

흡수 계수와 흡수 계수 변화 특성에 따른 CdSe 양자 구슬 구조의 균일성 조사*

황영남 · 신상훈 · 박승한 · 김 웅
연세대학교 물리학과

김 동 호

한국 표준 과학 연구원 분광 그룹

(1996년 5월 3일 받음)

CdSe 양자 구슬 구조의 X선 회절 무늬를 조사하여 그 결정 구조가 육각 결정 구조임을 밝혔고, 선형 흡수 스펙트럼으로부터 양자 구속 효과에 의한 흡수 봉우리들이 나타남을 확인하였다. 에너지가 낮은 에너지 준위보다 높은 에너지 준위에 많은 전자-양공 쌍을 만들었을 때, 낮은 에너지 준위에 대한 흡수 봉우리의 흡수 계수 변화가 작게 일어남을 관찰함으로써 띠틈 전이의 선택률이 잘 지켜지고 있음을 확인하였다. 이로부터 실험에 사용된 CdSe 양자 구슬 구조가 크기 및 모양의 불규칙성으로 인한 불균일제라기 보다는 균일제로 기술되어짐을 밝혔다.

I. 서 론

준 2차원 구조인 양자 우물 구조(Quantum Well), 혹은 초격자(Superlattice)에서 나타나는 양자 구속 효과(Quantum Confinement Effect)에 의한 여러 현상들은 분자와 결정의 중간 단계에서 나타나는 새로운 물리적 현상일 뿐 아니라, 광도파로 소자, SEED(Self-Electro-optic-Effect Device), Laser Diode 등을 포함하는 새로운 광소자의 개발에도 폭 넓게 응용될 수 있다는 점으로 인하여 많이 연구되고 있다.^[1] 이와 같은 준 2차원 구조가 가지고 있는 양자 구속 효과를 더욱 향상시키기 위하여 전자 및 양공의 운동을 모든 방향에서 제한한 준 0차원 구조로서 양자 구슬 구조에 대한 연구도 수행되고 있다. 특히, CdS, CdSe, CdS_{1-x}Se_x, CuCl 및 CuBr 등과 같은 화합물 반도체를 용매 속에 부유하는 콜로이드 상태로 만들거나, 고분자 또는 결정체 구조 속에 수십 Å에서 수백 Å의 크기를 갖는 미립자의 형태로 생성시키는 방법들이 발표되고 있으나, 일반적으로 사용되는 방법은 일정한 시간동안 일정한 온도를 유지시키는 열 처리를 통하여 유리 내에 포함된 과 포화 고체 용액을 침전시키는 방법이다.^[2-5] 이 때 침전 작용으로 생성된 양자 구슬 구조의 평균 크기는 열처리 동안에 유지되는 시간과 온도의 함수여서 열처리하는 시간과 온도를 변화시키면 양자 구슬 구조의 평균 크기를 조절할 수 있다.^[4] 또한, 그 크기 분포는 Lifshitz-Slezov 분포 곡선을 따른다고 알려져 있으나 Gauss 분포로 근사할 수도 있다.^[5]

일반적으로 열처리를 이용한 유리 내의 양자 구슬 구조는 평균 반지름에 대한 반지름의 표준 편차 비가 수십 % 이하로

서 흔히 색유리(color glass)로 알려진 반도체 첨가 유리(SDG: Semiconductor Doped Glass)에 비해 매우 균일한 크기를 갖고 있다. 본 실험에 사용된 세개의 양자 구슬 구조는 borosilicate glass에 첨가된 CdSe 양자 구슬 구조로서 그 평균 반지름은 작은 각 X선 산란법을 통해 26, 38, 61Å으로 측정되었다.^[6] 일반적으로, 생성된 양자 구슬 구조들의 크기가 엑시톤 보어 반경보다 작고 그 크기가 충분히 균일하면 전자와 양공에 대한 양자 구속 효과가 나타난다. 양자 구속 효과는 전자와 양공이 가질 수 있는 에너지를 양자화하여 일정한 에너지에서만 띠틈 전이를 가능하게 한다. 이러한 띠틈 전이들은 결정 상태의 흡수 스펙트럼에서는 일반적으로 볼 수 없는 흡수 봉우리 형태로 나타난다. 아울러 양자 구속 효과에 의한 양자 상태들 사이의 전이, 즉 띠틈 전이에서의 선택률은 전자와 양공의 전이과정에 영향을 미치므로 전자와 양공의 밀도에 의존하는 광학적 비선형성도 양자 구속 효과에 영향을 받게 된다. 즉 양자 구슬 구조의 광학적 선형성과 비선형성 모두 양자 구속 효과에 의해 영향을 받는다. 그러나 유리에 첨가되어진 양자 구슬 구조들의 크기와 모양이 불규칙해질수록 불균일 선평이 넓어지므로 양자 구속 효과는 줄어들게 된다. 따라서 본 논문에서는 엑시톤 보어 반경보다 작은 CdSe 양자 구슬 구조가 광학적 선형성과 비선형성에서 모두 양자 구속 효과를 나타내기에 충분한 균일계를 이루고 있는지 알아보기 위하여 X선 회절 및 선형 흡수 스펙트럼을 분석하고, 띠틈 전이가 금지된 두 개의 띠틈 전이에 여기광의 파장을 맞추었을 때 낮은 에너지 준위가 갖는 각각의 흡수 계수 변화를 비교하여 띠틈 선평이 지켜지고 있는지를 조사, 분석하였다.

II. X 선 회절 실험

양자 구슬 구조의 선형 흡수 스펙트럼과 흡수 계수 변화

*본 연구는 초미세 표면과학 연구센터를 통한 한국과학재단의 1996년도 연구비 지원과 한국과학재단의 목적 기초 연구 (96-1400-03-3)에 의하여 수행되었습니다.

를 분석하기 위해서는 양자 구슬 구조를 이루는 반도체의 띠 구조를 알아야 한다. 본 실험에 사용된 양자 구슬 구조를 이루는 CdSe 는 결정 구조로서 육각 결정(hexagonal wurtzite) 구조, zinc blende 구조 또는 sodium chloride 구조를 가질 수 있으며, 각 결정 구조마다 에너지 띠 구조가 다르므로 띠 구조를 알아내기 위해 실험에 사용된 CdSe 양자 구슬 구조의 결정 구조를 확인할 필요가 있다. 따라서 X 선 회절 무늬를 측정하여 분석함으로써 그 결정 구조를 확인하였다. 그림 1 은 반지름이 61Å 과 38Å 인 CdSe 양자 구슬 구조에 대해 Rigaku D/Max System 의 X선 회절계를 사용하여 측정된 X선 회절 무늬이다. 유리에 첨가되어진 양자 구슬 구조들은 임의적으로 분포되어 있으므로 powder pattern 을 나타내지만, 그 부피비가 유리에 대해 1% 미만이기 때문에 회절광의 세기가 매우 약하였다. 때문에 5kW (50kV, 100mA) 의 높은 tube power 와 0.03°의 step mode 조건에서 매 step 마다 10초 동안의 긴 측정 시간을 가졌다. 그림에서 봉우리의 위치를 보다 정확히 알기 위해서 smoothing 한 곡선을 실제 회절 무늬 위에 겹쳐서 나타내었다. 나타난 봉우리들은 CdSe 양자 구슬 구조 내의 격자 평면들로부터 회절된 것이며, 회절각이 증가함에 따라 약간 감소하는 background 는 시료의 대부분을 차지하는 유리로부터 회절된 것으로 추정된다.

그림 1 (a) 는 반지름이 61Å 인 CdSe 양자 구슬 구조의 X 선 회절 무늬로서 세 개의 폭이 넓은 봉우리의 2θ값은 각각 42.130, 45.970, 49.810°이다. 이들 봉우리의 2θ값으로부터 세 개의 봉우리는 CdSe 육각 결정 구조의 (110), (103), (112) 평

면들로부터 회절된 것이며, 격자 상수는 a=4.293Å, c=6.993Å 임을 알 수 있었다. 그런데 CdSe 양자 구슬 구조에서 얻은 이 격자 상수값은 a=4.299Å, c=7.010Å인 CdSe 결정에 비해 작은 값으로 측정되었다. 격자 상수가 감소된 까닭은 CdSe 양자 구슬 구조를 생성시키는 과정에서 열처리를 끝내고 냉각시킬 때 CdSe 결정보다 더 큰 열팽창 계수를 가지고 있는 주위의 유리가 더 많이 수축하여 CdSe 양자 구슬 구조를 압축시켰기 때문이라고 생각된다. 또한, 양자 구슬 구조와 같이 크기가 작으면 표면 장력이 커져서 격자 상수를 감소시키는 격자 수축 (lattice contraction) 효과도 함께 존재할 것으로 생각된다.¹⁷⁾

CdSe 양자 구슬 구조의 X 선 회절 무늬에서는 격자 상수의 감소와 함께 폭 넓어짐이 크게 나타나고 있다. 회절된 봉우리들의 폭이 넓게 나타난 주된 이유는 양자 구슬 구조의 크기가 작기 때문이다. 회절 평면이 무한히 많은 결정의 경우 Bragg 조건이 만족되지 않으면 평면들로부터의 회절광이 완벽하게 상쇄간섭을 일으키므로 회절광이 존재하지 않게 된다. 하지만, 양자 구슬 구조의 경우 회절 평면들의 수가 적어서 이러한 상쇄 간섭이 완벽하게 일어나지 못하기 때문에 약간의 회절광이 존재하게 된다. 즉, 크기가 작아질수록 회절 평면의 수가 적어지므로 정확히 Bragg 각이 아닌 회절각에서의 회절광의 세기는 증가하고, 이에 의해 봉우리의 폭도 넓어지게 된다. 이러한 폭 넓어짐은 Scherrer 의 공식을 이용하여 추산되어질 수 있다.¹⁸⁾ Scherrer 의 공식에 따르면, 봉우리의 FWHM (Full Width at Half Maximum) 을 B라 하고, X선의 파장을 λ, Bragg 각을 θ라 하면 반지름 R 인 양자 구슬 구조에 대해 근사적으로 $2R=0.9\lambda B \cos \theta$ 가 성립한다. (110) 평면에서 회절된 첫번째 봉우리에 대해 이를 적용하면,

$$B = \frac{0.9 \times 1.5 \text{ \AA}}{2 \times 61 \text{ \AA} \times \cos 42.119^\circ} \times \frac{180^\circ}{\pi} = 0.85^\circ$$

가 되어 측정값 0.89°와 비슷한 값을 갖는다.

그림 1 (b) 에서 볼 수 있듯이 반지름이 38Å 인 CdSe 양자 구슬 구조의 경우 크기가 61Å 보다 작으므로 회절된 봉우리의 폭 넓어짐은 더욱 크다. 때문에 S/N 비를 향상시키기 위하여 그림 1 (a) 와 같은 실험 조건으로 5번 반복하여 회절광의 세기를 합하였다. 회절 무늬로부터 정확한 봉우리의 위치를 측정하기에는 폭 넓어짐이 너무 컸지만, 나타난 세계 봉우리의 위치가 그림 1 (a) 의 봉우리의 위치와 대응하고 있으므로 반지름이 38Å 인 CdSe 양자 구슬 구조도 육각 결정 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. 크기가 더욱 작은 반지름이 26Å 인 CdSe 양자 구슬 구조에서는 폭 넓어짐이 더욱 심하여 회절된 봉우리를 관측할 수 없었다. 하지만 반지름이 26Å 인 CdSe 양자 구슬 구조도 반지름이 38, 61Å 인 CdSe 양자 구슬 구조와 같은 base glass 로부터 열처리 온도만 달라하여 생성되었으므로 육각 결정 구조를 가지고 있으리라 생각된다. 실제로 다음 절에서 논의되는 반지름이 26Å 인 CdSe 양자 구슬 구조의 선형 흡수 스펙트럼은 육각 결정 구조를 가정함으로써 설명될 수 있다.

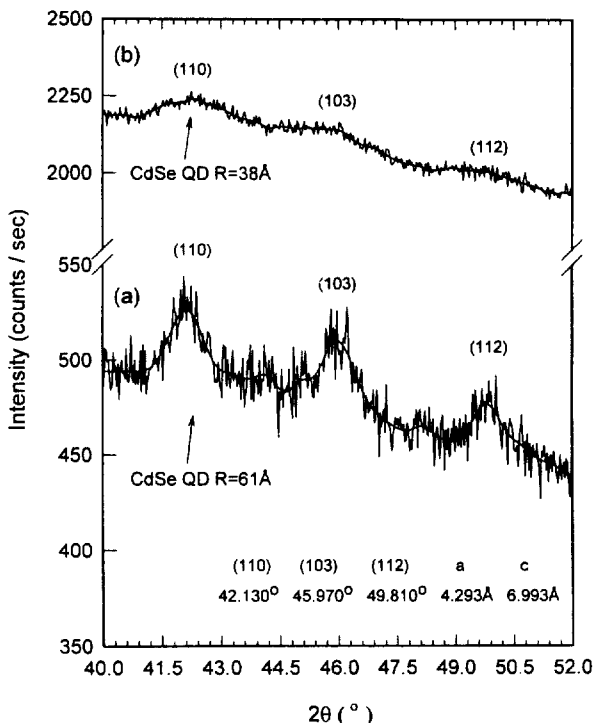


그림 1. CdSe 양자 구슬 구조의 X선 회절 무늬. (a) R=61Å (b) R=38Å

III. 선형 흡수 스펙트럼과 선택률

균일한 양자 구슬 구조에서 나타나는 양자 구속 효과를 확인하기 위하여 세계의 CdSe 양자 구슬 구조의 선형 흡수 스펙트럼을 조사하였다. 그림 2 (a) 에 나타난 실선, 점선 그리고 점선은 각각 반지름이 26, 38, 61Å 인 CdSe 양자 구슬 구조의 선형 흡수 스펙트럼이다. 양자 구슬 구조의 크기가 작아질수록 흡수 끝 (absorption edge) 이 높은 에너지쪽으로 이동하고 있으며 반도체 결정에서는 볼 수 없었던 흡수 봉우리들이 나타남을 관찰할 수 있다. 이와 같은 양자 구슬 구조의 광학적 성질과 제 IV 절에서 논의하게 될 흡수 계수 변화 특성을 이해하기 위하여 양자 구속 효과에 의한 전자-양공 짝의 에너지 준위와 전이 과정에서 선택률에 대해 먼저 간략하게 논의하고자 한다.

반지름이 R인 양자 구슬 구조의 전자-양공 짝에 대한 Hamiltonian 연산자는 R이 bulk 엑시톤 보어 반경보다 충분히 작을 경우 전자와 양공의 운동에너지에 비해 전자와 양공 사이의 Coulomb 에너지를 무시할 수 있으므로 다음과 같이 전자와 양공 각각에 대한 Hamiltonian 연산자의 합이 된다.^[9]

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_h \quad (1)$$

여기서,

$$\hat{H}_e = \int d\vec{r} \hat{\psi}_e^\dagger(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e} + E_g - V_e(\vec{r}) \right) \hat{\psi}_e(\vec{r})$$

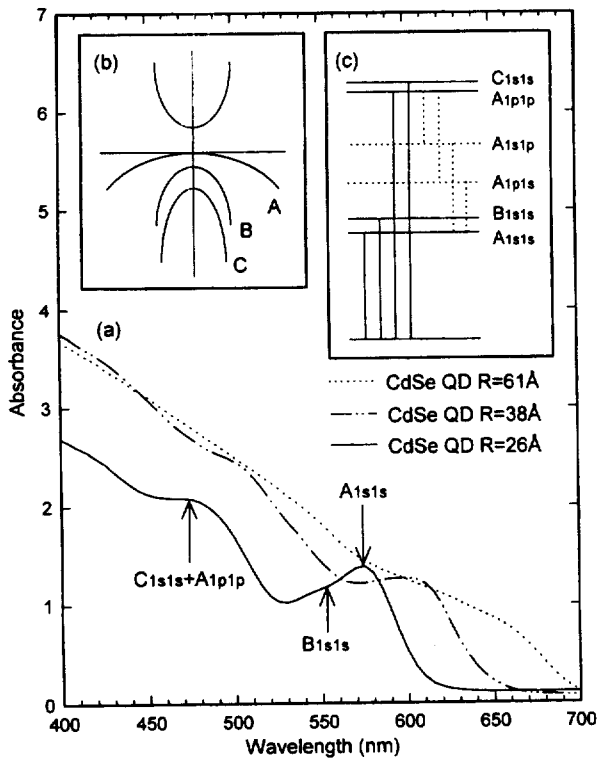


그림 2. (a) CdSe 양자 구슬 구조의 선형 흡수 스펙트럼. (b) CdSe 결정의 띠 구조. (c) CdSe 양자 구슬 구조에서 가능한 띠사이 전이 (실선)와 띠내 전이 (점선).

$$\hat{H}_h = \int d\vec{r} \hat{\psi}_h^\dagger(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h} - V_h(\vec{r}) \right) \hat{\psi}_h(\vec{r})$$

로 주어지며, 구속 에너지인 $V_{e,h}(\vec{r})$ 은 $r \leq R$ 이면 $V_{e,h}(\vec{r})=0$ 이고, 그 외에는 $V_{e,h}(\vec{r})=\infty$ 로 가정하자. 또한 전자와 양공에 대한 field operator 인 $\hat{\psi}_e(\vec{r})$ 와 $\hat{\psi}_h(\vec{r})$ 는 양자수 nlm을 갖는 전자와 양공에 대한 소멸 연산자 \hat{a}_{nlm}^e 과 \hat{a}_{nlm}^h 으로 나타내면 다음과 같다.

$$\hat{\psi}_e(\vec{r}) = \sum_{nlm} \hat{\psi}_{nlm}^e(\vec{r}) \hat{a}_{nlm}^e \quad (2)$$

이때 $i=e, h$ 이며, 전자와 양공에 대한 단일 입자 파동 함수 $\hat{\psi}_{nlm}^i(\vec{r})$ 은

$$\hat{\psi}_{nlm}^i(\vec{r}) = \left(\frac{2}{R^3} \right)^{1/2} \frac{j_l(\alpha_{nl} \frac{r}{R})}{j_{l+1}(\alpha_{nl})} Y_{lm}(\theta, \phi) u_{io}(\vec{r}) \quad (3)$$

로 주어지며, α_{ni} 은 $j_l(\alpha_{ni})=0$ 을 만족하는 n번째 근이고 $u_{eo}(\vec{r})$ 과 $u_{ho}(\vec{r})$ 는 각각 전도띠와 원자가 띠의 Γ point 에서의 Bloch 함수이다. 이제 전자-양공 짝에 대한 고유 상태 $|\psi_{eh}\rangle$ 를

$$|\psi_{eh}\rangle = \iint d\vec{r}_e d\vec{r}_h \psi_{eh}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \hat{\psi}_e^\dagger(\vec{r}_e) \hat{\psi}_h^\dagger(\vec{r}_h) |0\rangle$$

라 가정하면 (1) 식에 의해

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h} - V_e(\vec{r}_e) - V_h(\vec{r}_h) \right] \psi_{eh}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = (E - E_g) \psi_{eh}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$$

가 되어 전자-양공 짝에 대한 파동함수 $\psi_{n_e l_e m_e, n_h l_h m_h}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ 와 에너지 고유값 $E_{n_e l_e m_e, n_h l_h m_h}$ 를 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\psi_{n_e l_e m_e, n_h l_h m_h}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \psi_{n_e l_e m_e}(\vec{r}_e) \psi_{n_h l_h m_h}(\vec{r}_h) \quad (4)$$

$$E_{n_e l_e m_e, n_h l_h m_h} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\alpha_{n_e l_e}}{R} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h} \left(\frac{\alpha_{n_h l_h}}{R} \right)^2 \quad (5)$$

만일, 전자와 양공 사이의 Coulomb 에너지를 (1) 식에서 섭동 이론을 이용하여 고려하게 되면, 전자-양공 짝의 파동함수와 고유치는 각각 (4) 식과 (5) 식의 선형 결합에 의해 주어지므로 (4) 식과 (5) 식을 근사식으로 볼 수 있다.

선형 흡수 스펙트럼에 나타난 봉우리들의 위치에 해당하는 에너지 준위를 알기 위해서는 전이 과정에서 만족되어야 할 선택률을 구해야 한다. 이 선택률은 쌍극자 근사를 이용하여 구할 수 있으며 일반적으로 띠내 전이 (intraband transition)의 경우와 띠사이 전이 (interband transition)의 경우가 다르므로 차례로 논의하고자 한다. 띠내 전이의 경우 쌍극자 모멘트 연산자 \hat{P} 는 입자의 수는 일정하게 하면서 양자 상태를 다

르게 해야 하므로, 아래와 같이 같은 입자에 대해 소멸연산자와 생성연산자를 작용시키는 연산자로 주어진다.

$$\hat{P} = \int d\vec{r} \hat{\psi}_{nm}^{\dagger}(\vec{r}) \vec{e} r \hat{\psi}_{n't'm'}(\vec{r})$$

이 경우, 쌍극자 모멘트 연산자 \hat{P} 가 $\hat{P} \neq 0$ 이기 위해서는 $i=e, h$ 일 때 모두 $n-n' \neq 0$, 또는 $l-l'=0, \pm 1$, 또는 $m-m'=0, \pm 1$ 을 만족해야 함을 (2)식을 이용하여 알 수 있다. 그러나 일반적으로 $n-n' \neq 0$ 인 띠내 전이는 n 에 따라 에너지의 변화가 매우 큰 반면에 띠 폭은 제한되어 있으므로 고려할 필요가 없다. 또 $m-m'=0, \pm 1$ 에 해당하는 전이는 m 에 대해 에너지가 겹쳐 있으므로 에너지의 변화는 없다. 따라서 같은 상태로의 전이를 의미하는 $l-l'=0$ 을 제외한 $l-l'=\pm 1$ 인 띠내 전이가 가장 중요하다. 한편 띠사이 전이는 전자와 양공을 모두 생성시키거나 소멸시키게 되므로 쌍극자 모멘트 연산자 \hat{P} 는

$$\hat{P} = \int d\vec{r} \hat{\psi}_{nm}^{\dagger}(\vec{r}) \vec{e} r \hat{\psi}_{n't'm'}^h(\vec{r}), \quad \hat{P} = \int d\vec{r} \hat{\psi}_{nm}^e(\vec{r}) \vec{e} r \hat{\psi}_{n't'm'}^{\dagger}(\vec{r})$$

와 같이 두 경우가 있다. 두 경우 모두 선택율은 $n-n'=0, l-l'=0, m-m'=0$ 이 되어 띠사이 전이는 양자수가 같은 전자-양공에 대해서만 일어남을 알 수 있다. 이 결과를 (5)식에 적용하게 되면 흡수 스펙트럼에 나타나는 봉우리의 위치는

$$E_{nm} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\alpha_{nl}}{R} \right)^2 \quad (6)$$

에 의해 주어짐을 알 수 있다. 여기서 μ 는 전자-양공의 환산 유효 질량 (reduced effective mass) 이다. 그림 2 (a) 에서 양자 구슬 구조의 크기가 작아질수록 흡수 봉우리의 위치가 높은 에너지 쪽으로 이동하는 것은 식 (6) 에서 알 수 있는 바와 같이 전이 에너지가 양자 구슬의 반지름 R 이 작아질수록 증가하기 때문이다.

또한, 육각 결정 구조를 갖는 CdSe 양자 구슬 구조의 경우 CdSe 결정의 원자가 띠는 겹쳐지지 않은 세 개의 띠로 이루어져 있으므로 선형 흡수 스펙트럼에는 이들 세 개의 원자가 띠와 전도띠 사이의 띠사이 전이가 중첩되어 나타나게 된다. 그림 2 (b) 에 Γ point 부근에서 CdSe 결정의 띠 구조를 도식적으로 나타내었다. 원자가 띠를 이루는 세 개의 띠는 에너지가 높은 것부터 차례로 무거운 양공 띠 (heavy-hole band), 가벼운 양공 띠 (light-hole band), 스핀-궤도 분리띠 (spin-orbit split-off band) 라 불리며, 관습적으로 무거운 양공 띠를 A 띠, 가벼운 양공 띠를 B 띠, 그리고 스핀-궤도 분리띠를 C 띠라고 부른다.^[10] 따라서 A, B, C 띠와 전도띠 사이에서 양자 구속 효과에 의한 모든 띠사이 전이가 가능하며, 그 전이 에너지는 식 (6) 에서 각 원자가 띠에 해당하는 띠 간격 에너지 E_g 와 환산 유효 질량 μ 를 대입하여 알 수 있다. 아울러 이와 같은 띠사이 전이에 의해 들뜬 양자 상태를 양자수 nl 에 해당하는 원자 분광학적 기호에 따라 표시하고자 한다. 예를 들어 무거운 양공 띠의 (100) 양자 상태에 있는 양공과 전도띠의 (110) 양자 상태에 있는 전자가 생성되는 띠사이 전이에 의한 들뜬 상태를 $A_{1,1p}$ 로 표현하고자 한다. 원자 분광학에서는 1p 와 같은 양자 상태는 존재할 수 없지만, 이 경우는 양자수 nlm 이

Coulomb potential 에 의한 것이 아니고 양자 구슬 구조 안에서는 크기가 0 이고 밖에서는 무한한 크기를 갖는 구속 에너지에 의해 발생되었기 때문에 l 값의 크기에 제한이 없다. 그림 2 (c) 에 가능한 전이들을 나타내었는데 실선은 띠사이 전이를 나타내고, 점선은 띠내 전이를 나타낸다. 예를 들어 원자가 띠 A 로부터의 띠사이 전이인 경우, 바닥 상태와 $A_{1,1s}$, $A_{1,1p}$ 로의 띠사이 전이가 가능하고, $A_{1,1p} \leftrightarrow A_{1,1s}$, $A_{1,1p}$ 와 $A_{1,1s} \leftrightarrow A_{1,1p}$, $A_{1,1s}$ 의 띠내 전이가 가능하다.

그림 2 (a) 에 반지름이 26Å 인 양자 구슬 구조의 흡수 스펙트럼에 대해서 각 봉우리에 해당하는 전이를 표시하였다. 약 574 nm 근처의 강한 봉우리는 $A_{1,1s}$ 로의 전이에 해당하고, 약 555 nm 의 약한 언덕모양은 $B_{1,1s}$ 로의 전이에 의한 흡수 봉우리가 $A_{1,1s}$ 로의 전이에 의한 흡수 봉우리과 겹쳐져 있기 때문에 나타난 것이며, 약 476 nm 의 봉우리는 그림 2 (c) 에서 나타낸 바와 같이 전이 에너지가 비슷한 $A_{1,1p}$ 로의 전이와 $C_{1,1s}$ 로의 전이가 겹쳐져 있는 것으로 생각된다.^[6] 식 (6) 에 의해 $A_{1,1s}$ 로의 전이에 해당하는 에너지 $E_{1,00}$ 을 환산 유효 질량 $\mu=0.12 m_0$ (m_0 는 전자의 질량) 을 이용하여 구하여 보면 560 nm (2.213 eV) 로 실제 관측된 574 nm (2.160 eV) 보다 14 nm (53 meV) 만큼 높은 에너지로 나타난다.^[11] 이는 양자 구슬 구조의 경계에서 구속 에너지를 무한대로 가정했으므로 실제보다 에너지 준위가 다소 높게 계산된 것으로 생각된다. $B_{1,1s}$ 에 해당하는 555 nm (2.234 eV) 의 흡수 봉우리는 574 nm 인 $A_{1,1s}$ 에 비해 19 nm (74 meV) 만큼 높은 에너지로 나왔는데 이 에너지 차이는 CdSe 결정에서의 A 띠와 B 띠의 차이인 20 meV 보다 크다.^[10] 이것은 가벼운 양공 띠인 B 띠의 유효 질량이 작으므로 $B_{1,1s}$ 전이의 환산 유효 질량이 무거운 양공 띠인 A 띠의 환산 유효 질량보다 작기 때문에 식 (6) 에서 알 수 있듯이 양자 구속 효과에 의한 에너지 준위가 높아진 것으로 생각된다. 약 476 nm 의 흡수 봉우리는 식 (6) 에 의해 계산된 460 nm (2.696 eV) 의 $A_{1,1p}$ 전이와 CdSe 결정에서의 A 와 C 띠 사이의 에너지 차이인 425 meV 를 고려했을 때 약 480 nm (2.585 eV) 에서 나타나는 $C_{1,1s}$ 전이가 겹쳐져 있는 것으로 보인다. 반지름이 38, 61Å 인 양자 구슬 구조의 흡수 스펙트럼의 구조에서도 흡수 봉우리들이 나타나고 있지만, 양자 구슬 구조의 크기가 커질수록 흡수 봉우리의 세기는 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 양자 구슬 구조의 크기가 커질수록 양자 구속 효과가 감소하기 때문이다. 이들 세개의 양자 구슬 구조에 대한 흡수 봉우리들은 상당히 넓은 폭을 가지고 있는데 이는 균일 선포 넓어짐과 불균일 선포 넓어짐 모두에 기인한다. 양자 구슬 구조 안에 있는 전자와 양공들은 매우 작은 크기 안에 구속되어 있으므로 재결합할 가능성이 크다. 따라서 이들 운반자들의 수명은 결정에서보다 짧아지게 되며 이는 전이 에너지에 있어 선포의 넓어짐을 발생시킨다. 또한, CdSe 양자 구슬 구조와 같이 극성을 띠고 있는 원자로 이루어진 경우 전이과정 중에 LO-phonon 의 역할이 크므로 이에 의한 균일 선포 넓어짐도 발생한다.^[12] 하지만 폭 넓어짐의 대부분의 원인은 양자 구슬 구조의 크기와 모양의 불규칙성에 따른 선포의 넓어짐으로 볼 수 있다. 제 IV 절에서는 선형 흡수 스펙트럼에서 양자 구속 효과가 가장 강하게 나타난

반지름이 26Å 인 CdSe 양자 구슬 구조가 광학적 비선형성에서도 균일계로 기술될 수 있는지 알아보기 위해, 여기광의 파장에 따른 흡수 계수 변화 특성에 대해 논의하고자 한다.

IV. 띄움-들띄움 분광법에 의한 띠내 전이의 선택률 고찰

그림 3 (a) 와 (b) 는 띄움-들띄움 분광법을 이용하여 각각 여기광의 파장을 580 nm 와 512 nm 로 맞추고 여러 가지 세기에 따라 반지름이 26Å 인 양자 구슬 구조에 대해 A_{1s1s} 로의 전이에 의한 봉우리 위치 부근에서 얻은 흡수 계수의 변화 스펙트럼이다. 두 그림에서 여기광의 세기를 증가시킬수록 흡수 계수가 감소하고 있는데 이는 주로 state filling 효과 때문이다.^[1] 그림 3 (a) 의 580 nm 에서 오목하게 나타난 부분은 조사광의 방향으로 여기광의 산란된 빛의 일부가 들어갔기 때문에 생긴 것이다. 여기광은 질소레이저 여기형 색소레이저를 이용하여 파장 가변이 가능하도록 하였고, 조사광은 질소레이저 광의 일부를 색소에 입사시켜 얻은 형광을 이용하였다. 여기광의 파장을 580 nm 로 맞춘 것은 이 파장이 A_{1s1s} 로의 전이에 해당하기 때문이며, 512 nm 에 맞춘 것은 A_{1p1p} 로의 전이보다 약간 짧은 파장에 있는 C_{1s1s} 전이에 의한 효과를 줄이면서 A_{1p1p} 상태에 전자-양공 쌍들을 생성시키기 위해서다. 또 A_{1s1s} 상태와 A_{1p1p} 상태로의 전이를 선택한 것은 그림 2 (c) 에서 알 수 있는 것처럼 이들 양자 상태사이에는 $A_{1p1p} \rightarrow A_{1p1s} \rightarrow A_{1s1s}$ 의 2차 전이 외에는 다른 띠내 전이가 금지되어져 있어서 그 전이 확률이 매우 작으므로 여기광을 이들 양자 상태로의 전이가 발생할 수 있는 파장에 맞추었을 때 나타나는 A_{1s1s} 상태에서의 흡수 계수 변화로부터 띠내 전이에서 만족되어야 할 선택률이 지켜지고 있는지 알 수 있기 때문이다. 즉 580 nm 의 여기광을 이용했을 때는 A_{1s1s} 상태에 많은 전자와

양공이 생성되어 조사광에 의한 A_{1s1s} 로의 흡수를 감소시킬 것으로 보이며, 반면에 512 nm 의 여기광을 입사시켰을 때는 생성된 전자와 양공이 A_{1p1p} 상태에 존재하게 되어 A_{1p1p} 상태로의 흡수 봉우리는 줄어들게 되지만, 이들 전자와 양공이 A_{1s1s} 상태로 전이할 확률은 2차 띠내 전이를 통해서이기 때문에 매우 작아서 A_{1s1s} 부근에서의 흡수 변화에는 큰 영향을 미치지 못할 것으로 생각된다.

그림 3 에서 나타난 바와 같이 여기광의 파장을 580 nm 에 맞춘 그림 3 (a) 의 흡수 계수 변화는 512 nm 에 맞춘 그림 3 (b) 에서의 흡수 계수 변화보다 큼을 알 수 있다. 그림 3 (b) 에서 띠내 전이가 금지되어있는데도 불구하고 흡수 계수 변화가 나타난 까닭은 비록 1차 띠내 전이가 금지되어있지만 2차 전이는 가능해서 A_{1p1p} 상태에 있던 전자-양공 쌍의 일부가 A_{1s1s} 상태로 전이하여 흡수를 감소시키기 때문이다. 또한 C_{1s1s} 전이에 의해 전자의 1s 양자 상태가 채워지는 것도 A_{1s1s} 로의 전이 확률을 감소시킨다. 따라서 여기광의 파장과 세기에 따른 흡수 계수 변화를 잘 관찰할 수 있도록 각 여기광의 파장에 대하여 여기광의 세기에 따른 흡수로서 흡수 계수 변화를 그림 3 (c) 에 나타내었다. 원으로 나타낸 곡선은 여기광의 파장이 580 nm 일 때이고, 사각형으로 나타낸 곡선은 여기광의 파장이 512 nm 일 때이다. 흡수 계수 변화 값은 A_{1s1s} 전이의 중심 파장인 574 nm 를 중심으로 1 nm 사이의 값을 평균하였다. 그림 3 (c) 에서 볼 수 있는 것처럼 512 nm 의 여기광을 입사시켰을 때는 580 nm 의 여기광을 입사시켰을 때보다 같은 세기에서 항상 작은 흡수 계수 변화를 가짐을 알 수 있다. 이는 양자 구슬 구조의 크기와 모양의 불규칙성으로 인한 불균일 폭 넓어짐의 효과에도 불구하고, 양자 구속 효과에 의한 띠내 전이의 선택률들이 비선형 광학 현상에서도 잘 지켜지고 있음을 의미하며, 이로부터 실험에 사용되어진 양자 구슬 구조가 광학적 비선형성에 있어서도 균일계로 기술

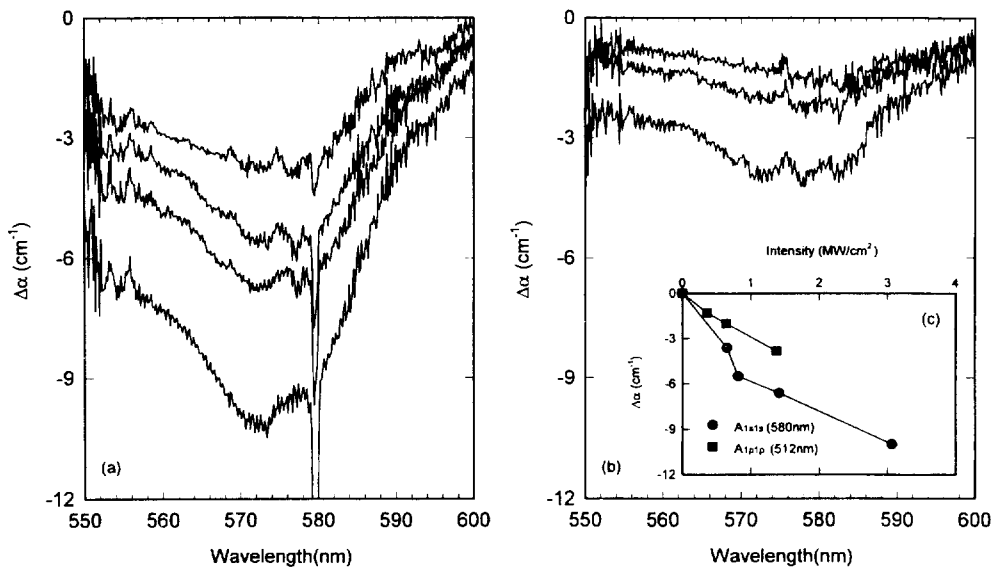


그림 3. 반지름이 26Å 인 CdSe 양자 구슬 구조의 흡수 계수 변화. (a) 여기광의 파장은 580 nm 이고 세기는 위에서 아래로 0.65, 0.81, 1.41, 3.06 MW/cm². (b) 여기광의 파장은 512 nm 이고 세기는 위에서 아래로 0.36, 0.64, 1.37 MW/cm²

될 수 있음을 알 수 있다.

V. 결론 및 요약

본 논문에서는 반지름이 26, 38, 61Å 인 세 개의 CdSe 양자 구슬 구조에 대해 선형 흡수 스펙트럼을 조사하여 양자 구속 효과에 의한 흡수 봉우리들이 나타남을 확인하였다. 이로 부터 실험에 사용된 양자 구슬 구조가 광학적 선형성에 있어서 크기 및 모양의 불규칙성에 의한 불균일 선평 넓어짐에도 불구하고 균일계로 기술될 수 있음을 알 수 있었다. 또한 반지름이 26Å 인 CdSe 양자 구슬 구조에 대해서는, 띠내 전이가 금지된 두 띠사이 전이 즉, A_{1s1s} 상태와 A_{1p1p} 상태에 많은 전자-양공 짝들을 만들어 이들이 A_{1s1s} 상태 부근에서의 흡수 계수 변화에 미치는 영향을 조사하여 띠내 선평률이 잘 지켜지고 있는지 알아보고자 하였다. 그 결과 A_{1s1s} 상태에 생성된 전자-양공 짝들은 강하게, A_{1p1p} 상태에 생성된 전자-양공 짝들은 약하게 A_{1s1s} 상태 부근에서의 흡수 계수 변화에 영향을 미치고 있었으며, 이로부터 양자 구속 효과에 의한 띠내 전이의 선평률이 잘 지켜지고 있음을 알 수 있었다. 따라서 반지름이 26Å 인 CdSe 양자 구슬 구조는 크기 및 모양의 불규칙성에도 불구하고 광학적 선형성 및 비선형성에서 균일계로 기술되어질 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] N. Peyghambarian, S. W. Koch, A. Mysyrowicz, *Introduction to Semiconductor Optics* (Prentice-Hall, En-

glewood Cliffs, 1993).
 [2] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
 [3] N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holland, and D. W. Smith, *J. Appl. Phys.* **61**, 5399 (1987).
 [4] A. I. Ekimov, Al. L. Efros, and A. A. Onushchenko, *Solid State Comm.* **56**, 921 (1985).
 [5] L. Bányai and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots* (World Scientific, Singapore, 1993). pp. 215-228.
 [6] S. H. Park, R. A. Morgan, Y. Z. Hu, M. Linderberg, S. W. Koch, and N. Peyghambarian, *J. Opt Soc. Am.* **B7**, 2097 (1990).
 [7] C. Solliard and M. Flueli, *Surface Science* **156**, 487 (1985).
 [8] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing, Reading, 1978), p. 102.
 [9] H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* (World Scientific, Singapore, 1993), pp. 381-399.
 [10] I. Broser, H. Nelkowski, and G. Nimitz, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* edited by O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17b (Springer-Verlag, Berlin, 1982), p. 202.
 [11] 환산 유효 질량 $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ 와 $m_h = \sqrt{3} m_{\perp} m_{\parallel}$ 에 의해 "N. Peyghambarian, S. W. Koch, A. Mysyrowicz, *Introduction to Semiconductor Optics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1993), p.133" 의 $m_e = 0.13 m_0$, $m_{\perp} = 2.5 m_0$, $m_{\parallel} = 0.4 m_0$ 를 이용하여 계산되었음.
 [12] F. Henneberger and J. Puls, *Optics of Semiconductor Nanostructures* (Akademie Verlag, Berlin, 1993), pp. 506-511.

Homogeneous characteristics of CdSe quantum dots from absorption coefficient and its change

Young-Nam Hwang, Sanghoon Shin, Seung-Han Park and Ung Kim
 Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

Dongho Kim
 Korea Research Institute of Standards and Science,
 Taejeon 305-600, Korea

(Received : May 3, 1996)

The hexagonal wurtzite structure of CdSe quantum dots are investigated by X-ray diffraction experiment. The absorption peaks due to quantum confinement effect are observed in the linear absorption spectra. Absorption coefficient changes at the lowest transition are measured with pump wavelength at the lowest transition and at the next higher transition from which direct intraband transition is not allowed. The measured larger absorption changes at the lowest transition confirm that the selection rules of intraband transition resulting from quantum confinement effect are satisfied. From the experimental results, therefore, we concluded that the CdSe quantum dots can be described as homogeneous system.