

라디칼 빔 보조 분자선 증착법 (Radical Beam Assisted Molecular Beam Epitaxy) 법에 의해 성장된 ZnO 박막의 발광 특성에 관한 연구

서효원*** · 변동진** · 최원국*†
*한국과학기술연구원 박막재료연구센터
**고려대학교 재료공학과

A Study of the Photoluminescence of ZnO Thin Films Deposited by Radical Beam Assisted Molecular Beam Epitaxy

Suh Hyo-Won***, Byun Dongjin**, and Choi Won-Kook*†

*Thin Film materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
Cheongryang P.O. Box 131, Seoul, Korea 136-791

**Department of Material Science, Korea University, 1, 5-ka, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul, Korea 136-701

(2003년 3월 7일 받음, 2003년 5월 26일 최종수정본 받음)

Abstract II-VI ZnO compound semiconductor thin films were grown on α -Al₂O₃(0001) single crystal substrate by radical beam assisted molecular beam epitaxy and the optical properties were investigated. Zn(6N) was evaporated using Knudsen cell and O radical was assisted at the partial pressure of 1×10^{-4} Torr and radical beam source of 250-450 W RF power. In θ -2 θ x-ray diffraction analysis, ZnO thin film with 500 nm thickness showed only ZnO(0002) and ZnO(0004) peaks is believed to be well grown along c-axis orientation. Photoluminescence (PL) measurement using He-Cd ($\lambda = 325$ nm) laser is obtained in the temperature range of 9 K-300 K. At 9 K and 300 K, only near band edge (NBE) is observed and the FWHM's of PL peak of the ZnO deposited at 450 RF power are 45 meV and 145 meV respectively. From no observation of any weak deep level peak even at room temperature PL, the ZnO grains are regarded to contain very low defect density and impurity to cause the deep-level defects. The peak position of free exciton showed slightly red-shift as temperature was increased, and from this result the binding energy of free exciton can be experimentally determined as much as 58 ± 0.5 meV, which is very closed to that of ZnO bulk. By van der Pauw 4-point probe measurement, the grown ZnO is proved to be n-type with the electron concentration(n_e) $1.69 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, mobility(μ) $12.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, and resistivity(ρ) $0.30 \Omega \cdot \text{cm}$.

Key words ZnO thin film, radical beam assisted molecular beam epitaxy, free exciton, Photoluminescence, defect density

1. 서 론

상온에서 3.37 eV의 광학적 밴드갭¹⁾을 가지는 직접 천이형 산화물 반도체 물질로 알려진 II-VI 화합물 반도체인 ZnO는, 최근 상온에서 큰 엑시톤 결합에너지(59 meV)를 가지며, 진동강도(oscillation strength)가 크게 되어 기존의 GaN(21 meV), ZnSe(20 meV)등을 대신할 수 있는 광효율이 우수한 광전소자 재료로 각광 받고 있어서 발광다이오드(LED) 및 레이저 다이오드(LD), 고밀도 광메모리(high density optical memory), 자외선 수광소자(UV detector), 다층 양자 우물 구조(multi-quantum well structure) 등의 응용을 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.

1996년 Reynolds²⁾등에 의해 ZnO의 결합에 의한 녹색 발광 및 근접 밴드갭 방출(near band edge emission:

NBE)이 GaN의 결합에 의한 황색 발광과 근접 밴드갭 방출과 유사한 발광 기구가 제안된 이후로 Kawasaki³⁾, Yao⁴⁾ 등에 의해 유기금속 분자선 증착(metal organic molecular beam epitaxy: MOMBE), 유기금속 화학기상 증착법(Metal-organic chemical vapor deposition: MOCVD)에 의해 ZnO의 적층성장 및 발광 특성이 많이 연구되었고, 최근에는 p-형 ZnO⁵⁻⁸⁾에 대한 성장이 활발히 보고 되고 있으나, 아직까지는 안정적인 고농도 p-형 ZnO의 성장 기술은 보고되고 있지 않은 상황이다. 최근 이제까지 많은 이론이 제기되었던 얇은 주개 준위(shallow donor)의 원천이 수소 주개(hydrogen donor) 및 금속 불순물⁹⁾에 의하여 형성된다는 것이 이론적, 실험적으로 알려지면서, 산소 공공 및 아연침입형 불순물 등의 n형 발생원인을 제거하는 자가 보상(self-compensation) 원인을 근본적으로 제거함으로써 고농도 p-형 ZnO의 형성이 가능하리라고 예상되어지고 있다.

†E-Mail : wkchoi@kist.re.kr

이와 관련하여 이제까지 국내에서는 발광다이오드의 응용 목적으로 RF magnetron sputtering에 의한 비도핑된 ZnO의 적층성장이 보고 된 이래로,¹⁰⁾ pulsed laser deposition(PLD)¹¹⁾ 최근에는 유기금속 화학기상증착법¹²⁾ 등에 의한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또 나노 재료 응용분야로 전계방출디스플레이(FED)용 전계 발광 소자에의 응용을 위하여 Au, Fe등의 eutectic 금속 촉매를 사용하거나¹³⁾ 또는 빠른 증착율을 이용한 metal organic vapor phase epitaxy(MOVPE)¹⁴⁾등의 방식으로 ZnO 나노선(nano wire) 및 나노벨트(nano belt)등의 무결함 나노 구조물을 제작하여 수십-수백 나노 산화아연 구조물에서의 발광특성, 전계 특성 및 전하 이송(charge transport) 현상 등에 대한 연구가 흥미 있는 분야로 등장하고 있다.

본 연구에서는 ZnO의 광소자 재료로의 응용을 알아보기 위하여, 활성화된 산소 라디칼 빔을 이용한 분자선 증착법에 의해 순수한 ZnO를 사파이어 단결정 위에 성장하고, 이의 결정성, 광학적 성질중 발광 특성 및 엑시톤의 결합에너지를 조사하였고, 전기적 성질들을 알아보았다.

2. 실험 방법

ZnO 박막을 사파이어(Al_2O_3) 단결정(0001) 위에 적층 성장 하기 위해 산소 라디칼 빔 보조 분자선 증착법 방법을 이용하였다. 장비에 대한 간략한 개략도는 Fig. 1에서 보여주고 있다. 산소 라디칼 빔 소스는 자체 제작한 것으로 0.5-inch 석영 유리관에 1/8-inch 구리 관을 솔레노이드 형태로 외부에 감아서 이를 통해 냉각수와 RF 전력을 인가하는 형태의 라디칼빔 소스를 제작하였고, 산소의 유입은 variable leak valve (Varian Co.) 사용하여 10^{-8} Torr~ 10^{-3} Torr 까지 산소 부분압을 조절할 수 있었다. 증착 진공조는 1300 l/m의 로터리 펌프와 2000 l/s (Seiko Seiki) 터보분자펌프를 사용하여, 증착하기전 1×10^{-8} Torr까지 배기 하였다. 사파이어의 세척은 TCE, 아세톤, 메탄올, 에탄올의 순서로 10분간 초음파 세척을 한 후, 120°C에서 황산과 인산을 3:1 비율로 혼합한 용액에 10분간 유지 후 3차 증류수를 이용하여 세척을 행하였다.

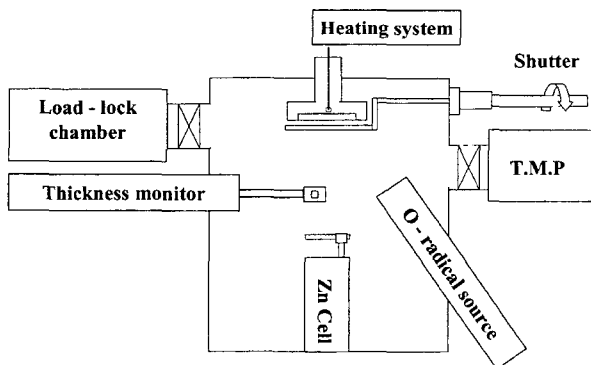


Fig. 1. Schematic diagram of radical beam assisted molecular beam epitaxy (RBA-MBE).

Knudsen 셀도 자체 제작하였으며, Zn용 도가니는 노즐이 없는 open 형태로 용량이 3cc인 BN(Boron Nitride)을 사용하였으며, 소스 물질로는 낱알(grain) 형태의 Zn 금속 (순도: $>+99.9999$, CERAC)을 사용하였다. ZnO 박막은 450°C에서 RF 인가 전력 250~450 W에서 형성된 산소 라디칼 분위기에서 증착하였으며 사파이어 기판 위의 ZnO 박막의 증착속도는 석영 진동판(quartz oscillator)을 이용한 두께 측정모니터(thickness monitor, Maxtech)를 통하여 0.1 Å/sec 로 나타났으며 약 500 nm의 ZnO 박막을 증착시켰다. 박막 표면 및 단면의 미세 구조 형상을 관찰하기 위해 전계 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope: FE-SEM)을 이용하였으며, 결정성을 확인하기 위해 XRD 측정을 실시하였으며, 광 특성을 확인하기 위하여 He-Cd 레이저($\lambda = 325$ nm)를 이용하여, 9 K-300 K의 온도영역에서 발광(photoluminescence: PL) 특성을 측정하였다.

또한 증착된 박막을 KEITHLEY 2400 소스를 통하여 I-V 특성 곡선을 측정하여 오믹 접촉을 확인하였고, van der Pauw 4-point측정법을 이용하여 전기적인 특성을 고찰하여 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조적 특성 분석

Fig. 2는 RF 전력을 변화해 가면서 증착된 ZnO박막의 XRD 회절 패턴이다. 중성의 산소와 산소 라디칼과의 효과를 비교해보기 위하여 같은 기판온도 450°C를 유지한 채 중성의 산소 분위기에서 증착된 ZnO박막의 경우(Fig. 2(a))는 $2\theta = 34.6, 36.46^\circ$ 에서 각각 ZnO(0002), ZnO(10-11) 결정면들로부터의 회절 패턴이 관찰되는 다결정으로

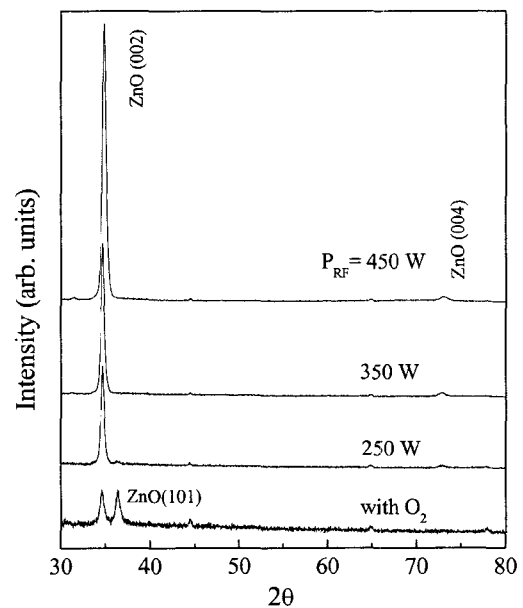


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of θ - 2θ for the ZnO thin films deposited using (a) only neutral O_2 gas, at RF power (b) 250 W, (c) 350 W, and (d) 450 W by RBA-MBE.

성장하였음을 알 수 있다. 이에 비하여 RF 산소 플라즈마에 의한 산소 라디칼 빔을 보조 조사하여 증착된 ZnO 박막의 경우 2θ 가 34.7° , 72.93° 에서 ZnO 박막의(0002), (0004)의 결정면들에서 회절된 (0001) family 피크들만이 관측되는 것으로부터 사파이어 기판 (0001)에 대하여 c-축으로 잘 배향되었음을 확인 할 수 있었다. 이로부터 산소 라디칼 빔을 이용한 방법이 우수한 결정성을 가지는 ZnO의 박막 성장에 매우 효과적임을 알 수 있다.

한편 (1)의 Scherrer Formula¹⁵⁾를 이용하여 결정립의 평균 크기를 계산하여 보면, 중성의 산소 빔을 이용한 경우 ZnO(0002), ZnO(10-11)에 해당하는 결정립의 크기는 19.3, 20.6 nm에 해당하며, 이에 반해 RF 전력 450 W에서 제작된 ZnO박막의 ZnO(0002)에 해당하는 결정립의 크기는 약 28.4 nm 정도로 250 W, 350 W에 비해 가장 크게 관찰되었다.

$$d_{\text{grain}} = \frac{0.9\lambda}{\cos W_{\text{FWHM}}} \quad (1)$$

식 (1)에서, d 는 결정립의 크기, W_{FWHM} 는 (0002)면의 XRD회절 피크 반폭치, λ 는 사용된 $\text{CuK}\alpha$ x선의 파장 (0.154 nm), θ 는 Bragg 회절각(radian)에 각각 해당한다.

Fig. 3은 증착 두께 모니터를 통하여 증착물이 조절된 RF 450 W의 산소 라디칼 빔을 이용하여 증착된 ZnO 박막의 측면 및 표면형상을 FE-SEM을 통해 관찰하였다. Fig. 3(a)의 측면의 형상에서 알 수 있듯이 500 nm 정도

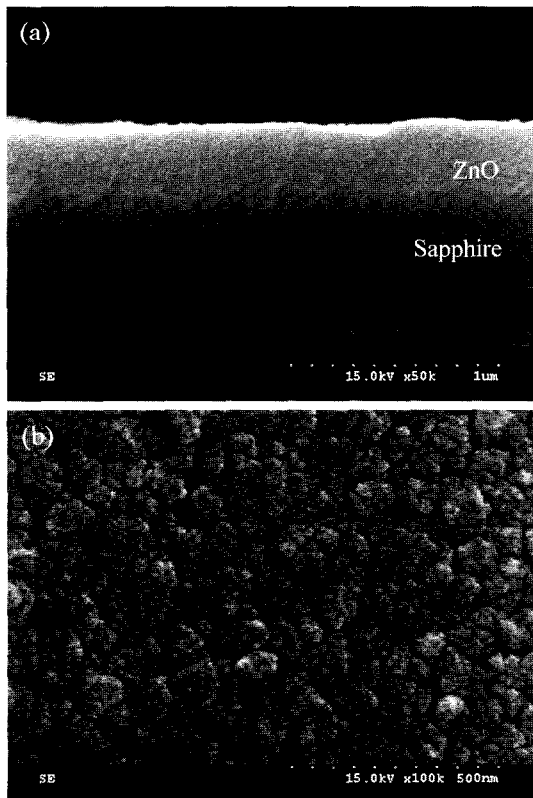


Fig. 3. Scanning electron microscopic image of (a) cross-section and (b) surface microstructure of the ZnO deposited at $P = 450$ W.

의 두께로 성장하였음을 알 수가 있으나, 일반적으로 잘 알려진 성장 방식인 주상 구조를 뚜렷이 관찰할 수는 없었다. 또한 Fig. 3(b)은 2(d) 박막의 표면 형상 관찰로서, 배향된 박막의 결정립의 모양이, 적층 성장된 경우에^{3,10)} 잘 관찰되는 균일한 육방정(hexagonal) 모양 대신 일그러진 육방정계의 결정립 모양을 하고 있음을 알 수 있다. 따라서 많은 기공들이 관찰되어 광학적으로는 결정에 비하여 낮은 결정립 밀도에 의한 낮은 굴절률 등이 예상되며, 높은 입계 밀도는 전기 이동도(mobility)등의 전기적 성질에도 영향을 미칠 것으로 예상된다.

3.2. 광학적 특성 분석

RF 450 W에서 제작한 시료에 대하여, 온도를 9 K 저온에서 300 K 상온까지 증가시키면서 광발광(PL) 특성을 조사하였다. Fig. 4(a)의 9 K 저온에서의 PL를 보면 3.345 eV에 위치한 NBE(near band edge)에 해당하는 근 자외선 방출 피크만이 관찰되고 있으며, 온도가 상승함에 따라 그 위치가 점점 낮은 결합 에너지 쪽으로 이동하여 3.263 eV에 위치하는 것과 피크의 폭이 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4(a)에서 9 K의 극저온에서 측정된 PL스펙트럼에서 보면 반폭치 47.5 meV 정도를 보이고 있고 이는 기 보고 된 값들에 비하여 약간 큰 값을 보여주고 있으며, 잘 분리된 D^0X , A^0X 등과 관계된 peak들이 잘 분해 되지 않은 상태로 보여주고 있어서 국부적인 strain 영향에 민감함으로 본 실험에서는 이와 연관된 속박된 엑시톤의 재결합에서 나오는 peak의 반폭치가 크고 이것이 잘 분해되지 않은 것으로부터 광학적으로 양질의 적층성장은 이루어지 않은 것으로 판단된다. 비교를 위해 상온

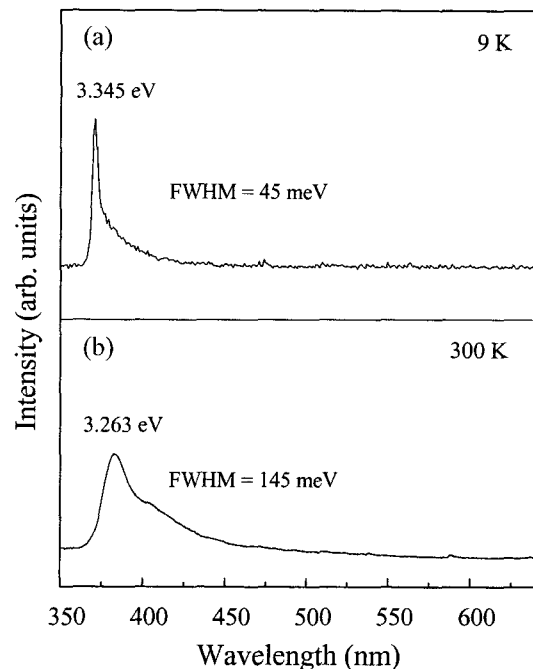


Fig. 4. PL spectra obtained at (a) 9 K and (b) 300 K, and (c) 20 K-300 K using He-Cd laser.

에서 측정한 PL의 경우 3.263 eV에 중심을 두고 반폭치가 145 meV로 절대적으로 비교할 수 없으나 기보고 된 RF magnetron sputtering, MgAl₂O₄(11-21) 이용한 MBE, direct MBE등에 의해 성장된 단결정 박막의 76 meV,¹⁶⁾ 84 meV¹⁷⁾, 114 meV¹⁸⁾등의 값과 비교할 때 약간 높은 값을 보이고 있다. 주목할 만한 것은 아주 우수한 결정성을 갖고 있지 않으나 깊은 에너지 준위가 포함된 결합 피크들이 관측되고 있지 않은 것은 매우 특이하며, 이는 고순도 Zn 금속을 산화시켜 만든 다결정의 산화아연 발광 곡선에서도 NBE 만이 관측되었던 보고와 같이¹⁹⁾ 비록 다결정 상태라 할지라도 각각의 결정립 내에서 적은 결합밀도를 보이고 있으면 이는 곧 광학적으로 우수한 발광 특성을 나타낼 수 있다.

한편 Fig. 4(b)의 경우 온도를 상온까지 상승시키면서 측정한 PL 스펙트럼이다. 100 K이상의 온도영역서 부터는 밴드갭 근처에서 관측되는 발광 피크의 대부분이 자유 엑시톤의 재결합에 의한 발광이 지배적임으로, 상온까지의 온도 변화에 따른 피크 위치 변화로부터 자유 엑시톤의 결합에너지를 측정할 수 있다. 자유 엑시톤의 발광 위치가 온도가 상승함에 따라 변화하는데 이것은 온도 상승에 따른 엑시톤 에너지의 변화와 ZnO박막의 결정립 크기에 따른 양자크기 효과에 의해 유도되는 일정한 양의 밴드갭의 확장에 의해 설명될 수 있다. 이중 후자의 경우는 식 (2),²⁰⁾

$$E_g \approx E_{g0} + \frac{h^2 \pi^2 \mu}{2d^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon d}, \tag{2}$$

E_{g0} 는 벌크의 에너지 밴드갭이고, d 는 결정립 크기, $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ (m_e, m_h 는 각각 전자 및 정공의 유효질량으로 0.38 $m_0, 1.8 m_0$) 이고, ϵ 는 유전상수로 8.75로 이 값들을 대입하여 정리하면 식 (3)과 같이 된다.

$$E_g \approx E_{g0} + 75.885d^{-2}(\text{nm})^2 - 1.902d^{-1}(\text{nm}), \tag{3}$$

XRD로부터 계산된 평균 결정립의 크기 28.4 nm를 식 (3)에 대입하면 $E_g - E_{g0} = 0.16 \text{ eV}$ 로 밴드갭이 넓어진 것을 알 수 있다. 이러한 밴드갭의 확장으로 인한 자유 엑시톤 발광 피크의 위치 변화는 같은 평균 결정립의 크기를 가진 시편에 대하여 조사한 것으로 온도에 따른 위치 변화와는 무관하다.

한편 밴드갭이 온도에 따라 변화하듯이, 자유 엑시톤, 주개나 받개에 속박된 엑시톤들의 피크 위치도 온도에 따라 변화하게 되며 이는 식 (4)와 같은 실험식으로²¹⁾ 알려져 있다.

$$E_x(T) = E_x(0) - \alpha T^2 / (T + \beta), \tag{4}$$

여기서 $E_x(0), \alpha, \beta$ 는 fitting 매개 변수이고, 분자선 증착법에 사파이어위에 CaF₂ 버퍼층을 이용하여 성장된 ZnO의 저온 발광 스펙트럼으로부터 최초로 구해진 값들

은 $E_x(0) = 3.377 \text{ eV}, \alpha(-7.2 \times 10^{-4} \text{ eV/K}), \beta(-1076.9 \text{ K})$ 등으로 알려지고 있다.²²⁾ 따라서 식 (5)로 부터 상온에서의 자유 엑시톤 피크와는 약 83 meV의 차이가 남을 알 수 있다.

Fig. 5에서와 같이 온도의 역수 $1/T(\text{K}^{-1})$ 와 발광 피크의 강도의 logarithm $\ln(I)$ 과의 관계를 보여주고 있다. Fig. 5로부터 일차적으로 변화하는 부분의 기울기를 구하면 이 기울기가 E_a/k [E_a : 자유 엑시톤 결합 에너지, k ; Boltzman 상수 ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$)] 에 해당한다. 이로부터 구한 기울기는 673, 따라서 $58 \pm 0.5 \text{ meV}$ 의 값을

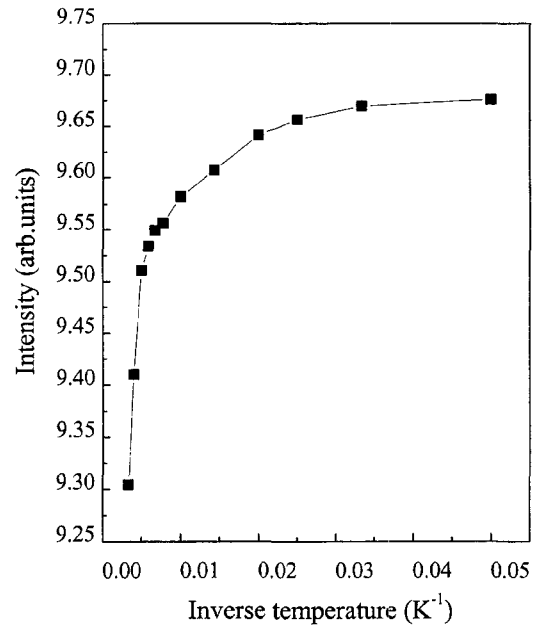


Fig. 5. Variations of PL intensity as a function of temperature.

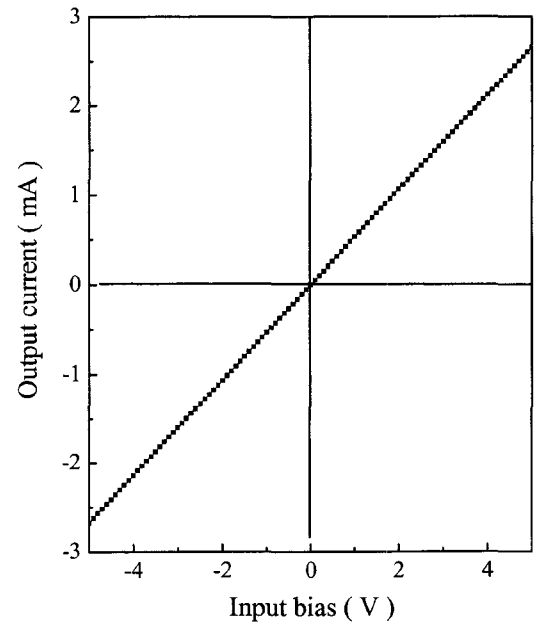


Fig. 6. I-V characteristic curve of the ZnO films using In metal ohmic contact.

얻을 수 있었다. 이 값은 상온에서 알려진 59-60 meV에 매우 근사한 값으로 잘 일치하고 있다.^{23,24)}

$$I(T) = I_0[1 + C \exp(-E/kT)]^{-1}, \quad (5)$$

3.3. 전기적인 특성 분석

ZnO 박막 표면을 메탄올을 통하여 세척 후 In 전극을 부착하여 상온에서 I-V curve를 측정한 결과 Fig. 6에서 나타나는 바와 같이 ±5 V의 순, 역방향 전압을 인가시키면 선형적 전류가 증가하며 5 V에서 2.6 mA 정도의 전류가 흐름으로 오믹 접촉이 잘 되어 있음을 알 수 있다. 측정한 동일 시료를 통하여 상온에서 van der Pauw법을 이용하여 전기적 특성을 조사한 결과 ZnO 박막의 홀계수 R_H (Hall Coefficient) $-3.692927 \text{ m}^2/\text{C}$, 전하 농도 $n_e = 1.69 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 비저항 ρ (resistivity) $0.30 \Omega \cdot \text{cm}$, 전기 이동도 μ_e (Hall Mobility) $-12.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 특성의 n-형 ZnO 박막을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 라디칼 빔 보조 분자선 성장 법을 이용하여 사파이어 단결정 위에 도핑 되지 않은 ZnO 박막을 성장시켰다. XRD 결과를 통하여 라디칼 산소 빔을 이용하여 제작한 ZnO 박막은 ZnO(0002) 방향으로의 c-축 배향성을 나타내었으며, 그중 450 W의 RF 전력을 인가하여 제작한 박막의 경우 결정립 크기가 약 28.3 nm 이었다. 광특성을 조사한 결과, 9 K에서 45 meV 300 K에서는 145 meV의 반폭치를 가지는 발광 스펙트럼을 얻었고, 작은 결정립의 크기에도 불구하고 깊은 에너지 결합 준위와 관련한 발광 피크는 관측되지 않아 각 결정립내의 적은 결합 밀도를 예상할 수 있었다. 한편 20 K-300 K까지의 온도 변화에 따른 발광 곡선으로부터 얻은 자유 엑시톤의 결합에너지는 58 meV 정도로 문헌상의 값과 잘 일치하였다. 전기적 성질로는 In 전극을 통하여 오믹 접촉이 된 박막을 van der Pauw 법 이용하여 측정한 결과 홀 계수 값이 $-3.692927 \text{ m}^2/\text{C}$, 비저항 $0.30 \Omega \cdot \text{cm}$, 이동도가 $-12.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 전하밀도가 $n_e = 1.69 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 인 n-형 ZnO 박막을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 미래원천 프로그램 (2E17733)으로부터 지원을 받아서 이루어졌으며 측정에 많은 도움을 주신 연세대학교 물리 및 응용물리연구단 장

수경 교수님과 동국대학교 QSRC의 강태원 교수님께 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Huang and S. Kock, Phys. Status Solidi, **B82**, 531 (1975).
2. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai and H. Morko, Solid State Commun., **101**, 643 (1977).
3. M. Kawasaki, A. Ohtomo, I. Ohkubo, H. Koinuma, Z. K. Tang and Y. Segawa, Mater. Sci. Eng., **B56**, 239 (1988).
4. Y. Chen, D. M. Bagnell and T. Yao, Mater. Sci. Eng., **B75**, 190 (2000).
5. M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda and T. Kawai, Physica, **B320-303**, 140 (2001).
6. Y. Hatanaka, M. Niraula, A. Nakamura and T. Aoki, Appl. Surf. Sci., **176**, 462 (2001).
7. G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, S. Tuzeman, K.B. Ucer and R. T. Williams, Appl. Phys. Lett., **80**, 1195 (2002).
8. X. Guo, J. H. Choi, H. Tabata and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., **40**, L177 (2001).
9. S. F. J. Cox et al., Phys. Rev. Lett., **86**, 2601 (2001).
10. K. K. Kim, J. H. Song, H. J. Jung and W. K. Choi, J. Appl. Phys., **87**(7), 3573 (2000).
11. B. J. Jin, S. H. Bae, S. Y. Lee and S. Im, Mater. Sci. Eng., **B71**, 301 (2000).
12. W. I. Park, S. J. Jung, G. C. Yi and H. M. Jang, J. Mater. Res., **16**, 1358 (2001).
13. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang, Science, **292**, 1897 (2001).
14. Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang, Science, **291**, 1947 (2001).
15. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions, Addison Wesley, Reading, MA, 102 (1978).
16. K. K. Kim, J. H. Song, H. J. Jung, S. J. Park, J. -H. Song, J. Y. Lee and W. K. Choi, J. Vac. Sci. Technol., **A18**(6), 864 (2000).
17. Y. Chen, S. K. Hong, H. J. Ko, M. nakajima, T. Yao and Y. Segawa, Appl. Phys. Lett., **76**, 245 (2000).
18. Y. F. Chen, D. M. Bagnell, H. J. Ko, K. T. Park, Z. Zhu, T. Fukuda and T. Yao, J. Cryst. Growth, **207**, 87 (1999).
19. S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wong and J. B. Ketterson, Appl. Phys. Lett., **75**, 2761 (1999).
20. L. E. Brus, J. Chem. Phys., **80**, 4403 (1984).
21. Y. P. Varshni, Physica, **34**, 149 (1967).
22. H. J. Ko, Thesis (Tohoku University, 2000).
23. J. C. Kim, H. Rho, L. M. Smith, H. E. Jackson, S. Lee, M. Dobrowolska and J. K. Furdyna, Appl. Phys. Lett., **76**, 214 (1999).
24. R. E. Dietz, J. J. Hopfield and D. G. Thomas, J. Appl. Phys., **32**, 2282(963).