

2007年 2月

博士學位論文

*Hot Wall Epitaxy(HWE)* 방법에 의한  
*CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>* 단결정 박막 성장과 광전기적  
특성 연구

朝鮮大學校 大學院

物理學科

房眞珠

*Hot Wall Epitaxy(HWE)* 방법에 의한  
 $CdIn_2S_4$  단결정 박막 성장과 광전기적  
특성 연구

*The Study of Growth and Opto-electrical  
Characterization of  $CdIn_2S_4$  Single Crystal Thin Film  
by Hot Wall Epitaxy*

2007 年 2 月 23 日

朝鮮大學校 大學院

物理學科

房 眞 珠

*Hot Wall Epitaxy(HWE)* 방법에 의한  
 $CdIn_2S_4$  단결정 박막 성장과 광전기적  
특성 연구

指導教授 洪 光 俊

이 論文을 理學博士學位 論文으로 提出함.

2006 年 10 月

朝鮮大學校 大學院

物 理 學 科

房 眞 珠

# 房眞珠의 博士學位論文을 認准함

委員長	<u>全北大學校 教授</u>	印
委員	<u>朝鮮大學校 教授</u>	印
委員	<u>朝鮮大學校 教授</u>	印
委員	<u>朝鮮大學校 教授</u>	印
委員	<u>東新大學校 教授</u>	印

2006 年 12 月

朝鮮大學校 大學院

# 목 차

## ABSTRACT

I. 서론	1
II. 이론	4
A. 에너지 띠 구조	4
1. 전도띠 구조와 띠간격	4
a. $\Gamma$ 띠와 Kane 모형	4
b. $L$ 띠와 $X$ 띠	7
2. 호울(Hole)띠의 구조	8
B. 전기수송이론	8
1. Boltzmann 전기수송방정식	9
2. 전기수송상수	10
a. $\Gamma$ 띠에 대한 수송상수	10
(1) 운반자 이동도	10
(2) Hall 계수	11
(3) Hall 산란인자	11
b. 다중띠 Hall 효과와 전기전도도	11
3. 산란기구	12
a. $\Gamma$ 띠에서의 산란	12
b. $L$ 및 $X$ 띠에서의 산란	13
c. 호울(Hole)띠의 산란	13
C. 광발광	13
1. 발광성 재결합 과정	13
2. Exciton 재결합	16
a. 자유 exciton	16
b. Bound exciton	16
3. 띠간 재결합	17

4. 띠와 불순물간의 재결합 .....	18
5. 주개-받개 쌍 재결합 .....	19
6. <i>Phonon</i> .....	21
7. 깊은 준위에 의한 전이 .....	22
III. 실험 및 측정 .....	23
A. 다결정 합성용 수평전기로 제작 .....	23
B. $CdIn_2S_4$ 다결정 합성 .....	25
C. <i>HWE</i> 에 의한 $CdIn_2S_4$ 단결정 박막성장 .....	25
D. 결정구조 .....	27
E. <i>Hall</i> 효과 측정 .....	27
F. 광전류( <i>Photocurrent</i> ) 측정 .....	27
G. 광발광( <i>Photoluminescence</i> ) 측정 .....	31
H. $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 열처리 조건 .....	31
IV. 실험 결과 및 고찰 .....	34
A. $CdIn_2S_4$ 의 결정구조 및 조성비 .....	34
1. $CdIn_2S_4$ 다결정의 결정구조 .....	34
2. <i>HWE</i> 에 의한 $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 성장 조건 .....	37
3. $CdIn_2S_4$ 박막의 화학 양론적 조성비 .....	41
B. $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 <i>Hall</i> 효과 .....	42
C. $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 광흡수 .....	45
D. $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 광전류 .....	48
E. $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 광발광 .....	54
1. <i>As-grown</i> $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 <i>PL</i> 스펙트럼 .....	54
2. <i>Cd, In, S</i> 분위기에서 열처리한 $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 <i>PL</i> 스펙트럼 .....	57
V. 결 론 .....	62

*References* .....65

## List of Tables

Table 1. Annealing condition .....	32
Table 2. EDS data of CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> polycrystal and single crystal thin film ...	41
Table 3. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> single crystal thin film .....	45
Table 4. Temperature dependence of PC peaks for CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> single crystal thin film .....	50



## List of Figures

Fig. 1. Band structure of CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> in the Brillouin zone	5
Fig. 2. Radiative recombination process across the band gap	15
Fig. 3. Horizontal furnace for synthesizing of CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> polycrystal	24
Fig. 4. Block diagram of the hot wall epitaxy	26
Fig. 5. Block diagram of DCXD	28
Fig. 6. Block diagram of Hall effect measuring system	29
Fig. 7. Block diagram of photocurrent measuring system	30
Fig. 8. Block diagram of photoluminescence measuring system	33
Fig. 9. X-ray diffraction patterns of CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> polycrystal	35
Fig. 10. Lattice parameter $a_0$ of CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> polycrystal	36
Fig. 11. PL spectrum at 10 K for various substrate temperature	38
Fig. 12. Double crystal X-ray rocking curve of CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> single crystal thin films measured growth temperature of substrate of 420 °C	39
Fig. 13. Back-reflection Laue patterns for the (110) plane	40
Fig. 14. Temperature dependence of mobility for CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> single crystal thin film	43
Fig. 15. Temperature dependence of carrier density for CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> single crystal thin film	44
Fig. 16. Optical absorption spectra according to temperature variation of CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> single crystal thin film	46
Fig. 17. Temperature dependence of the energy gap in CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> single crystal thin films(The solid line represents the fit to the Varshni equation)	47
Fig. 18. Photocurrent spectra of CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> single crystal thin film	49
Fig. 19. Fine structure for energy level of CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	51
Fig. 20. Photoluminescence spectrum of as-grown CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> single crystal thin film at 10 K	56
Fig. 21. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> single	

	crystal thin film annealed in Cd vapour .....	58
Fig. 22.	Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> single crystal thin film annealed in S vapour .....	60
Fig. 23.	Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> single crystal thin film annealed in In vapour .....	61

# *ABSTRACT*

## *The Study of Growth and Opto-electrical Characterization of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy*

Jin-Ju Bang

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

Department of Physics,

Graduate School of Chosun University

A stoichiometric mixture of evaporating materials for CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by hot wall epitaxy(HWE) system. The source and substrate temperatures were 630 °C and 420 °C, respectively. The crystalline structure of single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction(DCXD). The carrier density and mobility of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are  $9.01 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and  $219 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  at 293 K, respectively. From the optical absorption measurement, the temperature dependence of energy band gap on CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin films was found to be  $E_g(T) = 2.7116 \text{ eV} - (7.74 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2 / (T + 434 \text{ K})$ . The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> have been estimated to be 0.1291 eV and 0.0248 eV, respectively, by means of the

photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model. These results indicate that the splitting of the  $\Delta_{\text{So}}$  definitely exists in the  $\Gamma_5$  states of the valence band of the  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{GaAs}$  epilayer. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the  $A_1^-$ ,  $B_1^-$ , and  $C_1^-$ -exciton peaks for  $n=1$ . After the as-grown  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  single crystal thin films was annealed in Cd-, S-, and In-atmospheres, the origin of point defects of  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  single crystal thin films has been investigated by the photoluminescence(PL) at 10 K. The native defects of  $V_{\text{Cd}}$ ,  $V_{\text{S}}$  obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the S-atmosphere converted  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  single crystal thin films to an optical n-type. Also, we confirmed that In in  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{GaAs}$  did not form the native defects because In in  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  single crystal thin films existed in the form of stable bonds.

# I. 서 론

$\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 는 I-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 2.62 eV인 직접천이형 반도체로서 photo-voltaic optical detectors[1], solar cells[2], light emitting diodes(devices)[3], nonlinear optics[4, 5], solar energetic, optoelectronics, parametric oscillators[6], various semiconductor devices[7]등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 따라서 양질의  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성연구가 활발하게 진행되어 오고 있다.

주요 연구자들의  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정의 성장방법과 그의 물성연구결과를 연대별로 조사해보면 다음과 같다. 1971년에 Ichiro Sudo[8]등은 Bridgman방법으로  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정을 성장시켜 Hall 효과를 측정하여 비저항, 이동도 등을 조사하였고, 1972년에 Sin-Ichi Katsuki[9]는  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 의 경험적인 유사 포턴설 방법으로 에너지 밴드 구조를 분석하였다.

1973년에 C. F. Schwerdtfe[10]는  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정의 전도전자 유효질량의 패러데이 효과를 측정하여 분석하였으며, 1974년에 Hiizu Fujita[11]등은  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정을 Stockbarger 방법으로 성장시켜 광학적 반사를 연구하여 에너지 밴드갭을 분석하였다.

1976년에 Saburo Endo[12]등은 수평 Bridgman법으로 단결정을 성장하여 Laue pattern과 etch pattern으로부터 단결정 성장방향을 결정하였으며, 에너지 밴드 구조, 분순물 준위 및 캐리어의 scattering mechanism을 분석하였고, 1977년에 Katsuaki Sato[13]등은 chemical-transport방법으로  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정을 성장시켜  $\text{CdIn}_2\text{S}_4:\text{Cr}$ 의 광전도의 전도현상과 광발광을 측정하여 발광 mechanism을 연구하였다.

1978년에 E. Grilli[14]등은 chemical-transport방법으로  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정을 성장시켜 photoluminescence를 분석하였으며, 1978년에 A. Anedda[15]등은  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정을 chemical-transport방법으로 성장시켜 광전도도 반응시간, 수명시간, 트랩 밀도 및 전도전자 관련 연구를 하였다.

1979년에 N. Graber[16]등은  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정의 광학적 흡수와 광발광을 조사하여 위치 대칭(site symmetry)을 연구하였고, 1980년에 E. Grilli[17]등은 Bridgman방법을 이용하여  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정을 성장시켜 광발광을 측정하여 광발광 스펙트럼의 반폭치 에너지와 exciton emission energy를 조사하였다.

1983년에 M. Guzzi[18]등은  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정의 광발광을 측정하여 광발광 붕괴시간을 분석하였으며, 1984년에 A. N. Georgobiani[19]등은 chemical-transport technique을 이용  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정을 성장시켜 광발광을 측정하여 불순물 준위와 깊은 준위(deep level)을 분석하였다.

1985년에 S. Charbonneau[20]등은  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정을 chemical-transport technique을 이용  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정을 성장시켜 포화 광전도도 스펙트럼을 측정하여 밴드띠간 불순물 준위와 재결합 과정을 연구하였고, 1996년에 N. N. Syrbu[21]등은  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  결정의 적외선 굴절률을 측정하여 굴절률 스펙트럼으로부터 포논 파라미터와 유전 상수를 계산하였다.

2000년에 N. Yu. Safontseva[22]등은  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  결정의 x-ray 분광법과 이론적 계산으로부터 전기적인 에너지 밴드띠 구조를 연구하였으며, 2000년에 A. A. Lavrent'ev등[23]은 화학적 수송법으로  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정을 성장하여 실험적인 방법으로 전기적인 사중극을 연구하였다.

2000년에 I. I. Burakov[24]등은  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  나노 노드의 합성, X-ray 패턴으로부터 격자상수와 TEM 형상을 연구하였고, 2001년에 J. Q. H[25]등은 Scission-template-transportation법으로  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  결정을 성장하여 결정구조와 XPS로부터 결합 에너지를 구하였다.

2003년에 Jun Lu[26]등은  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정을 수평 Bridgman법으로 성장하여 ESR 측정으로부터 도우프된 Ce원자의 이온격자 자리에 대해 연구하였으며, 2006년에 Bharat B. Kale[27]등은  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  박막을 전도성 박막위에 성장시켜 결정구조, 성분 조성비 및 광학적 에너지 갭을 연구하였다.

2006년에 A. V. Kokate[28]등은  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  박막을 성장시켜 결정표면, 광전셀을 제작하여 입사광에 대한 유효면적 및 효율을 연구하였다.

이와 같이  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정의 성장방법은 vertical Bridgman method, chemical transport reaction method, iodine vapor transport method, chemical vapor transport method[29], chloride vapor phase epitaxy, low-pressure metal organic chemical vapor deposition technique(MOCVD),

halogen vapor-phase epitaxy(VPE), molecular-beam epitaxy(MBE), metalorganic molecular-beam epitaxy(MOMBE), solvent를 사용한 traveling-heater method(THM)[30], hot wall epitaxy(HWE) 등이 있다.

이 방법들 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 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[31, 32]. 또한 지금까지 문헌조사에 의하면 여러 가지 성장 방법으로 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정을 성장시켜 그의 물성에 관한 연구가 이루어져 보고되었으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 기본 물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6 N의 Cd, In, S 시료를 mole 비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)로부터 결정 구조 및 격자 상수를 확인하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막은 HWE 방법으로 합성된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 다결정을 증발원으로 하여 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs(100) 기판 위에 성장시켰다. 결정성은 PL의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 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. 성장된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 Cd, In 및 S 증기 분위기에서 각각 열처리한 후 광발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주개에 구속된 exciton(D<sub>0</sub>, X)과 중성 받개에 구속된 exciton(A<sub>0</sub>, X)에 의한 복사 발광 봉우리 I<sub>2</sub>와 I<sub>1</sub> 및 SA emission에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다.

## 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 방법중 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[33], Seitz[34]에 의해 K 대칭점들 부근에서의 파동 함수와 유효 질량을 구하기 위하여 처음으로 제안되었고 Dresselhaus[40], Dingle[35]등과 Kane[36, 37], Cardona[38]등에 의해 여러 반도체의 연구에 적용되어 왔으며, Kane[39]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.



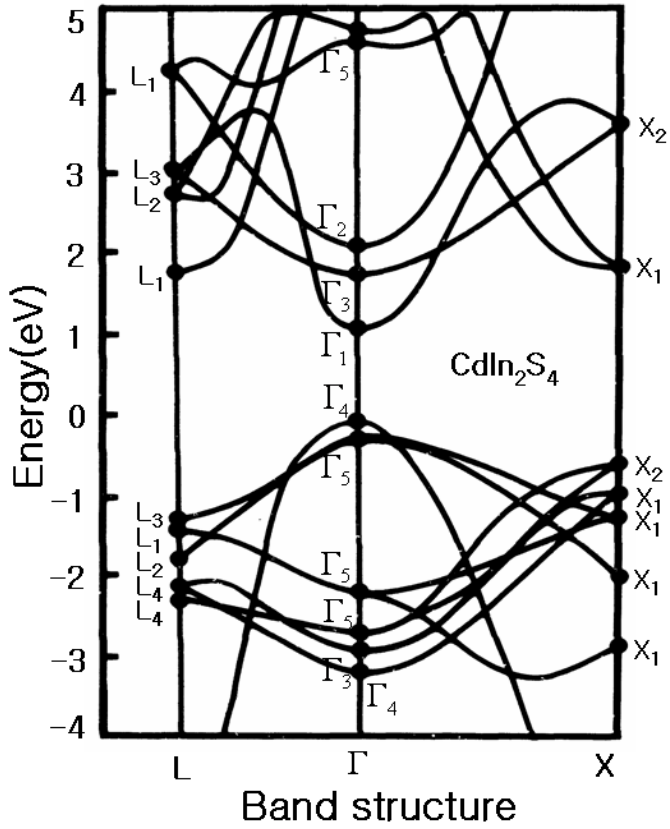


Fig. 1. Band structure of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> in the Brillouin zone

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[41]에 의하면 에너지 띠의 굴곡은 단지 격자 팽창에만 의존하고, 유효질량 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, A는 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 띠간격  $E_0(T)$ 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[42].

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

여기에서, 첨자 t와  $\ell$ 은 각각 가로와 세로 방향을 의미하며 타원체 등에너지면의 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[43].

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

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

Cardona등에 의하면 Kane에 의한  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  섭동론은 L 점에 적용될 수 있고 [44], 그 띠 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[45]

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

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 등에너지 면을 갖는다. 여기에서는 호울이 띠 끝 부근에 국한되어 있기 때문에 모두 구형 에너지 면을 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[36].

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

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

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

여기서,  $P^2$ 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 분포함수  $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ 를 알아야 한다[46]. 이 분포 함수는 Boltzmann 방정식을 계산하여 구할 수 있다.

## 1. Boltzmann 전기수송 방정식

Fletcher[47]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  $\vec{k}$ ,  $E(\vec{k})$ ,  $f_0(E)$ 라 할 때, 아주 작은 전기장  $\vec{F}$ 와 임의의 자기장  $\vec{B}$ 가 그 물질에 작용하면 평형상태의 전자 분포함수는 다음과 같이 변화하게 된다[48].

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

여기서  $f_0(E)$ 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[49]을 풀어서 결정한다.

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

여기서,  $-e$ 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.

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

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

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

이 식에서,  $V(\vec{k}, \vec{k}')$ 는  $\vec{k}$  상태의 한 전자가  $\vec{k}'$  상태로 천이 되어질 확률이며 산란기구(scattering mechanism)에 의존한다. 구대칭 vally 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[47].

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

여기서,  $\vec{k}_t = (k_x, k_y, 0)$ 와  $\vec{z} = (0, 0, 1)$ ,  $P_i$ 는  $k = |\vec{k}|$ 의 scalar 함수이다. 그러므로 식 (14)의 해로부터  $P_i$ 를 구할 수 있고  $P_i$ 로부터 전기전도도 텐서와 수송상수를 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  $\sigma_{ij}$

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

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.

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

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  $x$  방향으로 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 위와 같고 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[50]등은 L와 X 띠에 대하여  $\mu B \ll 1$  일 경우 근사적으로 에너지 면을 등방성으로 계산할 수 있다는 것을 보였다.

Ehrenreich[51]등과 Beer[52]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[49]는 확인하였다. 위의 가정하에서  $z$  축의 자기장  $B$ 에서 세로 전류 밀도와 가로 전류 밀도는 다음과 같다[42].

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

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

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 항으로 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[53, 54]
- (2) 변형 포텐셜의 음향 모드 산란[55]



- (3) 압전 모드 산란[56]
- (4) 띠간 산란[57]
- (5) 이온화된 불순물 산란[58]
- (6) 중성불순물에 의한 산란[59]

### **b. $L$ 및 $X$ 띠에서의 산란**

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

### **c. 호울띠의 산란[60]**

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 여기시키느냐에 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 기여

하는 재결합은 주로 복사성 재결합으로 대표적인 발광 모형들은 그림 2에 나타내었다. 각종 자극에 의해 반도체 결정내에 전자와 정공의 쌍이 여기되면 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. 이 밖에도 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[61].

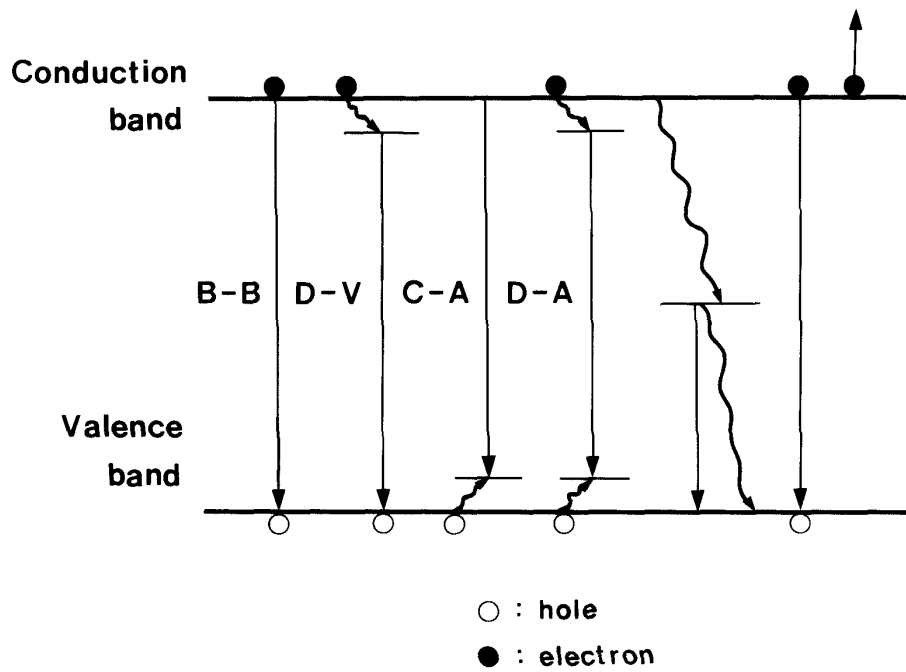


Fig. 2. Radiative recombination process across the band gap

## 2. Exciton 재결합

저온에서 관측할 수 있는 에너지 띠틈 근처의 날카로운 봉우리는 exciton에 의한 발광이다. 일반적으로  $kT > E_x$ 인 온도 영역에서는 에너지 띠틈 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 띠틈 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

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

로 주어진다. 이때  $\mu$ 는 환산 질량으로써  $1/\mu = 1/m_e + m_h$ 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[62]. 자유 exciton은 결합에너지가 아주 적으므로 아주 저온에서만 관찰할 수 있다.

### b. Bound exciton

반도체내의 불순물들이 존재하면 exciton은 마치 수소 원자 2개가 수소분

자를 형성하듯이 불순물에 속박되어 복합체를 이루는데 이를 bound exciton(BE)라 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[63] 그 관계식은 Hayne's rule

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

이다. 여기에  $E_i$ 는 주개 혹은 받개의 이온화에너지이고 일반적으로  $a \neq 0$ 이며  $b$ 는 주개나 받개들의 이온화에너지가 상당히 다를 때 유용하다. Halsted[64] 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. 띠틈간 재결합

Exciton에 의한 발광은 저온에서만 볼 수 있으며  $kT > E_x$ 인 온도에서는 exciton이 붕괴된다. 이런 경우 전자와 정공은 띠틈 전이에 의해 재결합하게 된다. 광 흡수 계수가  $\alpha(\nu) = (h\nu - E_g)^{1/2}$ 인 직접전이형 띠틈 구조의 반도체

에서 발광 봉우리의 모양은 낮은 에너지 쪽으로  $h\nu \sim E_g$ 인 sharp cut-off를 가지며 높은 에너지쪽으로는  $\exp(-h\nu/kT)$ 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[65, 66].

#### 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  $h\nu$ [67]는

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

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

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

로 주어진다[67]. 이 식에서 알 수 있듯이 낮은 에너지 쪽은  $E_g - E_{A,D}$ 의 문턱 에너지를 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[68] 등은 이를 piezoelectric phonon들이나 이온화된 불순물, exciton등에 의해 형성되는 내부의 미세 전기장때문이라고 설명했다. C-A 전이의 세기는 Williams[69]등의 계산에 의하면

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

로 주어진다. 여기에서  $\tau$ 는 모든 재결합 과정들을 고려해서 계산한 소수 전자(minority carrier)들의 평균 수명이다. 위 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 의존형태는 Arrhenius의 식인

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

형태로 나타나며 이로부터 활성화 에너지를 구할 수 있고[70] 간단하지는 않으나 발광의 세기로부터 불순물 농도를 알아내기도 한다[71].

## 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

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

으로 주어진다. 여기에서  $e^2/\epsilon r$ 은 DAP 전이의 나중 상태인 이온화된 주개와 받개 사이의 정전기적 에너지이고  $E_{vdw}$ 는 처음상태의 van der Waals 상호작용

용 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  $E_D \leq 20 \sim 50$  meV이므로 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 재결합을 때문에 멀리 떨어져 있는 얇은 준위의 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[70]. 또한 Yu[71]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 운반자들사이의 재결합은 DAP 재결합과 비슷한 형태로 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 변



하고 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 낮은 준위의 불순물, 즉 주로 주개가 이온화되어 DAP 발광이 점점 사라지고 F-B 재결합이 커진다[72]. 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[73-75].

## 6. Phonon

화합물 반도체에서 exciton과 edge 발광 스펙트럼의 특징은 일정한 에너지 간격으로 분리된 몇 개의 봉우리가 나타난다. 이것은 phonon이 방출과정에 의해 수반되는 exciton이나 edge 발광 과정에서 결정격자와 강하게 열결되어 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. Hopefield[76]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[77]. 깊은 준위에 의한 발광의 공통적인 특징은 phonon의 참여가 많아서 발광 봉우리가 broad하다[78]. 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.

### Ⅲ. 실험 및 측정

#### A. 다결정 합성용 수평 전기로 제작

본 실험에서 사용한 다결정 합성용 수평 전기로는 그림 3과 같이 제작하였으며 로의 길이는 45 cm이다. 발열선으로는 kanthal 선( $\phi$  : 1.6 mm)을 사용하였으며 주위에는 내열시멘트(HACT-160)와 단열시멘트(INCT-120 G)로 둘러 싸여 있다. 전기로에서 뽑아낸 19개의 단자들은 가변저항(variable resistor)과 병렬로 연결시켜 전기로의 온도구배를 외부에서 쉽게 조절할 수 있도록 하였다. 로의 내부에는 길이 1 m의 alumina tube( $\phi$  : 30 mm)를 넣어 고정된 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.

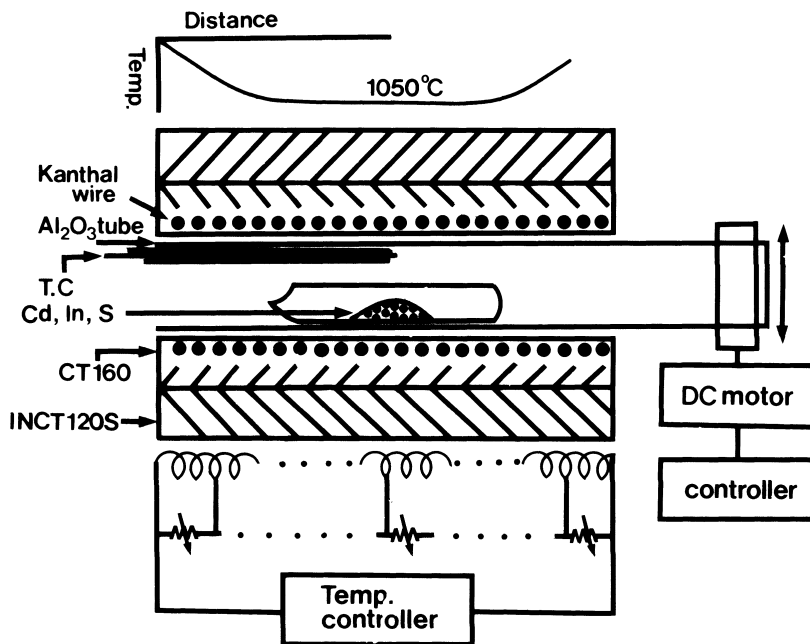


Fig. 3. Horizontal furnace for synthesizing of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> polycrystal

## B. $CdIn_2S_4$ 다결정 합성

성분 원소인 Cd(Aldrich, 6 N), In(Aldrich, 6 N), S(Aldrich, 6 N)를 몰비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어  $3 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. 그림 3에서 보는바와 같이 ampoule을 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분 원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 노심관의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시켰다. 그리고, ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 1050 °C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시켜 다결정  $CdIn_2S_4$  덩어리(ingot)을 제조하였다. 이렇게 합성한  $CdIn_2S_4$  다결정은  $CdIn_2S_4$  단결정 박막 성장용 HWE source로 사용했다.

## C. HWE에 의한 $CdIn_2S_4$ 단결정 박막성장

$CdIn_2S_4$  단결정 박막 성장을 위하여 그림 4와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기관으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 텅스텐선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된  $CdIn_2S_4$  다결정의 분말을 사용하였고, 기관은 반절연성 GaAs(100)을 사용하였다.  $CdIn_2S_4$  단결정 박막은 합성된  $CdIn_2S_4$  다결정 분말을 증발원으로 하고 반절연성 GaAs(100) 기관을  $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ 의 5:1:1로 혼합한 용액에서 chemical etching 하여 기관으로 사용하였으며, 기관과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고, 내부의 진공도를  $10^{-6}$  torr로 배기시킨 후, 증발원과 기관의 온도를 조절하여 GaAs(100) 기관위에  $CdIn_2S_4$  단결정 박막을 0.5  $\mu\text{m}$ /hr 성장 속도로 성장시켰다.

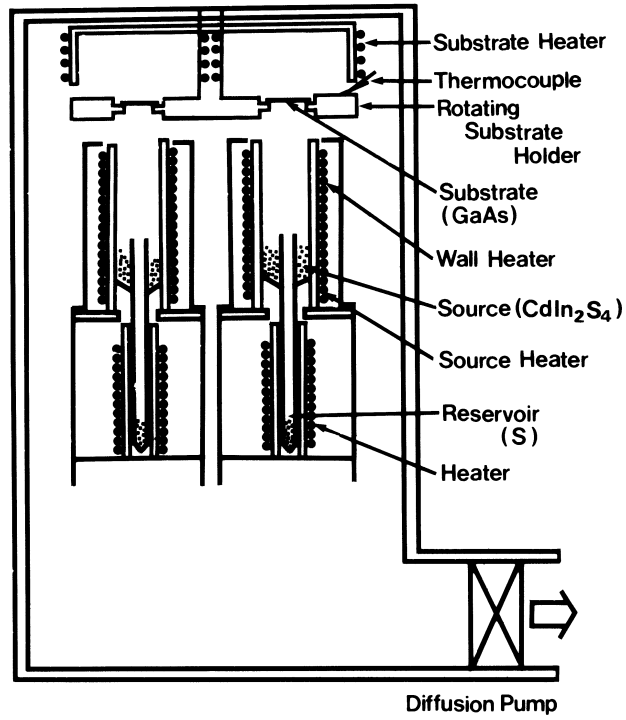


Fig. 4. Block diagram of the hot wall epitaxy

## D. 결정구조

합성된  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 을 powder 방법으로 이용하여 결정구조, 격자상수를 측정하였으며, HWE 방법으로 성장된  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  박막의 결정성은 그림 5와 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. 이때 사용한 측정개략도는 그림 6과 같다.

## F. 광전류(Photocurrent) 측정

$\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막표면에 단색광을 쬐 여 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류를 측정하기 위해 그림 7과 같은 개략도에 따라 회로를 만들고 광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(Ithaco, 391 A)로 증폭하고 X-Y recoder(MFE, 815 M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrel Ash, 82-00, f:0.5 m series용)는 1180 grooves/nm( $\lambda$  : 190 ~ 910 nm)를 사용하였다.

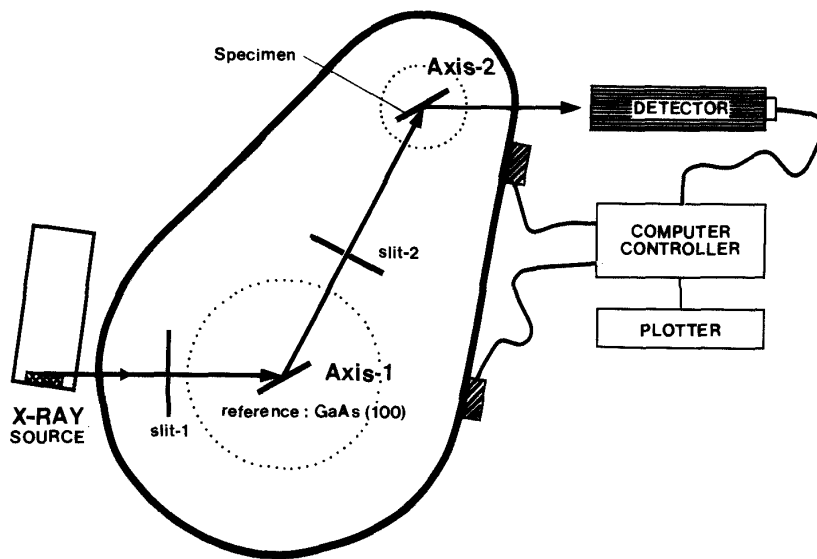


Fig. 5. Block diagram of DCXD(Double-crystal X-ray diffraction)



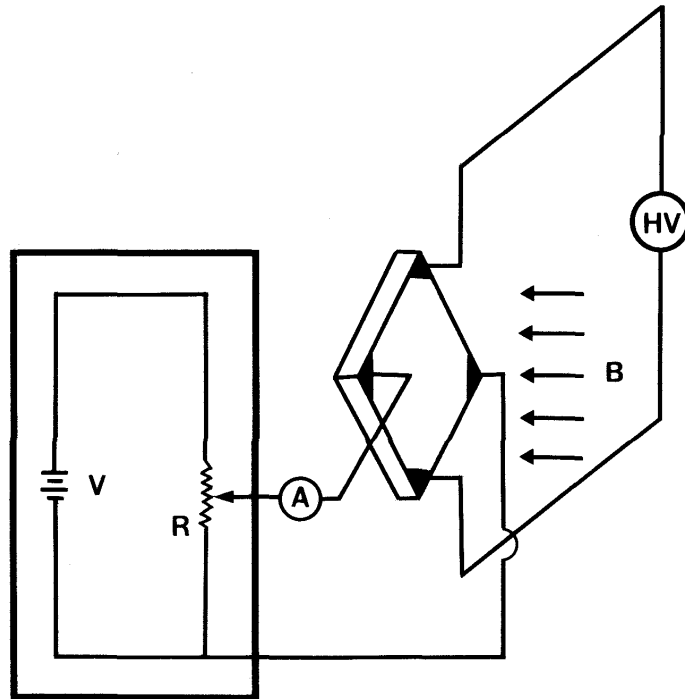


Fig. 6. Block diagram of Hall effect measuring system

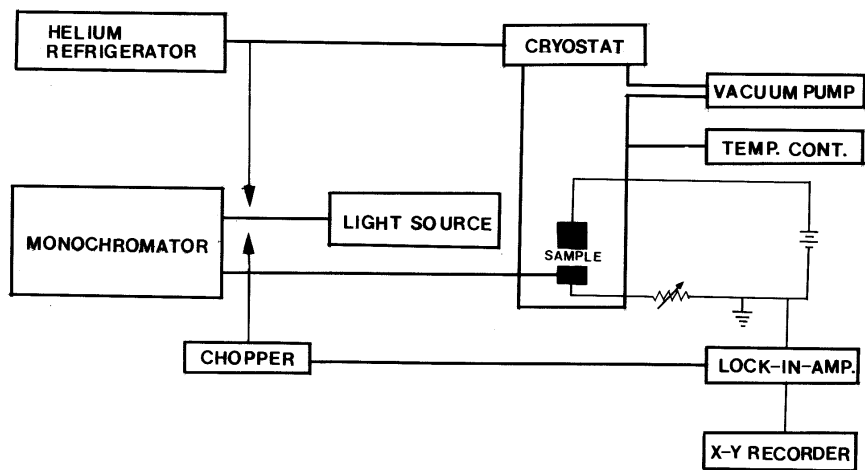


Fig. 7. Block diagram of photocurrent measuring system

## G. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 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. 이때 사용한 측정 장치의 개략도는 그림 8과 같다.

## H. $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 단결정 박막의 열처리 조건

성장된  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막을 Cd, In과 S 증기 분위기에서 각각 열처리하였다. Sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 PL 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Cd 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Cd 0.0015 gr을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어  $10^{-6}$  torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Cd 증기압을  $10^{-6}$  torr로 유지하면서 450 °C에서 1 시간동안 열처리하였다. In 증기 분위기에서 열처리하기 위해 In 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법으로 진공 봉입하여 ampoule의 In 증기압을  $10^{-6}$  torr로 유지하면서 850 °C로 30 분동안 열처리하였다. S 증기 분위기에서 열처리하기 위해서 S 0.0015 gr을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공 봉입하여 ampoule의 S 증기압이  $10^{-3}$  torr로 유지하면서 450 °C로 30 분동안 열처리하였다. 이때  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  셀의 열처리 조건은 표 1과 같다.

Table 1. Annealing condition

Sample	Annealing condition
CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : Cd	Cd 0.0015 g (450 °C, 1 hr) Cd vapour Pressure : 10 <sup>-6</sup> Torr
CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : In	In 0.0015 g (850 °C, 30 min) In vapour Pressure : 10 <sup>-6</sup> Torr
CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : S	S 0.0015 g (450 °C, 30 min) S vapour Pressure : 10 <sup>-3</sup> Torr

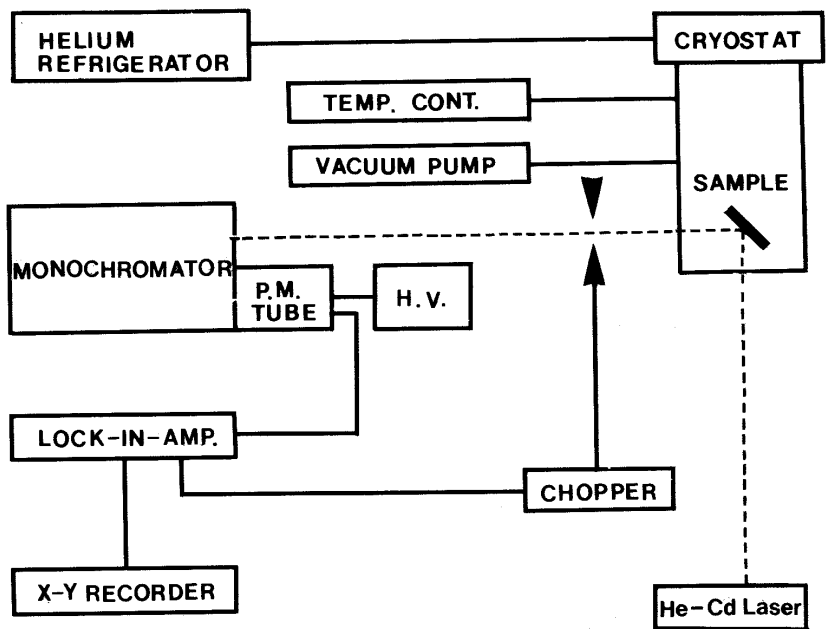


Fig. 8. Block diagram of photoluminescence measuring system

## IV. 실험 결과 및 고찰

### A. $CdIn_2S_4$ 의 결정구조 및 조성비

#### 1. $CdIn_2S_4$ 다결정의 결정구조

합성된  $CdIn_2S_4$  다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 그림 9에 보였다. 그림 9의 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한  $\theta$ 값이 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 입방계(cubic)로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자 상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[79]으로 구한 결과를 그림 10에 보였다. 그림 10에서 보는 바와 같이  $a_0=10.83 \text{ \AA}$ 였다. 이 값은 Ravhi[80]등이 보고한 격자 상수  $a_0 = 10.819 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

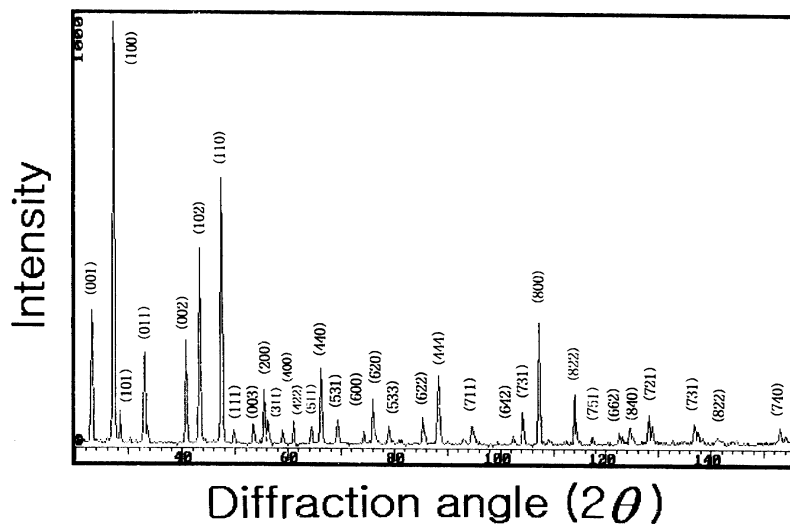


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> polycrystal

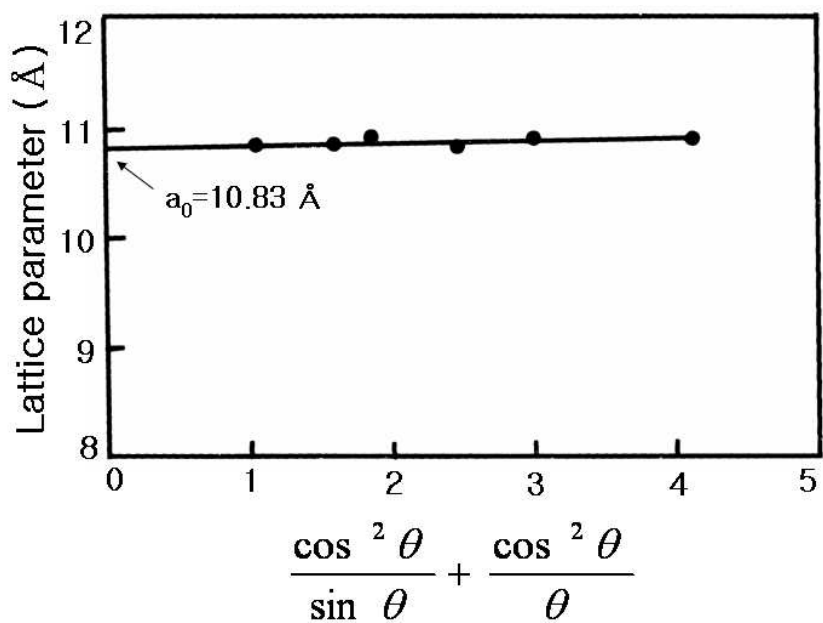


Fig. 10. Lattice parameter  $a_0$  of  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  polycrystal



## 2. HWE에 의한 $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 성장 조건

HWE에 의한  $CdIn_2S_4$  단결정 박막 성장은 우선적으로 반질연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 400~440 °C로 변화시키면서 성장시켰다. 그림 11은 기판의 온도를 420 °C로 하여 성장한  $CdIn_2S_4$  단결정 박막의 광발광(photoluminescence) 스펙트럼으로 10 K일 때, 463.9 nm(2.6726 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때, exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된  $CdIn_2S_4$  단결정 박막의 이중 결정 X-선 회절 곡선(DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, 그림 12와 같이 기판의 온도가 420 °C일 때 반폭치(FWHM) 값이 127 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터  $CdIn_2S_4$  단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C임을 알 수 있었다.  $CdIn_2S_4$  단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 그림 13과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\gamma$ 와  $\delta$ 를 Greninger[81] 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려  $CdIn_2S_4$  단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과, 그림 13은 (110)면으로 성장된  $CdIn_2S_4$  단결정 박막임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 630 °C, 기판의 온도를 420 °C로 하여 성장한  $CdIn_2S_4$  단결정 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer로 측정한 결과, 2.4  $\mu\text{m}$ 로 성장되었음을 알 수 있었다.

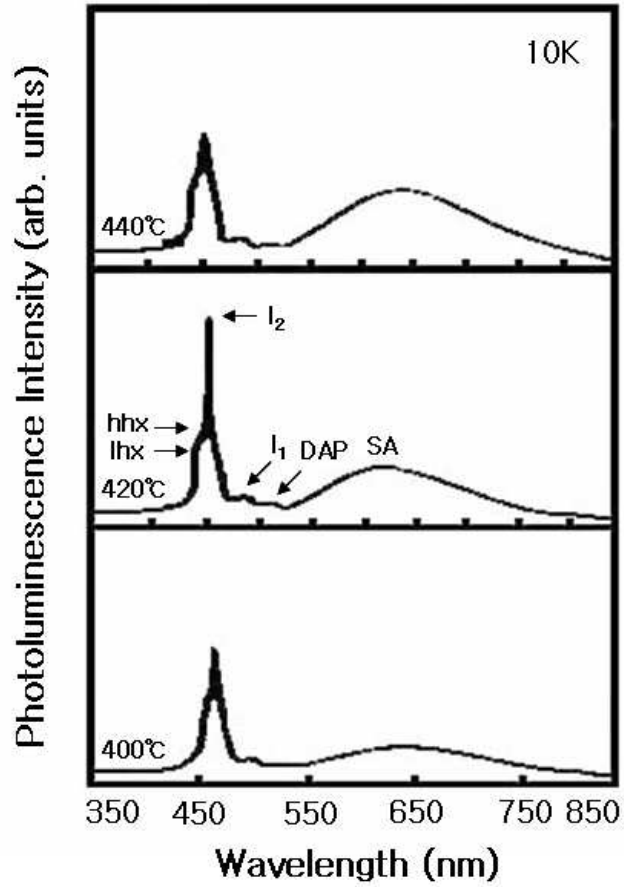


Fig. 11. PL spectrum at 10 K for various substrate temperature

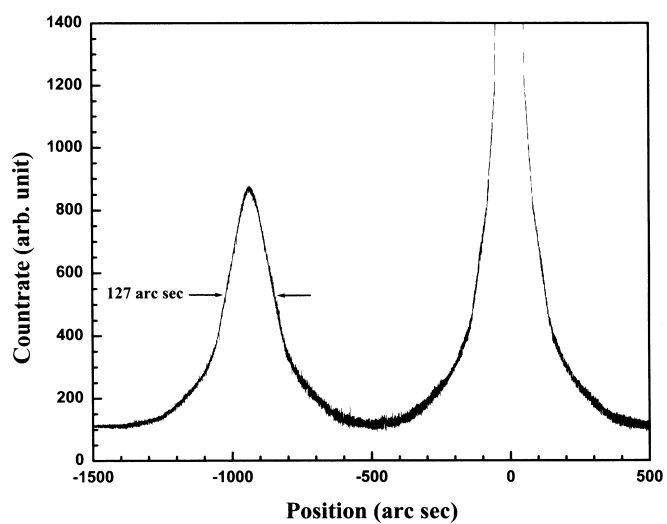


Fig. 12. Double crystal X-ray rocking curve of  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  single crystal thin films measured growth temperature of substrate of  $420\text{ }^\circ\text{C}$

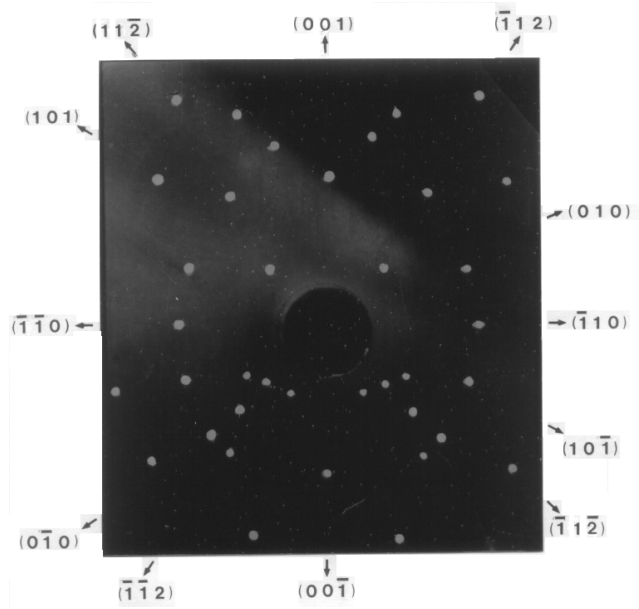


Fig. 13. Back-reflection Laue patterns for the (110) plane

### 3. $CdIn_2S_4$ 박막의 화학 양론적 조성비

$CdIn_2S_4$  다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 표 2에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Cd, In과 S에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 측정했으며, Cd과 In은 L-선의 특성 X-선을 이용하고, S는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 표 2에서 보는 바와 같이 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이  $\pm 1\%$  오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

Table 2. EDS data of  $CdIn_2S_4$  polycrystal and single crystal thin film

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting(%)	Growth(%)	Starting(%)	Growth(%)
Cd	22.857	23.442	23.442	22.927
In	46.667	45.667	45.667	46.459
S	30.476	29.991	29.991	30.614

## B. $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 Hall 효과

HWE 방법에 의하여 성장된  $CdIn_2S_4$  단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도를 변화시키면서 측정하였으며 이동도  $\mu$ 의 온도의존성은 그림 14에 나타내었다. 그림 14에서 보는바와 같이 이동도가 상온에서는  $219 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  였으며 온도 변화에 따른 이동도 변화는 77 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering)에 기인한 것으로 여겨지며, 30 K에서 77 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 의한 것으로 보여지는데 이러한 격자 산란은 0 K 이상의 온도에서 격자원자의 열 진동 결과로서 이들 진동은 격자의 주기적 potential을 방해하고 carrier와 격자 사이에 에너지를 전달한다. 격자 진동은 온도가 증가함에 따라서 커지며 격자 산란은 고온에서 우세(domain)하게 된다. 따라서 이동도는 온도가 증가함에 따라 감소하며 격자산란에 기인한 이동도는  $T^{-3/2}$ 에 비례하여 감소한다. 또한 불순물 산란은 하전된 carrier가  $CdIn_2S_4$  단결정 박막의 성장 과정에서 유입된 이온화된 불순물과 작용한 결과로 하전된 carrier는 Coulomb force 상호작용으로 편향되며 불순물 산란의 확률은 음과 양으로 하전된 이온농도의 합인 이온화된 불순물의 합 농도에 의존한다. 불순물 산란은 격자 산란과 달리 고온에서 우세화(domain)하지 못한다. 그러나 그것은 carrier들이 빨리 움직여서 불순물 근처에 머무는 시간이 짧아 효과적으로 상관될 수 없기 때문이며 불순물 산란에 의한 이동도는  $T^{3/2}$ 에 비례하여 증가한다. 이것은 Fujita[82]등의 연구결과와 잘 일치하였다. Carrier density는 온도  $1/T$ 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수에 대한  $n$ 값은 그림 15와 같다. 활성화 에너지  $E_d$ 는  $n \propto \exp(-E_d/KT)$ 로부터 그림 15의  $\ln n$  과 온도  $1/T$ 에 따른 기울기에서 구한 결과 124 meV였다. 또한 Hall 계수들이 음의 값이어서  $CdIn_2S_4$  단결정 박막은 n형 반도체임을 알 수 있었다.

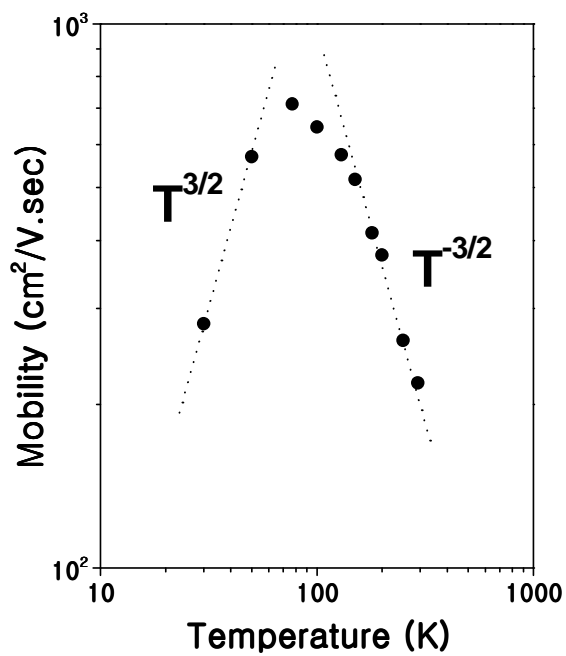


Fig. 14. Temperature dependence of mobility for CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film

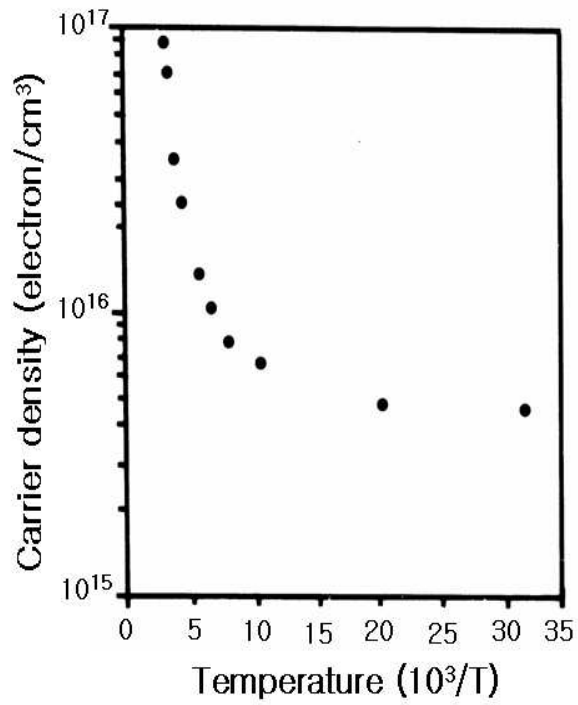


Fig. 15. Temperature dependence of carrier density for CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film



### C. $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 광흡수

$CdIn_2S_4$  단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K 까지 온도를 변화시키면서 측정하여 그림 16에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지( $h\nu$ )에 대응하는 광흡수 계수( $\alpha$ )를 구하고  $(\Delta h\nu) \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 표 3에 모았다.

Table 3. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of  $CdIn_2S_4$  single crystal thin film

Temp.(K)	Wavelength(nm)	Energy(eV)
293	473.2	2.6202
250	469.5	2.6407
200	465.6	2.6628
150	462.3	2.6818
100	459.7	2.6970
77	458.8	2.7023
50	457.9	2.7076
30	457.5	2.7100
10	457.3	2.7112

그림 17은  $CdIn_2S_4$  단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식[83]인

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (49)$$

을 잘 만족하고 있다. 여기서,  $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 상수이며,  $E_g(0)$ 는 2.7116 eV이고  $\alpha$ 는  $7.74 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta$ 는 434 K이다.

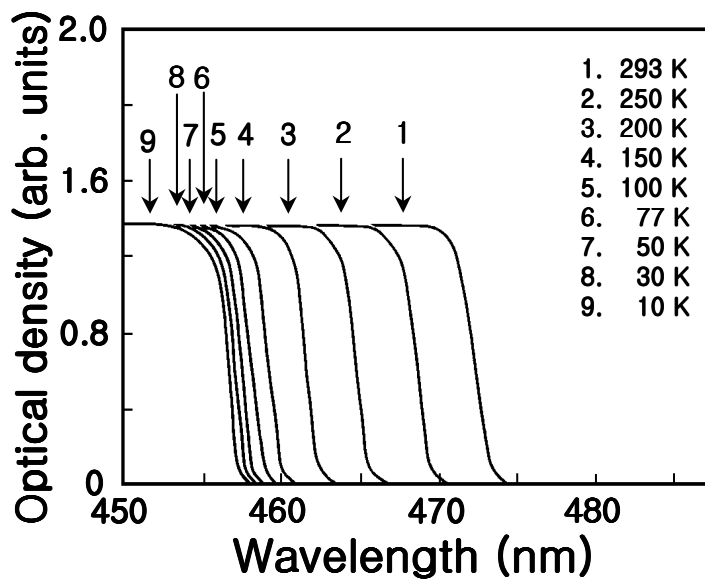


Fig. 16. Optical absorption spectra according to temperature variation of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film

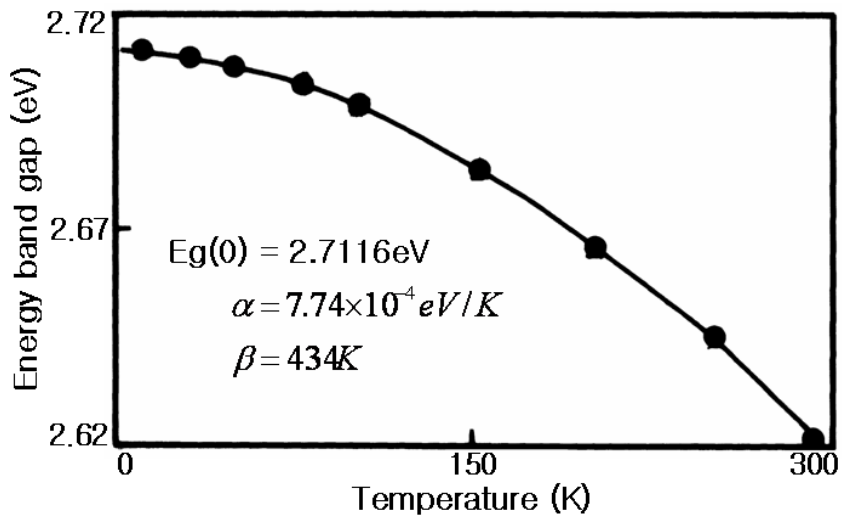


Fig. 17. Temperature dependence of energy gap in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film(The solid line represents the fit to the Varshni equation)

## D. $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 광전류

$CdIn_2S_4$  단결정 박막의 온도 변화에 의한 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 측정 한 결과는 그림 18과 같고, 온도에 따른 광전류 봉우리 위치는 표 4에 정리하였다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지 갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는  $CdIn_2S_4$  단결정 박막은 입방계(cubic) 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like 궤도는  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$ 와 같이 세 개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 입방계(cubic) 구조는 3개의 봉우리  $A(\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s))$ ,  $B(\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s))$ ,  $C(\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s))$  전이에 의한 것으로 분석되고 이와 관련된 모델의 미세 구조를 그림 19에 보였다.

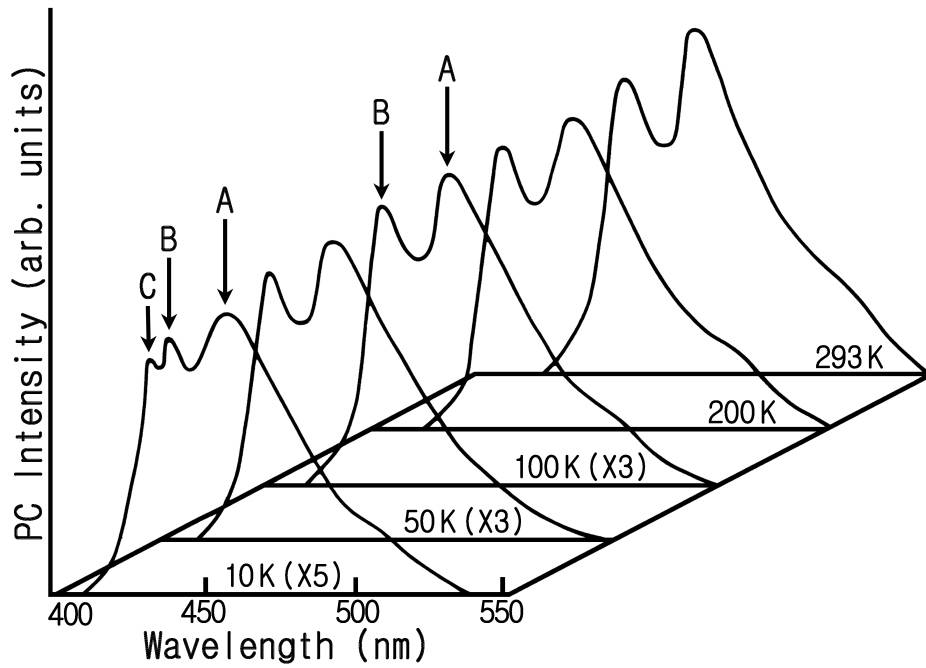


Fig. 18. Photocurrent spectra of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film

Table 4. Temperature dependence of PC peaks for CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>  
single crystal thin film

Temp.(k)	Wavelength			Energy difference (E <sub>1</sub> or E <sub>2</sub> )	Value obtained by Eq. (2)	$\Delta_{cr}$ or $\Delta_{so}$	Fine Structure
	(nm)	(eV)	symbol				
293	473.2	2.6202	E <sub>p</sub> (293,L)	0.1220	0.1220	$\Delta_{cr}$	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$
	452.6	2.7393	E <sub>p</sub> (293,M)	(E <sub>1</sub> )			(or A <sub>∞</sub> exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B <sub>∞</sub> exciton)
250	470.0	2.6379	E <sub>p</sub> (250,L)	0.1222	0.1222	$\Delta_{cr}$	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$
	449.2	2.7601	E <sub>p</sub> (250,M)	(E <sub>1</sub> )			(or A <sub>1</sub> exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B <sub>1</sub> exciton)
200	466.2	2.6594	E <sub>p</sub> (200,L)	0.1223	0.1223	$\Delta_{cr}$	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$
	445.7	2.7817	E <sub>p</sub> (200,M)	(E <sub>1</sub> )			(or A <sub>1</sub> exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B <sub>1</sub> exciton)
150	462.8	2.6789	E <sub>p</sub> (150,L)	0.1210	0.1210	$\Delta_{cr}$	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$
	442.6	2.7999	E <sub>p</sub> (150,M)	(E <sub>1</sub> )			(or A <sub>1</sub> exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B <sub>1</sub> exciton)
100	460.2	2.6941	E <sub>p</sub> (100,L)	0.1217	0.1217	$\Delta_{cr}$	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$
	440.3	2.8158	E <sub>p</sub> (100,M)	(E <sub>1</sub> )			(or A <sub>1</sub> exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B <sub>1</sub> exciton)
77	459.3	2.6994	E <sub>p</sub> (77,L)	0.1222	0.1222	$\Delta_{cr}$	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$
	439.4	2.8216	E <sub>p</sub> (77,M)	(E <sub>1</sub> )			(or A <sub>1</sub> exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B <sub>1</sub> exciton)
50	458.4	2.7047	E <sub>p</sub> (50,L)	0.1227	0.1227	$\Delta_{cr}$	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$
	438.5	2.8274	E <sub>p</sub> (50,M)	(E <sub>1</sub> )			(or A <sub>1</sub> exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B <sub>1</sub> exciton)
30	458.0	2.7071	E <sub>p</sub> (30,L)	0.1217	0.1288	$\Delta_{cr}$	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$
	438.3	2.8287	E <sub>p</sub> (30,M)	(E <sub>1</sub> )			(or A <sub>1</sub> exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B <sub>1</sub> exciton)
	435.7	2.8456	E <sub>p</sub> (30,S)	-0.0169	0.0240	$\Delta_{so}$	$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C <sub>1</sub> exciton)
10	457.8	2.7082	E <sub>p</sub> (10,L)	0.1218	0.1291	$\Delta_{cr}$	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$
	438.1	2.8300	E <sub>p</sub> (10,M)	(E <sub>1</sub> )			(or A <sub>1</sub> exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B <sub>1</sub> exciton)
	435.4	2.8475	E <sub>p</sub> (10,S)	-0.0175	0.0248	$\Delta_{so}$	$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C <sub>1</sub> exciton)

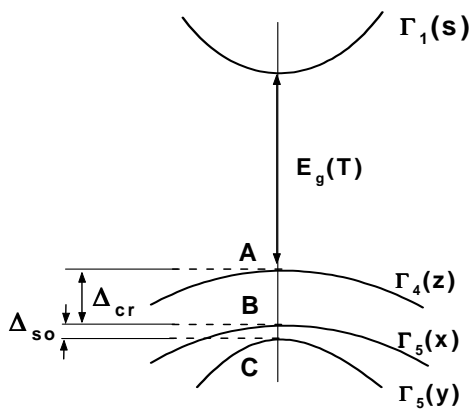


Fig. 19. Fine structure for energy level of  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을 Hamilton matrix

$$E_{1(2)} = \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cr}) - (+) \left[ \frac{1}{4}(\Delta_{so} + \Delta_{cr})^2 - \frac{2}{3}\Delta_{so}\Delta_{cr} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (50)$$

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 구했다. 또  $CdIn_2S_4$  반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격  $E_g(T)$ 인 Varshni 관계식으로 부터 10 K때의  $E_g(10)$ 값과 10 K때 광전류의 에너지의 차이로 부터 free exciton binding energy,  $E_{FX}$ 를 구했다. 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 하고자 한다.

$CdIn_2S_4/GaAs(100)$  epilayer의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한  $E_1$ 과  $E_2$ 는 각각 다음과 같다.

$$E_1 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,L) = 2.8300 - 2.7082 = 0.1218 \text{ eV}$$

$$E_2 = E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,S) = 2.8300 - 2.8475 = -0.0175 \text{ eV}$$

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

$$\Delta_{Cr} = 0.1291 \text{ eV}, \Delta_{So} = 0.0248 \text{ eV} \quad (51)$$

이다. 이 값들은 Shay[84]등이 electro-reflectance 측정하여 구한 crystal field splitting  $\Delta_{Cr}$  0.12 eV, spin-orbit splitting  $\Delta_{So}$  0.02 eV값과 일치함을 알 수 있었다. Varshni의  $E_g(T)$ 는 공식 (49)로 부터 10 K일때의  $E_g(10)$ 값은 2.7112 eV이고, 표 4에서 10 K일때  $E_{PP}(10,L) = 2.7082 \text{ eV}$ 이므로  $E_g(10) = E_{FX} + E_{PP}(10,L) = E_{FX} + 2.7082 \text{ eV}$ 에서  $E_{FX} = 2.7112 - 2.7082 = 0.0030 \text{ eV}$ 이다. 그러므로 free exciton binding energy  $E_{FX} = 0.0030 \text{ eV}$ 이다.

표 3에서, 10 K일 때,  $E_g(10) = 2.7112 \text{ eV}$ 이고 표 4에서 10 K일 때  $E_{PP}(10,L) = 2.7082 \text{ eV}$ 이다.  $E_g(10) = E_{FX}(10) + E_{PP}(10,L)$ 이므로  $E_{FX}(10) =$



$E_g(10) - E_{PP}(10,L) = 2.7112 - 2.7082 = 0.0030 \text{ eV} = E_{FX} / 1^2 = 0.0030 \text{ eV}$ 이다.

$E_{FX}(10)$ 는  $E_{FX} / 1^2$ 와 일치한다. 따라서 10 K일 때 장파장대의 에너지  $E_{PP}(10,L)$ 를 가진 광전류 봉우리는  $n = 1$ 일 때 가전자대  $\Gamma_4(z)$ 에서 전도대  $\Gamma_1(s)$ 로 뜰 때 생긴  $A_1$ -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 식 (51)의  $\Delta Cr$ 은 0.1291 eV를 갖고 중간 파장대의 에너지  $E_{PP}(10,M)$ 를 가진 광전류 봉우리는  $n = 1$ 일 때  $\Gamma_5(x)$ 에서 전도대  $\Gamma_1(s)$ 로 뜰 때 생긴  $B_1$ -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 식 (51)의  $\Delta Cr$ 와  $\Delta So$ 와의 합계 0.1539 eV를 가진  $E_{PP}(10,S)$ 도  $n = 1$ 일 때  $\Gamma_5(y)$ 에서 전도대  $\Gamma_1(s)$ 로 뜰 때 생긴  $C_1$ -exciton 봉우리이다.

30 K일 때 표 3에서  $E_g(30) = 2.7100 \text{ eV}$ 이다. 이 온도일 때 표 4에서 장파장대의 광전류 봉우리의 에너지  $E_{PP}(30,L) = 2.7071 \text{ eV}$ 이다.

$E_{FX}(30) = E_g(30) - E_{PP}(30,L) = 2.7100 - 2.7071 = 0.0029 \text{ eV} = E_{FX} / 1^2 = 0.0029 \text{ eV}$ 이어서 0.0001 eV의 오차를 갖고 일치한다. 그러므로  $E_{PP}(30,L)$ 은  $n = 1$ 일 때  $A_1$ -exciton 봉우리이다. 마찬가지로  $E_{PP}(30,M)$ 는 식 (51)의  $\Delta Cr$ 와 0.0003 eV의 오차를 갖고  $n = 1$ 일 때의  $B_1$ -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 식 (51)의  $\Delta Cr$ 와  $\Delta So$ 와의 합계 0.0011 eV의 오차를 갖고  $E_{PP}(30,S)$ 도  $n = 1$ 일 때  $\Gamma_5(y)$ 에서 전도대  $\Gamma_1(s)$ 로 뜰 때 생긴  $C_1$ -exciton 봉우리이다.

50 K일 때 표 3에서  $E_g(50) = 2.7076 \text{ eV}$ 이다. 이 온도일 때 표 4에서  $E_{PP}(50,L) = 2.7047 \text{ eV}$ 이다.

$E_{FX}(50) = E_g(50) - E_{PP}(50,L) = 0.0029 \text{ eV} = E_{FX} / 1^2 = 0.0029 \text{ eV}$ 이어서 0.0001 eV의 오차를 갖고 일치함을 알 수 있다. 따라서  $E_{PP}(50,L)$ 은  $n = 1$ 일 때  $A_1$ -exciton 봉우리이다. 마찬가지로  $E_{PP}(50,M)$ 는 식 (51)의  $\Delta Cr$ 와 0.0064 eV의 오차를 갖고  $n = 1$ 일 때의  $B_1$ -exciton 봉우리이다.

77K일 때 표 3에서  $E_g(77) = 2.7022 \text{ eV}$ 이다. 표 4에서  $E_{PP}(77,L) = 2.6994 \text{ eV}$ 이다.  $E_{FX}(77) = E_g(77) - E_{PP}(77,L) = 0.0029 \text{ eV} = E_{FX} / 1^2 = 0.0029 \text{ eV}$ 이어서 0.0001 eV의 오차를 갖고 일치함을 알 수 있다. 따라서  $E_{PP}(77,L)$ 은  $n = 1$ 일 때  $A_1$ -exciton 봉우리이다. 마찬가지로  $E_{PP}(77,M)$ 는 식 (51)의  $\Delta Cr$ 와 0.0069 eV의 오차를 갖고  $n = 1$ 이어서  $B_1$ -exciton 봉우리이다.

이런 방법으로 실행하여 표 4의 Fine structure에 표시하였다.

특히 293 K일때 표 3의  $E_g(293)$ 은 표 4의  $E_{PP}(293,L)$ 과 같고, 2.6202 eV 여서  $CdIn_2S_4$ 는 I-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 2.6202 eV인 직접 천이형 반도체임을 확인하였다.  $E_g(293)$ 과  $E_{PP}(293,L)$ 은  $E_{FX}(293) = E_g(293) - E_{PP}(293,L) = 0 = E_{FX}/n^2$ 이여서,  $E_g(293)$ 과  $E_{PP}(293,L)$ 은  $n = \infty$ 인  $A_\infty$ -exciton 봉우리이며 Varshni의  $E_g(T)$ 인 식 (49)은 온도변화에 대응하여 가전자대  $\Gamma_1(z)$ 에서 전도대  $\Gamma_1(s)$ 로 들떠 생긴  $A_\infty$ -exciton 봉우리들이 확인되었다.

## E. $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 광발광

### 1. As-grown $CdIn_2S_4$ 단결정 박막의 PL 스펙트럼

그림 20에서는 성장된(as-grown)  $CdIn_2S_4$  단결정 박막의 10 K에서 광발광 spectrum을 보였다. 그림 20에서 단파장대의 457.8 nm(2.7082 eV)와 459.2 nm(2.7 eV)는 exciton과 photon과의 상호 작용으로 polarizaton이 생기고 free exciton의 upper polarizaton  $E_X^U$ 과 lower polariton  $E_X^L$ 로 보아지나[85], 반질연성 GaAs기판 위에  $CdIn_2S_4$  단결정 박막 시료의 PL 스펙트럼이어서 다음과 같이 고찰된다

GaAs기판의  $a_0$ 값은 5.65 Å[86]이고, 본 연구에서 이 기판 위에 성장한  $CdIn_2S_4$  단결정 박막의  $a_0$ 값은 10.83 Å이다.

$CdIn_2S_4$  단결정 박막의  $a_0$ 값은 GaAs기판의  $a_0$ 값보다 큰 값이여서 GaAs기판 위의  $CdIn_2S_4$ 에 압축성 응력을 주어  $CdIn_2S_4$ 는 stress을 받는다. 그래서,  $CdIn_2S_4$  단결정 박막에  $\vec{k} = 0$ 에서 축퇴되었던 가전자대가 격자 부정합으로 인해 발생하는 변형에 의해 갈라지면서 heavy-hole-exciton(hhx, 2.7000 eV)과 light-hole-exciton(lhx, 2.7082 eV)로 분리된다고 본다. 이때 lhx와 hhx는

$$2.7000 = hhx = E_g(10) - \delta E_X^{hh} \quad (52)$$

$$2.7082 = lhx = E_g(10) - \delta E_X^{lh} \quad (53)$$

으로 표현된다 식 (52)와 (53)에서  $\delta E_X^{\text{hh}}$ 와  $\delta E_X^{\text{lh}}$ 는 각각  $\vec{k}=0$ 에서 stress에 따라 변하는 heavy-hole-exciton과 light-hole-exciton의 binding energy이다. 이와 같은 결과는 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막이 격자 완화(lattice relaxation) 없이 pseudomorphic하게 성장되었음을 말해준다.

10 K일 때,  $E_g$ 를 2.7112 eV로 하여 식 (53)으로 부터 구한 free excitation binding energy  $\delta E_X^{\text{lh}}$ 는 0.0030 eV로서 Shay[84]등이 reflectivity로부터 구한 exciton binding energy인 0.004 eV와 거의 일치한다.

Fig. 20에서 가장 우세하게 보이는 463.9 nm(2.6726 eV)인 I<sub>2</sub>봉우리는 neutral sulfur vacancy  $V_S^0$ 인 주개에 구속된 exciton(D<sup>0</sup>, X)[87]으로 보인다. I<sub>2</sub>의 에너지  $h\nu$ 는 2.6726 eV이고

$$h\nu = E_g - E_{\text{FX}} - E_{\text{BX}} \quad (54)$$

식 54에서  $E_{\text{BX}}$ 는 bound exciton의 binding energy이므로  $V_S^0$ 인 donor에 구속된 exciton(D<sup>0</sup>, X)의 binding energy는 0.0356 eV이다. 주개  $V_S^0$ 의 이온화 에너지는 Halsted[88]등에 의해

$$\frac{E_{\text{BX}}}{E_D} \cong 0.2 \quad (55)$$

와 같은 공식을 사용한다.  $E_D$ 는 주개의 이온화 에너지이므로  $E_D$ 값이 0.1780 eV 정도임을 알 수 있다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반치폭(full width half maximum : FWHM)값은 14 meV였다. 또한, I<sub>2</sub>(D<sup>0</sup>, X)에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다. 더욱이 자유전자와 받개 hole(FA) 사이의 재결합 방출은 501.1 nm(2.4743 eV)에 맞추어져 있다. FA 방출은 받개에 대신한다.

524.6 nm(2.3634 eV) peak는 donor-acceptor paire(DAP)의 재결합으로 인한 PL peak, 640.3 nm(1.9363 eV) peak는 self activated(S.A) 광발광 봉우리로 생각된다.

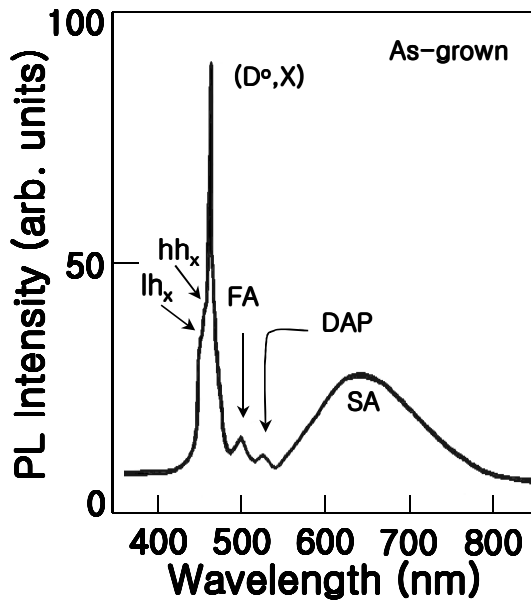


Fig. 20. Photoluminescence spectrum of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film at 10 K

## 2. Cd, In, S 분위기에서 열처리한 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 PL 스펙트럼

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 450 °C의 Cd 분위기에서 1 시간 동안 열처리하고, 10 K에서 측정한 PL spectrum을 그림 21에 보였다. 열처리 이전의 10 K때의 PL spectra인 그림 20과 비교하면 그림 21에서는 FA 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. FA의 사라짐은 V<sub>cd</sub>의 반개 준위나 In<sub>cd</sub>와 Cd<sub>in</sub>과 같은 본질적 결함의 준위와 연관된것이다.

Sulfur와 치환된 어떤 불순물을 I<sub>S</sub>로 표기하고 I<sub>S</sub>가 이온화되어, I<sub>S</sub><sup>+</sup>라고 표기한다. V<sub>Cd</sub><sup>-2</sup>와 I<sub>S</sub><sup>+</sup>의 결합인 (V<sub>Cd</sub>-I<sub>S</sub>)<sup>-1</sup>의 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하고, complex acceptor라고도 호칭한다.

Cd 분위기에서 열처리하여 V<sub>Cd</sub><sup>-2</sup> site가 Cd로 채워지고, (V<sub>Cd</sub>-I<sub>S</sub>)<sup>-1</sup>형태의 SA center가 없어서 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에 의한 broad한 PL peak도 나타나지 않는다고 본다. Cd 분위기의 열처리로 그 이전보다 donor-acceptor pair(DAP) 재결합에 의한 발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다. Cd 분위기에서 열처리 하므로써 acceptor의 수가 증가했고, donor의 수는 처음부터 더 많이 생겨있다고 보아 DAP 봉우리의 세기가 더 증가하였다고 본다. I<sub>2</sub> 봉우리는 거의 변화 하지 않았는데 hhx, lhx 및 SA등은 없어졌다.

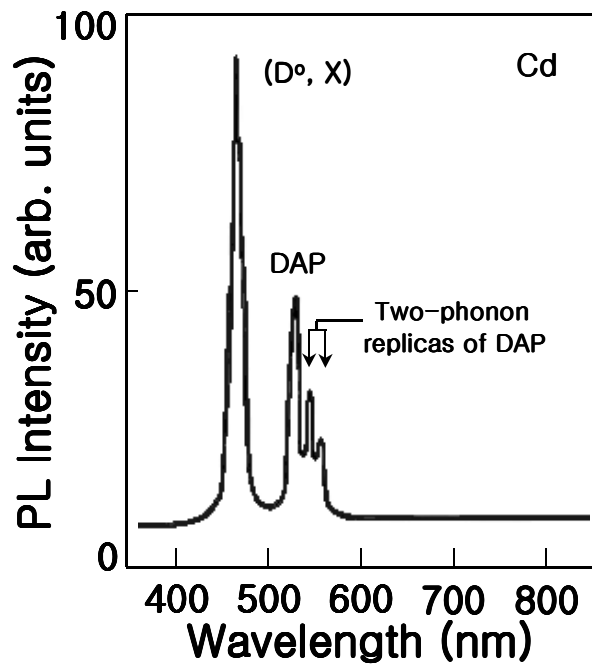


Fig. 21. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film annealed in Cd vapour

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 S 분위기에서 30 분간 450 °C에서 열처리하여 10 K에서 측정한 PL spectrum를 그림 22에 보였다. 그림 22에서 보는 바와 같이 h<sub>hx</sub>, l<sub>hx</sub>와 I<sub>2</sub> 봉우리가 나타나지 않았다. Neutral sulfur vacancy V<sub>S</sub><sup>0</sup>인 donor에 구속된 exciton(D<sup>0</sup>, X)에 의한 PL 발광봉우리 I<sub>2</sub>가 없어진 것은 S 분위기에서 열처리하여 V<sub>S</sub><sup>0</sup>에 S원자가 채워지고 V<sub>S</sub><sup>0</sup>가 없어져 V<sub>S</sub><sup>0</sup>에 구속될 exciton(D<sup>0</sup>, X)가 없기에 I<sub>2</sub>가 나타나지 않는다고 고찰된다.

SA emission에 의한 broad한 봉우리가 S 분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고, 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center가 S의 vacancy V<sub>S</sub>와는 무관하다는 증거이다. Cd와 치환된 또는 In과 치환된 불순물을 I<sub>Cd</sub> 또는 I<sub>In</sub>이라할 때, V<sub>S</sub>와의 결합인 (I<sub>Cd</sub>-V<sub>S</sub>)<sup>+1</sup>또는 (I<sub>In</sub>-V<sub>S</sub>)<sup>+1</sup>인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. S 분위기에서 열처리하면 V<sub>S</sub>에 S원자가 채워지고 SA center가 없어져 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나지 아니해야 한다. 그러나, S 분위기에서 열처리하면 SA emission봉우리가 나타나고 있다. 따라서, (I<sub>Cd</sub>-V<sub>S</sub>)<sup>+1</sup>또는 (I<sub>In</sub>-V<sub>S</sub>)<sup>+1</sup>인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 850 °C로 In 분위기에서 30 분간 열처리한 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 10 K에서 측정한 PL spectrum를 그림 23에 보였다. In 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. V<sub>In</sub>가 거의 없는 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막이 성장되었다고 본다.

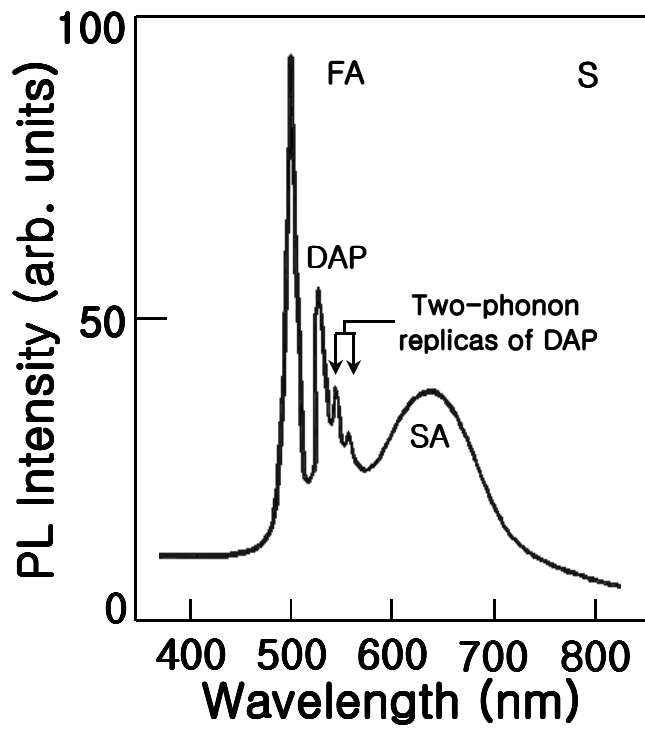


Fig. 22. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film annealed in S vapour



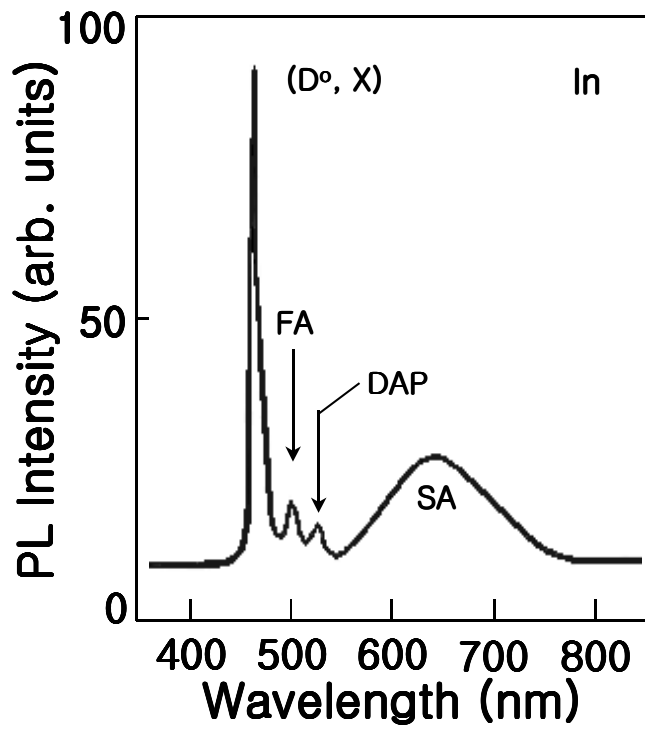


Fig. 23. Photoluminescence spectrum at 10 K of undoped CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal thin film annealed in In vapour

## V. 결 론

수평 전기로를 제작하여  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  다결정을 합성하고 결정구조, 격자상수 및 화학 양론적 조성비를 조사하였다. 또한 HWE 방법으로  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막을 성장시켜 화학 양론적 조성비와 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하고, 광전류 스펙트럼과 광발광 스펙트럼 및 Cd, In, S 분위기에서 열처리한  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막의 광발광 스펙트럼을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  다결정의 결정구조는 입방계(cubic)이며 격자상수  $a_0$ 는 10.83 Å 이었다.  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막의 X-선 회절측정 결과, Laue의 회절 무늬로부터  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  박막은 (110)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 기판의 온도가 420 °C, 증발원의 온도가 630 °C 일때 기판의 온도 변화에 따라 측정된 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타나고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 127 arcsec로 가장 작아서 최적 성장 조건임을 알 수 있었다.
2.  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  단결정 박막의 Hall 효과를 van der Pauw 방법으로 측정한 결과 상온에서 운반자 농도는  $9.01 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 이동도는  $219 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였다. 또한 Hall 계수가 음의 값이어서 성장된 단결정 박막은 n형 반도체임을 알 수 있었다.
3. Hall 이동도의 온도의존성은 77 K 에서 293 K 까지는 격자 산란(lattice scattering)에 기인한 것이며 30 K에서 77 K까지는 불순물 산란(impurity

scattering)에 기인한 것으로 생각된다.

4. 운반자 농도의 온도 의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변하였으며,  $\ln n$ 과 온도  $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 124 meV였다.

5. 광흡수 spectra로 부터 구한 에너지 띠 갭  $E_g(T)$ 는 Varshni equation의

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$
에서  $E_g(0) = 2.7116$  eV,  $\alpha = 7.74 \times 10^{-4}$  eV/K이고  $\beta = 434$  K임을 확인하였다.  $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의  $\Gamma_4(z)$ 준위와 전도대  $\Gamma_1(s)$ 사이의 에너지 간격임을 알았다.

6. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 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  $A(\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s))$ ,  $B(\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s))$ ,  $C(\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s))$  전이에 의한 것으로 확인했다. 10 K에서 측정된 crystal field splitting  $\Delta_{Cr} = 0.1291$  eV, spin-orbit splitting  $\Delta_{So} = 0.0248$  eV였다.

7. As-grown CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 light-hole-exciton binding energy  $\delta E_x^h$ 는 0.003 eV임을 알았다. 그리고, neutral sulfur vacancy  $V_s^0$ 인 donor에 구속된 exciton( $D^0, X$ )의 binding energy는 0.0356 eV이다. 주개의 이온화 에너지  $E_D$ 는 0.178 eV임을 알 수 있다. 또한, neutral cadmium vacancy  $V_{Cd}^0$ 인 받개에 구속된 exciton( $A^0, X$ ) binding energy는 0.2345 eV임을 알 수 있다. 받개의 이온화 에너지  $E_d$ 는 2.3450 eV임을 알 수 있다.

8. Cd 분위기에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 PL spectrum를 측정 한 결과, FA 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 PL 봉우리가 나타나지 않았다. FA의 사라짐은 V<sub>Cd</sub>의 반개 준위나 In<sub>Cd</sub>와 Cd<sub>In</sub>과 같은 본질적 결함의 준위와 연관된 것이다. SA emission에 의한 broad한 PL 봉우리가 관측되지 아니한 것은 S와 치환된 불순물을 I<sub>S</sub>라 할 때, I<sub>S</sub>와 V<sub>Cd</sub>의 결합형태인 (V<sub>Cd</sub>-I<sub>S</sub>)<sup>-1</sup>가 SA center인 complex acceptor인데 Cd 분위기에서의 열처리로 V<sub>Cd</sub>를 Cd가 채워 V<sub>Cd</sub>가 없어지고 (V<sub>Cd</sub>-I<sub>S</sub>)<sup>-1</sup>인 complex acceptor가 생기지 아니하여 SA emission에 의한 PL peak가 관측되지 않는다고 본다.
9. S 분위기에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 PL spectrum를 측정 한 결과, I<sub>2</sub> 봉우리가 나타나지 않았다. Neutral sulfur vacancy V<sub>S</sub><sup>0</sup>인 donor에 구속된 exciton(D<sup>0</sup>, X)에 의한 PL 발광봉우리 I<sub>2</sub>가 없어진 것은 S 분위기에서 열처리하여 V<sub>S</sub><sup>0</sup>에 S원자가 채워지고 V<sub>S</sub><sup>0</sup>가 없어져 V<sub>S</sub><sup>0</sup>에 구속될 exciton(D<sup>0</sup>, X)가 없기에 I<sub>2</sub>가 나타나지 않는다고 고찰된다.
10. In 분위기에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 PL spectrum를 측정 한 결과는 In 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. 이것은 V<sub>In</sub>가 거의 없는 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 박막이 성장되었다고 본다.

## *References*

1. L. Roa, J. C. Chervin, A. Chevy, M. Davila, P. grima and J. Gonzalez, Phys. Stat. Sol., Vol. 198, No. 99 (1996)
2. Nobuyuki Yamamoto, Jpns. Jour. of Applied Phy., Vol. 15 (1976)
3. V. A. Savchuk, B. V. Korzoun, D. I. Zhigunov, Jour. Crys. Growth, Vol. 158, No. 385 (1996)
4. A. M. Andriesh, N. N. Syrbu, M. S. Iovu and V. E. Tazlavan, Phys. Stat. Sol., Vol. 187, No. 83 (1995)
5. L. Roa, J. C. Chervin, J. P. Itie, A. Polian, M. Gauthier and A. Chevy, Phys. Stat. Sol., Vol. 211, No. 455 (1999)
6. Ravhi S. Kumar, A. Sekar, N. Victor Jaya, S. Natarajan, S. Chichibu, J. of Allys and Comp., Vol. 312, No. 4 (2000)
7. V. A. Savchuk, G. K. Savchuk and B. V. Korzun, Inor. Mate., Vol. 34, No. 664 (1997)
8. Ichiro Sudo, Saburo Endo, Taizo Irie and Hisayuki Nakanishi, Jour. Phys. Soc. japan, Vol. 31 (1971)
9. Sin-Ichi Katsuki, journal of the Physical Society of Japan, Vol. 33, No. 6 (1972)
10. C. F. Schwerdtfe, Jour. Phys. Chem. Solids, Vol. 34 (1973)
11. Hiizu Fujita and Yoshio Okada, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 13, No. 11 (1974)
12. Saburo Endo and Taizo Irie, Jour. phys. Chem. Solids, Vol.37 (1976)
13. Katsuaki Sato, Yuko Yokoyama and Tachiro Tsushima, Journal of the Physical Society of Japan, Vol.42, No.2 (1977)
14. E.Grilli, P.cappelletti and M.Guzzi, Phy. Stat. Sol., Vol. 50, No. 93 (1978)
15. A. Anedda and L. Garbato and F. Raga and A. Serpi, Phys. Stat. Sol., Vol. 50, No. 643 (1978)

16. N. Graber, H. J. Wagner and C. F. Schwerdtfeger, *Jour. Phys. Soc. Japan*, Vol. 46, No. 6 (1979)
17. E. Grilli, M. Guzzi, P. Cappelletti and A. V. Moskalo, *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 59, No. 755 (1980)
18. M. Guzzi and E. Grilli, *IL NUOVO CIMENTO*, Vol. 2D, No. 6 (1983)
19. A. N. Georgobiani, A. N. Gruzintsev, Z. P. Ilyukhina, V. E. Tezlevan and I. M. Tiginyanu, *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 82, No. 207 (1984)
20. S. Charbonneau and E. Fortin, *A. Anedda, PHYSICAL REVIEW B.*, Vol. 31, No. 4 (1985)
21. N. N. Syrbu, M. Bogdanash, N. A. Moldovyan, *Infraed Physics and Technology*, Vol. 37, NO. 7 (1996)
22. N. Yu. Safontseva and I. Ya. Nikiforov, *Physics of the Solid State*, Vol. 42, No. 8 (2000)
23. A. A. Lavrent'ev, N. Yu. Safontseva, V. A. Dubeiko, B. V. Gabrel'yan and I. Ya. Nikiforov, *Physics of the Solid State*, Vol. 42, No. 11 (2000)
24. I. I. Burakov, V. Samokhvalov, S. Unterricker, M. Dietrich and V. E. Tezlevan, *Physical Status Solids(B) Basic Research*, Vol. 221, No. 2 (2000)
25. J. Q. Hu, B. Deng, W. X. Zhang, K. B. Tang and Y. T. Qian, *Inorganic Chemistry*, Vol. 40, No. 13 (2001)
26. Jun Lu, Yi Xie, Guoan Du, Xuchuan Jiang, Liying Zhu, Xingjun Wang and Yitai Qian, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 12, No. 1 (2003)
27. Bharat B. Kale, Jin-Ook Baeg, Sang Mi Lee, Hyunju Chang, Sang-Jin Moon, Chul Woo Lee, *Advanced Functional Materials*, Vol. 16, No. 10 (2006)
28. A. V. Kokate, M. R. Asabe, S. D. Delekar, L. V. Gavali, I. S. Mulla, P. P. Hankare, B. K. Chougule, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 67, No. 11 (2006)
29. Moon Seog Jin, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 57 (1996)
30. M. I. Alonso, J. Pascual, M. Garriga, Y. Kikuno, N. Yamamoto and K. Wakita, *Jour. Appl. Phys.*, Vol. 88, (2000)
31. J. T. Calow, D. L. Kirr and S. J. T. Owen, *Thin Soild Films*, Vol. 9,

- (1970)
32. J. E. Genthe and R. E. Aldrich, *Thin Solid Films*, Vol. 8 (1971)
  33. J. Bardeen, *Jour. Chem. Phys.* Vol. 6, No. 37 (1938)
  34. F. Seitz, *The Mordern Theory of Solid*(McGraw-Hill N. Y) (1940)
  35. R. B. Dingle, *Phil. Mag.*, Vol. 46, (1955)
  36. E. O. Kane, *Jour. Phys. Chem. Solids*, Vol. 1, No. 249 (1957)
  37. E. O. Kane, *Jour. Phys. Chem. Solids*, 1, No. 82 (1956)
  38. M. Cardona and D. L. Greenaway, *Phys. Rev.* Vol. 125, No. 1291 (1962)
  39. E. O. Kane, R. K. Willardson and A. C. Beer, *Academic*, N. Y., vol. 1, (1975)
  40. G. Dresselhaus, *Phys. Rev.* Vol. 100, (1955)
  41. H. Ehrenreich, *Jour. Phys. Chem. Solid*, Vol. 2, (1957)
  42. R. A. Smith, *Cambridge Univ. Press* (1968)
  43. W. M. Coderre and J. C. Wooley, *Can. Jour. Phys.*, Vol. 47 (1968)
  44. M. Cardona and D. L. Greenaway, *Phys. Rev.*, Vol. 125 (1962)
  45. M. Cardona, R. K. Willardson and A. C. Beer, *Academic*, N. Y., Vol. 3 (1975),
  46. R. H. Bude, *Academic*, N. Y., Vol. 7 (1974)
  47. K. Fletcher and P. N. Butcher, *Jour. Phys.*, Vol. 5, (1972)
  48. L. Balslev, *Phys. Rev.*, Vol. 173 (1968)
  49. F. J. Blatt, *McGrow-Hill*, N. Y (1968)
  50. L. Gold and L. M. Roth. *Phys. Rev.* 107, 358 (1957)
  51. H. Ehrenreich and A. Overhauser, *phys. Rev.*, Vol. 104, (1956)
  52. A. C. Beer, *Galvanomagnetic Effects in Semiconductors*(Academic, N. Y) (1963)
  53. D. J. Howarth and E. H. Sondheimer, *Proc. E. Soc. London*, Vol 219, No. 53 (1953)
  54. H. Eherenreich, *Jour. Phys. Chem. Solid.*, Vol. 2 (1957)

55. A. K. ray and F. A. Kroger, Jour. Appl. Phys., Vol. 50 (1979)
56. W. A. Harrison, Phys. Rev., Vol. 101 (1956)
57. E. M. Conwell and H. O. Vassel, Phys. Rev (1968)
58. H. Brooks, Phys, Rev., Vol. 83, No. 879 (1951)
59. C. Erginsoy, Phys. Rev., Vol. 79, No. 1013 (1950)
60. E. M. Conwell, Jour. Phys. Chem. Solid., Vol. 80, No. 263 (1963)
61. B. Hu, A. G. Karczewski, H. Luo, S. W. Short, N. Samarth, M. Dobrowolska and J. K. Furdyna, Jour. Appl. Phys. Vol. 74, (1993)
62. H. B. Bebb and E. W. Williams, R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic. N. Y., vol. 8, (1972)
63. J. R. Haynes, Phys. Rev. Lett. Vol. 4 (1960)
64. R. E. Halsted and M. Aven, Phys. Rev. Lett. Vol. 14 (1965)
65. H. C. Casey and R. H. Kaiser, Jour. Electrochem. Soc., Vol. 114 (1967)
66. S. Bendapudi and D. N. Bose, Appl. Phys. Lett., Vol. 42 (1983)
67. D. M. Eagles, Jour. Phys. Chem. Solids., Vol. 16 (1960)
68. J. D. Dow, D. L. Smith and F. L. Lederman, Phys. Rev., Vol. 8 (1973)
69. E. W. Williams and R. A. Chapman, Jour. Appl. Phys., Vol. 38 (1967)
70. V. Swaminathan, V. M. Donnelly and J. Long, Jour. Appl. Phys., Vol. 58 (1985)
71. P. W. Yu, Jour. Appl. Phys., Vol. 49 (1977)
72. B. J. Skromme, G. E. Stillman, J. C. Oberstar and S. S. Chan, J. Electron. Mat., Vol. 13 (1984)
73. T. Kamiya and E. Wagner, Jour. Appl. Phys., Vol. 48, (1977)
74. S. B. Nam, D. W. Lange, D. L. Kingaton and M. J. Luciano, Appl. Phys. Leet., Vol. 31 (1977)
75. P. W. Yu, Solid State Comm., Vol. 27 (1978)
76. J. J. Hopfield, Jour. Phys. Chem. Sloids., Vol. 10 (1959)
77. Y. S. Park and B. K. Shin, Topic in Applied Physics edited by J. I. Pankove(Springer-Verlag, Berlin), Vol. 17 (1977)



78. P. W. Yu, Phys. Rev. Vol. 29 (1984)
79. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions, Caddson-Wesley, Chap. 11 (1985)
80. Ravhi S. Kummer, A. Sekar, Jour. alloys and compounds, Vol. 4 (2000)
81. Elizabeth A. wood, Crystal Orientation manual, Columbia university press, (1963)
82. H. Fujita, Jour. Phys. Soc. Vol. 20 (1965)
83. Y. P. Varshni, Physica, Vol. 34 (1967)
84. Shay, J. L. and Wernick, J. H., Ternary chalcopyrite semiconductor : electronic properties and applications pergamon, chap. 4 (1975)
85. 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)
86. Sho. Shirakata, Hideto Miyake and Kohichi Sugiyama, Jour, Applied Phys., Vol. 87 (2000)
87. H. C. Casey, Jr. and R. H. Kaiser, J. Electrochem. Soc., Vol. 114 (1967)
88. R. E. Halsted and M. Aven, Phys. Rev. Lett., Vol. 14 (1965)

## 저작물 이용 허락서

학 과	물리학과	학 번	20027456	과 정	박사
성 명	한글: 방 진 주    한문: 房 眞 珠    영문: Bang Jin-Ju				
주 소	광주광역시 동구 지산2동 198-13번지 진아하이빌 602호				
연락처	E-MAIL: jinju219@nate.com				
논문제목	한글: Hot Wall Epitaxy(HWE) 방법에 의한 CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> 단결정 박막 성장과 광전기적 특성 연구				
	영문: The Study of Growth and Opto-electrical Characterization of CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy				
<p>본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.</p> <p style="text-align: center;">- 다                    음 -</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함</li> <li>2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.</li> <li>3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.</li> <li>4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.</li> <li>5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.</li> <li>6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음</li> <li>7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.</li> </ol> <p style="text-align: center;"><b>동의여부: 동의( o )    반대(    )</b></p> <p style="text-align: center;">2007년 2월 23일</p> <p style="text-align: center;">저작자:    방    진    주                    (서명 또는 인)</p> <p style="text-align: center;"><b>조선대학교 총장 귀하</b></p>					

## 감사의 글

학위 논문을 마무리하기까지 고마우신 분들이 너무 많아서 이 글을 통해 그분들께 미약하게나마 감사의 글을 전하고자 합니다.

먼저 오늘까지 이 연구에 도움을 주시고 지도해 주신 지도교수님 조선대학교 물리학과 홍광준 교수님께 감사를 드립니다. 부족한 이 제자를 지금까지 보살펴주시고 올바르게 이끌어주신점 정말로 감사드립니다. 학위과정중에 속 많이 썩혀 드려서 죄송하구요 이 짧은글로 감사의 맘을 다 전할 수가 없습니다. 교수님 고맙습니다.

그리고 논문을 심사해주신 전북대학교 신영진 교수님, 조선대학교 이상열 교수님, 조선대학교 유상하 교수님, 동신대학교 문종대 교수님 진심으로 감사드립니다. 아울러 물리학과 모든 교수님께 감사 전합니다. 또 실험실에서 함께 생활하며 도움을 주신 정준우 박사님, 김도선 고맙습니다. 나주대학 김혜숙 교수님 감사드립니다.

그리고 막내딸 학위받는다고 늘 챙겨주시고 힘과 용기를 주신 부모님께 진심으로 감사드립니다. 아버지 어머니 두분이 살아계심에 너무 감사합니다. 건강하게 오래오래 웃으며 지낼수 있는 시간들이 더욱 많았으면 좋겠습니다. 막내딸이 더 많은 효도를 해 드릴게요. 감사합니다. 엄마 아빠 그리고 큰오빠, 언니, 형부, 작은오빠, 새언니 고맙습니다. 내 조카들 민영, 민서, 은표, 기주 가족이 있어서 너무 좋고 행복합니다. 모두들 고맙습니다. 그리고 힘들때 조언 아끼지 않았던 친구 희정, 철수, 영수, 경아 모두 고맙다. 끝으로 미처 얘기 하지 못한 많은 분들 전부다 정말로 고맙습니다. 앞으로 보다더 나은 사람이 되고자 노력하겠습니다. 진심으로 이 마음 다해 감사 드립니다.