

Hot Wall Epitaxy(HWE)에 의한 $ZnGa_2Se_4$ 단결정 박막 성장과 특성에 관한 연구

잠차익 · 홍광준 · 정준우 · 백형원 · 정경아 · 방진주 · 박창선*

조선대학교 물리학과, *조선대학교 금속재료공학부

Growth and Characterization of $ZnGa_2Se_4$ Single Crystal Thin Films by Hot Wall Epitaxy

Chang, C. I., Hong, K. J., Jeong, J. W., Baek, H. W., Jeong, K. A.,
Bang, J. J. and C. S. Park*

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

*Department of metallurgical and Material Science Engineering, Chosun University, Kwangju, Korea

요 약

$ZnGa_2Se_4$ 단결정 박막은 수평 전기로에서 합성한 $ZnGa_2Se_4$ 다결정을 증발원으로하여, hot wall epitaxy(HWE) 방법으로 증발원과 기판(반절연성-GaAs(100))의 온도를 각각 610°C, 450°C로 고정하여 단결정 박막을 성장하였다. 10 K에서 측정된 광발광 exciton 스펙트럼과 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM)을 분석하여 단결정 박막의 최적 성장 조건을 얻었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293 K에서 각각 $9.63 \times 10^{17}/cm^3$, $296 cm^2/V \cdot s$ 였다. 광전류 봉우리의 10 K에서 단파장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된 Δ_{cr} (crystal field splitting)은 183.2 meV, Δ_{so} (spin orbit splitting)는 251.9 meV였다. 10 K의 광발광 측정으로부터 고품질의 결정에서 볼 수 있는 free exciton 과 매우 강한 세기의 중성 반개 bound exciton 등의 피크가 관찰되었다. 이때 중성 반개 bound exciton의 반치폭과 결합에너지는 각각 11 meV와 24.4 meV였다. 또한 Haynes rule에 의해 구한 불순물의 활성화 에너지는 122 meV 였다.

Abstract

A stoichiometric mixture of evaporating materials for $ZnGa_2Se_4$ single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. To obtain the single crystal thin films, $ZnGa_2Se_4$ mixed crystal was deposited on thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperatures were 610°C and 450°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 $ZnGa_2Se_4$ single crystal thin films measured from Hall effect by van der Pauw method are $9.63 \times 10^{17} cm^{-3}$ and $296 cm^2/V \cdot s$ at 293 K, respectively. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c-axis of the $ZnGa_2Se_4$ single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit splitting Δ_{so} and the crystal field splitting Δ_{cr} were 251.9 meV and 183.2 meV at 10 K, respectively. From the photoluminescence measurement on the $ZnGa_2Se_4$ single crystal thin film, we observed free excitation (E_x) existing only high quality crystal and neutral bound exciton (A^0 , X) having very strong peak intensity. Then, the full-width-at-half-maximum (FWHM) and binding energy of neutral acceptor bound excitation were 11 meV and 24.4 meV, respectively. By Haynes rule, an activation energy of impurity was 122 meV.

1. 서 론

II-II₂-IV₄ chalcopyrite 화합물 반도체인 ZnGa₂Se₄는 상온에서 energy gap이 2.17 eV인 직접 천이형 반도체로서 발광소자¹⁾, 태양전지²⁾, LED(light emitting diode)³⁾, 광전도 소자⁴⁾에 널리 이용될 수 있는 반도체이다⁵⁾.

ZnGa₂Se₄의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique⁶⁾, zone levelling⁷⁾, 승화법⁸⁾, 진공 증착법⁹⁾, Hot Wall Epitaxy(HWE)¹⁰⁾ 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 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 있다¹⁰⁾.

Bridgman-Stockbarger technique⁶⁾, chemical vapour transport⁷⁾ 방법으로 성장시킨 ZnGa₂Se₄ 단결정의 특성에 관한 연구는 이루어졌으나, 아직까지 HWE 방법으로 성장시킨 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 기본물성 및 광전기적 특성에 대한 연구는 되지 않았다.

본 연구에서는 6 N의 Zn, Ga, Se 시료를 mole 비로 칭량하여 starting element로 사용하여, 제작된 수평 전기로에서 용융 성장법으로 ZnGa₂Se₄ 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)를 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 ZnGa₂Se₄ 다결정은 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs(100)기판 위에 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 photoluminescence(PL)의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 회절 곡선(double crystal X-ray diffraction rocking curve, DCXD)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 그리고 온도 의존성에 의한 광전류(photo-current) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용

(spin-orbit coupling)에 의한 에너지 준위의 분리(splitting) Δ_{cr} 과 Δ_{so} 를 알아보았다. 또한 온도의 온성에 의한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격의 온도 의존성과 에너지 띠간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위를 분석하여 광전소자(optoelectric device)로서의 가능성을 알아 보았다.

2. 실 험

2-1. ZnGa₂Se₄ 다결정 합성

성분원소인 Zn(Aldrich, 6 N), Ga(Aldrich, 6 N), Se(Aldrich, 6 N)을 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} Torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들어 Fig. 1과 같은 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 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 증심의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 다시 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1050°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE

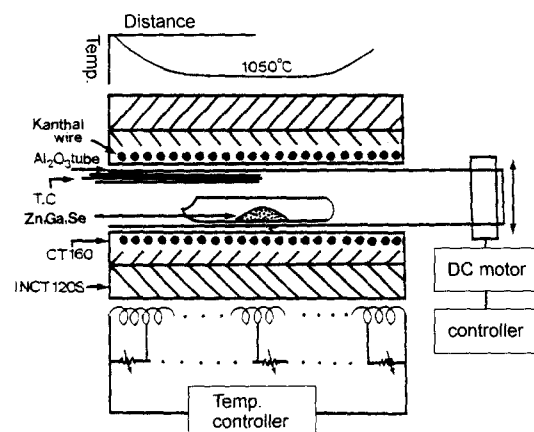


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of ZnGa₂Se₄ polycrystal.

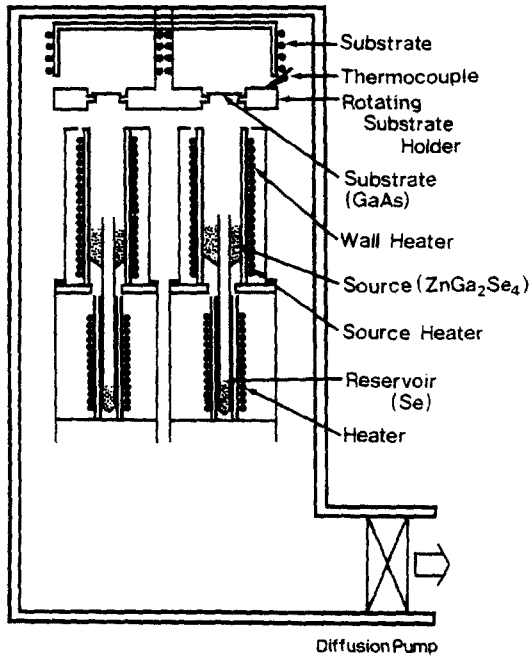


Fig. 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

source용 ingot을 얻었다.

2-2. HWE에 의한 $ZnGa_2Se_4$ 단결정 박막성장

$ZnGa_2Se_4$ 단결정 박막 성장은 Fig. 2와 같은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 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 $ZnGa_2Se_4$ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. $ZnGa_2Se_4$ 단결정 박막 성장은 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ 를 5:1:1로 chemical etching 한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} Torr로 배기시킨 후 성장하였다.

2-3. 결정구조

합성된 다결정 $ZnGa_2Se_4$ 는 분말법을 이용하여

결정구조, 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 $ZnGa_2Se_4$ 단결정 박막의 결정성은 이중결정 X-선 회절(double crystal X-ray diffraction, DCXD)장치로 측정하였다. 또한 X-ray 회절 장치(Rigaku-Denki, D3F)에 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법(거리 3 cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이 때 X-선은 Cu-K α 인 파장 1.542 Å을 사용하였다. $ZnGa_2Se_4$ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer(Tencor, α -step 200)으로 측정하였다.

2-4. Hall 효과

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.

2-5. 광전류(Photocurrent) 측정

$ZnGa_2Se_4$ 단결정 박막 표면에 단색광을 쬐어 흐르는 광전류와 단색광의 관계를 광전류 스펙트럼이라 한다. 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 recorder(MFE, 815 M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrell Ash, 82 - 000, f : 0.5 m series 용)는 1180 grooves/nm (λ : 190 nm~910 nm)를 사용하였다.

2-6. 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 $ZnGa_2Se_4$ 단결정 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 Cd-He Laser(Nippon, nm, 50 mW)를 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping하고 monochromator로 분광시켰고 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.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. ZnGa₂Se₄의 결정구조

합성된 ZnGa₂Se₄ 다결정을 분말로 만들어 측정 한 X-ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS (joint committee on powder diffraction standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal 격자로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법¹¹⁾으로 구한 결과를 각각 Fig. 4와 5에 보였다. Fig. 4와 5에서 보는바와 같이 다결정의 격자상수는 $a_0 = 5.486 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 10.963 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값들은 Beun¹²⁾ 등이

보고한 격자상수 $a_0 = 5.491 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 10.990 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

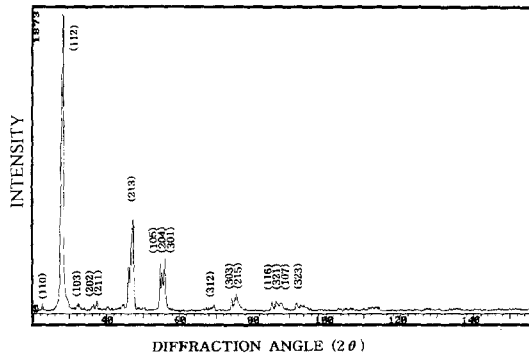


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ZnGa₂Se₄ polycrystals.

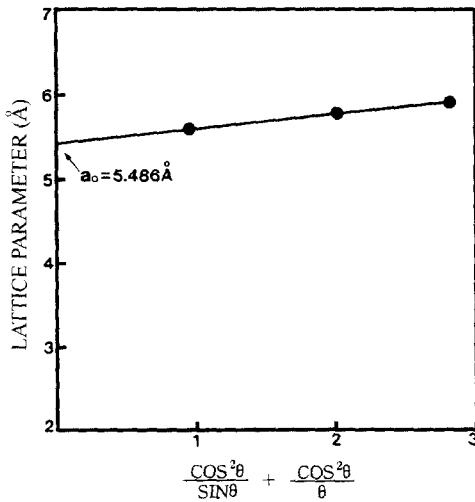


Fig. 4. Lattice parameter a_0 of ZnGa₂Se₄.

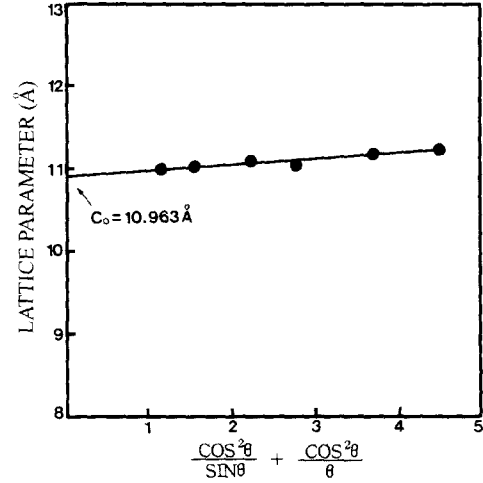


Fig. 5. Lattice parameter c_0 of ZnGa₂Se₄.

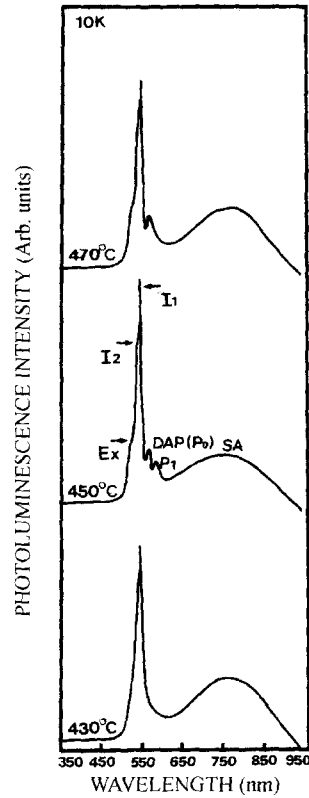


Fig. 6. PL spectrum at 10 K for various substrate temperatures.

3-2. HWE에 의한 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 성장 조건

HWE에 의한 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 화학 에칭하고, 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 430~470°C로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 6은 기판의 온도를 450°C로 하여 성장한 단결정 박막으로 10 K에서 광발광 (photoluminescence) 스펙트럼이 545.2 nm (2.2741 eV)에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton에 의한 발광 스펙트럼은 결합이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 박막들의 이중결정 X-선 요동곡선 (DCRC)의 반치폭 (FWHM)를 측정된 결과, Fig. 7과 같이 기판의 온도가 450°C일 때 반치폭 (FWHM)값이 162arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 450°C, 증발원의 온도가 610°C임을 알 수 있었다. ZnGa₂Se₄ 단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 8과 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger¹³⁾ 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의

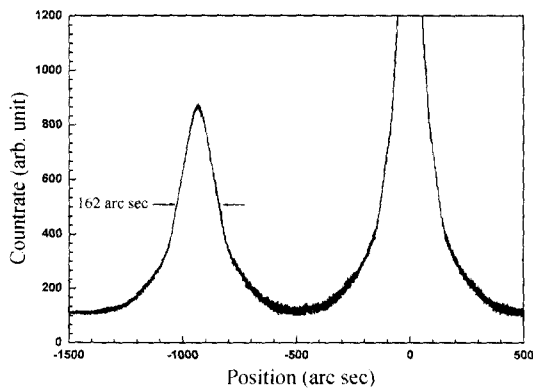


Fig. 7. Double crystal X-ray rocking curve of ZnGa₂Se₄ single crystal thin films grown at substrate temperature 450°C.

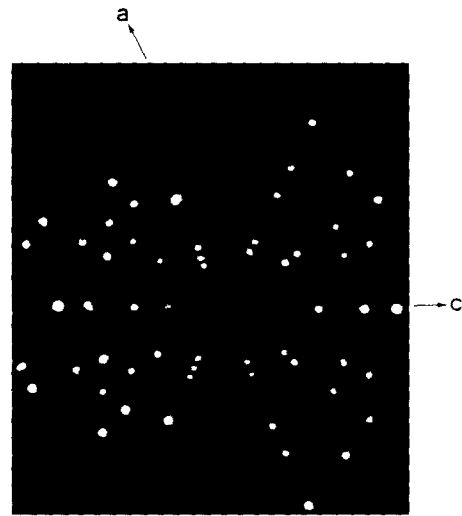


Fig. 8. Back-reflection Laue patterns for the (112) plane.

입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 8은 (112)면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 630°C, 기판의 온도를 450°C로 하여 성장한 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정된 결과 2.6 μ m로 성장되었음을 알 수 있었다.

3-3. ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

ZnGa₂Se₄ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Zn, Ga, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Zn과 Ga는 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조

Table 1. EDS data of ZnGa₂Se₄ polycrystal and single crystal thin films

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Zn	12.557	12.961	12.961	13.168
Ga	26.781	27.583	27.583	27.645
Se	60.661	59.456	59.456	59.187

성비들이 ±2% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3-4. Hall 효과

성장된 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ 값을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 296 cm²/V·sec였으며 Fujita¹⁴⁾의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란 (lattice scattering), 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란 (impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density는 온도에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수 (1/T)에 대한 ln n 값은 Fig. 10과 같다. 활성화에너지 E_a는 n ∝ exp(-E_a/kT)로부터 Fig. 10의 기울기에서 구한 결과 151 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 양의 값이어서 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막은 self activated (SA)에 기인하는 p형 반도체임을 알 수 있었다.

3-5. ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 에너지 띠간격

단결정 박막의 광흡수 특성은 Fig. 11과 같다. ZnGa₂Se₄는 direct gap 반도체이기 때문에 입사광

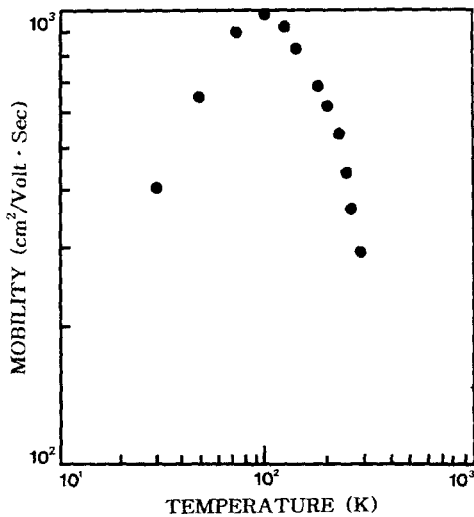


Fig. 9. Temperature dependence of mobility for ZnGa₂Se₄ single crystal thin films.

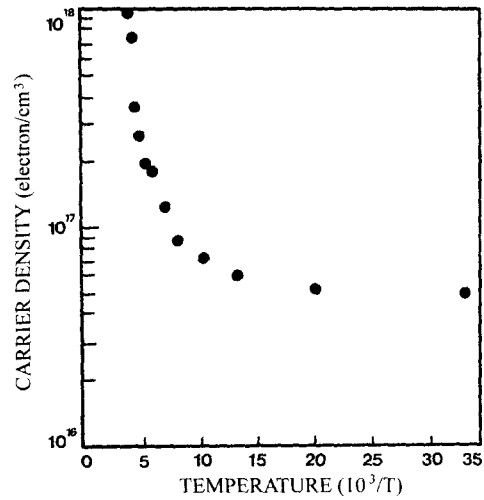


Fig. 10. Temperature dependence of carrier density for ZnGa₂Se₄ single crystal thin films.

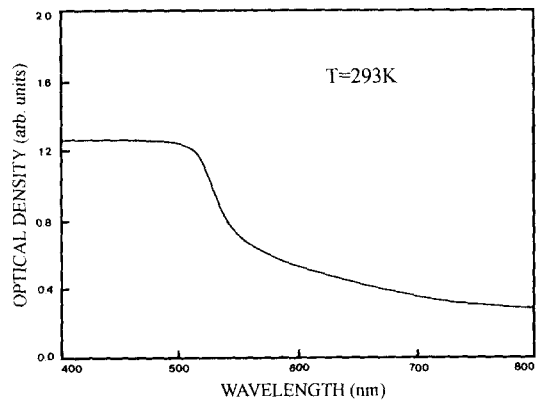


Fig. 11. Optical absorption spectrum of ZnGa₂Se₄ single crystal thin film.

energy(hν) 및 광흡수 계수 (α)와 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 energy gap (E_g) 사이에는

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \tag{1}$$

의 관계가 있다. Fig. 12에서 직선이 (αhν)²=0인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 energy gap에 해당된다. 기판의 온도가 450°C일 때 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 energy gap은 상온에서 2.17 eV였다.

3-6. 광전류(Photocurrent)

ZnGa₂Se₄ 단결정 박막을 293 K에서 10 K까지

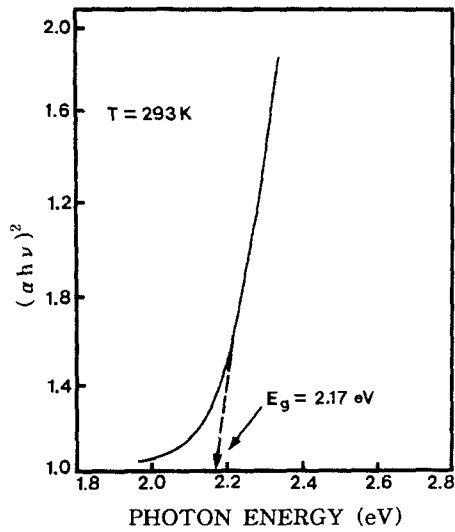


Fig. 12. Plots $(\alpha h\nu)^2$ versus the incident photon energy $h\nu$ for ZnGa₂Se₄ single crystal thin film.

온도를 변화시키면서 측정한 광전류 스펙트럼은 Fig. 13과 같으며 광전류 봉우리 위치를 Table 2에 모았다. 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데 그

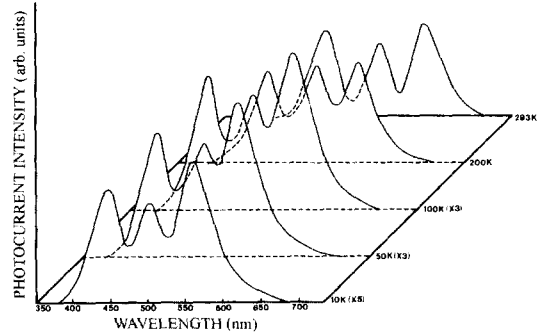


Fig. 13. Photocurrent spectra of ZnGa₂Se₄ single crystal thin film.

이유는 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막은 육방정계 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystal-line field의 동시효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like 계도는 P_x, P_y, P_z와 같이 세개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. 육방정계 (hexagonal) 구조는 3개의 봉우리 A($\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$), B($\Gamma_4(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$), C($\Gamma_4(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$) 전이에 의한 것으로 분석되고¹⁵⁾ 이와 관련된 모델은 미세 구조를 나타낸 Fig. 14에 보였다.

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic cry-

Table 2. Temperature dependence of PC peaks for ZnGa₂Se₄ single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength		Energy difference (E ₁ or E ₂)	Value obtained by eq. (2)	Δ_{cr} or Δ_{so}	Fine structure
	(nm)	(eV)				
293	571.2	2.1705	E _p (293,L)	0.1763(E ₁)	Δ_{cr}	A($\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
	528.3	2.3468	E _p (293,M)			B($\Gamma_4(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
	477.6	2.5961	E _p (293,S)	0.2493(E ₂)	Δ_{so}	C($\Gamma_4(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
200	553.3	2.2408	E _p (200,L)	0.1765(E ₁)	Δ_{cr}	A($\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
	512.9	2.4173	E _p (200,M)			B($\Gamma_4(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
	464.9	2.6668	E _p (200,S)	0.2495(E ₂)	Δ_{so}	C($\Gamma_4(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
100	537.3	2.3073	E _p (100,L)	0.1763(E ₁)	Δ_{cr}	A($\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
	499.3	2.4836	E _p (100,M)			B($\Gamma_4(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
	453.7	2.7327	E _p (100,S)	0.2491(E ₂)	Δ_{so}	C($\Gamma_4(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
50	531.6	2.3324	E _p (50,L)	0.1763(E ₁)	Δ_{cr}	A($\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
	494.2	2.5087	E _p (50,M)			B($\Gamma_4(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
	449.5	2.7582	E _p (50,S)	0.2495(E ₂)	Δ_{so}	C($\Gamma_4(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
10	529.0	2.3435	E _p (10,L)	0.1763(E ₁)	Δ_{cr}	A($\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
	492.0	2.5198	E _p (10,M)			B($\Gamma_4(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$)
	447.7	2.7691	E _p (10,S)	0.2493(E ₂)	Δ_{so}	C($\Gamma_4(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$)

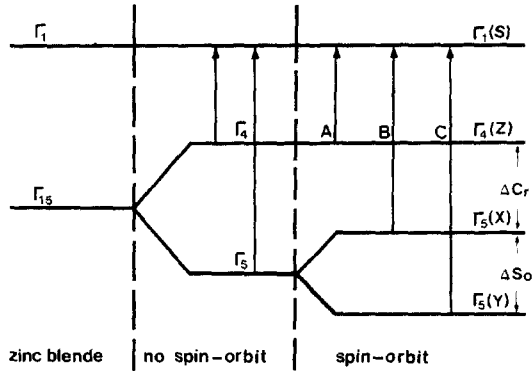


Fig. 14. Fine structure for energy level of ZnGa₂Se₄.

stalline filed의 동시효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix¹⁶⁾;

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

로 표현하였다. 단 여기서 E₁과 E₂는 다음과 같다. Fig. 13의 A-, B- 그리고 C-exciton의 에너지를 E_{FX}(A), E_{FX}(B) 그리고 E_{FX}(C)라 표기하면 E₁ = E_{FX}(B) - E_{FX}(A)이고 E₂ = E_{FX}(B) - E_{FX}(C)이다. Fig. 13의 10 K의 광전류 스펙트럼으로부터 E₁과 E₂ 값을 찾아 Hamilton matrix에 의해 crystal field splitting Δcr과 spin-orbit splitting Δso 값을 구하여 보면 다음과 같다. 10 K에서 광전류 봉우리(PP)의 장파장대 (L), 중파장대 (M)와 단파장대 (S)들의 에너지를 각각 E_{pp}(L), E_{pp}(M) 그리고 E_{pp}(S)로 표기하여 이들 에너지로부터 구한 E₁과 E₂는

$$E_1 = E_{pp}(10, M) - E_{pp}(10, L) = 2.5198 - 2.3435 = 0.1763 \text{ eV}$$

$$E_2 = E_{pp}(10, M) - E_{pp}(10, S) = 2.5198 - 2.7691 = -0.2493 \text{ eV}$$

이다. E₁과 E₂ 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면 Δcr = 0.1832 eV, Δso = 0.2519 eV이다. 이때 Δcr값 0.1832 eV는 Shay 등¹⁷⁾이 보고한 0.18 eV 값들과 잘 일치하고 있고, Δso의 측정값 0.2519 eV 역시 Shay¹⁷⁾ 등이 보고한 0.25 eV 값과 잘 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진 Δcr

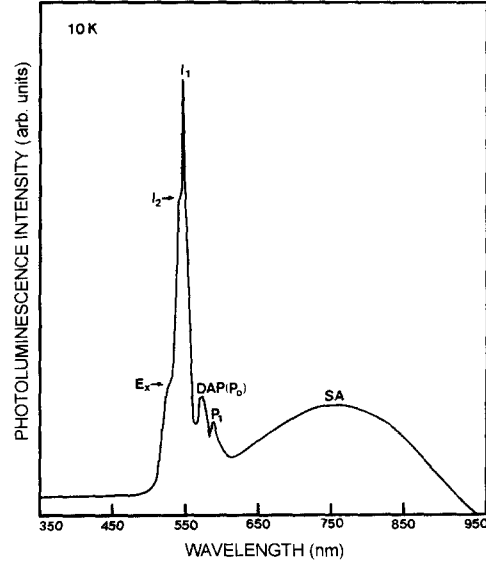


Fig. 15. Photoluminescence spectrum of ZnGa₂Se₄ single crystal thin films at 10 K.

과 Δso의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

3-7. 광발광(Photoluminescence)

Fig. 15는 ZnGa₂Se₄ 단결정 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. Fig. 15에서 단파장대 지역에서 미세한 세기의 539.4 nm(2.2985 eV)의 peak는 free exciton emission spectrum이다. Free exciton은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 band gap 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 작용하게되며 각각의 쌍은 수소원자처럼 전자가 정공 주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화되어 있다. 이것을 free exciton이라 한다. Free exciton은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 exciton은 불순물이나 결함에 포획

될 때까지 격자사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동에너지와 결합에너지를 갖는다.

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

에서 10 K일 때, E_g 를 2.3435 eV로 하여 구한 binding energy는 각각 E_{ex}^{free} 는 0.045 eV로서 Shay¹⁷⁾가 reflectivity로부터 계산한 exciton binding energy인 0.041 eV와 잘 일치한다. 539.4 nm(2.2985 eV)의 광발광 봉우리는 free exciton(E_x)으로 관측되었다. ZnGa₂Se₄ 시료는 free exciton이 관측되는 것으로 보아 양질의 단결정 박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. Bound exciton이 방사 재결합할 때 방출되는 photon의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{free} - E_{ex}^B \quad (4)$$

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 결합중심에 exciton이 결합된 에너지이다. Fig. 15에서 542.5 nm(2.2854 eV) 봉우리는 중성 donor-bound exciton인 V_{Se} 광발광 봉우리에 기인하는 $I_2(D^0, X)$ 인 것으로 생각된다. (4)식으로부터 구한 donor-bound exciton의 결합에너지는 0.0131 eV였으며, Haynes rule¹⁸⁾에 의하여 $E_{BX}/E_D \approx 0.1$ 으로부터 구한 주개의 이온화 에너지는 약 0.131 eV정도임을 알 수 있다. 이때 광발광 봉우리 세기의 반치폭(full width half maximum : FWHM) 값은 11 meV였다. 가장 우세하게 보이는 545.2 nm(2.2741 eV)는 V_{Zn} 에 의한 중성 acceptor-bound exciton에 기인하는 광발광 봉우리 $I_1(A^0, X)$ 인 것으로 생각된다. (4)식으로부터 acceptor-bound exciton의 결합에너지는 0.0244 eV임을 알 수 있고, Haynes rule¹⁸⁾에 의하여 $E_{BX}/E_D \approx 0.2$ 로 부터 받개의 이온화 에너지를 0.122 eV임을 알 수 있었다. 또한 $I_1(A^0, X)$ 에 기인하는 봉우리가 가장 우세하게 나타난 것은 Hall 효과 측정에서 p형을 나타낸 것과 일치한다. 565.1 nm(2.1940 eV)의 peak donor-acceptor pair(DAP) 발광이고, 575.2 nm(2.1555 eV)는 DAP-replica P_1 , 그리고 760.7 nm(1.6298 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리라고 고찰되었다.

4. 결 론

ZnGa₂Se₄ 단결정 박막은 HWE 방법으로 성장되

었다. X-선 회절 측정 결과 Laue의 회절 무늬로부터 ZnGa₂Se₄ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 기판의 온도가 450°C, 증발원의 온도가 610°C일 때 최적 성장조건인데, 이때 이중 결정 X선 요동곡(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 162 arcsec였다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $9.63 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, $296 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 인 p형의 단결정 박막이었다. 광전류 봉우리의 10 K에서 단파장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된 Δ_{cr} (crystal field splitting)은 183.2 meV, Δ_{so} (spin orbit coupling)는 251.9 meV였다.

광발광 측정으로부터 우리는 질이 좋은 결정에서만 관측되는 free exciton 발광을 관측하였다. p-형임을 나타내는 매우 강한 세기의 중성 받개 bound exciton의 반치폭은 11 meV이 었고 결합에너지는 24.4 meV, 그리고 활성화 에너지는 122 meV로써 SA가 중성 받개 역할 한 것으로 해석되었다.

감사의 글

본 논문은 1998년도 조선대학교 학술연구비지원에 의해서 연구된 논문임.

참고문헌

- 1) Razzetti, C., Lottici, P. P., Zanotti, L. and Curti, M., *Phys. Status. Solid, B*, **118**, 743 (1983).
- 2) Kerimora, T. G., Mamedov, Sh. S. and Nani, R. Kh., *Sov. Phys. Semicond.*, **15**, 81 (1981).
- 3) Abdullaev, G. B., Agaev, V. G., Antonov, V. B., Nani, R. Kh. and Salaev, E. Yu., *Sov. Phys. Semicond.*, **6**, 1492 (1973).
- 4) Moss, T. S., *Photoconductivity in the Elements* (Butterworths, London, 1952), p. 32.
- 5) Kshirsagar, S. T. and Sinha, A. P. B., *J. Matter. Sci.*, **12**, 441 (1977).
- 6) Tell, B. and Kasper, H. M., *Phys. Rev. B*, **6**, 3008 (1972).
- 7) Matthes, H., Viehman, R. and Marschell, N., *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 237 (1975).
- 8) Hong, Kwang Joon and Jeong, T. S., *Journal of*

- Crystal Growth*, **218**, 19 (2000).
- 9) Smith, A., *J. Vac. Soc. Technol.*, **15**, 353 (1987).
- 10) Hong, Kwang Joon and Jeong, T. S., *Journal of Crystal Growth*, **172**, 89 (1997).
- 11) Cullity, B. D., Caddson-Wesley, Chap 11, (1985).
- 12) Beun, H., Frank, G. and Storger, G., *Allg. Chem.*, **279**, 241 (1955).
- 13) Elizabeth A. wood, *Crystal Orientation manual*, Columbia university press (1963).
- 14) Fujita, H., *J. Phys. Soc., Jpn.*, **20**, 109 (1965).
- 15) Shay, J. L. and Wernick, J. H., Ternary chalcopyrite semiconductor: electronic properties, and applications, pergamon press, chap. 4 (1975).
- 16) 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, p. 340 (1967).
- 17) Trykozko, Shay. R. and Borghesi, A., *Phys. Letts.*, **75A**, 121 (1979).
- 18) Halsted, R. E. and Aven, M., *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 64 (1965).