뜨거운 결쌍기 법에 의해 성장된 MgGa_2Se_4 단결정 박막의 열처리 효과

방진주 · 김혜정 · 박향숙 · 강종욱 · 홍광준⁺

Effect of Thermal Annealing for MgGa_2Se_4 Single Crystal Thin Film Grown by Hot Wall Epitaxy

Jinju Bang, Hyejeong Kim, Hwangseuk Park, Jongwuk Kang, and Kwangjoon Hong⁺

Abstract

The evaporating materials for MgGa_2Se_4 single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, MgGa_2Se_4 compounded polycrystal powder was deposited on thoroughly etched semi-insulated GaAs(100) substrate by the hot wall epitaxy (HWE) method system. The source and substrate temperatures of optimized growth conditions, were 610°C and 400°C, respectively. The source and substrate temperatures were 610°C and 400°C, respectively. The crystalline structure of the single crystal thin films was investigated by double crystal X-ray diffraction (DCXD). The temperature dependence of the energy band gap of the MgGa_2Se_4 obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 2.34 \text{ eV} - (8.81 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 251 \text{ K})$. After the as-grown MgGa_2Se_4 single crystal thin films was annealed in Mg-, Se-, and Ga-atmospheres, the origin of point defects of MgGa_2Se_4 single crystal thin films has been investigated by the photoluminescence (PL) at 10 K. The native defects of V_{Mg} , V_{Se} obtained by PL measurements were classified as a donors or acceptors type. And we concluded that the heat-treatment in the Se-atmosphere converted MgGa_2Se_4 single crystal thin films to an optical n-type. Also, we confirmed that Ga in $\text{MgGa}_2\text{Se}_4/\text{GaAs}$ did not form the native defects because Ga in MgGa_2Se_4 single crystal thin films existed in the form of stable bonds.

Keywords: MgGa_2Se_4 single crystal thin films, Hot wall epitaxy, Energy band gap, Photoluminescence, Point defects, Thermal annealing effect

1. 서 론

MgGa_2Se_4 는 II-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 2.20 eV인 직접전이형 반도체로서 photo-voltaic optical detectors[1], solar cells[2], light emitting diodes (devices)[3], solar energetic, optoelectronics, parametric oscillators[4], various semiconductor devices[5] 등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 따라서 양질의 MgGa_2Se_4 단결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성연구가 활발하게 진행되어 오고 있다. MgGa_2Se_4 의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger Technique[1],

Zone Levelling[2], Iodine Vapour Transport[4], Liquid Encapsulated Czochralski (LEC)법[5], 진공 증착법[6], E-Beam 증착법[7], Hot Wall Epitaxy (HWE)[8]등이 있다. HWE 방법은 증발원을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건 하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다[9].

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 수평로에서 용융 성장법으로 MgGa_2Se_4 다결정을 합성하였다. 합성된 MgGa_2Se_4 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반질연성 GaAs(100) 기판 위에 MgGa_2Se_4 단결정 박막을 성장시켰다. 이때 최적 성장조건은 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 성장된 MgGa_2Se_4 단결정 박막을 Mg, Ga 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 어떤 영향을 미치는가를 연구하였다.

조선대학교 물리학과 (Department of physics, Chosun University)
 309 pilmun-daero, Dong-gu, Gwangju 501-759, Korea.

⁺Corresponding author: kjhong@chosun.ac.kr

(Received: Oct. 31, 2013, Revised: Dec. 31, 2013, Accepted: Jan. 2, 2014)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Fig. 1. Horizontal furnace for synthesis of MgGa_2Se_4 polycrystal.

2. 실험 방법

2.1 MgGa_2Se_4 다결정

성분원소인 Mg(Aldrich, 6N), Ga(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. 1의 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°C 로 올리면서 노 중심의 온도가 500°C 에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10°C 로 온도를 올리기 시작하여 1000°C 에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 MgGa_2Se_4 덩어리(ingot)를 제조하였다.

2.2 HWE에 의한 MgGa_2Se_4 단결정 박막 성장

MgGa_2Se_4 단결정 박막 성장을 위하여 Fig. 2와 같은 진공속의 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 MgGa_2Se_4 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기관으로 사용하였다. MgGa_2Se_4 단결정 박막은 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 를 5:1:1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기관과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 $0.5 \mu\text{m/hr}$ 성장 속도로 성장시켰다.

Fig. 2. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

2.3 광발광(photoluminescence) 측정

성장된 MgGa_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 PMT (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.

3. 결과 및 고찰

3.1 다결정 MgGa_2Se_4 의 결정구조

합성된 MgGa_2Se_4 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards: no. 00-047-1166)와 일치하는 값들이어서 rhombohedral로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자 상수를 Nelson Riley 보정식인 $f(\theta) = k \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 에 의하여 계산한 후 외삽법[10]으로 구한 결과를 Figs. 4, 5에 보였다. Fig. 4, 5에서 보는 바와 같이 $a_0 = 3.953 \text{ \AA}$, $c_0 = 38.890 \text{ \AA}$ 였다. 이 값은 H. G. Kim 등[2]이 보고한 격자 상수 $a_0 = 3.950 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 38.893 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of MgGa_2Se_4 polycrystal.

Fig. 4. Lattice parameter a_0 of MgGa_2Se_4 polycrystal.

Fig. 5. Lattice parameter c_0 of MgGa_2Se_4 polycrystal.

3.2 MgGa_2Se_4 단결정 박막 성장 조건과 결정성장면

MgGa_2Se_4 단결정 박막의 최적 성장 조건은 광발광 (photoluminescence) 스펙트럼 측정 방법을 이용하여 구하였다. HWE에 의한 MgGa_2Se_4 단결정 박막 성장은 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching한 후

Fig. 6. Double crystal X-ray rocking curve of MgGa_2Se_4 single crystal thin films measured growth temperature of evaporation source of 610°C .

Fig. 7. XRD ω - 2θ scans of the MgGa_2Se_4 single crystal thin film grown under optimized conditions.

580°C 에서 20분 동안 열처리하였으며, 증발원의 온도를 610°C , 기판의 온도를 $380\sim 420^\circ\text{C}$ 로 변화시키면서 성장시켰다. 이때 성장된 MgGa_2Se_4 단결정 박막의 이중결정 X선 회절곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정한 결과, Fig. 6과 같이 기판의 온도가 400°C 일 때 반폭치(FWHM)값이 212 arcsec로 가장 작았다. 이와 같은 결과로부터 MgGa_2Se_4 단결정 박막의 최적 성장 조건은 증발원의 온도가 610°C 일때 기판의 온도가 400°C 임을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 5 시간 30분 성장된 MgGa_2Se_4 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정한 결과 $2.8\ \mu\text{m}$

Fig. 8. Optical absorption spectra according to temperature variation of MgGa_2Se_4 single crystal thin films.

Fig. 9. Relation between the incident photons energy $\hbar\omega$ and $(\alpha\hbar\omega)^2$ in the MgGa_2Se_4 single crystal thin films.

로 성장되었음을 알았다. 최적 조건하에서 성장된 MgGa_2Se_4 박막의 결정구조 및 방위를 알아보기 위하여 XRD가 측정되었다. Fig. 7은 최적 조건에서 성장된 MgGa_2Se_4 박막의 XRD pattern을 보였다. 관측된 회절 peak는 MgGa_2Se_4 (116)면과 GaAs (400)면으로 성장된 박막은 MgGa_2Se_4 (112)면으로 성장되었음을 알았다. 또한 Fig. 7에서 보는 것처럼 MgGa_2Se_4 (116)면 이외의 다른 회절 peak가 보이지 않아 성장된 박막은 단결정 박막의 형태로 성장되었음을 알 수 있었고 MgGa_2Se_4 (112)면의 2θ 위치는 MgGa_2Se_4 의 rhombohedral 구조를 갖는 면간 거리 46.15와 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아 MgGa_2Se_4 단결정 박막은 rhombohedral 구조로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.3 MgGa_2Se_4 단결정박막의 광흡수 스펙트럼과 광학적 에너지갭

MgGa_2Se_4 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 8에 보였다. MgGa_2Se_4 단결정 박막은 직접 천이형 반도체이기 때문

Table 1. Peaks of optical absorption spectra according to temperature variation of single crystal MgGa_2Se_4 thin films

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)
293	563.3	2.2011
250	555.9	2.2302
200	548.1	2.2620
150	540.9	2.2921
100	535.6	2.3150
77	533.4	2.3242
50	531.5	2.3328
30	530.4	2.3373
10	529.9	2.3398

Fig. 10. Temperature dependence of energy gap in MgGa_2Se_4 single crystal thin films. (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

에 Fig. 9의 광흡수 스펙트럼으로부터 조사광의 에너지 ($h\nu$)에 대응하는 광흡수 계수 (α)를 구하고 $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)$ 관계로부터 구한 에너지 갭을 Table 1에 모았다.

Fig. 10은 MgGa_2Se_4 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식[11]

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 2.34 eV이고 α 는 8.81×10^{-4} eV/K, β 는 251 K이다.

3.4 MgGa_2Se_4 단결정 박막의 광발광 스펙트럼

3.4.1 As-grown MgGa_2Se_4 단결정 박막의 PL 스펙트럼

Fig. 11. Photoluminescence spectrum of as-grown MgGa₂Se₄ single crystal thin film at 10 K.

Fig. 11은 10 K일 때 MgGa₂Se₄ 단결정 박막의 광발광 스펙트럼을 나타내고 있다. 광발광 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission-영역으로 구분할 수 있다[12]. Fig. 11에서 단파장대 지역에서 미약한 세기의 533.9 nm(2.3220 eV)의 봉우리는 free exciton emission spectrum으로 여겨진다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자로 여기되면 전도대로 여기되고 가전자대에는 양으로 대전된 정공(hole)이 남게 된다. 이때 정공의 영향으로부터 충분히 벗어나지 못하게 여기된 전자(electron)는 정공과 exciton을 형성하고 이들이 재결합할 때 spectrum의 빛을 방출한다. 이와 같이 자유전자와 자유정공의 쌍(pair)으로 구성된 exciton은 Coulomb 인력이 작용하게 되며 각각의 pair는 수소원자처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화되어 있다. 이것을 free exciton이라 한다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결합에 포획될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \quad (2)$$

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

공식 (2)로부터 10 K일 때, E_g 를 2.3398 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 $E_{ex}^{Free} = 17.8$ meV로서 Shay[13] 등이 reflectivity로부터 구한 exciton의 결합에너지 17 meV와 잘 일치한다. 533.9 nm (2.3220 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton emission인 E_x 에 기인하는 것으로 생각된다. 539.1 nm(2.2996 eV)와 541.9 nm (2.2877 eV)의 봉우리는 bound exciton emission 스펙트럼으로 여겨진다. Bound exciton은 중성 혹은 대전된 주개(donor)와 받개(acceptor)에 free exciton이 속박되어 그 주위궤도를 운동하는 계를 말한

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

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \quad (3)$$

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

539.1 nm(2.2996 eV)의 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{sc} 에 기인하는 $I_2(D^0, X)$ 인 것으로 생각된다. (3)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 22.4 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_D} \approx 0.2$ 로부터 받개의 이온화 에너지는 112 meV임을 알 수 있었다. 그리고 가장 강한 541.9 nm(2.2877 eV) 봉우리는 V_{Mg} 에 의한 acceptor-bound exciton인 $I_1(A^0, X)$ 으로 설명할 수 있다. (3)식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 34.3 meV임을 알 수 있었고, Haynes rule에 의하여 $\frac{E_{BX}}{E_A} \approx 0.1$ 로부터 구한 주개의 이온화 에너지는 343 meV임을 알 수 있었다. 또한 $I_1(A^0, X)$ 에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 p형을 나타낸 것과 일치한다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반폭치(full width half maximum: FWHM)값은 18 meV였다. 550.2 nm(2.2535 eV) peak는 donor-acceptor pair (DAP) 발광이고, 556.1 nm(2.2295 eV)는 DAP replica DAP-1, 562.1 nm(2.2055 eV)는 DAP replica DAP-2이고, 605.3 nm(2.0483 eV)는 SA (Self Activated)에 기인하는 광발광 봉우리로 고찰되었다.

3.4.2 Mg, Ga, Se 분위기에서 열처리한 MgGa₂Se₄ 단결정 박막의 PL 스펙트럼

MgGa₂Se₄ 단결정 박막을 750°C의 Mg 분위기에서 1시간 동안 열처리하여, 10 K에서 측정한 광발광 봉우리를 Fig. 12에 보였다. 열처리 이전의 10 K때의 광발광 봉우리인 Fig. 11과 비교하면 Fig. 12에서는 I_2 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 광발광 봉우리가 이에 나타나지 않고 있다. Magnesium vacancy V_{Mg} 는 V_{Mg}^0 , V_{Mg}^{-1} 및 V_{Mg}^{-2} 가 있고 V_{Mg}^0 를 neutral Mg vacancy라 부른다. 중성 받개 V_{Mg}^0 에 구속된 exciton(D_0, X)에 의해 발광된 봉우리를 I_2 으로 표시하는데 I_2 가 나타나지 않는 것은 Mg 분위기에서 열처리로 Mg의 vacancy V_{Mg}^0 가 Mg로 채워지고 V_{Mg}^0 가 없어져, V_{Mg}^0 에 구속된 exciton(D_0, X)가 없기에 I_2 가 나타나지 않는다고 고찰된다.

Selenium과 치환된 어떤 불순물을 I_{sc} 로 표기하고 I_{sc} 가 이온화되어, I_{sc}^+ 라고 표기하자, V_{Mg}^{-2} 와 I_{sc}^+ 의 결합인 $(V_{Mg} - I_{sc})^{-1}$ 의 형태의 발광 중심을 SA center라 표시하고, complex acceptor라고도 호칭한다. Mg 분위기에서 열처리하면 V_{Mg}^{-2} site가 Mg로 채워지고, $(V_{Mg} - I_{sc})^{-1}$ 형태의 SA center가 없어져 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에 의한 broad한 PL peak도 나

Fig. 12. Photoluminescence spectrum of MgGa_2Se_4 single crystalline thin film at 10 K annealed in Mg vapour.

Fig. 13. Photoluminescence spectrum of MgGa_2Se_4 single crystalline thin film at 10 K annealed in Se vapour.

타나지 않는다고 본다. Mg 분위기의 열처리로 그 이전보다 donor-acceptor pair (DAP) 재결합에 의한 발광 봉우리의 세기가 더 증가한 것처럼 보인다. Mg 분위기에서 열처리 함으로써 donor의 수가 증가했고, acceptor의 수는 처음부터 더 많이 생겨 DAP 봉우리의 세기가 더 증가하였다고 본다. I_1 봉우리는 거의 변화 하지 않았는데 SA 등은 없어졌다.

MgGa_2Se_4 단결정 박막을 Se 분위기에서 480°C 에서 30분 동안 열처리하여 10 K에서 측정한 광발광 스펙트럼을 Fig. 13에 보였다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 I_1 봉우리가 나타나지 아니 하였다. Neutral Selenium vacancy V_{Se}^0 인 donor에 구속된 exciton(D_0, X)에 의한 광발광 봉우리 I_1 이 없어진 것은 Se 분위기에서 열처리하여 V_{Se}^0 에 Se 원자가 채워지고 V_{Se}^0 가 없어져 V_{Se}^0 에 구속된 exciton(D_0, X)가 없기에 I_1 이 나타나지 않는다고 고찰된다. 또한 Fig. 13에서 $I_1(A_0, X)$ 광발광 봉우리가 사라지고 $I_2(D_0, X)$ 광발광 봉우리가 가장 우세한 것으로 보아 MgGa_2Se_4 단결정 박막을 Se 분위기에서 열처리함으로써 n형 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. Mg와 치환된 또는 Ga와 치환된 불순물을 I_{Mg} 또는 I_{Ga} 이라할 때, V_{Se} 와의 결합인 $(I_{\text{Mg}}-V_{\text{Se}})^+$ 또는 $(I_{\text{Mg}}-V_{\text{Se}})^+$ 인 형태의 SA center가 있다고 보고 complex donor라 하자. Se 분위기에서 열처리하여도 SA emission에 의한 broad한 peak가 나타나고 있다. 따라서, $(I_{\text{Mg}}-V_{\text{Se}})^+$ 또는 $(I_{\text{Ga}}-V_{\text{Se}})^+$ 인 형태의 SA center가 처음부터 없었다는 증거이다.

그리고 MgGa_2Se_4 단결정 박막을 1050°C 로 Ga 분위기에서 1 시간 동안 열처리한 MgGa_2Se_4 단결정 박막을 10 K에서 측정한 광발광 봉우리를 Fig. 14에 보였다. Ga 분위기에서 열처리 하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. Ga

Fig. 14. Photoluminescence spectrum of MgGa_2Se_4 single crystalline thin film at 10 K annealed in Ga vapour.

의 영향을 거의 받지 않고 MgGa_2Se_4 단결정 박막이 제작되었다고 본다.

4. 결 론

MgGa_2Se_4 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X선 회절 측정 결과, MgGa_2Se_4 박막은 (116)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 400°C , 증발원의 온도가 610°C 일 때이었고, 이때 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 212 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건으로 정하였다. 광흡수 spectra로부터 구한

에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 Varshni equation의 $E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$ 에서 $E_g(0)=2.34$ eV, $\alpha=8.81 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta=251$ K 임을 확인하였다. As-grown MgGa₂Se₄ 단결정 박막의 10 K일때 PL spectrum으로부터 free exciton emission인 E_x 는 17.8 meV임을 알았다. 그리고, neutral selenide vacancy V_{Se}^0 인 donor에 구속된 exciton(D^0, X)의 binding energy는 22.4 meV 이다. 주개의 이온화 에너지 E_d 는 112 meV임을 알 수 있다. 또한 V_{Mg} 에 neutral Magnesium vacancy V_{Mg}^0 인 acceptor-bound exciton인 $I_1(A^0, X)$ 결합에너지는 34.3 meV임을 알 수 있었고, 주개의 이온화 에너지 E_a 는 343 meV임을 알 수 있었다. Mg 분위기에서 MgGa₂Se₄ 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 PL spectrum를 측정한 결과, I_2 봉우리와 SA emission에 의한 것으로 보이는 broad한 광발광 봉우리가 아예 나타나지 않고 있다. Mg 분위기에서 열처리하면 V_{Mg}^{-2} site가 Mg로 채워지고, $(V_{Mg}-I_{Se})^{-1}$ 형태의 SA center가 없어져 complex acceptor가 생기지 아니하고 SA emission에 의한 broad한 PL peak도 나타나지 않는다고 본다. Se 분위기에서 MgGa₂Se₄ 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 PL spectrum를 측정한 결과, I_1 봉우리가 나타나지 않았다. Neutral Selenium vacancy V_{Se}^0 인 donor에 구속된 exciton(D^0, X)에 의한 광발광 봉우리 I_1 이 없어진 것은 Se 분위기에서 열처리하여 V_{Se}^0 에 Se원자가 채워지고 V_{Se}^0 가 없어져 V_{Se}^0 에 구속될 exciton(D_0, X)가 없기에 I_1 이 나타나지 않는다고 고찰된다. $I_1(A^0, X)$ 광발광 봉우리가 사라지고 $I_2(D^0, X)$ 광발광 봉우리가 가장 우세한 것으로 보아 MgGa₂Se₄ 단결정 박막을 Se 분위기에서 열처리함으로써 n형 반도체로 전환됨을 알 수 있었다. Ga 분위기에서 MgGa₂Se₄ 단결정 박막을 열처리하여 10 K에서 PL spectrum를 측정한 결과는 Ga 분위기에서 열처리하면 그 이전의 PL spectra와 거의 같은 모양을 하고 있다. 이것은 V_{Ga} 가 거의 없는 MgGa₂Se₄ 단결정 박막이 성장되었다고 본다.

REFERENCES

[1] L. Roa, J. C. Chervin, A. Chevy, M. Davila, P. grima, and

- J. Gonzalez, "Combined infrared and raman study of the optical phonons of defect chalcopyrite single crystals", *Phys. Stat. Sol.*, vol. 198, no. 99, 1996.
- [2] H. G. Kim, W. T. Kim, and Y. G. Kim, "Structural and optical properties of MgGa₂Se₄ and MgGa₂Se₄:Co²⁺", *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14, pp. 9469-9473, 1988.
- [3] V. A. Savchuk, B. V. Korzoun, and D. I. Zhigunov, "Preparation and properties of spray deposited MgGa₂Se₄ nanocrystalline thin films", *J. Cryst. Growth*, vol. 158, no. 385, 1996.
- [4] R. S. Kumar, A. Sekar, N. V. Jaya, S. Natarajan, and S. Chichibu, "Photoelectrochemical properties of spray deposited n-MgGa₂Se₄ thin film", *J. Alloy. Compd.*, vol. 312, no. 4, 2000.
- [5] V. A. Savchuk, G. K. Savchuk, and B. V. Korzun, "Optical absorption behavior of evaporated MgGa₂Se₄ thin films", *Inorg. Mater.*, vol. 34, no. 664, 1997.
- [6] N. Yamamoto, "Heterojunction formation in (Cd,Zn)S/MgGa₂Se₄ ternary solar cells", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 15, 1976.
- [7] H. L. Park, W. T. Kim, H. G. Kim, C. D. Kim, and H. N. Kim, "Heterojunction formation in (Cd,Zn)S/MgGa₂Se₄ ternary solar cells", *Solid State Commun.*, vol. 72, no. 9, pp. 905-907, 1989.
- [8] H. G. Kim and W. T. Kim, "Effusion reactions in the ZnSe-MgGa₂Se₄", *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 26, no. 4, pp. 429-432, 1993.
- [9] A. M. Andriesh, N. N. Syrбу, M. S. Iovu, and V. E. Tazlavan, "Photoelectrochemical properties of spray deposited MgGa₂Se₄ thin film", *Phys. Stat. Sol.*, vol. 187, no. 83, 1995.
- [10] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions*, Caddson-Wesley, Chap. 11, 1985.
- [11] Y. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe²⁺ in ZnSe", *Physica*, vol. 34, 1967.
- [12] B. Segall, and D. T. F. Marple, in : M. Aven and J. S. Prenerin (Eds), *Physics and Chemistry of - Compounds*, North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [13] J. L. Shay and J. H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductor: Growth, Electronic Properties and Applications*, chap. 3-4, Pergamon Press, 1975.