





2016年 8月

教育學碩士(物理教育)學位論文

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 BaIn₂S₄ 단결정 박막 성장과 광학적 특성

朝鮮大學校 教育大學院

物理教育專攻

趙 書 延



Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 BaIn₂S₄ 단결정 박막 성장과 광학적 특성

Growth and optical properties for $BaIn_2S_4$ single crystal thin film by hot wall epitaxy method

2016年 8月

朝鮮大學校 教育大學院

物理教育專攻

趙 書 延





Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 BaIn₂S₄ 단결정 박막 성장과 광학적 특성

指導教授 洪 光 俊

이 論文을 敎育學碩士(物理敎育)學位 論文으로 提出함.

2016年 4月

朝鮮大學校 教育大學院

物理教育 專攻

趙 書 延

Collection @ chosun



趙書延의 教育學 碩士學位 論文을 認准함.



2016年 6月

朝鮮大學校 教育大學院





목 차

ABSTRACT

Ι.	서	론 1	

Π.	이 론	2
А.	구조적 특성	2
В.	Hall 효과	6
C.	광 전도도	9

Ш.	실험 및 측정	12
A. 1	BaIn ₂ S ₄ 다결정 합성	12
B. 1	HWE에 의한 BaIn ₂ S ₄ 단결정 박막 성장	14
C. 2	BaIn ₂ S ₄ 단결정 박막의 열처리 조건	16
D.	광전류(Photocurrent) 측정	17

Ⅳ. 실험 결과 및 고찰 ----- 18
A. BaIn₂S₄ 다결정의 결정구조와 격자상수 ----- 18
B. BaIn₂S₄ 단결정 박막 성장 조건과 결정 성장면 --- 23





C. BaIn ₂ S ₄ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비 26
D. BaIn ₂ S ₄ 단결정 박막의 Hall 효과 27
E. BaIn ₂ S ₄ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 30 에너지 밴드갭
F. BaIn ₂ S ₄ 단결정 박막의 광전도 셀 특성 35
1. 감도(γ) 35
2. 최대허용소비전력(MAPD)37
3. 암전류에 대한 광전류의 비 (pc/dc)
4. 응답시간(response time) 40

V. 결론 -----42

References	 44	1
References	 44	





List of Figures

Fig	1.	Strain of lattice constant 4
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) 8 are used with a magnetic field applied perpendicular to measure the Hall voltage.
Fig	4.	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
Fig	5.	Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system 15
Fig	6.	X-ray diffraction patterns of $BaIn_2S_4$ polycrystal 19
Fig	7.	Extrapolation of measurement lattice parameter a_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2}{\theta}$ 20
Fig	8.	Extrapolation of measurement lattice parameter $b_0 \text{ against } \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2}{\theta}$ 21
Fig	9.	Extrapolation of measurement lattice parameter c_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2}{\theta}$
Fig	10.	Double crystal X-ray rocking curve of $BaIn_2S_4 \qquad $
Fig	11.	XRD ω -2 θ scans of the BaIn ₂ S ₄ single crystal thin 25 film grown under optimized conditions.
Fig	12.	Temperature dependence of mobility for $BaIn_2S_4$ single 28 crystal thin film.
Fig	13.	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
Fig	14.	Optical absorption spectra according to temperature $$31$$ variation of $BaIn_2S_4$ single crystal thin film.





Fig	15.	Relation between the incident photons energy hv and the $(\alpha hv)^2$ in the BaIn ₂ S ₄ single crystal thin film 3	2
Fig	16.	Temperature dependence of energy gap in the $BaIn_2S_4$	4
Fig	17.	The characteristic of cell resistance in the illumination of $BaIn_2S_4$ cell 3 (a) in vacuum (b) S (c) In (d) air (e) Ba	6
Fig	18.	Illumination current vs voltage characteristics $BaIn_2S_4$ 3 cell of annealed in S vapour.	8
Fig	19.	Rise time and decay time 4	1



List of Tables

Annealing condition.	16
EDS data of $BaIn_2S_4$ polycrystal and single	26
crystal thin film.	20
Peaks of optical absorption spectra according to	
the temperature variation of BaIn ₂ S ₄ single	30
crystal thin film.	
pc/dc of the BaIn ₂ S ₄ cell annealed	
in Ba-In-S-air vapour and in vacuum.	39
(light intensity : $3,000 \ lx$)	
Response time in BaIn ₂ S ₄ cell	40
	Annealing condition. EDS data of BaIn ₂ S ₄ polycrystal and single crystal thin film. Peaks of optical absorption spectra according to the temperature variation of BaIn ₂ S ₄ single crystal thin film. pc/dc of the BaIn ₂ S ₄ cell annealed in Ba-In-S-air vapour and in vacuum. (light intensity : 3,000 <i>lx</i>) Response time in BaIn ₂ S ₄ cell.





ABSTRACT

Growth and optical conductivity properties for BaIn₂S₄ single crystal thin film by hot wall epitaxy method

Seo-yeon Jo

Adviser : Prof. Hong Kwang-joon Ph.D Major in Physics Education Graduate School of Education, Chosun University

A stoichiometric mixture of evaporating materials for BaIn₂S₄ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, BaIn₂S₄ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperatures were 620 °C and 420 °C, respectively. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of BaIn₂S₄ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are $6.13 \times 10^{17} \, cm^{-3}$ and 222 cm^2/V ·sec at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the BaIn₂S₄ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation $E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2/(T + \beta)$ in $E_g(0)$ is 3.0581 eV, α is $3.9511 \times 10^{-3} eV/K$ and β is 536 K. As a result of calculations for the

– vi –





$E_{\!g}(\,T)\,=3.0581\;e\,V-\,(\,9.9511\times10^{-5}\,e\,V\!/K)\;T^{\,2}\,/\,(\,T\!+536\;K)$

In order to explore the applicability as a photoconductive cell, we measured the sensitivity(γ), maximum allowable power dissipation (MAPD), the ratio of photocurrent to darkcurrent(pc/dc) and response time. The results indicated that the photoconductive characteristic were the best for the samples annealed in S vapour compare with in Ba, In, air and in vacuum vapour. Then we obtained the sensitivity of 0.90, the value of ratio of photocurrent to darkcurrent of 1.10×10^7 , the MAPD of 317 mW, and the rise and decay time of 13.5 ms and 11.8 ms, respectively.





Collection @ chosun

I.서 론

BaIn₂S₄는 II-III₂-VI₄ 쪽 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 2.64 eV 인 직접 천이형 반도체[1-3]이어서 태양전지[4], 광전 메모리 소자[5], 광전 도 소자[6], LED(light emitting diode)[7]등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 결 정성장과 물성연구가 활발히 진행되고 있다. BaIn₂S₄의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger Technique[1], Zone Levelling[2], Iodine Vapour Transport[4], Liquid Encapsulated Czochralski(LEC)법[5],진공 증착법[6], E-Beam 증착법[7], Hot Wall Epitaxy(HWE)[8]등이 있다. HWE 방법은 증발원 을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응축되어 막이 성장되도록 하는 방 법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막 을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장 점이 있다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 수평로에서 용융 성장법으로 BaIn₂S₄다결 정을 합성하였다. 합성된 BaIn₂S₄다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 기판 위에 BaIn₂S₄ 에피레이어를 성장시켰다. 이중 결정 X선 요동 곡 선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 최적 성장조건을 알아보았다. 또한 BaIn₂S₄ 단결정 박막을 광센서로 이용하기 위해 시료를 공기, Ba, In, S 분위기에서 열처리하여 sensitivity(γ), maximum allowable power dissipation(MAPD), photocurrent(pc)와 darkcurrnet(dc)비, response time을 측정하여 photosensor로써 응용성을 알아보았다.



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[10]. BaIn₂S₄ 박막의 격자상수는 GaAs보다 크며 Asai[11]에 의하 면, 이종 에피텍셜(heteroepitaxial) 박막은 박막과 기판사이의 격자부정합과 열팽 창 계수의 차이로 인해 변형되는 것으로 알려져 있다. BaIn₂S₄ 와 GaAs의 격자상 수는 각각 22.7162 Å과 5.6531 Å으로 격자부정합은 24.28 %이고, GaAs와 Baln₂S₄의 열팽창계수는 각각 6.2×10⁻⁶ ℃⁻¹와 6.8×10⁻⁶ ℃⁻¹ 이다. 즉 그림 1 에서 보는 바와 같이 격자상수가 기판보다 큰 박막층은 두께가 얇은 박막의 평면 에서 나타나는 탄성 이축성 압축 스트레스(elastic biaxial compressive stress)를 받는다. 박막의 격자상수가 기판보다 클 경우에는 compressive stress를, 상대적 으로 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 결정 내에 저장된 strain에너지는 dislocation형성에 의해 줄어들게 된다[12]. 평형상태에서 결정의 에너지는 residual elastic strain과 misfit dislocation형성의 적당한 조합에 의해 최소화되는 경향이 있다. 박막의 처 음 몇 원자층은 dislocation형성 없이 탄성 strain을 일으킨다. 그러나 박막층의 두 께가 점점 두꺼워지게 되면 계면에 dislocation이 형성되게 되며, 이때 계면의 dislocation density는 박막층의 두께에 따른 strain에 의존할 것으로 기대된다. 이 것이 실험적으로 확인되었다[13]. 그림 2 에 dislocation에 대해 나타내었다. 성장된 박막의 방향이 (100)일 경우 이 박막의 strain[14]는

- 2 -





$$\left[\frac{\Delta a}{a}\right]_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_{s}}{a_{s}} = \frac{-\Delta \theta}{\tan \theta_{B}}$$
(1)

이다. 여기서 a_s는 기판의 격자상수이고, θ_B는 a_s에 대응되는 Bragg 각이며 a_⊥은 박막의 (100) 방향 격자상수이다. Δθ = Δω로 Δω는 Bragg 각 사이의 각분리를 나타낸다. 식 (2)에서 (-)부호는 θ의 증가가 a_⊥의 감소에 대응함을 의미한다. 위의 식에서 Δθ가 매우 작다면

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

로 쓸 수 있다. 성장된 결정은 결정결함 밀도(density of crystalline defect)를 가 질 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 민감하 게 반영한다. 이 결정결함 밀도는 박막의 두께가 증가할수록[15] 감소하며 또한 박막을 열처리함으로써[16] 감소한다.



- 3 -





Fig 1. Strain of lattice constant.







Fig 2. Formation of electric potential.





B. Hall 효과

Hall 효과를 측정하기 위해 Keithley 사의 Hall 효과 측정 장치를 사용하여 van der Pauw 방법[17-18]으로 측정하였다. 그림 3과 같이 임의의 영역을 따라 연속 적으로 접점 A, B, C, D를 갖는 평평한 시료를 생각해보자. A와 B점을 통해서 흐 르는 전류당 접점 D와 C 사이의 전압차를 $V_D - V_C$ 라 할 때 저항을 $R_{AB,CD}$ 라 하고, $R_{BC,DA}$ 도 같은 방법으로 측정된 저항이라 하자. 그러면 비저항 ρ 는

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

와 같이 쓸 수 있다. 이때 d는 시료의 두께이고, f는 $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ 의 비에 관계되는 무 차원의 양이다[19-20]. 여기서 $R_{AB,CD}$ 를 R_a , $R_{BC,DA}$ 를 R_b , 그리고 $V_D - V_C$ 를 $V_2 - V_1$ 이라 하면 그림 3의 (a)에 대한 저항 R_a [21]는

$$R_a = \frac{V_2 - V_1}{I} \tag{4}$$

이며, 같은 방법으로 R_b 도 정의할 수 있다. 그리고 I는 시료에 흘려준 전류이다. Hall 이동도 μ 는 m^2/V ·sec로 나타내며

$$\mu = 10^8 \left(\Delta R_{e} d / B \rho \right) \tag{5}$$

로 계산된다. B는 시료에 걸어준 자기장이며, ΔR_e 는 그림 3의 (e)에서 시료에 수

- 6 -





직하게 자기장을 걸어주었을 때 변화하는 저항값이다. 또한 자유전자밀도 n은 단위 체적당(m^3) 전자들의 수이며

$$n = \frac{1}{\rho e \mu} \tag{6}$$

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

$$\frac{\mathrm{n}\left(\mathrm{n}+\mathrm{N}_{\mathrm{A}}\right)}{\mathrm{N}_{\mathrm{D}}-\mathrm{N}_{\mathrm{A}}-\mathrm{n}} = \frac{\mathrm{N}_{\mathrm{C}}}{2} \exp\left(\frac{-E_{d}}{kT}\right)$$
(7)

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

여기서 N_D 는 주개농도, N_A 는 받개농도이다. 한편 그림 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. 광 전도도

진성 광전도체의 전기전도도(σ)는 다음과 같다.

$$\sigma = e \left(n\mu_n + p\mu_p \right) \tag{9}$$

이다. 여기에 빛이 조사되면 n과 p가 증가되어 전도도가 증가될 것이므로 전기전 도도는

$$\Delta \sigma = e \left(\Delta_{\rm n} \mu_{\rm n} + \Delta_{\rm p} \mu_{\rm p} \right) \tag{10}$$

이 된다. 빛을 조사하기 전 (dark 상태)의 운반자 밀도를 n_0 와 p_0 로 표시하면 빛을 조사한 다음에는 $n = n_0 + \Delta n$ 이고 $p = p_0 + \Delta p$ 가 되며 빛의 조사에 의한 광전도 도 σ_{nh} 는

$$\sigma_{\rm ph} = e(n_0 + \Delta n)\mu_n + e(p_0 + \Delta p)\mu_p \tag{11}$$

로 된다. 진성 광전도체이므로 $\Delta {
m n}=~\Delta {
m p}$ 이고 따라서 $\sigma_{
m ph}$ 는

- 9 -





$$\sigma_{\rm ph} = \sigma_0 + e(\mu_{\rm n} + \mu_{\rm p})\Delta n \tag{12}$$

로 된다. 광전도는 광의 조사에 의한 광전도도 증가량 $\Delta \sigma_{\rm ph}$ 와 조사가 없는 경우인 암전도도 σ_0 의 비로써 나타낼 수 있다.

$$\frac{\Delta\sigma_{\rm ph}}{\sigma_0} = \frac{\Delta n\mu_{\rm n} + \Delta p\mu_{\rm p}}{n_0\mu_{\rm n} + p_0\mu_{\rm p}}$$
(13)

또 전자와 정공의 수명을 각각 τ_n 과 τ_p 라고 하면, 광전도체에 광이 조사되어 단위 체적당 단위 시간당 f 개의 전자-정공쌍이 생성되었다면 이때 운반자 농도는

$$\Delta n = f \tau_n \qquad (14)$$
$$\Delta p = f \tau_p \qquad (15)$$

이 될 것이다. 따라서 광전도도는

$$\Delta \sigma_{\rm ph} = {\rm ef}(\mu_{\rm n} \tau_{\rm n} + \mu_{\rm p} \tau_{\rm p})$$
(16)

이다. 이 관계를 생각하면 광전도에서 운반자의 수명이 중요한 인자가 됨을 알 수 있다. 또 n형 반도체에서 전도도 σ 는

$$\sigma = \neq \mu_{\rm n} \tag{17}$$

광을 조사해서 전도도가 $\Delta \sigma$ 로 변했다면

- 10 -





$$\Delta \sigma = \Delta \neq \mu_{\rm n} + \neq \Delta \mu_{\rm n} \tag{18}$$

로 쓸 수 있고 운반자의 농도 n은

$$n = f \tau \tag{19}$$

로 쓸 수 있고 광을 조사하게 되면 운반자 농도는

$$\Delta \mathbf{n} = \Delta \mathbf{f} \tau + \mathbf{f} \Delta \tau \tag{20}$$

로 되어 (18)식을 (16)식에 대입하면 광전도도 $\Delta \sigma$ 는

$$\Delta \sigma = e\mu_{n}\tau \Delta f + e\mu_{n}f \Delta \tau + ef\tau \Delta \mu_{n}$$
(21)

이다. 이와 같이 빛을 조사하였을 때 광전도도의 변화는 (21)식으로 표시되며 첫째 항 $e\mu_n\tau\Delta f$ 는 일반적인 광전도 개념인 운반자발생율의 변화를 나타내고, 둘째항 $e\mu_nf\Delta\tau$ 는 운반자 수명 $\Delta\tau$ 의 변화를 나타내기 때문에 $\Delta\tau$ 가 positive 값이면 sensitivity가 증가하며 광전류 세기도 따라서 증대된다. 셋째항 $ef\tau\Delta\mu_n$ 의 $\Delta\mu_n$ 은 이동도의 변화를 나타내며 이동도는 격자산란(lattice scattering)에 의해서 변화를 받게 된다.





Ⅲ. 실험 및 측정

A. BaIn₂S₄ 다결정 합성

성분원소인 Ba(Aldrich, 6N), In(Aldrich, 6N), S(Aldrich, 6N)를 몰비로 칭량하 여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10⁻⁶ torr 의 진공에서 봉입하여 ampoule 을 만들었다. 그림 4 의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm 으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성 분원소의 증기압 증가로 ampoule 이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 ℃로 올리면서 로 중심의 온도가 500 ℃에 도달하면 그 상태에서 24 시간 유지시 킨다. 그리고 ampoule 을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10 ℃로 온도를 올리기 시작하여 950 ℃에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24 시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 BaIn₂S₄ 덩어리(ingot)를 제조하였다.



- 12 -





Fig 4. Horizontal furnace for synthesis of $BaIn_2S_4$ polycrystal.





B. HWE에 의한 BaIn₂S₄ 단결정 박막 성장

BaIn₂S₄ 단결정 박막 성장을 위하여 그림 5 와 같은 진공조속의 hot wall 전기로 와 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 BaIn₂S₄ 다결정 의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. BaIn₂S₄ 단 결정 박막은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O 를 5:1:1로 chemical etching 한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr 로 배기시킨 후 0.5 μm/hr 성장 속도로 성장시켰다.



- 14 -





Fig 5. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.





C. BaIn₂S₄ 단결정 박막의 열처리 조건

성장된 BaIn₂S₄ 단결정 박막을 Ba, In 과 S 증기 분위기에서 각각 열처리하였다. Sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 광전도 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Ba 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Ba 0.0015 g을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 10⁻⁶ torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Ba 증기압을 10⁻⁶ torr로 유지하면서 650 ℃ 에서 1시간동안 열처리하였다. In 증기 분위기에 서 열처리하기 위해 In 0.0015 g을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법 으로 진공 봉입하여 ampoule의 In 증기압을 10⁻⁶ torr로 유지하면서 870 ℃로 1 시간동안 열처리하였다. S 증기 분위기에서 열처리하기 위해서 S 0.0015 g을 시편 과 함께 석영관에 넣어 진공 봉입하여 ampoule의 S 증기압이 10⁻⁶ torr로 유지하 면서 290 ℃로 30분 동안 열처리하였다. 이때 셀의 BaIn₂S₄ 열처리 조건은 표 1 과 같다.

Sample	Annealing condition
Bala-S. Ba	Ba 0.0015 g (650 °C, 1 hr)
Dam ₂ 54 · Da	Ba vapour Pressure : 10 ⁻⁶ torr
DoIn S In	In 0.0015 g (870 °C, 1 hr)
$Dam_2S_4 \cdot m$	In vapour Pressure : $10^{-6} \ torr$
Boln S · S	S 0.0015 g (290 °C, 30 min)
$Dam_2O_4 \cdot O$	S vapour Pressure : $10^{-6} \ torr$

Table 1. Annealing condition.





D. 광전류(Photocurrent) 측정

광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색 광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(Ithaco, 391 A)로 증폭 하고 X-Y recorder(MFE, 815 M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrell Ash, 82 - 000, f : 0.5 m series용)는 1180 grooves/nm (λ : 190 $nm \sim$ 910 nm)를 사용하였다.





Ⅳ. 실험 결과 및 고찰

A. BaIn₂S₄ 다결정의 결정구조

합성된 BaIn₂S₄ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(Joint Committe on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 orthorhombic 으로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[10]으로 구한 결과, 그림 6 과 7, 8, 9 에서 보는 봐와 같이 $a_0 = 21.7892$ Å, $b_0 = 21.6507$ Å, 그리고 $c_0 =$ 13.1083 Å이었다. 이 값은 Kipp.D 등[3]이 보고한 격자 상수 $a_0 = 21.80$ Å, $b_0 =$ 21.65 Å과 $c_0 = 13.10$ Å과 잘 일치함을 알 수 있었다.







Fig 6. X-ray diffraction patterns of $BaIn_2S_4$ polycrystal









Fig 7. Extrapolation of measurement lattice parameter a_0 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2}{\theta}$

Fig 8. Extrapolation of measurement lattice parameter

$$b_0$$
 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2}{\theta}$

Fig 9. Extrapolation of measurement lattice parameter 2a

$$c_0$$
 against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2}{\theta}$

- 22 -

B. BaIn₂S₄ 단결정 박막 성장 조건과 결정 성장면

HWE에 의한 BaIn₂S₄ 단결정 박막 성장은 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 한 후 580 ℃에서 20분 동안 열처리하 였으며, 증발원의 온도를 620 ℃, 기판의 온도를 400~440 ℃로 변화시키면서 성장시켰다. 성장된 BaIn₂S4 단결정 박막의 이중결정 X-선 회절곡선(DCRC)의 반 폭치(FWHM)를 측정한 결과, 그림 10과 같이 기판의 온도가 420 ℃ 일 때 반폭치 (FWHM) 값이 148 arcsec로 가장 작았다. 이와 같은 결과로부터 BaIn₂S₄ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 증발원의 온도가 620 ℃일 때 기판의 온도가 420 ℃임 을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 5시간 30분 성장된 BaIn₂S₄ 단결정 박 막의 두께는 α -step profilometer로 측정한 결과 2.5 μm 로 성장되었음을 알았다. 최적 조건하에서 성장된 BaIn₂S₄ 박막의 결정구조 및 방위를 알아보기 위하여 XRD가 측정되었다. 그림 11은 최적 조건에서 성장된 BaIn₂S₄ 박막의 XRD pattern을 보였다. 관측된 회절 peak는 BaIn₂S₄(440)면과 GaAs(400)면으로 성장 된 박막은 BaIn₂S₄(440)면으로 성장되었음을 알았다. 또한 그림 11 에서 보는 것처 럼 BaIn₂S₄(440)면 이외의 다른 회절 peak가 보이지 않아 성장된 박막은 단결정 박막의 형태로 성장되었음을 알 수 있었고, $\mathrm{BaIn}_2\mathrm{S}_4(440)$ 면의 2 heta 위치는 $\mathrm{BaIn}_2\mathrm{S}_4$ 의 orthorhombic 구조를 갖는 면간 거리 35.99 과 일치하는 곳에서 나타난 것으 로 보아 BaIn₂S₄ 단결정 박막은 orthorhombic 구조로 성장되었음을 알 수 있었다.

Fig 10. Double crystal X-ray rocking curve of BaIn₂S₄ single crystal thin film.

Fig 11. XRD ω -2 θ scans of the BaIn₂S₄ single crystal thin film grown under optimized conditions.

Collection @ chosun

C. BaIn₂S₄ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

BaIn₂S₄ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 표 2 에 보 였다. EDS 스펙트럼은 6N의 순도를 갖는 Ba, In, S 에서 나오는 특성 X-선을 기 준으로 하여 측정했으며, Ba과 In 은 L-선 특성 X-선을 이용하고, S 는 K-선의 특 성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element 의 조 성비와 결정의 조성비들이 오차 범위 ±1 % 내에서 일치되고 있어 화학 양론적 조 성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

	Polycrystal		Single crystal thin film	
Element	Starting(wt%)	Growth(wt%)	Starting(wt%)	Growth(wt%)
Ba	27.33	27.92	27.92	27.98
In	46.37	46.85	46.85	46.92
S	25.90	25.23	25.23	25.10

Table 2. EDS data of $BaIn_2S_4$ polycrystal and single crystal thin film.

D. Hall 효과

성장된 $BaIn_{2}S_{4}$ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 10 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ값을 그림 12에 나타내 었다. 그림 12 에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 222 cm²/V sec 이었으며. Fujita[12]의 결과와 같이 100 K 에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering)에 기인한 것으로 여겨지며, 10 K 에서 100 K 까지는 불순물 산란 (impurity scattering)에 의한 것으로 보여진다. 격자 산란은 0 K 이상의 온도에서 격자원자의 열진동 결과로서 이들 진동은 격자의 주기적 potential 을 방해하고 carrier 와 격자 사이에 에너지를 전달한다. 격자 진동은 온도가 증가함에 따라서 커지며 격자 산란은 고온에서 우세(domain)하게 된다. 따라서 이동도는 온도가 증 가함에 따라 감소하며 격자산란에 기인한 이동도는 $T^{-2/5}$ 에 비례하여 감소한다. 또한 불순물 산란은 하전된 carrier 가 BaIn₂S₄ 단결정 박막의 성장 과정에서 유입 된 이온화된 불순물과 작용한 결과로 하전된 carrier 는 Coulomb force 상호작용 으로 편향되며 불순물 산란의 확률은 음과 양으로 하전된 이온농도의 합인 이온화 된 불순물의 합 농도에 의존한다. 불순물 산란은 격자 산란과 달리 고온에서 우세 화(domain)하지 못하다. 그러나 그것은 carrier 들이 빨리 움직여서 불순물 근처에 머무는 시간이 짧아 효과적으로 상관될 수 없기 때문이며 불순물 산란에 의한 이 동도는 $T^{2/5}$ 에 비례한다. Carrier density 는 온도 1/T에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln n값은 그림 13과 같다. 활성화 에너지 E_{d} 는 $\mathrm{n} \propto \exp{(-E_d/kT)}$ 로부터 그림 13의 기울기에서 구한 결과 69.8 m e V 이었다. 또한 Hall 효과 측정값으로 부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 BaIn₂S₄ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n 형 반도체임을 알 수 있 었다.

- 27 -

Fig 12. Temperature dependence of mobility for BaIn₂S₄ single crystal thin film.

Fig 13. Temperature dependence of carrier density for $BaIn_2S_4$ single crystal thin film.

E. BaIn₂S₄ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 에너지 밴드 갭

BaIn₂S₄ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K 에서 10 K 까 지 온도를 변화시키면서 측정하여 그림 14 에 보였다. 그리고 광흡수 스펙트럼으로 부터 그림 15 에서 보는 바와 같이 조사광의 에너지 (*hν*)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 (αhν)~(hν-E_g)의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 표 3 에 모았 다.

Table 3. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal BaIn₂S₄ thin films.

$\operatorname{Temp.}(K)$	Wavelength(nm)	$\operatorname{Energy}(eV)$
293	468.1	2.6489
250	451.8	2.7439
200	436.0	2.8434
150	423.4	2.9285
100	413.8	2.9960
77	410.5	3.0199
50	407.7	3.0412
30	406.3	3.0518
10	405.5	3.0574

Fig 14. Optical absorption spectra according to temperature variation of $BaIn_2S_4$ single crystal thin film.

Fig 15. Relation between the incident photons energy hv and $(\alpha hv)^2$ in the BaIn₂S₄ single crystal thin film.

그림 16 은 BaIn₂S₄ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의 존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [13]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$
(22)

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$ 는 0 K 에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 3.0581 eV이고 α 는 3.9511 \times 10⁻³ eV/K β 는 536 K 이다.

Fig 16. Temperature dependence of energy gap in BaIn₂S₄ single crystal thin film.(The solid line represents the fit to the Varshni equation)

F. 광전도 셀 특성

1. 감도 (γ)

광전도 셀의 감도(sensitivity)는 광전도면에 입사하는 빛의 세기와 셀의 출력 사 이의 관계이다. 감도는 빛을 쪼일 때의 전류와 셀의 저항에 의해 표현될 수 있으며 셀의 저항으로 표시하는 것이 관례이다. 텅스텐램프를 광원으로 하여 조도를 10 lx에서 1,000 lx까지 변화시켜 셀의 저항변화를 측정하였고, 조도와 저항과의 관계 에서 선형의 구배를 γ characteristic이라 부르며

$$\gamma_{10}^{1000} = \tan \theta = \frac{\log R_{10} - \log R_{1000}}{\log 1000 - \log 10}$$
(23)

로 나타낸다. 단, R₁₀와 R_{1,000}은 조도를 10 *lx*와 1,000 *lx*로 조사시켰을 때 셀 각 각의 저항이다.

조명의 세기를 10 *lx*에서 1,000 *lx*까지 변화시키면서 측정한 셀의 저항 값들을 그림 17 에 보였다. 그림 17 에서 (a) 진공분위기, (b) S 증기 분위기, (c) In 증기 분위기, (d) 공기 분위기, (e) Ba 증기 분위기에서 열처리한 셀의 조도에 따른 저 항의 변화를 나타낸 성분이다. 이때 γ 값은 Ba, In, S 증기 분위기 및 진공, 공기 분위기에서 열처리한 경우 각각 0.71, 0.73, 0.90, 0.21, 0.80 로 S 증기분위기에 서 열처리한 셀의 감도가 가장 좋았으며 0.8 이상이면 실용화가 가능하다.

Fig 17. The characteristic of cell resistance in the illumination of $BaIn_2S_4$ cell. (a) in vacuum (b) S (c) In (d) air (e) Ba

2. 최대 허용소비전력 (MAPD)

광전도 셀에 일정한 세기의 빛을 쪼이고 직류 인가전압을 변화시킬 때 흐르는 전 류(illumination current)와의 관계가 선형으로 유지된다. 공급전압을 1V 에서부터 증가시킬 때 전류 대 전압의 특성이 선형을 이루다가 선형이 편향되기 시작된다. 이때 선형이 편향되기 직전의 값을 mW로 표시하여 최대 허용소비전력이라 한다. S 증기분위기에서 열처리한 셀의 인가전압과 빛 조사에 의한 전류의 관계를 그림 18 에 보였다. 그림 18 에서 보는 바와 같이 조도를 300, 500 및 800 lx로 고정하 고 인가전압을 1V에서 증가시킬 때 300 lx일 때는 100 V, 500 lx일 때는 78 V, 800 lx일 때는 55 V 이내에서 선형을 유지하여 최대 허용소비전력은 317 mW 임 을 알 수 있다. 이와 같은 방법으로 구한 Ba, In 증기분위기 및 공기, 진공분위기 에서 열처리한 셀의 최대 허용소비전력은 각각 99 mW, 183 mW, 216 mW, 21 mW로 S 증기분위기에서 열처리한 셀의 MAPD가 가장 크게 나타났다. 소비전력 이 크다는 것은 공급전압을 더 증가시켜도 빛을 받아 흐르는 전류가 선형으로 유 지되는 구간이 커서 이용범위가 크다는 것을 의미한다.

Fig 18. Illumination current vs voltage characteristics $BaIn_2S_4$ cell of annealed in S vapour.

3. 암전류에 대한 광전류의 비 (pc/dc)

Ba, In, S 증기분위기 및 공기, 진공분위기에서 열처리한 광전도 셀에 각각 1.5V 의 전압을 인가하고 암전류(dark current : dc)와 tungsten filament 전구에서 방 출하는 백색광(3,000 *lx*)을 시료에 비추었을 때 나타난 광전류(photocurrent : pc) 를 측정하여 표 4 에 보였다. 표 4 에서 암전류에 대한 광전류의 비가 가장 큰 것 은 S 증기분위기에서 열처리한 경우로 pc/dc가 1.10×10⁷이었다. pc/dc가 10⁵ 이 상이면 실용화가 가능하므로 좋은 광전도체로서 이용 가능성이 고찰되었다.

Table 4. pc/dc of the BaIn₂S₄ cell annealed in Ba-In-S-air vapour and in vacuum. (light intensity : 3,000 *lx*)

sample	darkcurrent	photocurrent	ratio
	(A)	(A)	(pc/dc)
$BaIn_2S_4$	1.13×10^{-3}	1.98×10^{-3}	1.75×10^{0}
$BaIn_2S_4$: Air	7.72×10^{-6}	7.98×10^{-1}	1.03×10^{5}
$BaIn_2S_4$: Vacuum	5.78×10^{-3}	1.95×10^{-1}	3.37×10^{1}
$BaIn_2S_4$: Ba	6.27×10^{-5}	2.93×10^{-2}	4.67×10^{2}
$BaIn_2S_4$: In	6.01×10^{-6}	1.38×10^{-1}	2.30×10^{4}
$BaIn_2S_4$: S	1.06×10^{-7}	1.17×10^{0}	1.10×10^{7}

4. 응답시간

응답시간은 그림 19 와 같이 광전도 셀에 빛이 조사된 후 전류의 peak 값이 63 %가 될 때까지의 오름시간(rise time)과 빛이 제거된 후 전류의 peak 값의 37 % 로 감소하는데 걸리는 내림시간(decay time)으로 구분한다. 이때 내림시간(decay time)을 운반자(carrier)의 수명이라 한다. 광전도 셀에 10 *lx*의 빛을 쪼일 때 표 5 에서 보는 바와 같이 응답시간이 가장 빠른 셀은 S 증기분위기에서 열처리한 셀 로 오름시간은 13.5 *ms*, 내림시간은 11.8 *ms* 이었으며 그 다음으로 공기분위기, In 증기분위기, Ba 증기분위기, 진공분위기 순서로 점차 느렸다. 응답시간은 오름 시간과 내립시간 모두가 20 *ms* 이내 정도면 실용화가 가능한데 이러한 응답시간 은 빛의 세기와 부하저항, 결정생성 조건, 주변 온도 등 여러 조건과 관계된다.

sample —	10 lx	
	rise time (<i>ms</i>)	decay time (ms)
BaIn₂S₄ ∶ Ba	23.7	26.7
$BaIn_2S_4$: In	18.6	15.9
$BaIn_2S_4$: S	13.5	11.8
$BaIn_2S_4$: Air	16.8	17.1
BaIn ₂ S ₄ : Vacuum	30.4	21.6

Table 5. Response time in $BaIn_2S_4$ cell.

Fig 19. Rise time and decay time.

- 41 -

V. 결 론

수평전기로를 제작하여 BaIn₂S₄ 다결정을 합성하고 결정구조, 격자상수를 조사하 였다. 또한 HWE법으로 BaIn₂S₄ 단결정 박막을 성장시켜 화학 양론적 조성비가 van der Pauw방법으로 Hall효과를 측정하고, 광 흡수도를 측정하여 온도에 의존 하는 에너지 밴드갭을 구하였다. 그리고 BaIn₂S₄ 셀의 특성인 감도(y), 최대 허용 소비전력(MAPD), 암전류에 대한 광전류의 비(pc/dc) 및 응답시간을 측정하여 photocell로서의 상용화 가능성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

합성된 BaIn₂S₄ 다결정의 결정구조는 orthorhombic이며, 격자상수 $a_0 = 21.7892$ Å, $b_0 = 21.6507$ Å, 그리고 $c_0 = 13.1083$ Å이었다. 그리고 BaIn₂S₄ 단결정 박 막의 X-선 회절 측정 결과, BaIn₂S₄ 박막은 (440)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 증발원의 온도가 620 ℃, 기판의 온도가 420 ℃일 때, 이중 결정 X 선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 148 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다.

BaIn₂S₄ 단결정 박막의 Hall효과를 van der Pauw 방법으로 측정한 결과, 상온에 서 운반자 농도와 이동도는 각각 $6.13 \times 10^{17} \, cm^{-3}$ and $222 \, cm^2/V$ ·sec 이었고, Hall 계수가 음의 값이어서 성장된 단결정 박막은 n형 반도체임을 알 수 있었다. 운반자 농도의 온도 의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변하였으 며, ln n 과 온도 1/T 에서 구한 활성화 에너지는 69.8 $m \, eV$ 이었다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 Varshni equation의 $E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2/(T + \beta)$ 에서 $E_g(0)$ 는 $3.0581 \, eV$ 이고 α 는 $3.9511 \times 10^{-3} eV/K$ β 는 536 K 임을 확인하였다.

BaIn₂S₄ 단결정 박막의 응용소자인 photocell로써 사용할 수 있는 광전도 셀의 감 도(sensitivity)가 S 증기분위기에서 열처리한 셀이 0.90로 가장 좋았으며, 최대 허

- 42 -

용소비전력(MAPD)값도 S 증기분위기에서 열처리한 셀이 317 *mW*로 가장 좋았 다. 또한 암전류에 대한 광전류의 비(pc/dc) 값이 가장 큰 광전도 셀은 S 증기분위 기에서 열처리한 셀로 1.10×10⁷ 이었으며, S 증기분위기에서 열처리한 셀의 응답 시간은 오름시간 13.5 *ms*, 내림시간 11.8 *ms*로 가장 빠르게 나타나, BaIn₂S₄ 단 결정 박막을 S 분위기에서 290 ℃로 30분 열처리한 photocell로써 상용화가 가능 할 것으로 여겨진다.

References

- [1]. Sang-An Park, Mi-Yang Kim and Wha-Tek Kim, Moon-Seog Jin, Sung-Hyu Choe, Tae-Young Park, Kwang-Ho Park and Duck-Tae Kim, "Optical properties of Ho³⁺-, Er³⁺-, and Tm³⁺-doped BaIn₂S₄ and BaIn₂Se₄ single crystals", J. Mater. Res. Vol. 17, No. 8, (2002)
- [2]. Mi-Yang Kim, Wha-Tek Kim, Moon-Seog Jin, Sang-Ah Park, Sung-Hyu Choe, Choong-Il Lee, Seung-Cheol Hyun, and Chang-Dae Kim, "Impurity optical absorption of Co²⁺-doped BaGa₂S₄, BaGa₂Se₄, BaIn₂S₄ and BaIn₂Se₄ single crystals", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64, 625-629 (2003)
- [3]. Kipp.D, Lowe Ma.c., and Vanderach,"Preparation and properties of spray deposited BaIn₂S₄ nanocrystalline thin films" Chem. Matter, 2, 506(1990)
- [4]. S. P. Yadav, P. S. Shinde, K. Y. Rajpure and C. H. Bhosale," photoelectrochemical properties of spray deposited n-BaIn₂S₄ thin film", Solar Energy Materials & Solar Cells, 92(2008) 453-456
- [5]. J. Filipowicz, N. Romeo, L. Tarricone, "Influence of Y-Irradiation on the optical and Electrical Properties of BaIn₂S₄ films", Radiat. Phys. Chem. 50, 2 (1999) 175-177

- [6]. A. A. Vaipolin, Yu. A. Nikolaev, V. Yu. Rud, E. I. terukov, "Radiative Recombination in MgGa2Se4" Semiconductors 37(2003) 432.
- [7]. T. A. Hendia and L .I. Soliman, "Optical absorption behavior of evaporated BaIn₂S₄ thin films", Thin Solid Films 261(1955) 322-327.
- [8]. K. J. Hong, T. S. Jeong and S. H. You,"Structural and optical of CuGaSe₂ layers grown by hot wall epitaxy" J. Crystal Growth, (2008) 2717-2723.
- [9]. P. Korczak C. B. Staff, "Heterojunction formation in (Cd,Zn)S/BaIn₂S₄ ternary solar cells", J. Crystal Growth, 24/25, (1974) 386.
- [10]. B. D. Cullity, "Elements of X ray Diffractions" Caddson Wesley, chap.11, (1985).
- [11]. H.P. Trah, V. Kramer," Analysis of the electrical and luminescent properties of BaIn₂S₄", Zeitschr. Kristallogr. 173(1985) 199.
- [12]. H. Fujita, "Electron radition damage in Cadium-Selenide crystal at liquid-helium temperrature", J. Phys. Soc., 20, 109 (1965).
- [13]. Y. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe²⁺ in ZnSe", Physica. 34, 149 (1967).
- [14]. J. L. Shay and J. H. Wernick, "Ternary Chalcopyrite Semiconductor :

Growth, Electronic Properties and Applications" (chap. 3, chap. 4, Pergamon Press, 1975)

- [15]. J. Hopfield."BaIn₂S₄/CdS heterojunction photovoltaic detectors",J. Phys. Chem. Solids 15, 97 (1960).
- [16]. J. L. Shay, B. Tell, L. M. Schiavone, H. M. Kasper and F. Thiel," Analysis of the electrical and luminescent properties of BaIn₂S₄", Phys. Rev., 9(4), 1719 (1974).
- [17]. J. L. Birman. Phys."Luminescence and impurity states in $BaIn_2S_4$ ", Rev. Lett. 2, 159 (1959).
- [18]. M. L. Glasser," Polycrystalline BaIn₂S₄ photoelectrochemical cells",J. Phys. Chem. Solids 10, 229 (1959).
- [19]. K. Cho, Excitons, Topics in Current Physics, Vol. 14, (Springer-Verlag, Berlin, 1979), P. 18.

