

2010年 8月

博士學位論文

Hot Wall Epitaxy (HWE) 방법에 의한
ZnIn₂Se₄ 단결정 박막 성장과 광전기적
특성 연구

朝鮮大學校 大學院

物理學科

朴 香 淑

Hot Wall Epitaxy (HWE) 방법에 의한
 ZnIn_2Se_4 단결정 박막 성장과 광전기적
특성 연구

The Study of Growth and Opto-electrical
Characterization of ZnIn_2Se_4 Single Crystal Thin
Film by Hot Wall Epitaxy

2010年 8月 25日

朝鮮大學校 大學院

物理學科

朴 香 淑

Hot Wall Epitaxy (HWE) 방법에 의한
 ZnIn_2Se_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.

2010年 4月

朝鮮大學校 大學院

物 理 學 科

朴 香 淑

朴香淑의 博士學位論文을 認准함

委員長	全北大學校 教授	印
委 員	朝鮮大學校 教授	印
委 員	朝鮮大學校 教授	印
委 員	朝鮮大學校 教授	印
委 員	東新大學校 教授	印

2010年 6月

朝鮮大學校 大學院

목 차

ABSTRACT

I. 서 론	1
II. 이 론	4
A. 에너지 띠 구조	4
1. 전도띠 구조와 띠 간격	4
a. Γ_1 띠와 Kane 모형	4
b. L_1 띠와 X_1 띠	7
2. 호울띠의 구조	8
B. 전기수송이론	9
1. Boltzmann 전기수송방정식	9
2. 전기수송상수	11
a. Γ_1 띠에 대한 수송상수	11
(1) 운반자 이동도	12
(2) Hall 계수	12
(3) Hall 산란인자	12
b. 다중띠 Hall 효과와 전기전도도	13
3. 산란기구	14
a. Γ 띠에서의 산란	14
b. L_1 및 X_1 띠에서의 산란	14
c. 호울띠의 산란	14
C. 광발광	15

1. 발광성 재결합 과정	15
2. Exciton 재결합	18
a. 자유 exciton	18
b. Bound exciton	19
3. 띠간 재결합	20
4. 띠와 불순물간의 재결합	20
5. 주개-받개 쌍 재결합	22
6. Phonon	23
7. 깊은 준위에 의한 전이	24
III. 실험 및 측정	25
A. 다결정 합성용 수평전기로 제작	25
B. $ZnIn_2Se_4$ 다결정 합성	27
C. HWE에 의한 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막 성장	27
D. 결정구조	29
E. Hall 효과 측정	29
F. 광전류(photocurrent) 측정	29
G. 광발광(photoluminescence) 측정	33
H. $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막의 열처리 조건	35
IV. 실험 결과 및 고찰	36
A. $ZnIn_2Se_4$ 의 결정구조 및 조성비	36
1. $ZnIn_2Se_4$ 다결정의 결정구조	36

2. HWE에 의한 ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 성장 조건	36
3. ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 화학 양론적 조성비	41
B. ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 Hall 효과	42
C. ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 광흡수	45
D. ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 광전류(photocurrent)	48
E. ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 광발광(photoluminescence)	55
1. As-grown ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 PL 스펙트럼	55
2. 열처리한 ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 광발광 스펙트럼	58
IV. 결 론	63
References	66

List of Tables

Table 1. Annealing condition-----	35
Table 2. EDS data of ZnIn ₂ Se ₄ polycrystal and single crystal thin film -----	41
Table 3. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystalline ZnIn ₂ Se ₄ thin films-----	45
Table 4. Temperature dependence of PC peaks for single crystal ZnIn ₂ Se ₄ thin films-----	50

List of Figures

Fig. 1. Band structure of ZnIn_2Se_4 in the Brillouin zone-----	5
Fig. 2. Radiative recombination process across the band gap-----	16
Fig. 3. Horizontal furnace for synthesizing of ZnIn_2Se_4 polycrystal -----	26
Fig. 4. Block diagram of the hot wall epitaxy-----	28
Fig. 5. Block diagram of DCXD-----	30
Fig. 6. Block diagram of Hall effect measuring system-----	31
Fig. 7. Block diagram of photocurrent measuring system-----	32
Fig. 8. Block diagram of photoluminescence measuring system-----	34
Fig. 9. PL spectra at 10 K according to the substrate temperature variation of ZnIn_2Se_4 single crystal thin film -----	38
Fig. 10. Double crystal X-ray rocking curve of ZnIn_2Se_4 single crystal thin film -----	39
Fig. 11. XRD ω -2 scans of the ZnIn_2Se_4 single crystal thin film grown under optimized conditions -----	40
Fig. 12. Temperature dependence of mobility for ZnIn_2Se_4 single crystal thin film -----	43
Fig. 13. Temperature dependence of carrier density for ZnIn_2Se_4 single crystal thin film -----	44
Fig. 14. Optical absorption spectra according to temperature variation of ZnIn_2Se_4 single crystal thin films-----	46
Fig. 15. Temperature dependence of energy gap in ZnIn_2Se_4 single crystalline thin films.(The solid line represents the fit to the Varshni equation) -----	47
Fig. 16. Photocurrent spectra of ZnIn_2Se_4 single crystal thin films -----	49
Fig. 17. Fine structure for energy level of ZnIn_2Se_4 -----	51

- Fig. 18. Photoluminescence spectrum of as-grown ZnIn_2Se_4 single crystalline thin film at 10 K -----57
- Fig. 19. Photoluminescence spectrum of ZnIn_2Se_4 single crystalline thin film at 10 K annealed in Zn vapour -----59
- Fig. 20. Photoluminescence spectrum of ZnIn_2Se_4 single crystalline thin film at 10 K annealed in Se vapour -----61
- Fig. 21. Photoluminescence spectrum of ZnIn_2Se_4 single crystalline thin film at 10 K annealed in In vapour -----62

ABSTRACT

The Study of Growth and Opto-electrical characterization of ZnIn₂Se₄ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

By Hyang-sook Park

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

Department of Physics,

Graduate School of Chosun University

Abstract

A stoichiometric mixture of evaporating materials for ZnIn₂Se₄ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, ZnIn₂Se₄ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy(HWE) system. The source and substrate temperatures were 630 °C and 400 °C, respectively. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction(DCXD). The carrier density and mobility of ZnIn₂Se₄ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are 9.41×10^{16} electron/cm³ and 229 cm²/V · s at 293 K, respectively. The temperature dependence of the energy band gap of the ZnIn₂Se₄ obtained

from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 1.8622 \text{ eV} - (5.23 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 775.5 \text{ K})$. The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the ZnIn_2Se_4 have been estimated to be 182.7 meV and 42.6 meV, respectively, by means of the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model. These results indicate that the splitting of the Δ_{so} definitely exists in the Γ_5 states of the valence band of the $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4/\text{GaAs}$ epilayer. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A_1^- , B_1^- -exciton for $n = 1$ and C_{27^-} -exciton peaks for $n = 27$.

After the as-grown ZnIn_2Se_4 single crystalline thin films was annealed in Zn-, Se-, and In-atmospheres, the origin of point defects of ZnIn_2Se_4 single crystalline thin films has been investigated by the photoluminescence (PL) at 10 K. The native defects of V_{Zn} , V_{Se} , Z_{In} , and Se_{int} obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the Se-atmosphere converted ZnIn_2Se_4 single crystalline thin films to an optical p-type. Also, we confirmed that In in $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4/\text{GaAs}$ did not form the native defects because In in ZnIn_2Se_4 single crystalline thin films existed in the form of stable bonds.

I. 서 론

ZnIn₂Se₄는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.82 eV인 직접 천이형 반도체[1-3]이어서 태양전지[4], 광전 메모리 소자[5], 광전도 소자[6], LED (light emitting diode)[7]등에 응용성이 기대되고 있어 양질의 ZnIn₂Se₄ 단결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성연구가 활발하게 진행되어 오고 있다.

주요 연구자들의 ZnIn₂Se₄ 단결정의 성장방법과 그의 물성연구 결과를 연대별로 조사해보면 다음과 같다. 1955년에 T. A. Hendia[7] 등은 진공 증착법으로 ZnIn₂Se₄ 결정을 성장시켜 광흡수도를 측정하여 광학적 에너지 갭을 연구하였고, 1974년에 P. Korczak[8] 등은 (Cd,Zn)S/ZnIn₂Se₄ 삼원 화합물 이중접합 태양전지를 형성하여 8.7% 효율을 구하였다. 1999년에 A. Elifer[9] 등은 ZnIn₂Se₄ 단결정을 화학 수송법으로 성장시켜 광학적 포논의 Raman 스펙트럼을 분석하였다. 1999년에 G. Jimmie[10] 등은 ZnSe-ZnIn₂Se₄ 결정계의 분출 반응을 분석하였고 J. Filipowicz[11] 등은 ZnIn₂Se₄ 박막의 광흡수도를 측정하여 광학적 에너지 갭과 에너지 밴드 구조를 연구하였다. 2003년에 A. Vaipolin[12] 등은 ZnIn₂Se₄의 에너지 밴드의 구조와 이중 포논 흡수도를 연구하였다. 2005년에 S. P. Yadav[13] 등은 ZnIn₂Se₄ 박막을 스프레이법으로 성장시켜 광학적 에너지 갭, 광전류 특성, 광전도 및 열전기력을 연구하였다. 2008년에 S. P. Yadav[14] 등은 스프레이법으로 성장시켜 태양 전지용 n형 ZnIn₂Se₄ 박막을 성장시켜 광전기적 특성을 분석하였다. 2008년에 P. P. lotticie[15] 등은 Bridgman-Stockbarger technique로 ZnIn₂Se₄ 단결정을 성장시켜 Raman 스펙트럼을 분석하였다.

ZnIn₂Se₄의 성장 방법은 vertical Bridgman method[8,14], chemical vapor transport method[7,9,10], chloride vapor phase epitaxy[1], low-pressure metal organic chemical vapor deposition technique(MOCVD)[2], halogen vapor-phase epitaxy(VPE)[3], molecular-beam epitaxy(MBE)[4], metalorganic molecular-beam epitaxy(MOMBE)[5], solvent를 사용한 traveling-heater method(THM)[6], hot

wall epitaxy(HWE) 등이 있다.

본 실험에서 이용된 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체 상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[11]. 지금까지 문헌조사에 의하면 Bridgman-Stockbarger technique [7], zone levelling법[8]으로 성장시킨 $ZnIn_2Se_4$ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막의 기본 물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 6 N의 Zn, In, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 $ZnIn_2Se_4$ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정으로 X-ray diffraction(XRD)을 측정하여 결정구조 및 격자상수를 확인하였으며, Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 $ZnIn_2Se_4$ 다결정을 증발원으로 하여 HWE 방법으로 반절연성(semi-insulate:SI) GaAs(100) 기판 위에 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 PL(photoluminescence)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X-ray 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)에 의한 갈라짐(splitting) 에너지 Δ_{cr} 값과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) 에너지 Δ_{so} 값을 구하였으며, 또한 광전류 봉우리들의 exciton 양자수 n 값을 구하였다. 또한 성장된 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막을 Zn, In 및 Se 증기 분위기에서 각각 열처리한 후 광발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 이러한 열처리 결과가 중성 주개에 구속된 exciton(D_0, X)과 중성 받개에 구속된 exciton(A_0, X)에 의한 복사 발광 봉우리 I_2 와 I_1 및 SA emission에 의한 PL 봉우리에 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다. 막 성장(as-grown)된 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막과 여러 불순물 분위기에서 열처리한 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막들의 지배적인 point defect을 광발광 측정에

의해 연구하여 이러한 결과들로부터 ZnIn_2Se_4 단결정 박막 내에 내재된 결함들의 기원에 대하여 밝혀 광센서로서의 응용 가능성을 알아보았다.

II. 이 론

A. 에너지 띠 구조

1. 전도띠 구조와 띠 간격

전도띠는 Γ_1 , L_1 , X_1 띠로 구성되어 있고 Fig. 1 에서와 같이 Brillouin 영역 중심에 Γ_1 띠가 위치하며 영역 경계에 L_1 , X_1 띠 끝이 놓여 있다.

a. Γ_1 띠와 Kane 모형

고체 결정내의 에너지 띠 구조를 기술하는 방법 중 하나인 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 방법은 원래 섭동이론을 이용하여 \vec{k} 공간내의 중요한 대칭점 부근에서의 전자의 파동 함수와 에너지 띠의 성질을 조사하는데 이용되었다. $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 방법은 Bardeen[16], Seitz[17]에 의해 K 대칭점들 부근에서의 파동 함수와 유효 질량을 구하기 위하여 처음으로 제안되었고 Dresselhaus[23], Kip, Kittel[18] 등과 Kane[19, 20], Cardona[21] 등에 의해 여러 반도체의 연구에 적용되어 왔으며, Kane[22]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 조정 가능한 상수에 의해 기술할 수 있게 하였다. $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 방법을 Γ_1 띠에 적용시킬 때 특히 유용함이 Kane[20]에 의해 증명되었으며 이를 Kane 모형이라 부른다.

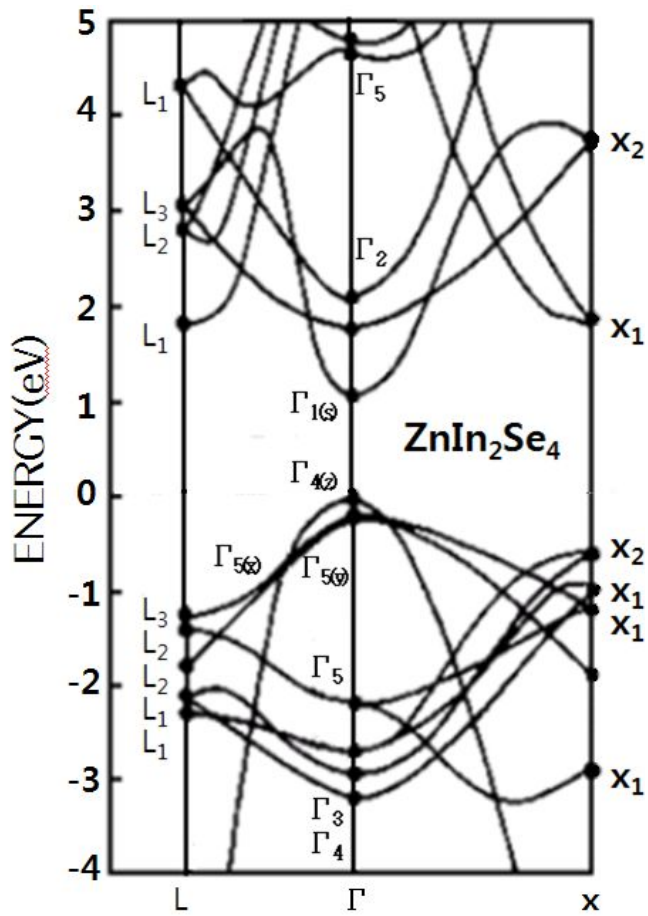


Fig. 1. Band structure of ZnIn_2Se_4 in the Brillouin zone

비대칭 포물선형 구조를 갖는 Kane 모형에 의하면 Γ_1 띠의 구조는 다음과 같이 기술되어진다.

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

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 Δ_0 의 값을 이용해서 구해지며, Δ_0 는 스핀-궤도 분할 띠 간격이다. $\vec{k} = 0$ 이 아닌 \vec{k} 값에 대한 유효질량은 다음 식에 의해서 기술되어진다.

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

Ehrenreich[24]에 의하면 에너지 띠의 굴곡은 단지 격자 팽창에만 의존하고, 유효질량 띠 간격 $E_0^*(T)$ 의 값은 0K에서의 광학적 에너지 띠 간격 $E_0(0)$ 와 주어진 온도에서 그 물질의 실제 광학적 에너지 띠 간격 $E_0(T)$ 사이에 있고 다음 식으로 표현된다.

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

여기에서, A 는 띠 간격에서 전자-포논의 상호작용과 격자 팽창의 상대적 효과를 결정하는 상수이며, 유효 질량 m_0^* 값과 광학적으로 측정되는 $E_0(T)$ 의 온도에 따른 변화에 의해 결정되는 상수이고 1.5~2.0 범위의 값을 갖는다. 광학적 에너지 띠 간격 E_0 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.

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

여기에서, α 와 β 는 주어진 물질에서 온도변화에 따른 띠 간격의 변화를 나타내는 상수이며 측정된 실험 결과로부터 결정된다.

b. L_1 띠와 X_1 띠

L_1 띠와 X_1 띠는 유효질량 m_t 와 m_l 으로 주어지는 타원체 등에너지 면을 가지며 띠 끝 근처에서 에너지는 다음과 같이 주어진다[28].

$$E = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{2k_t^2}{m_t} + \frac{k_l^2}{m_l} \right) \quad (6)$$

여기에서, 첨자 t 와 l 은 각각 가로와 세로 방향을 의미하며 타원체 에너지 면의 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[29].

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

$$\frac{1}{m_0} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_t} + \frac{1}{m_1} \right) \quad (8)$$

Cardona 등에 의하면 Kane에 의한 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 섭동론은 L_1 점에 적용될 수 있고[30], 그 때 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 Δ_L 은 각각 L_1 점에서의 직접 띠 간격과 스핀-궤도 분리 함수이다. 비슷하게 Cardona에 의하면 X_1 최소값에서 가로축 유효질량은 반 실험적 관계식[31]

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

로 주어진다.

여기에서 X_1 점에서의 직접 띠 간격 E_X 는 eV 단위로 주어진다. 온도변화에 따른 띠의 극소값의 변화는 (5)식과 같은 형을 사용하면 계산할 수 있다.

2. 호울띠의 구조

가벼운 호울 띠와 무거운 호울 띠는 $\vec{k} = 0$ 에서 축퇴되어 있으며 찌그러진 등에너지 면을 갖는다. 여기에서는 호울이 띠 끝 부근에 국한되어 있기 때문에 모두 구형 에너지 면을 갖는 것으로 가정하였다. 무거운 호울 띠에 대해서는 포물선형 띠로 취급하였으며, 유효질량은 온도 변화에 무관한 것으로 가정하였다. 가벼운 호울 띠에 대해서는 일반적으로 다음과 같은 비포물선형의 Kane 모형으로 표시할 수 있다[19].

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

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

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

여기에서, P^2 은 운동량 행렬요소에 관계되는 에너지이다.

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

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

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[32]. 이 분포 함수는 Boltzmann 방정식을 계산하여 구할 수 있다.

1. Boltzmann 전기수송방정식

Fletcher [33]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 전자의 분포함수는 다음과 같이 변화하게 된다[34].

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

여기에서 $f_0(E)$ 는 외부의 장이 작용하기 이전의 평형상태에서의 전자의 분포함수이다. 이 식에서 벡터 $\vartheta(\vec{B}, \vec{k})$ 는 다음과 같은 모든 \vec{F} 에 대한 선형 Boltzmann 방정식[50]을 풀어서 결정한다.

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

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

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

이 식에서, $\vec{v}(\vec{k}, \vec{k}')$ 는 \vec{k} 와 \vec{k}' 사이에서의 평형 산란율이며 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, $\vec{v}(\vec{k}, \vec{k}')$ 는 \vec{k} 상태의 한 전자가 \vec{k}' 상태로 천이 되어질 확률이며 산란 기구(scattering mechanism)에 의존한다. 구대칭 vally에서 $\vartheta(\vec{B}, \vec{k})$ 는 \vec{B} 에 대하여 원통형 대칭을 이룬다. \vec{B} 방향을 z축으로 잡으면 $\vartheta(\vec{B}, \vec{k})$ 는 다음 식으로 주어진다[33].

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

여기에서, $\vec{k}_t = (k_x, k_y, 0)$ 와 $Z = (0, 0, 1)$, P_1 는 $k = |\vec{k}|$ 의 scalar 함수이다. 그러므로 (14)식의 해로부터 P_1 를 구할 수 있고 P_1 로부터 전기전도도 텐서와 수송상수를 구할 수 있다. (15)식의 산란 항(scattering term)은 전자와 다른 입자들(주로 포논)과의 산란(scattering)에 의한 전자의 분포함수의 시간에 대한 변화율을 나타낸다.

2. 전기수송상수

a. Γ_1 띠에 대한 수송상수

구형 등에너지 면을 갖는 Γ_1 띠에서 전기전도도 텐서는 다음과 같이 (18)식의 P_1 항으로 주어진다. 즉 전기전도도 텐서 σ_{ij} 는

$$\sigma_{ij} = \frac{e}{4\pi^3} \int V_i(k) \varnothing_j(B, k) \left[df_0 \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] d^3k \quad (19)$$

이고, 0이 아닌 전기전도도 텐서 요소(element)는 다음과 같이 쓰인다.

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

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

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

여기에서 $\langle P_i \rangle$ 는 다음과 같다.

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

(22)식에서 μ 는 유동이동도(drift mobility)이며, 수송상수는 식 (20)~(22)의 각 요소(element)들의 항에 의해 계산될 수 있다.

(1) 운반자 이동도

전기장 F_x 가 반도체에 x방향으로 작용될 때 운반자의 평균 유동속도는 $v_x = \mu F_x$ 이고, 이 식에서 비례상수 μ 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

y방향의 Hall field F_y 는 x방향으로 흐르는 전류 I 와 z방향의 자기장 B 에 의해서 생기며 $F_y = R_H i B$ 이다. 여기에서 R_H 는 Hall계수이고 전기전도도 텐서의 요소로 다음과 같이 표시된다.

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

(3) Hall 산란인자

Hall 산란인자는 홀 숫자(Hall number) 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 등에너지 면으로 가정한 가벼운 호울 띠와 무거운 호울 띠에 대해서도 위에서와 같은 식으로 전기전도도와 Hall 계수가 계산된다.

b. 다중 띠 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 Γ_1 점에서 등에너지 면을 구형으로 취할 수 있으며 Gold[36] 등은 L_1 와 X_1 띠에 대하여 $\mu B \ll 1$ 일 경우 근사적으로 에너지 면을 등방성으로 계산할 수 있다는 것을 보였다. Ehrenreich[37] 등과 Bear[38]에 의해 띠 간 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[35]는 확인하였다. 위의 가정하에서 z 축의 자기장 B 에서 세로 전류 밀도와 가로 전류 밀도는 다음과 같다[28].

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

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

여기에서, $A_i = \sigma_i / (1 + \sigma_i^2 R_{\text{H}i}^2 B^2)$ 이고, $D_i = -\sigma_i^2 R_{\text{H}i} B / (1 + \sigma_i^2 R_{\text{H}i}^2 B^2)$ 이고 i 는 운반자에 의해 점유된 모든 띠에 대해 취해지며 F_y 는 Hall field 이다. (29), (30)식으로부터 R_{H} 와 σ 는

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

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

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

3. 산란기구

a. Γ 띠에서의 산란

Γ 띠에서는 다음과 같은 산란을 고려해야 한다.

- (1) 극성 광학 Phonon에 의한 산란[39,40]
- (2) 변형 포텐셜의 음향 모드 산란[41]
- (3) 압전 모드 산란[42]
- (4) 띠 간 산란[43]
- (5) 이온화된 불순물 산란[44]
- (6) 중성 불순물에 의한 산란[45]

b. L_1 및 X_1 띠에서의 산란[43]

Γ 띠에서의 산란기구 이외에 같은 띠 내의 valley 사이에서 나타나는 산란이 고려되어야 한다.

c. 호울 띠의 산란[46]

두 호울 띠가 $k=0$ 에서 축퇴되어 있기 때문에 띠간 산란이 중요하게 적용된다. 이 경우 optical phonon에 의한 띠간 산란 외에 acoustic phonon mode 와 nonpolar optical phonon에 의한 산란이 고려되어야 한다.

C. 광발광

발광은 어떤 물질의 전자가 에너지를 흡수하여 여기 되었다가 다시 원래 상태로 돌아갈 때 흡수된 에너지의 일부를 photon의 형태로 방출하는 복사현상을 말한다. 발광은 어떤 종류의 에너지로 전자를 여기 시키느냐에 따라 여러 종류로 구분되는데 물질에 전장을 걸어주어 photon 에너지를 방출케 하는 electroluminescence(EL), 전자총의 음극선을 이용한 cathodeluminescence(CL), photon 에너지를 이용한 photoluminescence(PL), 열에너지를 이용한 thermoluminescence(TL)등이 그 대표적이다. 이들은 여기원이 다를 뿐 발광 원리는 같다.

1. 발광성 재결합 과정

재결합 과정에는 복사성 재결합과 비복사성 재결합이 있는데 발광에 기여하는 재결합은 주로 복사성 재결합으로 대표적인 발광 모형들은 Fig. 2에 나타내었다. 각종 자극에 의해 반도체 결정 내에 전자와 정공의 쌍이 여기되면 여기된 전자나 정공은 짧은 시간 내에 전도대의 바닥 부분이나 가전자대의 꼭대기 부분으로 이동된다. 이러한 과도 전자나 정공은 Fig. 2에서 보이는 것과 같이 여러 가지 경로를 통해 재결합을 하게 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 구분되며 각각의 발광의 세기는 여기광의 세기에 의존한다[47].

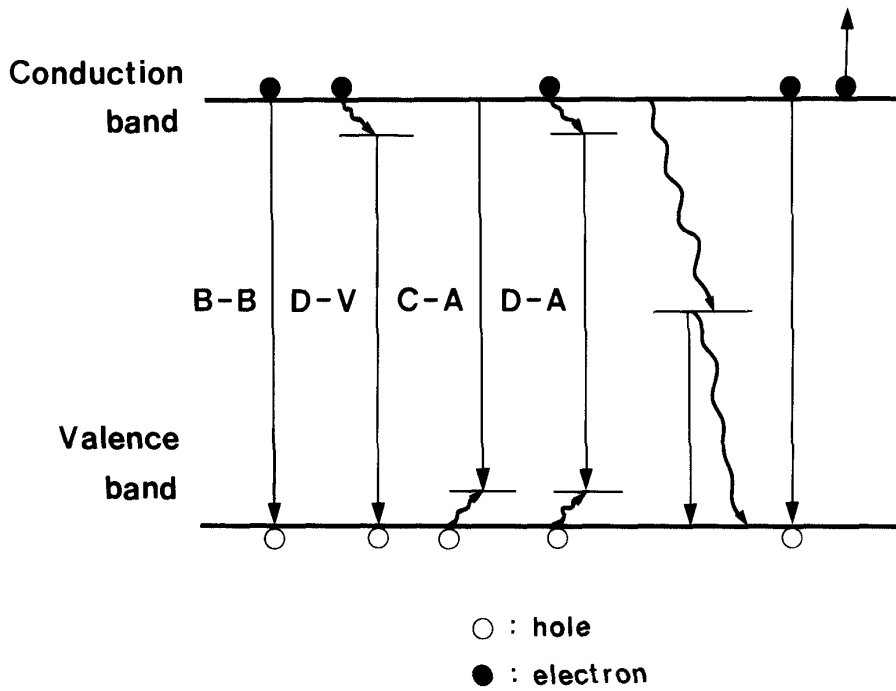


Fig. 2. Radiative recombination process across the band gap

2. Exciton 재결합

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

a. 자유 exciton (free exciton)

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

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

로 주어지고, exciton의 결합에너지 E_{FX} 는

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

로 주어진다. 이때 μ 는 환산 질량으로써 $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ 이고 ϵ 은 유전상수, n 은 양의 정수이다. 이러한 자유 exciton은 운동에너지를 가지고 있으며 결정내에서 돌아다닌다. 재결합 과정에서 운동량이 보존되어야 하는데 photon의 운동량이 아주 적으므로 운동량이 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 도움으로 운동량보존 법칙을 만족할 수 있다. 흔히 exciton에 대한 phonon replica를 관찰할 수 있으며 exciton의 운동에너지로 인해 phonon replica들은 broad 해진다[48]. 자유 exciton은 결합에너지가 아주 적으므로 극저온에서만 관찰할 수 있다.

b. Bound exciton

반도체내의 불순물들이 존재하면 exciton은 마치 수소 원자 2개가 수소분자를 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 에너지는 $h\nu$ 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[49] 그 관계식은 Hayne's rule로

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

이다. 여기에 E_i 는 주개 혹은 받개의 이온화에너지이고 일반적으로 $a \neq 0$ 이며 b 는 주개나 받개들의 이온화에너지가 상당히 다를 때 유용하다. Halsted 등 [50]은 이 식을 발전시켜 주개 혹은 받개의 이온화 에너지와 exciton의 이온화 에너지 사이의 관계에 대하여 받개 상태에서는

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

이고 주개 상태는

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

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

3. 띠간 재결합(Band to Band recombination)

Exciton에 의한 발광은 저온에서만 볼 수 있으며 $kT > E_X$ 인 온도에서는 exciton이 붕괴된다. 이런 경우 전자와 정공은 띠간 전이에 의해 재결합하게 된다. 광흡수 계수가 $\alpha(\nu) = (h\nu - E_g)^{1/2}$ 인 직접전이형 띠 구조의 반도체에서 발광 봉우리의 모양은 낮은 에너지 쪽으로는 $h\nu \sim E_g$ 인 sharp cut-off를 가지며 높은 에너지쪽으로는 $\exp(-h\nu/kT)$ 에 따르는 tail을 갖게 된다. 그러나 도우핑 농도가 증가함에 따라 낮은 에너지 쪽의 sharp cut-off가 없어지고 spectrum은 점점 대칭꼴이 된다. 또한 peak의 반폭치가 증가하며 peak의 위치는 n형의 경우 높은 에너지 쪽으로, p형의 경우 낮은 에너지 쪽으로 이동한다[51,52].

4. 띠와 불순물간의 재결합(Band to Impurity Recombination)

주개와 가전자대간의 전이(D-V), 그리고 전도대와 받개간의 전이(C-A)는 보통 주개나 받개가 이온화 되지 않은 $kT < E_i$ 인 저온에서 관찰되어지고 F-B 재결합 에너지 $h\nu$ [53]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

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

로 주어진다[53]. 이 식에서 알 수 있듯이 낮은 에너지 쪽은 $E_g - E_{\text{A,D}}$ 의 문턱 에너지를 가지며 높은 에너지 쪽은 Maxwell-Boltzmann 분포 형태를 갖는다. 보통 직접 띠 간격 구조를 갖는 반도체에서는 여러 가지 주개들의 E_D 는 별 차이가 없어 D-V 전이는 구별이 안되지만 받개들의 에너지는 충분히 차이가 있으므로 C-A 전이는 비교적 잘 구분된다. 실험적으로 관찰된 C-A 밴드는 위의 Eagles의 식[25]와 잘 일치하나 낮은 에너지 쪽은 잘 맞지 않는다. Dow 등[54]은 이를 piezoelectric phonon 들이나 이온화된 불순물, exciton 등에 의해 형성되는 내부의 미세 전기장 때문이라고 설명했다. C-A 전이의 세기는 Williams[55]등의 계산에 의하면

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

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

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

이므로 결국 C-A 전이의 세기는 N_A^0 에 비례한다. 여기에서 $\Gamma(T)$ 는 thermalized electron 들의 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[56] 간단하지는 않으나 발광의 세기로부터 불순물 농도를 알아내기도 한다[57].

5. 주개-받개쌍 (Donor-Acceptor Pair) 재결합

반도체 내의 주개와 받개가 동시에 존재하면 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 낮은 준위의 주개가 이온화되며 따라서 C-A 전이가 증가한다. DAP 재결합 발광 에너지 $h\nu$ 는

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

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

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

로 주어진다. 여기에서 $W(0)$ 는 반도체에서 주어진 DAP에 의한 상수이고 r_B 는 shallow 상태의 보어 반경이다. 따라서 거리가 먼 쌍일수록 전이 확률이 줄어든다. 결론적으로 거리 r 이 가까운 쌍일수록 전이 확률도 높고 에너지도 높으며 따라서 여기광의 세기가 클 때 스펙트럼에 기여하는 주된 쌍이 되며 역으로 거리가 먼 쌍들은 여기광 세기의 변화에 따른 봉우리의 위치도 낮은 에너지 쪽으로 이동한다. 그러나 직접 띠 간격 구조에서는 높은 재결합률 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[56]. 또한 Yu 등[58]은 GaAs 에서 여기광 세기의 증가에 따른 DAP 봉우리의 이동은 보상이 증가함에 따라 커진다는 것을 발견하였다. 지금까지 기술한 DAP 의 기본 특성은 불순물이 적고 보상이 되지 않은 반도체에 적용된다. 불순물이 많고, 거의 보상이 된 반도체에서는 운반자의 수가 충분치 못해 이온화된 불순물 농도의 요동(fluctuation)으로 생기는 potential 요동이 차폐되지 않아 국부적인 potential 우물들이 형성되어 여기에 속박된 운반자들 사이의 재결합은 DAP 재결합과 비슷한 형태들로 나타난다. 이러한 potential 우물 속에 갇힌 전자-정공 쌍의 재결합 에너지 $h\nu$ 는

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

가 되며 여기에서 Γ 는 potential 우물의 깊이이다. Γ 는 요동의 크기에 따라 변하고 일반적으로 우물들은 더 멀리 떨어져 있어 전이 확률이 낮아진다. 따라서 DAP 재결합의 경우처럼 여기광의 세기가 커짐에 따라 봉우리의 위치가 높은 에너지 쪽으로 이동하며 이동의 크기가 매우 클 수 있다. 또한 DAP 발광 봉우리는 불순물의 양이 증가하면 주개와 받개 간의 평균거리가 가까워지므로 높은 에너지 쪽으로 이동된다. F-B 와 DAP 재결합을 구별하는 방법은 발광 봉우리의 온도 의존형태를 보는 것이다. 일반적으로 여기광의 세기가 약할 때 불순물의 양이 적으면 저온에서 DAP 재결합이 주가 되며 온도가 증

가함에 따라 얇은 준위의 분순물, 즉 주로 주개가 이온화되어 DAP 발광이 점점 사라지고 F-B 재결합이 커진다[60]. 또한 전기장을 가해주면 DAP 보다 상대적으로 F-B 전이가 커진다. 이처럼 DAP 와 F-B 재결합은 서로 다른 받개 종류를 구별해 내는 것 이외에도 보상을 결정하는데 사용할 경우도 있다[61-63].

6. Phonon

화합물 반도체에서 exciton과 edge 발광 스펙트럼의 특징은 일정한 에너지 간격으로 분리된 몇 개의 봉우리가 나타난다. 이것은 phonon이 방출 과정에 의해 수반되는 exciton이나 edge 발광 과정에서 결정격자와 강하게 연결되어 있기 때문이다. Phonon은 결정을 구성하고 있는 원자의 양자화 된 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 no-phonon 봉우리로부터 구성된 몇 개의 봉우리는 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ phonon의 방출과 일치하는 전이에 따른다. Hopfield[64]는 일반적으로 phonon에 의한 발광의 세기 I_n 을

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

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(Deep Level Transition)

이온화 에너지가 아주 커서 띠 간격과 같은 크기의 이온화 에너지를 갖는 불순물이나 결합에 의한 깊은 준위들은 과도 운반자들에 대해 아주 효율적인 덫이 된다. 이러한 준위들의 운반자 속박 과정이나 재결합 과정은 일반적으로 비 발광성인 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[65]. 깊은 준위에 의한 발광의 공통적인 특징은 phonon의 참여가 많아서 발광 봉우리가 broad 하다[66]. 보통 깊은 준위 발광은 Fig. 2와 같이 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 Fig. 3과 같이 제작하였으며로의 길이는 45 cm이다. 발열선으로는 kanthal 선(ϕ : 1.6 mm)을 사용하였으며 주위에는 내열시멘트(HACT-160)와 단열시멘트(INCT-120G)로 둘러싸여 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(ϕ : 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.

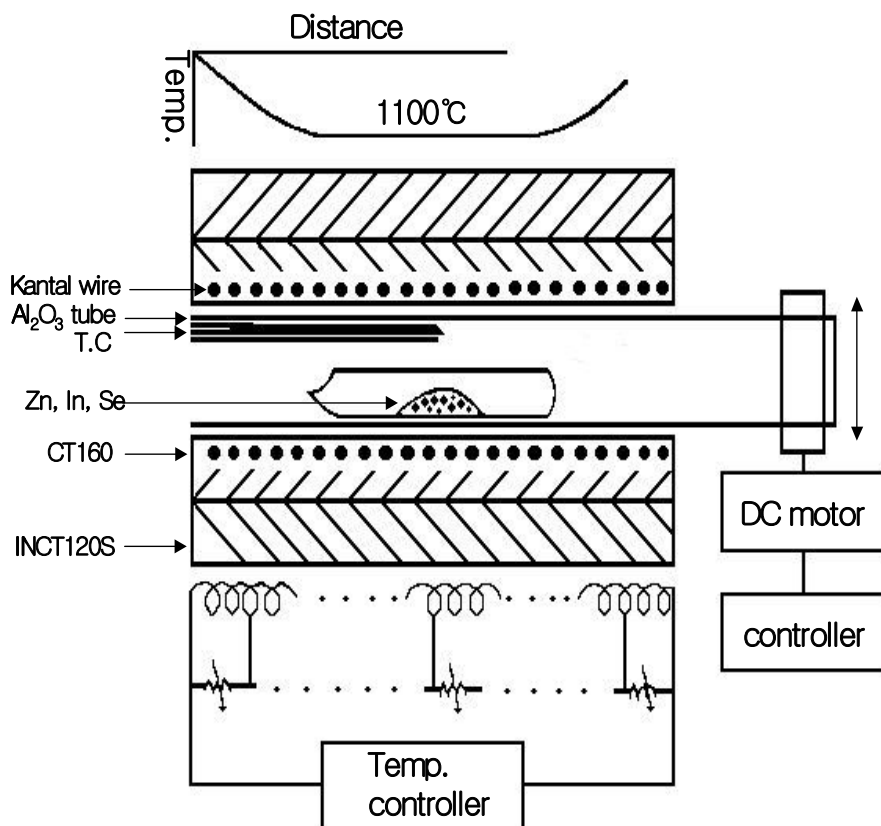


Fig. 3. Horizontal furnace for synthesizing of ZnIn₂Se₄ polycrystal

B. ZnIn₂Se₄ 다결정 합성

성분원소인 Zn(Aldrich, 6N), In(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)를 몰비로 칭량하여 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 3의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 노 중심의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 1100 °C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 자연 냉각시킨 후 HWE source용 ZnIn₂Se₄ 다결정 덩어리(ingot)를 제조하였다.

C. HWE에 의한 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막 성장

ZnIn₂Se₄ 단결정 박막 성장을 위하여 Fig. 4와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 텅스텐 선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 ZnIn₂Se₄ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs (100)을 기판으로 사용하였다. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O를 5:1:1로 chemical etching 한 반절연성 GaAs (100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 0.5 μm/hr 성장 속도로 성장시켰다.

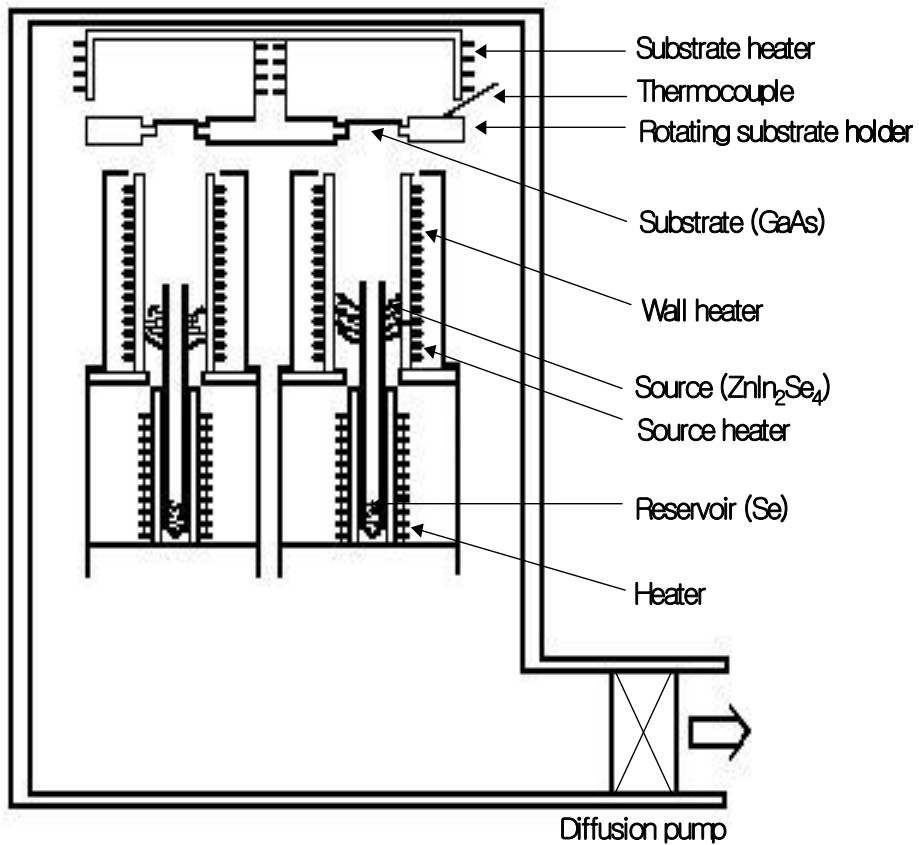


Fig. 4. Block diagram of the hot wall epitaxy

D. 결정구조

합성된 ZnIn_2Se_4 을 powder method를 이용하여 결정구조, 격자상수를 측정하였으며, HWE 방법으로 성장된 ZnIn_2Se_4 박막의 결정성은 Fig. 5와 같은 이중 결정 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD) 장치로 측정하였다. 이때 X-선은 $\text{Cu-K}\alpha$ 인 파장 1.542 \AA 을 사용하였다.

E. Hall 효과 측정

Hall 효과는 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2 KG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293 K에서 30 K까지 변화시키면서 van der Pauw 방법으로 측정하였다. 이때 사용한 측정 개략도는 Fig. 6과 같다.

F. 광전류(Photocurrent) 측정

ZnIn_2Se_4 단결정 박막표면에 단색광을 쬐어 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 광전류를 측정하기 위해 Fig. 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, 391A)로 증폭하여 X-Y recoder(MFE, 815M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrel Ash, 82-00, f:0.5 m series용)는 1180 grooves/nm ($\lambda : 190 \text{ nm} \sim 910 \text{ nm}$)를 사용하였다.

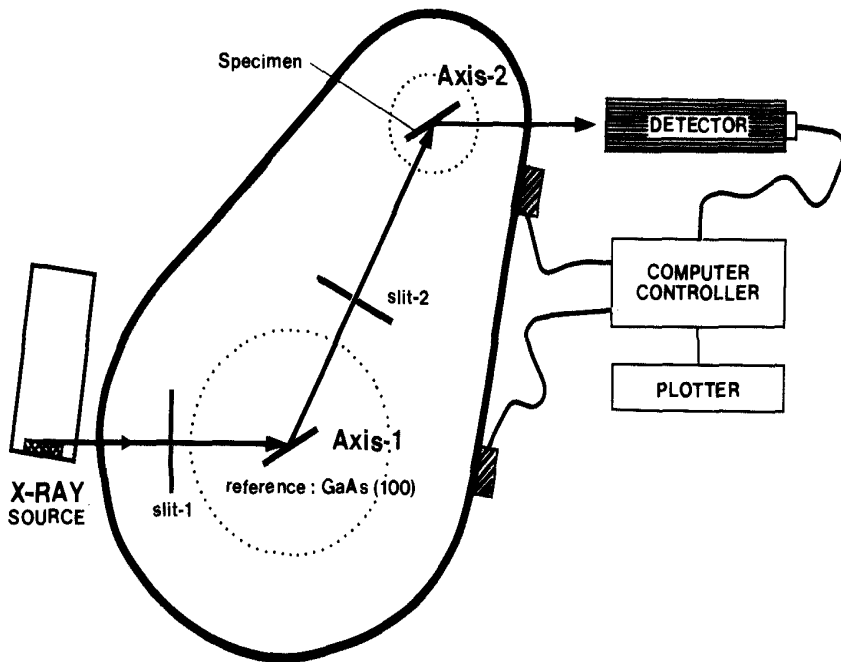


Fig. 5. Block diagram of DCXD(Double-crystal X-ray diffraction)

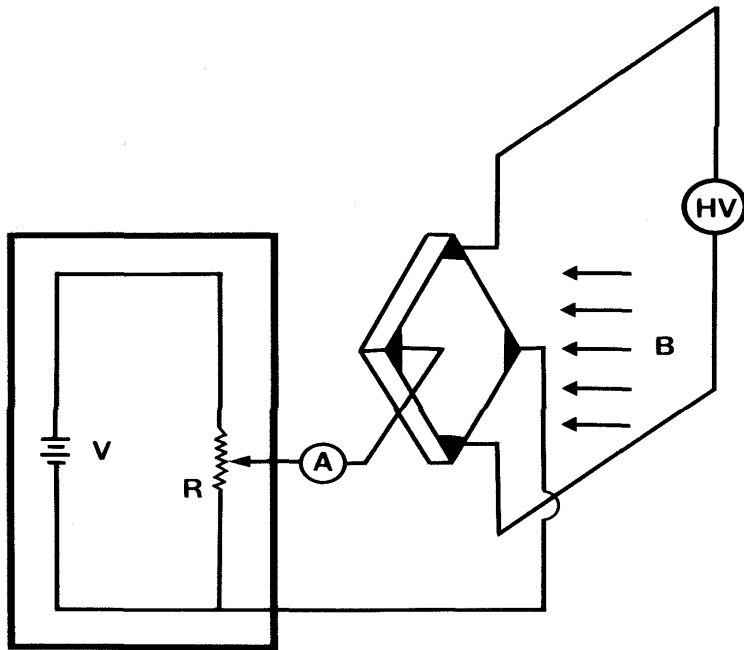


Fig. 6. Block diagram of Hall effect measuring system

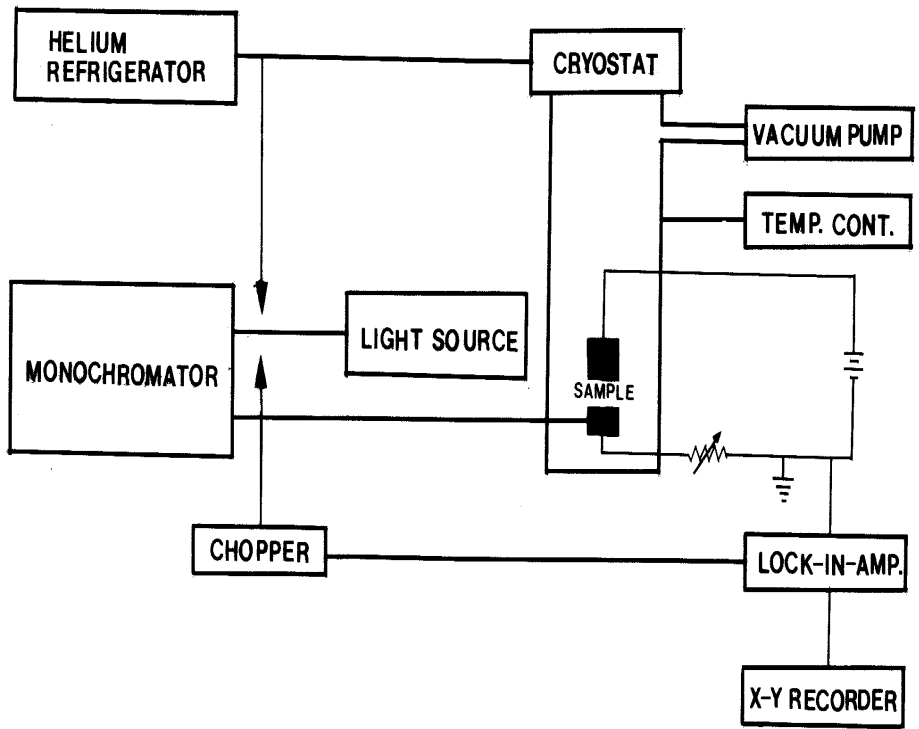


Fig. 7. Block diagram of photocurrent measuring system

G. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 ZnIn_2Se_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. 이 때 사용한 측정 장치의 개략도는 Fig. 8과 같다

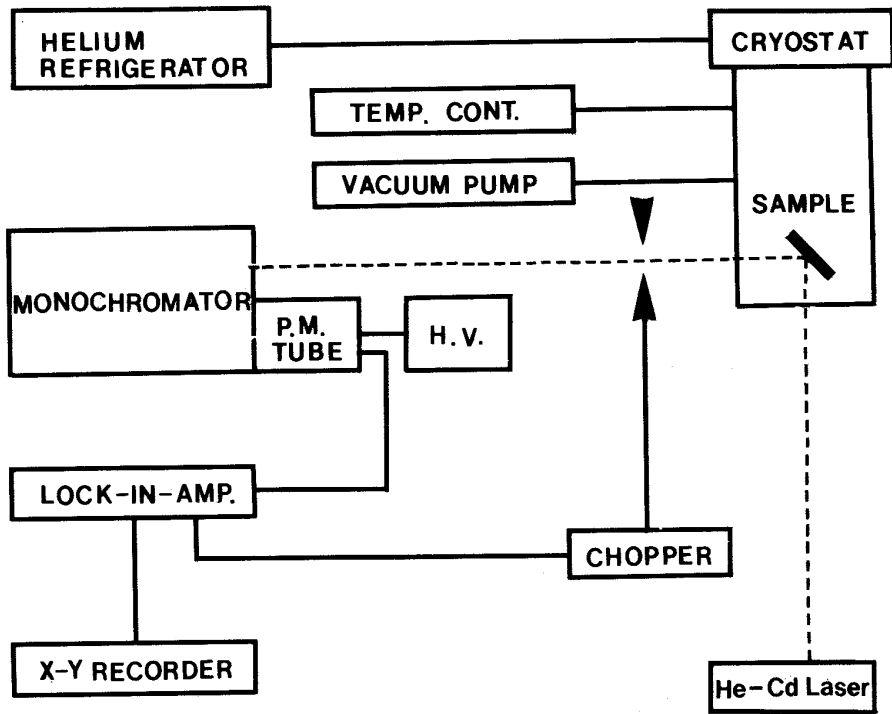


Fig. 8. Block diagram of Photoluminescence measuring system

H. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 열처리 조건

성장된 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막을 Zn, In과 Se 증기 분위기에서 각각 열처리하였다. Sample들의 각 분위기에서 열처리 온도와 재현 시간을 조절하여 PL 특성이 가장 좋고 재현성이 좋은 최적 조건을 구하여 열처리 조건으로 잡았다. Zn 증기 분위기에서 열처리하기 위해 Zn 1.5 mg을 시편과 함께 세척된 석영관에 넣어 ~ 10⁻⁶ torr 정도 유지하면서 얼음물 속에서 진공 봉입하여 ampoule의 Zn 증기압이 10⁻⁶ torr가 되도록 450 °C에서 1 시간동안 열처리하였다. In 증기 분위기에서 열처리하기 위해 In 1.5 mg을 시편과 함께 석영관에 넣어 앞에 언급한 방법으로 진공 봉입하여 ampoule의 In 증기압이 10⁻⁶ torr가 되도록 870 °C로 1 시간 동안 열처리하였다. Se 증기 분위기에서 열처리하기 위해서 Se 1.5 mg을 시편과 함께 석영관에 넣어 진공 봉입하여 ampoule의 Se 증기압이 10⁻³ torr가 되도록 480 °C로 30 분 동안 열처리하였다. 이때 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 열처리 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Annealing condition.

Sample	Annealing condition
ZnIn ₂ Se ₄ : Zn	Zn 1.5 mg (450 °C, 1 hr) Zn vapour : 10 ⁻⁶ torr
ZnIn ₂ Se ₄ : In	In, 1.5 mg (870 °C, 1 hr) In vapour : 10 ⁻⁶ torr
ZnIn ₂ Se ₄ : Se	Se, 1.5 mg (480 °C, 30 min) Se vapour : 10 ⁻³ torr

IV. 실험 결과 및 고찰

A. ZnIn_2Se_4 의 결정구조 및 조성비

1. ZnIn_2Se_4 다결정의 결정구조

합성된 ZnIn_2Se_4 다결정을 분말로 만들어 측정된 X-ray 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[67]으로 구한 결과 $a_0 = 5.7111 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.4207 \text{ \AA}$ 였다. 이 값은 Trah [68] 등이 보고한 격자 상수 $a_0 = 5.709 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 11.449 \text{ \AA}$ 이 거의 일치함을 알 수 있었다.

2. HWE에 의한 ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 성장 조건

ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 최적 성장 조건은 광발광(photoluminescence) 스펙트럼 측정 방법을 이용하여 구하였다. HWE에 의한 ZnIn_2Se_4 단결정 박막 성장은 반절연성 GaAs (100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 한 후 $580 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 20 분 동안 열처리하였으며, 증발원의 온도를 $630 \text{ }^\circ\text{C}$, 기판의 온도를 $380 \sim 420 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 변화시키면서 성장시켰다. Fig.9는 기판의 온도를 변화 시키면서 성장한 ZnIn_2Se_4 단결정 박막을 10 K에서 측정한 광발광 스펙트럼이다. 기판의 온도를 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 하여 성장한 시료로부터 682.7 nm (1.8161 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이런 exciton emission에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 또한 성장된 ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 이중결정 X-선 회절곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, Fig. 10과 같이 기판의 온도가 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 일 때 반폭치(FWHM) 값이 128 arcsec 로

가장 작았다. 이와 같은 결과로부터 ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 최적 성장 조건은 증발원의 온도가 $630\text{ }^\circ\text{C}$ 일 때 기판의 온도가 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 임을 알 수 있었다. 최적 조건에서 성장된 ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정 한 결과 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ 였다. 최적 조건하에서 성장된 ZnIn_2Se_4 박막의 결정구조 및 방위를 알아보기 위하여 XRD를 측정하였다. Fig. 11은 최적 조건에서 성장된 ZnIn_2Se_4 박막의 XRD pattern 이다. 관측된 회절 peak는 ZnIn_2Se_4 (112)면과 GaAs (400)면으로 성장된 박막은 ZnIn_2Se_4 (112)면으로 성장되었음을 알았다. 또한 Fig. 11에서 보는 것처럼 ZnIn_2Se_4 (112)면 이외의 다른 회절 peak가 보이지 않아 성장된 박막은 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었고 ZnIn_2Se_4 (112)면의 2θ 위치는 ZnIn_2Se_4 의 tetragonal 구조를 갖는 면간 거리 27.03° 와 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아 ZnIn_2Se_4 단결정 박막은 tetragonal 구조로 성장되었음을 알 수 있었다.

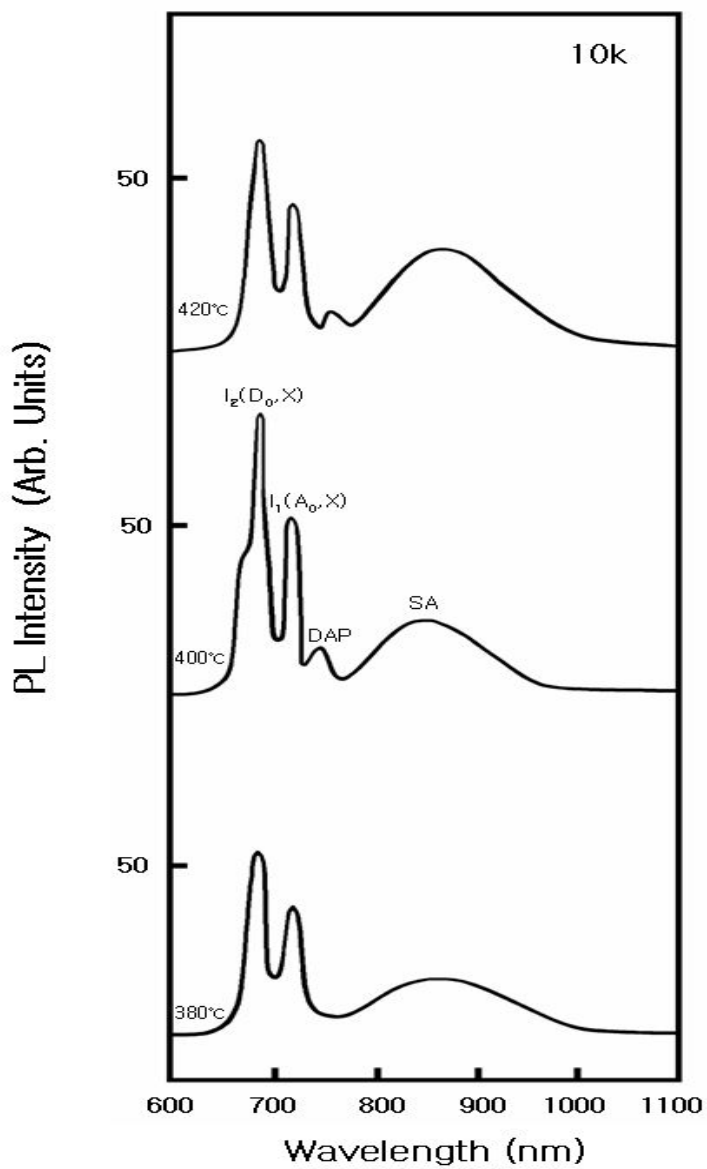


Fig. 9. PL spectra at 10K according to the substrate temperature variation of ZnIn₂Se₄ single crystal thin film

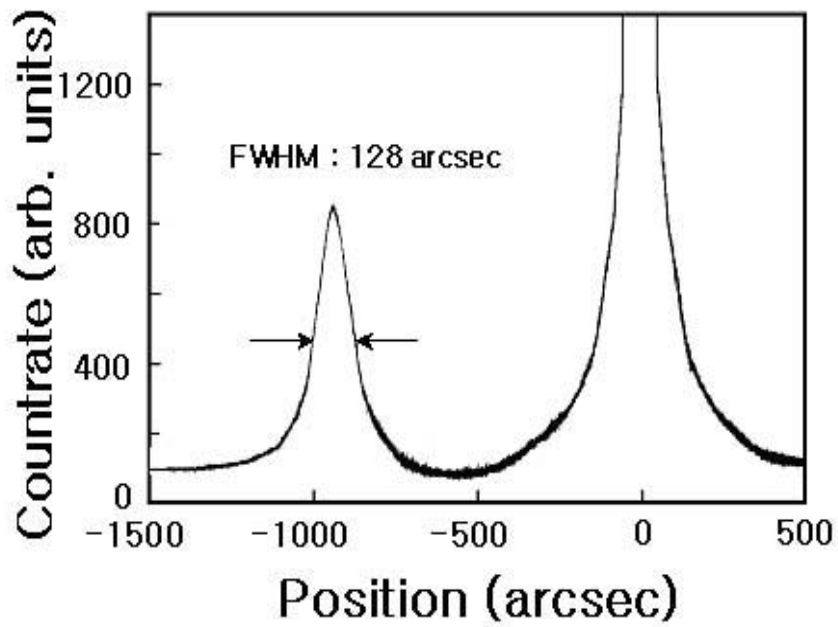


Fig. 10. Double crystal X-ray rocking curve of ZnIn₂Se₄ single crystal thin film

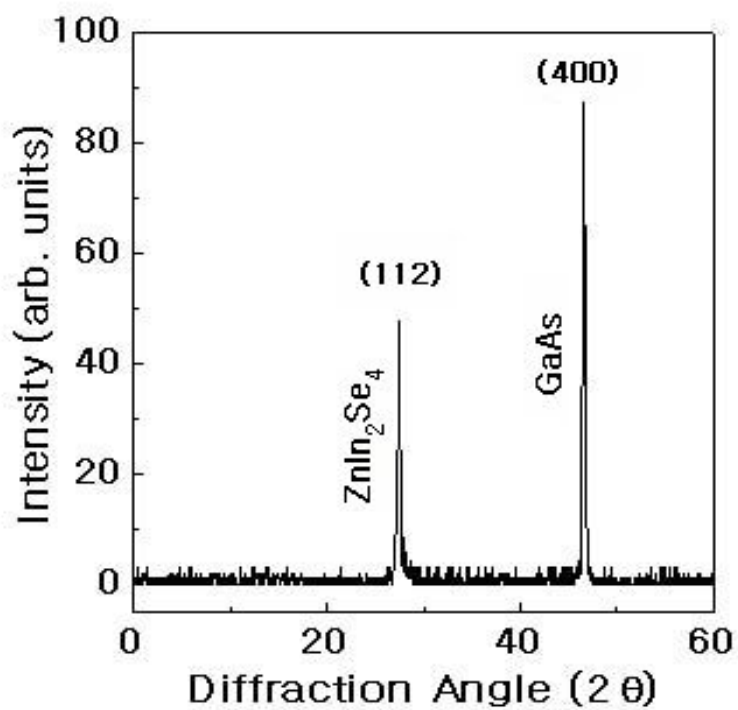


Fig. 11. XRD ω - 2θ scans of the ZnIn₂Se₄ single crystal thin film grown under optimized conditions

3. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 2에 보였다. EDS 스펙트럼은 ZnIn₂Se₄ 다결정과 단결정 박막의 구성원소인 6 N의 순도를 갖는 Zn, In, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Zn과 In은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 ±1% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

Table 2. EDS data of ZnIn₂Se₄ polycrystal and single crystal thin film.

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting(wt%)	Growth(wt%)	Starting(wt%)	Growth(wt%)
Zn	14.29	14.43	14.43	14.58
In	28.57	28.46	28.46	28.45
Se	57.14	57.11	57.11	56.97

B. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 Hall 효과

ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 Hall 효과를 van der Pauw 방법으로 293 K에서 10 K 까지 온도를 변화 시키면서 측정하였고 그 값들 중 이동도 μ 를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 229 cm²/V · sec였으며, 100 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering)에 기인한 것으로 여겨지며, 10 K에서 100 K까지는 이동도가 증가하며 이것은 불순물 산란(impurity scattering)에 의한 것으로 보여진다. 이 결과는 Fujita[69]의 연구 결과와 일치한다. 격자 산란은 0 K 이상의 온도에서 격자원자의 열진동 결과로서 이들 진동은 격자의 주기적 potential을 방해하고 carrier와 격자 사이에 에너지를 전달한다. 격자 진동은 온도가 증가함에 따라서 커지며 격자 산란은 고온에서 우세(domain)하게 된다. 따라서 이동도는 온도가 증가함에 따라 감소하며 격자산란에 기인한 이동도는 $T^{-3/2}$ 에 비례하여 감소한다. 불순물 산란은 하전된 carrier가 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 성장 과정에서 유입된 이온화된 불순물과 작용한 결과로 하전된 carrier는 Coulomb force 상호작용으로 편향되며 불순물 산란의 확률은 음과 양으로 하전된 이온농도의 합인 이온화된 불순물의 합 농도에 의존한다. 불순물 산란은 격자 산란과 달리 고온에서 우세화(domain)하지 못하다. 그러나 그것은 carrier들이 빨리 움직여서 불순물 근처에 머무는 시간이 짧아 효과적으로 상관될 수 없기 때문이며 불순물 산란에 의한 이동도는 $T^{3/2}$ 에 비례하여 증가한다. Carrier density는 온도 $1/T$ 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수에 대한 $\ln n$ 값은 Fig. 13과 같다. 활성화에너지 E_d 는 $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 Fig. 13의 기울기에서 구한 결과 86.7 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막은 self activated (SA)에 기인하는 n-type 반도체임을 알 수 있었다.

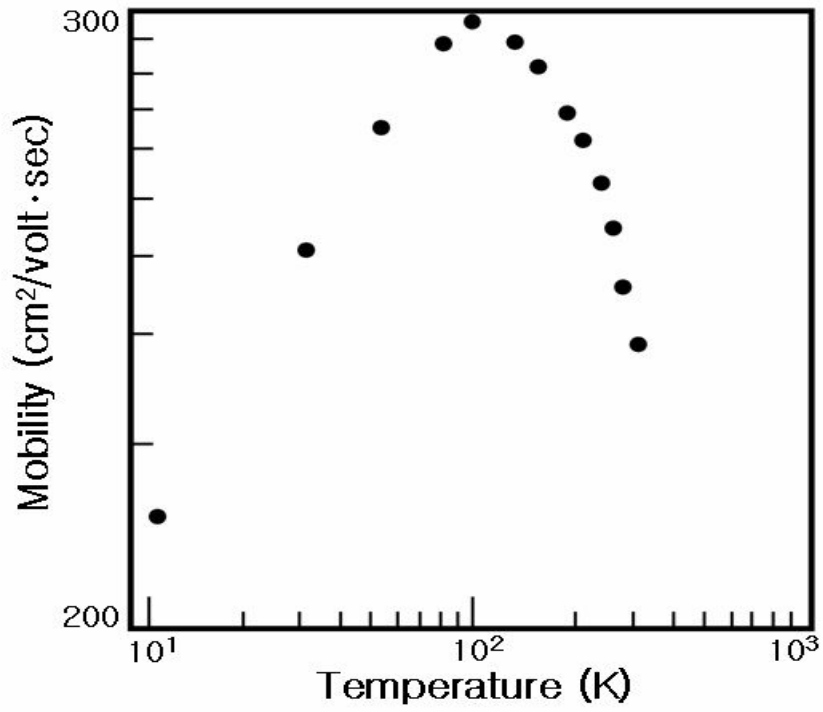


Fig. 12. Temperature dependence of mobility for ZnIn₂Se₄ single crystal thin films

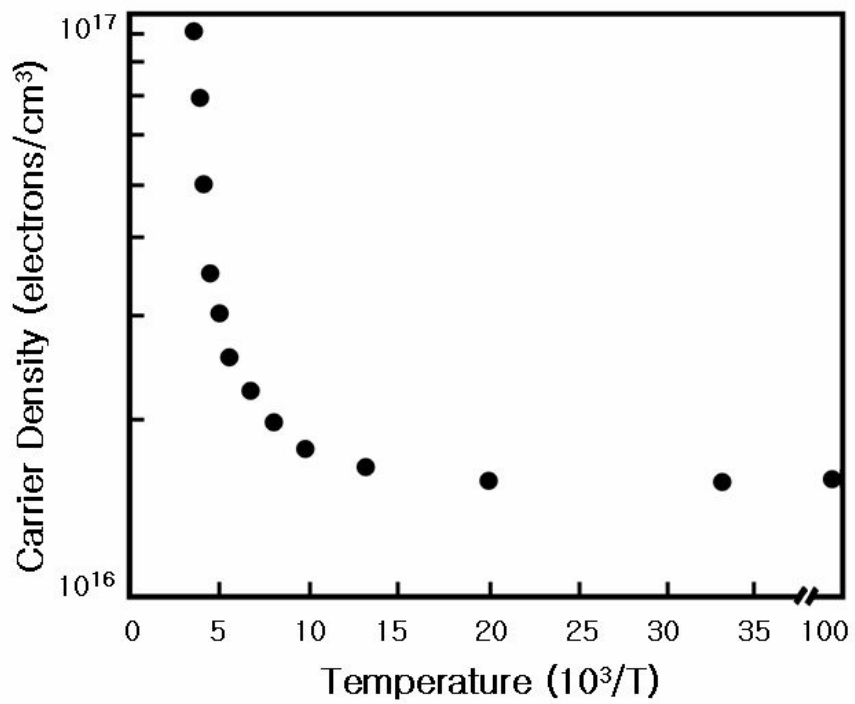


Fig. 13. Temperature dependence of carrier density for ZnIn₂Se₄ single crystal thin film

C. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 광흡수

ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼은 온도를 293 K에서 10 K까지 변화시키면서 측정하여 Fig. 14에 보였다. 광흡수 스펙트럼으로 부터 조사광의 에너지(hν)에 대응하는 광흡수 계수(α)를 구하고 (αhν) ~ (hν - E_g)의 관계로부터 에너지 갭을 구하여 Table 3에 모았다.

Table 3. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystalline ZnIn₂Se₄ thick films.

Temp.(K)	Wavelength(nm)	Energy(eV)
293	681.1	1.8202
250	677.4	1.8303
200	673.5	1.8408
150	670.4	1.8495
100	667.9	1.8564
77	667.1	1.8586
50	666.4	1.8606
30	666.0	1.8616
10	665.8	1.8621

Fig. 15는 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 흡수 곡선으로부터 구한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni 식[70]

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

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

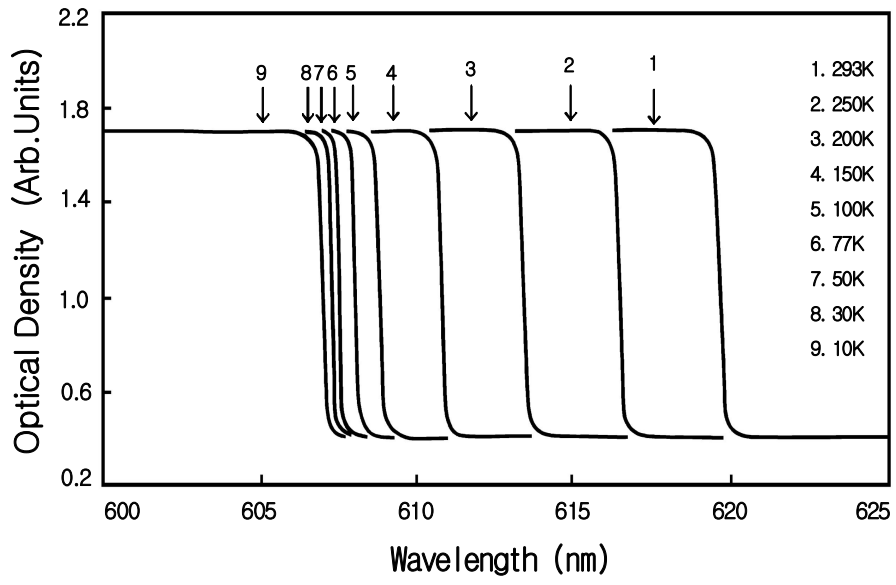


Fig. 14. Optical absorption spectra according to temperature variation of ZnIn₂Se₄ single crystal thin films

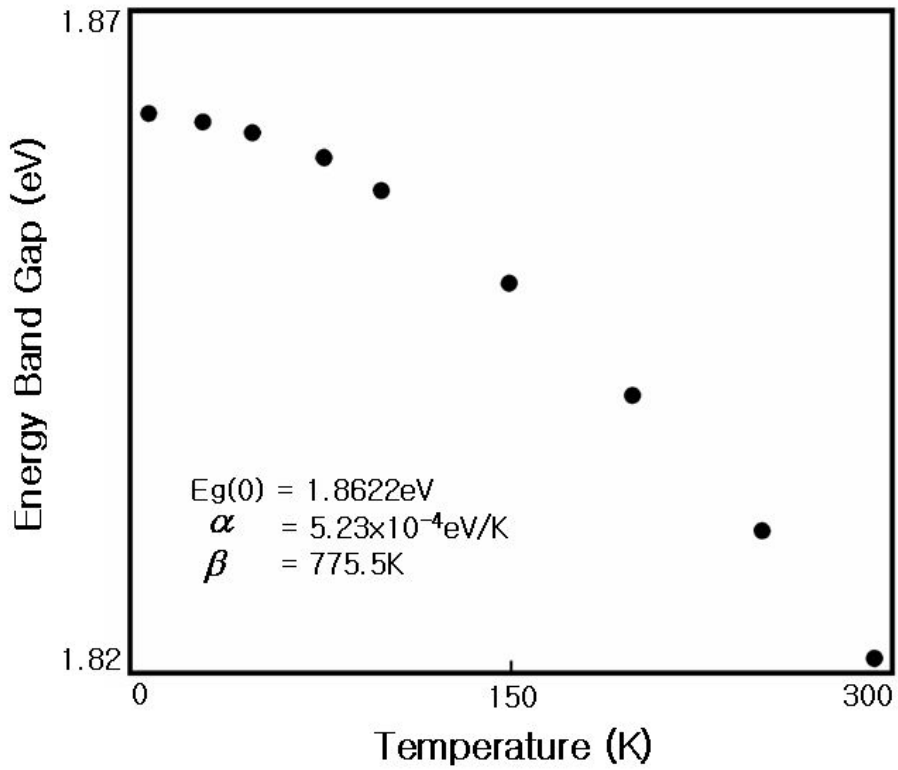


Fig. 15. Temperature dependence of energy gap in ZnIn_2Se_4 single crystalline thin films (The solid line represents the fit to the Varshni equation)

D. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 광전류(Photocurrent)

Fig. 16은 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정한 결과이고, 온도 변화에 해당하는 광전류 봉우리의 위치는 Table 4에 정리하였다. 측정된 광전류 스펙트럼에서 에너지 갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막은 정방정계 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_z와 같이 세 개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 정방정계 구조는 293 K에서 50 K까지는 2개의 봉우리 A($\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$), B($\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$), 30 K에서 10 K까지는 3개의 봉우리 A($\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$), B($\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$), C($\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$) 전이에 의한 것으로 분석되고[71] 이와 관련된 미세구조를 나타낸 Fig. 17에 보였다.

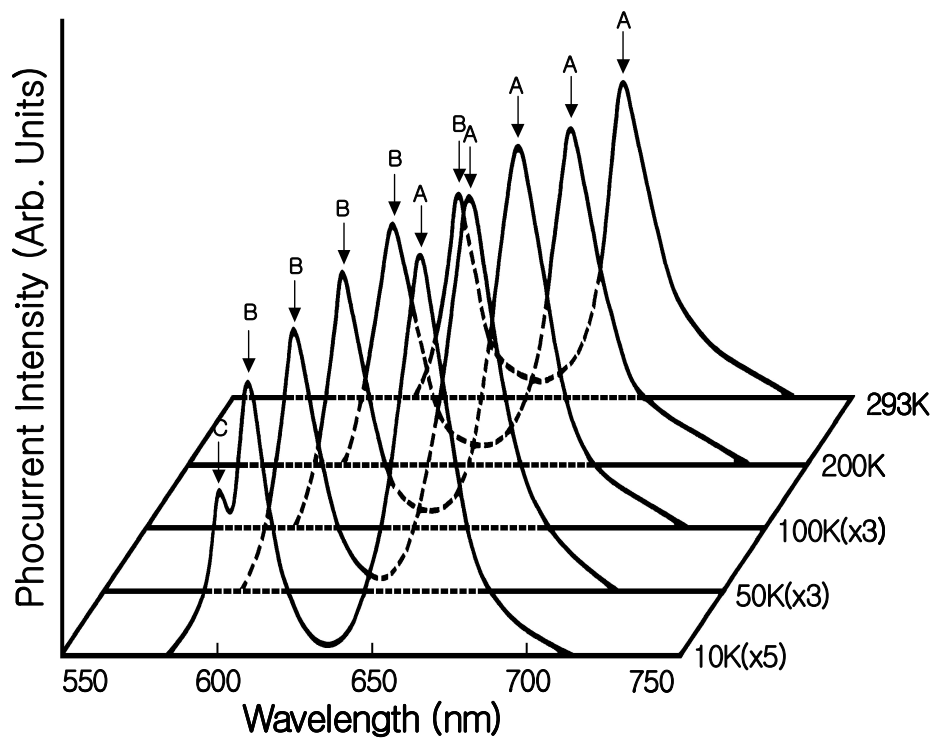


Fig. 16. Photocurrent spectra of ZnIn₂Se₄ single crystal thin films

Table 4. Temperature dependence of PC peaks for single crystal ZnIn_2Se_4 thin films.

Temp.(k)	Wavelength			Energy difference (E_1 or E_2)	Value obtained by Eq. (2)	Δ_{cr} or Δ_{so}	Fine Structure
	(nm)	(eV)	symbol				
293	681.1	1.8202	$E_p(293,L)$	0.1702 (E_1)	0.1702	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_∞ exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_∞ exciton)
	622.9	1.9904	$E_p(293,M)$				
250	677.4	1.8305	$E_p(250,L)$	0.1705 (E_1)	0.1705	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton)
	619.7	2.0010	$E_p(250,M)$				
200	673.6	1.8406	$E_p(200,L)$	0.1705 (E_1)	0.1705	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton)
	616.5	2.0111	$E_p(200,M)$				
150	670.2	1.8499	$E_p(150,L)$	0.1703 (E_1)	0.1703	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton)
	613.7	2.0202	$E_p(150,M)$				
100	667.9	1.8563	$E_p(100,L)$	0.1702 (E_1)	0.1702	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton)
	611.8	2.0265	$E_p(100,M)$				
77	667.0	1.8588	$E_p(77,L)$	0.1707 (E_1)	0.1707	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton)
	610.9	2.0295	$E_p(77,M)$				
50	666.5	1.8602	$E_p(50,L)$	0.1703 (E_1)	0.1703	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_2 exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_2 exciton)
	610.6	2.0305	$E_p(50,M)$				
30	661.1	1.8613	$E_p(30,L)$	0.1702 (E_1)	0.1823	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton) $\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C_1 exciton)
	610.3	2.0315	$E_p(30,M)$	-0.0304 (E_2)	0.0425		
	601.3	2.0619	$E_p(10,S)$				
10	665.9	1.8619	$E_p(10,L)$	0.1705 (E_1)	0.1827	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton) $\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton) $\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C_{27} exciton)
	610.0	2.0325	$E_p(10,M)$	-0.0304 (E_2)	0.0426		
	601.0	2.0629	$E_p(10,S)$				

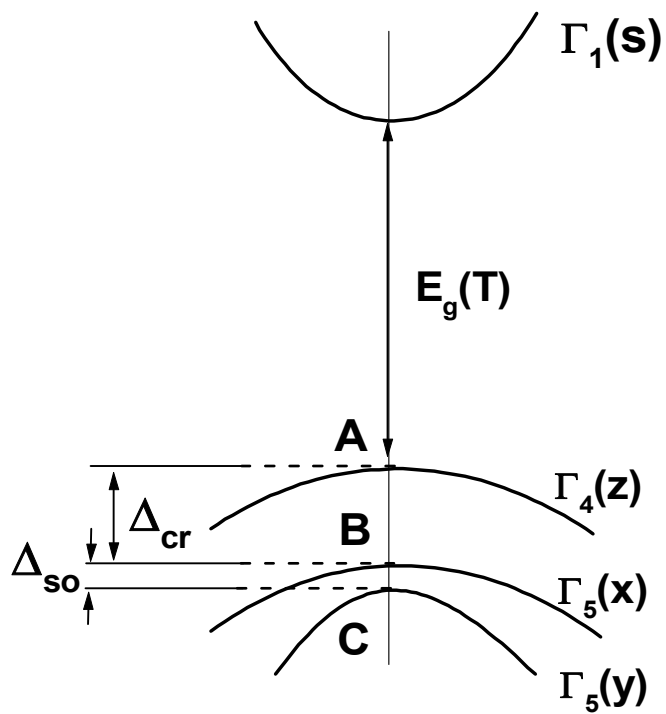


Fig. 17. Fine structure for energy level of ZnIn₂Se₄

Hopfield[72]는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을 Hamilton matrix

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

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 Δ_{cr} 과 Δ_{so} 값을 찾는 산과역이 된다.

본 연구에서는 광전류 스펙트럼으로부터 E_1 과 E_2 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting energy Δ_{cr} 과 spin-orbit splitting energy Δ_{so} 값을 찾았다. 또한 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 $E_g(T)$ 인 Varshni 관계식으로 부터 10 K때의 Table 3의 에너지 띠 간격 $E_g(10)$ 값과 10 K때 Table 4의 광전류의 에너지의 차이로 부터 free exciton binding energy, E_{FX} 를 찾았다. 이어서 293 K에서 10 K까지 사이의 광전류 봉우리(PL)에는 장파장대(L), 중간파장대(M)와 단파장대(S)들의 에너지를 각각 $E_{PP}(L)$, $E_{PP}(M)$ 그리고 $E_{PP}(S)$ 로 표기하여 exciton 양자수 n값을 확인하였다.

ZnIn₂Se₄ GaAs(100)의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한 E_1 과 E_2 는 각각 다음과 같다.

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,L) = 2.0325 - 1.8619 = 0.1705 \text{ eV} \\ E_2 &= E_{PP}(10,M) - E_{PP}(10,S) = 2.0325 - 2.0629 = -0.0304 \text{ eV} \end{aligned} \quad (51)$$

E_1 과 E_2 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta_{cr} = 0.1827 \text{ eV}, \Delta_{so} = 0.0426 \text{ eV} \quad (52)$$

이다. 이 때 Δ_{cr} 값 0.1827 eV는 Shay [73] 등이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting energy Δ_{cr} 0.18 eV 값들과 잘 일치하고 있고, spin-orbit splitting energy Δ_{so} 의 측정값 0.0426 eV 역시 Shay[73] 등이 보고한 0.04 eV 값과 거의 일치하고 있다. 이 때 10 K에서 측정되어진 Δ_{cr} 과 Δ_{so} 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

Varshni의 $E_g(T)$ 는 (49)식으로부터 10 K일 때의 에너지 띠 간격 $E_g(10)$ 값은 Table 3에서 1.8621 eV이고, Table 4에서 10 K일 때 $E_{pp}(10,L) = 1.8619 \text{ eV}$ 이므로 $E_g(10) = E_{FX} + E_{pp}(10,L) = E_{FX} + 1.8619 \text{ eV}$ 에서 $E_{FX} = 1.8621 - 1.8619 = 0.0002 \text{ eV}$ 이다. $E_{FX}(10)$ 는 $E_{FX} / 1^2$ 와 일치한다. 따라서 10 K일 때 광전류 봉우리 장과장태의 에너지 $E_{pp}(10,L)$ 은 $n = 1$ 일 때 가전자대 $\Gamma_4(z)$ 에서 전도대 $\Gamma_1(s)$ 로 뜰며 생긴 A_1 -exciton 봉우리이다. $E_p(10,M)$ 을 다음과 같이 고찰한다. $E_p(10,M) = [E_g(10) + \{E_p(10,M) - E_p(10,L)\}] - E_{FX}$ 이어서 각각의 값들을 대입하면, $2.0325 \text{ eV} = 1.8621 \text{ eV} + (2.0325 - 1.8619) \text{ eV} - E_{FX}$ 가 된다. 그래서 $E_{FX} = 0.0002 \text{ eV} = 0.0002 \text{ eV}/1^2$ 여서 $E_p(10,M)$ 봉우리는 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대에서 아래로 에너지가 0.0001 eV 간격인 $n = 1$ 인 궤도로 뜰며 생긴 B_1 -exciton 봉우리이다. $E_p(10,M)$ 과 $E_p(10,L)$ 의 에너지 간격이 겉보기의 0.1705 eV가 아니고 (51)식에 따라 crystal field splitting energy Δ_{cr} 인 0.1827 eV이다. $E_p(10,S)$ 봉우리를 다음과 같이 고찰한다. $E_p(10,S) = [E_g(10) + \{E_p(10,S) - E_p(10,M)\}] - E_{FX}$ 에서 $E_{FX} = 0.0001 \text{ eV} = 0.1704 \text{ eV}/27^2$ 이어서 $E_p(10,S)$ 봉우리는 $\Gamma_5(y)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대 밑으로 0.1704 eV 아래에 있는 $n = 27$ 인 궤도로 뜰며 생긴 C_{27} -exciton 봉우리이다. $E_p(10,M)$ 과 $E_p(10,S)$ 사이의 에너지 간격은 겉보기의 0.0304 eV가 아니고 spin orbit splitting energy Δ_{so} 인 0.0426 eV이다.

50 K일 때 Table 3에서 $E_g(50) = 1.8606 \text{ eV}$ 이다. 이 온도일 때 Table 4에

서 $E_{PP}(50,L) = 1.8602 \text{ eV}$ 이다. $E_{FX}(50) = E_g(50) - E_{PP}(50,L) = 0.0004 \text{ eV}$ 이고 $E_{FX}(b)/2^2 = 0.0002 \text{ eV} = 0.0004/2^2$ 와 일치한다. 따라서 $E_{PP}(50,L)$ 은 $n = 2$ 일 때 $\Gamma_4(z)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 A_2 -exciton 봉우리이다.

$E_{PP}(50,M)$ 는 $n = 2$ 일 때 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 B_2 -exciton 봉우리이다. 100 K일 때 Table 3에서 $E_g(100) = 1.8564 \text{ eV}$ 이다. 이 온도일 때 Table 4에서 $E_{PP}(100,L) = 1.8563 \text{ eV}$ 이다. $E_{FX}(100) = E_g(100) - E_{PP}(100,L) = 0.0001 \text{ eV} = E_{FX}(b)/1^2 = 0.0001 \text{ eV}$ 이어서 일치함을 알 수 있다. 따라서 $E_{PP}(50,L)$ 은 $n = 1$ 일 때 $\Gamma_4(z)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 A_1 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 $E_{PP}(50,M)$ 는 $n = 1$ 일 때 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 B_1 -exciton 봉우리이다.

이런 방법으로 실행하여 Table 4의 Fine structure[74-76]를 구하였다. 특히 293 K 일 때 Table 3의 $E_g(293)$ 은 Table 3의 $E_{PP}(293,L)$ 과 같고, 1.8202 eV 이어서 ZnIn_2Se_4 는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 1.8202 eV 인 직접 천이형 반도체임을 확인하였다. $E_g(293)$ 과 $E_{PP}(293,L)$ 은 $E_{FX}(293) = E_g(293) - E_{PP}(293,L) = 0 = E_{FX}/n^2$ 이어서, $E_g(293)$ 과 $E_{PP}(293,L)$ 은 $n = \infty$ 인 A_∞ -exciton 봉우리이며 Varshni의 $E_g(T)$ 인 공식 (1)은 온도변화에 대응하여 가전자대의 $\Gamma_4(Z)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(S)$ 로 들떠 생긴 A_∞ -exciton 봉우리 즉 A-exciton 봉우리이다. 따라서 $E_{PP}(293,M)$ 도 $n = \infty$ 인 B_∞ -exciton 봉우리 B-exciton 봉우리이다.

E. ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 광발광(Photoluminescence)

1. As-grown ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 PL 스펙트럼

Fig. 18은 10 K일 때 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼을 나타내고 있다. 광발광 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission 영역으로 구분할 수 있다[77]. Fig. 18에서 단파장대 영역에서 미약한 세기의 676.3 nm(1,833.2 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠 간격 이상의 에너지를 갖는 광자로 여기되면 전도대로 여기되어 가전자대에는 양으로 대전된 정공(hole)이 남게 된다. 이 때 정공의 영향으로부터 충분히 벗어나지 못하게 여기된 전자(electron)는 정공과 exciton을 형성하고 이들이 재결합할 때 spectrum의 빛을 방출한다. 이와 같이 자유전자와 자유정공의 쌍(pair)으로 구성된 exciton은 Coulomb 인력이 작용하게 되며 각각의 pair는 수소원자처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화 된다. 이것을 free exciton이라 한다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \quad (53)$$

여기서 E_{ex}^{Free} 는 free exciton binding energy 이다. (53)식으로부터 10 K일 때, E_g 를 1.8621 eV로 하여 구한 binding energy는 $E_{ex}^{Free} = 28.9$ meV로서 Sell등 [78]이 reflectivity로 부터 구한 exciton binding energy 28 meV와 잘 일치한다. 676.3 nm(1.8332 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton emission인 E_x 에 기인하

는 것으로 생각된다. 682.7 nm(1.8161 eV)와 715.2 nm(1.7335 eV)의 봉우리는 bound exciton emission 스펙트럼으로 여겨진다. Bound exciton은 중성 혹은 대전된 주개(donor)와 받개(acceptor)에 free exciton이 속박되어 그 주위 궤도를 운동하는 계를 말한다.

Bound exciton complex가 소멸할 때 생기는 발광스펙트럼은 free exciton보다 장파장대에 나타난다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \quad (54)$$

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 bound exciton binding energy이다.

가장 우세하게 보이는 682.7 nm(1.8161 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{Se} 에 기인하는 $I_2(D^\circ, X)$ 인 것으로 생각된다. (54)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 17.1 meV 임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2$ 로부터 주개의 이온화 에너지는 85.5 meV 임을 알 수 있었다. 또한 $I_2(D^\circ, X)$ 에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 n형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width half maximum:FWHM) 값은 18 meV 였다. 그리고 715.2 nm (1.7335 eV) 봉우리는 V_{Zn} 에 의한 acceptor-bound exciton인 $I_1(A^\circ, X)$ 으로 설명할 수 있다. (54)식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 99.7 meV 임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1$ 로부터 구한 받개의 이온화 에너지는 997 meV 임을 알 수 있었다. 743.5 nm(1.6675 eV)의 peak는 DAP(donor-acceptor pair)에 의한 광발광 봉우리이고, 844.7 nm(1.4678 eV)는 SA에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.

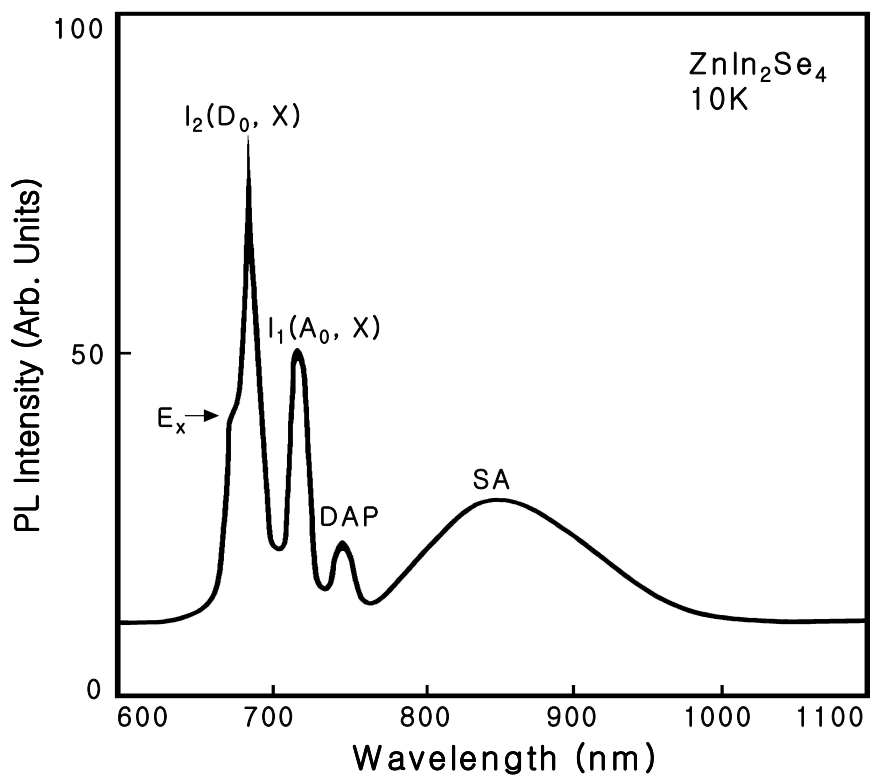


Fig. 18. Photoluminescence spectrum of as-grown ZnIn₂Se₄ single crystalline thin film at 10 K

2. 열처리한 ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

ZnIn_2Se_4 단결정 박막을 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 의 Zn 분위기에서 1 시간 동안 열처리하여, 10 K에서 측정된 광발광 스펙트럼을 Fig. 19에 보였다. 열처리 이전의 10 K 때의 광발광 스펙트럼인 Fig. 18과 비교하면 Fig. 19에서는 I_1 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 광발광 봉우리가 나타나지 않았다. Zinc vacancy V_{Zn} 는 V_{Zn}^0 , V_{Zn}^{-1} 및 V_{Zn}^{-2} 가 있고 V_{Zn}^0 를 neutral zinc vacancy라 부른다. 중성 받개 V_{Zn}^0 에 구속된 exciton(A_0, X)에 의해 발광된 봉우리를 I_1 으로 표시하는데 I_1 이 나타나지 않는 것은 Zn 분위기에서 열처리로 Zinc vacancy V_{Zn}^0 가 Zn로 채워지고 V_{Zn}^0 가 없어져, V_{Zn}^0 에 구속된 exciton(A_0, X)가 없기에 I_1 이 나타나지 않는다고 고찰된다[79-81].

Selenium과 치환된 어떤 불순물을 I_{Se} 로 표기하고 I_{Se} 가 이온화되어, I_{Se}^+ 라고 표기하자, V_{Zn}^{-2} 와 I_{Se}^+ 의 결합인 $(V_{\text{Zn}}-I_{\text{Se}})^{-1}$ 의 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하고, complex acceptor라고도 호칭한다. Zn 분위기에서 열처리하면 V_{Zn}^{-2} site가 Zn로 채워지고, $(V_{\text{Zn}}-I_{\text{Se}})^{-1}$ 형태의 SA center가 없어져 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에 의한 broad한 PL peak도 나타나지 않는다고 본다. Zn 분위기의 열처리로 그 이전보다 DAP 재결합에 의한 광발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다. Zn 분위기에서 열처리 하므로써 acceptor의 수가 증가했고, donor의 수도 더 많이 생겨 DAP 봉우리의 세기가 더 증가하였다고 본다. I_2 봉우리는 거의 변화 하지 않았는데 SA emission 봉우리 등은 없어졌다.

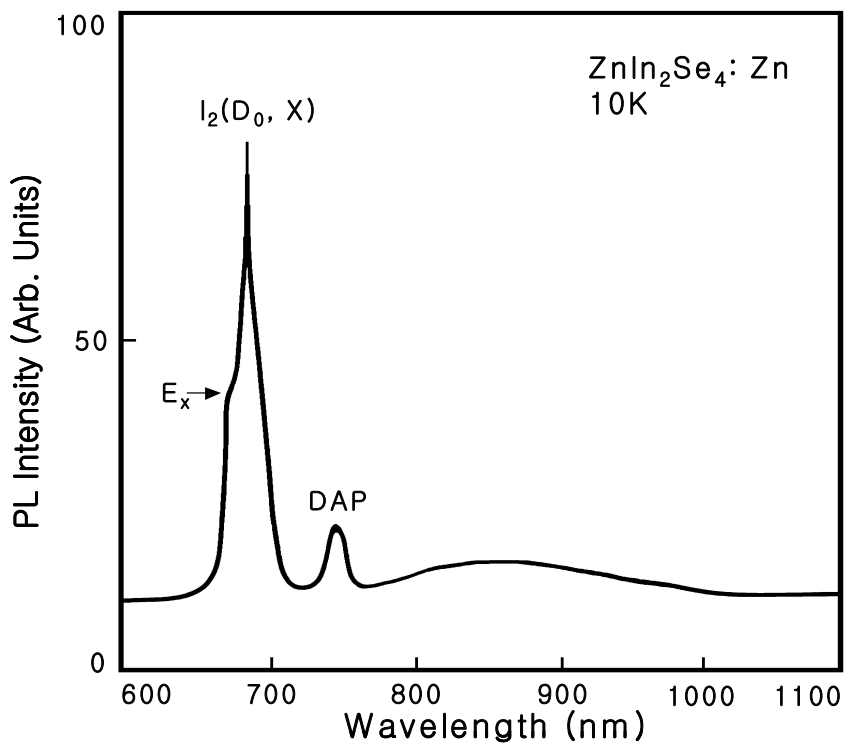


Fig. 19. Photoluminescence spectrum of ZnIn₂Se₄ single crystalline thin film at 10 K annealed in Zn vapour

ZnIn₂Se₄ 단결정 박막을 Se 분위기에서 480 °C에서 30 분 동안 열처리하여 10 K에서 측정된 광발광 스펙트럼을 Fig. 20에 보였다. Fig. 20에서 보는 바와 같이 I₂ 봉우리가 나타나지 아니하였다. Neutral selenium vacancy V_{Se}⁰인 donor에 구속된 exciton(D₀, X)에 의한 광발광 봉우리 I₂가 없어진 것은 Se 분위기에서 열처리하여 V_{Se}⁰에 Se원자가 채워지고 V_{Se}⁰가 없어져 V_{Se}⁰에 구속될 exciton(D₀, X)가 없기에 I₂가 나타나지 않는다고 고찰된다. 또한 Fig. 20에서 I₂(D₀, X) 광발광 봉우리가 사라지고 I₁(A₀, X) 광발광 봉우리가 가장 우세한 것으로 보아 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막을 Se 분위기에서 열처리함으로써 p형 반도체로 전환됨을 알 수 있었다. SA emission에 의한 broad한 봉우리가 Se 분위기에서 열처리하여도 없어지지 않고, 열처리 이전의 모양을 하고 있다는 것은 SA center는 Se의 vacancy V_{Se}와는 무관하다는 증거이다. Zn와 치환된 또는 In과 치환된 불순물을 I_{Zn} 또는 I_{In}이라할 때, V_{Se}와의 결합인 (I_{Zn}-V_{Se})⁺¹ 또는 (I_{Zn}-V_{Se})⁺¹인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. Se 분위기에서 열처리하여도 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나고 있다. 따라서, (I_{Zn}-V_{Se})⁺¹ 또는 (I_{In}-V_{Se})⁺¹인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

그리고 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막을 In 분위기에서 870 °C에서 1 시간 동안 열처리한 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막을 10 K에서 측정된 광발광 봉우리를 Fig. 21에 보였다. In 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectrum과 거의 같은 모양을 하고 있다. In의 영향을 거의 받지 않고 ZnIn₂Se₄ 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

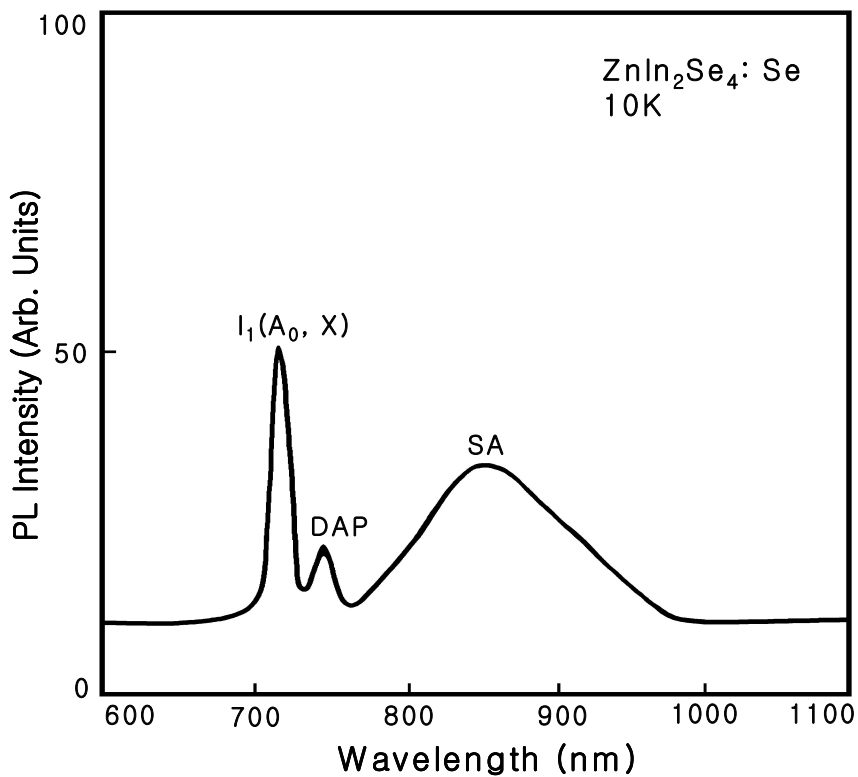


Fig. 20. Photoluminescence spectrum of ZnIn₂Se₄ single crystalline thin film at 10K annealed in Se vapour

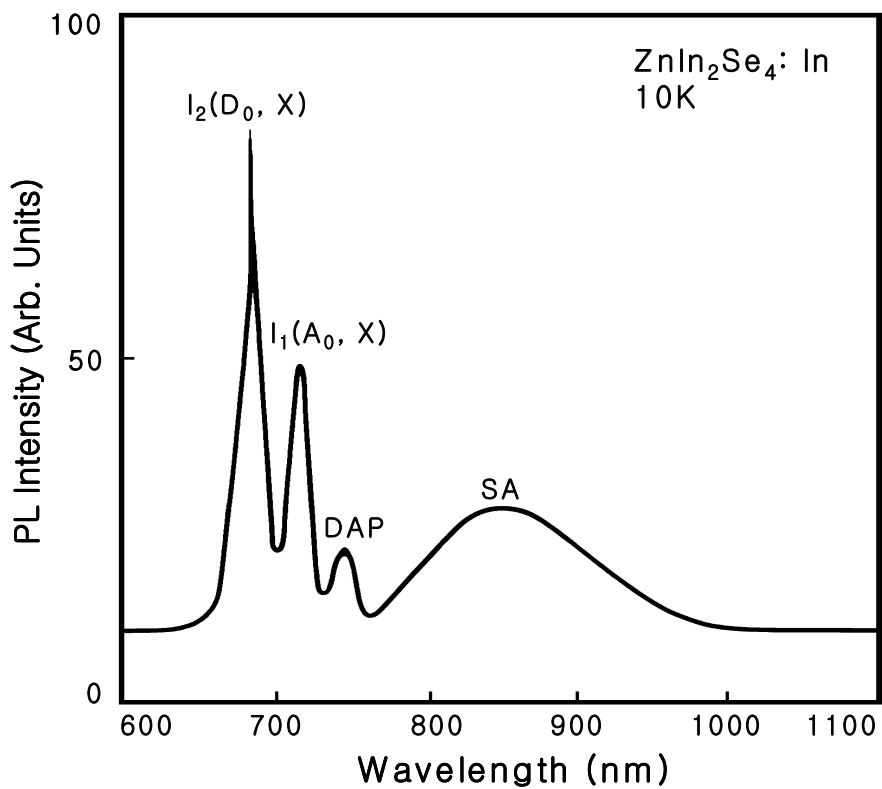


Fig. 21. Photoluminescence spectrum of ZnIn₂Se₄ single crystalline thin film at 10 K annealed in In vapour

IV. 결 론

수평 전기로를 제작하여 ZnIn_2Se_4 다결정을 합성하고 결정구조, 격자상수 및 화학 양론적 조성비를 조사하였다. 또한 HWE 방법으로 ZnIn_2Se_4 단결정 박막을 반절연성 GaAs (100) 기판위에 성장시켜 화학 양론적 조성비와 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하고, 광전류 스펙트럼과 광발광 스펙트럼 및 Zn, In, Se 분위기에서 열처리 한 ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 광발광 스펙트럼을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된 ZnIn_2Se_4 다결정의 결정구조는 정방정계(tetragonal)이며 격자 상수 $a_0 = 5.7111 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 11.4207 \text{ \AA}$ 이었다. ZnIn_2Se_4 단결정 박막 박막을 반절연성 GaAs(100) 기판을 사용하여 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과, ZnIn_2Se_4 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 기판의 온도가 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 증발원의 온도가 $630 \text{ }^\circ\text{C}$ 일 때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치(FWHM) 값이 128 arcsec 로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다.

2. ZnIn_2Se_4 단결정 박막의 Hall 효과를 van der Pauw 방법으로 측정한 결과 상온에서 운반자 농도와 이동도는 각각 $9.41 \times 10^{16} \text{ electron/cm}^3$, $229 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다. 또한 Hall 계수가 음의 값이어서 성장된 단결정 박막은 n-type 반도체임을 알 수 있었다.

3. Hall 이동도의 온도의존성은 $100 \text{ K} \sim 293 \text{ K}$ 까지는 Hall 이동도가 감소하였는데 그 이유는 격자산란(lattice scattering)에 기인한 것이며 $10 \text{ K} \sim 100 \text{ K}$ 까지는 Hall 이동도가 증가하였는데 불순물 산란(impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다.

4. 운반자 농도의 온도 의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변화하였으며, $\ln n$ 과 온도 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 86.7 meV 였다.

5. 광흡수 스펙트럼으로 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 Varshni equation

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서, 0 K에서의 에너지 띭 $E_g(0)$ 는 1.8622 eV이고, $\alpha = 5.23 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 775.5$ K이다. 온도에 의존하는 에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 $\Gamma_4(Z)$ 와 전도대 $\Gamma_1(S)$ 사이의 에너지 간격임을 알았다.

6. $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막의 광전류 스펙트럼에서 에너지 띠에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 293 K ~ 50 K에서 두 개의 광전류 봉우리가 관측되었는데 $A(\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s))$, $B(\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s))$ 로 전이되어 생긴 광전류 봉우리로 생각되어지고, 30 K ~ 10 K에서는 세 개의 광전류 봉우리가 관측되었는데 $A(\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s))$, $B(\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s))$, $C(\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s))$ 전이에 의한 광전류 봉우리로 생각되어진다. 10 K에서 측정된 crystal field splitting energy $\Delta_{cr} = 182.7$ meV, spin orbit splitting energy $\Delta_{so} = 42.6$ meV 였다.

7. As-grown $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막의 10 K일 때 광발광 봉우리로부터 구한 free exciton 결합에너지 E_{ex}^{Free} 는 28.9 meV 임을 알았다. 그리고, neutral selenium vacancy V_{Se}^0 인 주개에 구속된 exciton(D_0, X)의 결합에너지는 17.1 meV 이다. 주개의 이온화 에너지 E_D 는 85.5 meV 임을 알 수 있었다. 광발광 봉우리로부터 free exciton의 존재는 성장된 결정이 양질의 단결정으로 성장되었을 알 수 있었다.

8. Zn 분위기에서 $ZnIn_2Se_4$ 단결정 박막을 열처리하여 에서 광발광 봉우리를 측정하여 as-grown 광발광 봉우리과 비교한 결과, $I_1(A_0, X)$ 봉우리와 SA emission에 의한 광발광 봉우리가 나타나지 않았다. 그러한 결과는 Zn 분위기에서의 열처리로 Zn vacancy V_{Zn}^0 가 Zn로 채워져 $I_1(A_0, X)$ 이 나타나지 않는다고 고찰된다.

9. Se 분위기에서 ZnIn_2Se_4 단결정 박막을 열처리하고, 10 K에서 측정한 광발광 스펙트럼에서는 $I_2(D_0, X)$ 봉우리가 관측되지 않았는데, 이것은 neutral donor selenium vacancy V_{Se}^0 가 열처리로 Se 원자에 의해 채워져 $I_2(D_0, X)$ 봉우리가 관측되지 않는 것으로 본다.

10. In 분위기에서 ZnIn_2Se_4 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 광발광 스펙트럼을 측정한 결과 열처리 이전의 광발광 스펙트럼과 거의 같은 모양을 하고 있는데, 이것은 In의 영향을 거의 받지 않고 ZnIn_2Se_4 단결정 박막이 제작되었다고 본다. In은 결정 내에서 안정된 성분으로 존재하기 때문에 내재된 결함의 형성에는 영향을 주지 않았다.

References

- [1] G. B. Abdullav, V. G. Agaer, and E. Yu. Salaer, "Photoconductivity, Trapping, and Recombination in ZnIn_2Se_4 Single crystals," Soviet, Physics-Semiconductors, **Vol. 6**, No. 9, pp. 1492-1496, 1973.
- [2] S. I. Radautsan, V. F. Ihitar, and M. I. Shmiglyuk, "Heterojunction formation in $(\text{CdZn})\text{S}/\text{ZnIn}_2\text{Se}_4$ Ternary Solar Cells," Soviet, Physics-Semiconductors, **Vol. 5**, No. 11, pp. 1959-1960, 1972.
- [3] Pokivits, and M. Wijnakkev, "Photoluminescence and photoconductivity measurements on ZnIn_2Se_4 ," J. Phys.C : Solid State Phys., **Vol. 11**, pp. 2361-2370, 1978.
- [4] S. J. Kshirsagar, and A. Sinba, "Optical Absorptim, Electrical Conductivity and Spectral Response measurements on the system $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4(1-x)$," J. Matericals Science, **Vol. 12**, pp. 1614-1624, 1977.
- [5] P. Lottice and C. Razzetti, "On the Lattice Dynamics of some Detective Gallium Ternary Componnd," J. Phys. C : Solid State Phys., **Vol. 16**, pp. 3449-3456, 1983.
- [6] G. B. Abdullaev, and E. Yu. Salav, "Optical Absorption of ZnIn_2Se_4 single cyrstals," Soviet, Physics-Semiconductors, **Vol. 5**, No. 11, pp. 1854-1856, 1972
- [7] T. A. Hendia and L. I. Soliman, "Optical absorption behavior of evaporated ZnIn_2Se_4 thin films", Thin Solid Films **261**(1955) 322-327.

199-205(1961)

- [8] P. Korczak and C. B. Staff, "Heterojunction formation in (Cd,Zn)S/ZnIn₂Se₄ ternary solar cells", *J. Crystal Growth*, **24/25**, (1974) 386.
- [9] A. Elifer, J. D.Hecht, G. Lippold, and V. KramerL." Combined infrared and Ramman Study of the optical phonons of defect chalcopyrite single crystals" *Physica, B* **263/264** (1999) 806-808.
- [10] G. Jimmie, Edwards, Pannee Buckel and P.Jan Norwicz, "Effusion reactions in the ZnSe-ZnIn₂Se₄" *Thermochimica Acta* **340/341** (1999) 323-339.
- [11] J. Filipowicz, N. Romeo, L. Tarricone, "Influence of Y-Irradiation on the optical and Electrical Properties of ZnIn₂Se₄ films", *Radiat. Phys. Chem.*, **50**, 2 (1999) 175-177
- [12] A. A. Vaipolin, Yu. A. Nikolaev, V. Yu. Rud, E. I. terukov, "Radiative Recombination in ZnIn₂Se₄" *Semiconductors* **37**(2003) 432.
- [13] S. P. Yadav, P. S. Shinde, K. Y. Rajpure and C. H. Bhosale, "Preparation and properties of spray deposited ZnIn₂Se₄ nanocrystalline thin films", *J. Phys. and Chem. of thin Solids*, **631**(2005) 1667.
- [14] S. P. Yadav, P. S. Shinde, K. Y. Rajpure and C. H. Bhosale," photoelectro chemical properties of spray deposited n-ZnIn₂Se₄ thin film", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **92**(2008) 453-456
- [15] P. P. lotticie, Spin-orbit coupling effects in ZnIn₂Se₄: Co⁺ single

- crystal, J. Physics. C, **21**, 9283–9285 (1987)
- [16] J. Bardeen, J. Chem. Phys. **6**, 37 (1983)
- [17] F. Seitz, "The Mordern Theory of Solid" (McGraw-Hill N. Y., p. 352, 1940)
- [18] R. B. Dingle, Phil. Mag. 46, **831** (1955)
- [19] E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids 1, **249** (1957)
- [20]. E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids 1, **82** (1956)
- [21] M. Cardona and D. L. Greenaway, Phys. Rev. **125**, 1291 (1962)
- [22] E. O. Kane, "The k.p method" in "Semiconductors and Semimetals", edited by R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic, N. Y., **vol. 1**, p. 75, 1975)
- [23] G. Dresselhaus, Phys. Rev. **100**, 580 (1955)
- [24] H. Ehrenreich, J. Phys. Chem. Solids 2, **131** (1957)
- [25] W. M. Coderre and J. C. Wooley, Can. J. Phys. **47**, 2553 (1969)
- [26] H. Y. Fan, Phys, Rev. **82**, 900 (1951)
- [27] Y. P. Varshni, Physica **34**, 149 (1967)
- [28] R. A. Smith "Semiconductors" (Cambridge Univ. Press, 1968)

- [29] W. M. Coderre and J. C. Wooley, *Can. J. Phys.* **47**, 1207 (1968)
- [30] M. Cardona and D. L. Greenaway, *Phys. Rev.* **125**, 1291 (1962)
- [31] M. Cardona, "Semiconductors and Semimetals." edited by R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic, N. Y., 1975), **Vol. 3**
- [32] R. H. Bude, "Electronic Properties of Crystalline Solid" (Academic, N. Y., Chap. 7, 1974)
- [33] K. Fletcher and P. N. Butcher, *J. Phys. C5*, **212** (1972)
- [34] L. Balslev, *Phys. Rev.* **173**, 762 (1968)
- [35] F. J. Blatt, "Physics of Electronic Conduction in Solids" (McGraw-Hill, N. Y., 1968)
- [36] L. Gold and L. M. Roth. *Phys. Rev.* **107**, 358 (1957)
- [37] H. Ehrenreich and A. Overhauser, *phys. Rev.* **104**, 649 (1956)
- [38] A. C. Beer, "Galvanomagnetic Effects in Semiconductors"(Academic, N. Y., 1963)
- [39] D. J. Howarth and E. H. Sondheimer, *Proc. E. Soc. London A* **219**, 53 (1953)
- [40] H. Eherenreich, *J. Phys. Chem. Solid.* **2**, 131 (1957)

- [41] A. K. ray and F. A. Kroger, *J. Appl. Phys.* **50**, 4208 (1979)
- [42] W. A. Harrison, *Phys. Rev.* **101**, 903 (1956)
- [43] E. M. Conwell and H. O. Vassel, *Phys. Rev.* **166**, 797 (1968)
- [44] H. Brooks, *Phys. Rev.* **83**, 879 (1951)
- [45] C. Erginsoy, *Phys. Rev.* **79**, 1013 (1950)
- [46] E. M. Conwell, *J. Phys. Chem. Solid.* **80**, 263 (1963)
- [47] B. Hu, A. G. Karczewski, H. Luo, S. W. Short, N. Samarth, M. Dobrowolska and J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **74**, 4153 (1993)
- [48] H. B. Bebb and E. W. Williams, "Semiconductors and Semimetals" edited by R. K. Willardson and A. C. Beer, (Academic, N. Y., **vol. 8**, p. 181, 1972)
- [49] J. R. Haynes, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 361 (1960)
- [50] R. E. Halsted and M. Aven, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 64 (1965)
- [51] H. C. Casey, Jr. and R. H. Kaiser, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 149 (1967)
- [52] S. Bendapudi and D. N. Bose, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 287 (1983)
- [53] D. M. Eagles, *J. Phys. Chem. Solids* **16**, 76 (1960)

- [54] J. D. Dow, D. L. Smith and F. L. Lederman, *Phys. Rev.* **B8**, 4612 (1973)
- [55] E. W. Williams and R. A. Chapman, *J. Appl. Phys.* **38**, 2547 (1967)
- [56] V. Swaminathan, V. M. Donnelly and J. Long, *J. Appl. Phys.* **58**, 4565 (1985)
- [57] V. Swaminathan, A. R. Von Neida, R. Caruso and M. S. Young, *J. Appl. Phys.* **53**, 6471 (1982)
- [58] P. W. Yu, *J. Appl. Phys.* **49**, 5043 (1977)
- [59] A. J. Rosa and B. G. Streetman, *J. Luminescence* **16**, 191 (1978)
- [60] B. J. Skromme, G. E. Stillman, J. C. Oberstar and S. S. Chan, *J. Electron. Mat.* **13**, 463 (1984)
- [61] T. Kamiya and E. Wagner, *J. Appl. Phys.* **48**, 1928 (1977)
- [62] S. B. Nam, D. W. Lange, D. L. Kingaton and M. J. Luciano, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 652 (1977)
- [63] P. W. Yu, *Solid State Comm.* **27**, 1421 (1978)
- [64] J. J. Hopfield, *J. Phys. Chem. Solids.* **10**, 110 (1959)
- [65] Y. S. Park and B. K. Shin, "Topic in Applied Physics" edited by J. I. Pankove, (Springer-Verlag, Berlin, **Vol. 17**, p. 151, 1977)

- [66] P. W. Yu, *Phys. Rev. B* **29**, 2283 (1984)
- [67] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions".(Addson-Wesley. 1985) chap. 11.
- [68] H. P. Trah, V. Kramer," Analysis of the electrical and luminescent properties of ZnIn_2S_4 ", *Zeitschr. Kristallogr.* **173** (1985) 199.
- [69] H. Fujita, "Electron radition damage in Cadium-Selenide crystal at liquid-helium temperrature", *J. Phys. Soc.*, **20**, 109 (1965).
- [70] Y. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe^{2+} in ZnSe ", *Physica.* **34**, 149 (1967).
- [71] J. L. Shay and J. H. Wernick, "Ternary Chalcopyrite Semiconductor : Growth, Electronic Properties and Applications" (chap. 3, chap. 4, Pergamon Press, 1975)
- [72] J. Hopfield." $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4/\text{CdS}$ heterojunction photovoltaic detectors", *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 97 (1960).
- [73] J. L. Shay, B. Tell, L. M. Schiavone, H. M. Kasper and F. Thiel," Analysis of the electrical and luminescent properties of ZnIn_2Se_4 ", *Phys. Rev.*, **9**(4), 1719 (1974).
- [74] J. L. Birman. *Phys.*"Luminescence and impurity states in ZnIn_2Se_4 ", *Rev. Lett.* **2**, 159 (1959).
- [75] M. L. Glasser," Polycrystalline ZnIn_2Se_4 photoelectrochemical cells",

J. Phys. Chem. Solids **10**, 229 (1959).

- [76] K. Cho, Excitons, Topics in Current Physics, **Vol. 14**,(Springer-Verlag, Berlin, 1979), P. 18.
- [77] 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, pp. 340-349, 1967.
- [78] D. D. Sell, S. E. Stokowski, R. Dingle and J. V. Dilorenzo, "Optical absorption of Co-doped ZnIn_2Se_4 ", *Phys. Rev. B*7, pp. 4568-4571, 1973.
- [79] J. L. Shay, B. Tell, L. M. Schiavone, H. M. Kasper and F. Thiel, "Photoluminescence and photoconductivity measurements on ZnIn_2Se_4 ", *Phys. Rev.*, **9**(4), pp. 1719-1723, 1974.
- [80] B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper, "The optical properties of ZnIn_2Se_4 crystal grown by the sublimation method", *Phys. Rev.*, B4, pp. 2465-2469, 1971.
- [81] J. J. Hopfield and D. G. THomas, "The band structure of ZnIn_2Se_4 calculated by the pseudopotential method", *Phys. Rev.*, **132**, pp. 563-569, 1963.