



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2017年 8月

博士學位論文

뜨거운 결쌍기법에 의해 성장된  
 $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의  
광전기적 특성

朝鮮大學校 大學院

物理學科

李 基 貞

뜨거운 곁쌍기법에 의해 성장된  
 $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의  
광전기적 특성

Opto-electrical Properties for  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  Single  
Crystal Thin Film Grown by Hot Wall Epitaxy

2017 年 8 月 25 日

朝鮮大學校 大學院

物理學科

李 基 貞

뜨거운 곁쌍기법에 의해 성장된  
 $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의  
광전기적 특성

指導教授 洪 光 俊

이 論文을 理學 博士學位申請 論文으로 提出함.

2017年 4月

朝鮮大學校 大學院

物理學科

李 基 貞

# 李基貞의 博士學位論文을 認准함.

委員長 全北大學校 教授 신영진 印

委員 朝鮮大學校 教授 이상열 印

委員 朝鮮大學校 教授 유상하 印

委員 朝鮮大學校 教授 홍광준 印

委員 東新大學校 教授 문종대 印

2017年 6月

朝鮮大學校 大學院

## ABSTRACT

I. 서	론	1
II. 이	론	3
A.	에너지 띠 구조	3
1.	전도띠 구조와 띠 간격	3
a.	$\Gamma$ 띠와 Kane 모형	3
b.	L 띠와 X 띠	6
2.	호울(Hole)띠의 구조	7
B.	전기수송이론	8
1.	Boltzmann 전기수송 방정식	8
2.	전기수송상수	10
a.	$\Gamma$ 띠에 대한 수송 상수	10
(1)	운반자 이동도	11
(2)	Hall 계수	11
(3)	Hall 산란 인자	11
b.	다중띠 Hall 효과와 전기 전도도	12
3.	산란기구	13
a.	$\Gamma$ 띠에서의 산란	13
b.	L 및 X 띠에서의 산란	13

c. 호울(Hole)띠의 산란	13
C. 광발광	14
1. 발광성 재결합 과정	14
2. Exciton 재결합	16
a. 자유 exciton	16
b. Bound exciton	17
3. 띠간 재결합	18
4. 띠와 불순물간의 재결합	18
5. 주개-받개 쌍 재결합	20
6. Phonon	21
7. 깊은 준위에 의한 전이	22
D. 태양 전지 효율	24
III. 실험 및 측정	29
A. 다결정 합성용 수평전기로 제작	29
B. $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 다결정 합성	31
C. HWE에 의한 $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 단결정 박막성장	31
D. 결정구조	33
E. Hall 효과 측정	33
F. 광전류(Photocurrent) 측정	33
G. 광발광(Photoluminescence) 측정	37
H. p-Si/n- $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 이종접합 태양전지의 제작	39

1. p-Si/n-CaAl <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> 이중접합 태양전지의	
제작-----	39
2. Spectra response 측정-----	41
3. 전류-전압의 특성 측정-----	41
<b>IV. 실험 결과 및 고찰-----</b>	<b>43</b>
<b>A. CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 결정구조 및 조성비 -----</b>	<b>43</b>
1. CaAl <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> 다결정의 결정구조-----	43
2. HWE에 의한 CaAl <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> 단결정 박막의 성장	
조건과 결정 성장면-----	48
3. CaAl <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> 단결정 박막의 화학양론적 조성비 -----	52
<b>B. CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 Hall 효과-----</b>	<b>53</b>
<b>C. CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과</b>	
광학적 에너지 갭-----	56
<b>D. CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 광전류-----</b>	<b>61</b>
<b>E. CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 박막의 광발광-----</b>	<b>70</b>
<b>G. p-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 이중접합 태양전지의</b>	
효율 및 특성-----	73
1. p-Si/n-CaAl <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> 이중접합 태양전지의	
spectra response-----	73
2. p-Si/n-CaAl <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> 이중접합 태양전지의	
J-V 특성, fill factor 및 효율-----	75



3. p-Si/n-CaAl <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> 이종접합 태양전지의 에너지 띠 모델 .....	78
V. 결 론 .....	80
References .....	82

## List of Tables

Table 1.	EDS data of $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ polycrystal and single crystal thin film -----	52
Table 2.	Peaks energy of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ thin films -----	59
Table 3.	Temperature dependence of PC peaks for single crystal $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ thin films -----	63

## List of Figures

Fig. 1.	Band structure of $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ in the Brillouin zone	4
Fig. 2.	Radiative recombination process across the band gap	15
Fig. 3.	Schematic diagram of a p-n junction solar cell energy level	25
Fig. 4.	Idealized equivalent circuit of a solar cell	28
Fig. 5.	Horizontal furnace for synthesizing of $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ polycrystal	30
Fig. 6.	Block diagram of the hot wall epitaxy	32
Fig. 7.	Block diagram of DCXD (Double-crystal X-ray diffraction)	34
Fig. 8.	Block diagram of Hall effect measuring system	35
Fig. 9.	Schematic diagrams of the set up apparatus for the PC measurement	36
Fig. 10.	Block diagram of photoluminescence measuring system	38
Fig. 11.	Schematic diagram of a p-n junction solar cell energy level	40
Fig. 12.	Schematic diagram of V-I characterization measurement	42

Fig. 13.	X-ray diffraction patterns of $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ polycrystal	-----	44
Fig. 14.	Extrapolation of measurement lattice parameter $a_0$		
	against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2}{\theta}$	-----	45
Fig. 15.	Extrapolation of measurement lattice parameter $b_0$		
	against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2}{\theta}$	-----	46
Fig. 16.	Extrapolation of measurement lattice parameter $c_0$		
	against $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2}{\theta}$	-----	47
Fig. 17.	Double crystal X-ray rocking curve of $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$		
	single crystal thin film	-----	49
Fig. 18.	XRD $\omega - 2\theta$ scans of the $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ single crystal thin		
	film grown under optimized conditions	-----	50
Fig. 19.	AFM surface-morphology of the epilayer grown		
	below optimum growth conditions	-----	51
Fig. 20.	Temperature dependence of mobility for $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$		
	single crystal thin films	-----	54
Fig. 21.	Temperature dependence of carrier density for		
	$\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ single crystal thin films	-----	55
Fig. 22.	Optical absorption spectra according to temperature		
	variation of $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ single crystal thin films	-----	57
Fig. 23.	Relation between the incident photons energy $h\nu$ and		

	$(\alpha hv)^2$ in the $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ single crystal thin films	58
Fig. 24.	Temperature dependence of energy gap in $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ single crystal thin films. (The solid line represents the fit to the Varshni equation)	60
Fig. 25.	Photocurrent spectra of $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ single crystal thin films	62
Fig. 26.	Schematic band-bending structure diagram of photocurrent in the $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ layers	64
Fig. 27.	Fine structure for energy level of $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$	65
Fig. 28.	Photoluminescence spectrum of $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ single crystal thin film at 10 K	72
Fig. 29.	Spectra response of p-Si/n- $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ heterojunction solar cell	74
Fig. 30.	J-V characteristics of p-Si/n- $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ heterojunction solar cell	76
Fig. 31.	Maximan J-V characteristics of p-Si/n- $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ heterojunction solar cell under $80 \text{ mW/cm}^2$	77
Fig. 32.	Schematic diagram of p-Si/n- $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ heterojunction solar cell energy level (a) before junction (b)after junction	79

## ABSTRACT

### Opto-electrical Properties for $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ Single Crystal Thin Film Grown by Hot Wall Epitaxy

Lee Ki-Jung

Advisor : Prof. Hong, Kwang-Joon, Ph.D.

Department of Physics,

Graduate School of Chosun University

#### Abstract

A stoichiometric mixture of evaporating materials for  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films,  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  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 600 °C and 440 °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  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are  $9.98 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and  $296 \text{ cm}^2/\text{v} \cdot \text{s}$  at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation,  $E_g(T) = 3.8239 \text{ eV} - (4.9823 \times 10^{-3} \text{ eV/K})T^2/(T + 559 \text{ K})$ . The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  have been estimated to be 5.14 meV and 1.27 meV, respectively, by means of the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model.

These results indicate that the splitting of the  $\Delta_{so}$  definitely exists in the  $\Gamma_3 + \Gamma_4(C)$  states of the valence band of the  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4/\text{GaAs}$  epilayer. The three photocurrent peaks observed at 10 K are described to the  $A_1-$ ,  $B_1$ -exciton for  $n = 1$  and  $C_{15}$ -exciton peaks for  $n = 15$ .

From the photoluminescence measurement of  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  single crystal thin film, we observed free excitation ( $E_x$ ) observable only in high quality crystal and neutral donor-bound exciton ( $D^0, X$ ) having very strong peak intensity. And, the full width at half maximum and binding energy of neutral donor bound exciton were 27 meV and 12.6 meV, respectively. By Haynes rule, an activation energy of impurity was 63 meV.

The open-circuit voltage, short current density, fill factor, and conversion efficiency of p-Si/ n- $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  heterojunction solar cells under  $80 \text{ mW/cm}^2$  illumination were found to be 0.43 V,  $24.2 \text{ mA/cm}^2$ , 0.74 and 9.63 %, respectively.

## I. 서 론

$\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  는 I-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 3.32 eV 인 직접천이형 반도체로서 photo-voltaic optical detectors[1], solar cells[2], light emitting diodes(devices)[3], solar energetic, optoelectronics, parametric oscillators[4], various semiconductor devices[5]등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 따라서 양질의  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성연구가 활발하게 진행되어 오고 있다.

주요 연구자들의  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정의 성장방법과 그의 물성연구 결과를 연대별로 조사해보면 다음과 같다. 1988년에 W.T. Kim[1]등은 Bridgman방법으로  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  와  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^+$ 의 단결정을 성장시켜 결정 구조와 격자 상수와 광학적 에너지 갭등을 조사하였고, 1988년에 H.L.Park등[6]은 Bridgman방법으로  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4 : \text{Ni}^+$  단결정을 성장시켜 광학적 흡수도를 측정하여 불순물 준위를 분석하였다. 1993년에 H.G.Kim 등[7]은 Co-doped  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정을 Bridgman방법으로 성장시켜 광발광을 측정하여 불순물 준위를 연구하였다. 또한 2000년에는 W.T. Kim 등[4]은  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$  화학 수송법으로 단결정을 성장하여 광학적 에너지 갭을 연구하였다.

이와 같이  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정의 성장방법은 vertical Bridgman method [6-8], chemical transport reaction method[1-3], iodine vapor transport method[4,10], chemical vapor transport method[9,11,12], chloride vapor phase epitaxy, low-pressure metal organic chemical vapor deposition technique(MOCVD)[13-15], halogen vapor-phase epitaxy(VPE), molecular-beam epitaxy(MBE)[16-18], metalorganic molecular-beam epitaxy(MOMBE), solvent를 사용한 traveling-heater method(THM)[19,20], hot wall epitaxy(HWE) 등이 있다.

이 방법들 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체 상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데, 열역학적 평형상태에 가까운 조건에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다. 또한 지금까지 문헌조사에 의하면 여러 가지 성장 방법으로  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정을 성장시켜 그의 물성에 관한 연구가 이루어져 보고되었으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$



단결정 박막의 기본 물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6 N의 Ca, Al, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)로부터 결정 구조 및 격자 상수를 확인하였으며, EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다.  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막은 HWE 방법으로 합성된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  다결정을 증발원으로 하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs (100) 기판 위에 성장시켰다.  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 결정성은 이중 결정 X-선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 또한  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 광전기적 특성은 온도 변화에 따른 광전류(photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting)  $\Delta_{cr}$  과  $\Delta_{so}$  를 구하고, 광전류 봉우리들의 exciton 양자수  $n$  값을 알아보았다. 그리고 성장된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막을 광발광(photoluminescence) 스펙트럼(spectrum)을 측정하여 에너지 띠 간격 내에 형성된 결합의 에너지 준위에 대한 분석을 하였다. 한편  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막을 태양전지로 응용하기 위하여 hot wall epitaxy 방법으로 Si 기판위에  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막을 성장시켜 p-Si/n- $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  이종접합 태양전지를 형성하여 spectral response, 전류-전압 및 출력 특성을 조사하여 태양전지 효율을 구하였다.

## II. 이 론

### A. 에너지 띠 구조

#### 1. 전도띠 구조와 띠 간격

전도띠는  $\Gamma$ , L, X 띠로 구성되어 있고 그림 1에서와 같이 Brillouin 영역 중심에  $\Gamma$  띠가 위치하며 영역 경계에 L, X 띠 끝이 놓여 있다.

##### a. $\Gamma$ 띠와 Kane 모형

고체 결정내의 에너지 띠 구조를 기술하는 방법 중 하나인  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  방법은, 원래 섭동이론을 이용하여  $\vec{k}$ 공간내의 중요한 대칭점 부근에서 전자의 파동 함수와 에너지 띠의 성질을 조사하는데 이용되었다. 또한  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  방법은 Bardeen[21], Seitz[22]에 의해 K 대칭점들 부근에서의 파동 함수와 유효 질량을 구하기 위하여 처음으로 제안되었고 Dresselhaus[23], Dingle[24]등과 Kane[25, 26], Cardona[27]등에 의해 여러 반도체의 연구에 적용되어 왔으며, Kane[28]에 의해 일반적 방법이 제시되었다. 이  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  섭동이론은 고체 결정의 대칭성과 여러 실험 결과들에 의해 띠 구조의 정량적 고찰을 가능케 했으며,  $\vec{k}$ 공간에서 중요한 대칭점 부근의 띠 구조를 실험적으로 결정되어지는 몇 개의 상수에 의해 기술할 수 있게 하였다.  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  방법을  $\Gamma$  띠에 적용시킬 때 특히 유용함이 Kane에 의해 증명되었으며 이를 Kane 모형이라 부른다.

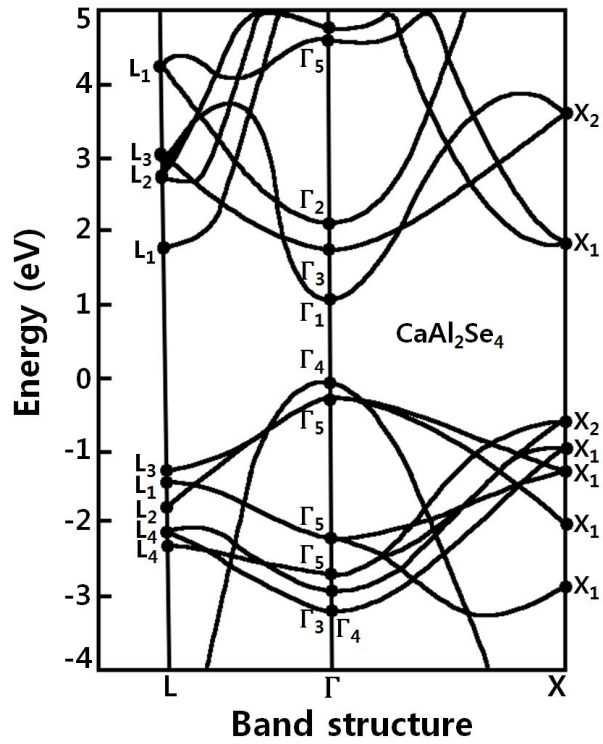


Fig. 1. Band structure of  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  in the Brillouin zone

비 대칭 포물선형 구조를 갖는 Kane 모형에 의하면  $\Gamma$  띠의 구조는 다음과 같이 기술되어진다.

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e} + \frac{E_0^*}{2} \left[ \left\{ 1 + \frac{2\hbar^2 \vec{k}^2}{m_e E_0^*} \left( \frac{m_e}{m_0^*} - 1 \right) \right\}^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (1)$$

여기서  $m_e$ 는 자유전자의 질량이고  $E_0^*$ 는 유효질량 띠 간격이다. 이 식은  $\vec{k}(E)$ 로 쉽게 바뀌어지기 때문에 계산하는데 편리하게 이용된다. 한편,  $\vec{k} = 0$  인 띠 바닥의 유효질량  $m_0^*$  는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{m_e}{m_0^*} = 1 + \frac{p^2}{3} \left[ \frac{2}{E_0^*} + \frac{1}{E_0^* + \Delta_0} \right] \quad (2)$$

여기서  $p^2$ 은 운동량 행렬요소에 관계되는 에너지로서 저온에서 측정된  $E_0^*$ ,  $m_0^*$  그리고  $\Delta_0$ 의 값을 이용해서 구해지며,  $\Delta_0$ 는 스핀-궤도 분할 띠 간격이다.  $\vec{k}=0$ 이 아닌  $\vec{k}$  값에 대한 유효질량은 다음 식에 의해서 기술되어진다.

$$\frac{1}{m_0^*} = \frac{1}{\hbar^2 \vec{k}} \frac{dE}{dk} \quad (3)$$

Ehrenreich[29]에 의하면 에너지 띠의 굴곡은 단지 격자 팽창에만 의존하고, 유효 질량 띠 간격  $E_0^*(T)$ 의 값은 0 K에서의 광학적 에너지 띠 간격  $E_0(0)$ 와 주어진 온도에서 그 물질의 실제 광학적 에너지 띠 간격  $E_0(T)$  사이에 있고 다음식으로 표현된다.

$$E_0^*(T) = E_0(0) - \frac{E_0(0) - E_0(T)}{A} \quad (4)$$

여기에서,  $A$ 는 띠 간격에서 전자-포논의 상호작용과 격자 팽창의 상대적 효과를 결정하는 상수이며, 유효 질량  $m_0^*$  값과 광학적으로 측정되는  $E_0(T)$ 는 온도에 따른 변화에 의해 결정되는 상수이고 1.5~2.0 범위의 값을 갖는다. 광학적 에너지 띠 간격  $E_0(T)$ 는 온도가 증가함에 따라 격자팽창과 전자-포논의 결합때문에 감소하는 것으로 알려져 있다. Varshni는 대부분의 diamond 구조와 zinc-blend 구조를 갖는 반도체에 대해, 광학적 에너지 띠 간격의 온도에 따른 변화  $E_0(T)$ 를 다음과 같이 쓸 수 있음을 확인하였다.

$$E_0(T) = E_0(0) - \frac{(\alpha T^2)}{(\beta + T)} \quad (5)$$

여기에서,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 주어진 물질에서 온도변화에 따른 띠 간격의 변화를 나타내는 상수이며 측정된 실험 결과로부터 결정된다.

### b. L 띠와 X 띠

L 띠와 X 띠는 유효질량  $m_t$ 와  $m_\ell$ 로 주어지는 타원체 등에너지 면을 가지며 띠 끝 근처에서 에너지는 다음과 같이 주어진다[30].

$$E = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{2k_t^2}{m_t} + \frac{k_\ell^2}{m_\ell} \right) \quad (6)$$

여기에서, 침자  $t$  와  $\ell$ 은 각각 가로와 세로 방향을 의미하며 타원체 에너지면의 수직 방향을 나타낸다.

이들 띠는 근사적으로 거의 포물선이고 따라서 유효질량은 거의 에너지에 무관하다. 단일 타원체 valley의 경우에 상태밀도 유효질량과 전도 유효질량은 각각 다음과 같이 주어진다[31].

$$m_d^* = (m_\ell m_t^2)^{1/3} \quad (7)$$

$$\frac{1}{m_0} = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{m_t} + \frac{1}{m_\ell} \right) \quad (8)$$

Cardona등에 의하면 Kane에 의한  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  섭동론은 L 점에서 적용될 수 있고[32], 그때 바닥에서 가로축 유효질량은

$$\frac{m}{m_{tL}} = 1 + E_{PL} \left( \frac{1}{E_L} + \frac{1}{E_L + \Delta_L} \right) \quad (9)$$

로 주어진다. 여기에서,  $E_{PL}$ 은 운동량 행렬요소에 관계되는 에너지이고  $E_L$ 과  $\Delta_L$ 은 각각 L 점에서의 직접 띠 간격과 스핀-궤도 분리 함수이다. 비슷하게 Cardona에 의하면 X 최소값에서 가로축 유효질량은 반 실험적 관계식[33]

$$\frac{m}{m_{tX}} = 1 + \frac{19}{E_X} \quad (10)$$

로 주어진다.

여기에서, X 점에서의 직접 띠 간격  $E_X$ 는 eV 단위로 주어진다. 온도변화에 따른 띠의 극소값의 변화는 식 (5)와 같은 형을 사용하면 계산할 수 있다.

## 2. 호울(Hole)띠의 구조

가벼운 호울띠와 무거운 호울띠는  $\vec{k} = 0$ 에서 축퇴되어 있으며 찌그러진 등에너지면을 갖는다. 여기에서는 호울이 띠 끝 부근에 국한되어 있기 때문에 모두 구형 에너지면을 갖는 것으로 가정하였다. 무거운 호울띠에 대해서는 포물선형 띠로 취급하였으며, 유효질량은 온도 변화에 무관한 것으로 가정하였다. 가벼운 호울띠에 대해서는 일반적으로 다음과 같은 비포물선형의 Kane 모형으로 표시할 수 있다[34].

$$E(k) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \left[ E_0^* - \left\{ 2E_0^{*2} + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{m} \left( 1 - \frac{m}{m_{L0}^*} \right) \right\}^{1/2} \right] \quad (11)$$

여기에서,  $m_{L0}^*$ 는 띠의 꼭대기에서의 유효질량이며 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{m}{m_{L0}^*} = 1 - \frac{4}{3} \frac{P^2}{E_0^*(T)} \quad (12)$$

여기에서,  $P^2$ 은 운동량 행렬요소에 관계되는 에너지이다.

유효질량 띠 간격  $E_0^*(T)$ 의 온도에 따른 변화는 식 (4)에서 논의된 바 있다. 에너지에 따른 유효질량 변화는 다음 식에 의해 기술되어진다.

$$m_k^* = \hbar^2 \vec{k} / \left( \frac{dE}{dk} \right) \quad (13)$$

## B. 전기수송이론

반도체내에서의 운반자 거동을 규명하기 위해서는, 주어진 물질에 대한 산란기구 (scattering mechanism)에 의해 결정되어지는 적절한 조건을 만족하는 전자의 분포 함수  $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ 를 알아야 한다[35]. 이 분포 함수는 Boltzmann 방정식을 계산하여 구할 수 있다.

### 1. Boltzmann 전기수송 방정식

Fletcher[36]등은 포물선형 띠에서의 탄성, 비탄성 산란에 대한 Boltzmann 방정식의 해를 구하는 방법을 개발하였다. 주어진 물질에서 전자들이 평형상태를 유지하고 있고 단일 구형 valley를 점유하고 있으며 전자의 파동벡터, 전자의 에너지, 전자의 분포함수를 각각  $\vec{k}$ ,  $E(\vec{k})$ ,  $f_0(E)$  할 때, 아주 작은 전기장  $\vec{F}$ 와 임의의 자기장  $\vec{B}$ 가 그 물질에 작용하면 평형상태의 전자 분포함수는 다음과 같이 변화하게 된다[37].

$$f(\vec{B}, \vec{k}) = f_0(E) - \left( \frac{df_0}{dE} \right) \phi(\vec{B}, \vec{k}) \cdot \vec{F} \quad (14)$$

여기에서,  $f_0(E)$ 는 외부 장이 작용하기 이전의 평형상태에서의 전자의 분포함수이다. 이 식에서 벡터  $\phi(\vec{B}, \vec{k})$ 는 다음과 같은 모든  $\vec{F}$ 에 대한 선형 Boltzmann 방정식[38]을 풀어서 결정한다.

$$\vec{F} \cdot \left[ -e\vec{v}(\vec{k}) \frac{df_0}{dE} - \frac{e}{\hbar} \frac{df_0}{dE} \{ \vec{B} \cdot \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{\nabla}_{\vec{k}} \} \phi(\vec{B}, \vec{k}) \right] = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{scatt}} \quad (15)$$

여기에서,  $-e$ 는 전자의 전하량이고,  $\vec{v}(\vec{k}) = (\hbar/m^*)\vec{k}$ 는 파동벡터가  $\vec{k}$ 인 전자의 속도이다. 식 (15)의 우측 항인 산란항(scattering term)은 다음과 같이 주어진다.

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{scatt}} = \vec{F} \cdot \left[ \frac{1}{k_B T} \int \vec{V}(\vec{k}, \vec{k}') [\phi(\vec{k}') - \phi(\vec{k})] d^3 \vec{k}' \right] \quad (16)$$

이 식에서,  $\vec{V}(\vec{k}, \vec{k}')$ 는  $\vec{k}$ 와  $\vec{k}'$ 사이에서의 평형산란율이며 다음과 같이 주어진다.

$$\vec{V}(\vec{k}, \vec{k}') = W(\vec{k}, \vec{k}') f_0(\vec{k}) [1 - f_0(\vec{k}')] = \vec{V}(\vec{k}, \vec{k}') \quad (17)$$

이 식에서,  $\vec{V}(\vec{k}, \vec{k}')$ 는  $\vec{k}$ 상태의 한 전자가  $\vec{k}'$ 상태로 천이 되어질 확률이며 산란 기구(scattering mechanism)에 의존한다. 구대칭 valley 에서  $\phi(\vec{B}, \vec{k})$ 는  $\vec{B}$ 에 대하여 원통형 대칭을 이룬다.  $\vec{B}$  방향을  $z$  축으로 잡으면  $\phi(\vec{B}, \vec{k})$ 는 다음 식으로 주어진다[39].

$$\phi(\vec{B}, \vec{k}) = P_1 \vec{k}_t + P_2 (z \times \vec{k}_t) + P_3 \vec{k}_{zz} \quad (18)$$

여기서,  $\vec{k}_t = (k_x, k_y, 0)$ 와  $z = (0, 0, 1)$ ,  $P_i$ 는  $k = |\vec{k}|$ 의 scalar 함수이다. 그러므로 식 (14)의 해로부터  $P_i$ 를 구할 수 있고  $P_i$ 로부터 전기전도도 텐서와 수송 상수를 구할 수 있다. 식 (15)의 산란항(scattering term)은 전자와 다른 입자들(주로 포논)과의 산란(scattering)에 의한 전자 분포함수의 시간에 대한 변화율을 나타낸다.



## 2. 전기수송상수

### a. $\Gamma$ 띠에 대한 수송상수

구형 등에너지면을 갖는  $\Gamma$  띠에서 전기전도도 텐서는 다음과 같이 식 (18)의  $P_i$  항으로 주어진다. 즉 전기전도도 텐서  $\sigma_{ij}$

$$\sigma_{ij} = \frac{e}{4\pi^3} \int V_i(k) \phi_j(B, k) \left[ df_0 \frac{\partial(E)}{\partial E} \right] d^3k \quad (19)$$

이고, 0이 아닌 전기전도도 텐서 요소는 다음과 같이 쓰인다.

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \langle P_1 \rangle \quad (20)$$

$$\sigma_{xx} = -\sigma_{yz} = \langle P_2 \rangle \quad (21)$$

$$\sigma_{zz} = \langle P_3 \rangle = ne\mu \quad (22)$$

여기서  $\langle P_i \rangle$ 는 다음과 같다.

$$\langle P_i \rangle = \left( \frac{e}{3\pi^2 \hbar} \right) \int_0^\infty P_i k^3 \left[ -\frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \right] dE \quad (23)$$

식 (22)에서  $\mu$ 는 유동이동도(drift mobility)이며, 수송상수는 식 (20)~(22)의 각 요소들의 항에 의해 계산될 수 있다.

#### (1) 운반자 이동도

전기장  $F_x$ 가 반도체에 x방향으로 작용될 때 운반자의 평균 유동속도는  $v_x = \mu F_x$  이고, 이 식에서 비례상수  $\mu$ 는 운반자의 이동도(mobility)이며 다음 식으로 주어진다.

$$\mu = \frac{\sigma_{zz}}{ne} \quad (24)$$

운반자 농도  $n$ 은 다음 식으로 계산된다.

$$n = \left( \frac{1}{3\pi^2\hbar} \right) \int_0^\infty k^3 \left[ \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \right] dE \quad (25)$$

### (2) Hall 계수

$y$  방향의 Hall field  $F_y$ 는  $x$  방향으로 흐르는 전류  $I$ 와  $z$  방향의 자기장  $B$ 에 의해서 생기며  $F_y = R_H i B$ 이다. 여기에서  $R_H$ 는 Hall 계수이고 전기전도도 텐서의 요소로 다음과 같이 표시된다.

$$R_H = \frac{\sigma_{xy}}{B(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2)} \quad (26)$$

### (3) Hall 산란인자

Hall 산란인자는 홀 숫자  $r$ 이라 부르기도 하며 Hall 계수  $R_H$ 와 운반자농도의 항으로 다음과 같이 주어진다.

$$r = neR_H \quad (27)$$

따라서 식 (26)으로부터 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$r = ne \frac{\sigma_{xy}}{B(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2)} \quad (28)$$

구형의 등에너지면으로 가정한 가벼운 호울띠와 무거운 호울띠에 대해서도 위에서와 같은 식으로 전기전도도와 Hall 계수가 계산된다.

### b. 다중띠 Hall 효과와 전기전도도

자기장이 낮을 경우 자기장에 의한 각 띠의 Hall 계수와 전기전도도의 변화는 무시될 수 있다.

즉, 단일 띠 효과는 무시될 수 있다고 가정된다. 일반적으로  $\Gamma$  점에서 등에너지 면을 구형으로 취할 수 있으며 Gold[40]등은 L와 X 띠에 대하여  $\mu B \ll 1$  일 경우 근사적으로 에너지 면을 등방성으로 계산할 수 있다는 것을 보였다. Ehrenreich[41]등과 Beer[42]에 의해 띠간 산란이 일어날 때, 띠를 독립적으로 생각할 수 있는가 하는 문제가 논의되었다. 그들의 각 띠는 수학적으로 결합되어 있지 않으며 띠는 등방성이고 독립적으로 처리될 수 있다는 가정이 만족된다고 결론지었다. 한편 자기장이 낮을 경우, 자기장에 의한 각각의 띠의 Hall 계수와 전도도의 변화는 무시될 수 있다는 가정이 대부분의 경우에 타당함을 Blatt[43]는 확인하였다. 위의 가정하에서  $z$  축의 자기장  $B$ 에서 세로 전류 밀도와 가로 전류 밀도는 다음과 같다[44].

$$J_x = F_x \sum_i A_i - F_y \sum_i D_i \quad (29)$$

$$J_y = F_y \sum_i A_i + F_x \sum_i D_i \quad (30)$$

여기에서,  $A_i = \sigma_i / (1 + \sigma_i^2 R_{Hi}^2 B^2)$  이고,  $D_i = -\sigma_i^2 R_{Hi} B / (1 + \sigma_i^2 R_{Hi}^2 B^2)$ 이고  $i$ 는 운반자에 의해 점유된 모든 띠에 대해 취해지며  $F_y$ 는 Hall field이다. 식 (29), (30)으로부터  $R_H$ 와  $\sigma$ 는

$$R_H = -\frac{1}{B} \left[ \frac{\sum_i D_i}{(\sum_i A_i)^2 + (\sum_i D_i)^2} \right] \quad (31)$$

$$\sigma = \frac{(\sum_i A_i)^2 + (\sum_i D_i)^2}{\sum_i A_i} \quad (32)$$

이다.

식 (31)과 (32)는 앞 절에서 기술된 단일 띠 값의 향으로 다중 띠의 경우에 대한 분석에 사용할 수 있다.

### 3. 산란기구

#### a. $\Gamma$ 띠에서의 산란

$\Gamma$  띠에서는 다음과 같은 산란을 고려해야 한다.

- (1) 극성 광학 Phonon에 의한 산란[45, 46]
- (2) 변형 포텐셜의 음향 모드 산란[47]
- (3) 압전 모드 산란[48]
- (4) 띠간 산란[49]
- (5) 이온화된 불순물 산란[50]
- (6) 중성불순물에 의한 산란[51]

#### b. L 및 X 띠에서의 산란[52]

$\Gamma$  띠에서의 산란기구 이외에 같은 띠 내의 valley 사이에서 나타나는 산란이 고려되어야 한다.

#### c. 호울(Hole)띠의 산란[53]

두 호울띠가  $k=0$ 에서 축퇴되어 있기 때문에 띠간 산란이 중요하게 적용된다. 이 경우 optical phonon에 의한 띠간 산란외에 acoustic phonon mode와 nonpolar optical phonon에 의한 산란이 고려되어야 한다.

## C. 광발광

발광은 어떤 물질의 전자가 에너지를 흡수하여 여기되었다가 다시 원래 상태로 돌아갈 때 흡수된 에너지의 일부를 photon의 형태로 방출하는 복사현상을 말한다. 발광은 어떤 종류의 에너지로 전자를 여기 시키느냐에 따라 여러 종류로 구분되는데 물질에 전장을 걸어주어 photon 에너지를 방출케하는 electroluminescence(EL),

전자총의 음극선을 이용한 cathodeluminescence(CL), photon 에너지를 이용한 photoluminescence(PL), 열에너지를 이용한 thermoluminescence(TL)등이 그 대표적이다. 이들은 여기원이 다를 뿐 발광 원리는 같다.

## 1. 발광성 재결합 과정

재결합 과정에는 복사성 재결합과 비복사성 재결합이 있는데 발광에 기여하는 재결합은 주로 복사성 재결합으로 표적인 발광 모형들은 그림 2에 나타내었다. 각종 자극에 의해 반도체 결정 내에 전자와 정공의 쌍이 여기 되면 여기된 전자나 정공은 짧은 시간내에 전도대의 바닥부분이나 가전자대의 꼭대기 부분으로 이동된다. 이러한 과도 전자나 정공은 그림 2에서 보이는 것과 같이 여러 가지 경로를 통해 재결합하게 된다. 즉, 전도대의 전자와 가전자대의 정공이 직접 결합하는 band-to-band(B-B) 재결합, 여기된 전자나 정공에 대한 포획 단면적이 매우 큰 이온화된 주개나 받개에 포획된 전자나 정공이 각각 가전자대의 정공이나 전도대의 전자와 결합하는 경우(D-V, C-A), 이온화된 전자와 이온화된 받개에 포획된 정공의 재결합(D-A)등이 있다. 이밖에도 깊은 준위에 의한 재결합이 있다. 화합물 반도체의 경우에는 일반적으로 exciton 발광, edge 발광, 그리고 broad-band 발광의 세 영역으로 구분되어지고 각각의 발광의 세기는 여기광의 세기에 의존한다[54].

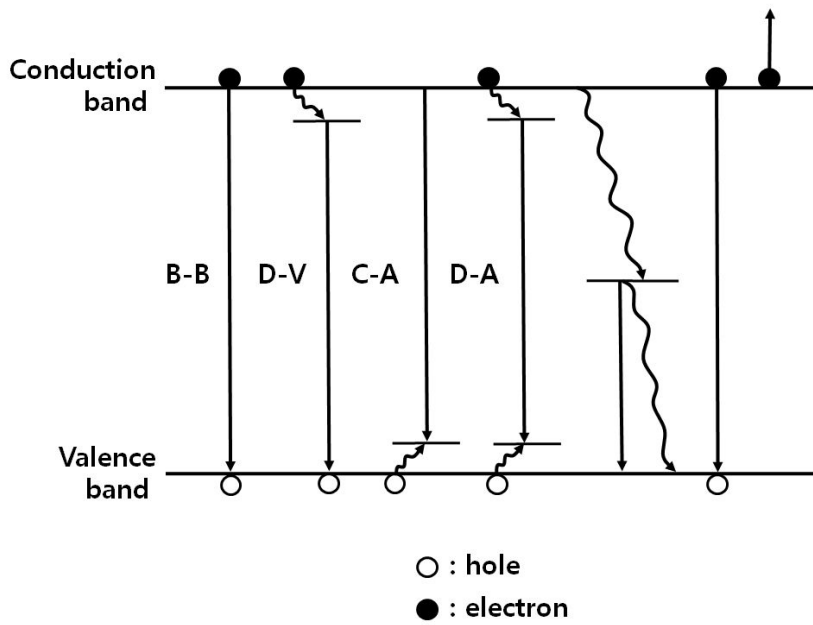


Fig. 2. Radiative recombination process across the band gap

## 2. Exciton 재결합

저온에서 관측할 수 있는 에너지 띠간격 근처의 날카로운 봉우리는 exciton에 의한 발광이다. 일반적으로  $kT > E_x$ 인 온도 영역에서는 에너지 띠간 재결합(B-B)이 일어나지만 저온에서는 자유전자와 자유정공이 정전기적 상호작용에 의해 자유 exciton을 형성하거나 전자-정공 쌍이 불순물에 속박되어 bound exciton이 형성된다.

### a. 자유 exciton

직접 에너지 띠 간격 구조를 갖는 반도체에서 자유 exciton에 의한 재결합 발광 에너지  $h\nu$ 는

$$h\nu = E_g - E_{FX} \quad (33)$$

로 주어지고, exciton의 결합에너지  $E_{FX}$ 는

$$E_{FX} = \frac{\mu q^4}{2h\epsilon^2} \frac{1}{n^2} \quad (34)$$

로 주어진다. 이때  $\mu$ 는 환산 질량으로써  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ 이고  $\epsilon$ 은 유전상수,  $n$ 은 양의 정수이다. 이러한 자유 exciton은 운동에너지를 가지고 있으며 결정내에서 돌아다닌다. 재결합 과정에서 운동량이 보존되어야 하는데 photon의 운동량이 아주 적으므로 거의 0인 자유 exciton들만이 소멸된다. 따라서 자유 exciton에 의한 전이는 운동량이 0인 exciton의 짧은 수명으로 인해 좁은 반폭치로 나타난다. 운동에너지가 0이 아닌 exciton의 경우에는 phonon의 보조를 얻어 운동량보존 법칙을 만족할 수 있다. 흔히 exciton에 대한 phonon replica를 관찰할 수 있으며 exciton의 운동에너지로 인해 phonon replica들은 broad해진다[55]. 자유 exciton은 결합에너지가 매우 적으므로 저온에서만 관찰할 수 있다.

### b. Bound exciton

반도체내의 불순물들이 존재하면 exciton은 마치 수소 원자 2개가 수소분자를 형성하듯이 불순물에 속박되어 복합체를 이루는데 이를 bound exciton(BE)이라 한다. Bound exciton의 소멸에 의한 발광 재결합은 아주 효율이 높은 과정이다. 보통 exciton이 불순물에 약하게 속박되므로 궤도 반경  $r_x$ 는 크며 oscillator strength는  $r_x^3$ 에 비례하므로 상당히 크다. 따라서 BE 발광의 세기는 상당히 크다. 또한 BE의 운동에너지는 0이므로 적은 반폭치를 가진다. BE에 의한 발광 에너지  $h\nu$ 는

$$h\nu = E_g - E_{FX} - E_{BX} \quad (35)$$

로 주어지고,  $E_{BX}$ 는 BE의 결합에너지이다. 일반적으로 불순물이나 결합에 속박되는 exciton의 속박에너지는 bound exciton과 자유 exciton의 에너지 차에 의해 결정되는데 보통 불순물 준위의 이온화 에너지와 비례관계에 있다. 이 관계는 Si에서 처음 발견되었는데[56] 그 관계식은 Hayne's rule

$$E_{BX} = a + bE_i \quad (36)$$

이다. 여기에  $E_i$ 는 주개 혹은 받개의 이온화 에너지이고 일반적으로  $a \neq 0$ 이며  $b$ 는 주개나 받개들의 이온화 에너지가 상당히 다를 때 유용하다. Halsted[57]등은 이 식을 발전시켜 주개 혹은 받개의 이온화 에너지와 exciton의 이온화 에너지 사이의 관계에 대해 받개 상태에서는

$$\frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1 \quad (37)$$

이고 주개 상태는

$$\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2 \quad (38)$$



로 표현하였다. 여기에서  $E_{BX}$ 는 BE의 결합에너지이고  $E_A$ 와  $E_D$ 는 받개와 주개의 이온화 에너지이다.

### 3. 띠간 재결합

Exciton에 의한 발광은 저온에서만 볼 수 있으며  $kT > E_x$ 인 온도에서는 exciton이 붕괴된다. 이런 경우 전자와 정공은 띠간 전이에 의해 재결합하게 된다. 광 흡수 계수가  $\alpha(\nu) = (\hbar\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$ 인 직접전이형 띠 구조의 반도체에서 발광 봉우리의 모양은 낮은 에너지 쪽으로  $\hbar\nu \sim E_g$ 인 sharp cut-off를 가지며 높은 에너지쪽으로는  $\exp(-\frac{\hbar\nu}{kT})$ 에 따르는 tail을 갖게 된다. 그러나 도우핑 농도가 증가함에 따라 낮은 에너지쪽의 sharp cut-off가 없어지고 spectrum은 점점 대칭꼴이 된다. 또한 peak의 반폭치가 증가하며 peak의 위치는 n형의 경우, 높은 에너지 쪽으로 p형의 경우, 낮은 에너지쪽으로 이동한다[58, 59].

### 4. 띠와 불순물간의 재결합

주개와 가전자대간의 전이(D-V), 그리고 전도대와 받개간의 전이(C-A)는 보통 주개나 받개가 이온화 되지않은  $kT < E_i$ 인 저온에서 관찰되어지고 F-B 재결합 에너지  $\hbar\nu$ [60]는

$$\hbar\nu = E_g - E_A(E_D) + \frac{1}{2}kT \quad (39)$$

로 주어진다. 이 식에서  $\frac{1}{2}kT$ 는 처음 고립된 받개에 속박되어 있던 전자가 최종적으로 전도대로 산란되는 광흡수 단면적 계산에서 나온 항이다. F-B 재결합 스펙트럼의 에너지 의존형태는

$$I_{FB}(\hbar\nu) \propto (\hbar\nu - E_g + E_{A,D})^{1/2} \exp\left[-\hbar\nu - E_g + \frac{E_{A,D}}{kT}\right] \quad (40)$$

로 주어진다[61]. 이 식에서 알 수 있듯이 낮은 에너지 쪽은  $E_g - E_{A,D}$ 의 문턱에너지를 가지며 높은 에너지쪽은 Maxwell-Boltzmann 분포 형태를 갖는다. 보통 직접 띠간격 구조를 갖는 반도체에서는 여러 가지 주개들의  $E_D$ 는 차이가 없어 D-V 전이는 구별이 안되지만 받개들의 에너지는 충분히 차이가 있으므로 C-A 전이는 비교적 잘 구분된다. 실험적으로 관찰된 C-A 밴드는 Eagles의 식 (40)과 잘 일치하나 낮은 에너지 쪽은 잘 맞지 않는다. Dow[56]등은 이를 piezoelectric phonon들이나 이온화된 불순물, exciton등에 의해 형성되는 내부의 미세 전기장때문이라고 설명했다. C-A 전이의 세기는 Williams[62]등의 계산에 의하면

$$I_{C-A} \propto \frac{1}{\tau_{C-A}} \left( \frac{\tau}{D} \right)^{1/2} \frac{1}{\alpha^2} \quad (41)$$

로 주어진다. 여기에서  $\tau$ 는 모든 재결합 과정들을 고려해서 계산한 소수 전자 (minority carrier)들의 평균 수명이다. 윗 식에서  $\alpha$ 는 거의 모든 온도에 무관하고  $(\tau/D)^{1/2}$ 도 저온에서 온도 의존도가 낮아지므로 결국  $I_{C-A} \propto \tau_{C-A}^{-1}$ 가 된다.

$$I_{C-A} \propto \frac{1}{\Gamma(T)N_A^0} \quad (42)$$

이므로 결국 C-A 전이의 세기는  $N_A^0$ 에 비례한다. 여기에서  $\Gamma(T)$ 는 thermalized electron들의 속도 분포 보정인자이다. 보상 불순물 농도가 일정한 경우 온도가 증가함에 따라 이온화되므로  $N_A^0$ 는 감소한다. 따라서 C-A 발광 봉우리의 온도 의존 형태는 Arrhenius의 식인

$$I_{C-A} = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (43)$$

형태로 나타나며 이로부터 활성화 에너지를 구할 수 있고[63] 간단하지는 않으나 발광의 세기로부터 불순물 농도를 알아내기도 한다[64].

## 5. 주개-받개 쌍 재결합

반도체 내의 주개와 받개가 동시에 존재하면 Donor-Acceptor Pair(DAP) 재결합이 주된 재결합 과정이 되며 BE와 C-A 재결합 과정등과 경쟁적으로 일어나게 된다.  $kT < E_D, E_A$ 인 저온에서는 열적 이온화율이 적으므로 DAP 재결합이 C-A 전이에 비해 많이 일어난다. 온도가 증가함에 따라 보통 얇은 준위의 주개가 이온화되며 따라서 C-A 전이가 증가한다. DAP 재결합 발광 에너지  $h\nu$ 는

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon r} - E_{\nu_{\text{dW}}} \quad (44)$$

으로 주어진다. 여기에서  $e^2/\epsilon r$ 은 DAP 전이의 나중 상태인 이온화된 주개와 받개 사이의 정전기적 에너지이고  $E_{\nu_{\text{dW}}}$ 는 처음상태의 van der Waals 상호작용 에너지이다. 주개나 받개 사이의 거리  $r$ 은 격자간에 따라 특정값을 가질 수 있으므로 DAP 스펙트럼은 격자구조에 따라 가능한  $r$ 값에 의해 불연속적인 좁은 봉우리들이 넓은 영역에서 함께 나타날 것이다. 그러나 주개 혹은 받개들의 이온화 에너지가 적은 반도체에서는 DAP 스펙트럼의 속박된 상태들로만 나타난다. 즉, 이들 반도체에서는 보통  $E_D \leq 20 \sim 50 \text{ meV}$ 이므로 DAP 속박된 상태들은  $E_A + E_D > e^2/\epsilon r$ 을 만족시킬 수 있는 떨어진 주개나 받개 쌍들만이 기여하고 서로 다른  $r$ 에 대한 에너지 차가 적어져 분해가 안된다. 이러한 경우 전이 확률  $W(r)$ 은

$$W(r) = W(0) \exp\left(-\frac{2r}{r_B}\right) \quad (45)$$

로 주어진다. 여기에서  $W(0)$ 는 반도체에서 주어진 DAP에 의한 상수이고  $r_B$ 는 shallow 상태의 보어 반경이다. 따라서 거리가 먼 쌍일수록 전이 확률이 줄어든다. 결론적으로 거리  $r$ 이 가까운 쌍일수록 전이 확률도 높고 에너지도 높으며 따라서 여기광의 세기가 클 때 스펙트럼에 기여하는 주된 쌍이 되며 역으로 거리가 먼 쌍들은 여기광 세기의 변화에 따른 봉우리의 위치도 낮은 에너지 쪽으로 이동한다. 그러나 직접 띠 간격 구조에서는 높은 재결합율 때문에 멀리 떨어져 있는 얇은 준위

의 주개나 받개 쌍을 포화시키기가 어렵다. 따라서 여기광 세기의 변화에 따른 봉우리의 이동이 아주 적다. 그러나 깊은 준위의 주개나 받개 쌍의 경우에는 포화되어 봉우리의 이동이 크다[65]. 또한 Yu[66]등은 GaAs에서 여기광 세기의 증가에 따른 DAP 봉우리의 이동은 보상이 증가함에 따라 커진다는 것을 발견하였다. 지금까지 기술한 DAP의 기본 특성은 불순물이 적고 보상되지 않은 반도체에 적용된다. 불순물이 많고, 거의 보상이 된 반도체에서는 운반자의 수가 충분치 못해 이온화된 불순물 농도의 요동(fluctuation)으로 생기는 potential 요동이 차폐되지 않아 국부적인 potential 우물들이 형성되어 여기에 속박된 운반자들 사이의 재결합은 DAP 재결합과 비슷한 형태들로 나타난다. 이러한 potential 우물속에 갇힌 전자-정공 쌍의 재결합 에너지  $h\nu$ 는

$$h\nu = E_g - E_{A,D} - 2\Gamma \quad (46)$$

가 되며 여기에서  $\Gamma$ 는 potential 우물의 깊이이다.  $\Gamma$ 는 요동의 크기에 따라 변하고 일반적으로 우물들은 더 멀리 떨어져 있어 전이확률이 낮아진다. 따라서 DAP 재결합의 경우처럼 여기광의 세기가 커짐에 따라 봉우리의 위치가 높은 에너지쪽으로 이동하며 이동의 크기가 매우 클 수 있다. 또한 DAP 발광 봉우리는 불순물의 양이 증가하면 주개와 받개간의 평균거리가 가까워지므로 높은 에너지 쪽으로 이동된다. F-B와 DAP 재결합을 구별하는 방법은 발광 봉우리의 온도 의존형태를 보는 것이다. 일반적으로 여기광의 세기가 약할 때 불순물의 양이 적으면 저온에서 DAP 재결합이 주가되며 온도가 증가함에 따라 얇은 준위의 불순물, 즉 주로 주개가 이온화되어 DAP 발광이 점점 사라지고 F-B 재결합이 커진다[67]. 또한 전기장을 가해주면 DAP 보다 상대적으로 F-B 전이가 커진다. 이처럼 DAP와 F-B 재결합은 서로 다른 받개 종류를 구별해 내는 것 이외에도 보상을 결정하는데 사용하는 경우도 있다[68-70].

## 6. Phonon

화합물 반도체에서 exciton과 edge 발광 스펙트럼의 특징은 일정한 에너지 간격으로 분리된 몇 개의 봉우리가 나타난다. 이것은 phonon이 방출과정에 의해 수반

되는 exciton이나 edge 발광 과정에서 결정격자와 강하게 연결되어 있기 때문이다. Phonon은 결정을 구성하고 있는 원자의 양자화된 집단 진동 방식이다. 따라서 exciton과 edge 발광의 발광에너지  $h\nu$ 는

$$h\nu = E_g - E_i - nE_p ; n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (47)$$

가 된다. 여기에서  $E_i$ 는 exciton 혹은 국한된(localized) 상태의 이온화 에너지이고,  $E_p$ 는 phonon이 가지고 있는 에너지이다. 대부분의 화합물 반도체에서 가장 방출이 가능한 phonon은 longitudinal optical(LO) phonon이고  $n_0$ -phonon 봉우리로부터 구성된 몇 개의 봉우리는  $n=1, 2, 3, 4, \dots$  phonon의 방출과 일치하는 전이에 따른다. Hopfield[64]는 일반적으로 phonon에 의한 발광의 세기  $I_n$ 을

$$I_n = \frac{N^n}{n!} \quad (48)$$

으로 보였다. 여기에서  $I_n$ 은 phonon의 방출에 의한  $n+1$  번째 발광 봉우리의 상대적 세기이고  $n$  은  $I_1/I_0$ 에 의해 실험적으로 주어진 phonon 방출의 수이다.

## 7. 깊은 준위에 의한 전이

이온화 에너지가 아주 커서 띠 간격과 같은 크기의 이온화 에너지를 갖는 불순물이나 결함에 의한 깊은 준위들은 과도 운반자들에 대해 아주 효율적인 덫이 된다. 이러한 준위들의 운반자 속박 과정이나 재결합 과정은 일반적으로 비발광성인 경우가 많다. 그러나 발광성인 깊은 준위들도 있으며 깊은 준위에 의해 소수 운반자들의 평균 수명이 결정되므로 이들에 대한 정보는 아주 중요하다. 일반적으로는 전이 금속들이 깊은 준위를 형성하고 있으며 vacancy나 vacancy cluster 불순물과 vacancy의 복합체들도 깊은 준위를 형성한다[71]. 깊은 준위에 의한 발광의 공통적인 특징은 phonon의 참여가 많아서 발광 봉우리가 broad하다[72]. 보통 깊은 준위 발광은 배위 좌표 모델을 사용하여 설명한다.

배위 좌표 모델에서 기저상태 및 여기상태의 에너지 도표는 원자의 전자적 에너지와 진동 에너지를 모두 합한 총 에너지이다.

### D. 태양전지 효율

그림 3은 p-n 접합형 태양전지의 에너지 준위를 나타낸 것으로 열평형 상태일 때 p-n 접합 diode의 Fermi 에너지 준위가 p와 n 영역에서 같으며,  $qV_f$ 에 해당하는 potential barrier가 형성된다. Potential 때문에 빛을 쬐일 때 p층에서 여기된 전자는 n층으로, n층의 효율은 p층으로 이동하게 되어 n층에는 전자의 축적이 p층에는 효율의 축적이 이루어지며 이 축적이 커질 때 다시 반대 방향의 확산이 일어난다.

그 후 다시 정상 상태를 만들게 되며 이 때는 Fermi 준위가 n층과 p층에서 서로 달라진다. 따라서 open circuit일 때 p층과 n층사이에는 기전력이 형성된다. 태양전지에 대한 이상적인 회로도들 그림 4에 보였다. 그림 4에서 source  $I_L$ 은 solar radiation에 의한 과잉 carrier의 여기로부터 생긴 결과이다.

$I_s$ 는 다이오드의 포화 전류(diode saturation current)이고  $R_L$ 은 부하 저항이다. 이 때 I-V특성은

$$I = I_s(e^{qv/kT} - 1) - I_L \tag{49}$$

이고

$$J_s = \frac{I_s}{A} = q N_c N_v \left( \frac{1}{N_A \left(\frac{D_n}{I_n}\right)^{1/2}} + \frac{1}{N_D \left(\frac{D_p}{I_p}\right)^{1/2}} \right) e^{E/kT} \tag{50}$$

으로 주어지며 식 (49)로부터 얻은 open circuit voltage ( $I=0$ )  $V_{oc}$ 는

$$I = \left( \frac{kT}{q} \right) I_n \left( \frac{I_L}{I_s + 1} \right) \simeq \left( \frac{kT}{q} \right) \ln \left( \frac{I_L}{I_s} \right) \tag{51}$$

이다. 따라서 주어진  $I_L$ 에 대해 open circuit voltage는 포화 전류  $I_s$ 가

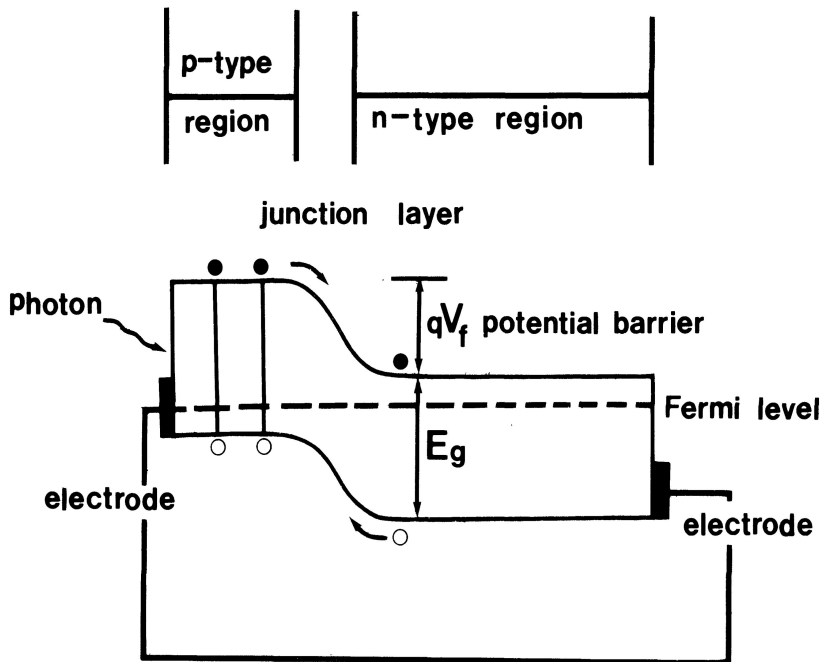


Fig. 3. Schematic diagram of a p-n junction solar cell energy level



감소함에 따라 대수적으로 (logarithmically) 증가한다  
이 때 출력 P는

$$P = IV = I_s V (e^{qv/kT} - 1) - I_L V \quad (52)$$

최대 출력은  $\frac{dp}{dv} = 0$ 일 때 얻어지므로

$$I_m = I_s \beta V_m \exp(\beta V_m) \approx I_L (1 - \frac{1}{\beta V_m}) \quad (53)$$

$$V_m \approx \frac{1}{\beta} \ln(\frac{I_L/I_s + 1}{1 + \beta V_m}) \approx V_{oc} - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \beta V_m) \quad (54)$$

이때  $\beta = \frac{q}{kT}$  이다.

따라서 최대 출력 P<sub>m</sub>은

$$P_m = I_m V_m \approx I_L \left\{ V_{oc} - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \beta V_m) - \frac{1}{\beta} \right\} = I_L \left( \frac{E_m}{q} \right) \quad (55)$$

이고  $E_m \equiv q \left\{ V_{oc} - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \beta V_m) - \frac{1}{\beta} \right\}$  이다.

이 에너지 E<sub>m</sub>은 최대 출력점(maximum power point)에서 부하에 전달되는 photon 당 에너지에 대응한다.

그러나 태양전지 소자는 leak 전류에 대응하는 diode의 병렬 저항 R<sub>sh</sub>나 직렬 저항 R<sub>s</sub>가 존재하므로 실제 p-n 접합형 diode 출력 특성은 그림 4와 같이 표시할 수 있다.

Diode 전류가 식 (49)처럼 표시된다면 이때 I-V 특성은

$$\ln \left( \frac{I + I_L}{I_s} - \frac{V - IR_s}{I_s R_{sh}} + 1 \right) = \left( \frac{q}{kT} \right) (V - IR_s) \quad (56)$$

즉,  $I = I_s \left[ \exp \left\{ \frac{q(V - IR_s)}{kT} \right\} - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_L$  로 표시된다.

한편 p-n 접합 태양전지에서 병렬 저항  $R_{sh}$ 는 직렬 저항  $R_s$ 에 비해서 출력에 매우 적은 영향을 준다. 실제 I-V 특성은 빛이 조사되지 않은데 ( $I_L=0$ )는 일반적인 J-V 곡선을 나타내며, 빛이 조사될 때 diode leak 전류가 적을 때  $V_{oc}$ 가

$$V_{oc} = \left( \frac{kT}{q} \right) I_n \left( \frac{I_L}{I_s} + 1 \right) \quad (57)$$

로 표시된다.

최대 출력  $P_{max}$ 는 최적 부하 조건하에  $V=V_{op}$ ,  $I=I_{op}$ 를 사용하여  $P_{max}=|I_{op} \cdot V_{op}|$ 로 표시하고 또  $P_m$ 와  $I_{sc} \times V_{op}$ 의 비를 fill factor라 한다.

즉 fill factor는

$$F \cdot F = \left| \frac{I_{op} \cdot V_{op}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \right| \quad (58)$$

로 표시된다.

또 태양전지의 전력변환 효율은 입사하는 광에너지 밀도  $P_m$ 에 대한 태양전지의 단위 면적당 최대 출력의 백분율로 표시된다.

즉 전력 변환 효율  $\eta$ [73-76]은

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{P_{max}}{P_i \cdot A} \times 100(\%) \\ &= \frac{1}{P_i \cdot A} FF |I_{sc} \cdot V_{oc}| \times 100(\%) \end{aligned} \quad (59)$$

로 표시된다. 이 때 A는 광을 받는 면적이다.

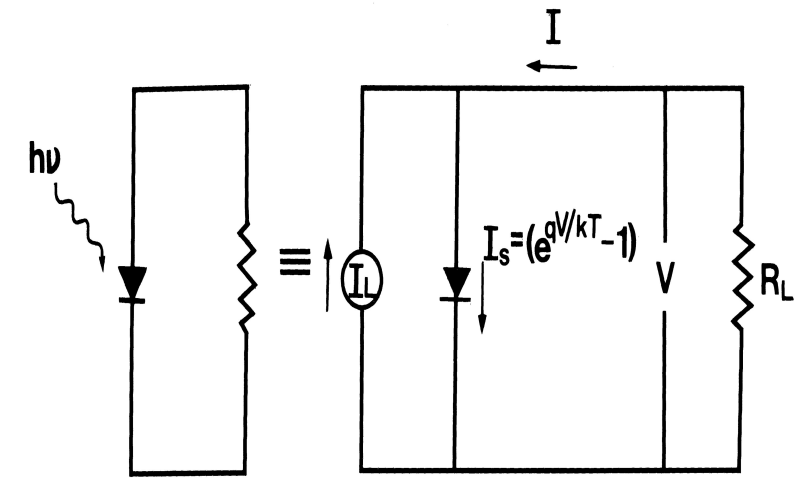


Fig.4 . Idealized equivalent circuit of a solar cell

### Ⅲ. 실험 및 측정

#### A. 다결정 합성용 수평 전기로 제작

본 실험에서 사용한 다결정 합성용 수평 전기로는 그림 5와 같이 제작하였으며 로의 길이는 45 cm이다. 발열선으로 사용한 kanthal 선( $\phi$ : 1.6 mm) 주위는 내열시멘트(HACT-160)와 단열시멘트(INCT-120 G)로 둘러 싸여 있다. 전기로에서 뽑아낸 19개의 단자들은 가변저항(variable resistor)과 병렬로 연결시켜 전기로의 온도 구배를 외부에서 쉽게 조절할 수 있도록 하였다. 로의 내부에는 길이 1 m의 alumina tube( $\phi$ : 30 mm)를 넣어 고정한 후 DC motor와 연결하여 좌우로 회전이 가능하도록 했다. 로의 중앙에 위치한 Pt-Pt/Rh 열전대는 온도 조절기(HY-AT 96, 0 °C ~ 1700 °C)와 연결하여 전기로의 온도를 조절하였다.

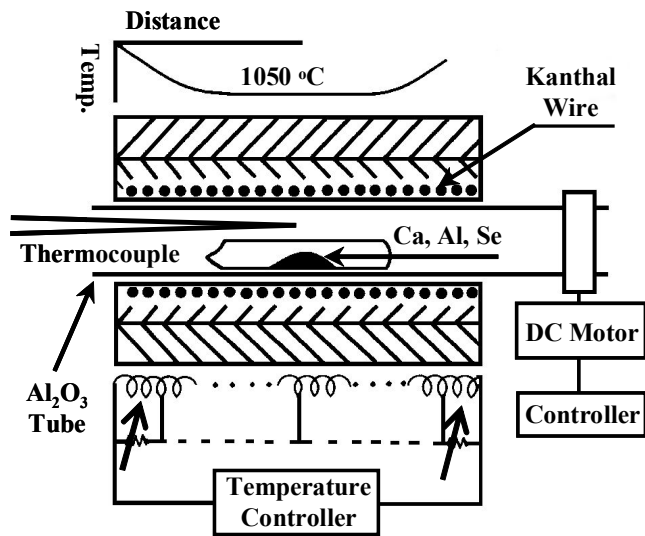


Fig. 5. Horizontal furnace for synthesizing of CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> polycrystal

## B. $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 다결정 합성

성분원소인 Ca(Aldrich, 6N), Al(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)를 몰 비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어  $3 \times 10^{-6}$  torr 의 진공에서 봉입하여 ampoule 을 만들었다. 그림 5의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm 으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule 이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C 로 올리면서 노 중심의 온도가 500 °C 에 도달하면 그 상태에서 24 시간 유지시킨다. 그리고 ampoule 을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10 °C 로 온도를 올리기 시작하여 1050 °C 에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24 시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  덩어리(ingot)를 제조하였다. 이때 합성된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  덩어리(ingot)는 색깔이 없고 투명하였다.

## C. HWE에 의한 $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 단결정 박막성장

$\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막 성장을 위하여 그림 6과 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기관으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 텅스텐 선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  다결정의 분말을 사용하였고, 기관은 반절연성 GaAs(100)을 사용하였다.  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막은 합성된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  다결정 분말을 증발원으로 하고 반절연성 GaAs(100) 기관을  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  의 5:1:1로 혼합한 용액에서 chemical etching 하여 기관으로 사용하였으며, 기관과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고, 내부의 진공도를  $10^{-6}$  torr 로 배기시킨 후, 증발원과 기관의 온도를 조절하여 GaAs(100) 기관위에  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막을 0.5  $\mu\text{m/hr}$  성장 속도로 성장시켰다.

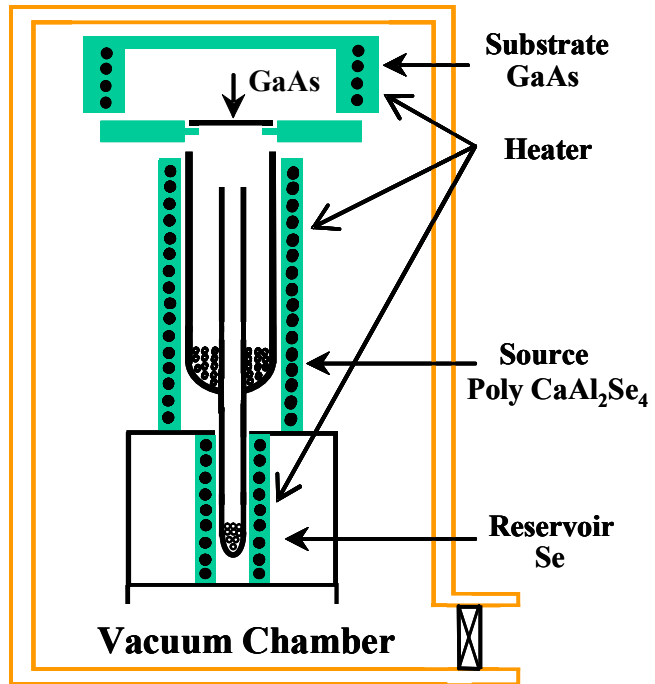


Fig. 6. Block diagram of the hot wall epitaxy

## D. 결정구조

합성된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 를 powder 방법을 이용하여 결정구조, 격자상수를 측정하였으며, HWE 방법으로 성장된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  박막의 결정성은 그림 7과 같은 이중 결정 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD) 장치로 측정하였다. 이때 X-선은 Cu-K $\alpha$ 인 파장 1.5402 Å을 사용하였다.

## E. Hall 효과 측정

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. 이 때 사용한 측정 개략도는 그림 8과 같다.

## F. 광전류(Photocurrent) 측정

$\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막 표면에 단색광을 쬐여 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류를 측정하기 위해 그림 9와 같은 개략도에 따라 회로를 만들고 광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(Ithaco, 391A)로 증폭하고 X-Y recoder(MFE, 815M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrel Ash, 82-00, f : 0.5 m series용)는 1180 grooves/nm( $\lambda$  : 190~ 910 nm)를 사용하였다.



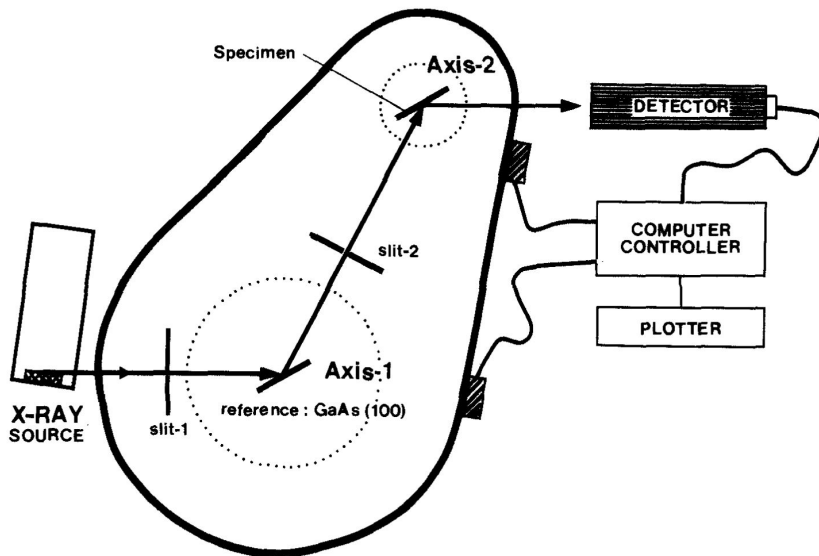


Fig. 7. Block diagram of DCXD(Double-crystal X-ray diffraction)

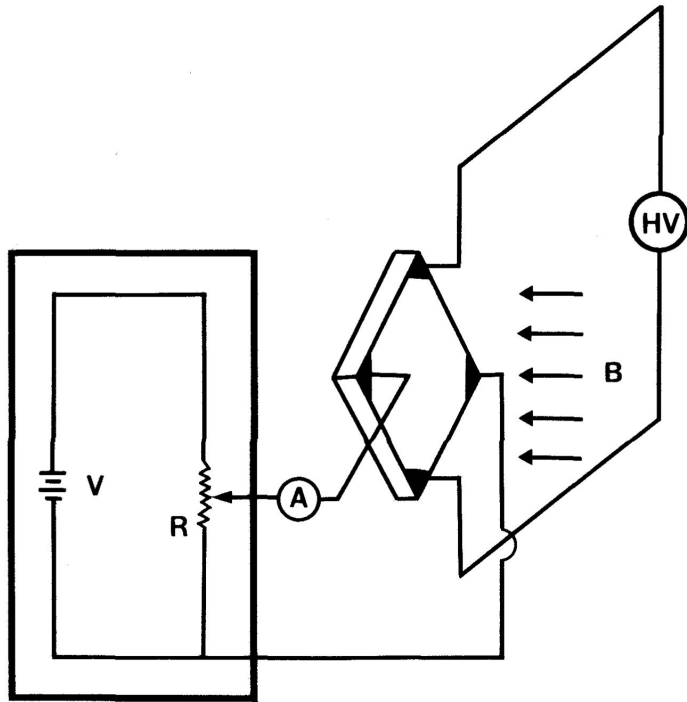


Fig. 8. Block diagram of Hall effect measuring system

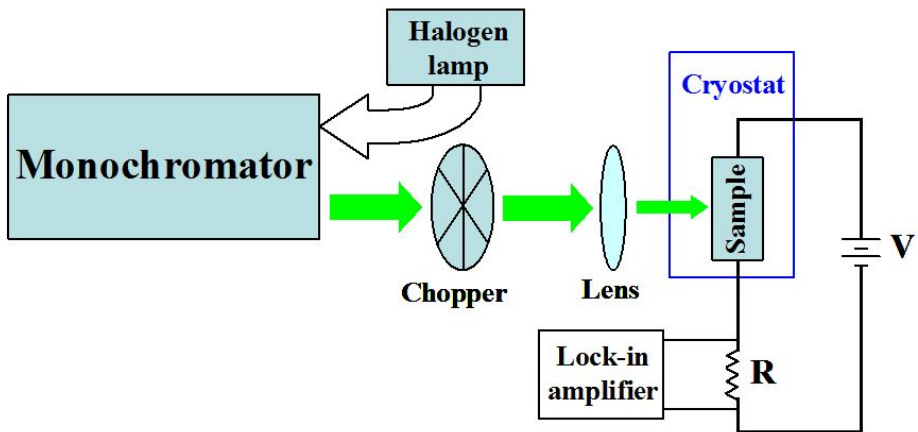


Fig. 9. Schematic diagrams of the set up apparatus for the PC measurement

## G. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정하여 진공으로 배기하고 He-Cd Laser(Nippon, 442 nm, 40 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. 이 때 사용한 측정 장치의 개략도는 그림 10과 같다.

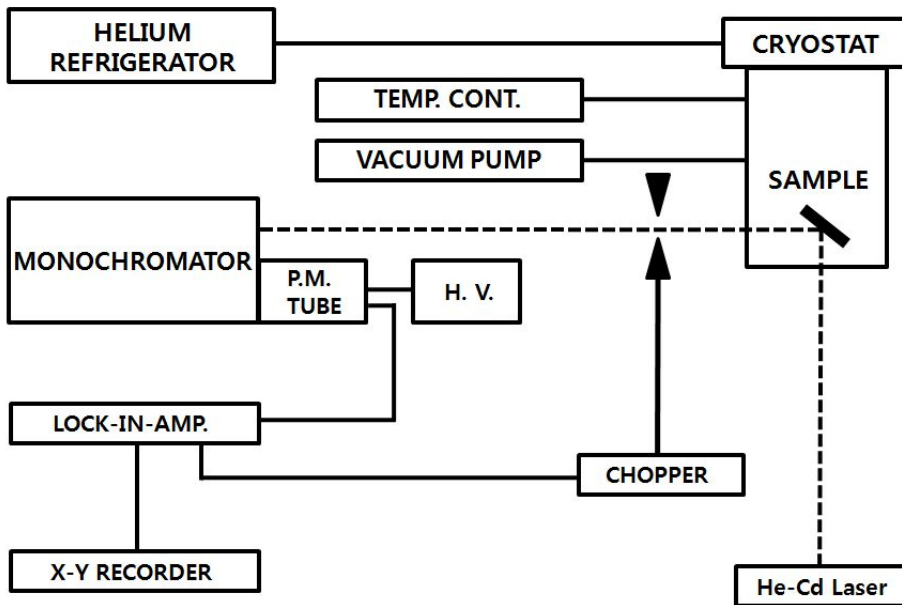


Fig. 10. Block diagram of photoluminescence measuring system

## H. p-Si/n- CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 이종접합 태양전지 제작

### 1. p-Si/n- CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 이종접합 태양전지의 제작

Si 기판위에 Hot Wall Epitaxy방법으로 CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 박막을 성장시켜 p-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 이종접합 태양전지를 형성하였다. n층 위에는  $\sim 10^{-6}$  torr 진공속에서 indium를 증착한 후 Ar분위기에서 3분간 열처리하여 ohmic contact이 되도록 하여 n층에 전극을 형성하고, p층은 Au wire를 부착하여 전극을 형성하여 p-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 이종 접합 태양전지를 제작하였고, 제작된 태양전지의 단면도는 그림 11과 같다.

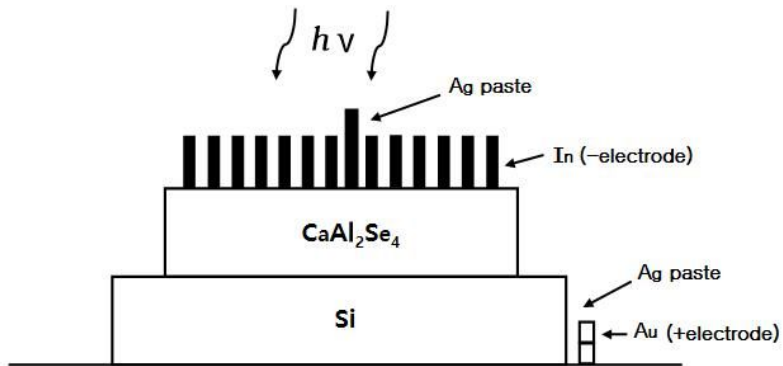


Fig. 11. Schematic diagram of a p-n junction solar cell energy level

## 2. Spectra response 측정

P-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 이종접합 태양전지의 spectra response는 monochromator(Jarrell Ash, 82-020, 0.5m), 300nm~1100nm의 광 영역에서 X-Y recorder(MFE, 8.5M)를 이용하여 측정하여 기록하였다.

## 3. 전류-전압의 특성 측정

전류-전압 특성 및 출력 특성은 80 mW/cm<sup>2</sup> tungsten halogen lamp와 electrometer(Kikusui, DMZ-1400), curve tracer, oscilloscope를 이용하여 측정하였으며 이때 사용한 측정 개략도는 그림 12와 같다.



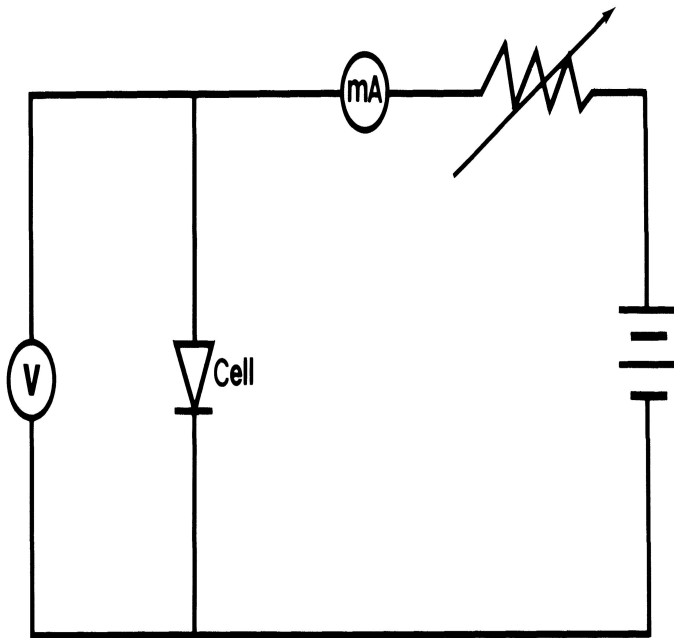


Fig. 12. Schematic diagram of V-I characterization measurement

## IV. 실험 결과 및 고찰

### A. $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 의 결정구조 및 조성비

#### 1. 다결정 $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 의 결정구조

합성된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 그림 13에 보였다. 그림 13의 X-ray 회절 무늬로부터 (hkl)은 면 간격에 d의한  $\theta$  값이 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 orthorhombic 로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[82]으로 구한 결과는 그림 14, 15 그리고 그림 16에서 보는 바와 같이  $a_0=6.3252 \text{ \AA}$ ,  $b_0=10.4713 \text{ \AA}$ , 그리고  $c_0=10.5271 \text{ \AA}$  였다. 이 값은 Klee, W.등[78]이 보고한 격자 상수  $a_0=6.33 \text{ \AA}$ ,  $b_0=10.48 \text{ \AA}$ , 그리고  $c_0=10.53 \text{ \AA}$  과 잘 일치함을 알 수 있었다.

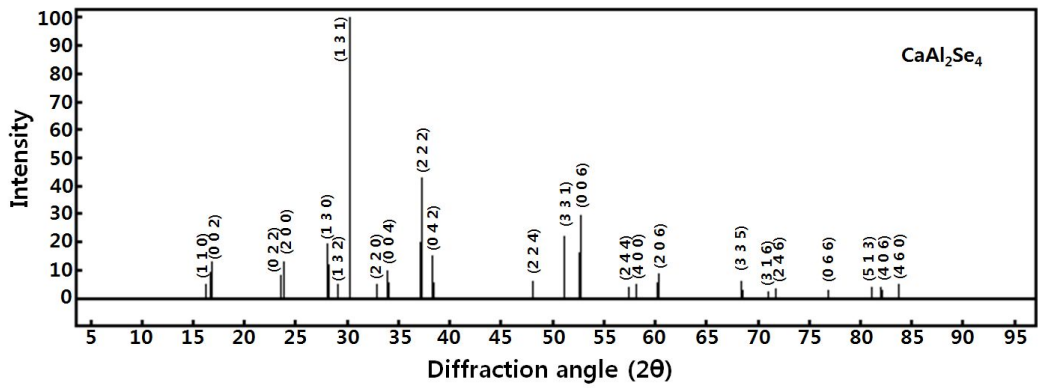


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> polycrystal

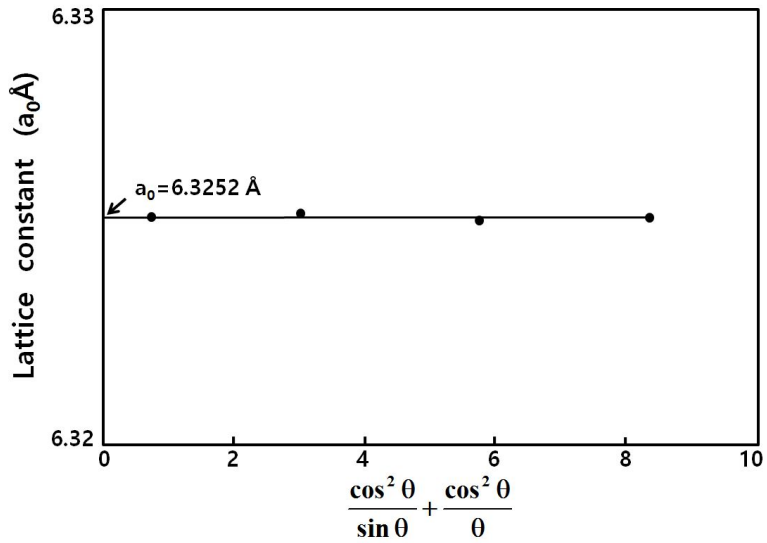


Fig. 14. Extrapolation of measurement lattice parameter  $a_0$  against

$$\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta}$$

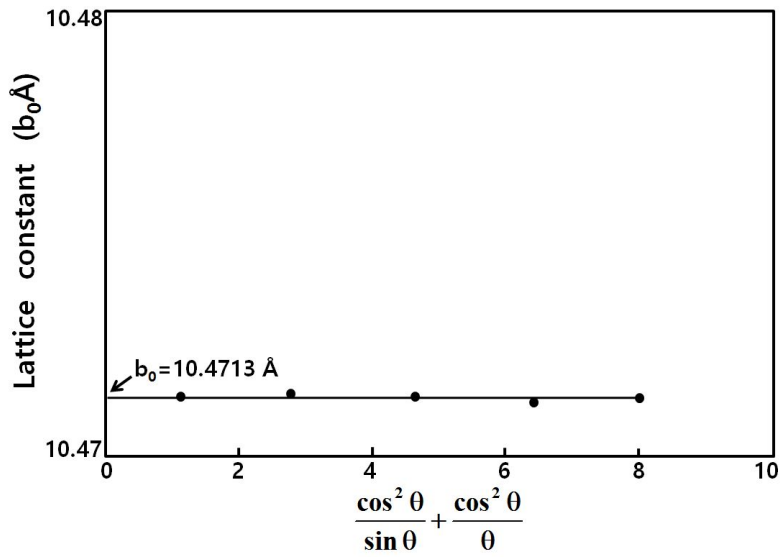


Fig. 15. Extrapolation of measurement lattice parameter  $b_0$  against

$$\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta}$$

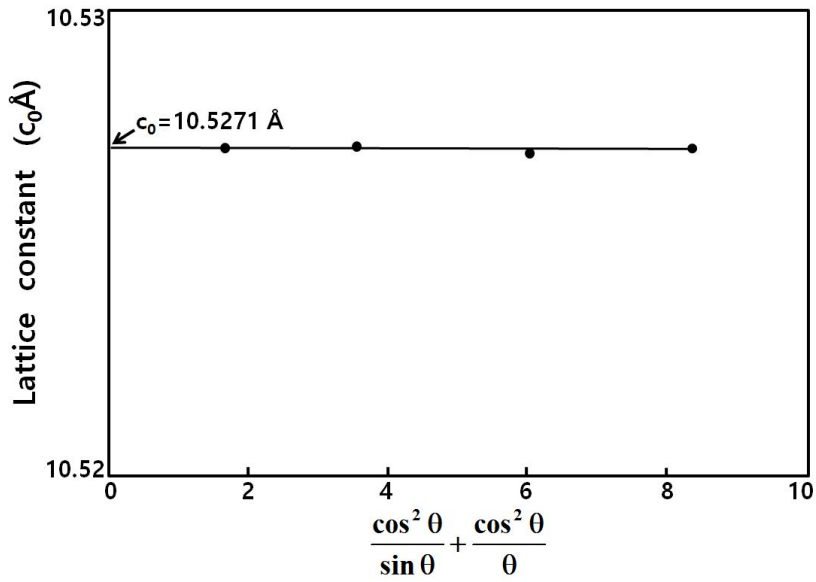


Fig. 16. Extrapolation of measurement lattice parameter  $c_0$  against

$$\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta}$$

## 2. HWE에 의한 $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 단결정 박막의 성장 조건과

### 결정 성장면

$\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 최적 성장 조건은 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. HWE에 의한  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막 성장은 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 한 후 580 °C에서 20분 동안 열처리하였으며, 증발원의 온도를 600 °C, 기판의 온도를 420~460 °C로 변화시키면서 성장시켰다. 이때 성장된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 이중결정 X-선 회절곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, 그림 17과 같이 기판의 온도가 440 °C 일 때 반폭치(FWHM) 값이 117 arcsec로 가장 작았다. 이와 같은 결과로부터  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 최적 성장 조건은 증발원의 온도가 600 °C일때 기판의 온도가 440 °C임을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 5 시간 30분 성장된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer로 측정한 결과 2.2  $\mu\text{m}$ 로 성장되었음을 알았다.

최적 조건하에서 성장된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  박막의 결정구조 및 방위를 알아보기 위하여 XRD가 측정되었다. 그림 18은 최적 조건에서 성장된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  박막의 XRD pattern을 보였다. 관측된 회절 peak는  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  (004)면과 GaAs (400)면으로 성장된 박막은  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  (004)면으로 성장되었음을 알았다. 또한 그림 18에서 보는 것처럼  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  (004)면 이외의 다른 회절 peak가 보이지 않아 성장된 박막은 단결정 박막의 형태로 성장되었음을 확인 할 수 있었으며 (004)면의  $2\theta$  위치는  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 의 orthorhombic 구조를 갖는 면간 거리 34.06과 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막은 orthorhombic 구조로 성장되었음을 알 수 있었다.

그림 19는 최적 성장 조건에서 성장된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  박막의 표면 사진이다.

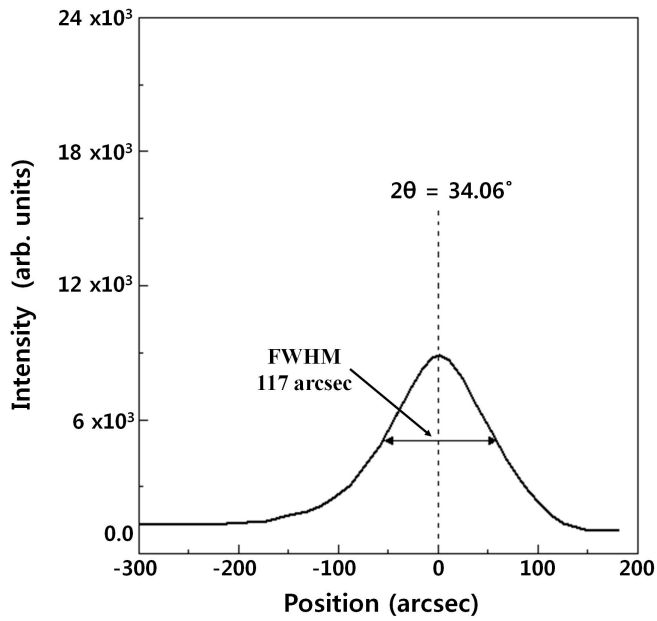


Fig. 17. Double crystal X-ray rocking curve of  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  single crystal thin film



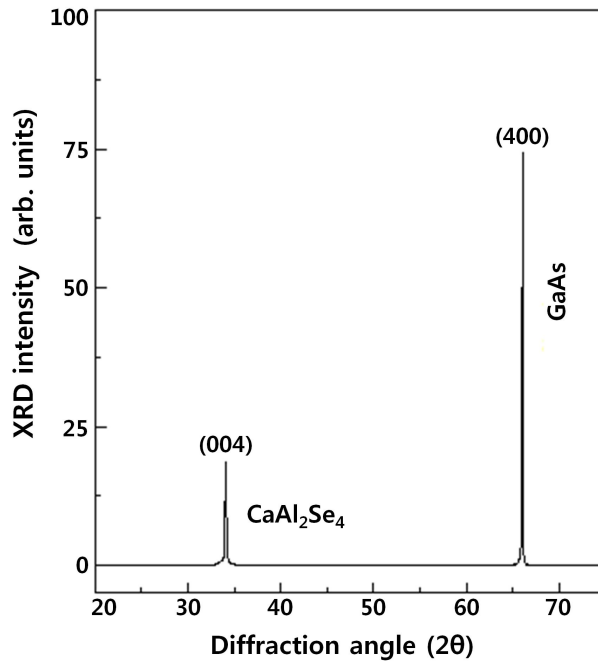


Fig. 18. XRD  $\omega - 2\theta$  scans of the  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  single crystal thin film grown under optimized conditions

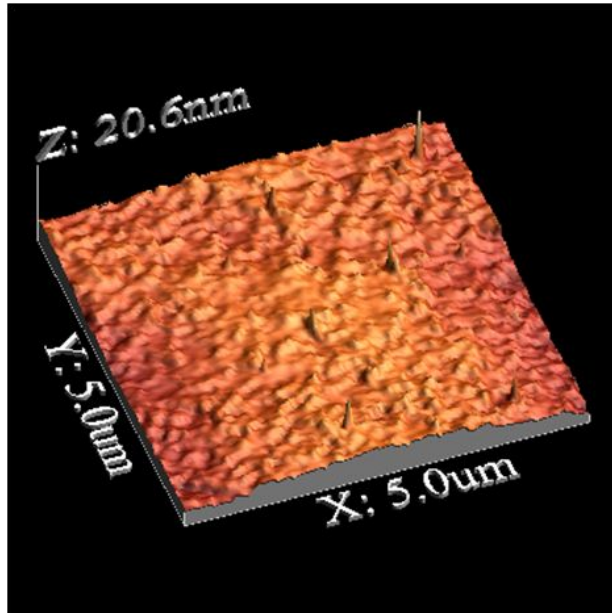


Fig. 19. AFM surface-morphology of the epilayer grown below optimum growth conditions

### 3. $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 단결정 박막의 화학양론적 조성비

$\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Ca, Al, Se 에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Ca 와 Al은 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 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

Table 1. EDS data of  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  polycrystal and single crystal thin film

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (wt%)	Growth (wt%)	Starting (wt%)	Growth (wt%)
Ca	9.78	9.78	9.78	9.79
Al	13.17	13.18	13.18	13.19
Se	77.05	77.04	77.04	77.02

## B. $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 단결정 박막의 Hall 효과

성장된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막을 Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K 에서 30 K 까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도  $\mu$  값을 그림 20에 나타내었다. 그림 20에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는  $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  였으며, Fujita[84]의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering)에 기인한 것으로 여겨지며, 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 의한 것으로 보여 진다. 격자 산란은 0 K 이상의 온도에서 격자원자의 열진동 결과로서 이들 진동은 격자의 주기적 potential을 방해하고 carrier 와 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  $T^{-3/2}$ 에 비례하여 감소한다. 또한 불순물 산란은 하전된 carrier가  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 성장 과정에서 유입된 이온화된 불순물과 작용한 결과로 하전된 carrier는 Coulomb force 상호작용으로 편향되며 불순물 산란의 확률은 음과 양으로 하전 된 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. 상온에서 운반자 농도는  $9.98 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  였다. Carrier density는 온도에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며, 이때에 온도 역수( $1/T$ )에 대한  $\ln n$  값은 그림 21과 같다. 활성화 에너지  $E_d$ 는 그림 21의 기울기에서 구한 결과 57.2 meV 였다.

또한 Hall 효과 측정값으로 부터 Hall 계수들이 음의 값이어서  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

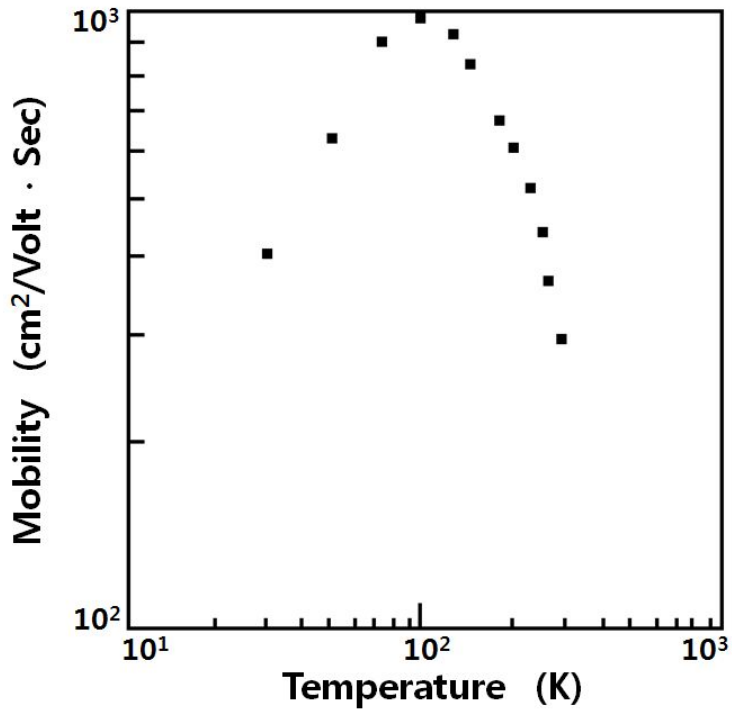


Fig. 20. Temperature dependence of mobility for CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal thin films

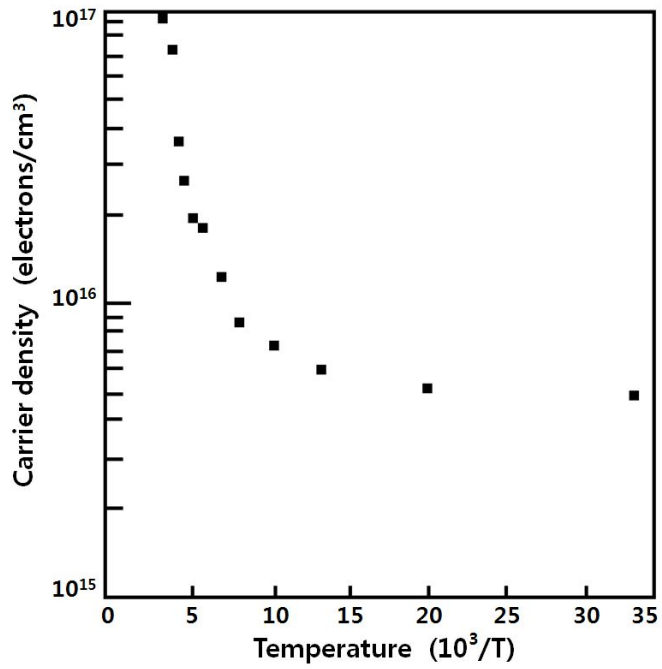


Fig. 21. Temperature dependence of carrier density for  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  single crystal thin films

## C. $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광학적 에너지 갭

$\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 그림 22에 보였다.  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막은 직접 천이형 반도체이기 때문에 그림 23의 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지 ( $h\nu$ )에 대응하는 광흡수 계수 ( $\alpha$ )를 구하고  $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)$  관계로 부터 구한 에너지 갭을 Table 2에 모았다.

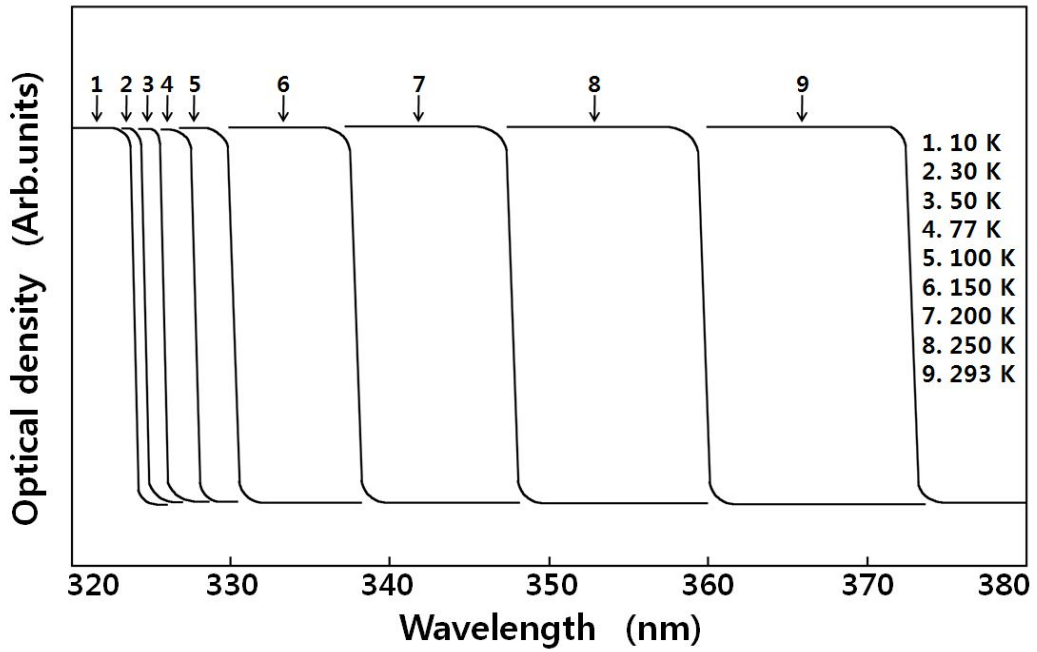


Fig. 22. Optical absorption spectra according to temperature variation of  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  single crystal thin films



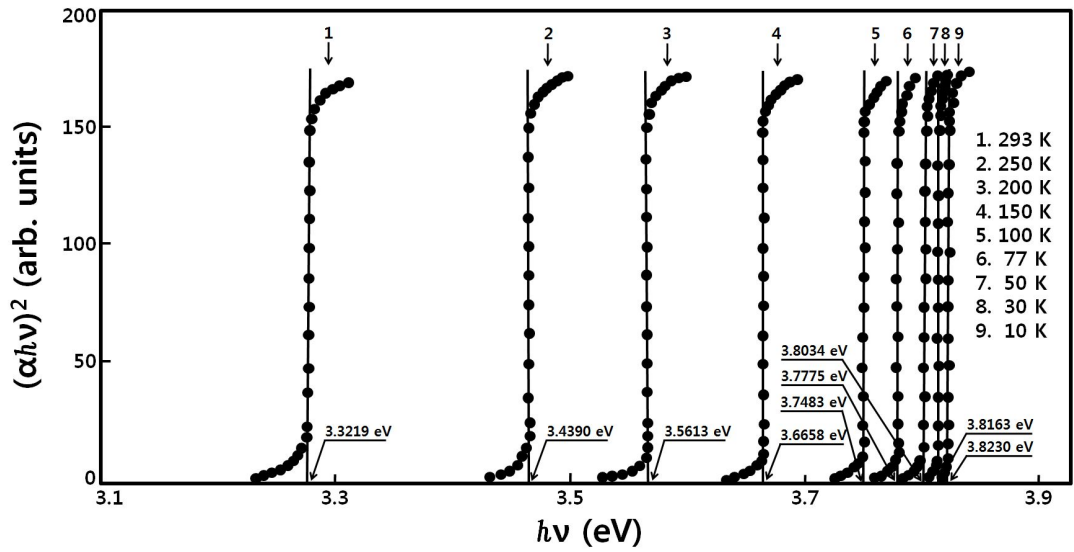


Fig. 23. Relation between the incident photons energy  $h\nu$  and  $(\alpha h\nu)^2$  in the  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  single crystal thin films

Table 2. Peaks energy of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  thin films

Temp.(K)	Wavelength(nm)	Energy(eV)
293	373.2	3.3219
250	360.5	3.4390
200	348.1	3.5613
150	338.2	3.6658
100	330.8	3.7483
77	328.2	3.7775
50	326.0	3.8034
30	324.9	3.8163
10	324.3	3.8230

그림 24는  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식 [81]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (60)$$

을 잘 만족하고 있다. 여기서,  $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 상수이며,  $E_g(0)$ 는 3.8239 eV이고  $\alpha$ 는  $4.9823 \times 10^{-3}$  eV/K,  $\beta$ 는 559 K이다.

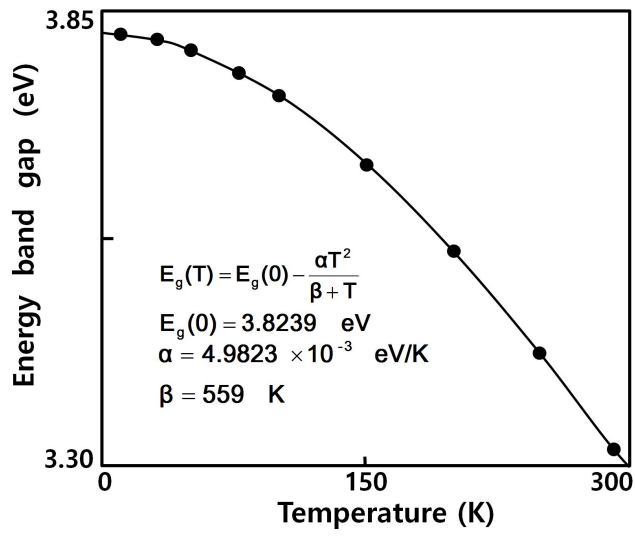


Fig. 24. Temperature dependence of energy gap in  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  single crystal thin films (The solid line represents the fit to the Varshni equation)

## D. $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

그림 25는  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K 에서 10 K 까지 온도를 변화시키면서 측정된 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 Table 3에 정리하였다. 그림 26과 같이 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  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막은 teragonal 구조로 성장되어 spin-orbit splitting 과 non cubic crystalline field 의 동시 효과에 의하여 band splitting 이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like궤도는  $P_x, P_y, P_z$ 와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. teragonal 구조는 293 K에서 10 K까지는 3개의 봉우리  $A(\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1), B(\Gamma_3 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1), C(\Gamma_3 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1)$  전이에 의한 것으로 분석되고[81] 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 그림 27에 보였다.

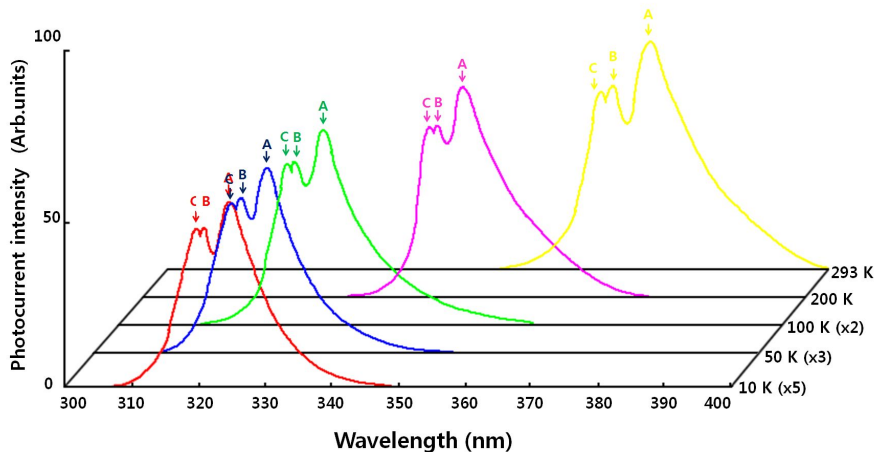


Fig. 25. Photocurrent spectra of CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal thin films

Table 3. Temperature dependence of PC peaks for single crystal  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  thin films

Temp.(k)	Wavelength			Energy difference ( $E_1$ or $E_2$ )	Value obtained by Eq. (2)	$\Delta_{\text{cr}}$ or $\Delta_{\text{so}}$	Fine Structure
	(nm)	(eV)	symbol				
293	373.2	3.3219	$E_p(293,L)$	0.0478 ( $E_1$ )	0.0514	$\Delta_{\text{cr}}$	$\Gamma_2(A) \rightarrow \Gamma_1$ (or $A_{\infty}$ exciton)
	367.9	3.3697	$E_p(293,M)$	-0.0091 ( $E_2$ )	-0.0127	$\Delta_{\text{so}}$	$\Gamma_3 + \Gamma_4(B) \rightarrow \Gamma_1$ (or $B_{\infty}$ exciton)
	366.9	3.3788	$E_p(293,S)$				$\Gamma_3 + \Gamma_4(C) \rightarrow \Gamma_1$ (or $C_{\infty}$ exciton)
250	360.5	3.4388	$E_p(250,L)$	0.0479 ( $E_1$ )	0.0515	$\Delta_{\text{cr}}$	$\Gamma_2(A) \rightarrow \Gamma_1$ (or $A_1$ exciton)
	355.6	3.4867	$E_p(250,M)$	-0.0092 ( $E_2$ )	-0.0128	$\Delta_{\text{so}}$	$\Gamma_3 + \Gamma_4(B) \rightarrow \Gamma_1$ (or $B_1$ exciton)
	354.6	3.4959	$E_p(250,S)$				$\Gamma_3 + \Gamma_4(C) \rightarrow \Gamma_1$ (or $C_{15}$ exciton)
200	348.2	3.5611	$E_p(200,L)$	0.0478 ( $E_1$ )	0.0514	$\Delta_{\text{cr}}$	$\Gamma_2(A) \rightarrow \Gamma_1$ (or $A_1$ exciton)
	343.5	3.6089	$E_p(200,M)$	-0.0091 ( $E_2$ )	-0.0127	$\Delta_{\text{so}}$	$\Gamma_3 + \Gamma_4(B) \rightarrow \Gamma_1$ (or $B_1$ exciton)
	342.7	3.6180	$E_p(200,S)$				$\Gamma_3 + \Gamma_4(C) \rightarrow \Gamma_1$ (or $C_{15}$ exciton)
150	338.2	3.6656	$E_p(150,L)$	0.0479 ( $E_1$ )	0.0515	$\Delta_{\text{cr}}$	$\Gamma_2(A) \rightarrow \Gamma_1$ (or $A_1$ exciton)
	333.9	3.7135	$E_p(150,M)$	-0.0090 ( $E_2$ )	-0.0126	$\Delta_{\text{so}}$	$\Gamma_3 + \Gamma_4(B) \rightarrow \Gamma_1$ (or $B_1$ exciton)
	330.1	3.7225	$E_p(150,S)$				$\Gamma_3 + \Gamma_4(C) \rightarrow \Gamma_1$ (or $C_{15}$ exciton)
100	330.8	3.7481	$E_p(100,L)$	0.0477 ( $E_1$ )	0.0513	$\Delta_{\text{cr}}$	$\Gamma_2(A) \rightarrow \Gamma_1$ (or $A_1$ exciton)
	326.6	3.7958	$E_p(100,M)$	-0.0091 ( $E_2$ )	-0.0126	$\Delta_{\text{so}}$	$\Gamma_3 + \Gamma_4(B) \rightarrow \Gamma_1$ (or $B_1$ exciton)
	325.8	3.8049	$E_p(100,S)$				$\Gamma_3 + \Gamma_4(C) \rightarrow \Gamma_1$ (or $C_{15}$ exciton)
77	328.2	3.7773	$E_p(77,L)$	0.0479 ( $E_1$ )	0.0515	$\Delta_{\text{cr}}$	$\Gamma_2(A) \rightarrow \Gamma_1$ (or $A_1$ exciton)
	341.1	3.8252	$E_p(77,M)$	-0.0091 ( $E_2$ )	-0.0126	$\Delta_{\text{so}}$	$\Gamma_3 + \Gamma_4(B) \rightarrow \Gamma_1$ (or $B_1$ exciton)
	323.3	3.8343	$E_p(77,S)$				$\Gamma_3 + \Gamma_4(C) \rightarrow \Gamma_1$ (or $C_{15}$ exciton)
50	326.0	3.8032	$E_p(50,L)$	0.0478 ( $E_1$ )	0.0514	$\Delta_{\text{cr}}$	$\Gamma_2(A) \rightarrow \Gamma_1$ (or $A_1$ exciton)
	321.9	3.8510	$E_p(50,M)$	-0.0093 ( $E_2$ )	-0.0129	$\Delta_{\text{so}}$	$\Gamma_3 + \Gamma_4(B) \rightarrow \Gamma_1$ (or $B_1$ exciton)
	321.2	3.8603	$E_p(50,M)$				$\Gamma_3 + \Gamma_4(C) \rightarrow \Gamma_1$ (or $C_{15}$ exciton)
30	324.9	3.8161	$E_p(30,L)$	0.0477 ( $E_1$ )	0.0513	$\Delta_{\text{cr}}$	$\Gamma_2(A) \rightarrow \Gamma_1$ (or $A_1$ exciton)
	320.9	3.8638	$E_p(30,M)$	-0.0092 ( $E_2$ )	-0.0128	$\Delta_{\text{so}}$	$\Gamma_3 + \Gamma_4(B) \rightarrow \Gamma_1$ (or $B_1$ exciton)
	320.1	3.8730	$E_p(30,S)$				$\Gamma_3 + \Gamma_4(C) \rightarrow \Gamma_1$ (or $C_{15}$ exciton)
10	324.3	3.8228	$E_p(10,L)$	0.0478 ( $E_1$ )	0.0514	$\Delta_{\text{cr}}$	$\Gamma_2(A) \rightarrow \Gamma_1$ (or $A_1$ exciton)
	320.3	3.8706	$E_p(10,M)$	-0.0091 ( $E_2$ )	-0.0127	$\Delta_{\text{so}}$	$\Gamma_3 + \Gamma_4(B) \rightarrow \Gamma_1$ (or $B_1$ exciton)
	319.6	3.8797	$E_p(10,S)$				$\Gamma_3 + \Gamma_4(C) \rightarrow \Gamma_1$ (or $C_{15}$ exciton)

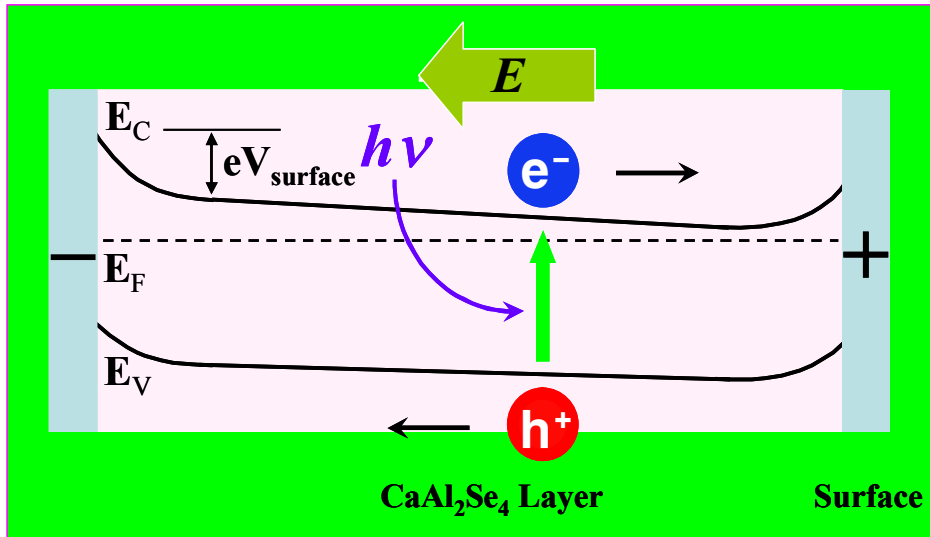


Fig. 26. Schematic band-bending structure diagram of photocurrent in the  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  layers

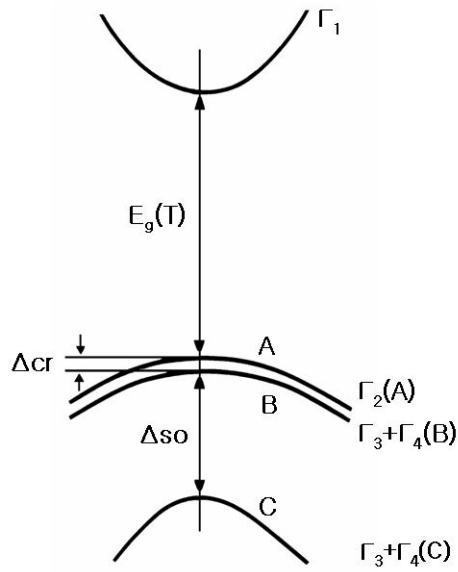


Fig. 27. Fine structure for energy level of  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$



Hopfield[80]는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을 , Hamilton matrix

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cr}) - (+)[\frac{1}{4}(\Delta_{so} + \Delta_{cr})^2 - \frac{2}{3}\Delta_{so}\Delta_{cr}]^{\frac{1}{2}} \quad (61)$$

로 표현하였다. 단 여기서  $E_1$ 과  $E_2$ 는 다음과 같다. 실험에 의해 찾은 A-, B- 그리고 C-exciton의 에너지를  $E_{FX}(A)$ ,  $E_{FX}(B)$  그리고  $E_{FX}(C)$ 라 표기하면  $E_1 = E_{FX}(B) - E_{FX}(A)$ 이고  $E_2 = E_{FX}(B) - E_{FX}(C)$ 이다.  $E_1$ 과  $E_2$ 는 각각  $\Delta_{cr}$ 과  $\Delta_{so}$ 값을 찾는 산과역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로 부터  $E_1$ 과  $E_2$  값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting  $\Delta_{cr}$ 과 spin-orbit splitting  $\Delta_{so}$ 값을 찾았다. 또한  $CaAl_2Se_4$  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 장과장대(L), 중간과장대(M)와 단과장대(S)들의 에너지를 각각  $E_{PP}(L)$ ,  $E_{PP}(M)$  그리고  $E_{PP}(S)$ 로 표기하여 exciton 양자수 n값을 확인하였다.

$CaAl_2Se_4$  /SI GaAs(100) 의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한  $E_1$ 과  $E_2$ 는 각각 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 E_1 &= E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,L) = 3.8706 - 3.8228 = 0.0478 \text{ eV} \\
 E_2 &= E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,S) = 3.8706 - 3.8797 = -0.0091 \text{ eV}
 \end{aligned} \quad (62)$$

$E_1$ 과  $E_2$ 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta_{cr} = 0.0514 \text{ eV}, \Delta_{so} = 0.0127 \text{ eV} \quad (63)$$

이다. 이때  $\Delta_{cr}$ 값 0.0514 eV는 Shay 등[85]이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting 에너지  $\Delta_{cr}$  0.05 eV값들과 잘 일치하고 있고, spin-orbit

splitting 에너지  $\Delta_{so}$ 의 측정값 0.0127 eV 역시 Shay등[84] 보고한 0.01 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.

Varshni의  $E_g(T)$  공식 (1)로부터 10 K일때의 에너지 띠 간격  $E_g(10)$ 값은 Table 2에서 3.8230 eV 이고, Table 3에서 10 K일 때  $E_{PP}(10,L) = 3.8228$  eV 이므로  $E_g(10) = E_{FX} + E_{PP}(10,L) = E_{FX} + 3.8228$  eV에서  $E_{FX} = 3.8230 - 3.8228 = 0.0002$  eV이다. 그러므로 free excitation binding energy  $E_{FX} = 0.0002$  eV이다. Table 2에서, 10 K일 때,  $E_g(10) = 3.8230$  eV이고 Table 3에서 10 K일 때  $E_{PP}(10,L) = 3.8228$  eV 이다.  $E_g(10) = E_{FX}(10) + E_{PP}(10,L)$  이므로  $E_{FX}(10) = E_g(10) - E_{PP}(10,L) = 3.8230 - 3.8228 = 0.0002$  eV =  $E_{FX} / 1^2 = 0.0002$  eV 이다.  $E_{FX}(10)$ 는  $E_{FX} / 1^2$  와 일치한다. 따라서 10 K일 때 광전류 봉우리 장파장대의 에너지  $E_{PP}(10,L)$ 은  $n = 1$ 일 때 가전자대  $\Gamma_2$  에서 전도대  $\Gamma_1$ 로 뜰때 생긴  $A_1$ -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,  $3.8706$  eV =  $3.8230$  eV +  $(3.8706 - 3.8228)$  eV -  $E_{FX}$ 가된다. 그래서  $E_{FX} = 0.0002$  eV =  $0.0002$  eV/ $1^2$  이여서  $E_p(10, M)$  봉우리는  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  가전자대에서 전자가  $\Gamma_1$  전도대에서 아래로 에너지가 0.0002 eV 간격인  $n=1$ 인 궤도로 들떠 생긴  $B_1$ -exciton 봉우리이다.  $E_p(10, M)$ 과  $E_p(10, L)$ 의 에너지 간격이 겉보기의 0.0478 eV가 아니고 (3)식에 따라 crystal field splitting  $\Delta_{cr}$ 인 0.0514 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  $E_{FX} = 0.0002$  eV =  $0.0476$  eV/ $15^2$  이여서  $E_p(10, S)$  봉우리는  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  가전자대에서 전자가  $\Gamma_1$  전도대 밑으로 0.0476 eV 아래에 있는  $n=15$ 인 궤도로 들떠 생긴  $C_{15}$ -exciton 봉우리이다.  $E_p(10, M)$ 과  $E_p(10, S)$  사이의 에너지 간격은 겉보기의 0.0091 eV가 아니고 spin orbit splitting  $\Delta_{so}$ 인 0.0127 eV이다.

50 K일 때 Table 2에서  $E_g(50) = 3.8034$  eV이다. 이 온도일 때 Table 3에서  $E_{PP}(50,L) = 3.8032$  eV이다.  $E_{FX}(50) = E_g(50) - E_{PP}(50,L) = 0.0002$  eV 이고  $E_{FX}(b)/1^2 = 0.0002$  eV =  $0.0002 / 1^2$  와 일치한다. 따라서  $E_{PP}(50,L)$ 은  $n = 1$ 일 때  $\Gamma_2$  에서 전도대  $\Gamma_1$ 로 뜰때 생긴  $A_1$ -exciton 봉우리이다.

또한  $E_p(50, M)$ 봉우리는  $E_p(50, M) = [E_g(50) + \{E_p(50, M) - E_p(50, L)\}] - E_{FX}$  이어서 각각의 값들을 대입하면,  $3.8510$  eV =  $3.8034$  eV +  $(3.8510 - 3.8032)$  eV

-  $E_{FX}$ 가된다. 그래서  $E_{FX} = 0.0002 \text{ eV} = 0.0002 \text{ eV}/1^2$  이여서  $E_p(50, M)$  봉우리는  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  가전자대에서 전자가  $\Gamma_1$  전도대에서 아래로 에너지가  $0.0002 \text{ eV}$  간격인  $n=1$ 인 궤도로 들떠 생긴  $B_1$ -exciton 봉우리이다.  $E_p(50, M)$ 과  $E_p(50, L)$ 의 에너지 간격이 겉보기의  $0.0478 \text{ eV}$ 가 아니고 (3)식에 따라 crystal field splitting  $\Delta_{cr}$ 인  $0.1541 \text{ eV}$ 이다.  $E_p(50, S)$ 봉우리를 다음과 같이 고찰한다.  $E_p(50, S) = [E_g(50) + \{E_p(50, S) - E_p(50, M)\} - E_{FX}]$ 에서  $E_{FX} = 0.0002 \text{ eV} = 0.0477 \text{ eV}/15^2$  이여서  $E_p(50, S)$  봉우리는  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  가전자대에서 전자가  $\Gamma_1$  전도대에서 밑으로  $0.0477 \text{ eV}$  아래에 있는  $n=15$ 인 궤도로 들떠 생긴  $C_{15}$ -exciton 봉우리이다.  $E_p(50, M)$ 과  $E_p(50, S)$  사이의 에너지 간격은 겉보기의  $0.0091 \text{ eV}$ 가 아니고 spin orbit splitting  $\Delta_{so}$ 인  $0.0129 \text{ eV}$ 이다.  $100 \text{ K}$ 일 때 Table 2에서  $E_g(100) = 3.7483 \text{ eV}$ 이다. 이 온도일 때 Table 3에서  $E_{PP}(100,L) = 3.7481 \text{ eV}$ 이다.  $E_{FX}(100) = E_g(100) - E_{PP}(100,L) = 0.0002 \text{ eV} = E_{FX}(b)/1^2 = 0.0002 \text{ eV}$ 이여서 일치함을 알 수 있다. 따라서  $E_{PP}(100,L)$ 은  $n = 1$ 일 때  $\Gamma_2$  에서 전도대  $\Gamma_1$ 로 들떠 생긴  $A_1$ -exciton봉우리이다.

또한 또한  $E_p(100, M)$ 봉우리는  $E_p(100, M) = [E_g(100) + \{E_p(100, M) - E_p(100, L)\} - E_{FX}]$ 이어서 각각의 값들을 대입하면,  $3.7958 \text{ eV} = 3.7483 \text{ eV} + (3.7958 - 3.7481) \text{ eV} - E_{FX}$ 가된다. 그래서  $E_{FX} = 0.0002 \text{ eV} = 0.0002 \text{ eV}/1^2$  이여서  $E_p(100, M)$  봉우리는  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  가전자대에서 전자가  $\Gamma_1$  전도대에서 아래로 에너지가  $0.0002 \text{ eV}$  간격인  $n=1$ 인 궤도로 들떠 생긴  $B_1$ -exciton 봉우리이다.  $E_p(100, M)$ 과  $E_p(100, L)$ 의 에너지 간격이 겉보기의  $0.0477 \text{ eV}$ 가 아니고 (3)식에 따라 crystal field splitting  $\Delta_{cr}$ 인  $0.0513 \text{ eV}$ 이다.  $E_p(100, S)$ 봉우리를 다음과 같이 고찰한다.  $E_p(100, S) = [E_g(100) + \{E_p(100, S) - E_p(100, M)\} - E_{FX}]$ 에서  $E_{FX} = 0.0002 \text{ eV} = 0.0475 \text{ eV}/15^2$  이여서  $E_p(100, S)$  봉우리는  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  가전자대에서 전자가  $\Gamma_1$  전도대에서 밑으로  $0.0475 \text{ eV}$  아래에 있는  $n=15$ 인 궤도로 들떠 생긴  $C_{15}$ -exciton 봉우리이다.  $E_p(100, M)$ 과  $E_p(100, S)$  사이의 에너지 간격은 겉보기의  $0.0091 \text{ eV}$ 가 아니고 spin orbit splitting  $\Delta_{so}$ 인  $0.0126 \text{ eV}$ 이다.

이런 방법으로 실행하여 Table 3의 Fine structure[85-87]를 구하였다. 특히  $293\text{K}$  일때 Table 2의  $E_g(293)$ 은 Table 3의  $E_{PP}(293,L)$ 과 같고,  $3.3219 \text{ eV}$ 이여서  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 는 I-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이  $3.3219 \text{ eV}$ 인 직접 천이형 반도체임을 확인하였다.  $E_g(293)$ 과  $E_{PP}(293,L)$ 은  $E_{FX}(293) = E_g(293) - E_{PP}(293,L) = 0 = E_{FX}/n^2$ 이여서,  $E_g(293)$ 과  $E_{PP}(293,L)$ 은  $n = \infty$ 인  $A_\infty$ -exciton

봉우리이며 Varshni의  $E_g(T)$ 인 공식 (1)은 온도변화에 대응하여 가전자대  $\Gamma_3$ 에서 전도대  $\Gamma_1$ 로 들떠 생긴  $A_\infty$ -exciton봉우리 즉 A-exciton 봉우리이다.  $E_{PP}(293, M)$ 도  $n = \infty$ 인  $B_\infty$ -exciton 봉우리 B-exciton 봉우리이고, 따라서  $E_{PP}(293, S)$ 도  $n = \infty$ 인  $C_\infty$ -exciton 봉우리 C-exciton 봉우리이다.

## E. $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ 단결정 박막의 광발광

그림 28은 10 K에서 측정된 as-grown  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 광발광 스펙트럼이다. 그림 28.에서 보는 바와 같이 광발광 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission-영역으로 구분할 수 있다[72]. 단파장대 지역에서의 325.0 nm(3.8148 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠 간격 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 양자화 되어 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.

$$h\nu = E_g - E_{\text{ex}}^{\text{Free}} \quad (64)$$

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

식 (64)으로 부터 10 K일 때,  $E_g$ 를 3.8230 eV로 하여 구한 binding energy는 각각  $E_{\text{ex}}^{\text{Free}} = 8.28$  meV로서 Sell 등이 reflectivity로부터 구한 exciton의 결합에너지 8 meV와 잘 일치한다. 325.0 nm(3.8148 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton emission인  $E_x$ 에 기인하는 것으로 생각된다. 336.1 nm(3.6888 eV)와 339.1 nm(3.6562 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

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \quad (65)$$

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

336.1 nm(3.6888 eV) 의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인  $V_{Se}$ 에 기인하는  $I_2(D_0,X)$ 인 것으로 생각된다. (65)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 12.6 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여  $\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2$  로부터 주개의 이온화 에너지는 63 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 27 meV였다. 그리고 339.1 nm(3.6562 eV) 봉우리는  $V_{Ca}$ 에 의한 acceptor-bound excitation인  $I_1(A_0,X)$ 으로 설명할 수 있다. (65) 식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 15.86 meV임을 알 수있었고, Haynes rule에 의하여  $\frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1$  로부터 구한 받개의 이온화 에너지는 158.6 meV임을 알 수 있었다. 343.6 nm(3.6083 eV)는  $I_1(A_0,X)$  replica  $I_1(A_0,X)-1$  , 345.7 nm(3.5864 eV)는  $I_1(A_0,X)$  replica  $I_1(A_0,X)-2$ 이고, 375.7 nm(3.30 eV)는 SA(self activated)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.

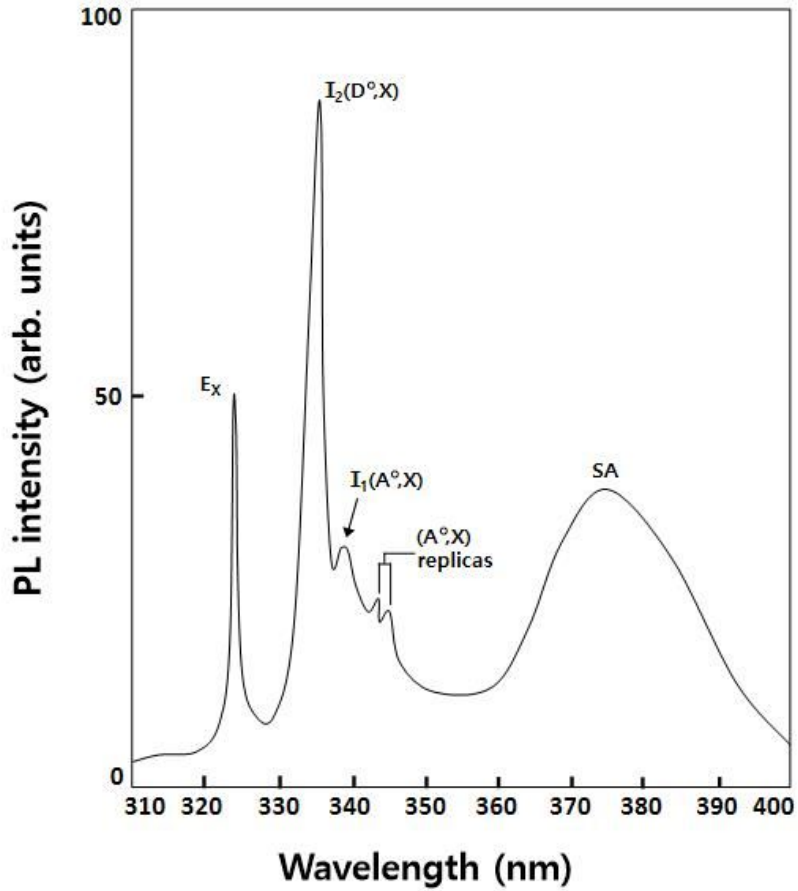


Fig. 28. Photoluminescence spectrum of as-grown  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  single crystal thin film at 10 K

## G. n-Si/p-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 이종접합 태양전지 효율 및 특성

### 1. p-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 이종접합 태양전지의 spectra response

제작된 p-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 이종접합 태양전지에 80 mW/cm<sup>2</sup>의 tungsten halogen lamp 백색광을 광원으로 monochromator의 300~1300 nm 영역까지 단색광을 조사하면서 그림 29와 같은 spectra response를 측정하였다. p-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 이종접합 태양전지의 spectra response는 300 nm에서부터 증가하기 시작하여 1300 nm 에서 감소하는 비교적 넓은 광 영역을 가졌으며 파장이 381.3 nm에서 민감한 반응이 나타났다. 이와 같은 비교적 넓은 광 영역은 CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 층에 빛이 통과하여 Si 층에 도달 되었음을 알 수 있었다. 전반적으로 spectrum peak는 CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 peak보다 장파장 쪽으로 옮겨 갔으며, 918 nm 이상에서 감소 하였는데 이런 현상은 Si 층의 흡수단에 가까워지기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다.



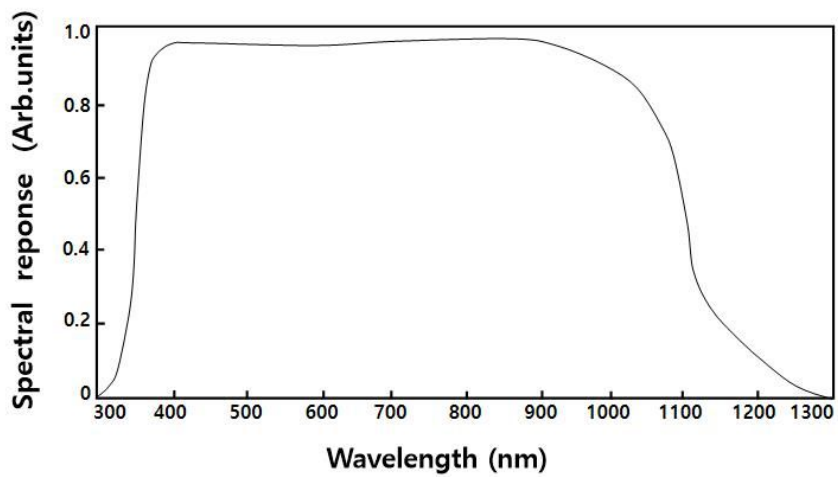


Fig. 29. Spectra response of p-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> heterojunction solar cell

## 2. p-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 이종접합 태양전지의 J-V 특성, fill factor 및 효율

높은 효율의 태양전지는 좋은 다이오드 특성을 가질 때에만 가능하다. 즉 좋은 J-V 특성을 보여야 한다. 또한 빛을 쬐여 주었을 때, J-V 곡선이 만드는 특성 곡선이 에너지 전환 효율 뿐만 아니라 fill factor를 좌우 하므로 매우 중요한 측정 중의 하나이다. 아울러 J-V 특성의 조사는 태양전지의 에너지 띠 구조를 짐작할 수 있게 해준다. 최적 성장 조건하에서 p-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 이종접합 태양전지를 제작하여 태양전지에 tungsten lamp에서 나온 80 mW/cm<sup>2</sup> 광을 조사시켜 측정한 J-V 특성 곡선[89]은 그림 30과 같다.

그림 30에서 보는바와 같이 개방전압( $V_{oc}$ )은 0.49 V, 단락 전류 밀도( $J_{sc}$ )는 28.5 mA /cm<sup>2</sup>이었다. 그림 31의 J-V 특성 곡선으로 부터 출력 특성인 최대 출력점에서 전압 ( $V_{mp}$ )은 0.43 V, 전류밀도( $J_{mp}$ )는 24.2 mA/cm<sup>2</sup>이고 이때 fill factor 는  $F \cdot F = J_{mp}V_{mp} / J_{sc}V_{oc}$ 에 의해서 0.74이며 태양전지 전력 변환 효율은  $\eta = J_{mp}V_{mp} / P_{in}$ 에 의해서 9.63 %였다. 제작된 태양전지는 시일이 경과되면 태양 복사열에 의해 태양전지가 손상되어 수명이 급격히 감소하므로 공기의 접촉과 복사열을 방지할 수 있는 보호막(MgF)이 필요하다.

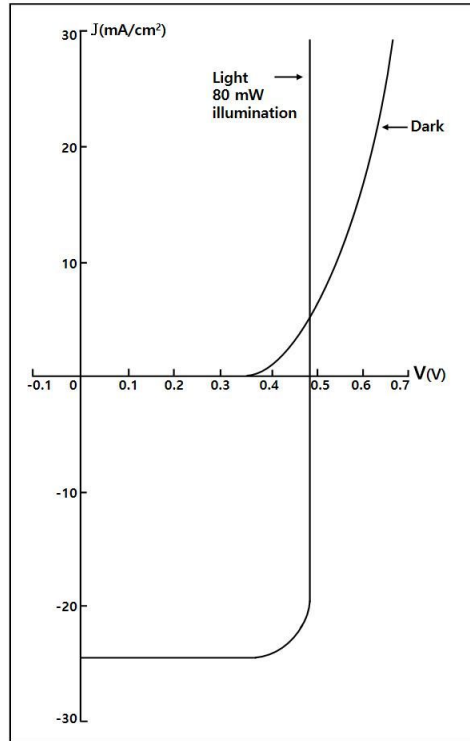


Fig. 30. J-V characteristics of p-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> heterojunction solar cell

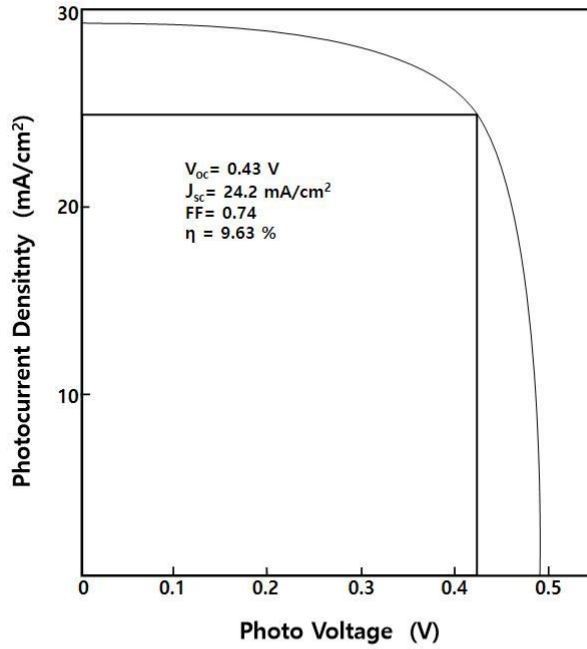


Fig. 31. Maximan J-V characteristics of p-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> hetrojunction solar cell under 80 mW/cm<sup>2</sup>

### 3. p-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 이종접합 태양전지의 에너지 띠 모델

그림 32(a)는 Si와 CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 접합 전 에너지 띠 모델을 나타내고 있고, 그림 32(b)는 접합후의 평형상태의 에너지 띠 모델을 나타내고 있다. 그림 32(b)에서 보는 바와 같이 CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 진공 준위는 4.30 eV, 에너지 띠 간격은 3.32 eV이고 Si는 진공 준위는 4.10 eV, 에너지 띠 간격은 1.10 eV이며, Si와 CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 가전자대 에너지가 0.48 eV[90]이므로 접합후의 평형상태의 에너지 띠 모형에서 공핍영역 구간의 에너지 띠의 구배는 불순물농도와 유전비

$$V_n/V_p = N_a \epsilon_p / N_d \epsilon_n \quad (66)$$

이다. (66)식에 의해서 구하면 전도대와 페르미 준위사이의 에너지  $\Delta_n = 0.12$  eV이고, 가전자대와 페르미 준위사이의 에너지  $\Delta_p = 0.13$  eV이다. 접합 전위[77]는

$$qV_0 = X_p - X_n + E_g - (\Delta_n + \Delta_p) \quad (67)$$

로 주어지며 이식에 의해 구한 접합 전위는 0.47 eV이다.

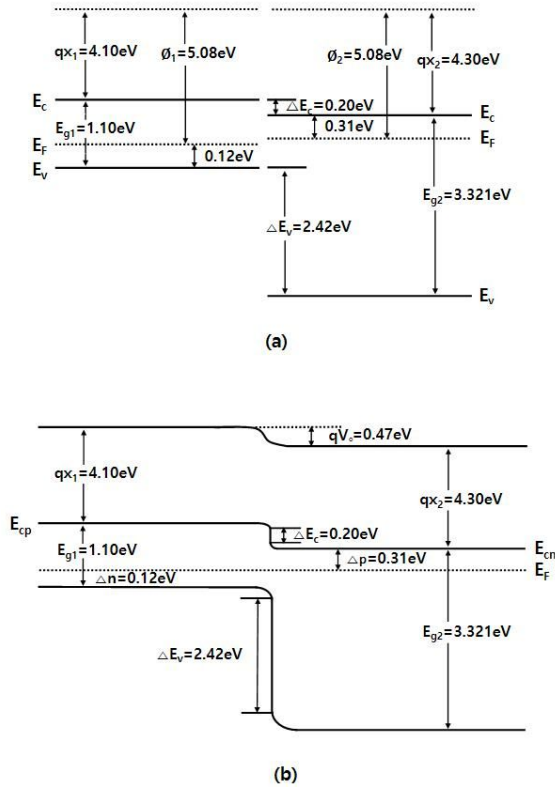


Fig.32. Schematic diagram of p-Si/n-CaAl<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> heterojunction solar cell energy level (a) before junction (b) after junction

## V. 결 론

수평 전기로를 제작하여  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  다결정을 합성하고 결정구조, 격자상수 및 화학 양론적 조성비를 조사하였다. 또한 HWE 방법으로  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막을 성장시켜 화학 양론적 조성비와 Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하고, 광전류 스펙트럼과 광발광 스펙트럼을 측정하였고, p-Si/n- $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  이종 접합 태양전지를 제작하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  다결정의 결정구조는 orthorhombic 이며, 격자상수  $a_0=6.3252 \text{ \AA}$ ,  $b_0=10.4713 \text{ \AA}$  그리고  $c_0=10.5271 \text{ \AA}$ 였다.  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 X-선 회절 측정 결과,  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  박막은 (004)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다.  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 최적성장조건은 이중 결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 117 arcsec로 가장 작은 기판의 온도가  $440 \text{ }^\circ\text{C}$ , 증발원의 온도가  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 일 때 였다.
2.  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 Hall 효과를 Van der Pauw 방법으로 측정한 결과 상온에서 운반자 농도는  $9.98 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 이동도는  $296 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였다. 또한 Hall 계수가 음의 값이어서 성장된 단결정 박막은 n형 반도체임을 알 수 있었다.
3. Hall 이동도의 온도 의존성은 100 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering)에 기인한 것이며 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각되었다.
4. 운반자 농도의 온도 의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 감소하였으며,  $\ln n$ 과 온도  $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는  $57.2 \text{ meV}$ 였다.
5. 광흡수 spectra로 부터 구한 에너지 띠 갭  $E_g(T)$ 는 Varshni equation의

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad \text{에서 } E_g(0)=3.8239 \text{ eV}, \alpha= 4.9823 \times 10^{-3} \text{ eV/K}, \beta= 559$$

K 임을 확인하였다.  $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의  $\Gamma_2(A)$ 준위와 전도대  $\Gamma_1$ 사이의 에너지 간격임을 알았다.

6.  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  단결정 박막의 광전류 스펙트럼에서 에너지갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데,  $A(\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1)$ ,  $B(\Gamma_3 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1)$ ,  $C(\Gamma_3 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1)$  전이에 의한 것으로 확인했다. 10 K에서 측정된 crystal field splitting energy  $\Delta_{cr} = 5.14$  meV, spin-orbit splitting energy  $\Delta_{so} = 1.27$  meV였다.
7. 10 K의 광발광 측정으로부터 고품질의 결정에서 볼 수 있는 자유 엑시톤(free exciton) 과 매우 강한 세기의 중성 주개 구속 엑시톤(bound exciton)등의 피크가 관찰 되었다. 이때 주개 구속 엑시톤(bound exciton)의 반치폭과 결합 에너지는 각각 27 meV와 12.6 meV 였다. 또한 Haynes rule에 의해 구한 불순물의 활성화 에너지는 63 meV 였다. 또한  $I_2(D_0, X)$ 에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 n 형을 나타낸 것과 일치한다.
8. 수광 면적이  $1\text{cm}^2$ 이 되도록 만든 이중 접합 태양 전지에 수직하게 80 mW의 광원을 조사하여 개방 전압( $V_{oc}$ )는 0.43 V, 단락 전류 밀도( $J_{sc}$ )는  $24.2 \text{ mA/cm}^2$ , fill factor는 0.74를 얻어 전력 변환 효율은 9.63 % 였다.



## References

- [1]. W. T. Kim, H. G. Kim, and Y. G. Kim, Physical Review B, Vol.38, No.14, pp.9469-9473(1988)
- [2]. H. L. Park, W. T. Kim, H. G. Kim, C.D.Kim, and H.N.Kim, Solid State Communications, Vol.72, No.9, pp.905-907((1989)
- [3]. H. G. Kim, W. T. Kim, Journal of the Korean Physical Society, Vol.26, No.4, pp.429-432(1993)
- [4]. S-K Oh, H-J Song, W-T Kim, H-G Kim, C-I Lee, T-Y Park, M-S Jin, and C-D Kim "Impurity optical absorption of  $\text{Co}^{2+}$  -doped  $\text{MgAl}_2\text{Se}_4$  and  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  single crystals", Semicond. Sci. Technol. 15 (2000) 108-111
- [5]. Klee, W., Schafer. Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem. 33, 829 (1978)
- [6]. Khan, A., Abreu,N., Gonzale, L., Gomez, O,Arcia,N., Aguilera, and D., Transfino,S., J. Cryst. Growth, 69, 241(1984)
- [7]. J. Filipowicz, N. Romeo, L. Tarricone, "Influence of  $\gamma$ -Irradiation on the optical and Electrical Properties of  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  films", Radiat. Phys. Chem., 50, 2 (1999) 175-177
- [8]. A. A. Vaipolin, Yu. A. Nikolaev, V. Yu. Rud, E. I. terukov, "Radiative Recombination in  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$ " Semiconductors 37(2003) 432
- [9]. T. A. Hendia and L .I. Soliman, "Optical absorption behavior of evaporated  $\text{CaAl}_2\text{Se}_4$  thin films", Thin Solid Films 261(1955) 322-327
- [10]. K. J. Hong, T. S. Jeong and S. H. You,"Structural and optical of  $\text{CuGaSe}_2$  layers grown by hot wall epitaxy" J. Crystal Growth, 310,(2008) 2717-2723
- [11]. B. D. Cullity, "Elements of X - ray Diffractions" Caddson - Wesley, chap.11, (1985).
- [12]. H. Fujita, "Electron radition damage in Cadium-Selenide crystal at liquid-helium temperature", J. Phys. Soc., 20, 109 (1965)

- [13]. Y. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of  $Fe^{2+}$  in ZnSe",  
Physica. 34, 149 (1967)
- [14]. J. L. Shay, B. Tell, L. M. Schiavone, H. M. Kasper and F. Thiel,"  
Analysis of the electrical and luminescent properties of  $CaAl_2Se_4$  "  
Phys. Rev., 9(4), 1719 (1974)
- [15]. J. Hopfield."  $CaAl_2Se_4/CdS$  heterojunction photovoltaic detectors", J.  
Phys. Chem. Solids 15, 97 (1960)
- [16]. J. L. Shay and J. H. Wernick, "Ternary Chalcopyrite Semiconductor :  
Growth, Electronic Properties and Applications" (chap. 3, chap. 4,  
Pergamon Press, 1975)
- [17]. L. Roa, J. C. Chervin, A. Chevy, M. Davila, P. grima and J. Gonzalez,  
Phys. Stat. Sol., Vol. 198, N0. 99 (1996)
- [18]. Nobuyuki Yamamoto, Jpns. J. of Applied Phy., Vol. 15 (1976)
- [19]. V. A. Savchuk, B. V. Korzoun, D. I. Zhigunov, J. Crys. Growth,  
Vol.158, N0. 385 (1996)
- [20]. Ravhi S. Kumar, A. Sekar, N. Victor Jaya, S. Natarajan, S. Chichibu, J.  
of Allys and Comp., Vol. 312, No. 4 (2000)
- [21]. J. Bardeen, J. Chem. Phys. Vol. 6, No. 37 (1933)
- [22]. F. Seitz, The Mordern Theory of Solid (McGraw-Hill N. Y) (1940)
- [23]. G. Dresselhaus, Phys. Rev. Vol. 100, (1955)
- [24]. R. B. Dingle, Phil. Mag., Vol. 46, (1955)
- [25]. E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 1, No. 249 (1957)
- [26]. E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids, 1, No. 82 (1956)
- [27]. M. Cardona and D. L. Greenaway, Phys. Rev. Vol. 125, No. 1291 (1962)
- [28]. E. O. Kane, R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic, N. Y., vol. 1,  
(1975)
- [29]. H. Ehrenreich, J. Phys. Chem. Solid, Vol. 2, (1957)
- [30]. R. A. Smith, Cambridge Univ. Press (1968)
- [31]. W. M. Coderre and J. C. Wooley, Can. J. Phys., Vol. 47 (1968)
- [32]. M. Cardona and D. L. Greenaway, Phys. Rev., Vol. 125 (1962)

- [33]. M. Cardona, R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic, N. Y., Vol. 3 (1975)
- [34]. R. H. Bude, Academic, N. Y., Vol. 7 (1974)
- [35]. L. Balslev, Phys. Rev., Vol. 173 (1968)
- [36]. K. Fletcher and P. N. Butcher, J. Phys., Vol. 5, (1972)
- [37]. F. J. Blatt, McGraw-Hill, N. Y (1968)
- [38]. V. A. Savchuk, G. K. Savchuk and B. V. Korzun, Inor. Mate., Vol. 34, No. 664 (1997)
- [39]. A. M. Andriesh, N. N. Syrbu, M. S. Iovu and V. E. Tazlavan, Phys. Stat. Sol., Vol. 187, NO. 83 (1995)
- [40]. L. Gold and L. M. Roth. Phys. Rev. 107, 358 (1957)
- [41]. H. Ehrenreich and A. Overhauser, Phys. Rev., Vol. 104, (1956)
- [42]. A. C. Beer, Galvanomagnetic Effects in Semiconductors(Academic, N. Y) (1963)
- [43]. L. Roa, J. C. Chervin, J. P. Itie, A. Polian, M. Gauthier and A. Chevy, Phys. Stat. Sol., Vol. 211, No. 455 (1999)
- [44]. Ichiro Sudo, Saburo Endo, Taizo Irie and Hisayuki Nakanishi, J. Phys. Soc. Japan, Vol. 31 (1971)
- [45]. Sin-Ichi Katsuki, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 33, No.6 (1972)
- [46]. C. F. Schwerdtfe, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 34 (1973)
- [47]. Hiizu Fujita and Yoshio Okada, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 13, No. 11 (1974)
- [48]. Saburo Endo and Taizo Irie, J. phys. Chem. Solids, Vol.37 (1976)
- [49]. Katsuaki Sato, Yuko Yokoyama and Tachiro Tsushima, Journal of the Physical Society of Japan, Vol.42, No.2 (1977)
- [50]. E. Grilli, P. cappelletti and M.Guzzi, Phy. Stat. Sol., Vol. 50, NO. 93 (1978)
- [51]. A. Anedda and L. Garbato and F. Raga and A. Serpi, Phys. Stat. Sol, Vol. 50, NO. 643 (1978)

- [52]. N. Graber, H. J. Wagner and C. F. Schwerdtfeger, *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. 46, No. 6 (1979)
- [53]. E. Grilli, M. Guzzi, P. Cappelletti and A. V. Moskalo, *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 59, No. 755 (1980)
- [54]. D. J. Howarth and E. H. Sondheimer, *Proc. E. Soc. London*, Vol 219, No. 53 (1953)
- [55]. H. Eherenreich, *J. Phys. Chem. Solid.*, Vol. 2 (1957)
- [56]. A. K. ray and F. A. Kroger, *J. Appl. Phys.*, Vol. 50 (1979)
- [57]. W. A. Harrison, *Phys. Rev.*, Vol. 101 (1956)
- [58]. E. M. Conwell and H. O. Vassel, *Phys. Rev* (1968)
- [59]. H. Brooks, *Phys, Rev.*, Vol. 83, No. 879 (1951)
- [60]. C. Erginsoy, *Phys. Rev.*, Vol. 79, No. 1013 (1950)
- [61]. E. M. Conwell, *J. Phys. Chem. Solid.*, Vol. 80, No. 263 (1963)
- [62]. E. W. Williams and R. A. Chapman, *J. Appl. Phys.*, Vol. 38 (1967)
- [63]. B. Hu, A. G. Karczewski, H. Luo, S. W. Short, N. Samarth, M. Dobrowolska and J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* Vol. 74, (1993)
- [64]. H. B. Bebb and E. W. Williams, R. K. Willardson and A. C. Beer, *Academic. N. Y.*, vol. 8, (1972)
- [65]. J. R. Haynes, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 4 (1960)
- [66]. R. E. Halsted and M. Aven, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 14 (1965)
- [67]. H. C. Casey and R. H. Kaiser, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 114 (1967)
- [68]. S. Bendapudi and D. N. Bose, *Appl. Phays. Lett.*, Vol. 42 (1983)
- [69]. D. M. Eagles, *J. Phys. Chem. Solids.*, Vol. 16 (1960)
- [70]. J. D. Dow, D. L. Smith and F. L. Lederman, *Phys. Rev.*, Vol. 8 (1973)
- [71]. V. Swaminathan, V. M. Donnelly and J. Long, *J. Appl. Phys.*, Vol. 58 (1985)
- [72]. P. W. Yu, *J. Appl. Phys.*, Vol. 49 (1977)
- [73]. B. J. Skromme, G. E. Stillman, J. C. Oberstar and S. S. Chan, *J. Electron. Mat.*, Vol. 13 (1984)
- [74]. T. Kamiya and E. Wagner, *J. Appl. Phys.*, Vol. 48, (1977)

- [75]. S. B. Nam, D. W. Lange, D. L. Kingaton and M. J. Luciano, Appl. Phys. Lett., Vol. 31 (1977)
- [76]. P. W. Yu, Solid State Comm., Vol. 27 (1978)
- [77]. Pallab Bhattacharya. Semiconductor optoelectronic devices. New Jersey. Prentice-Hall. Chap. 4 (1994)
- [78]. Y. S. Park and B. K. Shin, Topic in Applied Physics edited by J. I. Pankove(Springer-Verlag, Berlin), Vol. 17 (1977)
- [79]. P. W. Yu, Phys. Rev. Vol. 29 (1984)
- [80]. J. J. Hopfield, J. Phys. Chem. Solids., Vol. 10 (1959)
- [81]. Y. P. Varshni, Physica, Vol. 34 (1967)
- [82]. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions, Caddson-Wesley, Chap.11 (1985)
- [83]. Dotzel, H, Schafer, H, Schon. Anorg. Allg. chem. 426. 260 (1976)
- [84]. H. Fujita, J. Phys. Soc. Vol. 20 (1965)
- [85]. Shay, J. L. and Wernick, J. H., Ternary chalcopyrite semiconductor : electronic properties and applications pergamon, chap. 4 (1975)
- [86]. Segall, B. and Marple, D. T. F., in : M. Aven and J. S. Prenerin (Eds), Physics and Chemistry of II-VI Compounds, North-Holland, Amsterdam (1967)
- [87]. B. Sharma and R. Piupohit, Semiconductor Hetrojunction (Pergamon Press,Oxford) 54, 1984
- [88]. A.Milnes and D. Fercht, Hetrojunction and Metal semiconductor Junction (Academic Press, New York), 45, 1972
- [89]. Y.Sakai, J. Appl. 2, 662, 1965
- [90]. K.Shimizu, J.Appl., Phys. 4, 627, 1965