

뜨거운 결쌍기법에 의해 성장된 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막의 전기적 특성과 에너지 갭의 온도 의존성

박향숙[†]

Study on Electrical Properties and Temperature Dependence of Energy Band Gap for $ZnIn_2Se_4$ Single Crystal Thin Film Grown by Hot Wall Epitaxy

Hyang-Sook Park[†]

Abstract

A stoichiometric mixture of evaporating materials for $ZnIn_2Se_4$ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, $ZnIn_2Se_4$ 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 630°C and 400°C, respectively. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). The carrier density and mobility of $ZnIn_2Se_4$ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are $9.41 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $292 \text{ cm}^2/v \cdot \text{s}$ 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, $E_g(T) = 1.8622 \text{ eV} - (5.23 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 775.5 \text{ K})$.

Key words :

1. 서 론

$ZnIn_2Se_4$ 는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈간격이 1.82 eV인 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. $ZnIn_2Se_4$ 의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique,^[11] 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 증발원을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 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 장점

이 있다.^[9]

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6N의 Zn, In, Se 시료를 mole비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 $ZnIn_2Se_4$ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)로 결정구조 및 격자상수를 확인을 하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 $ZnIn_2Se_4$ 다결정은 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs(100) 기판 위에 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막을 성장시켰으며, PL의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 최적 성장조건을 알아보았다. 또한 van der Pauw 방법으로 온도에 의존하는 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도와 이동도를 구하였다. 온도에 의존하는 에너지 밴드갭을 구하여 광전소자 개발의 가능성을 알아보았다.

조선대학교 물리학과(Department of physics, Chosun University, Gwangju, 501-759, South Korea)

[†]Corresponding author: kjhong@chosun.ac.kr

(Received : March 9, 2010, Accepted : March 20, 2010)

2. 실험

2.1. ZnIn₂Se₄ 다결정 합성

성분원소인 Zn(Aldrich, 6N), In(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)를 물비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10⁻⁶ torr 의 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 노 중심의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10°C로 온도를 올리기를 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 박막 성장

ZnIn₂Se₄ 단결정 박막 성장을 위하여 Fig. 2와 같은 진공조속의 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 ZnIn₂Se₄ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기관으로 사용하였다. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O를 5:1:1로 chemical etching한 반절연성

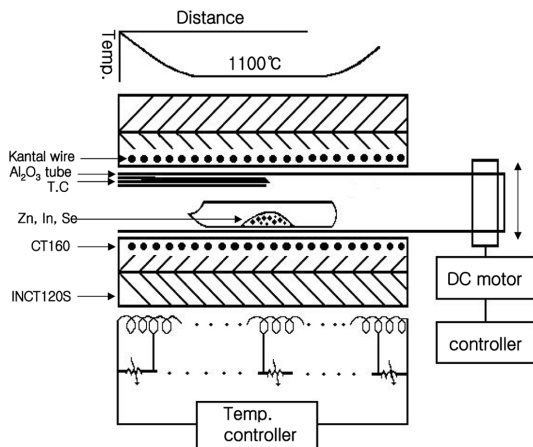


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesis of ZnIn₂Se₄ polycrystal.

GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후 0.5 μm/hr 성장 속도로 성장시켰다.

2.3. 결정 구조

합성된 다결정 ZnIn₂Se₄의 결정구조, 격자상수를 분말법을 이용하여 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 결정성은 이중결정 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD)장치로 측정하였다. 이 때 X-선은 Cu-Kα를 사용하였다. ZnIn₂Se₄ 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 Pauw방법으로 hall 효과를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnIn₂Se₄ 다결정의 결정구조

합성된 ZnIn₂Se₄ 다결정을 분말로 만들어 측정된 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 a₀=5.7111, c₀=11.4207 Å였다. 이 값은 Trah등^[11]이 보고한 격자상수 a₀=5.709Å과 c₀=11.449Å이 거의 일치함을 알 수 있었다.

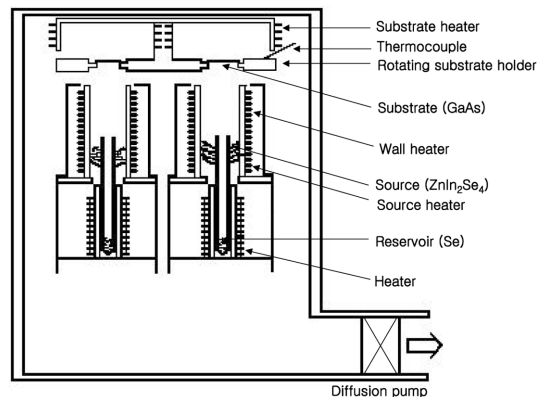


Fig. 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

3.2. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막 성장 조건과 결정 성장면

ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 광발광 (photoluminescence) 스펙트럼 측정 방법을 이용하여 구하였다. HWE에 의한 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막 성장은 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 한 후 580°C에서 20분 동안 열처리하였으며, 증발원의 온도를 630°C, 기판의 온도를 380~420로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 3은 기판의 온도를 변화 시키면서 성장한 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막을 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 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 또한 성장된 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 이중결정 X-선 회절곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과,

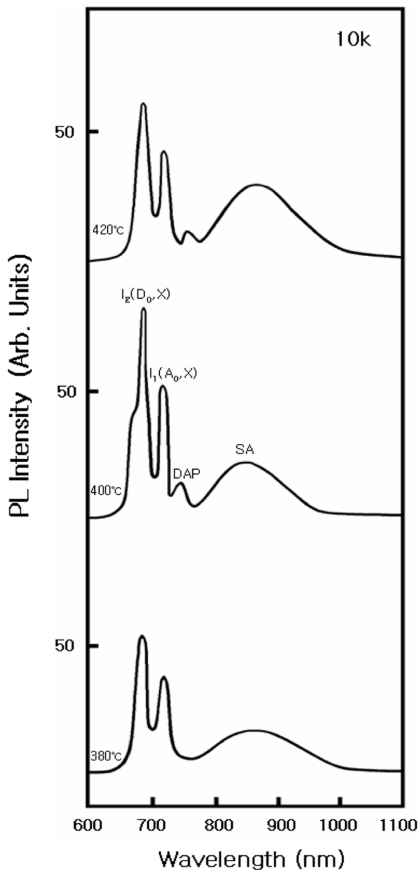


Fig. 3. PL spectra at 10 K according to the substrate temperature variation of ZnIn₂Se₄ single crystal thin film.

Fig. 4와 같이 기판의 온도가 400°C일 때 반폭치 (FWHM)값이 128 arcsec로 가장 작았다. 이와 같은 결과로부터 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 400°C, 증발원의 온도가 630°C임을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 성장된 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정할 결과 2.8 μ m로 성장되었음을 알았다.

최적 조건하에서 성장된 ZnIn₂Se₄ 박막의 결정구조 및 방위를 알아보기 위하여 XRD가 측정되었다. Fig. 5는 최적 조건에서 성장된 ZnIn₂Se₄ 박막의 XRD pattern을 보였다. 관측된 회절 peak는 ZnIn₂Se₄(112)면과 GaAs(400)면으로 성장된 박막은 ZnIn₂Se₄(112)면으로 성장되었음을 알았다. 또한 Fig. 5에서 보는 것처럼 ZnIn₂Se₄(112)면 이외의 다른 회절 peak가 보이지 않아 성장된 박막은 단결정 박막의 형태로 성장되었음을 알

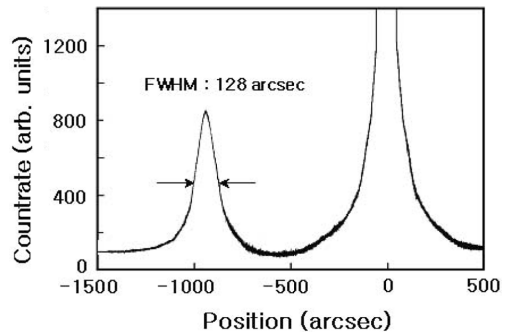


Fig. 4. Double crystal X-ray rocking curve of ZnIn₂Se₄ single crystal thin film.

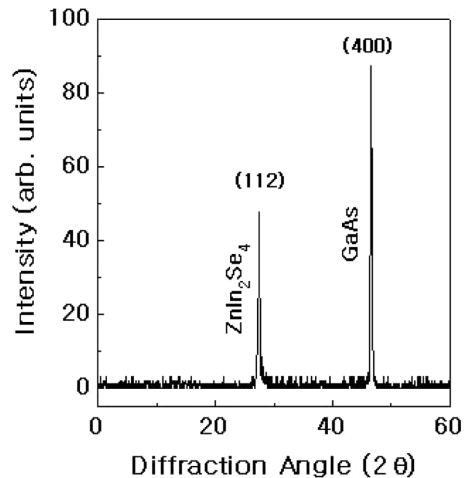


Fig. 5. XRD ω -2 θ scans of the ZnIn₂Se₄ single crystal thin film grown under optimized conditions.

수 있었고 ZnIn₂Se₄(112)면의 2θ 위치는 ZnIn₂Se₄의 hexagonal 구조를 갖는 면간 거리 27.03과 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막은 tetragonal 구조로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.3. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

ZnIn₂Se₄ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Zn, In, Se 에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Zn과 In은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 ±1% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.4. Hall 효과

성장된 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ값을 Fig. 6에 나타내

Table 1. EDS data of ZnIn₂Se₄ polycrystal and single crystal thin film.

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (wt%)	Growth (wt%)	Starting (wt%)	Growth (wt%)
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

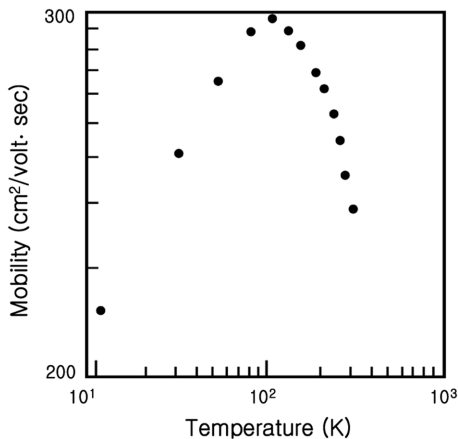


Fig. 6. Temperature dependence of mobility for ZnIn₂Se₄ single crystal thin films.

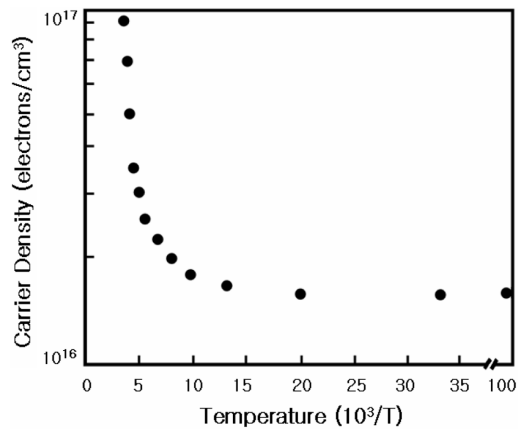


Fig. 7. Temperature dependence of carrier density for ZnIn₂Se₄ single crystal thin films.

었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 292 cm²/V·sec였으며 Fujita^[12]의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering), 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density는 온도에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln값은 Fig. 7과 같다. 활성화 에너지 E_a는 n ∝ exp(-E_a/kT)로부터 Fig. 7의 기울기에서 구한 결과 86.7 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

3.5. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 8에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조

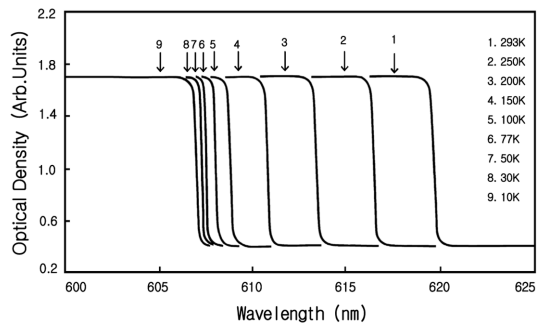


Fig. 8. Optical absorption spectra according to temperature variation of ZnIn₂Se₄ single crystal thin films.

Table 2. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal ZnIn₂Se₄ thin 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

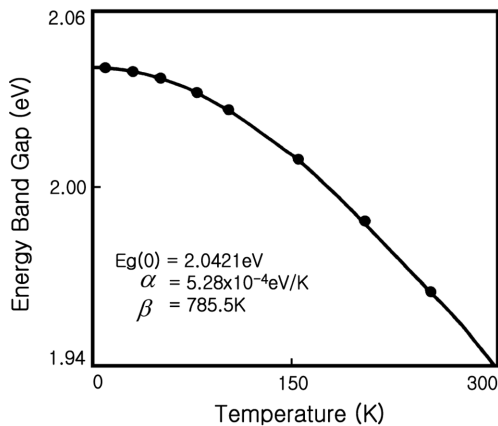


Fig. 9. Temperature dependence of energy gap in ZnIn₂Se₄ single crystal thin films. (The solid line represents the fit to the Varshni equation)

사광의 에너지 (h)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고자 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 2에 모았다.

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

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

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.

4. 결 론

ZnIn₂Se₄ 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시

켰다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 ZnIn₂Se₄ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 400°C, 증발원의 온도가 630°C 일 때였고, 이때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 128 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정된 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 9.41×10^{16} electron/cm³, 292 cm²/v-s인 n형의 단결정 박막이었다. 운반자 농도의 온도 의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변화하였으며, $\ln n$ 과 온도 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 86.7 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 1.8622 eV이고 α 는 5.23×10^{-4} eV/K, β 는 775.5 K 임을 확인하였다.

참고문헌

- [1] A. Elifer, J. D.Hecht, G. Lippold, and V. KramerL. "Combined infrared and Ramman Study of the optical phonons of defect chalcopyrite single crystals" *Physica, B* 263/264, 806-808, 1999.
- [2] G. Jimmie, Edwards, Pannee Buckel and P. Jan Norwicz, "Effusion reactions in the ZnSe-ZnIn₂Se₄" *Thermochemica Acta* 340/341, 323-339, 1999.
- [3] S. P. Yadav, P. S. Shinde, K. Y. Rajpure and C. H. Bhosale, "Preparation and properties of spray deposited ZnIn₂Se₄ nanocrystalline thin films", *J. Phys. and Chem. of thin Solids*, 631, 1667, 2005
- [4] S. P. Yadav, P. S. Shinde, K. Y. Rajpure and C. H. Bhosale, "photoelectrochemical properties of spray deposited n-ZnIn₂Se₄ thin film", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 453-456, 2008.
- [5] J. Filipowicz, N. Romeo and L. Tarricone, "Influence of Y-Irradiation on the optical and Electrical Properties of ZnIn₂Se₄ films", *Radiat. Phys. Chem.*, 50, 2, 175-177, 1999.
- [6] A. A. Vaipolin, Yu. A. Nikolaev, V. Yu. Rud and E. I. terukov, "Radiative Recombination in ZnIn₂Se₄" *Semiconductors* 37, 432, 2003.
- [7] T. A. Hendia and L. I. Soliman, "Optical absorption behavior of evaporated ZnIn₂Se₄ thin films", *Thin Solid Films* 261, 322-327, 1995.
- [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*, 310, 2717-2723, 2008.
- [9] P. Korczak and C. B. Staff, "Heterojunction formation in (Cd,Zn)S/ZnIn₂Se₄ ternary solar cells", *J. Crystal Growth*, 24/25, 386, 1974.

- [10] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions" Caddson-Wesley, chap.11, 1985.
- [11] H. P. Trah and V. Kramer, "Analysis of the electrical and luminescent properties of ZnIn₂S₄", Zeitschr. Kristallogr. 173, 199, 1985.
- [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.