

# Hot Wall Epitaxy (HWE)에 의한 성장된 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/GaAs 에피레이어의 광학적 특성

홍광준<sup>a</sup>, 이관교<sup>b</sup>

<sup>a</sup>조선대학교 물리학과, 광주, 501-759 (062) 230- 6637

<sup>b</sup>조선대학교 물리교육과, 광주, 501-759 (062) 230 - 7200

## Optical Properties of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/GaAs Epilayer Grown by Hot Wall Epitaxy method

<sup>a</sup>Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

<sup>b</sup>Department of Physics Education, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

### ABSTRACT

The stoichiometric mixture of evaporating materials for the ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film was prepared from horizontal furnace. To obtain the ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) in the Hot Wall Epitaxy(HWE) system. The source and substrate temperature were 610 °C and 450 °C, respectively and the growth rate of the ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film was about 0.5 μm/hr. The crystalline structure of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film was investigated by photoluminescence and double crystal X-ray diffraction(DCXD) measurement. The carrier density and mobility of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film measured from Hall effect by van der Pauw method are 8.51×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>, 291 cm<sup>2</sup>/V · s at 293. K, respectively. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c - axis of the ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit splitting ΔSo and the crystal field splitting ΔCr were 0.0148 eV and 0.1678 eV at 10 °K, respectively. From the photoluminescence measurement of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film, we observed free excitation (E<sub>x</sub>) typically observed only in high quality crystal and neutral donor bound exciton (D<sup>0</sup>,X) having very strong peak intensity. The full width at half maximum and binding energy of neutral donor bound excitation were 9 meV and 26 meV, respectively. The activation energy of impurity measured by Haynes rule was 130 meV.

**Key word** : Hot Wall Epitaxy, single crystal thin film, Hall effect, photocurrent, photoluminescence

### 1. 서론

ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>는 II-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠틈격 E<sub>g</sub>가 2.86 eV이고 직접 띠틈격(direct band gap structure)을 갖는 민감한 광전도체이다.[1-3] 또한 Schottky-barrier photodetector, photoresistor, switch 소자등에 다양하게 사용될 수

있어 지난 수년간에 걸쳐 연구가 진행되어 왔다.[4,5]

이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기관에 도달해 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열평형 상태에 가까운 조건하에서 결정 육성이 가능하여 양질의 박막을 만들 수 있고 시료의 손실을 줄일 수 있으므로

로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[16].

Bridgman - Stockbarger technique[10], chemical vapour transport[11]법으로 성장시킨  $ZnIn_2S_4$  단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막의 기본 물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 6N의 Zn, In, S 시료를 mole 비로 칭량하여 starting element로 사용하여, 제작된 수평 전기로에서 용융 성장법으로  $ZnIn_2S_4$  다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)를 이용하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된  $ZnIn_2S_4$  다결정을 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs(100)기판 위에  $ZnIn_2S_4$ /GaAs epilayer를 성장시켰으며, 결정성은 photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 회절 곡선(double crystal X-ray diffraction rocking curve, DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 그리고 온도 의존성의 광전류(photo-current) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 에너지 준위의 분리(splitting)  $\Delta Cr$ 과  $\Delta So$ 를 알아보았다. 또한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠틈 내에 형성된 결함의 에너지 준위를 분석하여, 광전소자(opto-electric device)로의 응용 가능성을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2. 1. $ZnIn_2S_4$ 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  $3 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 제작하였다. 제작된 ampoule을 Fig. 1과 같은 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방

지하기 위해서 시간당 20 °C로 승온시키면서 중심의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지하였다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 다시 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1100 °C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용  $ZnIn_2S_4$  덩어리(ingot)을 제조하였다.

### 2. 2. HWE에 의한 $ZnIn_2S_4$ 단결정 박막 성장

$ZnIn_2S_4$  단결정 박막 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 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된  $ZnIn_2S_4$  다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다.  $ZnIn_2S_4$  단결정 박막은  $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ 를 5:1:1로 chemical etching 한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를  $10^{-6}$  torr로 배기시킨 후 0.5  $\mu m/hr$  성장 속도로 성장시켰다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3. 1-1. $ZnIn_2S_4$ 다결정의 결정구조

합성된  $ZnIn_2S_4$  다결정을 분말로 만들어 측정된 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한  $\theta$ 값이 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 hexagonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[15]으로 구한 결과를 각각 Fig. 4 와 5에 보였다. 그림에서 보는 바와 같이  $a_0= 3.852 \text{ \AA}$ ,  $c_0= 37.023 \text{ \AA}$ 였다. 이 값은 S.Shionoya[4] 등이 보고한  $a_0= 3.87 \text{ \AA}$ ,  $c_0= 37.01 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다

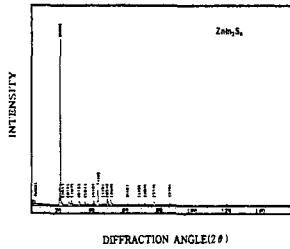


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> polycrystal.

3. 1-2 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막 성장 조건과 결정구조 HWE에 의한 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 610 °C, 기판의 온도를 430~470 °C로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 6은 기판의 온도를 450 °C로 하여 성장한 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막 광발광 (photoluminescence) 스펙트럼으로 10. K에서 433 nm(2.8633 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. Fig. 7과 같이 기판의 온도가 450 °C일 때 반폭치(FWHM) 값이 162 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 450 °C, 증발원의 온도가 610 °C임을 알 수 있었다. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 그림 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\gamma$ 와  $\delta$ 를 Greninger[16] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 그림 8은 (110)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한 증발원의 온도를 610 °C, 기판의 온도를 450 °C로 하여 성장한 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer로 측정된 결과 2.9  $\mu$ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

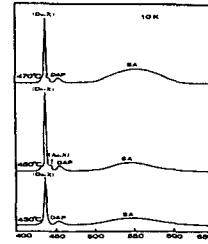


Fig. 6. PL spectrum at 10. K for various substrate temperatures.

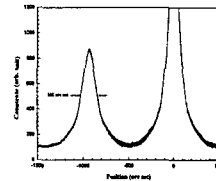


Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film.

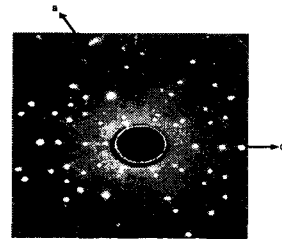


Fig. 8. Black-reflection Laue patterns for the (110) plane.

### 3. 2. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 에너지 띠간격

단결정 박막의 광흡수 특성은 Fig. 12와 같다. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광 energy(h $\nu$ ) 및 광흡수 계수( $\alpha$ )와 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 energy gap ( $E_g$ ) 사이에는

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \text{ -----(1)}$$

의 관계가 있다. Fig. 13에서 직선이  $(\alpha h\nu)^2=0$ 인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당되며 기판의 온도가 450 °C일 때 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 2.86 eV였다.

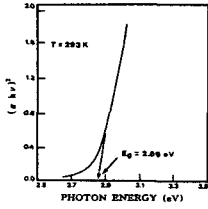


Fig. 13. Plots  $(ahv)^2$  versus the incident photon energy  $h\nu$  for  $ZnIn_2S_4$  single crystal thin film.

### 3. 5. 광 전 류 (Photocurrent)

$ZnIn_2S_4$  단결정 박막을 293. K에서 10. K까지 온도를 변화시키면서 측정한 광전류 스펙트럼은 Fig. 14와 같으며 광전류 봉우리 위치를 table 3에 모았다.

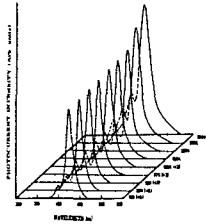


Fig. 14. Photocurrent spectra of  $ZnIn_2S_4$  single crystal thin film.

육방정계 (hexagonal) 구조는 3 개의 봉우리  $A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$ ,  $B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$ ,  $C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$  전이에 의한 것으로 분석되고[19] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 15에 보였다. Hopfield[20]는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix;

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cr}) - (+) \left[ \frac{1}{4}(\Delta_{so} + \Delta_{cr})^2 - \frac{2}{3}\Delta_{so}\Delta_{cr} \right]^{\frac{1}{2}}$$

----- (2)

로 표현하였다. Fig. 14의 10. K의 광전류 스펙트럼으로부터  $E_1$ 과  $E_2$ 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting  $\Delta_{cr}$ 과 spin-orbit splitting  $\Delta_{so}$ 값을 구하여 보면 다음과 같다. 10. K에서 광전류 봉우리(PP)의 장파장대(L), 중간파장대(M)와 단파장대(S)들의 에너지를 각각  $E_{PP}(L)$ ,  $E_{PP}(M)$  그리고  $E_{PP}(S)$ 로 표기하여 이들 에너지로부터 구한  $E_1$ 과  $E_2$ 는

$$E_1 = E_{PP}(10, M) - E_{PP}(10, L) = 3.1143 - 2.9511 = 0.1632$$

$eV$ ,  $E_2 = E_{PP}(10, M) - E_{PP}(10, S) = 3.1143 - 3.1245 = -0.0102 eV$  이다.  $E_1$ 과  $E_2$  값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면  $\Delta_{cr} = 0.1678 eV$ ,  $\Delta_{so} = 0.0148 eV$  이다. 이때  $\Delta_{cr}$ 값 0.1678 eV는 Shay 등[21]이 보고한 0.16 eV 값들과 잘 일치하고 있고,  $\Delta_{so}$ 의 측정값 0.0148 eV 역시 Shay[21]가 보고한 0.016 eV 값과 거의 일치하고 있다. 이때 10. K에서 측정되어진  $\Delta_{cr}$ 과  $\Delta_{so}$ 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

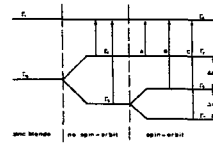


Fig. 15. Fine structure of energy levels of  $ZnIn_2S_4$

## 4. 결 론

$ZnIn_2S_4$ / GaAs 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장되었다. 기판의 온도가 450 °C, 증발원의 온도가 610 °C 일때 최적 성장 조건으로 조사되었으며, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭 (FWHM) 값이 162 arcsec였다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 운반자 농도는  $8.51 \times 10^{17} \text{ electron/cm}^3$ ,  $291 \text{ cm}^2/V \cdot \text{sec}$ 인 n형의 박막임을 확인하였다. 광전류 봉우리의 10. K에서 단파장대의 가전자대 splitting에 의해서 측정된  $\Delta_{cr}$ (crystal field splitting)은 167.8 meV,  $\Delta_{so}$  (spin orbit coupling)는 14.8 meV였다.

### References

- [1] L. Hernandez, O. Vigil. and F. Gonzalez, *Phy. Status Solid A* 36 (1976) 33.
- [2] S. I. Radautsan, F. G. Donika and I. G. Moustia, *J. Cryst. Growth* 13-14 (1972) 385.
- [3] A. Cingolani, M. Ferrara, A. Minafra, F.