



2006年2月

碩士學位論文

펄스 레이저 증착(PLD)법에 의한 ZnO 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

朝鮮大學校 大學院

物理學科

金 賢

펄스 레이저 증착(PLD)법에 의한 ZnO 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

Growth of ZnO Thin Film by Pulsed Laser Deposition and Photocurrent Study on the Splitting of Valance Band

2006年2月24日

朝鮮大學校 大學院

物理學科

金賢

펄스 레이저 증착(PLD)법에 의한 ZnO 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

指導教授 洪光俊

이 論文을 理學碩士學位 論文으로 提出함.

2005年10月日

朝鮮大學校 大學院

物理學科

金 賢

金 賢의 碩士學位論文을 認准함

委員	長	朝鮮大學校 教授	印
委	員	朝鮮大學校 教授	FIJ
委	員	朝鮮大學校 教授	印

2005 年 11 月 日

朝鮮大學校 大學院

ABSTRACT

제	1장 서	론]	L
	•		

- 제 2장 이 론.....2 제 1절 구조적 특성.....2 제 2절 Hall 효과.....6 제 3절 광전도도.....7
- 제 3장 실험 및 측정.....12 제 1절 PLD법에 의한 ZnO 박막 성장.....12 제 2절 결정구조.....14 제 3절 Hall 효과.....14 제 4절 광전류(Photocurrent) 측정.....14

제	1절	ZnO	박막의	결정	구조	및	성장	조건	1	5
---	----	-----	-----	----	----	---	----	----	---	---

- 1. ZnO 박막의 결정 구조 ······15
- 2. ZnO 박막의 성장 조건17
- 제 2절 Hall 효과………20
- 제 3절 광흡수 스펙트럼 분석······23 제 4절 광전류 스펙트럼 분석·····28
- 제 5장 결 론......35

References······	
------------------	--

List of Figures

Fig. 1. Strain of lattice constant4
Fig. 2. Formation of electric potential5
Fig. 3. Illustration of the sample connections used for
taking van der Pauw transport data configuration
(a)-(d) are employed for collecting resistivity
data while (e) and (f) are used with a magnetic
field applied perpendicular to measure the Hall
voltage11
Fig. 4. Pulsed Laser Deposition system for Growth of
ZnO thin film·····13
Fig. 5. X-ray diffraction patterns of as-grown ZnO
thin film.·····16
Fig. 6. PL spectrum at 10K for various substrate
temperature of ZnO thin films18
Fig. 7. Surface morphology of as-grown ZnO thin fil…19
Fig. 8. Temperature dependence of mobility for ZnO
thin film·····21

- Fig. 9. Temperature dependence of carrier density for ZnO thin film......22
- Fig. 10. Optical absorption spectra according to temperature variation of ZnO thin film.
- Fig. 11. Temperature dependence of energy gap in ZnO thin film. (the solid line represents the Varshni equation.)......27

Fig. 12. Photocurrent spectra of ZnO thin film29 Fig. 13. Fine structure for energy level of ZnO......31

List of tables

Table	1.	Resultant	analy	sis	on	Hall	effe	ct	ZnO	thin	fil	m
		•••••	•••••	• • • • • •	••••	•••••	••••	••••	•••••	•••••	•••2	25
Table	2.	Peaks of	optica	l ab	osor	ption	spe	ctra	a acc	ordin	g t	to
		temperatu	re v	varia	atio	n o	f 2	ZnC) tł	nin	fil	m
		•••••	•••••	•••••	••••	•••••	•••••	••••	•••••	• • • • • • •	 3	30

ABSTRACT

Growth of ZnO Thin Film by Pulsed Laser Deposition and Photocurrent Study on the Splitting of Valance Band

Hyun Kim

Advisor : Prof. Kwang-Joon Hong Department of Physics,

Graduate School, Chosun University

ZnO epilayer were synthesized by the pulesd laser deposition(PLD) process on Al₂O₃ substrate after irradiating the surface of the ZnO sintered pellet by the ArF(193 nm) excimer laser. The epilayers of ZnO were achieved on sapphire (Al₂O₃) substrate at a temperature of 400 °C. The crystalline structure of epilayer was investigated by the photoluminescence. The carrier density and mobility of ZnO epilayer measured with Hall effect by van der Pauw method are 8.27×10^{16} cm⁻³ and 299 cm²/V·s at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the ZnO obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 3.3973$ $eV - (2.69 \times 10^{-4} eV/K)T^2/(T + 463 K)$.

The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the ZnO have been estimated to be 0.0041 eV and 0.0399 eV at 10 K, 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_6 states of the valence band of the ZnO. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A₁-, B₁-, and C₁-exciton peaks for n = 1.

국 문 초 록

ArF(193nm) 엑시머 레이저를 이용한 펄스레이저 증착법(PLD)으로 ZnO 소결체를 타 켓 증발원으로 하여 Al₂O₃(0001) 기판위에 성장하였다. 이때 Al₂O₃(0001)기판의 온도를 400℃로 고정하여 ZnO 박막을 성장하였다. 이때 박막의 결정성은 광발 광 스펙트럼과 이중결정 X-선 요동곡선 (DCRC) 으로 부터 구하였다. Hall 효 과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 293 K에서 운반자 농도와 이동도는 각각 8.27×10¹⁶ cm⁻³, 299 cm²/V·s cm²/V·s였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 band gap E_g(T)는 Varshni 공식에 따라 계산한 결과 E_g(T) = 3.3973 eV - (2.69 × 10⁻⁴ eV/K)T²/(T + 463 K)였다. 10 K일 때 광전류 스펙트럼으로부터 Hamilton matrix (Hopfield quasicubic mode)법으로 계산한 결과 crystal field splitting Δcr값이 0.0041 eV이며 spin-orbit Δso값은 0.0399 eV임을 확인하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리들은 n = 1일때 A₁-, B₁-와 C₁-exciton 봉우리임을 알았다.

핵심어(Key words):산화 아연(ZnO), 펄스레이저 증착(pulesd laser deposition), 광흡수 (opticalabsorption), 광전류(photocurrent spectra), 결정장 갈라짐(crystal field splitting), 스핀 자리길 갈라짐 (spin-orbit splitting)

제 1장서 론

ZnO는Ⅱ-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠 간격이 3.37 eV인 직접 천이형 반도체로서 LED(light emitting diodes)¹⁻²⁾ LD(laser diode)³⁾ 음향변조기 ⁴⁾ 광도파관⁵⁾ 표면 탄성파 필터⁶⁾등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질 이다. 따라서 양질의 ZnO 결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성 연구가 활발하 게 진행되어 오고 있다. ZnO 결정의 성장 방법은 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition: PLD)⁷⁾ 고주파 스파타링(rf- sputtering)⁸⁾ 스프레이(spray)⁹⁾ 열 화학 증기 중착(thermal chemical vapor deposition)¹⁰⁾ 분자선 에피텍시 (molecular-beam epitaxy)¹¹⁾ 이 있다. 이 방법들 가운데 펄스 레이저 증착(PLD) 법은 증착 시료의 녹는 온도(melting point)가 높은 반도체, 산화물 증착 시료 타 겟(target)에 펄스 레이저빔(pulsed laser beam)을 조사하여 증착 시료 타겟 물질 의 온도를 급격히 높여 시료 물질을 기화 시켜 박막(thin film)이 형성 되도록한 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건에서 결정을 성장시키므로 양질의 박 막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다. 펄스 레이저 증착법, 고주파 스파타링(rf-sputtering), 스프레이 , 화 학 중기 운송(chemical vapor transport method)법으로 성장시킨 ZnO 박막의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 펄스 레이저 증착법으로 성장시킨 ZnO 박막의 기본 물성 및 가전자대의 갈라짐에 대한 광전류 연구는되지 않았다.

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 Al₂O₃ 기판 위에 ZnO 박막을 성장시켰 으며, 결정성은 광발광(Photoluminescience)의 엑시톤 방출(exciton emission) 스펙트럼으로 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의존하는 광전류(photocurrent) 스 펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) ΔCr 과 ΔSo 를 구하고, 광전류 봉우리들의 exciton 양자수 n 값을 알아보았다.

제 2장 이 론

제 1절 구조적 특성

에피텍시(expitaxy)법으로 결정막을 성장시킬 때 증발원으로부터 증발된 분자가 단결정 기판의 격자점에 차례로 쌓여질 수 있으므로 이들 분자는 단 결정 박막으로 성장될 수 있다¹²⁾. ZnO 박막의 격자상수는 GaAs보다 크며 Asai¹³⁾에 의하면, 이종 에피텍셜(heteroepitaxial) 박막은 박막과 기판사이의 격자부정합과 열팽창 계수의 차이로 인해 변형되는 것으로 알려져 있다. ZnO와 GaAs의 격자상수는 각각 5.615 Å과 5.653 Å으로 격자부정합은 2.28 %이고 GaAs와 ZnO 박막의 열팽창계수는 각각 6.2×10⁻⁶ ℃⁻¹와 7.0×10⁻⁶ ℃⁻¹ 이다. 즉 그림 1에서 보는 바와 같이 격자상수가 기판보다 큰 박막층은 두께가 얇은 박막의 평면에서 나타나는 탄성 이축성 압축 스트레스 (elastic biaxial compressive stress)를 받는다. 박막의 격자상수가 기판보 다 클 경우 compressive stress를, 상대적으로 격자상수가 작은 기판은 tensile stress를 받게 된다. 이러한 stress에 의해 격자구조에 변형(strain) 이 일어나며 원자가 원래 위치에서 약간만 벗어났을 때는 탄성 strain에 의 해 기판과 박막사이에 coherent한 계면 형성이 가능하다. 그러나 strain이 상대적으로 클 경우 결정내에 저장된 strain에너지는 dislocation형성에 의해 줄어들게 된다.¹⁴⁾ 평형상태에서 결정의 에너지는 residual elastic strain과 misfit dislocation 형성의 적당한 조합에 의해 최소화되는 경향이 있다. 박막 의 처음 몇 원자층은 dislocation 형성 없이 탄성 strain을 일으킨다. 그러나 박막층의 두께가 점점 두꺼워지게 되면 계면에 dislocation이 형성되게 되며 이때 계면의 dislocation density 는 박막층의 두께에 따른 strain에 의존할 것으로 기대된다. 이것이 실험적으로 확인되었다.¹⁵⁾ 그림 2에 dislocation에

대해 나타내었다. 성장된 박막의 방향이 (100)일 경우 이 박막의 strain¹⁶⁾는

$$\left[\frac{\Delta_{a}}{a}\right]_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_{s}}{a_{s}} = \frac{-\Delta \Theta}{\tan \Theta_{B}}$$
(1)

이다. 여기서 a_s 는 기판의 격자상수이고, $θ_B$ 는 a_s 에 대응되는 Bragg 각이 며 a_\perp 은 박막의 (100) 방향 격자상수이다. $\Delta θ = \Delta ω$ 로 $\Delta ω$ 는 Bragg 각 사이의 각분리를 나타낸다. 식 (2)에서 (-)부호는 θ의 증가가 a_\perp 의 감소에 대응함을 의미한다. 윗식에서 $\Delta θ$ 가 매우 작다면

$$\left[\frac{\Delta_{a}}{a}\right]_{\perp} = \frac{\sin\theta_{B}}{\sin\left(\theta_{B} + \Delta\theta\right)} - 1$$
(2)

로 쓸 수 있다. 성장된 결정은 결정결함 밀도(density of crystalline defect) 를 가질 수 있으며, 이 결함은 X-선 요동곡선(X-ray rocking curve, XRC) 의 반폭치(full width at half maximum, FWHM)와 광발광 스펙트럼의 line-width에 민감하게 반영한다. 이 결정결함 밀도는 박막의 두께가 증가할 수록¹⁷⁾ 감소하며 또한 박막을 열처리하므로써¹⁸⁾ 감소한다.



Fig. 1. Strain of lattice constant.



Fig. 2. Formation of electric potential.

제 2절 Hall 효과

Hall 효과를 측정하기 위해 Keithley 사의 Hall 효과 측정 장치를 사용하 여 van der Pauw 방법¹⁹⁻²⁰⁾으로 측정하였다. 그림 3과 같이 임의의 영역을 따라 연속적으로 접점 A, B, C, D 를 갖는 평평한 시료를 생각해 보자. A와 B점을 통해서 흐르는 전류당 접점 D와 C 사이의 전압차를 V_D - V_c라 할 때 저항을 R_{AB,CD} 라하고, R_{BC,DA}도 같은 방법으로 측정된 저항이라 하자. 그러면 비저항 ρ는

$$\rho = \frac{d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$$
(3)

와 같이 쓸 수 있다. 이때 d는 시료의 두께이고, f는 $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ 의 비에 관계 되는 무차원의 양이다.²¹⁻²²⁾ 여기서 R_{AB,CD}를 R_a, R_{BC,DA}를 R_b, 그리고 V_D-V_C 를 V₂-V₁이라 하면 그림 3의 (a)에 대한 저항 R_a²³⁾는

$$R_a = \frac{V_2 - V_1}{I} \tag{4}$$

이며, 같은 방법으로 Rb도 정의 할 수 있다. 그리고 I는 시료에 흘려준 전류 이다.

Hall 이동도 µ는 m²/V·sec로 나타내며

$$\mu = 10^8 \left(\Delta R_e d / B \rho \right) \tag{5}$$

로 계산된다. B는 시료에 걸어준 자기장이며, ΔRe는 그림 3의 (e)에서 시료

에 수직하게 자기장을 걸어주었을 때 변화하는 저항값이다. 또한 자유전자밀 도 n은 단위체적당(m³) 전자들의 수이며

$$n = \frac{1}{\rho_e \mu} \tag{6}$$

이다. n값을 온도 T의 함수로 측정한다면 이 값은 자유전자밀도의 온도의존 성에서의 다음 식과 관계된다.

$$\frac{\mathbf{n}\left(\mathbf{n}+\mathbf{N}_{\mathrm{A}}\right)}{\mathbf{N}_{\mathrm{D}}-\mathbf{N}_{\mathrm{A}}-\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{N}_{\mathrm{C}}}{2} \exp\left(\frac{-\mathbf{E}_{\mathrm{d}}}{\mathbf{k}\mathrm{T}}\right)$$
(7)

$$N_{\rm C} = 1.527 \times 10^{20} \left(\frac{{\rm m}^*}{{\rm m}} \frac{{\rm T}}{1000} \right)^{3/2}$$
(8)

여기서 N_D는 주개농도, N_A는 받개농도이다. 한편 그림 3에서 여섯 곳의 측 정은 필수적이며 실제로 이들의 평균값을 취한다.

제 3절 광전도도

진성 광전도체의 전기전도도(o)는 다음과 같다.

이다. 여기에 빛이 조사되면 n과 p가 증가되어 전도도가 증가될 것이므로 전기전도도는

$$\Delta \sigma = e(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p)$$
 (10)
이 된다. 빛을 조사하기 전 (dark 상태)의 운반자 밀도를 n_0 와 p_0 로 표시하
면 빛을 조사한 다음에는 $n = n_0 + \Delta n$ 이고 $p = p_0 + \Delta p$ 가 되며 빛의 조
사에 의한 광전도도 σ_{ph} 는

$$\sigma_{ph} = e(n_0 + \Delta_n)\mu_n + e(p_0 + \Delta_p)\mu_p$$
 (11)
로 된다. 진성 광전도체이므로 $\Delta_n = \Delta_p$ 이고 따라서 σ_{ph} 는

$$\sigma_{ph} = \sigma_0 + e(\mu_n + \mu_p)\Delta n$$
 (12)
로 된다. 광전도는 광의 조사에 의한 광전도도 증가량 $\Delta \sigma_{ph}$ 와 조사가 없는
경우인 암전도도 σ_0 의 비로서 나타낼 수 있다.

$$\frac{\Delta\sigma_{\rm ph}}{\sigma_0} = \frac{\Delta n\mu_{\rm n} + \Delta p\mu_{\rm p}}{n_0\mu_{\rm n} + p_0\mu_{\rm p}}$$
(13)

또 전자와 정공의 수명을 각각 τ_n 과 τ_p 라고 하면, 광전도체에 광이 조사 되어 단위 체적당 단위 시간당 f개의 전자-정공쌍이 생성되었다면 이 때 운 반자 농도는

$$\Delta_{\mathbf{n}} = \mathbf{f} \boldsymbol{\tau}_{\mathbf{n}} \tag{14}$$

$$\Delta \mathbf{p} = \mathbf{f} \boldsymbol{\tau}_{\mathbf{p}} \tag{15}$$

이 될 것이다. 따라서 광전도도는

$$\Delta \sigma_{\rm ph} = {\rm ef}(\mu_{\rm n} \tau_{\rm n} + \mu_{\rm p} \tau_{\rm p})$$
 (16)
이다 이 관계를 생각하면 광전도에서 운반자의 수명이 중요한 인자가 됨을
알 수 있다. 또 N형 반도체에서 전도도 o는

$$\sigma = ne\mu_n \tag{17}$$

광을 조사해서 전도도가 Δσ로 변했다면

$$\Delta \sigma = \Delta_{ne\mu_n} + ne\Delta\mu_n$$
 (18)
로 쓸 수 있고 운반자의 농도 n은

$$\Delta_{\mathbf{n}} = \Delta_{\mathbf{f}} \tau + \mathbf{f} \Delta \tau \tag{20}$$

로 되어 (18)식을 (16)식에 대입하면 광전도도 Δσ는

 $\Delta \sigma = e \mu_n \tau \Delta f + e \mu_n f \Delta \tau + e f \tau \Delta \mu_n$ (21) 이다. 이와 같이 빛을 조사하였을 때 광전도도의 변화는 (21)식으로 표시되 며 첫째항 $e \mu_n \tau \Delta f$ 는 일반적인 광전도 개념인 운반자발생율의 변화를 나타 내고 둘째항 $e \mu_n f \Delta \tau$ 는 운반자 수명 $\Delta \tau$ 의 변화를 나타내기 때문에 $\Delta \tau$ 가 positive 값이면 sensitivity가 증가하며 광전류 세기도 따라서 증대된다. 셋 째항 $ef\tau\Delta\mu_n$ 의 $\Delta\mu_n$ 은 이동도의 변화를 나타내며 이동도는 격자산란 (lattice scattering)에 의해서 변화를 받게 된다.





Fig. 3. Illustration of the sample connections used for taking van der Pauw transport data configuration (a)-(d) are employed for collecting resistivity data while (e) and (f) are used with a magnetic field applied perpendicular to measure the Hall voltage.

제 3장 실험 및 측정

제 1절 PLD법에 의한 ZnO 박막 성장

그림 4와 같은 펄스 레이저 증착 시스템(Pulsed Laser Deposition: PLD) 을 이용하여 ZnO 박막을 성장하였다. PLD 공정을 위한 타켓(φ =12 mm, thick = 3 mm) 증발원으로 ZnO 소결체를 사용하였다. 타겟 증발원은 ZnO 미세 결정을 2 t/cm²의 압력하에서 성형한 후 1150 ℃, 20 h로 소결하여 제 작하였다. PLD 공정에는 Lambda Physik ArF excimer laser(LPX110i, λ =193 nm)를 사용하였고, 레이저의 반복 주기는 10 Hz로 고정하였다. PLD 공정중에 ZnO 타켓은 40 rpm으로 회전시켰고, 레이저에 의해 스퍼터된 ZnO 입자가 온도를 400 ℃로 고정한 Al₂O₃(0001) 기판위에 박막으로 성장하였다. 바탕 기체(background gas)로서 Ar 기체를 사용하였고, 이때 레이저 에너지 를 100 mJ/pulse와 200 mJ/pulse로 하여 100 Pa, 50 Pa, 10 Pa 및 1 Pa의 Ar 기체 압력하에서 20,000 pulse로 고정하여 성장하였다.



Fig. 4 . Pulsed Laser Deposition system for growth of ZnO thin film

제 2절 결정 구조

성장된 ZnO 박막을 X-선 diffractometer를 이용하여 분말법(powder method)으로 결정구조, 격자상수를 측정하였으며, 결정성은 이중결정 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD)장치로 측정하였다. 이 때 X-선은 파장 1.542 Å인 Cu-Ka를 사용하였다.

제 3절 Hall 효과(Hall effect)

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전 기장에 수직으로 2 kG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293 K에서 30 K까지 변 화시키면서 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

제 4절 광전류(Photocurrent) 측정

ZnO 단결정 박막 표면에 단색광을 쪼여 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류를 측정하기 위해 광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사 하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(Ithaco, 391 A)로 증폭하고 X - Y recoder(MFE, 815 M)로 기록하였다. 이 때 사용한 회절격자(Jarrel Ash, 82-00, f:0.5 m series용)는 1180 grooves/nm (λ:190 nm ~ 910 nm)를 사 용하였다.

제 4장 실험 결과 및 고찰

제 1절 ZnO 박막의 결정 구조 및 조성비

1. ZnO 박막의 결정 구조

최적 성장 조건인 기판 온도 400 ℃, 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 성장된 ZnO 박막의 X-ray 회절무늬는 그림 5에 보였다. 그림 5의 회절무늬로 부터 (hkl)은 면간격에 의한 60값이 JCPDS (Joint Committe on Power Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 육방정계(hexagonal)로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법²⁴⁾으로 구한 결과 격자상수는 a₀=3.245 Å 과 c₀=5.205 Å 이었다. 이 값들은 Chen 등이²⁵⁾ 보고한 격자 상 수 a₀=3.249 Å 과 c₀=5.207 Å 과 잘 일치함을 알 수 있었다.



Fig. 5. X-ray diffraction patterns of as-grown ZnO thin film.

2. ZnO 박막의 성장 조건

PLD법에 의한 ZnO 박막 성장은 Al₂O₃ 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 화학 부식 하고, 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압 력하에서 기판의 온도를 380~420 ℃로 변화 시키면서 성장하였다. 그림 6 은 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온 도를 400 ℃로 하여 성장한 ZnO 박막의 광발광 스펙트럼으로 10 K일 때 375.9 nm (3.2983 eV)에서 엑시톤 방출 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 엑시톤에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있 는 것으로 성장된 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 이러한 측정 결과로부터 ZnO 박막의 최적 성장조건은 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도가 400 ℃임을 알 수 있었다. 이때 성장된 ZnO 박막 표면은 그림 7에서 보는 봐와 같이 고르게 잘 성장되었음을 알 수 있었 다. 또한, 기판의 온도를 400 ℃로 하여 성장한 ZnO 박막의 두께는 a-step profilometer로 측정한 결과, 2.9 µm로 성장되었음을 알 수 있었다.



Fig. 6. PL spectrum at 10 K for various substrate temperature of ZnO thin films.



Fig. 7. Surface morphology of as-grown ZnO thin film

제 2절 Hall 효과

성장된 ZnO 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K 까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들의 이동도 µ 값은 그림 8에 나타내었 다. 그림 8에서 보는바와 같이 이동도(mobility) 가 상온에서는 299 cm²/V· sec 였으며 Fujita²⁶⁾의 결과와 같이 77 K에서 293 K까지는 격자 산란 (lattice scattering), 30 K에서 77 K까지는 불순물 산란(impurity scattering) 에 기인한 것으로 생각된다. 운반자 농도(carrier density) 는 온도 1/T 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수에 대한 n 값은 그림 9와 같다. 활성화 에너지 Ed 는 n∝ exp(-Ed/KT) 로부터 그림 6 의 ln n 과 온도 1/T에 따른 기울기에서 구한 결과 58 meV 였다. 또한 Hall 효과 측정값으로 부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 ZnO 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n 형 반도체임을 알 수 있었다.



Fig. 8. Temperature dependence of mobility for ZnO thin films.



Fig. 9. Temperature dependence of carrier density for ZnO thin film.

제 3절. 광흡수 스펙트럼 분석

ZnO 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293K에서 10K까지 온도 를 변화시키면서 측정하여 그림 10에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조 사광의 에너지 (hv)에 대응하는 광흡수 계수 (a)를 구하고 (ahv)²~(hv-*E_v*)의 관계로 부터 에너지 갭을 구하여 표 1에 모았다.



Fig. 10. Optical absorption spectra according to temperature variation of ZnO thin film.

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy(eV)			
293	367.9	3.3701			
250	367.5	3.3737			
200	366.7	3.3810			
150	366.0	3.3874			
100	365.5	3.3921			
77	365.3	3.3940			
50	365.1	3.3958			
30	365.0	3.3968			
10	364.9	3.3975			

Table 1. Peaks energy of optical absorption spectra according to temperature variation of ZnO thin film

그림 11은 ZnO 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성 을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식²⁷⁾인

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$
(22)

을 잘 만족하고 있다. 여기서, E_g(0)는 0 K에서의 에너지 갭, α와 β는 상수 이며, E_g(0)는 3.3973 eV이고 α는 2.69×10⁻⁴ eV/K, β는 463 K였다.



Fig. 11. Temperature dependence of energy gap in ZnO thin film. (the solid line represents the Varshni equation.)

제 4절 광전류 스펙트럼 분석

그림 12는 ZnO 박막의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K 에서 10 K 까지 온도를 변화시키면서 측정한 결과이고 온도에 따르는 광전류 봉우리의 위치는 표 2에 정리하였다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지갭에 해당하 는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단과장대 에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우 리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는 ZnO 박막은 정방정계 (tetragonal)구조로 성장되어 spin-orbit splitting 과 non cubic crystalline field 의 동시 효과에 의하여 band splitting 이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory 에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았 으며, 이 때 P-like궤도는 P_x, P_y, P_z와 같이 세 개의 준위로 나누어 질 수 있 다고 보았다. 정방정계(tetragonal)구조는 3개의 봉우리 A(Γ₇→Γ₆), B(Γ₆→Γ ₆), C(Γ₇→Γ₆)전이에 의한 것으로 분석되고²⁸⁾ 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 그림 13에 보였다.



Fig. 12. Photocurrent spectra of ZnO thin film

Temp.(k)		Wavelengt	h	Energy — difference	Value	Δcr or	Fine	
	(nm)	(eV)	symbol	$(E_1 \text{ or } E_2)$	obtained by Eq. (2)	Δso	Structure	
							$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
	367.9	3.3701	E _p (293.L)	(E ₁) 0.0026	0.0039	Δcr	(or A∞ excitoon	
293	367.6	3.3727	E _n (293,M)				$B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$	
	363.4	3.4117	E _p (293.S)	(E ₂)-0.0390	-0.0411	Δso	(or B_{∞} excitoon $C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
							(or C∞ excitoon	
							$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
050	367.6	3.3727	E _p (250.L)	(E1) 0.0028	0.0038	Δcr	(or A ₁ excitoon B(Γ ₆ →Γ ₆)	
250	363.1	3.4145	E _p (250,M) E _p (250,S)	(E ₂)-0.0390	-0.0412	Δso	(or B_1 excitoon $C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
							(or C ₁ excitoon	
							$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
	067 1	0.0760	F (900 L)	(E) 0.0094	0.0026	A	(or A ₁ excitoon	
200	366.0	3.3700	$E_p(200.L)$ E (200.M)	(E ₁) 0.0024	0.0036	Δcr	$B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$	
200	362.7	3 /183	$E_p(200.M)$ E (200 S)	(E ₂)=0.0391	-0.0414	480	(or B ₁ excitoon	
	502.1	0.4100	Ep(200.3)	(E ₂) 0.0551	0.0414	Δ50	$C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
							(or C ₁ excitoon	
							$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
	366.1	3.3866	E _p (150.L)	(E ₁) 0.0027	0.0038	Δcr	(or A_1 excitoon $B(\Gamma_c \rightarrow \Gamma_c)$	
150	365.8	3.3893	E _p (150.)				(or B ₁ excitoon	
	361.7	3.4277	E _p (150.S)	(E ₂)-0.0384	-0.0401	Δso	$C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
							(or C ₁ excitoon	
							$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
	365.6	3 3019	E(100I)	(F.) 0.0028	0.0030	Acr	(or A ₁ excitoon	
100	365.3	3 3940	$E_{p}(100.L)$ E (100 M)	(E1) 0.0028	0.0035	ΔCI	$B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$	
100	361.2	3 4325	$E_p(100,M)$ $E_n(100,S)$	(E ₂)=0.0385	-0.0398	Aso	(or B ₁ excitoon	
	00112	0.1020	2p(10010)	(12) 010000	0.0000	200	$C(17 \rightarrow 16)$	
							$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$ (or A ₀ excitoon	
	365.3	3.3941	E _p (77.L)	(E ₁) 0.0028	0.0041	Δcr	$B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$	
77	365.0	3.3968	$E_{p}(77,M)$				(or B ₂ excitoon	
	360.9	3.4353	E _p (77.S)	(E ₂)-0.0385	-0.0398	Δso	$C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
							(or C ₂ excitoon	
							$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
	365.2	3.3949	E _p (50.L)	(E ₁) 0.0028	0.0041	Δcr	(or A ₁ excitoon	
50	364.9	3.3977	E _p (50,M)				$B(1_6 \rightarrow 1_6)$	
	360.8	3.4363	E _p (50.S)	(E ₂)-0.0386	-0.0399	Δso	$C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
							(or C ₁ excitoon	
							$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
	365 1	3 3020	E (201)	(F.) 0.0099	0.0041	A	(or A ₁ excitoon	
30	364.8	3,3086	E _p (30.L) E (30.M)	(E1) 0.0028	0.0041	ΔCr	$B(\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6)$	
50	360.7	3.4373	E _p (30,S)	(E ₂)-0.0387	-0.0400	Δso	(or B_1 excitoon $C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
							(or C ₁ excitoon	
							$A(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
	365.0	3.3968	E _p (10.L)	(E1)0.0028	0.0041	Δcr	(or A_1 excitoon $B(\Gamma_c \rightarrow \Gamma_c)$	
10	364.7	3.3996	E _p (10,M)				(or B ₁ excitoon	
	360.6	3.4382	E _p (10.S)	(E ₂)-0.0386	-0.0399	Δso	$C(\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6)$	
							(or C ₁ excitoon	

Table 2. Temperature dependence of PC peaks for ZnO thin film



Fig. 13. Fine structure for energy level of ZnO

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline filed의 동시 효 과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을 Hamilton matrix²⁹⁾

$$\mathbf{E}_{1(2)} = \frac{1}{2} (\bigtriangleup \mathbf{so} + \bigtriangleup \mathbf{cr}) - (+) \left[\frac{1}{4} (\bigtriangleup \mathbf{so} + \bigtriangleup \mathbf{cr})^2 - \frac{2}{3} \bigtriangleup \mathbf{so} \bigtriangleup \mathbf{cr} \right]^{\frac{1}{2}} (23)$$

로 표현하였다. 단 여기서 E₁과 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 E₁ = E_{FX}(B) - E_{FX}(A)이고 E₂ = E_{FX}(B) - E_{FX}(C)이다. E₁과 E₂는 각각 Δcr과 Δso값을 찾는 산파역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로 부터 E₁과 E₂값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δcr과 spin-orbit splitting Δso값을 찾았다. 또한 ZnO 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 E_g(T)인 Varshni 관계식으로 부터 10 K때의 표 1의 에너지 띠 간격 E_g(10) 값과 10 K때 표 2의 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 표기해 exciton 양자수 n값을 확인 하였다. ZnO 박막의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한 E₁과 E₂는 각각 다음과 같다.

 $E_1 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,L) = 3.3996 - 3.3968 = 0.0028 \text{ eV}$

E₂ = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,S) = 3.3996 - 3.4382 = - 0.0386 eV (24) E₁과 E₂값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

 $\Delta cr = 0.0041 \text{ eV}, \Delta so = 0.0399 \text{ eV}$ (25) 이다. 이 값들은 Shay³⁰⁾등이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting Δcr 0.0038 eV와 0.0003 eV의 오차값을 갖으며 일치하고, spin-orbit splitting Δso 0.0399 eV 값과 잘 일치함을 알 수 있었다. Varshni의 $E_g(T)$ 공식 (22)로부터 10 K일때의 에너지 띠 간격 $E_g(10)$ 값은 표 1에서 3.3975 eV 이고, 표 2에서 10 K일 때 E_{PP}(10,L) = 3.3968 eV 이 므로 E_g(10) = E_{FX} + E_{PP}(10,L) = E_{FX} + 3.3968 eV에서 E_{FX} = 3.3975 - 3.3968 = 0.0007 eV이다. 그러므로 free excition binding energy E_{FX} = 0.0007 eV 이다. 표 1에서, 10 K일 때, E_g(10) = 3.3975 eV이고 표 2에서 10 K일 때 E_{PP}(10,L) = 3.3968 eV이다. E_g(10) = E_{FX}(10) + E_{PP}(10,L)이므로 E_{FX}(10) = E_g(10) - E_{PP}(10,L) = 3.3975 - 3.3968 = 0.0007 = 0.0007 eV 이다. 이 값 은 E_{FX}(10) = E_{FX} /n² = E_{FX}/1² = 0.0007 eV와 일치한다. 따라서 10 K일 때 광 전류 봉우리 장파장대의 에너지 E_{PP}(10,L)은 n = 1일 때 가전자대 Γ₇에서 전 도대 Γ₆로 뜰떠 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, 3.3996 eV = 3.3975 eV+ (3.3996 -3.3968) eV - E_{FX}가된다. 그래서 E_{FX} = 0.0007 eV = 0.0007 eV/1² 이여서 E_p(10, M) 봉우리는 가전자대 Γ₆에서 전도대 Γ₆에서 아래로 에너지가 0.0006 eV 간격인 n=1인 궤도로 들떠 생긴 B₁-exciton 봉우리이다. E_p(10, M)과 E_p(10, L)의 에너지 간격이 겉보기의 0.0028 eV가 아니고 (24)식에 따 라 crystal field splitting ΔCr인 0.0041 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} = 0.0007 eV = 0.0007 eV/1² 이여서 E_p(10, S) 봉우리는 가전자대 Γ₇에서 전도대 Γ₆ 밑으로 0.0007 eV 아래에 있는 n=1인 궤도로 들떠 생긴 C₁-exciton 봉우리이다. E_p(10, M)과 E_p(10, S) 사이의 에 너지 간격은 겉보기의 0.0386 eV가 아니고 spin orbit splitting ΔSo인 0.0399 eV이다. 30 K일 때 표 1에서 E_g(30) = 3.3968 eV이다. 이 온도일 때 표 2에서 광전류 장파장대의 에너지 E_{PP}(30,L) = 3.3958 eV이다. E_{FX}(30) = E_g(30) - E_{PP}(30,L) = 3.3968 - 3.3958 = 0.0010 eV이다.

E_{PP}(30,L)은 E_{FX}/1² = 0.0006 eV이어서 0.0003 eV 오차의 값을 갖는 n = 1일 때 A₁-exciton봉우리이다. 마찬가지로 E_{PP}(30,M)는 (3)식의 Δcr과 0.0013 eV의 오차를 갖고 n = 1일 때의 B₁-exciton봉우리이다. 마찬가지로 (24)식의 Δcr와 Δso와의 합계 0.0026 eV의 오차를 갖고 E_{PP}(30,S)도 n=1
 일 때 가전자대 Γ₇에서 전도대 Γ₆로 들떠 생긴 C₁-exciton 봉우리이다.

50 K일 때 표 1에서 E_g(50) = 3.3958 eV이다. 이 온도일 때 표 2에서 E_{PP}(50,L) = 3.3949 eV이다. E_{FX}(50) = E_g(50) - E_{PP}(50,L) = 0.0009 eV이 어서 E_{FX}/1² =0.0007 eV과 이여서 0.0002 eV 오차의 값을 갖는다. 따라서 E_{PP}(50,L)은 n = 1일 때 A₁-exciton봉우리이다. 마찬가지로 E_{PP}(50,M)는 (24)식의 Δcr와 0.0013 eV의 오차를 갖고 n = 1일 때의 B₁-exciton 봉우리 이다. 마찬가지로 (3)식의 Δcr와 Δso와의 합계 0.0025 eV의 오차를 갖고 E_{PP}(50,S)도 n = 1일 때 가전자대 Γ₇에서 전도대 Γ₆로 들떠 생긴 C₁exciton봉우리이다.

표 1에서77 K일 때 E_g(77) = 3.3941 eV이다. 표 2에서 E_{PP}(77,L) = 3.3940 eV이다. E_{FX}(77) = E_g(77) - E_{PP}(77,L) = 0.0001 eV이어서 E_{FX}/n²의 n = 2일 때 A₂-exciton봉우리이다. 따라서 E_{PP}(77,M)은 n = 2인 B₂- exciton 봉우리이며 E_{PP}(77,S)은 n = 2인 C₂-exciton 봉우리이다. 이런 방법으로 실행 하여 표 2의 Fine structure에 표시하였다. 특히 293 K 일때 표 1의 E_g(293)은 표 2의 E_{PP}(293.L)과 같고, 3.3701 eV이여서 ZnO 는 Π-VI족 화 합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 3.3701 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}/n²이여서, E_g(293)과 E_{PP}(293,L)은 n = ∞인 A_∞-exciton 봉우리이며 Varshni의 E_g(T)인 공식 (1)은 온도 변화에 대응하여 가전자대 가전자대 Γ₇ 에서 전도대 Γ₆로 들떠 생긴 A_∞-exciton봉우리 즉 A-exciton 봉우리들임이 확인되었다.

제 5장 결 론

ZnO 박막을 펄스 레이저 증착(PLD)법으로 성장하였다. ZnO 박막의 최적 성장 조건은 100 mJ/pulse 레이저 에너지 및 10 Pa의 Ar 기체 압력하에서 기판의 온도가 400 ℃ 일때 였고, 이 때 광발광 스펙트럼의 엑시톤 방출 (exciton emission) 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $8.27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 과 299 cm²/V·s³인 n 형 박막이였다. 운반자 농도의 온도의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변하였으며, ln n 과 온도 1/T에서 구한 활성화 에너지는 58 meV 였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 구한 에너지 띠 갭 E_g(T)는 Varshni equation의 $E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT^2}{T+\beta}$ 에서 $E_g(0)$ 는 3.3973 eV이고 a는 2.69×10⁻⁴ eV/K, β는 463 K였다. $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 의 Γ_7 준위와 전도대 Γ_6 사이의 에너지 간격임을 알았다.

10 K의 광전류 spectrum값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δcr값은 0.0041 eV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 의 Γ₆ 준위와 전도대 Γ₆사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δso 값 은 0.0399 <u>e</u>V이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 Γ₇ 준위와 전도대 Γ₆사이에 존재하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리는 n=1일때 A₁-, B₁-와 C₁-exciton 봉우리였다.

Reference

- K. Vanheusden, C.H. Seuger, W.L. Wareen, and M.J. Hampdensmith," Doped ZnO thin films as anode materials for organic light emitting diodes", J. Lumin,. 75, p. 11, 1979.
- M.H. Koch, P.Y. Timbrell, R.N. Lamb, "Violet luminescience emitted from ZnO films deposited on Si substrate by rf magnetron sputtering", Semicond. Sci. Technol., 10, p. 1523, 1995
- Masanri Sugiura, Yuu Nakashima and Takuya Nakasaka, "Fabrication of semiconducting ZnO nanobelts using a halide source and their photoluminescience properties", Applied Surface Science, 197/198, p.472, 2002
- Kodata. M, Kondo. C, Ikeda. T and Kasqunami. "Temperature dependence of excitionic luminescience from nanocrystalline ZnO films", T, Japan J. Appl. Phys. Suppl. **29(1)**, p.159, 1990
- Wu. M.S, Azuma. A and Kawabata."Characterization of suputtered ZnO thin film as sensor and actuator for diamond AFM probe", A, J. Appl. Phys., 62, No.6, p.2482, 1987
- Mitsuyu. T, Ono. S and Wasa. K, "Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization", J. Appl. Phys., 44, p. 1061, 1973
- Yoshiki Nakata, Tatsuo Okada and Mitsuo Maeda, "Deposition of Zno film by pulsed laser deposition at room temperature", Applied Surface Science, 197/198 p.368, 2002
- Syuichi Takada, "Crystal growth of undoped ZnO films on Si substrates under different sputtering condictions", J. Appl. Phys., 73, p. 4739, 1973
- 9) Ambia. M.G, Islam. M.N and Obaidul Hakim. M, "Influence of the

annealing condictions on the properties of ZnO thin films", Solar Energy Materials and Solar Cells, **28**, p. 103, 1992

- Labeau. M, Rey. P, Joubert. J.C and Delabouglise. G, "The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low press TCVD", Thin Solid Films, **213**, p. 94, 1992
- Tammenmaa. M and Niinisto. L, " A simple and novel route for the preparation of ZnO nanodors", Thin Solid Films, **124**, p. 125, 1985
- G. Hass, "Physics of Thin Film", (Academic Press, N. Y., 1977) 4, pp. 97-134
- 13) H. Asai and K. Oe, J. Appl. Phys., 54, 2052 (1983)
- 14) K. Henry and J. K. Butler, "Semiconductor lasers and Heterojunction LED", (Academic Press, New York, 1977), 47, pp. 298-302
- 15) J. Petruzzello, B. L. Greenberg, J. Appl. Phys., 63, 2299 (1988)
- V. Swaminathan and A. T. Macrander, "Materials aspects of GaAs and InP based structures", (Prentice Hall, Inc., 1991) 23, pp. 185-186
- 17) K. Lischka, E. J. Fantner, T. W. Ryan, and H. Sitter, Appl. Phys. Lett., 55, pp. 1309 (1989)
- 18) R. Dupuis, J. C. Bean, J, M. Brown, A. T. Macrander, R. C. Miller and L. C. Hopkins, J. Electric. Mat., 16, P. 69 (1987)
- 19) L. J. van der pauw, Philips Tech. Res. 13, 1 (1958)
- 20) R. D. Chwang, B. J. Smith, and C. R. Crowell, Solid State Electronics, 17, 1217 (1974)

- 21) L. J. Van der pauw, Philips. Tech. Res. 20, 220 (1959)
- 22) T. M. Baleshta and J. D. Keys, Am. J. Phys., 36, 28 (1968)
- 23) Patric. M. Hemenger, Rev. Sci. Instrum., 44, 698 (1973)
- B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions" Caddson-Wesley, chap. 11, 1985
- 25) Y.Chen, D.M. Bagnall, H.J.Koh and T.Yao,"Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc dxide", J. Appl. Phys., 84, p. 3912, 1998
- H. Fujita, "Electron radition damage in Cadium-Selenide crystal at liquid-helium temperrature", Jpn. J. Phys. Soc., 20, p.109, 1965
- 27) Y. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe²⁺ in ZnSe", Physica. 34, p. 149, 1967
- 28) K. Hummer, " Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon", Phys. Stat. Sol., 56, p.249, 1973
- 29) D. D. Hopfield, S. E. Stokowski, R. Dingle and J. V. Dilorenzo,
 "The optical properties of ZnO thin films", Phys. Rev. B7, 195, p. 4568, 1973
- 30) J. L. Shay and J. H. Wernick, "The band structure of ZnO calculated by the pseudopotential method", J. Phys. Soc., 33 ,No. 6, p. 1561. 1972