Hot Wall Epitaxy (HWE)법에 의한 ZnIn_2Se_4 단결정 후막 성장과 열처리 효과

홍명석 · 홍광준*†

Growth and effect of thermal annealing for ZnIn_2Se_4 single crystalline thick film by hot wall epitaxy

Myungseuk Hong and Kwangjoon Hong*†

Abstract

Single crystalline ZnIn_2Se_4 layers were grown on thoroughly etched semi-insulating GaAs (100) substrate at 400 °C with hot wall epitaxy (HWE) system by evaporating ZnIn_2Se_4 source at 630 °C. The crystalline structure of the single crystalline thick films was investigated by the photoluminescence (PL) and Double crystalline X-ray rocking curve (DCRC). The carrier density and mobility of ZnIn_2Se_4 single crystalline thick films measured from Hall effect by van der Pauw method are $9.41 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $292 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the ZnIn_2Se_4 obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 1.8622 \text{ eV} - (5.23 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 775.5 \text{ K})$. After the as-grown ZnIn_2Se_4 single crystalline thick films was annealed in Zn-, Se-, and In-atmospheres, the origin of point defects of ZnIn_2Se_4 single crystalline thick films has been investigated by the photoluminescence (PL) at 10 K. The native defects of V_{Zn} , V_{Se} , Zn_{int} , and Se_{int} obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the Se-atmosphere converted ZnIn_2Se_4 single crystalline thick films to an optical p-type. Also, we confirmed that In in $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4/\text{GaAs}$ did not form the native defects because In in ZnIn_2Se_4 single crystalline thick films existed in the form of stable bonds.

Key Words : point defect, hot wall epitaxy, single crystalline thick film, thermal annealing, photoluminescence

1. 서 론

ZnIn_2Se_4 는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈간격이 1.82 eV인 직접 천이형 반도체^[1-3]이며 태양전지^[4], 광전 메모리 소자^[5], 광전도 소자^[6], LED(light emitting diode)^[7] 등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정성장과 물성연구가 활발히 진행되고 있다. ZnIn_2Se_4 의 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] 등

이 있다. HWE 방법은 증발원을 직접 가열하여 기체상태로 기관에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다^[9].

Bridgman-Stockbarger technique^[1], iodine vapour transport^[4]법으로 성장시킨 ZnIn_2Se_4 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 기본 물성 및 열처리 효과에 의한 점 결함의 연구는 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6 N의 Zn, In, Se 시료를 mole비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 ZnIn_2Se_4 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)을 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였다. 그리고 합성된

조선대학교 기계공학과(Department of Mechanical Engineering, Chosun University)

*조선대학교 물리학과(Department of Physics, Chosun University)

†Corresponding author: kjhong@chosun.ac.kr

(Received : August 29, 2008, Revised : October 27, 2008

Accepted : November 7, 2008)

ZnIn₂Se₄ 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 위에 ZnIn₂Se₄ 단결정 후막을 성장시켰으며, 결정성은 광 발광의 exciton emission 스펙트럼과 이중결정 X선 요동 곡선(double crystalline X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 성장된 ZnIn₂Se₄ 단결정 후막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운전자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 ZnIn₂Se₄ 단결정 후막을 Zn, In 및 Se 증기 분위기에서 각각 열처리한 후 광 발광 스펙트럼을 측정, 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주개에 구속된 exciton I₂(D₀,X)와 중성 반개에 구속된 exciton I₁(A₀,X)에 의한 복사 발광 봉우리 및 SA emission에 의한 광발광 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된 ZnIn₂Se₄ 단결정 후막을 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 ZnIn₂Se₄ 단결정 후막 내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다

2. 실험

2.1. ZnIn₂Se₄ 다결정 합성

성분 원소인 Zn(Aldrich, 6 N), In(Aldrich, 6 N), Se(Aldrich, 6 N)를 몰비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분 원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 로 중심의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 1100 °C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ZnIn₂Se₄ 덩어리(ingot)를 제조하였다.

2.2. HWE에 의한 ZnIn₂Se₄ 단결정 후막 성장

ZnIn₂Se₄ 단결정 후막 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 금

그림 1. ZnIn₂Se₄ 다결정의 합성 수평로

Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of ZnIn₂Se₄ polycrystalline.

그림 2. 뜨거운 벽 결쌍기 장치의 개략도

Fig. 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 ZnIn₂Se₄ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. ZnIn₂Se₄ 단결정 후막은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O를 5:1:1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후 0.5 μm/hr 성장속도로 성장시켰다.

2.3. 결정구조

합성된 다결정 ZnIn₂Se₄의 결정구조, 격자상수를 분말법을 이용하여 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 ZnIn₂Se₄ 단결정 후막의 결정성은 이중결정 X선 회절(double crystalline X-ray diffraction, DCXD)장치로 측

정하였다. 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-K α 인 파장 1.542 Å를 사용하였다. ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 두께는 a-step profilometer(Tencor, a-step 200)로 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_2Se_4 단결정 후막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Ne 레이저(Nippon, 632.8 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_2Se_4 단결정 후막의 열처리 조건

성장된 ZnIn_2Se_4 단결정 후막을 Zn, In와 Se 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 $\sim 10^{-6}$ torr 정도 유지하면서 열음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Zn 증기압이 10^{-6} 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 증기압

이 10^{-6} torr가 되도록 870 °C로 1시간 동안 열처리하였다. Se 증기 분위기에서 열처리하기 위해서 Se 1.5 mg을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공 봉입하여 ampoule의 Se 증기압이 10^{-3} torr가 되도록 480 °C로 30분동안 열처리하였다.

이때 ZnIn_2Se_4 셀의 열처리 조건은 Table 1과 같다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. ZnIn_2Se_4 다결정의 결정구조

합성된 ZnIn_2Se_4 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 값이 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법^[10]으로 구한 결과 $a_0 = 5.7111$, $c_0 = 11.4207$ Å였다. 이 값은 Trah 등^[11]이 보고한 격자 상수 $a_0 = 5.709$ Å와 $c_0 = 11.449$ Å이 거의 일치함을 알 수 있었다.

3.2. ZnIn_2Se_4 단결정 후막 성장 조건과 결정 성장면

ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 최적 성장 조건은 광발광(photoluminescence) 스펙트럼 측정 방법을 이용하여 구하였다. HWE에 의한 ZnIn_2Se_4 단결정 후막 성장은 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching한 후 580 °C에서 20분 동안 열처리하였으며, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 380~420 °C로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 기판의 온도를 변화 시키면서 성장한 ZnIn_2Se_4 단결정 후막을 10 K에서 측정한 광발광 스펙트럼이다. 기판의 온도를 400 °C로 하여 성장한 시료로부터 682.7 nm(1.8161 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이런 exciton emission에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 후막의 질이 양호함을 뜻한다. 또한 성장된 ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 이중결정 X-선 회절곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, Fig. 4와 같이 기판의 온도가 400 °C일 때 반폭치(FWHM)값이 128 arcsec로 가장 작았다. 이와 같은 결과로부터 ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 400 °C, 증발원의 온도가 630 °C임을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 성장된 ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 두께는 a-step profilometer로 측정한 결과 2.8 μm 로 성장되었음을 알았다.

표 1. 열처리 조건

Table 1. Annealing Condition

Sample	Annealing Condition
ZnIn_2Se_4 :Zn	Zn 1.5 mg (450 °C, 1 hr) Zn vapour: 10^{-6} Torr
ZnIn_2Se_4 :In	In, 1.5 mg (870 °C, 1 hr) In vapour: 10^{-6} Torr
ZnIn_2Se_4 :Se	Se, 1.5 mg (480 °C, 30 min) Se vapour: 10^{-3} Torr

그림 3. ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 기판 온도 변화에 대한 10 K에서 PL 스펙트럼

Fig. 3. PL spectra at 10 K according to the substrate temperature variation of ZnIn_2Se_4 single crystalline thick film.

최적조건하에서 성장된 ZnIn_2Se_4 후막의 결정구조 및 방위를 알아보기 위하여 XRD가 측정되었다. 그림 5는 최적 조건에서 성장된 ZnIn_2Se_4 후막의 XRD pattern을 보였다. 관측된 회절 peak는 $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4(112)$ 면과 $\text{GaAs}(100)$ 면으로 성장된 후막은 $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4(112)$ 면으로 성장되었음을 알았다. 또한 그림 5에서 보는 것처럼 $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4(112)$ 면 이외의 다른 회절 peak가 보이지 않아 성장된 후막은 단결정 후막의 형태로 성장되었음을 알 수 있었고 $2\theta = 27.03^\circ$ 관측되는 $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4(112)$ 피크는 hexagonal 구조의 면간 거리가 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아 ZnIn_2Se_4 단결정 후막은 tetragonal 구조로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.3. ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 화학 양론적 조성비

ZnIn_2Se_4 다결정과 단결정 후막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 2에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Zn, In, Se 에서 나오는 특성 X-선

그림 4. ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 이중 결정 X-선 요동곡선
Fig. 4. Double crystalline X-ray rocking curve of ZnIn_2Se_4 single crystalline thick film.

그림 5. 최적 성장조건에서 성장된 ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 ω - 2θ 에 대한 X선 회절무늬
Fig. 5. XRD ω - 2θ scans of the ZnIn_2Se_4 single crystalline thick film grown under optimized conditions.

을 기준으로 하여 측정했으며, Zn과 In은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 후막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 $\pm 1\%$ 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.3. Hall 효과

성장된 ZnIn_2Se_4 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 10 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ 값을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 $292 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였으며, Fujita^[12]의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering)에 기인한 것으로 여겨지며, 10 K에서 100 K까지는 불순물 산란

표 2. ZnIn_2Se_4 의 다결정과 단결정의 EDS 데이터Table 2. EDS Data of ZnIn_2Se_4 Polycrystal and Single Crystalline Thick Films.

element	polycrystal		single crystalline thin film	
	starting (atomic%)	growth (atomic%)	starting (atomic%)	growth (atomic%)
Zn	14.29	14.43	14.43	14.58
In	28.57	28.46	28.46	28.45
Se	57.14	57.11	57.11	56.97

(impurity scattering)에 의한 것으로 보여진다. 격자 산란은 0 K 이상의 온도에서 격자원자의 열 진동 결과로서 이들 진동은 격자의 주기적 potential을 방해하고 carrier와 격자 사이에 에너지를 전달한다. 격자 진동은 온도가 증가함에 따라서 커지며 격자 산란은 고온에서 우세(domain)하게 된다. 따라서 이동도는 온도가 증가함에 따라 감소하며 격자산란에 기인한 이동도는 $T^{-2/3}$ 에 비례하여 감소한다. 또한 불순물 산란은 하전된 carrier가 ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 성장 과정에서 유입된 이온화된 불순물과 작용한 결과로 하전된 carrier는 Coulomb force 상호작용으로 편향되며 불순물 산란의 확률은 음과 양으로 하전된 이온농도의 합인 이온화된 불순물의 합 농도에 의존한다. 불순물 산란은 격자 산란과 달리 고온에서 우세화(domain)하지 못하다. 그러나 그것은 carrier들이 빨리 움직여서 불순물 근처에 머무는 시간이 짧아 효과적으로 상관될 수 없기 때문이며 불순물 산란에 의한 이동도는 $T^{3/2}$ 에 비례한다. Carrier density는 온도에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수($1/T$)에 대한 $\ln$ 값은 Fig. 7과 같다. 활성화 에너지 E_d 는 $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 Fig. 7의 기울기에서 구한 결과 86.7 meV였다. 또

그림 6. ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 온도에 따른 이동도의 변화Fig. 6. Temperature dependence of mobility for ZnIn_2Se_4 single crystalline thick films. 그림 7. ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 온도에 따른 운반자 농도의 변화Fig. 7. Temperature dependence of carrier density for ZnIn_2Se_4 single crystalline thick films.

한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 ZnIn_2Se_4 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

3.4. ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

3.4.1. ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 광흡수 스펙트럼

ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 온도에 따르는 광흡수 스펙

그림 8. ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼Fig. 8. Optical absorption spectra according to temperature variation of ZnIn_2Se_4 single crystalline thick films.

표 3. ZnIn₂Se₄ 단결정 후막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼
Table 3. Peaks of Optical Absorption Spectra According to Temperature Variation of Single Crystalline ZnIn₂Se₄ thick Films

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)
293	681.1	1.8202
250	677.4	1.8303
200	673.5	1.8408
150	670.4	1.8495
100	667.9	1.8564
77	667.1	1.8586
50	666.4	1.8606
30	666.0	1.8616
10	665.8	1.8621

트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 8에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지 (h)에 대응하는 광흡수 계수 (a)를 구하고의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 3에 모았다.

Fig. 9는 ZnIn₂Se₄ 단결정 후막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식^[13]

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

그림 9. ZnIn₂Se₄ 단결정 후막의 온도에 따른 에너지 갭(실선은 Varshni 방정식을 표현)

Fig. 9. Temperature dependence of energy gap in ZnIn₂Se₄ single crystalline thick films. (The solid line represents the fit to the Varshni equation)

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 1.8622 eV이고 α 는 5.23×10^{-4} eV/K, β 는 775.5 K이다.

3.4.2. As-grown ZnIn₂Se₄ 단결정 후막의 광발광 스펙트럼

Fig. 10은 10 K일 때 ZnIn₂Se₄ 단결정 후막의 광발광 스펙트럼을 나타내고 있다. 광발광 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission-영역으로 구분할 수 있다^[14]. Fig. 11에서 단파장대 지역에서 미약한 세기의 676.3 nm(1.8332 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 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.

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

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

식 (2)로부터 10 K일 때, E_g 를 1.8621 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 $E_{ex}^{Free} = 28.9$ meV로서 Sell 등^[15]이 reflectivity로부터 구한 exciton의 결합에너지 28 meV와 잘 일치한다. 676.3 nm(1.8332 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton emission인 E_x 에 기인하는 것으로 생각된다. 682.7 nm(1.8161 eV)와 715.2 nm(1.7335 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 발광스펙트럼은 free exciton보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

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

이다. 여기서 E_{ex}^{b} 는 bound exciton의 결합에너지이다.

가장 우세하게 보이는 682.7 nm(1.8161 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{Se} 에 기인하는 $I_2(D^0, X)$ 인 것으로 생각된다. 식 (3)으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 17.1 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{\text{BX}}}{E_{\text{D}}} \cong 0.2$ 로부터 주

개의 이온화 에너지는 85.5 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 half maximum: FWHM)값은 18 meV였다. 그리고 715.2 nm (1.7335 eV) 봉우리는 V_{Zn} 에 의한 acceptor-bound exciton인 $I_1(A^0, X)$ 으로 설명할 수 있다. 식 (3)으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 99.7 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{\text{BX}}}{E_{\text{A}}} \cong 0.1$ 로

부터 구한 받개의 이온화 에너지는 99.7 meV임을 알 수 있었다. 743.5 nm(1.6675 eV)의 peak donor-acceptor pair(DAP) 발광이고, 844.7 nm(1.4678 eV)는 SA (self activated)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.

3.4.3. 열처리한 ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 광발광 스펙트럼

ZnIn_2Se_4 단결정 후막을 450 °C의 Zn 분위기에서 1

그림 10. 막 성장된(as-grown) ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 10 K에서 PL 스펙트럼

Fig. 10. Photoluminescence spectrum of as-grown ZnIn_2Se_4 single crystalline thick film at 10 K.

시간 동안 열처리하여, 10 K에서 측정한 광발광 봉우리를 Fig. 11에 보였다. 열처리 이전의 10 K때의 광발광 봉우리인 Fig. 10과 비교하면 Fig. 11에서는 I_1 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 광발광 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. Zinc vacancy V_{Zn} 는 V_{Zn}^0 , V_{Zn}^{-1} 및 V_{Zn}^{-2} 가 있고 V_{Zn}^0 를 neutral Zn vacancy라 부른다^[16-18]. 중성 받개 V_{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^[19,20].

Selenium과 치환된 어떤 불순물을 I_{Se} 로 표기하고 I_{Se} 가 이온화되어, I_{Se}^+ 라고 표기하자, V_{Zn}^{-2} 와 I_{Se}^+ 의 결합인 $(V_{\text{Zn}}-I_{\text{Se}})^{-1}$ 의 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하고, complex acceptor라고도 호칭한다. Zn 분위기에서 열처리하면 V_{Zn}^{-2} site가 Zn로 채워지고, $(V_{\text{Zn}}-I_{\text{Se}})^{-1}$ 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 변화

그림 11. Zn 분위기에서 열처리된 ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 10 K에서 PL 스펙트럼

Fig. 11. Photoluminescence spectrum of ZnIn_2Se_4 single crystalline thick film at 10 K annealed in Zn vapour.

하지 않았는데 SA 등은 없어졌다.

ZnIn_2Se_4 단결정 후막을 Se 분위기에서 30분 동안 480°C 에서 열처리하여 10 K에서 측정한 광발광 스펙트럼을 Fig. 12에 보였다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 I_2 봉우리가 나타나지 아니하였다. Neutral Selenium vacancy V_{Se}^0 인 donor에 구속된 exciton(D_0, X)에 의한 광발광 봉우리 I_2 가 없어진 것은 Se 분위기에서 열처리하여 V_{Se}^0 에 Se원자가 채워지고 V_{Se}^0 가 없어져 V_{Se}^0 에 구속된 exciton(D_0, X)가 없기에 I_2 가 나타나지 않는다고 고찰된다. 또한 Fig. 12에서 $I_2(D_0, X)$ 광발광 봉우리가 사라지고 $I_1(A_0, X)$ 광발광 봉우리가 가장 우세한 것으로 보아 ZnIn_2Se_4 단결정 후막을 Se 분위기에서 열처리함으로써 p형 반도체로 전환됨을 알 수 있었다. SA emission에 의한 broad한 봉우리가 Se 분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고, 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center는 Se의 vacancy V_{Se} 와는 무관하다는 증거이다. Zn와 치환된 또는 In과 치환된 불순물을 I_{Zn} 또는 I_{In} 이라할 때, V_{Se} 와의 결합인 $(I_{\text{Zn}}-V_{\text{Se}})^+$ 또는 $(I_{\text{In}}-V_{\text{Se}})^+$ 인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. Se 분위기에서 열처리하여도 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나고 있다. 따라서, $(I_{\text{Zn}}-V_{\text{Se}})^+$ 또는 $(I_{\text{In}}-V_{\text{Se}})^+$ 인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

그리고 ZnIn_2Se_4 단결정 후막을 870°C 로 In 분위기

그림 12. Se 분위기에서 열처리된 ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 10 K에서 PL 스펙트럼

Fig. 12. Photoluminescence spectrum of ZnIn_2Se_4 single crystalline thick film at 10 K annealed in Se vapour.

그림 13. In 분위기에서 열처리된 ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 10 K에서 PL 스펙트럼

Fig. 13. Photoluminescence spectrum of ZnIn_2Se_4 single crystalline thick film at 10 K annealed in In vapour.

에서 1시간 동안 열처리한 ZnIn_2Se_4 단결정 후막을 10 K에서 측정한 광발광 봉우리를 Fig. 13에 보였다. In 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. In의 영향을 거의 받지 않고 ZnIn_2Se_4 단결정 후막이 제작되었다고 본다.

4. 결 론

ZnIn_2Se_4 단결정 후막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 ZnIn_2Se_4 후막은 (112)면으로 성장된 단결정 후막임을 알 수 있었다. ZnIn_2Se_4 단결정 후막을 기관의 온도 400°C , 증발원 온도 630°C 으로 성장시켰을 때 광발광 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타나서, 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. As-grown ZnIn_2Se_4 단결정 후막의 10 K일 때 광발광 봉우리로부터 구한 결합에너지는 28.9 meV 임을 알았다. 그리고, neutral Selenium vacancy V_{Se}^0 인 주개에 구속된 exciton(D_0, X)의 결합에너지는 17.1 meV 이다. 주개의 이온화 에너지 E_D 는 85.5 meV 임을 알 수 있었다. Zn 분위기에서 ZnIn_2Se_4 단결정 후막을 열처리하여 10 K에서 광발광 봉우리를 측정한 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 Se 분위기에서 ZnIn_2Se_4 단결정 후막을 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_{Se}^0 가 Se 분위기에서 열처리로 Se 원자에 의해 채워져 $I_2(D^0, X)$ 봉우리가 관측되지 않는다고 본다. 그리고 In 분위기에서 ZnIn_2Se_4 단결정 후막을 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 ZnIn_2Se_4 단결정 후막이 제작되었다고 본다.

감사의 글

본 논문은 2008년도 조선대학교 학술 연구비 지원에 의해 연구되었음

참고 문헌

- [1] A. Elifer, J. D. Hecht, G. Lippold, and V. Kramer L., "Combined infrared and Raman study of the optical phonons of defect chalcopyrite single crystal", *Physica*, B 263/264, pp. 806-808, 1999.
- [2] G. Jimmie, Edwards, Pannet Buckel and P. Jan Norwicz, "Effusion reactions in the $\text{ZnSe-ZnIn}_2\text{Se}_4$ ", *Thermochimica Acta* 340/341, pp. 323-339, 1999.
- [3] S. P. Yadav, P. S. Shinde, K. Y. Rajpure and C. H. Bhosale, "Preparation and properties of spray deposited ZnIn_2Se_4 nanocrystalline thin films", *J. Phys. and Chem. of thin Solids*, vol. 631, pp. 1667-1671, 2005.
- [4] S. P. Yadav, P. S. Shinde, K. Y. Rajpure and C. H. Bhosale, "Photoelectrochemical properties of spray deposited n- ZnIn_2Se_4 thin film", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 92, pp. 453-456, 2008.
- [5] J. Filipowicz, N. Romeo, and L. Tarricone, "Influence of irradiation on the optical and electrical properties of ZnIn_2Se_4 films", *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 50, no. 2, pp. 175-177, 1999.
- [6] A. A. Vaipolin, Yu. A. Nikolaev, V. Yu. Rud and E. I. Terukov, "Radiative recombination in ZnIn_2Se_4 ", *Semiconductors* 37, pp. 432-437, 2003.
- [7] T. A. Hendia and L. I. Soliman, "Optical absorption behavior of evaporated ZnIn_2Se_4 thin films", *Thin Solid Films*, vol. 261, pp. 322-327, 1955.
- [8] K. J. Hong, T. S. Jeong and S. H. You, "Structural and optical of CuGaSe_2 layers grown by hot wall epitaxy", *J. crystal Growth*, vol. 310, pp. 2717-2723, 2008.
- [9] P. Korczak and C. B. Staff, "Heterojunction formation in $(\text{Cd,Zn})\text{S}/\text{ZnIn}_2\text{Se}_4$ ternary solar cells", *J. Crystal Growth*, 24/25, pp. 386-391, 1974.
- [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 ZnIn_2Se_4 ", *Zeitschr. Kristallogr.*, vol. 173, pp. 199-204, 1985.
- [12] H. Fujita, "Electron radiation damage in cadmium-selenide crystal at liquid-helium temperature", *J. Phys. Soc.*, vol. 20, pp. 109-114, 1965.
- [13] Y. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe^{2+} in ZnSe ", *Physica*, vol. 34, pp. 149-154, 1967.
- [14] 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.
- [15] D. D. Sell, S. E. Stokowski, R. Dingle and J. V. D'Alenzo, "Optical absorption of Co-doped ZnIn_2Se_4 ", *Phys. Rev.* B7, pp. 4568-4571, 1973.
- [16] J. L. Shay, B. Tell, L. M. Schiavone, H. M. Kasper and F. Thiel, "Photoluminescence and photoconductivity measurements on ZnIn_2Se_4 ", *Phys. Rev.*, vol. 9, no. 4, pp. 1719-1723, 1974.
- [17] B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper, "The optical properties of ZnIn_2Se_4 crystal grown by the sublimation method", *Phys. Rev.*, B4, pp. 2465-2469, 1971.
- [18] J. J. Hopfield and D. G. Thomas, "The band structure of ZnIn_2Se_4 calculated by the pseudopotential method", *Phys. Rev.*, vol. 132, pp. 563-569, 1963.
- [19] 홍광준, 이관고, "Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 AgGaSe_2 단결정 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 연구", *센서학회지*, 제15권, 제6호, pp. 397-405, 2006.
- [20] 홍광준, "Hot wall epitaxy(HWE)법에 의한 ZnIn_2Se_4 단결정 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구", *센서학회지*, 제16권, 제6호, pp. 419-427, 2007.

홍 명 석

- 1950년 2월 27일생
- 1979년 2월 조선대학교 기계공학과 졸업(공학사)
- 1981년 2월 조선대학교 대학원 기계공학과 졸업(공학석사)
- 1985년 8월 전남대학교 대학원 기계공학과 졸업(공학박사)
- 1982년 3월부터 현재 조선대학교 기계공학과 교수
- 주관심분야 : 센서기술 & 재료(반도체, 기계재료, 광센서, 태양전지)

홍 광 준

- 1952년 5월 18일생
- 1977년 2월 조선대학교 물리학과 졸업(이학사)
- 1982년 2월 조선대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사)
- 1991년 8월 전북대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사)
- 1983년 3월부터 현재 조선대학교 물리학과 교수
- 주관심분야 : 센서기술 & 재료(반도체재료, 광센서, 태양전지)