

광발광 측정으로부터 얻어진 ZnIn₂Se₄ 박막의 열처리 효과

홍광준
조선대학교 물리학과

Effect of thermal annealing for ZnIn₂Se₄ thin films obtained by photoluminescence measurement

Kwangjoon Hong

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

Abstract : Single crystalline ZnIn₂Se₄ layers were grown on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate at 400 °C with hot wall epitaxy (HWE) system by evaporating ZnIn₂Se₄ source at 630 °C. After the as-grown ZnIn₂Se₄ single crystalline thin films was annealed in Zn-, Se-, and In-atmospheres, the origin of point defects of ZnIn₂Se₄ single crystalline thin 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 ZnIn₂Se₄ single crystalline thin films to an optical p-type. Also, we confirmed that In in ZnIn₂Se₄/GaAs did not form the native defects because In in ZnIn₂Se₄ single crystalline thin films existed in the form of stable bonds.

Key Words : ZnIn₂Se₄, hot wall epitaxy, single crystalline thin film, thermal annealing, photoluminescence

1. 서론

ZnIn₂Se₄는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.82 eV 인 직접 천이형 반도체[1-3]이어서 태양전지[4], 광전 메모리 소자[5], 광전도 소자[6], LED (light emitting diode)[7] 등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정성장과 물성연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 합성된 ZnIn₂Se₄ 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs (100) 위에 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막을 성장시켰다. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막을 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 받개에 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 박막을 여러 분위기에서 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구하여 이러한 결과들로부터 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막 내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다

2. 실험 결과 및 고찰

2.1. 열처리한 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

ZnIn₂Se₄ 단결정 박막을 450 °C의 Zn 분위기에서 1시간 동안 열처리하여, 10 K에서 측정된 광발광 봉우리를 Fig. 1에 보였다. Fig. 1에서는 I₁ 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}⁻²가 있고 V_{Zn}⁰를 neutral Zn vacancy라 부른다¹. 중성 받개

V_{Zn}⁰에 구속된 exciton(A₀, X)에 의해 발광된 봉우리를 I₁으로 표시하는데 I₁이 나타나지 않는 것은 Zn 분위기에서 열처리로 Zn의 vacancy V_{Zn}⁰가 Zn로 채워지고 V_{Zn}⁰가 없어져, V_{Zn}⁰에 구속된 exciton(A₀, X)가 없기에 I₁이 나타나지 않는다고 고찰된다.

ZnIn₂Se₄ 단결정 박막을 Se 분위기에서 30분 동안 480 °C에서 열처리하여 10 K에서 측정된 광발광 스펙트럼을 Fig. 2에 보였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 I₂ 봉우리가 나타나지 아니하였다. Neutral Selenium vacancy V_{Se}⁰인 donor에 구속된 exciton(D₀, X)에 의한 광발광 봉우리 I₂가 없어진 것은 Se 분위기에서 열처리하여 V_{Se}⁰에 Se 원자가 채워지고 V_{Se}⁰가 없어져 V_{Se}⁰에 구속될 exciton(D₀, X)가 없기에 I₂가 나타나지 않는다고 고찰된다.

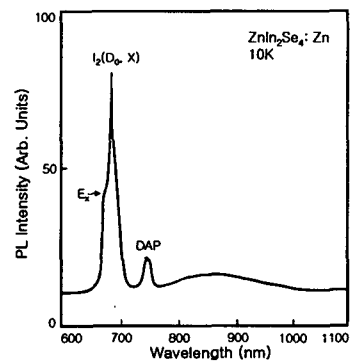


그림 1. Zn 분위기에서 열처리된 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼

Fig. 1. Photoluminescence spectrum of ZnIn₂Se₄ single crystalline thin film at 10 K annealed in Zn vapour.

또한 Fig.2에서 $I_2(D_0, X)$ 광발광 봉우리가 사라지고 $I_1(A_0, X)$ 광발광 봉우리가 가장 우세한 것으로 보아 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막을 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.

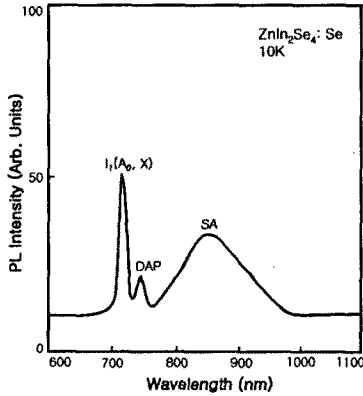


그림 2. Se 분위기에서 열처리된 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼

Fig. 2. Photoluminescence spectrum of $ZnIn_2Se_4$ single crystalline thick film at 10 K annealed in Se vapour.

그리고 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막을 870 °C로 In 분위기에서 1시간 동안 열처리한 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막을 10 K에서 측정된 광발광 봉우리를 Fig. 3에 보였다. In 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. In의 영향을 거의 받지 않고 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

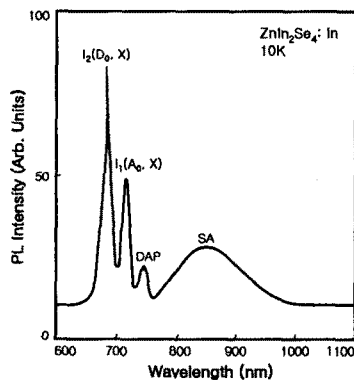


그림 3. In 분위기에서 열처리된 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼

Fig. 3. Photoluminescence spectrum of $ZnIn_2Se_4$ single crystalline thin film at 10 K annealed in In vapour.

3. 결론

$ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과 $ZnIn_2Se_4$ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막을 기판의 온도 400 °C, 증발원 온도 630 °C로 성장 시켰을 때 광발광 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타나서, 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. AZn 분위기에서 $ZnIn_2Se_4$ 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 받게 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 박막을 열처리하고, 10 K에서 측정된 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 박막을 열처리하여 10 K에서 광발광 스펙트럼을 측정 한 결과 In 분위기에서 열처리하면 그 이전의 광발광 스펙트럼과 거의 같은 모양을 하고 있다. 이것은 In의 영향을 거의 받지 않고 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

참고 문헌

- [1]. A. Elifer, J. D.Hecht, G. Lippold, and V. KramerL. " Combined infrared and Ramman Study of the optical phonons of defect chalcopyrite single crystal" Physica, B 263/264 , pp. 806-808, 1999.