

Hot Wall Epitaxy(HWE)법에 의한 $ZnAl_2Se_4$ 단결정 박막 성장과 가전자대 갈라짐에 대한 광전류 연구

박향숙 · 방진주 · 이기정 · 강종욱 · 홍광준[†]
조선대학교 물리학과

Growth and Electrical Properties of $ZnAl_2Se_4$ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

Hyangsook Park, Jinju Bang, Kijung Lee, Jongwuk Kang and Kwangjoon Hong[†]

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

(2013년 11월 2일 접수: 2013년 11월 2일 최종수정 : 2013년 11월 19일 채택)

Abstract A stoichiometric mixture of evaporating materials for $ZnAl_2Se_4$ single-crystal thin films was prepared in a horizontal electric furnace. These $ZnAl_2Se_4$ polycrystals had a defect chalcopyrite structure, and its lattice constants were $a_0 = 5.5563 \text{ \AA}$ and $c_0 = 10.8897 \text{ \AA}$. To obtain a single-crystal thin film, mixed $ZnAl_2Se_4$ crystal was deposited on the thoroughly etched semi-insulating GaAs(100) substrate by a hot wall epitaxy (HWE) system. The source and the substrate temperatures were $620 \text{ }^\circ\text{C}$ and $400 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. The crystalline structure of the single-crystal thin film was investigated by using a double crystal X-ray rocking curve and X-ray diffraction ω - 2θ scans. The carrier density and mobility of the $ZnAl_2Se_4$ single-crystal thin film were $8.23 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $287 \text{ m}^2/\text{vs}$ at 293 K , respectively. To identify the band gap energy, the optical absorption spectra of the $ZnAl_2Se_4$ single-crystal thin film was investigated in the temperature region of 10 - 293 K . The temperature dependence of the direct optical energy gap is well presented by Varshni's relation: $E_g(T) = E_g(0) - (\alpha T^2/T + \beta)$. The constants of Varshni's equation had the values of $E_g(0) = 3.5269 \text{ eV}$, $\alpha = 2.03 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ and $\beta = 501.9 \text{ K}$ for the $ZnAl_2Se_4$ single-crystal thin film. The crystal field and the spin-orbit splitting energies for the valence band of the $ZnAl_2Se_4$ were estimated to be 109.5 meV and 124.6 meV , respectively, by means of the photocurrent spectra and the Hopfield quasicubic model. These results indicate that splitting of the Δ_{so} definitely exists in the Γ_5 states of the valence band of the $ZnAl_2Se_4/\text{GaAs}$ epilayer. The three photocurrent peaks observed at 10 K are ascribed to the A_{1-} , B_{1-} -exciton for $n=1$ and C_{21} -exciton peaks for $n=21$.

Key words $ZnAl_2Se_4$ single crystal thin films, optimum conditions of growth, mobility, photocurrent spectrum, crystal field splitting energy.

I. 서 론

$ZnAl_2Se_4$ 는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 3.32 eV 인 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 결정성장과 물성연구가 활발히 진행되고 있다. $ZnAl_2Se_4$ 의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger Technique,¹⁾ Zone Levelling,²⁾ Iodine Vapour Transport,⁴⁾ Liquid Encapsu-

lated 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 평형 상태에 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 $ZnAl_2Se_4$ 다결정을 합성하였다. 합성된

[†]Corresponding author

E-Mail : kjhong@chosun.ac.kr (K.J. Hong, Chosun Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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.

ZnAl₂Se₄ 다결정을 이용하여 HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 기판 위에 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막을 성장시켰다. ZnAl₂Se₄ 단결정 박막의 결정성은 이중 결정 x-선 회절곡선의 반폭치와 X-선 회절무늬의 ω -2 θ 로부터 구하여 최적 성장 조건을 구하였다. 또한 광전류(photocurrent) 스펙트럼과 Hamilton matrix를 이용해 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction), 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) 에너지 Δ_{cr} 과 Δ_{so} 를 구하고, 광전류 봉우리들의 excitation 양자수 n 값으로 부터 최적 성장조건과 광전소자 개발 가능성을 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1 ZnAl₂Se₄ 다결정 합성

성분원소인 Zn(Aldrich, 6N), Al(Aldrich, 6N), Se(Aldrich, 6N)를 몰비로 정량하여 깨끗이 세척한 후 탄소 피막을 입힌 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 넣고 1rpm으로 노심관을 회전시키면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분 원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 수평 전기로의 중심 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시켰다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 상승시키고 1050 °C에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후, 합성된 다결정을 꺼내어 HWE source용 ZnAl₂Se₄ 덩어리(ingot)를 제조하였다.

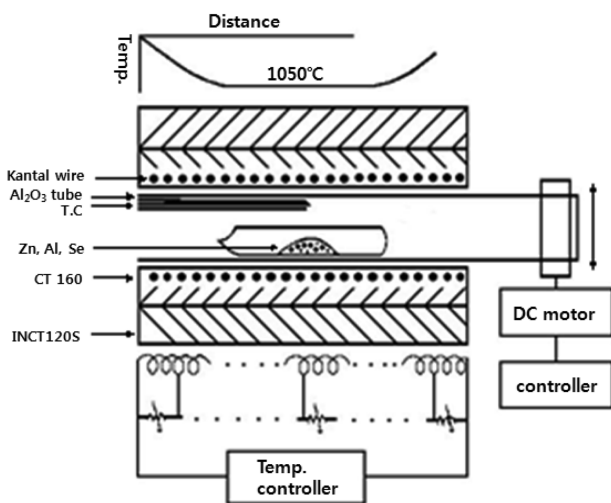


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesis of ZnAl₂Se₄ polycrystal.

2.2 HWE에 의한 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막 성장

ZnAl₂Se₄ 단결정 박막 성장을 위하여 Fig. 2와 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 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 ZnAl₂Se₄ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. ZnAl₂Se₄ 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 μ m/hr 성장 속도로 성장시켰다.

2.3 광전류(Photocurrent) 측정

광전류 측정 셀을 cryostat의 cold finger에 고정하고 DC 전원을 연결하여 단색광을 셀에 조사하면서 나오는 광전류를 lock-in-amplifier(Ithaco, 391A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815M)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.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 ZnAl₂Se₄ 다결정의 결정구조

합성된 ZnAl₂Se₄ 다결정을 분말로 만들어 측정한 X-ray 회절 무늬로부터 (hkl)면 간격에 의한 θ 값이 Joint Committee on Power Diffraction Standards(JCPDS)와 일치하는 값들이어서 orthorhombic으로 성장되었음을 알 수 있

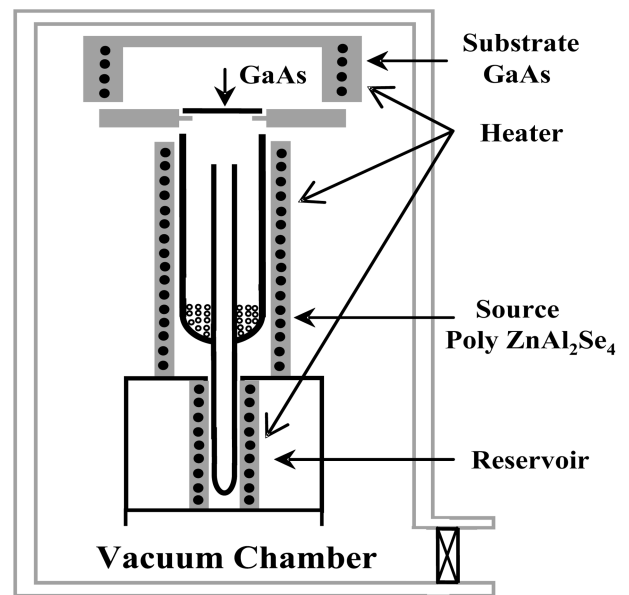


Fig. 2. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy system.

었다. 격자상수를 Nelson Riley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽한 결과 $a_0 = 5.5563 \text{ \AA}$, $c_0 = 10.8897 \text{ \AA}$ 이었다.¹⁰⁾ 이 값들이 C. S. Yoon¹¹⁾ 등이 보고한 격자 상수 $a_0 = 5.5561 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 10.8890 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.2 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막 성장 조건과 결정 성장면

ZnAl₂Se₄ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 이중 결정 x-선 회절곡선의 반치폭으로부터 구하였다. HWE에 의한 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막 성장 시 반질연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 한 후 580 °C에서 20분 동안 열처리하였으며, 증발원의 온도를 620 °C, 기판의 온도를 380~420 °C로 변화시키면서 성장시켰다. Fig. 3의 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막에 대한 이중결정 X-선 회절곡선(DCRC)의 반치폭(full width at half maximum; FWHM)을 측정된 결과, 기판의 온도가 400 °C일 때 128 arcsec로 가장 작은 값이었다. ZnAl₂Se₄ 단결정 박막의 최적 성장 조건은 증발원의 온도가 620 °C, 기판의 온도가 400 °C임을 알 수 있었다. 이와 같은 최적 조건에서 5시간 30분 성장된 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막의 두께는 α -step profilometer(Tencor, α -step 200)로 측정된 결과 2.5 μm 이었다.

최적 조건하에서 성장된 ZnAl₂Se₄ 박막의 결정구조 및 방위를 알아보기 위하여 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD, Rigaku-Denki, D3F)을 측정하였다. Fig. 4에 최적 조건에서 성장된 ZnAl₂Se₄ 박막의 XRD pattern을 보였다. 관측된 회절 피크는 MgGa₂Se₄의 (112)면과 GaAs (400)면으로 성장된 박막은 ZnAl₂Se₄ (112)면으로 성장되

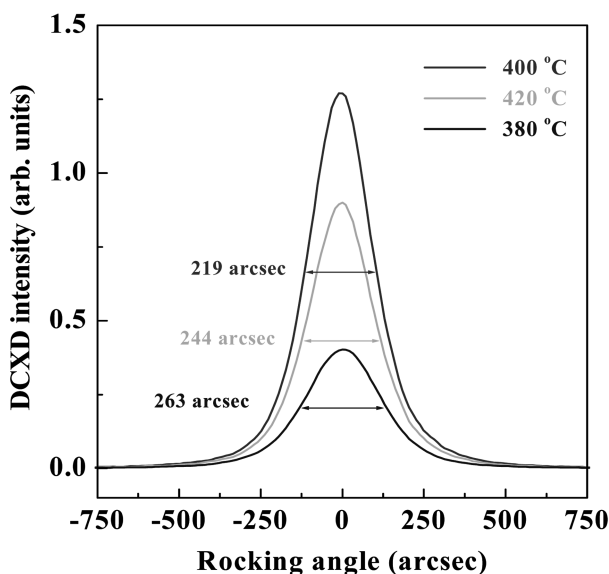


Fig. 3. Double crystal X-ray rocking curve of ZnAl₂Se₄ single crystal thin film.

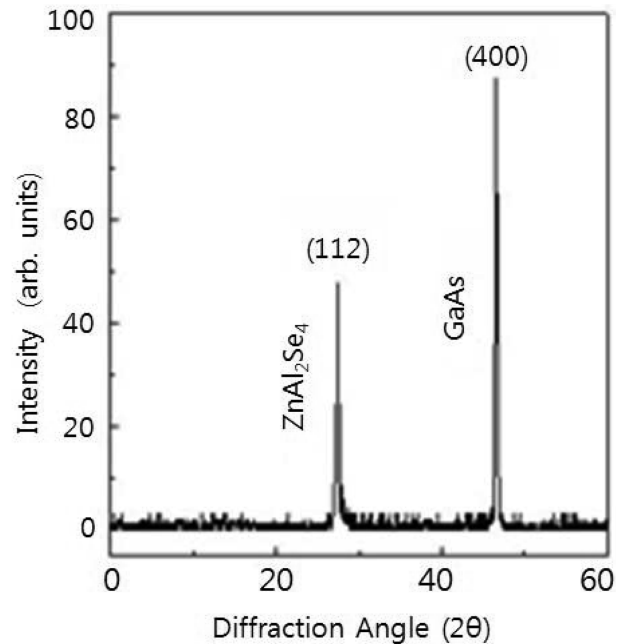


Fig. 4. XRD ω - 2θ scans of the ZnAl₂Se₄ single crystal thin film grown under optimized conditions.

었음을 나타냈다. 또한 ZnAl₂Se₄ (112)면 이외의 다른 회절 피크를 나타내지 않아 성장된 박막이 단결정 박막의 형태로 성장되었음을 알 수 있었다. 그리고 ZnAl₂Se₄ (112)면의 2θ 위치가 ZnAl₂Se₄의 orthorhombic 구조를 갖는 면간 거리 27.20과 일치하는 곳에서 나타난 것으로 보아 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막은 orthorhombic 구조로 성장되었음을 알 수 있었다.

3.3 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막의 화학 양론적 조성비

ZnAl₂Se₄ 다결정과 단결정 박막의 energy dispersive spectrometry(EDS) 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 1에 보였다. EDS 스펙트럼은 6 N의 순도를 갖는 Zn, Al, Se에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Zn과 Al은 L-선 특성 X-선을 이용하고, Se는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 starting element의 조성비와 결정의 조성비들이 $\pm 1\%$ 오차 범위에서 일치되고 있어 화학 양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

Table 1. EDS data of ZnAl₂Se₄ 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
Al	28.57	28.46	28.46	28.45
Se	57.14	57.11	57.11	56.97

3.4 Hall 효과

성장된 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막을 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 10 K까지 온도 변화를 주면서 측정한 값들 중 이동도 μ 값을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는 287 cm²/V.sec였으며, Fujita¹²⁾의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란(lattice scattering)에 기인한 것으로 여겨지며, 10 K에서 100 K 까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 의한 것으로 보여진다. 격자 산란은 0 K 이상의 온도에서 격자원자의 열진동 결과로서 이들 진동은 격자의 주기적 potential 을 방해하고 carrier 와 격자 사이에 에너지를 전달한다. 격자 진동은 온도가 증가함에 따라서 커지며 격자 산란은 고온에서 우세(domain)

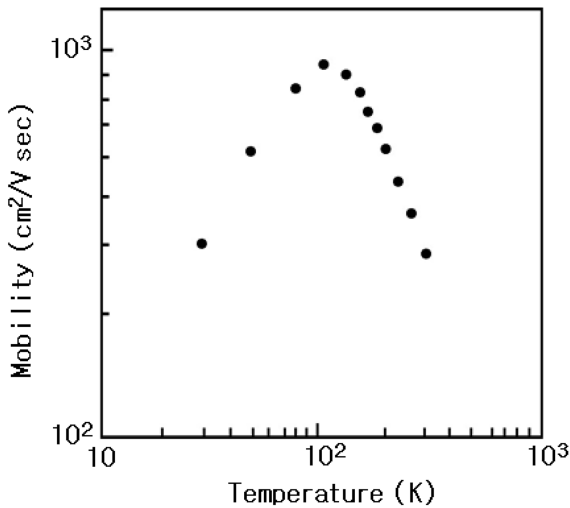


Fig. 5. Temperature dependence of mobility for ZnAl₂Se₄ single crystal thin films.

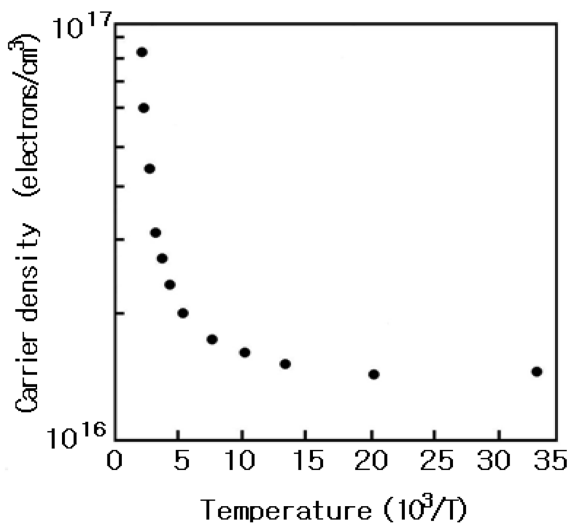


Fig. 6. Temperature dependence of carrier density for ZnAl₂Se₄ single crystal thin films.

하게 된다. 따라서 이동도는 온도가 증가함에 따라 감소하며 격자 산란에 기인한 이동도는 $T^{-3/2}$ 에 비례하여 감소한다. 또한 불순물 산란은 하전된 carrier 가 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막의 성장 과정에서 유입된 이온화된 불순물과 작용한 결과로 하전된 carrier 는 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 carrier 들이 빨리 움직여서 불순물 근처에 머무는 시간이 짧아 효과적으로 상관될 수 없기 때문이며 불순물 산란에 의한 이동도는 $T^{3/2}$ 에 비례한다. Carrier density는 온도 1/T에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln 값은 Fig. 6과 같다. 활성화 에너지 E_d 는 $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 Fig. 6의 기울기에서 구한 결과 94.2 meV였다. 또한 Hall 효과 측정값으로부터 Hall 계수들이 음의 값이어서 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막은 self activated(SA)에 기인하는 n형 반도체임을 알 수 있었다.

3.5 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼과 광전류 스펙트럼

3.5.1 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막의 광흡수 스펙트럼

ZnAl₂Se₄ 단결정 박막의 온도에 따르는 광흡수 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 7에 보였다. ZnAl₂Se₄ 단결정 박막은 직접 천이형 반도체¹³⁾이기 때문에 Fig. 8의 광흡수 스펙트럼으로부터 조사 광의 에너지($h\nu$)에 대응하는 광흡수 계수(α)를 구하고 $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)$ 관계로부터 구한 에너지 간격을 Table 2에 모았다.

Fig. 9는 ZnAl₂Se₄ 단결정 박막의 흡수 곡선에 의한 direct band gap의 온도 의존성을 나타내고 있다. Direct

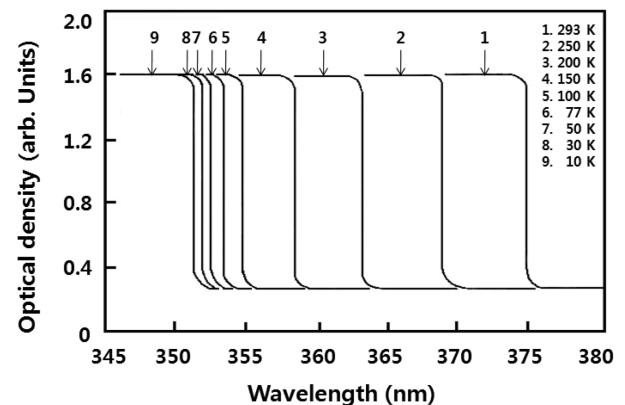


Fig. 7. Optical absorption spectra according to temperature variation of the ZnAl₂Se₄ single crystal thin film.

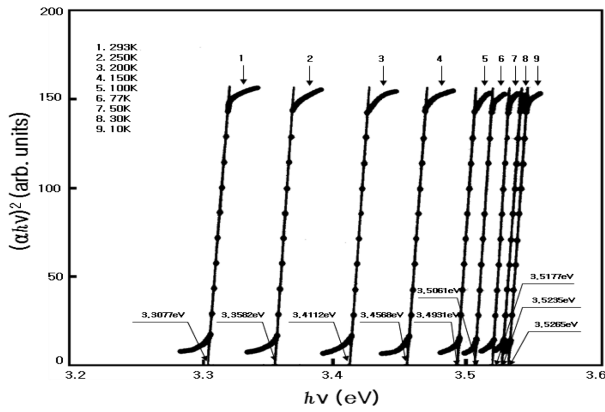


Fig. 8. Relation between the incident photons energy $h\nu$ and the $(\alpha h\nu)^2$ in the MgGa_2Se_4 single crystal thin film.

Table 2. Energy gap according to temperature variation of the ZnAl_2Se_4 single crystal thin film.

Temp.(K)	Wavelength(nm)	Energy(eV)
293	374.8	3.3077
250	369.2	3.3582
200	363.4	3.4112
150	358.6	3.4568
100	354.9	3.4931
77	353.6	3.5061
50	352.4	3.5177
30	351.8	3.5235
10	351.5	3.5265

band gap의 온도 의존성은 Varshni식¹⁴⁾

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

을 잘 만족하고 있다. 여기서, $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 간격, α 와 β 는 상수이며, $E_g(0)$ 는 3.5269 eV이고 α 는 2.03×10^{-3} eV/K, β 는 501.9 K이다.

3.5.2 ZnAl_2Se_4 단결정 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 10은 ZnAl_2Se_4 단결정 박막의 온도에 따른 광전류 스펙트럼을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시키면서 측정된 결과이고 온도에 따른 광전류 봉우리의 위치는 Table 3에 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 ZnAl_2Se_4 단결정 박막은 orthorhombic 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시 효과에 의하여 band splitting이 일어난 것으로 볼

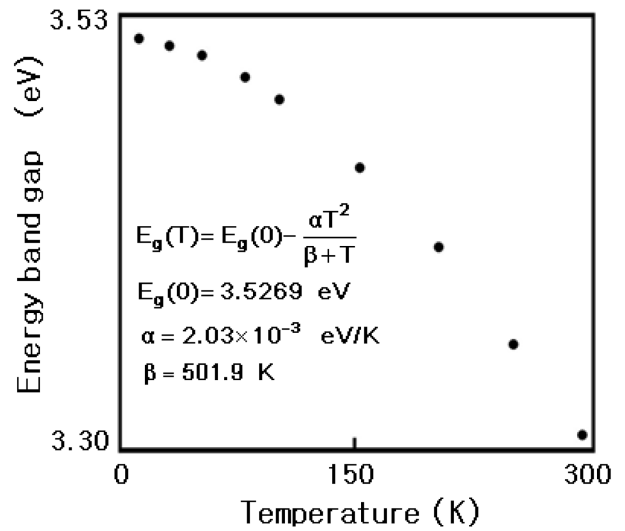


Fig. 9. Temperature dependence of energy gap in the ZnAl_2Se_4 single crystal thin film (The solid line represents the fit to the Varshni equation).

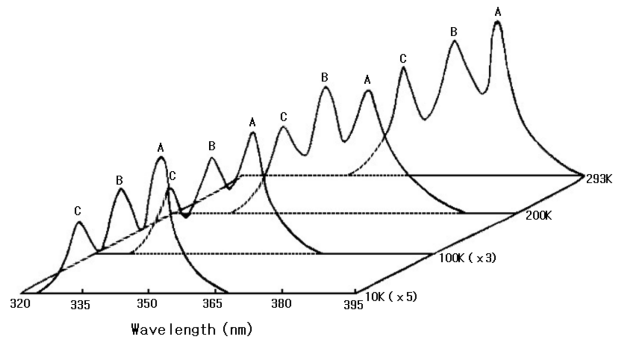


Fig. 10. Photocurrent spectra of ZnAl_2Se_4 single crystal thin films.

수 있다. 이것은 band theory에 의하면 반도체의 전도대를 S-like, 가전자대를 P-like로 보았으며, 이때 P-like계도는 P_x , P_y , P_z 와 같이 세개의 준위로 나누어질 수 있다고 보았다. Orthorhombic 구조는 293 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 분석되고¹⁵⁾ 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 11에 보였다.

Hopfield는 spin-orbit splitting과 non-cubic crystalline field의 동시 효과에 의해 가전자대가 갈라지는 모델을, Hamilton matrix¹⁶⁾

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

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

Table 3. Temperature dependence of PC peaks for single crystal ZnAl₂Se₄ thin films.

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	374.8	3.3077	E _p (293,L)	0.0881(E ₁) -0.1032(E ₂)	0.1095 - 0.1246	Δ_{cr} Δ_{so}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A _∞ exciton)
	365.1	3.3958	E _p (293,M)				$\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B _∞ exciton)
	354.3	3.4990	E _p (293,S)				$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C _∞ exciton)
250	369.3	3.3574	E _p (250,L)	0.0883(E ₁) -0.1033(E ₂)	0.1097 - 0.1248	Δ_{cr} Δ_{so}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton)
	359.8	3.4457	E _p (250,M)				$\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	349.3	3.5490	E _p (250,S)				$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₁ exciton)
200	363.5	3.4108	E _p (200,L)	0.0882(E ₁) -0.1032(E ₂)	0.1096 - 0.1249	Δ_{cr} Δ_{so}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton)
	354.3	3.4990	E _p (200,M)				$\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	344.2	3.6022	E _p (200,S)				$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₁ exciton)
150	358.7	3.4560	E _p (150,L)	0.0881(E ₁) -0.1030(E ₂)	0.1094 - 0.1248	Δ_{cr} Δ_{so}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton)
	349.8	3.5441	E _p (150,M)				$\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	339.9	3.6471	E _p (150,S)				$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₁ exciton)
100	355.0	3.4925	E _p (100,L)	0.0882(E ₁) -0.1032(E ₂)	0.1096 - 0.1249	Δ_{cr} Δ_{so}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₂ exciton)
	346.3	3.5807	E _p (100,M)				$\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₂ exciton)
	336.6	3.6839	E _p (100,S)				$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₂ exciton)
77	353.6	3.5059	E _p (77,L)	0.0880(E ₁) -0.1031(E ₂)	0.1093 - 0.1249	Δ_{cr} Δ_{so}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton)
	345.0	3.5939	E _p (77,M)				$\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	335.4	3.6970	E _p (77,S)				$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₁ exciton)
50	352.5	3.5171	E _p (50,L)	0.0881(E ₁) -0.1031(E ₂)	0.1094 - 0.1247	Δ_{cr} Δ_{so}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₂ exciton)
	343.9	3.6052	E _p (50,M)				$\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₂ exciton)
	334.3	3.7083	E _p (50,S)				$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₂ exciton)
30	351.9	3.5233	E _p (30,L)	0.0884(E ₁) -0.1031(E ₂)	0.1098 - 0.1245	Δ_{cr} Δ_{so}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₂ exciton)
	343.2	3.6117	E _p (30,M)				$\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₂ exciton)
	333.8	3.7148	E _p (30,S)				$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₁ exciton)
10	351.6	3.5263	E _p (10,L)	0.0881(E ₁) -0.1032(E ₂)	0.1095 - 0.1246	Δ_{cr} Δ_{so}	$\Gamma_4(z) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or A ₁ exciton)
	343.0	3.6144	E _p (10,M)				$\Gamma_5(x) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or B ₁ exciton)
	333.5	3.7176	E _p (10,S)				$\Gamma_5(y) \rightarrow \Gamma_1(s)$ (or C ₂₁ exciton)

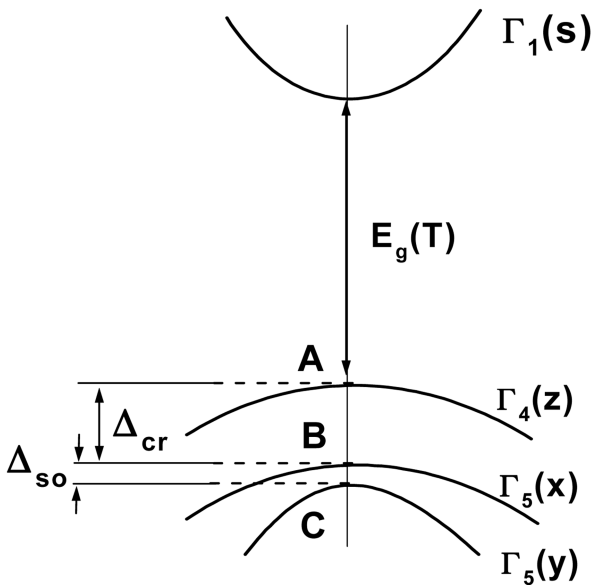


Fig. 11. Fine structure for energy level of ZnAl_2Se_4 .

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 ZnAl_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 3의 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.

ZnIn_2S_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.

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{pp}(10, M) - E_{pp}(10, L) \\ &= 3.6144 - 3.5263 = 0.0881 \text{ eV} \\ E_2 &= E_{pp}(10, M) - E_{pp}(10, S) \\ &= 3.6144 - 3.7176 = 0.1032 \text{ eV} \end{aligned} \quad (3)$$

E_1 과 E_2 값을 Hamilton matrix에 대입해 연립 방정식을 풀면

$$\Delta_{cr} = 0.1095 \text{ eV}, \Delta_{so} = 0.1246 \text{ eV} \quad (4)$$

이다. 이때 Δ_{cr} 값 0.1095 eV는 Shay등¹⁷⁾이 electro-reflectance를 측정하여 구한 crystal field splitting 에너지 Δ_{cr} 0.10 eV 값들과 잘 일치하고 있고, spin-orbit splitting 에너지 Δ_{so} 의 측정값 0.1246 eV 역시 Shay등¹⁷⁾ 보고한 0.12

eV 값과 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 10 K일때의 에너지 띠 간격 $E_g(10)$ 값은 Table 2에서 3.5265 eV 이고, Table 3에서 10 K일 때 $E_{pp}(10, L) = 3.5263$ eV 이므로 $E_g(10) = E_{FX} + E_{pp}(10, L) = E_{FX} + 3.5263$ eV에서 $E_{FX} = 3.5265 - 3.5263 = 0.0002$ eV이다. 그러므로 free exciton binding energy $E_{FX} = 0.0002$ eV이다. Table 2에서, 10 K일 때, $E_g(10) = 3.5265$ eV이고 Table 3에서 10 K일 때 $E_{pp}(10, L) = 3.5263$ eV 이다. $E_g(10) = E_{FX}(10) + E_{pp}(10, L)$ 이므로 $E_{FX}(10) = E_g(10) - E_{pp}(10, L) = 3.5265 - 3.5263 = 0.0002$ eV = $E_{FX}/1^2 = 0.0002$ 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 뜰때 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, $3.6144 \text{ eV} = 3.5265 \text{ eV} + (3.6144 - 3.5263) \text{ eV} - E_{FX}$ 가 된다. 그래서 $E_{FX} = 0.0002$ eV = $0.0002 \text{ eV}/1^2$ 이어서 $E_p(10, M)$ 봉우리는 $\Gamma_5(x)$ 가 전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대에서 아래로 에너지가 0.0002 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 0.0881 eV가 아니고 (3)식에 따라 crystal field splitting Δ_{cr} 인 0.1095 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 $E_{FX} = 0.0002$ eV = $0.0879 \text{ eV}/21^2$ 이어서 $E_p(10, S)$ 봉우리는 $\Gamma_5(y)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대 밑으로 0.0879 eV 아래에 있는 $n=21$ 인 궤도로 들떠 생긴 C_{21} -exciton 봉우리이다. $E_p(10, M)$ 과 $E_p(10, S)$ 사이의 에너지 간격은 겉보기의 0.1032 eV가 아니고 spin orbit splitting Δ_{so} 인 0.1246 eV이다.

50 K일 때 Table 2에서 $E_g(50) = 3.5177$ eV이다. 이 온도일 때 Table 3에서 $E_{pp}(50, L) = 3.5171$ eV이다. $E_{FX}(50) = E_g(50) - E_{pp}(50, L) = 0.0006$ eV 이고 $E_{FX}(b)/2^2 = 0.0002$ eV = $0.0006/2^2$ 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 $\Gamma_5(y)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 C_2 -exciton 봉우리이다.

100 K일 때 Table 2에서 $E_g(100) = 3.4931$ eV이다. 이 온도일 때 Table 3에서 $E_{pp}(100, L) = 3.4925$ eV이다. $E_{FX}(100) = E_g(100) - E_{pp}(100, L) = 0.0006$ eV = $E_{FX}(b)/2^2 = 0.0002$ eV이어서 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 A₂-exciton 봉우리이다. 마찬가지로 E_{pp}(100,M)는 $n=2$ 일 때 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 B₂-exciton 봉우리이다.

E_{pp}(100,S)는 $n=2$ 일 때 $\Gamma_5(x)$ 가전자대에서 전자가 $\Gamma_1(s)$ 전도대로 들떠 생긴 C₂-exciton 봉우리이다.

이런 방법으로 실행하여 Table 3의 Fine structure¹⁷⁻¹⁹⁾를 구하였다. 특히 293 K 일때 Table 2의 E_g(293)은 Table 3의 E_{pp}(293,L)과 같고, 3.3077 eV이여서 ZnAl₂Se₄는 I-III₂-VI₄족 화합물 반도체로서 상온에서 띠 간격이 3.3077 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}/n²이여서, 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 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

ZnAl₂Se₄ 단결정 박막 박막을 HWE 방법으로 성장시켰다. X-선 회절 측정 결과, ZnAl₂Se₄ 박막은 (112)면으로 성장된 단결정 박막임을 알 수 있었다. 최적 성장 조건은 기판의 온도가 400 °C, 증발원의 온도가 630 °C일 때이었고, 이때 PL 스펙트럼에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났고 이중 결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반치폭(FWHM) 값이 128 arcsec로 가장 작았다. 상온에서 Hall 효과를 측정한 결과 운반자 농도와 이동도는 각각 $8.23 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $287 \text{ m}^2/\text{v.s}$ 인 n형의 단결정 박막이었다. 운반자 농도의 온도 의존성은 온도 역수에 대해 음의 지수 형태에 따라 변화하였으며, $\ln n$ 과 온도 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지는 94.2 meV 였다. 광 흡수 spectra로부터 구한 에너지 띠 갭 E_g(T)는 Varshni equation의 E_g(T) = E_g(0) - (αT²/T + β)에서 E_g(0)는 3.5269 eV이고 α는 $2.03 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$, β는 501.9 K 임을 확인하였다. E_g(T)는 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 $\Gamma_4(z)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이의 에너지 간격임을 알았다. 10 K

의 광전류 spectrum값을 Hamilton matrix에 의해 구한 crystal field splitting Δcr값은 109.5 meV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대의 $\Gamma_5(x)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이에서 존재하였다. 또한 spin-orbit splitting Δso 값은 124.6 meV이며, 이 값은 가전자대 갈라짐에 의한 가전자대 가전자대의 $\Gamma_5(y)$ 준위와 전도대 $\Gamma_1(s)$ 사이에서 존재하였다. 10 K일 때 광전류 봉우리는 $n=1$ 일때 A₁-, B₁-와 C₂₁-exciton 봉우리였다.

References

1. A. N. Georgobiani, S. I. Radautsan, and I. M. Tigiyanu, *Sov. Phys. Semicond.* **19**, 121 (1985).
2. S. C. Hyun, C. D. Kim, C. S. Yoon, and S. H. Choe, *J. Kor. Phys. Soc.*, **37**, 295 (2000).
3. O. V. kulikova, N. A. Moldovyan, S. M. Popov, S. I. Radautsan and A.V. Siminel, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**(3), 586 (1993).
4. I. I. Burlakov, Y. Raptis, V. V. Ursaki, E. Anastassakis, and I. M. Tiginyanu, *Solid State Commun.* **101**, 377 (1997).
5. J. D. Hecht, A. Elifler, V. Riede, and M. Schubert, *Phys. Rev.* **B57**, 7037 (1998).
6. T. Kai, M. Kaifuku, I. Aksenov, and K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3073 (1995).
7. S. H. Choe, C. S. Yoon, and W. T. Kim, *J. Mater. Res.*, **15**, 2690 (2000).
8. K. J. Hong, T. S. Jeong, and S. H. You, *J. Crystal Growth*, **310**, 2717 (2008).
9. P. Korczak and C. B. Staff, *J. Crystal Growth*, **24/25**, 386 (1974).
10. B. D. Cullity, *Caddson-Wesley*, chap.11, (1985).
11. C. S. Yoon, S. H. Choe and W. T. Kim, *Semicond. Sci. Technol.* **15**, 1001 (2000).
12. H. Fujita, *J. Phys. Soc.*, **20**, 109 (1965).
13. J. L. Shay and J. H. Wernick, (chap. 3, chap. 4, Pergamon Press, 1975).
14. Y. P. Varshni, *Physica.* **34**, 149 (1967).
15. Shay, J. L. and Wernick, J. H., *Ternary chalcopyrite semiconductor : electronic properties, and applications*, pergamon, chap. 4 (1975)
16. J. Hopfield. *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 97 (1960).
17. J. L. Shay, B. Tell, L. M. Schiavone, H. M. Kasper and F. Thiel, *Phys. Rev.*, **9**(4), 1719 (1974).