

Photocurrent study on the splitting of the valence band and growth of ZnIn₂Se₄ single crystal thin film by hot wall epitaxy

Kwang Joon Hong[†]

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

(Received August 29, 2008)

(Accepted October 15, 2008)

Abstract A stoichiometric mixture of evaporating materials for ZnIn₂Se₄ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, ZnIn₂Se₄ 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 ZnIn₂Se₄ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are $9.41 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $292 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the ZnIn₂Se₄ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 1.8622 \text{ eV} - (5.23 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 775.5 \text{ K})$. The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the ZnIn₂Se₄ have been estimated to be 182.7 meV and 42.6 meV, respectively, by means of the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model. These results indicate that the splitting of the Δ_{so} definitely exists in the Γ_5 states of the valence band of the ZnIn₂Se₄/GaAs epilayer. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A_1 -, B_1 -exciton for $n = 1$ and C_{27} -exciton peaks for $n = 27$.

Key words ZnIn₂Se₄ single crystal thin films, Energy band gap, Photocurrent spectrum, Crystal field splitting energy, Spin-orbit energy

Hot wall epitaxy(HWE)법에 의한 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

홍광준[†]

조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

(2008년 8월 29일 접수)

(2008년 10월 15일 심사완료)

요약 수평 전기로에서 ZnIn₂Se₄ 다결정을 합성하여 HWE(Hot Wall Epitaxy)방법으로 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막을 반절연성 GaAs(100) 기판에 성장시켰다. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 성장 조건은 증발원의 온도 630°C, 기판의 온도 400°C였고 성장 속도는 0.5 $\mu\text{m/hr}$ 였다. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 결정성의 조사에서 10 K에서 광발광(photoluminescence) 스펙트럼이 682.7 nm (1.816 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났으며, 또한 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)도 128 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293 K에서 각각 $9.41 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, $292 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다. ZnIn₂Se₄/SI(Semi-Insulated) GaAs(100) 단결정 박막의 광흡수와 광전류 spectra를 293 K에서 10 K까지 측정하였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 band gap $E_g(T)$ 는 varshni 공식에 따라 계산한 결과 $E_g(T) = 1.8622 \text{ eV} - (5.23 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 775.5 \text{ K})$ 이었으며 광전류 스펙트럼으로부터 Hamilton matrix(Hopfield quasicubic mode)법으로 계산한 결과 crystal field splitting energy Δ_{cr} 값이 182.7 meV이며 spin-orbit energy Δ_{so} 값은 42.6 meV임을 확인하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리들은 $n = 1$, 27일 때 A_1 -, B_1 -와 C_{27} -exciton 봉우리임을 알았다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-62-230-6637

Fax: +82-62-234-4326

E-mail: kjhong@chosun.ac.kr

1. 서 론

ZnIn₂Se₄는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 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. ZnIn₂Se₄의 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 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 장점이 있다[9].

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 수평로에서 용융 성장법으로 ZnIn₂Se₄ 다결정을 합성하였다. 합성된 ZnIn₂Se₄ 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 기판 위에 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막을 성장시켰다. 광발광의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 또한 광전류(photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction), 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) 에너지 Δcr과 Δso를 구하고, 광전류 봉우리들의 excitation 양자수 n 값으로부터 최적 성장조건과 광전소자 개발 가능성을 알아보았다.

2. 실 험

2.1. ZnIn₂Se₄ 다결정 합성

성분원소인 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 증앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 올리면서 노심관의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1100°C에 이르면 48시간 유지시킨

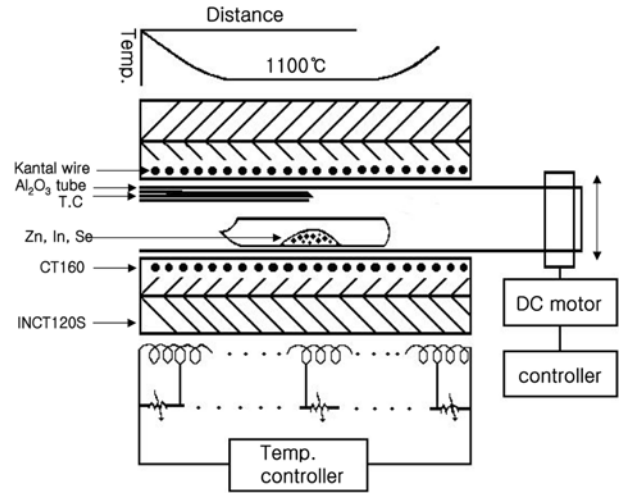


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of ZnIn₂Se₄ polycrystal.

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 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 ZnIn₂Se₄ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O를 5:1:1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를

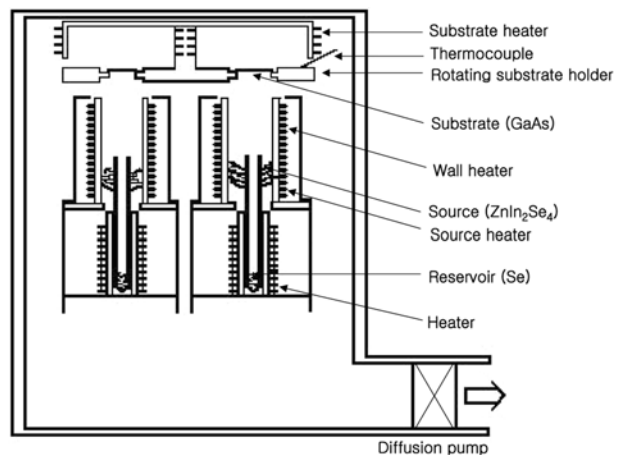


Fig. 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

10⁻⁶ torr로 배기시킨 후 0.5 μm/hr 성장 속도로 성장시켰다.

2.3. 광전류(Photocurrent) 측정

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

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. ZnIn₂Se₄ 단결정의 결정구조

합성된 ZnIn₂Se₄ 단결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬로부터 (hk_l)은 면간격에 의한 θ값이 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 Å 였다. 이 값은 Trah 등[11]이 보고한 격자 상수 a₀=5.709 Å과 c₀=11.449 Å이 거의 일치함을 알 수 있었다.

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 반 절연성 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. 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 결합이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 또한 성장된 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 이중결정 X선 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 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 증발원의 온도가 630°C일 때

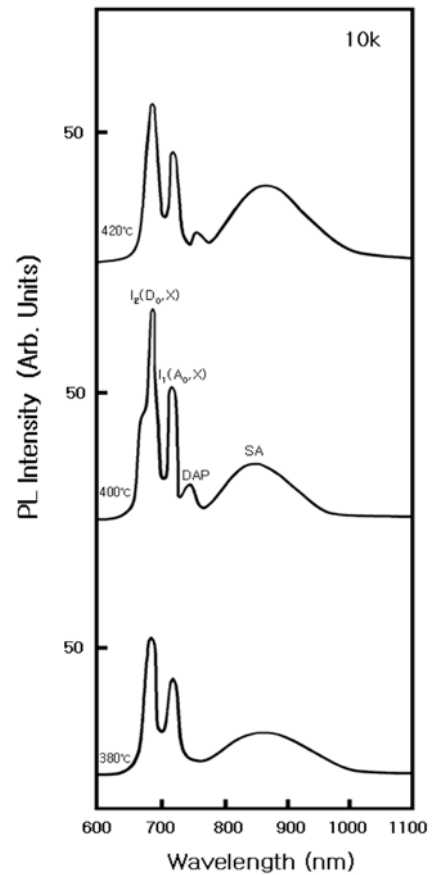


Fig. 3. PL spectra at 10 K according to the substrate temperature variation of ZnIn₂Se₄ single crystal thin film.

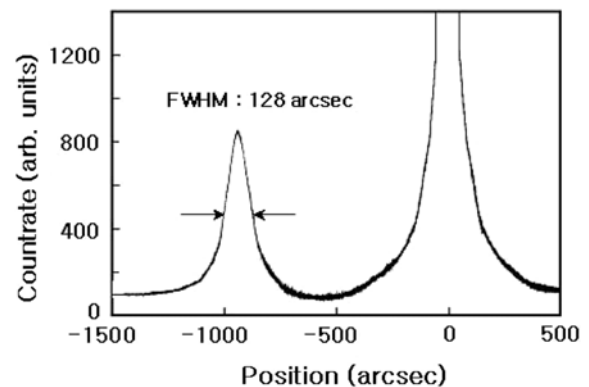


Fig. 4. Double crystal X-ray rocking curve of ZnIn₂Se₄ single crystal thin film.

기판의 온도가 400°C임을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 5시간 30분 성장된 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 두께는 α-step profilometer로 측정한 결과 2.8 μm로 성장되었음을 알았다.

최적 조건하에서 성장된 ZnIn₂Se₄ 박막의 결정구조 및 방향을 알아보기 위하여 XRD가 측정되었다. Fig. 5는 최적 조건에서 성장된 ZnIn₂Se₄ 박막의 XRD pattern을 보았다. 관측된 회절 peak는 ZnIn₂Se₄(112)면과 GaAs(400)면

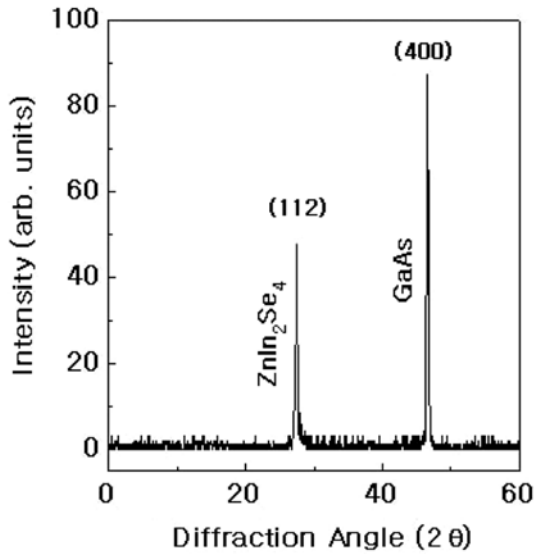


Fig. 5. XRD ω - 2θ scans of the ZnIn_2Se_4 single crystal thin film grown under optimized conditions.

으로 성장된 박막은 $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4(112)$ 면으로 성장되었음을 알았다. 또한 Fig. 5에서 보는 것처럼 $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4(112)$ 면 이외의 다른 회절 peak가 보이지 않아 성장된 박막은 단결정 박막의 형태로 성장되었음을 알 수 있었고 $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4(112)$ 면의 2θ 위치는 ZnIn_2Se_4 의 hexagonal 구조를 갖는 면간 거리 27.03과 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아 ZnIn_2Se_4 단결정 박막은 tetragonal 구조로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.3. ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

ZnIn_2Se_4 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Zn, In, Se에서 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 $\pm 1\%$ 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

Table 1
EDS data of ZnIn_2Se_4 polycrystal and single crystal thin films

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

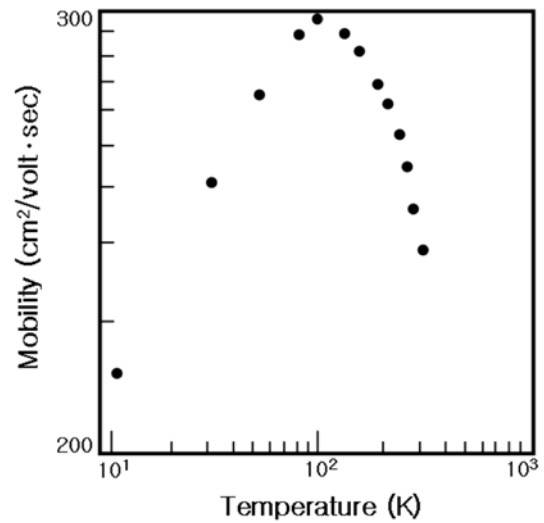


Fig. 6. Temperature dependence of mobility for ZnIn_2Se_4 single crystal thin films.

3.4. 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(impurity scattering)에 의한 것으로 보여진다. 격자 산란은 0 K 이상의 온도에서 격자원자의 열진동 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 carrier 들이 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_a 는 $n \propto \exp(-E_a/kT)$ 로부터 Fig. 7의 기울기에서 구한 결과 86.7 meV 였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들

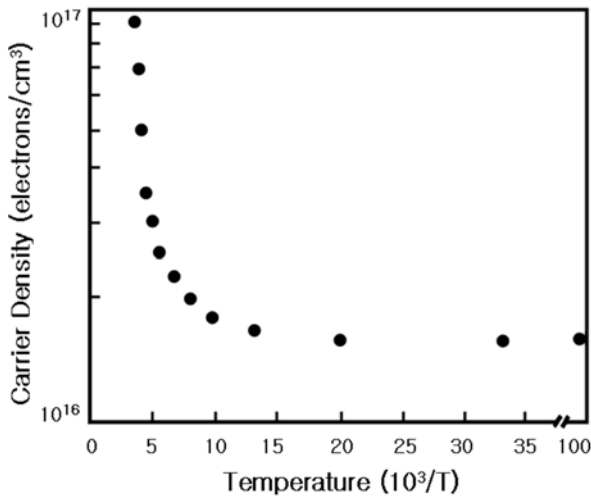


Fig. 7. Temperature dependence of carrier density for ZnIn₂Se₄ single crystal thin films.

이 음의 값이어서 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막은 self activated (SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

3.5. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

3.5.1. 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 조사광의 에너지(hν)에 대응하는 광흡수 계수(α)를 구하고 (αhν)~(hν - E_g)의 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]

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

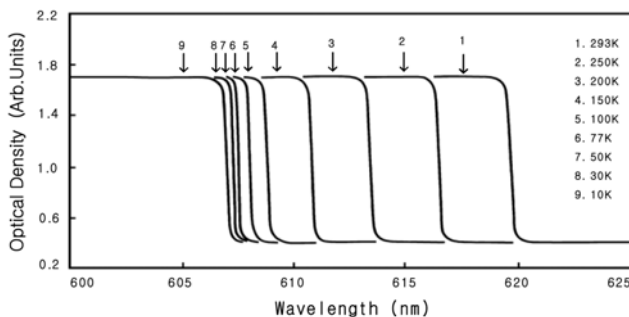


Fig. 8. Optical absorption spectra according to temperature variation of ZnIn₂Se₄ single crystal thin films.

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서, E_g(0)는 0 K에서의 에너지 갭, α와 β는 상수이며, E_g(0)는 1.8622 eV이고 α는 5.23 × 10⁻⁴ eV/K, β는 775.5 K이다.

3.5.2. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 10은 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정한 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 3에 정리하였다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지 갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막은 육방정계 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-

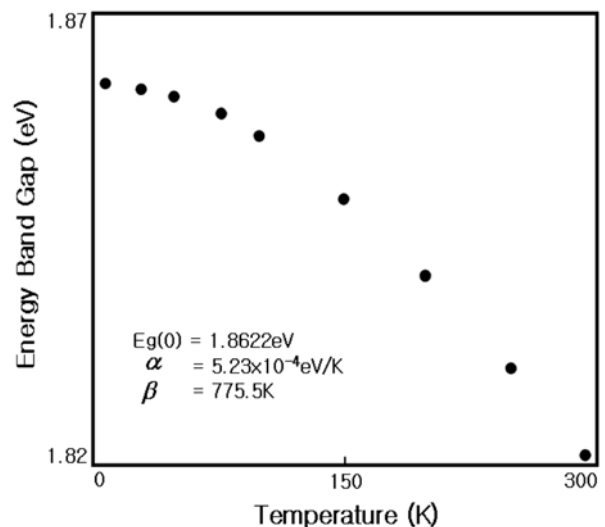


Fig. 9. Temperature dependence of energy gap in ZnIn₂Se₄ single crystal thin films (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

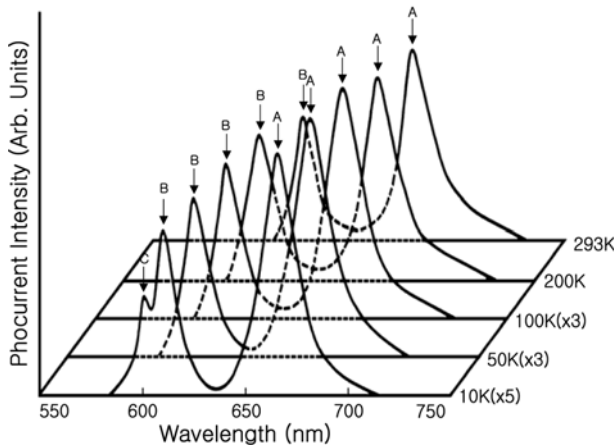
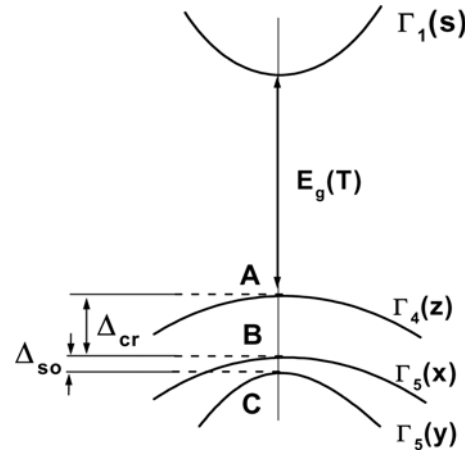
Fig. 10. Photocurrent spectra of ZnIn₂Se₄ single crystal thin films.Fig. 11. Fine structure for energy level of ZnIn₂Se₄.

Table 3
Temperature dependence of PC peaks for single crystal ZnIn₂Se₄ thin films

Temp. (k)	Wavelength		symbol	Energy difference (E ₁ or E ₂)	Value obtained by Eq. (2)	Δcr or Δso	Fine structure
	(nm)	(eV)					
293	681.1	1.8202	E _p (293,L)	0.1702 (E ₁)	0.1702	Δcr	Γ ₄ (z) → Γ ₁ (s) (or A ₈ exciton) Γ ₅ (x) → Γ ₁ (s) (or B ₈ exciton)
	622.9	1.9904	E _p (293,M)				
250	677.4	1.8305	E _p (250,L)	0.1705 (E ₁)	0.1705	Δcr	Γ ₄ (z) → Γ ₁ (s) (or A ₁ exciton) Γ ₅ (x) → Γ ₁ (s) (or B ₁ exciton)
	619.7	2.0010	E _p (250,M)				
200	673.6	1.8406	E _p (200,L)	0.1705 (E ₁)	0.1705	Δcr	Γ ₄ (z) → Γ ₁ (s) (or A ₁ exciton) Γ ₅ (x) → Γ ₁ (s) (or B ₁ exciton)
	616.5	2.0111	E _p (200,M)				
150	670.2	1.8499	E _p (150,L)	0.1703 (E ₁)	0.1703	Δcr	Γ ₄ (z) → Γ ₁ (s) (or A ₁ exciton) Γ ₅ (x) → Γ ₁ (s) (or B ₁ exciton)
	613.7	2.0202	E _p (150,M)				
100	667.9	1.8563	E _p (100,L)	0.1702 (E ₁)	0.1702	Δcr	Γ ₄ (z) → Γ ₁ (s) (or A ₂ exciton) Γ ₅ (x) → Γ ₁ (s) (or B ₂ exciton)
	611.8	2.0265	E _p (100,M)				
77	667.0	1.8588	E _p (77,L)	0.1707 (E ₁)	0.1707	Δcr	Γ ₄ (z) → Γ ₁ (s) (or A ₁ exciton) Γ ₅ (x) → Γ ₁ (s) (or B ₁ exciton)
	610.9	2.0295	E _p (77,M)				
50	666.5	1.8602	E _p (50,L)	0.1703 (E ₁)	0.1703	Δcr	Γ ₄ (z) → Γ ₁ (s) (or A ₂ exciton) Γ ₅ (x) → Γ ₁ (s) (or B ₂ exciton)
	610.6	2.0305	E _p (50,M)				
30	661.1	1.8613	E _p (30,L)	0.1702 (E ₁)	0.1823	Δcr	Γ ₄ (z) → Γ ₁ (s) (or A ₁ exciton)
	610.3	2.0315	E _p (30,M)				
	601.3	2.0619	E _p (10,S)				
10	665.9	1.8619	E _p (10,L)	0.1705 (E ₁)	0.1827	Δcr	Γ ₄ (z) → Γ ₁ (s) (or A ₁ exciton)
	610.0	2.0325	E _p (10,M)				
	601.0	2.0629	E _p (10,S)				

like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like 궤도는 P_x, P_y, P_z와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 육방정계 구조는 293 K에서 50 K까지는 2개의 봉우리 A($\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$), B($\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$), 30 K에서 10 K까지는 3개의 봉우리 A($\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$), B($\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$), C($\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$) 전이에 의한 것으로 분석되고 [14] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 11에 보였다.

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline filed의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix[15]

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

로 표현하였다. 단 여기서 E₁과 E₂는 다음과 같다. 실험에 의해 찾은 A-, B- 그리고 C-exciton의 에너지를 E_{FX}(A), E_{FX}(B) 그리고 E_{FX}(C)라 표기하면 E₁ = E_{FX}(B) - E_{FX}(A)이고 E₂ = E_{FX}(B) - E_{FX}(C)이다. E₁과 E₂는 각각 Δcr과 Δso값을 찾는 산과역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로 부터 E₁과 E₂ 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δcr과 spin-orbit splitting Δso값을 찾았다. 또한 ZnIn₂Se₄ 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 E_g(T)인 Varshni 관계식으로 부터 10 K때의 Table 2의 에너지 띠 간격 E_g(10)값과 10 K때 Table 3의 광전류의 에너지의 차이로 부터 free exciton binding energy, E_{FX}를 찾았다. 이어서 293 K에서 10 K까지 사이의 광전류 봉우리(PP)에는 장파장대(L), 중간파장대(M)와 단파장대(S)들의 에너지를 각각 E_{pp}(L), E_{pp}(M) 그리고 E_{pp}(S)로 표기하여 exciton 양자수 n값을 확인하였다.

ZnIn₂S₄/SI GaAs(100)의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한 E₁과 E₂는 각각 다음과 같다.

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{pp}(10, M) - E_{pp}(10, L) = 2.0325 \\ &\quad - 1.8619 = 0.1705 \text{ eV} \\ E_2 &= E_{pp}(10, M) - E_{pp}(10, S) = 2.0325 \\ &\quad - 2.0629 = -0.0304 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3)$$

E₁과 E₂값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta_{cr} = 0.1827 \text{ eV}, \Delta_{so} = 0.0426 \text{ eV} \quad (4)$$

이다. 이때 Δcr값 0.1827 eV는 Shay 등[16]이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting 에너지 Δcr 0.18 eV값들과 잘 일치하고 있고, spin-orbit splitting 에너지 Δso의 측정값 0.0426 eV 역시 Shay 등

[16] 보고한 0.04 eV값과 거의 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진 Δcr과 Δso의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

Varshni의 E_g(T) 공식 (1)로부터 10 K일때의 에너지 띠 간격 E_g(10)값은 Table 2에서 1.8621 eV이고, Table 3에서 10 K일 때 E_{pp}(10, L) = 1.8619 eV 이므로 E_g(10) = E_{FX} + E_{pp}(10, L) = E_{FX} + 1.8619 eV에서 E_{FX} = 1.8621 - 1.8619 = 0.0002 eV이다. 그러므로 free exciton binding energy E_{FX} = 0.0002 eV이다. Table 2에서, 10 K일 때, E_g(10) = 1.8621 eV이고 Table 3에서 10 K일 때 E_{pp}(10, L) = 1.8619 eV이다. E_g(10) = E_{FX}(10) + E_{pp}(10, L) 이므로 E_{FX}(10) = E_g(10) - E_{pp}(10, L) = 1.8621 - 1.8619 = 0.0002 eV = E_{FX}/1² = 0.0002 eV이다. E_{FX}(10)는 E_{FX}/1²와 일치한다. 따라서 10 K일 때 광전류 봉우리 장파장대의 에너지 E_{pp}(10, L)은 n = 1일 때 가전자대 Γ₄(z)에서 전도대 Γ₁(s)로 뜰때 생긴 A₁-exciton 봉우리이다. E_p(10, M)을 다음과 같이 고찰한다. E_p(10, M) = [E_g(10) + {E_p(10, M) - E_p(10, L)}] - E_{FX}이어서 각각의 값들을 대입하면, 2.0325 eV = 1.8621 eV + (2.0325 - 1.8619) eV - E_{FX}가 된다. 그래서 E_{FX} = 0.0002 eV = 0.0002 eV/1² 이어서 E_p(10, M) 봉우리는 Γ₅(x) 가전자대에서 전자가 Γ₁(s) 전도대에서 아래로 에너지가 0.0001 eV 간격인 n = 1인 궤도로 뜰때 생긴 B₁-exciton 봉우리이다. E_p(10, M)과 E_p(10, L)의 에너지 간격이 겉보기의 0.1705 eV가 아니고 (3)식에 따라 crystal field splitting Δcr인 0.1827 eV이다. E_p(10, S) 봉우리를 다음과 같이 고찰한다. E_p(10, S) = [E_g(10) + {E_p(10, S) - E_p(10, M)}] - E_{FX}에서 E_{FX} = 0.0001 eV = 0.1704 eV/2² 이어서 E_p(10, S) 봉우리는 Γ₅(y) 가전자대에서 전자가 Γ₁(s) 전도대 밑으로 0.1704 eV 아래에 있는 n = 27인 궤도로 뜰때 생긴 C₂₇-exciton 봉우리이다. E_p(10, M)과 E_p(10, S) 사이의 에너지 간격은 겉보기의 0.0304 eV가 아니고 spin orbit splitting Δso인 0.0426 eV이다.

50 K일 때 Table 2에서 E_g(50) = 1.8606 eV이다. 이 온도일 때 Table 3에서 E_{pp}(50, L) = 1.8602 eV이다. E_{FX}(50) = E_g(50) - E_{pp}(50, L) = 0.0004 eV이고 E_{FX}(b)/2² = 0.0002 eV = 0.0004/2² 와 일치한다. 따라서 E_{pp}(50, L)은 n = 2일 때 Γ₄(z) 가전자대에서 전자가 Γ₁(s) 전도대로 뜰때 생긴 A₂-exciton 봉우리이다.

E_{pp}(50, M)는 n = 2일 때 Γ₅(x) 가전자대에서 전자가 Γ₁(s) 전도대로 뜰때 생긴 B₂-exciton 봉우리이다.

100 K일 때 Table 2에서 E_g(100) = 1.8564 eV이다. 이 온도일 때 Table 3에서 E_{pp}(100, L) = 1.8562 eV이다. E_{FX}(100) = E_g(100) - E_{pp}(100, L) = 0.0004 eV = E_{FX}(b)/2² = 0.0002 eV이어서 일치함을 알 수 있다. 따라서 E_{pp}(50, L)은 n = 2일 때 Γ₄(z) 가전자대에서 전자가 Γ₁(s) 전도대로 뜰때 생긴 A₂-exciton 봉우리이다. 마찬가지로

$E_{pp}(50, M)$ 는 $n=2$ 일 때 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 B_2 -exciton 봉우리이다.

이런 방법으로 실행하여 Table 3의 Fine structure[17-19]를 구하였다. 특히 293 K일때 Table 2의 $E_g(293)$ 은 Table 3의 $E_{pp}(293, L)$ 과 같고, 1.8202 eV이어서 $ZnIn_2Se_4$ 는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 1.8202 eV인 직접 천이형 반도체임을 확인하였다. $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293, L)$ 은 $E_{FX}(293) = E_g(293) - E_{pp}(293, L) = 0 = E_{FX}/n^2$ 이어서, $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293, L)$ 은 $n=\infty$ 인 A_x -exciton 봉우리이며 Varshni의 $E_g(T)$ 인 공식 (1)은 온도변화에 대응하여 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로 들떠 생긴 A_x -exciton 봉우리 즉 A-exciton 봉우리이다. 따라서 $E_{pp}(293, M)$ 도 $n=\infty$ 인 B_x -exciton 봉우리 B-exciton 봉우리이다.

4. 결 론

$ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과, $ZnIn_2Se_4$ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 400°C, 증발원의 온도가 630°C일 때이었고, 이때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 128 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 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 변하였으며, $\ln n$ 과 온도 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 86.7 meV였다. 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 Varshni equation의에서 $E_g(0)$ 는 1.8622 eV이고 α 는 5.23×10^{-4} eV/K, β 는 775.5 K임을 확인하였다. $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 $\Gamma_4(z)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이의 에너지 간격임을 알았다. 10 K의 광전류 spectrum값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δ_{cr} 값은 182.7 meV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 $\Gamma_5(x)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δ_{so} 값은 42.6 meV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 가전자대의 $\Gamma_5(y)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이에 존재하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리는 $n=1$ 일때 A_1 -, B_1 -와 C_{27} -exciton 봉우리였다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 산업자원부 한국산업기술평가원

지정 지역혁신센터인 조선대학교 산학협력단 레이저응용 신기술개발 연구센터의 연구비 지원에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] A. Elifer, J.D. Hecht, G. Lippold and V. Kramer, "Combined infrared and raman study of the optical phonons of defect chalcopyrite single crystals" *Physica B* 263/264 (1999) 806.
- [2] G. Jimmie, Edwards, Pannee Buckel and P. Jan Norwicz, "Effusion reactions in the ZnSe-ZnIn₂Se₄", *Thermochimica Acta* 340/341 (1999) 323.
- [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(2005) 1667.
- [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 (2008) 453.
- [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) (1999) 175.
- [6] A.A. Vaipolin, Yu.A. Nikolaev, V. Yu. Rud and E.I. Terukov, "Radiative recombination in ZnIn₂Se₄", *Semiconductors* 37(2003) 432.
- [7] T.A. Hendia and L.I. Soliman, "Optical absorption behavior of evaporated ZnIn₂Se₄ thin films", *Thin Solid Films* 261 (1995) 322.
- [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 (2008) 2717.
- [9] P. Korczak and C.B. Staff, "Heterojunction formation in (Cd,Zn)S/ZnIn₂Se₄ 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 and V. Kramer, "Analysis of the electrical and luminescent properties of ZnIn₂S₄", *Zeitschr. Kristallogr.* 173 (1985) 199.
- [12] H. Fujita, "Electron radition damage in Cadmium-Selenide crystal at liquid-helium temperature", *J. Phys. Soc.* 20 (1965) 109.
- [13] Y.P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe²⁺ in ZnSe", *Physica*. 34 (1967) 149.
- [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, "ZnIn₂Se₄/CdS heterojunction photovoltaic detectors", *J. Phys. Chem. Solids* 15 (1960) 97.
- [16] J.L. Shay, B. Tell, L.M. Schiavone, H.M. Kasper and F. Thiel, "Analysis of the electrical and luminescent properties of ZnIn₂Se₄", *Phys. Rev.* 9(4) (1974) 1719.
- [17] J.L. Birman, "Luminescence and impurity states in ZnIn₂Se₄", *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959) 159.
- [18] M.L. Glasser, "Polycrystalline ZnIn₂Se₄ photoelectrochemical cells", *J. Phys. Chem. Solids* 10 (1959) 229.
- [19] K. Cho, Excitons, Topics in Current Physics, Vol. 14, (Springer-Verlag, Berlin, 1979), P. 18.