

논문 2001-10-1-08

CBD(Chemical Bath Deposition)방법에 의한 ZnSe 박막성장과 광전기적 특성
홍광준, 유상하

Growth and Opto-electric Characterization of ZnSe
Thin Film by Chemical Bath Deposition

K.J. Hong, S.H. You

요 약

CBD방법으로 성장하여 450°C로 열처리한 ZnSe 박막은 회절 무늬로부터 외삽법으로 구한 격자상수 a_0 가 5.6687 Å 인 zinc blend임을 알았다. Van der Pauw 방법으로 측정된 Hall 데이터에 의한 이동도는 10 K에서 150 K까지는 불순물 산란(impurity scattering)에 의하여, 150 K에서 293 K까지는 격자산란(lattice scattering)에 의하여 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 운반자 농도의 $\ln n$ 대 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지(E_a)는 0.27 eV였다. 투과 곡선의 투과단으로 본 띠 간격은 293K에서 2.7005 eV이었던 것이 10K에서는 2.8739 eV로 변화하였다. 광전류 봉우리 위치를 투과단과 비교할 때 293 K에서 30 K까지 관측된 한 개의 봉우리는 가전자대 Γ_8 에서 전도대 Γ_6 로 전이에 의한 광전류 봉우리고, 10K에서 관측된 단파장대 417.3 nm(2.9714 eV)의 봉우리는 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로, 431.5 nm(2.8733 eV)의 봉우리는 가전자대 Γ_8 에서 전도대 Γ_6 로 전이에 의한 광전류 봉우리가 관측된 것으로 판단된다. 광전류 봉우리의 10 K에서 단파장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된 Δso (spin orbit coupling)는 0.0981 eV였다. 10 K에서 광발광 봉우리의 440.7 nm(2.8127 eV)는 자유 엑시톤(free exciton: E_x), 443.5 nm (2.7955 eV)는 주개-워매인 엑시톤(donor-bound exciton)인 $I_2(D^0, X)$ 와 445.7 nm (2.7818 eV)는 받개-워매인 엑시톤(acceptor-bound exciton)인 $I_1(A^0, X)$ 이고, 460.5 nm (2.6923 eV)는 주개-받개 쌍(donor-acceptor pair:DAP) 발광, 580 nm (2.1376 eV)는 self activated(SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 분석된다.

Abstract

The ZnSe sample grown by chemical bath deposition (CBD) method were annealed in Ar gas at 450°C. Using extrapolation method of X-ray diffraction pattern, it was found to have zinc blend structure whose lattice parameter a_0 was 5.6687 Å. From Hall effect, the mobility was likely to be decreased by impurity scattering at temperature range from 10 K to 150 K and by lattice scattering at temperature range from 150 K to 293K. The band gap given by the transmission edge changed from 2.7005 eV at 293 K to 2.8739 eV at 10 K. Comparing photocurrent peak position with transmission edge, we could find that photocurrent peaks due to excitation electrons from valence band, Γ_8 and Γ_7 to conduction band Γ_6 were observed at photocurrent spectrum. From the photocurrent spectra by illumination of polarized light on the ZnSe thin film, we have found that values of spin orbit coupling splitting Δso is 0.0981 eV. From the PL spectra at 10 K, the peaks corresponding to free bound excitons and D-A pair and a broad emission band due to SA is identified. The binding energy of the free excitons are determined to be 0.0612 eV and the dissipation energy of the donor-bound exciton and acceptor-bound exciton to be 0.0172 eV, 0.0310 eV, respectively.

1. 서 론

조선대학교 물리학과 (Department of Physics,

Chosun University)

< 접수일자 : 2000년 10월 16일 >

ZnSe는 II-VI족 화합물 반도체로서 zinc blend 구조

를 갖는 직접 천이형 반도체이고, 상온에서 2.7 eV의 에너지 띠 간격을 갖기 때문에 EL(electroluminescence), LED(light-emitting diode), LD(laser diode)와 같은 청색 영역에서의 발광 및 수광 소자를 제작 할 수 있는 물질로 연구가 활발하게 진행되어 왔다^[1-4].

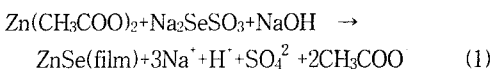
ZnSe박막은 진공 증착법^[5], e-beam 증착법^[6], Hot Wall Epitaxy(HWE)^[7], 스프레이법^[8],인쇄/소결^[9], 용액 증착법^[10]등으로 제조될 수 있다. 이 방법 가운데 용액 증착법인 chemical bath deposition(CBD) 방법은 제조 공정이 간단하고 넓은 면적으로 제작이 용이하고, 화학 당량적 조성을 만족하며 재현성이 높다는 잇점이 있다.

본 연구에서는 CBD 방법으로 ZnSe 박막을 제작하여 XRD(X-ray diffraction)을 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 온도 의존성에 의한 광전류 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) Δ_{cr} 과 Δ_{so} 를 알아보고, 또한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠 간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위에 대한 분석을 하여, 광전 센서로서 가능성을 알아보았다.

2. 실험

2.1 ZnSe 박막 성장

CBD 방법으로 ZnSe 박막을 성장하였다. 박막 성장 시 사용한 수용액은 $Zn(CH_3COO)_2$ 1M 수용액, Na_2SeSO_3 1M 수용액, NH_4OH 와 증류수를 각각 1:1:4:5 (30cc:30cc:120cc:150cc)의 비율로 잘 세척된 비이커에 넣고 교반기(Corning, PC-101)로 충분히 교반시켜 만들었다. Slide glass(Corning, 2948)를 $(K_2Cr_2O_7+H_2SO_4)$ 용액속에 24시간 동안 담고 증성세제와 증류수로 세척하여 혼합 수용액이 든 비이커에 수평으로 넣고 증탕기속에서 23°C로 24시간 유지하면 ZnSe 다결정 박막이 성장되는데 화학 반응식은 다음과 같다.



이렇게 성장한 박막을 재결정화하기 위하여 아르곤

분위기에서 350°C에서 50°C 간격으로 500°C까지 60분간 열처리하였다. Weighting 방법으로 측정된 열처리 전의 박막의 두께는 2.6786 μm 였고, 열처리 후의 두께는 2.6711 μm 였다.

2.2 결정구조

성장된 ZnSe 박막의 X-선 회절 장치로 회절 무늬를 측정하여 결정구조와 격자 상수를 구하였다 이 때 X-선은 Cu-K α 인 파장 1.542Å을 사용하였다.

2.3 Hall 효과

Hall 효과를 측정하기 위해 저온장치 속에 셀을 고정하고 셀에 인가된 전기장에 수직으로 2KG의 전자석을 놓고 셀의 온도를 293K에서 10K까지 변화시키면서 van der Pauw방법으로 Hall 효과를 측정하였다.

2.4 광전류(Photocurrent) 측정

ZnSe 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, 391A)로 증폭하고 X-Y recorder(MFE, 815M)로 기록하였다. 이때 사용한 회절격자(Jarrell Ash, 82 - 000, f : 0.5m series용)는 1180 grooves/nm (λ : 190nm ~ 910m)를 사용하였다.

2.5 광발광(Photoluminescence) 측정

성장된 ZnSe 박막을 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정, 진공으로 배기하고 He-Cd 레이저(Nippon, 325nm, 50mW)의 빛을 셀에 조사하였다. 발광된 빛을 렌즈로 집속하여 chopping하고 monochromator로 분광하였고 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 ZnSe 박막의 구조

CBD 방법으로 성장해서 열처리한 시료의 X-선 회절 무늬를 그림 1에 보였다. 열처리하지 않은 시료에서

는 (111)면이 확실히 나타나고 (220),(311),(400)면은 자리만 잡고 있다.

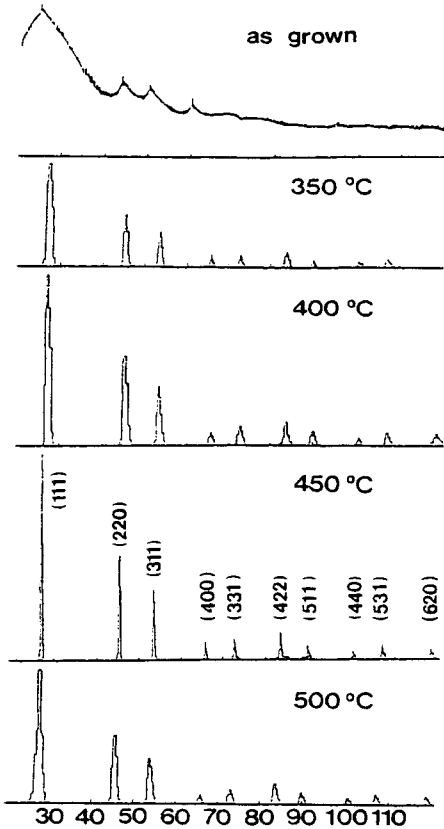


그림 1. CBD-ZnSe 박막을 0 °C에서 500 °C까지 열처리한 X-선 회절 무늬도

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of CBD-ZnSe thin film that annealed from 0 °C to 500 °C.

350°C로 열처리한 시료에서는 (111)면의 peak세기가 더 증가하였다. 400°C로 열처리한 시료에서는 (111), (220), (311)면의 peak세기가 크게 나타나고 (620)면이 나타나기 시작했다. 450°C로 열처리한 시료에서는 (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (531), (620)면의 peak세기가 더 커지다가 500°C로 열처리한 시료에서는 이 면들의 peak의 세기가 감소하는 경향이 있다. 따라서 450°C로 열처리한 경우가 최적의 상태로 보인다. 그림 1의 (hkl)값과 면간격 d에 의한 θ 값이 JCPDS card(5-0522)와 일치하는 값들이어서 zinc-blend로 성장되었음을 알 수 있다. 그림 2은 외삽법^[11]으로 450°C로 열처리한 시료의 격자상수 a_0 값을 구한 그림으로 격자상수 a_0 값은 5.6687 Å 임을 알 수

있었다. 이 값들은 Ruda^[12]등이 보고한 격자상수 $a_0 = 5.6688 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다. 또한 Laue 배면 반사법으로 Laue 반점을 얻으려 시도했으나 반점을 얻을 수 없었다. 따라서 CBD 방법으로 성장한 ZnSe 박막은 다결정 상태임을 알 수 있었다.

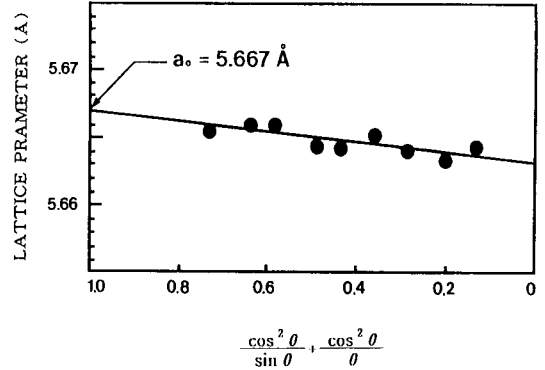


그림 2. 외삽법으로 구한 격자상수 a_0

Fig. 2. Extrapolation of measured lattice parameter a_0 .

3.2 Hall 효과

CBD 방법으로 성장하여 450°C로 열처리한 시료를 van der Pauw 방법으로 293 K에서 10 K까지 Hall 효과를 측정한 Hall 데이터는 표 1과 같고 이동도 μ 값은 그림 3과 같다.

표 1. CBD-ZnSe 박막의 Hall 데이터

Table 1. Hall data of CBD-ZnSe thin film.

Temp (K)	carrier density $n \text{ (m}^{-3}\text{)}$	Hall coefficient $R_H \text{ (m}^3\text{/c)}$	conductivity $\sigma \text{ (}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{)}$	Hall mobility $\mu \text{ (m}^2\text{/V-sec)}$
293	9.56×10^{22}	2.41×10^{-5}	671.42	3.43×10^2
270	8.02×10^{22}	2.93×10^{-5}	597.38	3.80×10^2
250	6.67×10^{22}	3.12×10^{-5}	524.59	4.43×10^2
230	4.32×10^{22}	4.76×10^{-5}	517.97	4.64×10^2
200	1.59×10^{22}	5.98×10^{-5}	496.75	5.20×10^2
180	1.33×10^{22}	6.32×10^{-5}	467.64	5.63×10^2
150	1.13×10^{22}	9.36×10^{-5}	397.41	6.65×10^2
130	9.87×10^{21}	1.44×10^{-4}	374.81	6.34×10^2
100	9.59×10^{21}	1.67×10^{-4}	272.74	5.79×10^2
77	9.02×10^{21}	2.15×10^{-4}	234.85	4.82×10^2
50	8.91×10^{21}	7.32×10^{-4}	218.93	4.04×10^2
30	8.87×10^{21}	8.11×10^{-4}	197.94	2.78×10^2
10	8.85×10^{21}	8.24×10^{-4}	185.52	2.35×10^2

그림 3에서 이동도는 Fujita^[13]등의 결과와 같이 이동도는 10 K에서 150 K까지는 불순물 산란에 기인하고 있으며, 150 K에서 293 K까지는 격자 산란에 따라 감소하였다. 운반자 농도는 온도 $1/T$ 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있으며, 이 때 온도 역수에 대한 n

값은 그림 4와 같다.

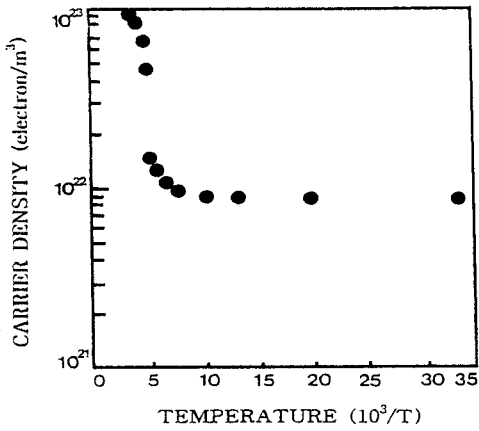


그림 3. CBD-ZnSe 박막의 온도 역수 대 운반자 농도
Fig. 3. Carrier concentration of as a function of reverse temperature in CBD-ZnSe thin film.

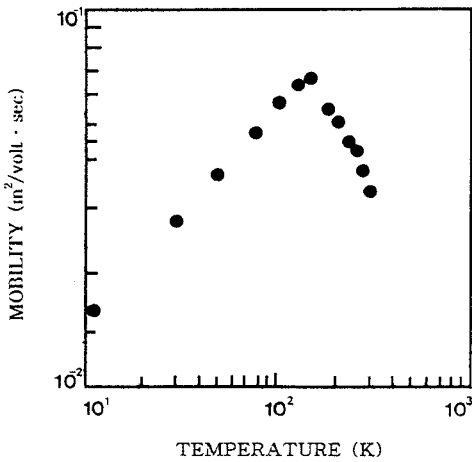


그림 4. CBD-ZnSe박막의 온도에 따른 이동도의 변화
Fig. 4. Variation of mobility with temperature in CBD-ZnSe thin film.

활성화 에너지 E_a 는 $\ln n$ 과 온도 $1/T$ 에 따른 기울기로부터 구한 결과 0.27 eV였다. 또한 표 1에서 Hall 계수는 양의 값을 갖기 때문에 ZnSe 박막이 p형으로 성장되었음을 알 수 있었다. 다결정의 전기적 성질은 대부분 전도도와 Hall 효과로 수송현상을 이루고 있으나 낱알경계(grain boundary: GB)에 있는 전기적으로 inactive한 불순물 원자가 segregate 한다는 segregation 이론^[14] 보다는 GB에 많은 양의 포획 상태(포획할 수는 있으나 이동할 수 없어서 자유 carrier를 감소시키는 상태)를

가정하는 GB trapping 이론^[15]이 더 이용되고 있다. GB에 포획되어 생성되는 전위장벽을 나타낸 이른바 double shottky barrier 모형^[16]에서는 전위장벽을 넘는 열전자 방출에 의한 전자와 전위장벽을 tunneling하는 전자들의 합을 Hall 효과 측정에서 전자농도 n 값으로 볼 수 있다. Hall 계수 R_H 는 낱알내부의 비저항 ρ , GB에서의 비저항 ρ_0 , 낱알의 크기 l , GB의 크기 l_b , Debye length L 등의 복잡한 함수이다^[17]. 일반적으로 $\rho_b \gg \rho$, $l \gg l_b$ 이어서

$$R_H = R + \left(\frac{l_b}{l}\right)R_b \approx R = \frac{1}{qn} \quad (2)$$

이다. 여기서 R 과 R_b 는 낱알내부와 GB에서의 각각의 Hall 계수이다.

3.3 투과곡선

CBD 방법으로 성장한 ZnSe 박막을 450°C에서 1시간 동안 열처리한 시료의 투과 곡선을 그림 5에 보였다.

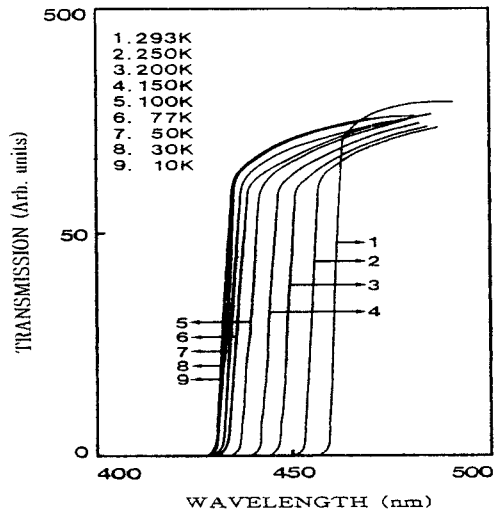


그림 5. 450 °C에서 1시간 열처리한 CBD-ZnSe 박막의 투과 스펙트럼

Fig. 5. Transmission spectra of CBD-ZnSe thin film annealed at 450°C for an hour.

각 온도마다 수직선과 파장축과의 교점을 투과단으로 보았다. 온도 변화에 따른 투과단의 위치를 광전류 봉우리의 위치와 비교하기 위해 표 2에 이 투과단은 광학적 흡수단과 같아 가전자대 Γ_8 에서 전도대 Γ_6 로

들뜬전자에 기인한다고 고찰된다. 표 2의 투과단 값을 온도의 함수로 그리면 그림 6과 같은 2차 곡선이 된다. 표 2의 투과단의 에너지를 (●)으로 표시하였고 실선은 다음과 같은 공식으로 표현된다^[18].

$$E_g(T) = 2.8741 - \frac{\alpha \cdot T^2}{\beta + T} \quad (3)$$

이때 $E_g(0)$ 는 그림 6에서 외삽법으로 구한 0K에서 에너지값 2.8741 eV이고, α 는 9.89×10^{-4} eV/K인 값으로 띠 간격의 온도계수이고 β 는 198 K인 값으로 Debye 온도이다.

표 2. 투과단과 광전류 봉우리 위치의 비교

Table 2. Comparison of position of transmission edge and photocurrent.

Te (K)	Transmission Edge		PC Peak Position		Fine Structure of Photocurrent Peak	Error (eV)
	(nm)	(eV)	(nm)	(eV)		
293	439.1	2.7005	459.3	2.6999	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$	0.0006
250	452.1	2.7375	453.1	2.7363	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$	0.0012
200	446.7	2.7753	446.8	2.7749	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$	0.0006
150	441.1	2.8107	441.2	2.8101	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$	0.0006
100	436.4	2.8410	436.4	2.8410	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$	0
77	434.4	2.8541	434.6	2.8528	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$	0.0013
50	432.8	2.8646	432.9	2.8640	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$	0.0006
30	431.9	2.8706	432.0	2.8691	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$	0.0015
10	431.4	2.8739	431.5	2.8733	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$	0.0006
			417.3	2.9713	$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$	

3.4 광전류

투과곡선을 측정된 시료를 사용해서 293 K에서 10 K사이의 광전류 스펙트럼을 측정하여 그림 7에 보였다. 광전류 스펙트럼에 대하여 Gudden 등^[19]은 광전도 재료를 물질자체의 고유한 성질에 직접 관계되는 idiochromatic 물질과 불순물 또는 빈자리 결함과 같은 결함에 직접 관계하는 allochromatic 물질로 분류하였다. Idiochromatic 물질은 흡수단의 파장(에너지)에서 광전도도가 극대를 이루는 물질이며 allochromatic 물질은 결함에 기인하는 장파장대 근방에서 광전도도가 극대를 이루는 물질이다. Allochromatic 물질에서 결함이 하는 역할은 네가지로 나누어 살펴볼 수 있다^[20]. 첫

째는 주개와 반개에 의한 암전도도의 변화이다. p형인 경우 반개는 전도도 증가에 기여하는 반면 주개는 감소에 기여한다. 둘째는 재결합중심에 의한 광전도도의 감소이다. 셋째는 포획 중심으로 작용하거나 감도를 증가시키는 결함은 응답속도를 감소시키고 감도를 감소시키는 결함은 응답속도를 증가시킨다. 넷째는 결함에 기인하는 광전도도의 극대는 장파장대로 변위된다. 그러므로 ZnSe 박막의 광전류 봉우리는 에너지 띠간격에 기인하는 봉우리로 관측되었다.

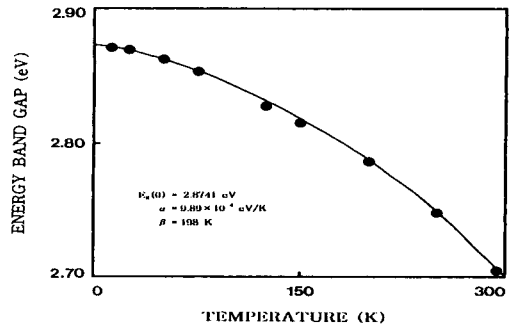


그림 6. 투과단을 이용하여 구한 CBD-ZnSe 박막의 온도에 따른 띠 간격(실선은 Varshni 방정식을 나타냄)

Fig. 6. Band gap dependent on temperature of CBD-ZnSe thin film using transmission edge.(The solid line represents the fit to the Varshni equation.)

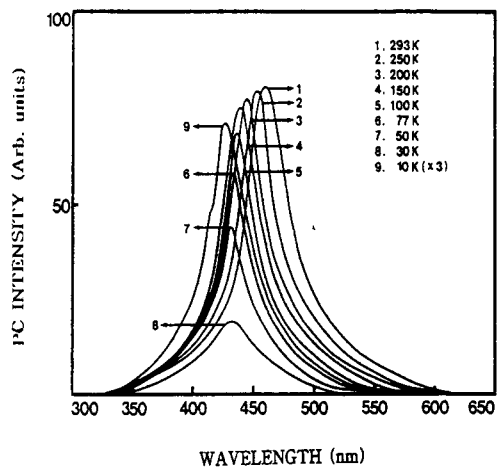


그림 7. 450 °C에서 1시간 열처리한 CBD-ZnSe 박막의 광전류 스펙트럼

Fig. 7. Photocurrent spectra of CBD-ZnSe thin film annealed at 450°C for an hour.

그림 7의 광전류 봉우리 위치를 투과단과 비교하기 위해 표 2에 모았다. 표 2에서 보는 바와 같이 각 온도에서 광전류 스펙트럼 에너지와 투과단 에너지가 오차 범위에서 일치함을 알 수 있었다. 그림 7의 광전류 봉우리들은 그림 8의 미세구조에 의해서 다음과 같이 분석된다^[21]. 그림 7의 광전류 스펙트럼의 측정에서 에너지 띠허격에 해당되는 가전자대에서 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단파장대에서 가전자대 갈라짐에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 293 K에서 30 K까지 ZnSe 박막에서 관측된 한 개의 봉우리는 가전자대 Γ_8 에서 전도대 Γ_6 로 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 10 K에서 관측된 단파장대 417.3 nm (2.9714 eV)의 봉우리는 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로, 431.5 nm (2.8733 eV)의 봉우리는 가전자대 Γ_8 에서 전도대 Γ_6 로 전이에 의한 광전류 봉우리가 관측된 것으로 판단된다. 표 2의 10K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대가 갈라짐에 의해 생긴 Δ_{so} 의 측정값은 약 0.0981 eV인데 Ruda^[21]가 보고한 0.43 eV 값과 오차값이 0.3319 eV이어서 거의 일치하고 있다.

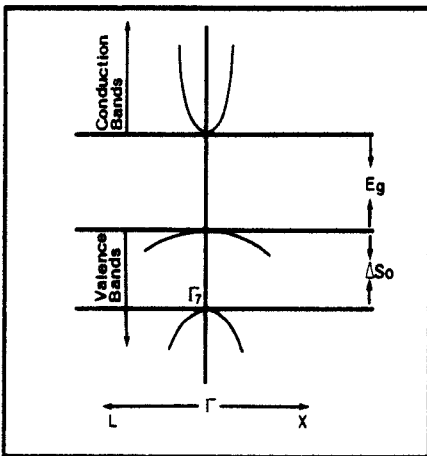


그림 8. ZnSe 에너지 준위의 미세구조
Fig. 8. Fine structure of energy levels of ZnSe.

3.5 광발광(Photoluminescence)

그림 9은 450℃로 열처리한 ZnSe 박막의 10 K에서 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. PL 스펙트럼은 sharp-line emission 영역과 broad-line emission 영역으로 구분할 수 있다^[22]. 그림 9에서 440.8 nm(2.8127 eV)의 봉우리는 자유 엑시톤(free exciton) 방출 스펙트럼으로 여겨

진다. 자유 엑시톤은 순수한 결정과 저온에서만 관측되며 가전자대의 전자가 에너지 띠허격 이상의 에너지를 갖는 광자로 여기되면 전도대로 여기되고 가전자대에는 양으로 대전된 정공이 남게 된다. 이때 정공의 영향으로부터 충분히 벗어나지 못하게 여기된 전자는 정공과 엑시톤을 형성하고 이들이 재결합할 때 스펙트럼의 빛을 방출한다. 이와 같이 자유 전자와 자유 정공의 쌍(pair)으로 구성된 엑시톤은 Coulomb 인력이 작용하게 되며 각각의 쌍은 수소 원자처럼 전자가 정공주위를 궤도운동하고 에너지상태는 양자화되어 있다. 이것을 자유 엑시톤이라 한다. 자유 엑시톤은 불안정하고 전자와 정공의 재결합에 의해서 소멸된다. 또한 엑시톤은 불순물이나 결함에 포획될 때 까지 격자 사이를 자유롭게 운동하기 때문에 운동 에너지와 결합 에너지를 갖는다.

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} \tag{4}$$

여기서 E_{ex}^{Free} 는 자유 엑시톤의 결합 에너지이다. 식(4)로부터 10 K일 때, E_g 를 2.8739 eV로 하여 구한 결합 에너지는 $E_{ex}^{Free} = 0.0612$ eV로서 Segall와 Marple^[23]이 보고한 엑시톤의 결합에너지 0.0190 eV와 거의 일치한다. 440.7 nm(2.8127 eV)의 광발광 봉우리는 자유 엑시톤(E_x)으로 관측되었다. 443.5 nm(2.7955 eV)와 445.7 nm(2.7818 eV)의 봉우리는 얽매인 엑시톤(bound exciton) 방출 스펙트럼으로 여겨진다. 얽매인 엑시톤은 중성 혹은 대전된 주개와 받개에 자유 엑시톤이 속박되어 그 주위 궤도를 운동하는 계를 말한다. 얽매인 엑시톤 complex가 소멸할 때 생기는 발광 스펙트럼은 자유 엑시톤보다 장파장대에 나타난다. 얽매인 엑시톤이 방사 재결합할 때 방출되는 광자의 에너지는

$$h\nu = E_g - E_{ex}^{Free} - E_{ex}^B \tag{5}$$

이다. 여기서 E_{ex}^B 는 얽매인 엑시톤의 결합에너지이다. 443.5 nm(2.7955 eV)의 봉우리는 중성 주개-얽매인 엑시톤인 V_{Se} 에 기인하는 $I_2(D^0, X)$ 인 것으로 생각된다. 식(5)로부터 구한 주개-얽매인 엑시톤의 결합에너지는 0.0172 eV임을 알 수 있었고, $\frac{E_{BX}}{E_D} \cong 0.2$ 로부터 도너의 이온화 에너지는 0.0860 eV임을 알 수 있었다. 445.7 nm(2.7817 eV)봉우리는 V_{Zn} 에 의한 받개-얽매인 엑시톤인 $I_1(A^0, X)$ 으로 설명할 수 있다. 식(5)로부터 받

개-엮매인 엑시톤의 결합에너지는 0.0310 eV 임을 알 수있었고, $\frac{E_{BX}}{E_A} \cong 0.1$ 로부터 구한 엑셉터의 이온화 에너지는 0.31 eV 임을 알 수 있었다. 460.5 nm (2.6923 eV)의 봉우리는 DAP(donor-acceptor pair)와 580 nm (2.1376 eV)의 봉우리는 SA(self-activated)에 기인하는 광발광 봉우리로 해석되었다. 이와 같은 결과로부터 휘도가 비교적 좋은 청색 영역에서의 센서 개발 가능성이 확인되었다.

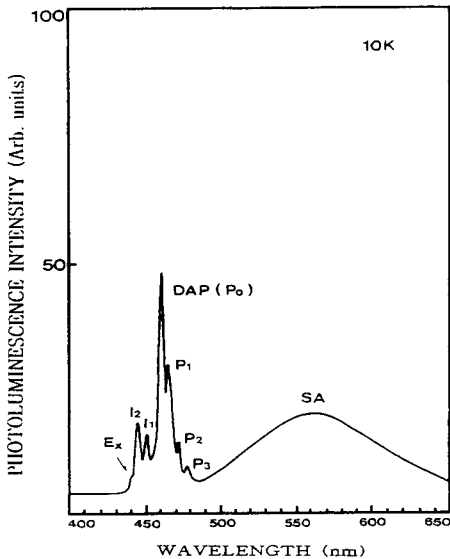


그림 9. $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리한 CBD-ZnSe 박막의 광발광 스펙트럼

Fig. 9. Photoluminescence spectra of CBD-ZnSe thin film annealed at $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. 결 론

CBD 방법으로 ZnSe 박막을 성장하여 특성이 가장 좋은 450°C 로 열처리한 시료의 기본 물성과 광전기적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) CBD 방법으로 ZnSe 박막을 성장하여 450°C 로 열처리한 시료는 X-선 회절 무늬로부터 외삽법으로 구한 격자상수 a_0 가 5.6687 \AA 인 zinc blend 임을 알았다.
- (2) Van der Pauw 방법으로 측정한 Hall 데이터로부터 p형 반도체임을 알 수 있었다. 또한 Hall 이동도의 온도 의존성은 10 K 에서 150 K 까지는 불순물 산

란, 150 K 에서 293 K 까지는 격자 산란에 기인한 것으로 생각된다. 운반자 농도의 $\ln n$ 대 $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지(E_a)는 0.27 eV 였다

(3) ZnSe 박막에서 293 K 에서 30 K 까지 관측된 한 개의 봉우리는 가전자대 Γ_8 에서 전도대 Γ_6 로 전이에 의한 광전류 봉우리이고, 10 K 에서 관측된 단파장대 417.2 nm (2.9714 eV)의 봉우리는 가전자대 Γ_7 에서 전도대 Γ_6 로, 431.52 nm (2.8733 eV)의 봉우리는 가전자대 Γ_8 에서 전도대 Γ_6 로 전이에 의한 광전류 봉우리가 관측된 것으로 판단된다. 광전류 봉우리의 10 K 에서 단파장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된 Δso (spin orbit coupling)는 0.0981 eV 였다.

(4) 10 K 에서 광발광 봉우리의 440.7 nm (2.8127 eV)는 자유 엑시톤(E_x), 443.5 nm (2.7955 eV)는 주개-엮매인 엑시톤인 $I_2(D^0, X)$ 와 445.7 nm (2.7818 eV)는 받개-엮매인 엑시톤인 $I_1(A^0, X)$ 이고, 460.5 nm (2.6923 eV)는 주개-받개 쌍(DAP) 발광봉우리, 580 nm (2.1376 eV)는 self activated (SA)에 기인하는 광발광 봉우리로 해석되었다.

(5) CBD 방법으로 성장된 ZnSe 박막의 광전류, 광발광 특성으로부터 청색 영역에서의 발광 및 수광 센서 개발 가능성 확인되었다.

감사의 글

본 논문은 1999년도 조선대학교 학술 연구비 지원에 의해서 연구된 논문임.

참 고 문 헌

- [1] Matsumoto, T., Kobayashi, N. and Ishida, T. "Low pressure vapor phase epitaxy of high purity ZnSe using zinc and selenium as source materials," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 26, no. 3, L209-L211, 1987.
- [2] Goto, H., Zhou, J., Sawaki, N. and Akasaki, I., "Thermodynamic analyses and luminescence properties of vapor grown $\text{ZnS}_x\text{Se}_{x-1}$," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 26, no. 8, pp. 1300-1304, 1987.
- [3] Hartmann, H., Mach, R. and Testova, N. "Vapour phase epitaxy of wide gap II-VI

- compound," *J. Cryst. Growth.* 84, pp. 199-206, 1987.
- [4] Zhang. S., Kinto. H., yatabe. T. and Iida. S., "Nitrogen and phosphorus doping in ZnS layers grown by vapor phase epitaxy on GaAs substrates," *J. Cryst. Growth.* 86, pp. 372-376, 1988.
- [5] Besomi. P. and Wessels. B. W., "High-conductivity heteroepitaxial ZnSe films." *Appl. Phys. Lett.* 37, pp. 955-957, 1980.
- [6] Heime. A., Senske. W., Tews. H. and Matthes. H., "Photoluminescence of ZnS_xSe_{x-1} epilayers and single crystals," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 28, no. 4, pp. 436-439, 1982.
- [7] Kwang Joon. Hong, Hun. Lee, "Growth of zinc selenide single crystal by the modified Piper and Polich sublimation method," *J. Cryst. Growth.* 191, pp. 59-64, 1998.
- [8] Lilley. P. and Wessels. B. W. "Growth and characterization of heteroepitaxial zinc selenide," *J. Cryst. Growth*, 59, pp. 161-166, 1982.
- [9] Matsumoto. T., Iijima. T., Katsumata. Y. and Ishida. T., "Electrical and luminescent properties of In-doped ZnSe," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 10, pp. 1300-1304, 1987.
- [10] Kwang Joon, Hong, "Study on Characterization of CdS thin film using chemical bath deposition method," *New Phys.*, vol. 33, no. 1, pp. 111-119, 1993.
- [11] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions*, Caddson - Wesley, chap 11, 1985.
- [12] Ruda, H. E., *Wide gap II-VI Compound for Opto electronic Applications*, Chapman-Hall, chap. 2, 1992.
- [13] H. Fujita, "Electron radition damage in Cadmium-Selenide crystal at liquid - helium temperature," *J. Phys. Soc., Jpn.*, 20, pp.109-113, 1965.
- [14] M. E. Cower and T. O. Sedgwick, "Crystal-field spectra of $3d^n$ impurities in II-VI compound semiconductors," *J. Electrochem. Soc.* 119, pp. 1565-1568, 1972.
- [15] John Y. W. Seto, "Lattice vibrational properties of Hexagonal CdSe," *J. Appl. Phys.* 46, pp. 5247-5251, 1975.
- [16] C. H. Kim, B. D. Choe, H. Y. Park, J. H. Ahn, H. K. Sin and H. J. Lim, "Optical absorption of Fe^{2+} in CdTe the near and far infrad," *Ungyong mulli (Korean Appl. Phys.)* 4, pp. 51-53, 1991.
- [17] M. V. Garcia-Cuenca, J. L. Morenza, and J. M. Codina, "Electroless deposition of semiconductor films," *J. Appl. Phys.* 58, pp. 1080-1083, 1985.
- [18] V. P. Varshni, "Far-infrared optical absorption of Fe^{2+} in ZnSe", *Physica* 34, pp. 149-154, 1967.
- [19] B. Gudden and R. Pohl, Z. "Thermal conductivity of II-VI compounds and phonon scattering by Fe^{2+} Impurities," *Physik.* 5, pp. 176.-178, 1921.
- [20] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Wiley, New York, p. 130, 1960.
- [21] H. E. Ruda, "Widegap II-VI Compounds for Opto-electronic Applications ," *Chapmanand Hall*, New york, p.191, 1960
- [22] Boy D, G. D., Kasper, H. M., and McFee, J. H, *IEEE* ,"Infrared absorption and Luminescence spectra of Fe^{2+} in cubic ZnS: role of the Jahn-Teller coupling" *J. Quantum Electro QE7*, pp.563-567, 1971.
- [23] B. Segall and D. T. F. Marple, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, North-Holland, Amsterdam, pp. 317-381, 1967.

著 者 紹 介

홍 광 준

『센서학회지 제2권 제1호』 논문93-01 p.3 참조
현재 조선대학교 자연과학대학 물리학과 교수

유 상 하

『센서학회지 제2권 제1호』 논문93-01 p.3 참조
현재 조선대학교 자연과학대학 물리학과 교수