

Photocurrent study on the splitting of the valence band and growth of MgGa₂Se₄ single crystal thin film by hot wall epitaxy

Hyejeong Kim, Hwangseuk Park, Jinju Bang, Jongwuk Kang and Kwangjoon Hong[†]

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

(Received October 31, 2013)

(Revised November 19, 2013)

(Accepted November 22, 2013)

Abstract A stoichiometric mixture of evaporating materials for MgGa₂Se₄ single crystal thin films was prepared from horizontal electric furnace. To obtain the single crystal thin films, MgGa₂Se₄ 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 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 MgGa₂Se₄ obtained from the absorption spectra was well described by the Varshni's relation, $E_g(T) = 2.34 \text{ eV} - (8.81 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 251 \text{ K})$. The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the MgGa₂Se₄ have been estimated to be 190.6 meV and 118.8 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 MgGa₂Se₄/GaAs epilayer. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A₁-, B₁-exciton for $n = 1$ and C₂₇-exciton peaks for $n = 27$.

Key words MgGa₂Se₄, Hot wall epitaxy, Crystal growth, Energy band gap, Photocurrent spectrum, Crystal field splitting energy, Spin-orbit splitting energy

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 MgGa₂Se₄ 단결정 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

김혜정, 박향숙, 방진주, 강종욱, 홍광준[†]

조선대학교 물리학과, 광주, 501-759

(2013년 10월 31일 접수)

(2013년 11월 19일 심사완료)

(2013년 11월 22일 게재확정)

요약 수평 전기로에서 MgGa₂Se₄ 다결정을 합성하여 HWE(Hot Wall Epitaxy)방법으로 MgGa₂Se₄ 단결정 박막을 반절연성 GaAs(100)기판에 성장시켰다. MgGa₂Se₄ 단결정 박막의 성장 조건은 증발원의 온도 610°C, 기판의 온도 400°C였고 성장 속도는 0.5 $\mu\text{m/hr}$ 였다. 이때 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)도 212 arcsec로 가장 작아 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. MgGa₂Se₄/SI(Semi-Insulated) GaAs(100) 단결정 박막의 광흡수와 광전류 spectra를 293 K에서 10 K까지 측정하였다. 광흡수 스펙트럼으로부터 band gap $E_g(T)$ 는 varshni공식에 따라 계산한 결과 $E_g(T) = 2.34 \text{ eV} - (8.81 \times 10^{-4} \text{ eV/K})T^2/(T + 251 \text{ K})$ 이었으며 광전류 스펙트럼으로부터 Hamilton matrix(Hopfield quasicubic mode)법으로 계산한 결과 crystal field splitting energy Δ_{cr} 값이 190.6 meV이며 spin-orbit energy Δ_{so} 값은 118.8 meV임을 확인하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리들은 $n = 1$, 27일 때 A₁-, B₁-와 C₂₇-exciton 봉우리임을 알았다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-62-230-6637

Fax: +82-62-234-4326

E-mail: kjhong@chosun.ac.kr

1. 서 론

MgGa₂Se₄는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 2.20 eV인 직접천이형 반도체로서 photovoltaic 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 MgGa₂Se₄ 단결정을 성장하기 위한 방법과 그의 물성연구가 활발하게 진행되어 오고 있다. MgGa₂Se₄의 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 기관에 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[9].

본 연구에서는 수평 전기로를 제작하여 수평로에서 용융 성장법으로 MgGa₂Se₄ 다결정을 합성하였다. 합성된 MgGa₂Se₄ 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 기관 위에 MgGa₂Se₄ 단결정 박막을 성장시켰다. 이때 최적 성장조건은 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 또한 광전류(photo-current) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction), 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) 에너지 Δcr과 Δso를 구하고, 광전류 봉우리들의 excitation 양자수 n 값으로 부터 최적 성장조건과 광전소자 개발 가능성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. MgGa₂Se₄ 다결정 합성

성분원소인 Mg(Aldrich, 6 N), Ga(Aldrich, 6 N), Se(Aldrich, 6 N)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°C로 올리면서 노 중심의 온도가 500°C

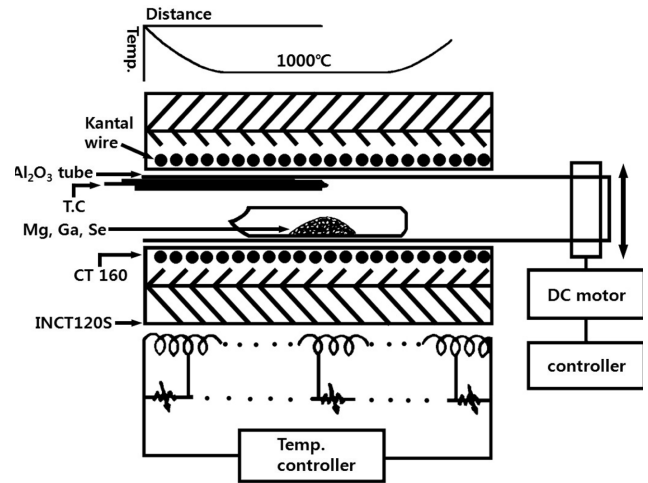


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesis of MgGa₂Se₄ polycrystal.

에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전하면서 단위 시간당 10°C로 온도를 올리기 시작하여 1000°C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 MgGa₂Se₄ 덩어리(ingot)를 제조하였다.

2.2. HWE에 의한 MgGa₂Se₄ 단결정 박막 성장

MgGa₂Se₄ 단결정 박막 성장을 위하여 Fig. 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기관으로 구성된 HWE 방법을 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 텅스텐선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의

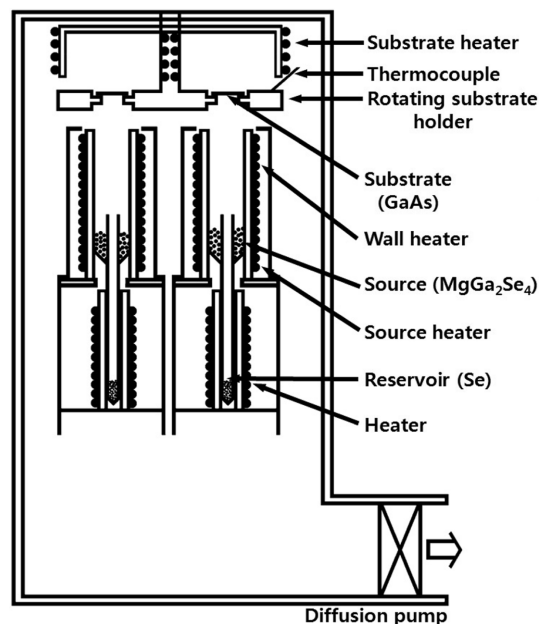


Fig. 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 MgGa₂Se₄ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. MgGa₂Se₄ 단결정 박막은 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O를 5:1:1로 chemical etching한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10⁻⁶ torr로 배기시킨 후 0.5 μm/hr 성장 속도로 성장시켰다.

2.3. 광전류(Photocurrent) 측정

광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 ck-in-amplifier(Ithaco, 391A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절 격자(Jarrell Ash, 82 - 000, f: 0.5 m series용)는 1180 grooves/nm(λ: 190 nm~910 nm)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 다결정 MgGa₂Se₄의 결정구조

합성된 MgGa₂Se₄ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-

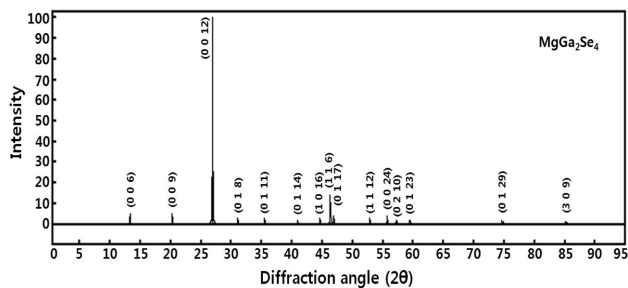


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of MgGa₂Se₄ polycrystal.

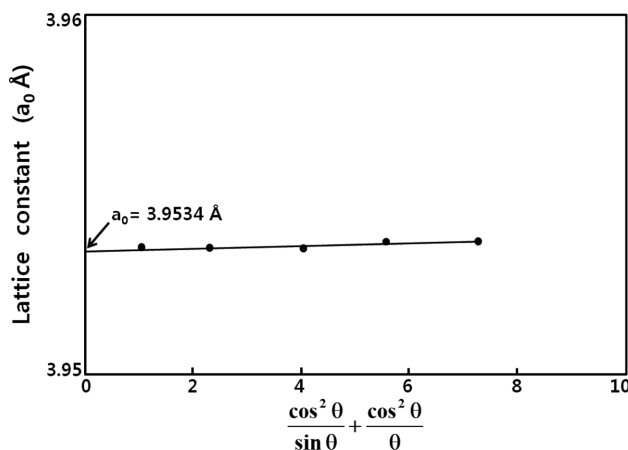


Fig. 4. Lattice parameter a_0 of MgGa₂Se₄ polycrystal.

ray 회절 무늬를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3의 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 rhombohedral로 성장되었음을 알 수 있었고, 격자 상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법[10]으로 구한 결과를 Fig. 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.

3.2. MgGa₂Se₄ 단결정 박막 성장 조건과 결정 성장면

이미 본 연구자가 보고한 연구[11]에서 MgGa₂Se₄ 단결정 박막의 최적 성장조건은 증발원의 온도가 610°C일 때 기판의 온도가 400°C임을 알 수 있었다. 최적성장

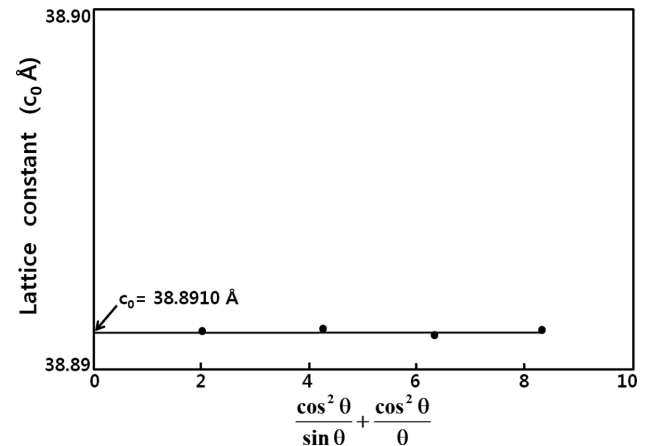


Fig. 5. Lattice parameter c_0 of MgGa₂Se₄ polycrystal.

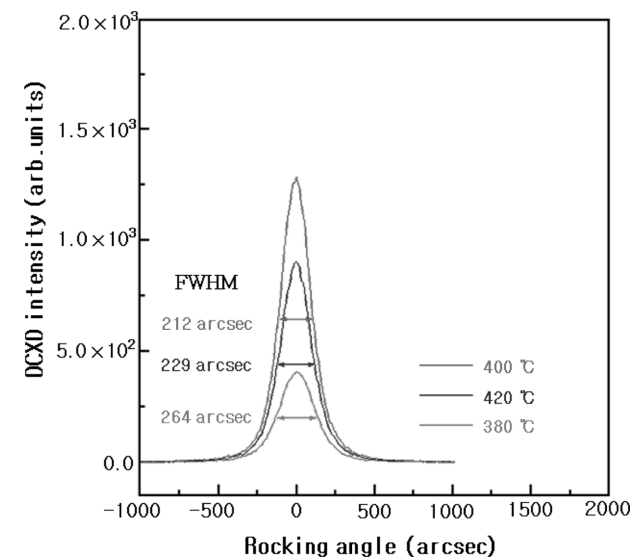


Fig. 6. Double crystal X-ray rocking curve of MgGa₂Se₄ single crystal thin films measured growth temperature of substrate of 610°C.

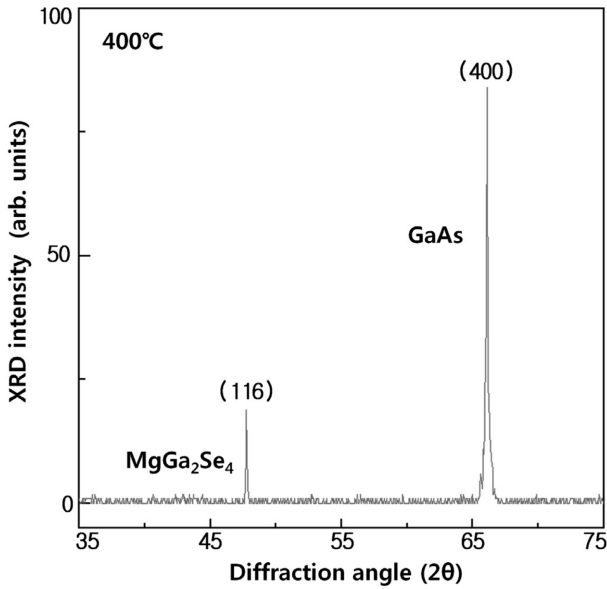


Fig. 7. XRD ω - 2θ scans of the $MgGa_2Se_4$ single crystal thin film grown under optimized conditions.

조건하에서 성장된 $MgGa_2Se_4$ 박막의 XRD pattern[11]은 Fig. 7에서 보는 바와 같이 $MgGa_2Se_4(116)$ 면으로 성장되었음을 알았다. 또한 $MgGa_2Se_4(116)$ 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

이미 본 연구자가 보고한 연구[11]에서 $MgGa_2Se_4$ 단결정 박막의 온도에 의존하는 광흡수 스펙트럼과 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 Fig. 8과 9에 보였다. 이때 구한 에너지 갭을 Table 1에 모았다.

Fig. 11은 $MgGa_2Se_4$ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한

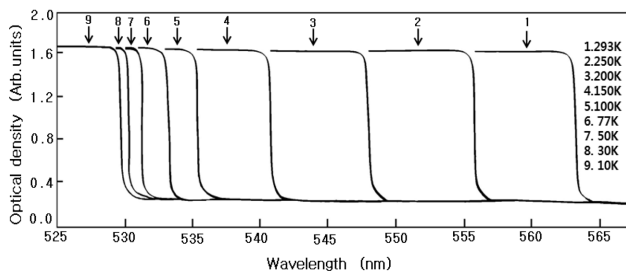


Fig. 8. Optical absorption spectra according to temperature variation of $MgGa_2Se_4$ single crystal thin films.

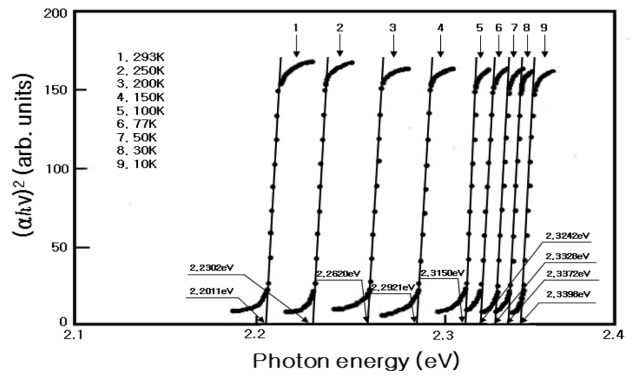


Fig. 9. Relation between the incident photons energy $h\nu$ and $(\alpha h\nu)^2$ in the $MgGa_2Se_4$ single crystal thin films.

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

direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct band gap의 온도 의존성은 Varshni식[12]

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭을 나타낸다.

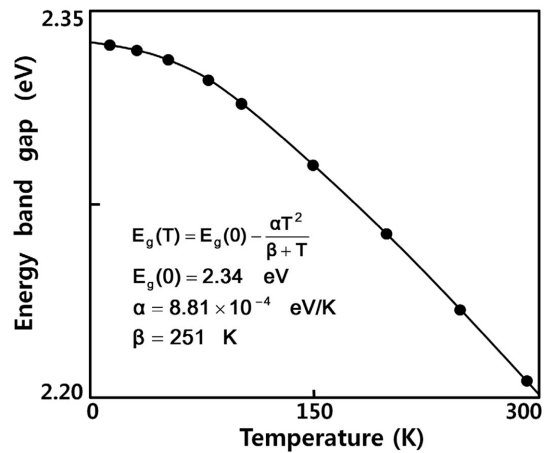


Fig. 10. Temperature dependence of energy gap in $MgGa_2Se_4$ single crystal thin films (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

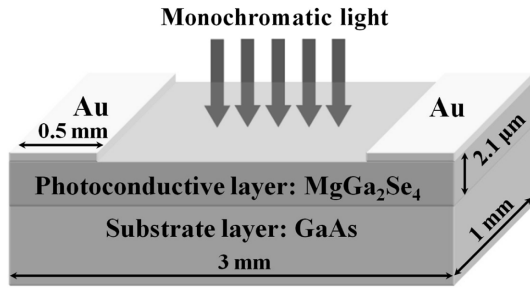


Fig. 11. Schematic diagrams of the photoconductive MgGa₂Se₄ cell prepared to measure the PC spectra.

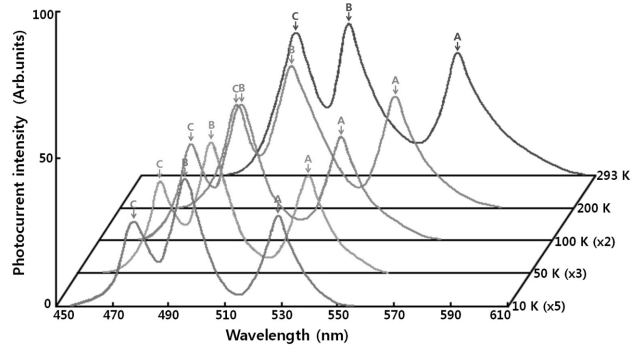


Fig. 12. Photocurrent spectra of MgGa₂Se₄ single crystal thin film.

지 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[11].

3.4. MgGa₂Se₄ 단결정 박막의 광전류

Fig. 11과 같은 MgGa₂Se₄ 단결정 박막의 광전도 셀의 온도에 따르는 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정한 광전류 스펙트럼은 Fig. 12

와 같고 온도에 따른 광전류 봉우리 위치는 Table 2에 정리하였다.

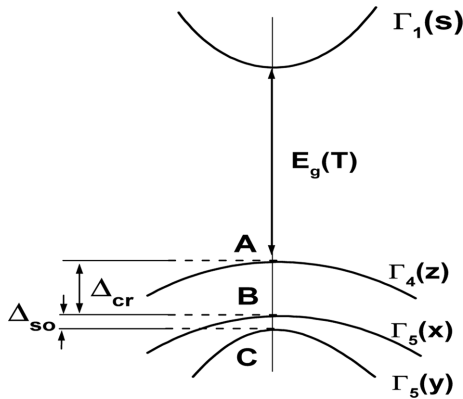
광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지 갭에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 splitting에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데, 그 이유는 MgGa₂Se₄ 단결정 박막은

Table 2
Temperature dependence of PC peaks for MgGa₂Se₄ single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength		Symbol	Energy difference (E ₁ or E ₂)	Value obtained by Eq. (2)	Δ_{cr} or Δ_{so}	Fine structure
	(nm)	(eV)					
293	563.3	2.2011	Ep(293.L)	(E ₁) 0.1639	0.1906	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A _∞ exciton) $\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B _∞ exciton) $\Gamma_3(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C _∞ exciton)
	524.2	2.3650	Ep(293.M)	(E ₂) -0.00921			
	504.6	2.4571	Ep(293.S)				
250	556.0	2.2300	Ep(250.L)	(E ₁) 0.1640	0.1905	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₂ exciton) $\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₂ exciton) $\Gamma_3(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₃ exciton)
	517.9	2.3940	Ep(250.M)	(E ₂) -0.0923			
	498.7	2.4863	Ep(250.S)				
200	548.2	2.2618	Ep(200.L)	(E ₁) 0.1643	0.1909	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₂ exciton) $\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₂ exciton) $\Gamma_3(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₂ exciton)
	510.0	2.4261	Ep(200.M)	(E ₂) -0.0922			
	492.3	2.5183	Ep(200.S)				
150	541.0	2.2920	Ep(150.L)	(E ₁) 0.1642	0.1908	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₂ exciton) $\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₂ exciton) $\Gamma_3(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₂ exciton)
	504.8	2.4562	Ep(150.M)	(E ₂) -0.0923			
	504.3	2.4585	Ep(150.S)				
100	535.6	2.3148	Ep(100.L)	(E ₁) 0.1640	0.1907	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₂ exciton) $\Gamma_3(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₂ exciton) $\Gamma_3(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₂ exciton)
	500.2	2.4788	Ep(100.M)	(E ₂) -0.0923			
	482.2	2.5711	Ep(100.S)				

Table 2
Continued

Temp. (K)	Wavelength		Symbol	Energy difference (E_1 or E_2)	Value obtained by Eq. (2)	Δ_{cr} or Δ_{so}	Fine structure
	(nm)	(eV)					
77	533.5	2.3240	Ep(77,L)	(E_1) 0.1638	0.1905	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_2 exciton)
	498.4	2.4878	Ep(77,M)		0.1189		$\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_2 exciton)
	480.5	2.5800	Ep(77,S)	(E_2) -0.0922		Δ_{so}	$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C_2 exciton)
50	531.5	2.3326	Ep(50,L)	(E_1) 0.1640	0.1907	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_2 exciton)
	496.6	2.4966	Ep(50,M)		0.1189		$\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_2 exciton)
	478.9	2.5888	Ep(50,S)	(E_2) -0.0922		Δ_{so}	$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C_2 exciton)
30	530.5	2.3371	Ep(30,L)	(E_1) 0.1638	0.1905	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_2 exciton)
	495.7	2.5009	Ep(30,M)		0.1187		$\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_2 exciton)
	478.2	0.2929	Ep(30,S)	(E_2) -0.0920		Δ_{so}	$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C_2 exciton)
10	529.9	2.3397	Ep(10,L)	(E_1) 0.1639	0.1906	Δ_{cr}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A_1 exciton)
	495.2	2.5036	Ep(10,M)		0.1188		$\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B_1 exciton)
	477.6	2.5957	Ep(10,S)	(E_2) -0.0921		Δ_{so}	$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C_{41} exciton)

Fig. 13. Fine structure for energy level of $MgGa_2Se_4$.

rhombohedral 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like 궤도는 P_x , P_y , P_z 와 같이 세 개의 준위로 나누어 질 수 있다고 보았다. rhombohedral 구조는 3개의 봉우리 $A(\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s))$, $B(\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s))$, $C(\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s))$ 전이에 의한 것으로 분석되고 이와 관련된 모델의 미세구조를 Fig. 13에 보였다.

Hopfield[13]는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을,

Hamilton matrix

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

로 표현하였다. 단 여기서 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 Δ_{cr} 과 spin-orbit splitting Δ_{so} 값을 찾았다. 또한 $MgGa_2Se_4$ 반도체의 광흡수 곡선으로부터 구한 에너지 띠 간격 $E_g(T)$ 인 Varshni 관계식으로 부터 10 K때의 Table 2의 에너지 띠 간격 $E_g(10)$ 값과 10 K때 Table 2의 광전류의 에너지의 차이로 부터 free exciton binding energy, E_{FX} 를 찾았다. 이어서 293 K에서 10 K까지 사이의 광전류 봉우리(PP)에는 장파장대(L), 중간파장대(M)와 단파장대(S)들의 에너지를 각각 $E_{pp}(L)$, $E_{pp}(M)$ 그리고 $E_{pp}(S)$ 로 표기하여 exciton 양자수 n 값을 확인하였다.

$MgGa_2Se_4/SI$ GaAs(100)의 10 K때 광전류 스펙트럼에는 광전류 봉우리 3개가 있다. 이들 에너지로 부터 구한

E_1 과 E_2 는 각각 다음과 같다.

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{pp}(10,M) - E_{pp}(10,L) = 2.5036 \\ &\quad - 2.3397 = 0.1639 \text{ eV} \\ E_2 &= E_{pp}(10,M) - E_{pp}(10,S) = 2.5036 \\ &\quad - 2.5957 = 0.0921 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3)$$

E_1 과 E_2 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta_{cr} = 0.1906 \text{ eV}, \Delta_{so} = 0.1188 \text{ eV} \quad (4)$$

이다. 이때 Δ_{cr} 값 0.1906 eV는 Shay 등[14]이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting 에너지 Δ_{cr} 0.19 eV값들과 잘 일치하고 있고, spin-orbit splitting 에너지 Δ_{so} 의 측정값 0.1188 eV 역시 Shay 등 [14] 보고한 0.11 eV값과 거의 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진 Δ_{cr} 과 Δ_{so} 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

Varshni의 $E_g(T)$ 공식 (1)로부터 1 K일때의 에너지 띠 간격 $E_g(10)$ 값[11]은 Table 1에서 2.3398 eV이고, Table 2에서 10 K일 때 $E_{pp}(10,L) = 2.3397 \text{ eV}$ 이므로 $E_g(10) = E_{FX} + E_{pp}(10,L) = E_{FX} + 2.3397 \text{ eV}$ 에서 $E_{FX} = 2.3398 - 2.3397 = 0.0001 \text{ eV}$ 이다. 그러므로 free excitation binding energy $E_{FX} = 0.0001 \text{ eV}$ 이다. Table 1에서, 10 K일 때, $E_g(10) = 2.3398 \text{ eV}$ 이고 Table 2에서 10 K일 때 $E_{pp}(10,L) = 2.3397 \text{ eV}$ 이다. $E_g(10) = E_{FX}(10) + E_{pp}(10,L)$ 이므로 $E_{FX}(10) = E_g(10) - E_{pp}(10,L) = 2.3398 - 2.3397 = 0.0001 \text{ eV} = E_{FX}/1^2 = 0.0001 \text{ eV}$ 이다. $E_{FX}(10)$ 는 $E_{FX}/1^2$ 와 일치한다. 따라서 10 K일 때 광전류 봉우리 장파장대의 에너지 $E_{pp}(10,L)$ 은 $n = 1$ 일 때 가전자대 $\Gamma_4(z)$ 에서 전도대 $\Gamma_1(s)$ 로 뜰 때 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, $2.5036 \text{ eV} = 2.3398 \text{ eV} + (2.5036 - 2.3397) \text{ eV} - E_{FX}$ 가 된다. 그래서 $E_{FX} = 0.0001 \text{ eV} = 0.0001 \text{ eV}/1^2$ 이어서 $E_p(10, M)$ 봉우리는 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대에서 아래로 에너지가 0.0001 eV 간격인 $n = 1$ 인 궤도로 들떠 생긴 B_1 -exciton 봉우리이다. $E_p(10, M)$ 과 $E_p(10, L)$ 의 에너지 간격이 겉보기의 0.1639 eV가 아니고 (2)식에 따라 crystal field splitting Δ_{cr} 인 0.1906 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 $E_{FX} = 0.0001 \text{ eV} = 0.1638 \text{ eV}/41^2$ 이어서 $E_p(10, S)$ 봉우리는 $\Gamma_5(y)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대 밑으로 0.1638 eV 아래에 있는 $n = 41$ 인 궤도로 들떠 생긴 C_{41} -exciton 봉우리이다. $E_p(10, M)$ 과 $E_p(10, S)$ 사이의 에너지 간격은 겉보기의 0.0921 eV가 아니고 spin orbit splitting Δ_{so} 인 0.1188 eV이다.

50 K일 때 Table 1에서 $E_g(50) = 2.3328 \text{ eV}$ 이다. 이 온도일 때 Table 2에서 $E_{pp}(50,L) = 2.3326 \text{ eV}$ 이다. $E_{FX}(50) = E_g(50) - E_{pp}(50,L) = 0.0002 \text{ eV}$ 이고 $E_{FX}(b)/2^2 = 0.0002 \text{ eV} = 0.0002/2^2$ 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.

$E_{pp}(50,M)$ 은 $n = 2$ 일 때 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 B_2 -exciton 봉우리이다.

$E_{pp}(50,S)$ 은 $n = 2$ 일 때 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 C_2 -exciton 봉우리이다.

100 K일 때 Table 1에서 $E_g(100) = 2.3150 \text{ eV}$ 이다. 이 온도일 때 Table 2에서 $E_{pp}(100,L) = 2.3148 \text{ eV}$ 이다. $E_{FX}(100) = E_g(100) - E_{pp}(100,L) = 0.0002 \text{ eV} = E_{FX}(b)/2^2 = 0.0001 \text{ eV}$ 이어서 일치함을 알 수 있다. 따라서 $E_{pp}(100,L)$ 은 $n = 2$ 일 때 $\Gamma_4(z)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 A_2 -exciton 봉우리이다. 마찬가지로 $E_{pp}(100,M)$ 은 $n = 2$ 일 때 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 B_2 -exciton 봉우리이다.

$E_{pp}(100,S)$ 은 $n = 2$ 일 때 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 C_2 -exciton 봉우리이다.

이런 방법으로 실행하여 Table 2의 Fine structure[17-19]를 구하였다. 특히 293 K 일때 Table 1의 $E_g(293)$ 은 Table 2의 $E_{pp}(293,L)$ 과 같고, 2.2011 eV이어서 MgGa_2Se_4 는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 2.2011 eV인 직접 천이형 반도체임을 확인하였다. $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293,L)$ 은 $E_{FX}(293) = E_g(293) - E_{pp}(293,L) = 0 = E_{FX}/n^2$ 이어서, $E_g(293)$ 과 $E_{pp}(293,L)$ 은 $n = \infty$ 인 A_∞ -exciton 봉우리이며 Varshni의 $E_g(T)$ 인 공식 (1)은 온도 변화에 대응하여 가전자대 $\Gamma_4(z)$ 에서 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. 또한 $E_{pp}(293,S)$ 도 $n = \infty$ 인 C_∞ -exciton 봉우리 C-exciton 봉우리이다.

4. 결 론

MgGa_2Se_4 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 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°C일 때이었고, 최적 성장조건에서 성장된 MgGa_2Se_4 단결정 박막의 광흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 $E_g(T)$ 는 Varshni equation의 $E_g(T) = E_g(0) - (\alpha T^2/T + \beta)$ 에서 $E_g(0) = 2.34 \text{ eV}$, $\alpha = 8.81 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, $\beta = 251 \text{ K}$ [11]였다. $E_g(T)$ 는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 $\Gamma_4(z)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이의 에너지 간격임을 알았다. 10 K의 광전

류 spectrum값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δ_{cr} 값은 190.6 meV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 $\Gamma_5(x)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이에 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δ_{so} 값은 118.8 meV이며, 이값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 가전자대의 $\Gamma_5(y)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이에 존재하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리는 $n = 1$ 일때 A_1^- , B_1^- 와 C_{27} -exciton 봉우리임을 알았다.

참 고 문 헌

- [1] L. Roa, J.C. Chervin, A. Chevy, M. Davila, P. Grima and J. Gonzalez, "Raman scattering in novel $MgGa_2Se_4$ crystals", Phys. Stat. Sol. 198 (1996) 99.
- [2] H.G. Kim, W.T. Kim and Y.G. Kim, "Structure and optical properties of $MgGa_2Se_4$ and $MgGa_2Se_4 : Co^{2+}$ single crystal", Physical Review B 38(14) (1988) 9469.
- [3] V.A. Savchuk, B.V. Korzun and D.I. Zhigunov, "Band diagram of the polycrystalline $CdS/MgGa_2Se_4$ heterojunction", J. Crys. Growth 158 (1996) 385.
- [4] Ravhi S. Kumar, A. Sekar, N. Victor Jaya, S. Natarajan and S. Chichibu, "Photoacoustic spectra of $MgGa_2Se_4$ ", J. of Allys and Comp. 312(4) (2000) 498.
- [5] V.A. Savchuk, G.K. Savchuk and B.V. Korzun, "Electronic properties of $MgGa_2Se_4$ -based heterojunction Solar cells. Part I. Transport analysis", Inor. Mate. 34 (1997) 664.
- [6] Nobuyuki Yamamoto, "Electronic properties of $CuGaSe_2$ -based heterojunction Solar cells. Part II. Defect spectroscopy", Jpns. J. of Applied Phy. 15 (1976) 786.
- [7] H.L. Park, W.T. Kim, H.G. Kim, C.D. Kim and H.N. Kim, "Optical absorption of $MgGa_2Se_4 : Ni^{2+}$ single crystal", Solid State Communications 72(9) (1989) 905.
- [8] H.G. Kim and W.T. Kim, "Photoluminescence in undoped and co-doped $MgGa_2Se_4 : Ni^{2+}$ single crystal", J. Korean Phys. Soc. 26(4) (1993) 429.
- [9] A.M. Andriesh, N.N. Syrbu, M.S. Iovu and V.E. Tazlavan, "Electronically active defects in $MgGa_2Se_4$ -based heterojunction solar cells", Phys. Stat. Sol. 187 (1995) 83.
- [10] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions, Caddson-Wesley, Chap. 11 (1985).
- [11] S.H. You, K.J. Hong, T.S. Jeong and C.J. Youn, "Structure, electric, and optical properties of $MgGa_2Se_4$ epilayers grown by hot wall epitaxy method", J. Crystal Growth 361 (2012) 142.
- [12] Y.P. Varshni, "Tetragonal distortion for $A^I \cdot B^{II} \cdot C_2^{III}$ Chalcopyrite compounds", Physica 34 (1967) 412.
- [13] J.J. Hopfield, "Energy bands of $CuGaSe_2$ in the chalcopyrite", J. Phys. Chem. Solids. 10 (1959) 109.
- [14] J.L. Shay and J.H. Wernick, "Ternary chalcopyrite semiconductor : Growth, electronic properties and applications", Pergamon Press Chap. 3-4 (1975).