Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$단결정의 광학적 특성연구

김남오*, 김형곤*, 김병철*, 김명수*, 오금곤**
* 조선이공대학 전기과, ** 조선대학교 공과대학 전기공학과

Optical properties of undoped and Zn_4SnSe_6 and $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ Single Crystals

Kim Nam Oh, Kim Hyung Gon, Kim Byung Chul, Kim Myeong Soo, Oh Guem Kon
* Department of Electrical Engineering Cho-Sun University, Kwangju 501-75
*Department of Electricity Chosun College of Science&Technology, Kwangju 501-744

Abstract - Zn_4SnSe_6 and $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ single crystals were by the chemical transport reaction method. They crystallized in the monoclinic structure. The direct energy band gaps of the Zn_4SnSe_6 and $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ single crystals at 289K were found to be 2.146eV and 2.042eV. Optical absorption due to impurity in the $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ single crystal was observed and described as originating from the electron transition between energy leveles of Co^{2+} ion sited at T_d symmetry point.

1. 서 론

삼원 화합물 반도체 가운데 II_4-IV-VI_6(II = Zn, Cd, IV = Si, Ge, Sn, VI = S, Se, Te)계열의 반도체는 근적외광에서 고휘도의 형광을 발하기 때문에 Nitsche[1]에 의해 처음으로 단결정성장과 결정구조해석에 관한 연구가 수행된 후 Cd_4SnSe_6[2], Cd_4GeS_6[3], Cd_4GeSe_6[4-6] 그리고 Zn_4GeSe_6[7]등의 반도체들의 성장, 광흡수, 광전도도[8], 광 발광특성[1,3] 및 전기적 메카니즘에 관한 연구들이 보고되어진 바 있고 , 최근에 이러한 II_4-IV-VI_6반도체에 불순물 Co첨가한 단결정에서 cobalt 이온에 의한 불순물 광흡수 특성이 연구 보고되어 지고 있다[2, 9]. 또한, 이런한 삼원화합물반도체는 띠 간격이 광범위한 파장 영역에 분포하기 때문에 광전자 소자(optoelectronic device)를 제작하는 경우 용도에 따라서 선택적으로 사용할 수 있어 다방면에서 유망한 전자 재료로 기대되는 광전물질로 알려져 있다.[10] 그러나 균일한 조성을 갖는 양질이 단결정 성장이 어렵기 때문에 많은 연구가 이루어지지 못하고 있다. 또한 본 연구의 대상인 Zn_4SnSe_6 단결정에 대한연구는 보고된 바가 없다. 본 연구는 Zn_4SnSe_6 단결정 및 불순물로 코발트를 첨가한 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 기본물성을 규명하기 위해서 화학수송법(CTR)으로 성장시켜, X-ray 회절분석으로부터 결정구조를 밝혀내고, 광흡수 특성과 광학적 에너지 갭 및 이형적 온도의존성을 규명하였으며 이로부터 기초적 열역학함수를 추정하였다. 또한 불순물로 첨가한 코발트 이온의 전자상태를 규명하였다.

2. 실 험

Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정을 성장시키기 위하여 수송매체로서 iodine을 이용한 화학수송법으로 단결정을 성장시켰다. 화학수송법은 Bridgman 방법과 THM (Travelling Heating Method)방법 등에 비해 성장된 단결정 크기는 작지만, 단결정 성장시 ampoule로부터 응력의 영향을 피할 수 있을 뿐만 아니라 깨끗한 결정면을 갖는 단결정을 얻을 수 있어 광학적 특성을 연구하는데 용이하다.

Ampoule로 사용된 석영관은 직경 10㎜, 두께 2㎜, 길이 400㎜인 투명 석영관을 HF에 24시간 동안 유지시킨 후, 증류수로 세척하고 건조시켰다. 건조된 석영관 한쪽 끝을 봉입 석영관내부의 잔류 불순물을 제거하기 위하여 석영관 내부를 2×10^{-6} torr 의 진공으로 배기시키면서 석영관 외벽에 약 1000 ℃ 정도의 열을 가하여 내부의 유기물질을 제거하였다. 이와 같이 깨끗하게 세척된 성장용 투명 석영관에 고순도(99.9999 %)의 Zn, Sn, Se를 화학당량비에 맞추어 칭량하여 준비된 석영관 내에 넣고, 수송물질로 사용된 iodine(순도 99.99%)과 함께 석영관 내부의 진공을 5×10^{-6}torr로 유지하면서 봉입하여 성장용 ampoule을 만들었다. 이때 수송물질로 사용되는 iodine의 양은 성장된 단결정의 질과 단결정 성장속도에 크게 영향을 미치므로[11] 이에 적당한 6mg/㎤의 iodine을 사용하였다. 진공 봉입된 ampoule을 성장용 two-zone 수평전기로의 중앙부분에 넣고, 100 ℃/h 의 속도로 600 ℃ 까지 승온시켜 24 시간동안 유지 후, 다시 100 ℃/h 의 속도로 1000 ℃ 까지 승온시켜서 48 시간 동안 합성한 후, 단결정 성장 측의 잔류불순물을 제거하기 위하여 시료 출발측의 온도를 600 ℃, 결정 성장측의 온도를 800 ℃로 하여 다시 24 시간동안 유지하였다. 결정 성장측의 잔류불순물을 깨끗이 제거 한 후, 단결정을 성장시키기 위하여 시료출발측을 780 ℃, 성장측을 680 ℃ 로 하여 7일간 성장시켰다. 성장된 단결정에서 iodine을 제거하기 위하여 출발측의 전원을 차단하고 성장측의 온도를 250℃ 에서 10 시간동안 유지하여 전원을 끊고 실온까지 서냉하였다. 성장된 Zn_4SnSe_4 및 $Zn_4SnSe_4:Co^{2+}$ 단결정의 조성분석을 EDAX (Energy-Dispersive X-ray Microanalyzer)로 확인하였으며, 화학양론(stoichiometry)을 만족하는 시료만 특성측정에 이용하였다. 결정구조는 성장된 단결정을 분말로 하여 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku, DMAX 2000, Japan)를 사용하여 X선 회절선을 측정하여 구하였다. 사용된 X선은 파장 1.5405 Å 인 CuK_α 선이었다. 측정으로부터 얻은 X선 회절무늬를 JCPDS카드에서 주어진 결정면의 간격과 피크 세기와 비교하여 측정된 회절무늬의 결정면들을 조사하고, Nelson-Rilley의 관계식[12]을 이용하여 격자상수 값을 구하였다. 광흡수 특성 측정용 시편은 성장된 단결정 자연면의 배면을 광학천 위에서 Al_2O_3 분말(0.2 ㎛)을 이용하여 두께 250~500 ㎛ 까지 연마하여 광투과 창이 있는 원형 구리판에 부착하여 제작하였다. 에너지 띠 간격은 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여 측정하였다. Cobalt 불순물에 의한 광흡수 특성은 298 K 의 온도와 200 ~ 2500 ㎚ 의 파장 영역에서 광흡수 스펙트럼을 측정하여 구하였다.

3. 실험결과 고찰

성장된 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$(0.5mole%) 단결정의 구조를 분말 형태시료를 XRD (X-ray diffractometer)로 측정한 결과 그림 1에 나타내고있다. 이 단결정들의

X-ray 회절무늬는 (1 1 0), (0 2 1), (3 3 0), (3 3 3)면의 뚜렷한 회절 peak가 나타나고, 이 회절선 peak로부터 구한 결정구조 형태는 monoclinic 구조(space group Cc)이고, 격자상수는 순수한 결정인 Zn_4SnSe_6 단결정에서는 a = 15.079Å, b = 5.544Å, c = 14.275Å이고 β = 62.041^0 이였고, 불순물로 cobalt를 첨가한 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ (0.5mole%)단결정인 경우 격자상수는 a = 14.472Å, b = 5.799Å, c = 15.550Å이고 β = 62.938^0 으로 주어졌다. 이 들 격자상수 값은 동일 계열의 결정에 대한 Quenez group[5], D. T. Kim[8] 값과 잘 일치하고 있다.

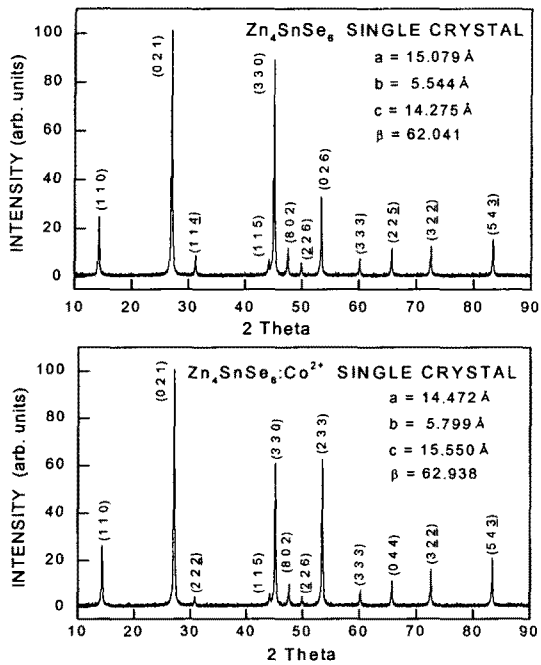

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Zn_4SnSe_6 and $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$(0.5mole%) crystalline powders.

Zn_4SnSe_6 및 Zn_4SnSe_6:Co(0.5mole%) 단결정의에너지 띠간격을 구하기 위하여 이들 단결정의 자연면에 평행하게 연마하여 만든시료에서 측정한 광흡수 특성은 400~700㎚ 파장영역과 10K에서 300K까지의 온도범위에서 측정하였다. 그림 2와 그림 3에서 보여준 것 같이 기초흡수단 영역에서 광흡수가 급격히 증가하고, 시료의 온도가 낮아질 때 단파장 영역으로 기초흡수단이 이동되었다. 불순물 cobalt를 첨가한 경우 순수한 경우 보다 장파장측으로 이동되었다. Zn_4SnSe_6 및 Zn_4SnSe_6:Co(0.5mole%)단결정에서 기초흡수단의 천이과정은 $k=(0,0,0)$점에서 Γ_7 대칭점에서 Γ_6대칭점으로의 직접허용천이로 주어진다. 직접허용천이에서는 광흡수계수 α와 광학적 에너지 띠(optical energy gap) E_g의 band구조가 직접전형이므로, 직접전이형 반도체에서 성립하는 에너지 띠 (E_g) 의 관계식[9]은 $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)$ 형태로 쓸 수 있다. 여기서 α는 광흡수 계수이고, hν는 입사된 광전자(photon energy)이다. 식에서 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 인 점으로 외삽하면, 에너지 밴드 캡이 주어지며, 이러한 외삽법으로 구한 에너지 밴드 캡은 순수한 단결정의 경우는 300K에서는 2.146eV이며, 10K에서 2.438eV로 증가된다. cobalt를 첨가한 단결정의 경우는 300K에서는 2.042eV이면, 10K에서 2.240eV이었다. 이는 W.T.Kim[2]등에 의해서 발표한 Cd_4SnSe_6 및 $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$단결정 비교해보면 Zn_4SnSe_6 및 Zn_4SnSe_6:Co(0.5mole%)단결정 에너지 띠 간격의 커짐을 알 수 있다. 또한 불순물 cobalt 첨가한 경우 띠 간격 감소을 보여주고 있다.

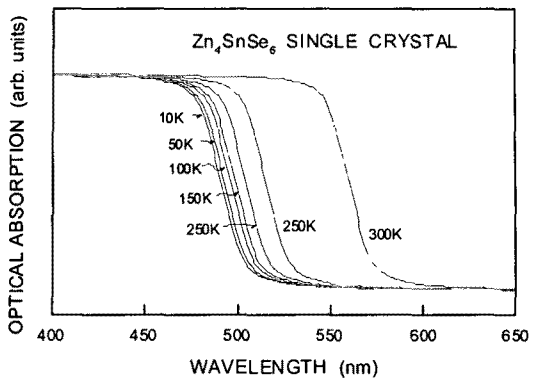

Fig. 2 Optical absorption spectra of Zn_4SnSe_6 single crystal near the fundamental absorption edge at 10K to 300K.

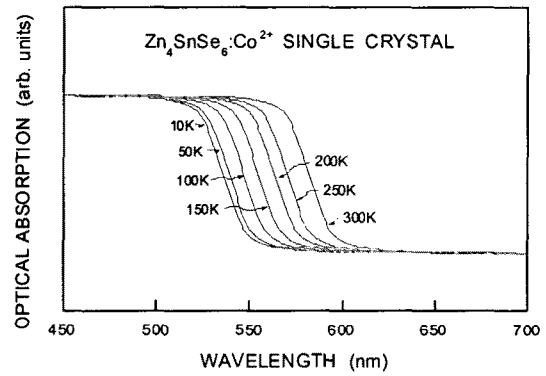

Fig. 3 Optical absorption spectrum of $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ single crystal near the fundamental absorption edge at 10K to 300K.

이처럼 cobalt를 불순물로 첨가할 때 광학적 에너지 띠 간격이 감소하는 현상은 Sato등[10]은 $CuAlSe_2$, $CuGaSe_2$에서 cobalt불순물 첨가에 의한 띠 간격 감소를 donor-ionization threshold에 기인한 것으로 보고하고 있고,

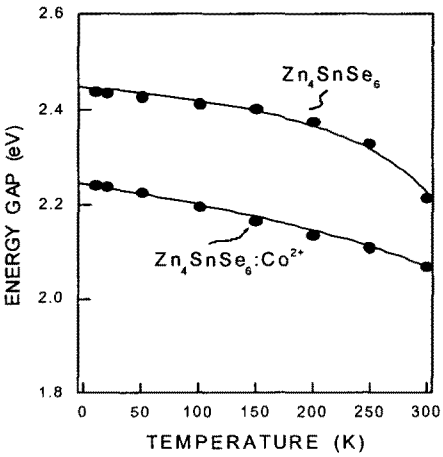

Fig. 4 Optical energy band gap of Zn_4SnSe_6 and Zn_4SnSe_6:Co single crystal at 10K to 300K

또한, W. T. Kim[2]등은 불순물로 첨가된 cobalt가 층만대 위에 acceptor 준위를 만들고, 이 acceptor 준위와 층만대단 사이의 간격이 좁아짐으로써, 광조사시 이 acceptor준위로부터 전자가 여기되기 때문에 나타나는 에너지 띠 감소현상으로 설명할 수 있기 때문에, 아직 명확하게 이론적으로 규명하지 못한 상태로 남아있다. Zn_4SnSe_6 단결정의 경우 Varshni 방정식의 상수는 $E_g(0) = 2.439\,eV$, $\alpha = 4.079 \times 10^{-4}\,eV/K$, $\beta = 63K$로 되고, cobalt를 첨가한 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 경우 Varshni 방정식의 상수는 $E_g(0) = 2.439\,eV$, $\alpha = 4.079 \times 10^{-4}\,eV/K$, $\beta = 63K$로 된다. 이 들 값은 Cd_4GeS_6화합물반도체에서 $\alpha = \sim \times 10^{-4}\,eV/K$인 값과[14] 비교해 보면 유사한 값이다.

289K에서 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$단결정의 광흡수 특성을 규명하기 위하여 500㎚~2200㎚의 파장영역에서 측정한 광흡수 스펙트럼은 그림 5와 같이 기초흡수단 아래 714㎚(13991cm^{-1}), 740㎚(13498cm^{-1})파장영역에서 두개의 뚜렷한 피크와 1517nm(6589cm^{-1}), 1627nm(6146cm^{-1}), 1849nm (5407cm^{-1})파장영역에서 broad한 흡수 피크가 나타났다. 이들 광흡수 피크들은 $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$[7] 및 $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$[2] 단결정에서 관측된 Co^{2+} 이온의 광흡수 스펙트럼과 비슷한 특성을 보였으며, 이로부터 보면 T_d 대칭자리에 위치한 Co^{2+} 이온의 기저준위 $^4A_2(^4F)$ 준위와 여기준위의 $^4T_1(^4P)$ 및 $^4T_1(^4F)$ 준위사이의 전자전이에 의한 것으로 해석된다.

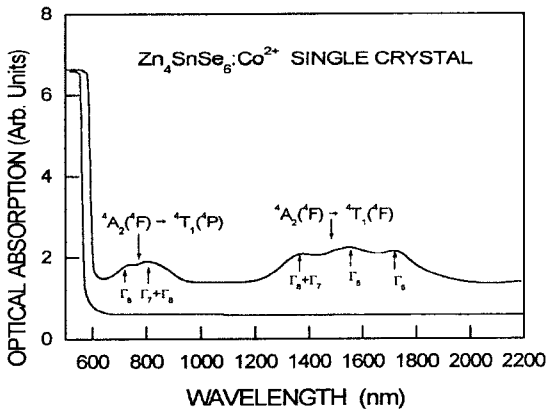

Fig. 5. Optical absorption spectra in $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ single crystals in the range of 500~2200㎚ at 289K.

714㎚(13991cm^{-1}), 740㎚(13498cm^{-1})피크들은 이들 피크들은 기저준위 $\Gamma_8[\,^4A_2(^4F)]$와 여기준위 Γ_8 및 $\Gamma_7 + \Gamma_8[\,^4T_1(^4P)]$준위 사이의 전자전이에 해당하는 Co^{2+} 이온의 $^4A_2(^4F) \rightarrow {}^4T_1(^4P)$ 전이로 해석되면, 1517nm(6589cm^{-1}), 1627nm(6146cm^{-1}), 1849nm (5407cm^{-1}) 파장영역에서 관측된 3개의 뚜렷한 광흡수 피크는 기저준위 $\Gamma_8[\,^4A_2(^4F)]$로부터 여기준위 $\Gamma_8 + \Gamma_7$, Γ_8, $\Gamma_6[\,^4T_1(^4F)]$로의 전자전이에 의해 나타나는 흡수피크로 해석된다. 결정장 이론[15]을 도입하였다. 여기서, 결정장 상수 Dq는 325cm^{-1}, Racah 파라메타 B는 653cm^{-1}, 제1차 스핀-궤도결합상수 λ는 -197cm^{-1}로 계산되었다. 따라서 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 Co^{2+}이온의 전자준위간이 전자전이에 의한 광흡수와 에너지준위의 분리는 그림 6과 같다.

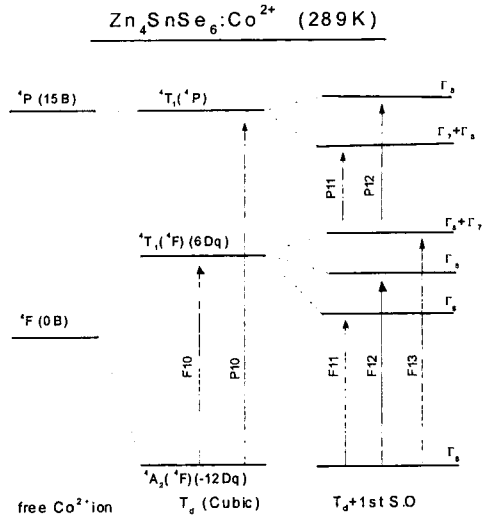

Fig. 6. Energy-level splitting and electron transitions of Co^{2+} ions in $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$(0.5mole%) single crystals at 289K.

4. 결 론

화학수송법으로 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$(0.5mole%) 단결정을 성장하였다. 성장된 단결정은 monoclinic구조(공간군 Cc)이며, 격자상수는 순수한 결정인 Zn_4SnSe_6단결정에서는 a = 15.079Å, b = 5.544Å, c = 14.275Å이고 β = 62.041^0 이였고, 불순물로 cobalt를 첨가한 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$(0.5mole%) 단결정인 경우 격자상수는 a = 14.472Å, b = 5.799Å, c = 15.550Å이고 β = 62.938^{0}으로 주어졌다. 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 energy band gap은 289K에서 순수한 단결정의 경우는 2.146eV 이였으며, cobalt를 첨가한 단결정의 경우는 2.042eV이었다. $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$단결정에서 cobalt 불순물에의한 광흡수는 714㎚(13991cm^{-1}), 740㎚(13498cm^{-1}), 1517nm (6589cm^{-1}), 1627nm(6146cm^{-1}), 1849nm(5407cm^{-1})에서 피크가 나타났으며, 이들 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 T_d 대칭자리에 위치한 Co^{2+} 이온의 에너지 전자전이에 의한 광흡수이다.

[참 고 문 헌]

[1] R. Kitsche, "The growth of single crystals of binary and ternary chalcogenides by chemical transport reactions", J. Phys. Chem. Solids 17, pp.163-165, 1960.

[2] 한석용, 김화택, "Cd_4SnSe_6 및 $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 광학적 특성연구", 한국진공학회지, Vol 2. No. 4. pp.299~303, 1993.

[3] M. Nitta, H. Kawashima and M. Haradom, "Optical properties of Cd_4SiS_6", Oyo Buturi 40, pp.158-162, 1971.

[4] D. T. Kim, Ph. D Thesis, "Cd_4GeSe_6 및 $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 광학적 특성연구", Won Kwang University, 1992.

[5] P. Quenez and P. Khodadad, "Etude of systeme $GeSe_2$-CdSe Identification of compose Cd_4GeSe_6", C.R.Acad. Sc. Paris. 268. pp.2294, 1969

[6] J. J. Pankove, "Optical Processesin Semiconductors", (Dover Pub. Co. New Yok), pp.36~37, 1971.

[7] D. T. Kim, "Zn_4GeSe_6 및 Co^{2+}를 첨가한 $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 광학적 특성"전기전자재료학회, Vol 10. No. 2. pp105~112, 1997.
[8] C. D. Thurmond, J. Electro Chem. Soc, "The Standard Thermodynamic Functions for the formation of Electrons and holes in Ge, Si, GaAs and GaP", J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Tec. 122, pp.1135, 1975.
[9] D. T. Kim et, "Optical Absorption Spectra of undoped and Co-doped Cd_4GeSe_6 Single Crystals", J. Mat. Sct. Lett 12, pp.1160, 1993.
[10] A. N. Georgobiani, S. I. Radautsan and I. M. Tiginyanu, "Sov. Phys. Semicond", 19(2), pp.121, 1985.
[11] S. K. Oh, W. T. Kim , M. J. Jin, S. H. Choe, C. D. Kim, and C. S. Yoon, "Optical properties of $CdAl_2S_4$, $CdAl_2S_4:Co^{2+}$ and $CdAl_2S_4:Er^{2+}$ Single Crystals", J. Kor. Phys. Soc. 31(4), pp.681, 1997
[12] J. B. Nelson and D. P. Riley, "An Exprrimental Investigation of Extrapolation Methods in The Derivation of Accurate unit-cell Dimensions of Crystals", Proc. Phys. Soc. (London) 57, pp.160, 1945.
[13] K. Sato et al, Proc. of th 7th Int. Con. on Ternary and Multinary Compounds, Snowmass (MRS, Pittsburgh, 1987) pp.459, 1986.
[14] D. T. Kim , "Cobalt를 첨가한 Cd_4GeS_6 단결정에서 Energy Gap의 온도의존성 및 열역학적 함수 추정" 전기전자재료학회, Vol 11. No. 9. pp.693~699, 1998.
[15] S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, "Multiplets of transition - metal - ions in crystals", Academic Press, New York, 1970.