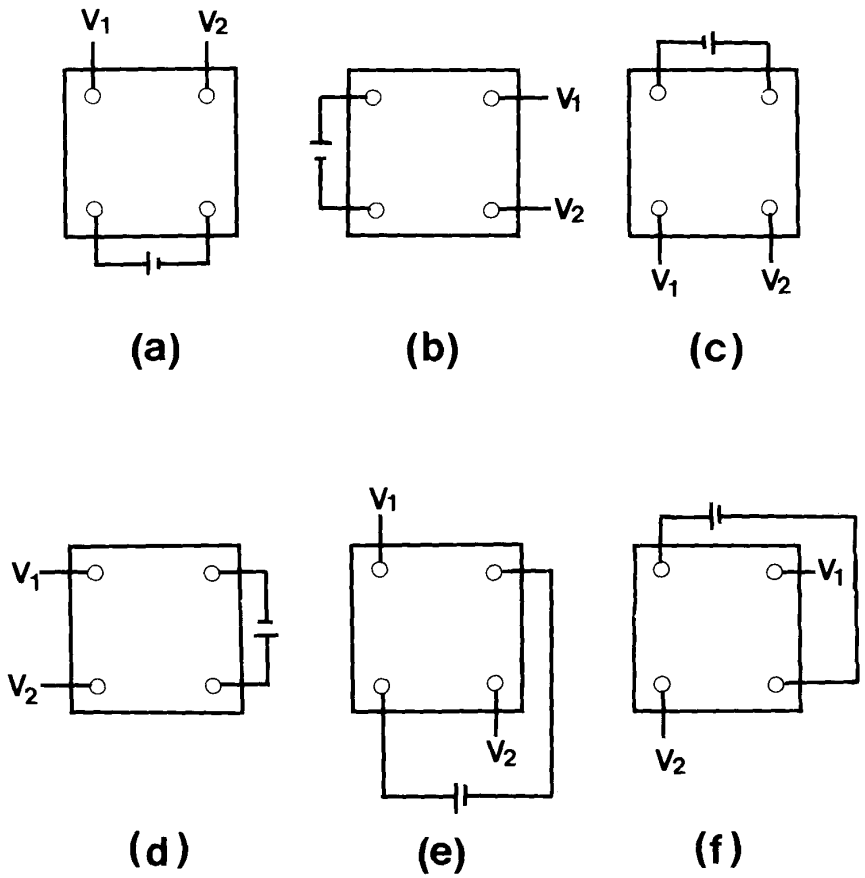


Fig. 3. Illustration of the sample connections used for taking Van der Pauw transport data configuration (a)-(d) are employed for collecting resistivity data while (e) and (f) are used with a magnetic field applied perpendicular to measure the Hall voltage.

C. 광발광 모형(Photoluminescence model)

Luminescence란 어떤 물질 속의 전자가 에너지를 흡수하여 여기되었다가 다시 원래의 평형상태로 돌아갈 때에 흡수된 에너지의 일부를 광자의 형태로 방출하는 복사현상을 말한다. Luminescence는 어떤 종류의 에너지로 여기시키느냐에 따라 여러 종류로 구분되는데 물질에 전장을 걸어주어 광자 에너지를 방출케 하는 electroluminescence (EL), 전자총의 음극선을 이용한 cathodluminescence (CL), 광자 에너지를 이용한 photoluminescence (PL), 열에너지를 이용한 thermoluminescence(TL) 등이 그 대표적이다. Luminescence의 발생과정은 그 종류에 관계없이 다음과 같이 크게 3단계로 나누어 생각할 수 있다.

1) 여기에너지의 흡수에 의한 electron-hole pair(EHP)의 생성

2) EHP의 복사성 재결합

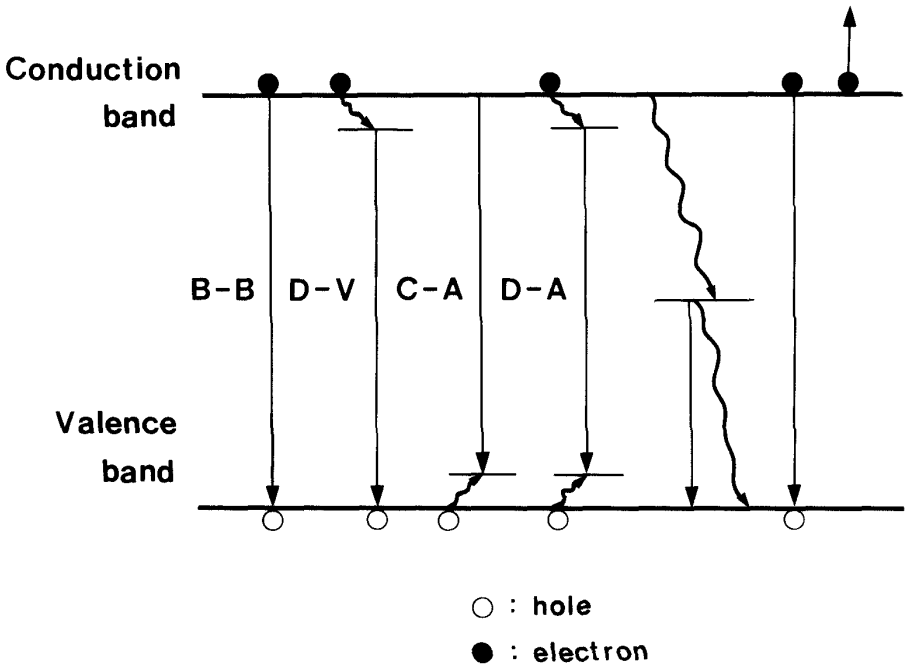
3) Photon 에너지의 방출

재결합 과정에는 복사성 재결합과 비복사성 재결합이 있는데 luminescence에 기여하는 재결합은 주로 복사성 재결합으로 대표적인 전이 model 들을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 a)는 band-to-band transition(e-h)으로, 이는 전도대의 자유전자와 가전자대의 자유정공과의 재결합으로 나타난다. 이 때의 PL방출에너지 E_{cv}는 바로 그 물질의 band gap energy E_g에 해당하지만 이는 매우 순수한 물질에서만 나타나며 보통의 경우에 있어서는 열적인 완화작용이나 격자결합등에 의해 잘 나타나지 않는다. 따라서 여기된 전자가 직접 luminescence에 기여하도록 luminescence center를 형성시켜 주는 activator 혹은 coactivator를 주입시켜 주어야 하는데 이는 donor 혹은 acceptor로 불리는 불순물로서 Cl, Br, Cu, Ag, Au, NH_4Cl, NH_4Br 등의 원소들이 이들 역할을 한다.

b)는 exciton에 의한 발광이다. Exciton이란 전도대 바로 하단에서 광흡수 및 반사스펙트럼을 내게 하는 준위로서 이는 결정 내에 광자 에너지가 흡수되어 생성된 EHP

간의 정전기적 상호작용, 즉 Coulomb force로 구속된 상태인 준입자를 말한다. 한편 결정내의 어느 특정한 불순물이 존재한다면 이 불순물은 band 내에서 그 고유의 energy 준위를 갖는 luminescence center를 형성하게 된다.

c), d), e)가 이 형태인데 c)는 전도대로 여기된 자유전자가 가전자대 위에 있는 acceptor와 같은 준위에 trap된 hole과의 recombination에 의한 발광현상으로 Schön-Klasens model이라 한다. d)는 doner 준위에 trap된 전자와 가전자대의 hole과의 recombination으로 인한 발광현상을 말하는데 Lambe와 Klick가 제안하였다. e)는 Prener-Williams와 Apple-Wiliams가 제안하였는데 이 model은 donor 준위에 trap된 hole과의 recombination으로 인한 발광현상이다. 발광현상은 Auger 효과로 인하여 공명된 제3의 운반자가 전이하면서 발광하는 모형과 Auger 효과에 의하지 아니한 비공명형태(non-resonance)의 운반자의 전이에 의한 발광으로 나누어지는데 a) ~ e)가 비공명전이 형태이고 f)가 공명에 의한 전이 형태이다. f)는 제 3의 운반자가 원자의 전자여서 공명흡수로 원자가 여기되었다가 안정 상태로 전이할 때 일으키는 발광현상으로 Schulman에 의해 제안되었다.



(a) Band-to-band transition

(b) exciton에 의한 발광

(c) Schön-Klasens model

(d) Lanbe-Klick model

(e) Prener-Williams model

(f) Schulman model

Fig. 4. Radiation recombination process across the band gap.

Ⅲ. 실험 및 측정

A. $ZnIn_2S_4$ 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. 5와 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 ℃로 승온시키면서 로 중심의 온도가 500 ℃에 도달하면 그 상태에서 24 시간 유지하였다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 다시 시간당 10 ℃로 온도를 올리기 시작하여 1100 ℃에 이르면 48 시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24 시간동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 $ZnIn_2S_4$덩어리(ingot)을 제조하였다.

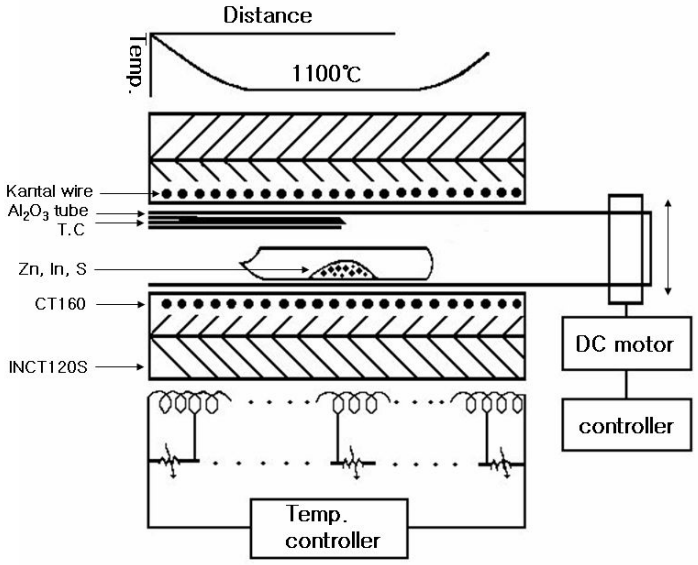


Fig. 5. Horizontal furnace for synthesis of $ZnIn_2S_4$ polycrystal.

B. HWE에 의한 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장

$ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장을 위하여 Fig. 5와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 텡스텐선을 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. 반절연성 GaAs(100)기판은 $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ (5 : 1 : 1) 속에서 chemical etching 한 후 10^{-6} torr의 진공조 속에 넣었다. 그리고 기판의 표면에 내재되어 있는 oxide등을 제거하기 위하여 20 분 동안 580 ℃에서 열처리하였다. 열처리된 GaAs 기판 위에 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막은 0.5 ㎛/hr 성장 속도로 성장하였다.

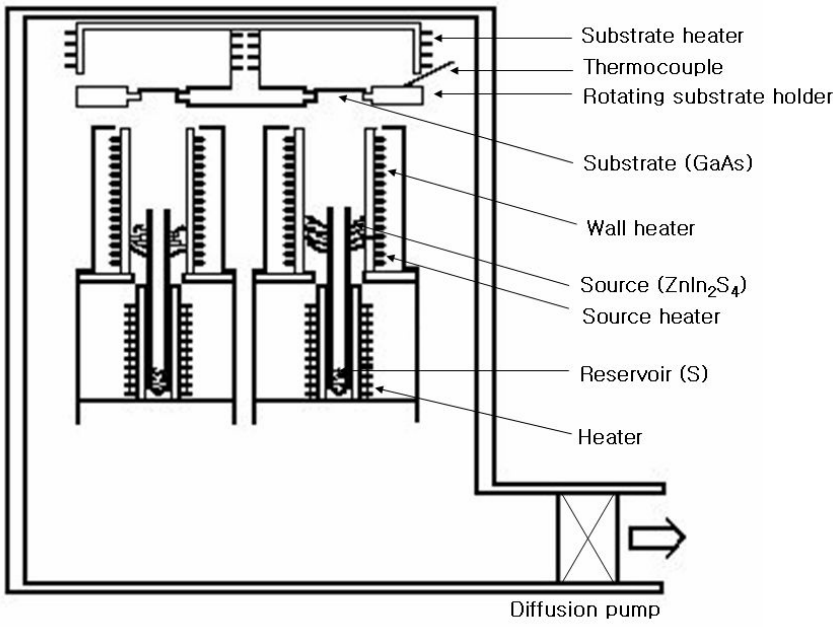


Fig. 6. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

C. 결정구조

합성된 $ZnIn_2S_4$ 을 powder method를 이용하여 결정구조, 격자상수를 측정하였으며, HWE 방법으로 성장된 $ZnIn_2S_4$ 박막의 결정성은 Fig. 7과 같은 이중 결정 X-선 회절 (double crystal X-ray diffraction, DCXD) 장치로 측정하였다. 이때 X-선은 Cu-Kα 인 파장 1.542 Å 을 사용하였다.

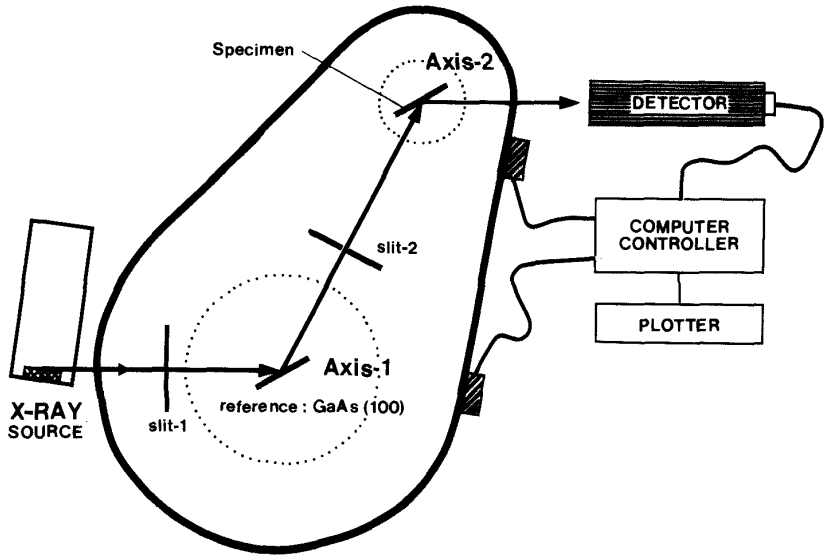


Fig. 7. Block diagram of DCXD (Double-crystal X-ray diffraction)

D. Hall 효과 측정

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2 kG 의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293 K 에서 30 K 까지 변화시키면서 Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하였다. 이때 사용한 측정 개략도는 Fig. 8 과 같다.

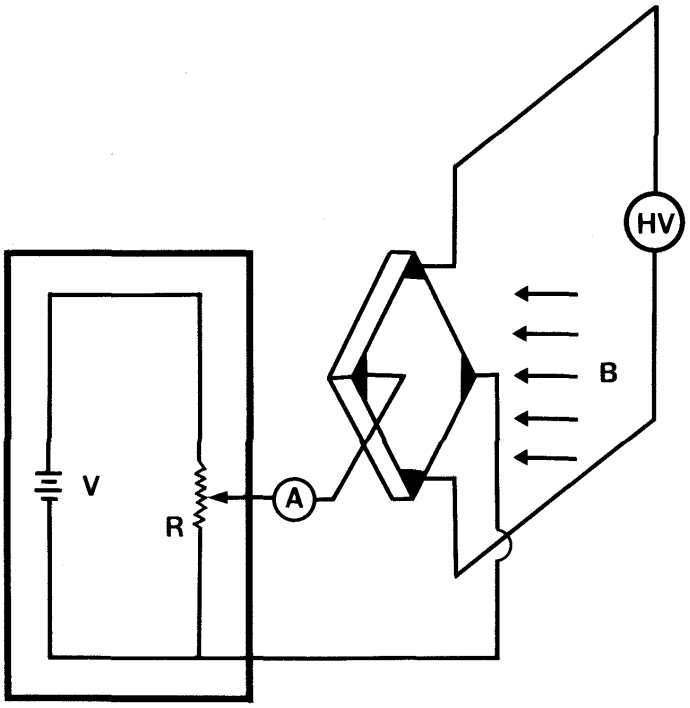


Fig. 8. Block diagram of Hall effect measuring system.

E. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정한 다음 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, C 3 - 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. 이 때 사용한 측정 장치의 개략도는 Fig. 9와 같다.

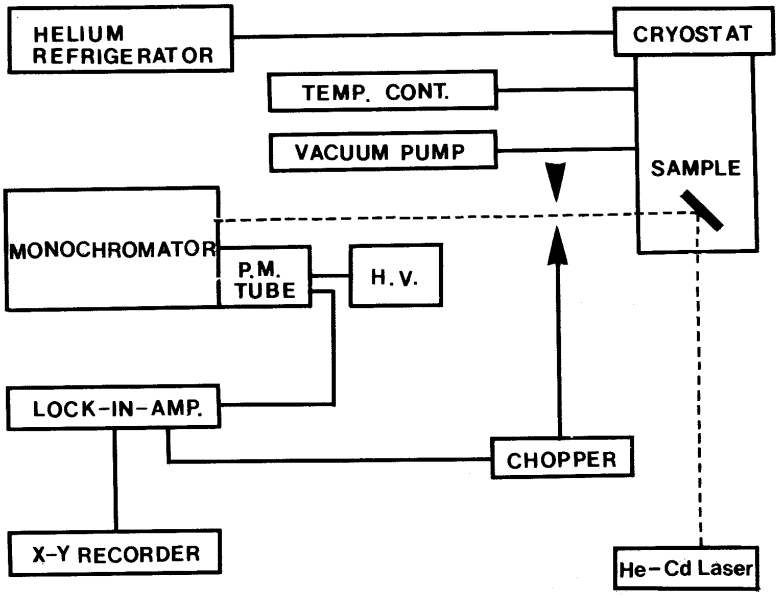


Fig. 9. Block diagram of Photoluminescence measuring system.

Ⅳ. 실험 결과 및 고찰

A. $ZnIn_2S_4$ 다결정의 결정구조

합성된 $ZnIn_2S_4$ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 10에 보였다. Fig. 10의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 d에 의한 Θ값이 JCPDS(Joint Committe on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 육방정계(hexagonal)로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[12] 로 구한 결과를 각각 Fig. 11 과 12에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 a_0= 3.852 Å, c_0= 24.681 Å 였다. 이 값은 F. G. Donika[4] 등이 보고한 a_0= 3.85 Å, c_0= 24.68 Å과 잘 일치함을 알 수 있었다.

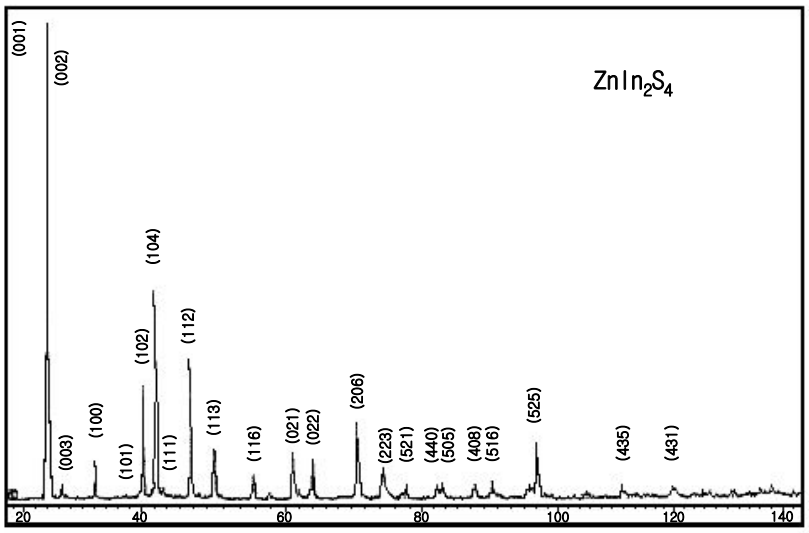


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of $ZnIn_2S_4$ polycrystal.

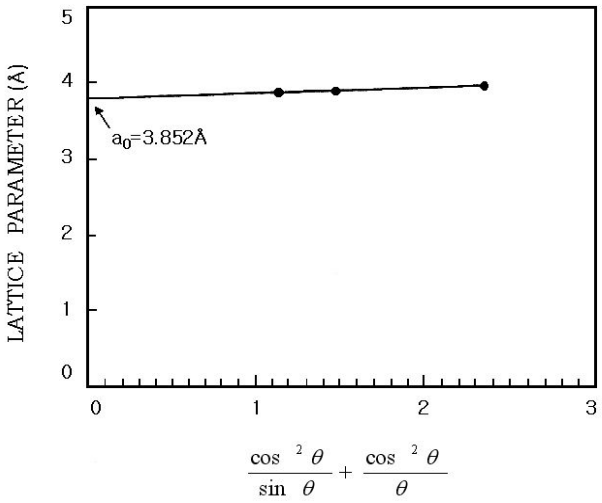


Fig. 11. Lattice constant a_o of $ZnIn_2S_4$.

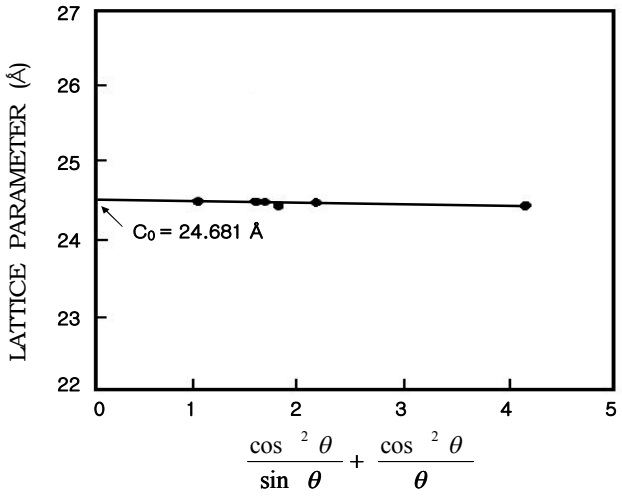


Fig. 12. Lattice constant c_o of $ZnIn_2S_4$.

B. $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장 조건과 결정 성장면

$ZnIn_2S_4$단결정 박막의 최적 성장 조건은 광발광(photoluminescence) 스펙트럼 측정을 이용하여 구하였다. HWE에 의한 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장은 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 한 후 580 ℃에서 20 분 동안 열처리하였으며, 증발원의 온도를 610 ℃, 기판의 온도를 430~470 ℃로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 13은 기판의 온도를 변화 시키면서 성장한 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막을 10 K에서 측정한 광발광 스펙트럼이다. 기판의 온도를 450 ℃로 하여 성장한 시료로 부터 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 ℃ 시료와는 비슷한 세기를 나타내었지만 470 ℃ 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 ℃, 증발원의 온도가 610 ℃ 임을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 성장된 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 두께는 α-step profilometer로 측정한 결과 2.9 ㎛로 성장되었음을 알았다.

최적조건하에서 성장된 $ZnIn_2S_4$ 박막의 결정구조 및 방위를 알아보기 위하여 XRD를 측정하였다. Fig. 14는 최적 조건에서 성장된 $ZnIn_2S_4$ 박막의 XRD pattern이다. 관측된 회절 peak는 $ZnIn_2S_4$(112)면과 GaAs(100)면으로 성장된 박막은 $ZnIn_2S_4$(112)면으로 성장 되었음을 알았다. 또한 Fig. 14에서 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 2θ 위치는 $ZnIn_2S_4$의 hexagonal 구조를 갖는 면간 거리와 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막은 육방정계(hexagonal) 구조로 성장되었음을 알 수 있었다. 결과적으로 이와 같은 cubic 구조를 갖는 GaAs(100)면

에서 육방정계(hexagonal)의 $ZnIn_2S_4$(112)면이 성장되는 것은 GaAs(100)면이 성장하기 전에 oxide 제거를 위해 장시간 또는 높은 온도에서 preheating 됨으로써 (111)면으로 oriented 박막으로 성장되고 [13,14] 이 위에 육방정계(hexagonal) 구조의 $ZnIn_2S_4$(112)면이 성장되는 mechanism을 갖는 것으로 판단된다.

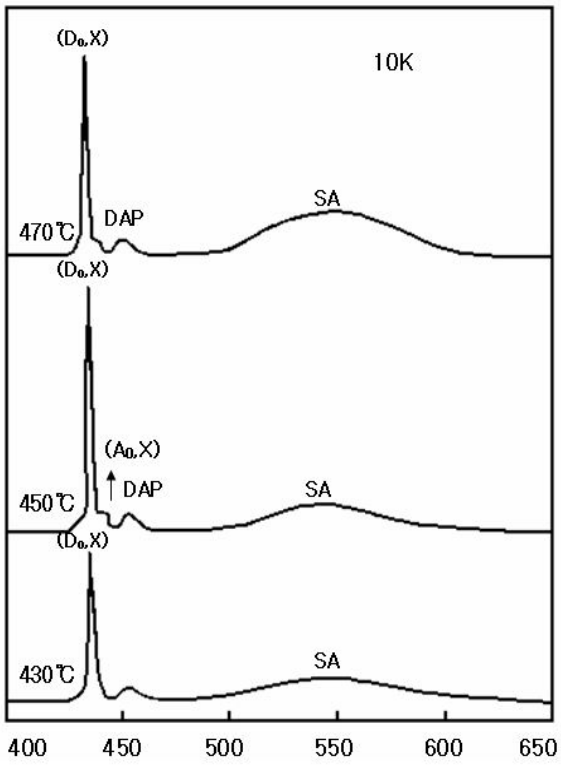


Fig. 13. PL spectra according to the substrate temperature variation of $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film at 10 K.

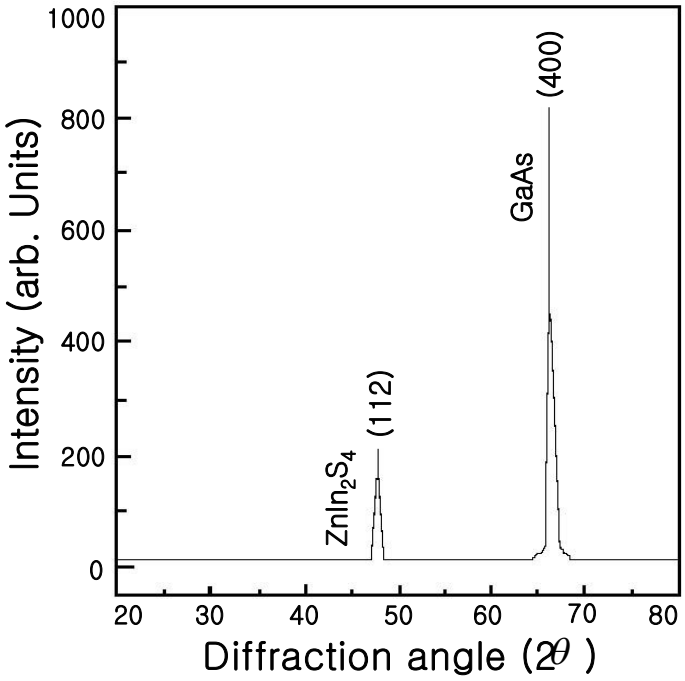


Fig. 14. XRD ω-2Θ scans of the $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film grown under optimized conditions.

C. 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 μ 값을 Fig. 15에 나타내었다. Fig. 15에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 291 $cm^2/V \cdot sec$ 였으며 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 온도(1/T)에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln n 값은 Fig. 16와 같다. 활성화 에너지 E_d는 $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 Fig. 16의 기울기에서 구한 결과 138 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로 부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

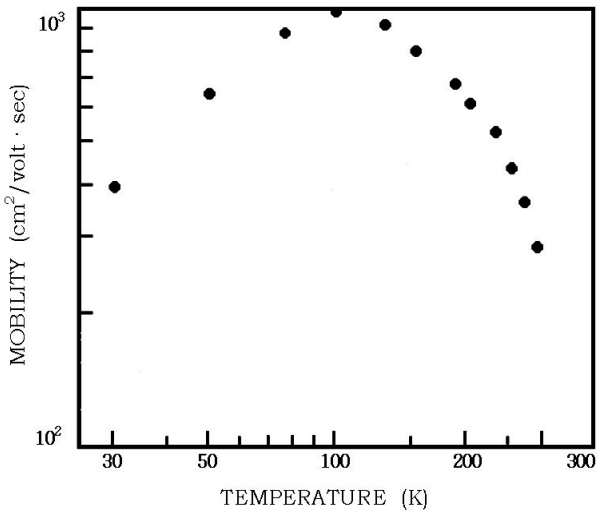


Fig. 15. Temperature dependence of mobility for $ZnIn_2S_4$ single crystal

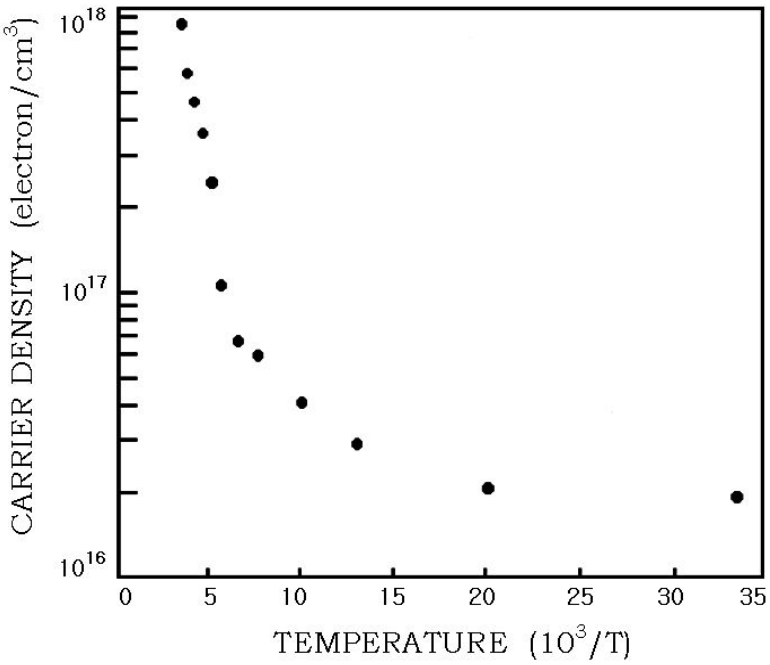


Fig. 16. Temperature dependence of carrier density for $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film.

D. $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

$ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 17에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 (hυ)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 $(\alpha h\upsilon) \sim (h\upsilon - E_g)$의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 1에 모았다.

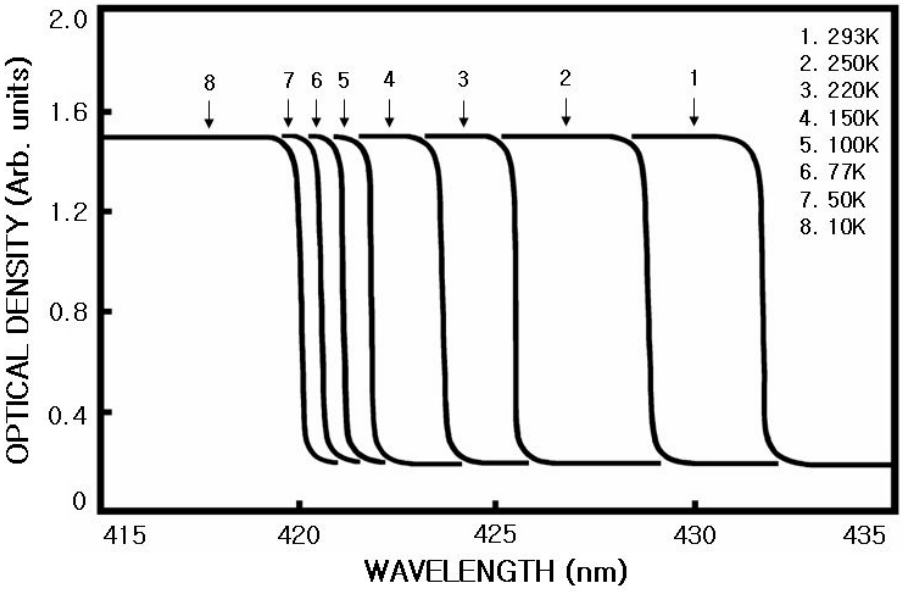


Fig. 17. Optical absorption spectra according to temperature variation of $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film.

Table 1. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal $ZnIn_2S_4$ 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

Fig. 18은 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [16]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (9)$$

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.

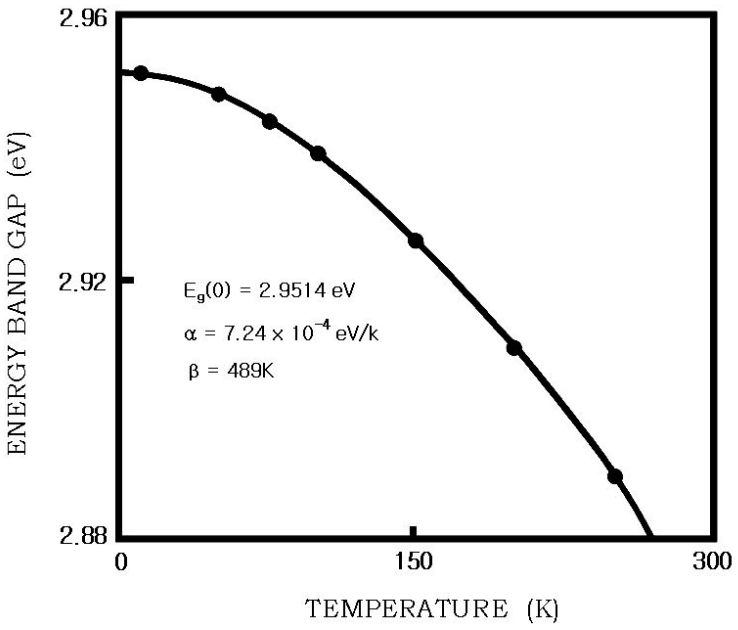


Fig. 18. Temperature dependence of energy gap in $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film. (The solid line represents the fit to the Varshni equation)

E. As-grown $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

Fig. 19은 10 K일 때 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼을 나타내고 있다. 광발광 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission-영역으로 구분할 수 있다[17]. Fig. 19에서 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 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 자유전자와 자유정공의 쌍(pair)으로 구성된 exciton은 Coulomb 인력이 작용하게 되며 각각의 pair는 수소원자처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화 되어 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.

$$h\upsilon = E_g - E_{ex}^{Free} \tag{10}$$

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

식 (10)으로 부터 10 K일 때, E_g를 2.9512 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 E_{ex}^{Free}= 61.9 meV로서 Shay 와 Tell[18]이 reflectivity로부터 구한 exciton의 결합에너지 62 meV와 잘 일치한다. 420.1 nm(2.8893 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton emission인 E_x에 기인하는 것으로 생각된다. 433 nm(2.8633 eV)와 441.2 nm(2.8101 eV)의 봉우리는 bound exciton emission 스펙트럼으로 여겨진다. Bound exciton은 중

성 혹은 대전된 주개(donor)와 받개(acceptor)에 free exciton이 속박되어 그 주위궤도를 운동하는 계를 말한다. Bound exciton complex가 소멸할 때 생기는 발광스펙트럼은 free exciton보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

$$h\upsilon = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^{B} \qquad (11)$$

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 $I_2(D_o,X)$인 것으로 생각된다. (11)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 26 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2$로부터 주개의 이온화 에너지는 130 meV임을 알 수 있었다. 또한 $I_2(D_o,X)$에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width half maximun: FWHM)값은 7.5 meV였다. 그리고 441.2 nm(2.8101 eV) 봉우리는 V_{Zn}에 의한 acceptor-bound excition인 $I_1(A_o,X)$으로 설명할 수 있다. (11) 식으로부터 acceptor- bound exciton의 결합에너지는 79.2 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1$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.

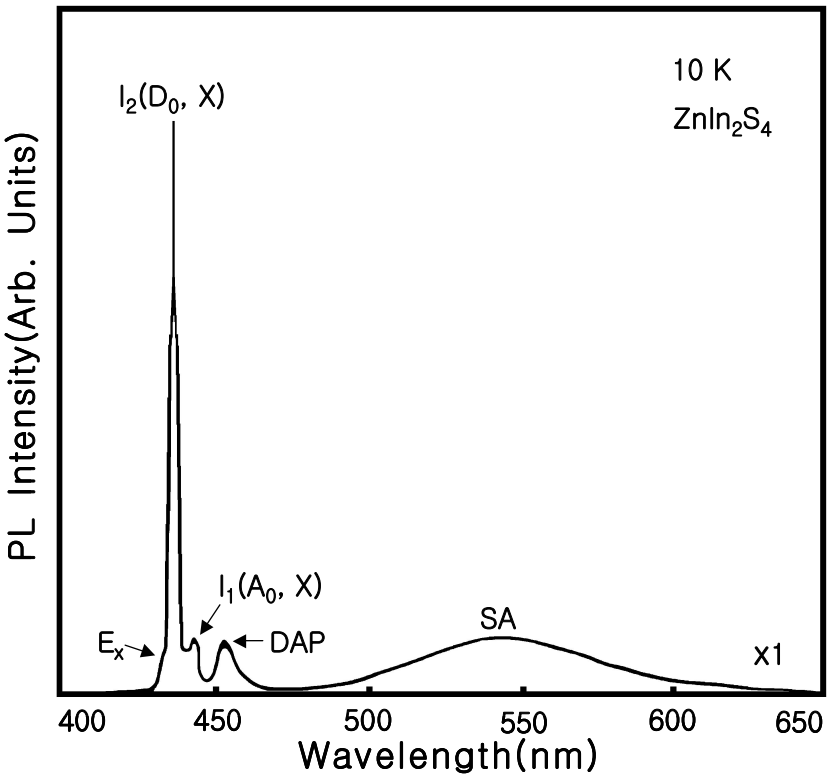


Fig. 19. Photoluminescence spectra of as-grown $ZnIn_2S_4$ single crystal thin film at 10 K.

V. 결 론

$ZnIn_2S_4$ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 $ZnIn_2S_4$ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막을 기판의 온도 450 ℃, 증발원 온도 610 ℃ 으로 성장 시켰을 때 광발광 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타나서, 최적 성장 조건임을 알 수 있었다.

상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 8.82×10^{17} electron/cm^3, 291 cm^2/V-s인 n 형의 단결정 박막이었다. 운반자 농도의 온도 의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변하였으며, ln n 과 온도 1/T에서 구한 활성화 에너지는 138 meV 였다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T)$는 Varshni equation의 $E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T+\beta}$에서 $E_g(0)$는 2.9514 eV이고 α는 7.24×10^{-4} eV/K, β는 489 K 임을 확인하였다.

As-grown $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막의 10 K일때 광발광 봉우리로부터 구한 결합에너지 E_{ex}^{Free}는 61.9 meV임을 알았다. 그리고, neutral sulfur vacancy V_{S0}인 주개에 구속된 exciton(D_0, X)의 결합에너지는 26 meV이다. 주개의 이온화 에너지 E_D는 130 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.

References

[1]. H. Nakanish, "Study of the Band Edge in $ZnIn_2S_4$ by Photovoltaic effect" , Jpn.J. Appl.Phys .19, pp103-106, 1980

[2]. S. Endo and T. Irizo," Transport Properties of $ZnIn_2S_4$ Single Crystal", J. Phys.Chem. Solids, Vol. 37,pp201-209,1976

[3]. S. I. Radautsan, V. F. Ihitar, and M. I. Shmiglyuk, "Heterojunction formation in PbS/ $ZnIn_2S_4$ Ternary Solar Cells," Soviet,Physics-Semiconductors, Vol. 5, No. 11, pp. 1959-1960, 1972

[4]. E. Grill, M. uzzi, and A. V Moskalonov, "Photoluminescience and phconductivity measurements on $ZnIn_2S_4$," J. Phys.C : Solid State Phys., Vol. 11, pp.2361-2370, 1978

[5]. S. Charbonneau and E. Fortin, "Saturation Photoconductivity in $ZnIn_2S_4$" Physical Review B, Vol. 31, No.4, pp 2326-2329, 1985

[6]. M. Ueno, H. Nakanishi, and T.Irie, "optical Absorption of Co-Doped $ZnIn_2S_4$" J. Phys. Soc. Japan, Vol. 44, No.6. pp 2013-2016, 1978

[7] .I. Shih, C. H. Champness, and A. Vahid Shahihi, "Growth by directional freezing of $ZnIn_2S_4$ and diffused homojunctions in bulk material", Solar cells, Vol.16, pp.27-41. 1984.

[8]. David 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 $ZnIn_2S_4$ photoelectrodes", J. Appl. Phys., Vol.57, No.2, pp.4761-4771,1985.

[9]. Kwang joon Hong, and T. S. Jeong, "The optical properties of CdS crystal grown by the sublimation method", Journal of Crystal Growth, Vol. 218, pp. 19-26, 2000.

[10]. W. Horig, and H. Sobotta, "The optical properties of $ZnIn_2S_4$ thin films", Thin Solid Films, Vol.48, pp.67-72, 1978.

[11]. Kwang joon Hong, and T. S. Jeong, "The characterization of ZnSe/GaAs epilayers grown by hot wall epitaxy", Journal of Crystal Growth, Vol. 172, pp. 89-96, 1997.

[12]. B. D. Cullity, "Elements of X - ray Diffractions", Caddson - Wesley, chap 11, 1985.

[13]. Han, and Klinger, Anorg. Allgem. Chem.,Vol .263.,pp 177-190, 1950

[14]. Elizabeth A. wood, Crystal Orientation manual, Columbia university press, 1963

[15]. H. Fujita, "Electron radition damage in Cadium-Selenide crystal at liquid -helium temperrature," J. Phys. Soc., Jpn., Vol. 20, pp.109-113, 1965.

[16]. J. L. Shay and J. H. Wernick, "The Band Structure of $ZnIn_2S_4$ calculated by the Pseudopotential Method", J. Phys. Soc., Jpn., Vol. 33 ,No.6, pp 1561-1565, 1972

[17]. B. Segall and D.T.F. Marple, in: M. Aven and J.S. Prenerin (Eds), Physics and Chemistry of II-VI Compounds, North-Holland, Amsterdam, p. 340. 1967.

[18]. Shay, and Borghesi. A, "Optical absorption and energy band structure of $ZnIn_2S_4$," Phys., Letts., Vol. 75A, No.121, 1979.

저작물 이용 허락서

학 과	물리교육	학 번	20078080	과 정	석사
성 명	한글: 김 혜 정 한문 : 金 慧 貞 영문 : Kim hye jeong				
주 소	전남 나주시 노안면 계림리 346번지				
연락처	E-MAIL : khj0123@hanmail.net				
논문제목	한글 : Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장과 광학적 특성 영어 : Growth and Optical Properties for $ZnIn_2S_4$ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(o) 반대( )

2010년 1월 6일

저작자: 김 혜 정 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하