

<연구논문>

Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 單結晶의 光學的 特性

한석룡 · 김화택*

Department of Electrical Engineering and Applied Physics,
Oregon Graduate Institute of Science and Technology,
19600 N. W. Von Neumann Drive, Beaverton, OR 97006-1999, U.S.A.

*전남대학교 자연과학대학 물리학과
(1993년 10월 28일 접수)

Optical Properties of Undoped and Co-doped Cd₄SnSe₆ Single Crystals

Suk-Ryong Hahn and Wha-Tek Kim*

Department of Electrical Engineering and Applied Physics,
Oregon Graduate Institute of Science and Technology,
19600 N. W. Von Neumann Drive, Beaverton, OR 97006-1999, U.S.A.
*Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received October 28, 1993)

요 약 - 화학수송법으로 Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 monoclinic structure를 갖고 있으며, 광학적 energy gap은 직접전이형으로 293 K에서 Cd₄SnSe₆ 단결정의 경우 1.68 eV이고, Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 경우 1.50 eV이다. Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수는 4879 cm⁻¹, 5392 cm⁻¹, 6247 cm⁻¹에서 나타났으며, 이들 peak는 Cd₄SnSe₆ 단결정의 T_d symmetry site에 위치한 Co²⁺ ion의 energy 준위 사이의 전자전이에 의한 optical absorption이다.

Abstract - Cd₄SnSe₆ and Cd₄SnSe₆:Co²⁺ single crystals were grown by the chemical transport reaction (CTR) method. The grown single crystals crystallize in the monoclinic structure and have the direct band gaps. The energy gaps of them are 1.68 eV for Cd₄SnSe₆ and 1.50 eV for Cd₄SnSe₆:Co²⁺ at 293 K. The impurity optical absorption peaks due to cobalt doped with impurity appear at 4879 cm⁻¹, 5392 cm⁻¹ and 6247 cm⁻¹, and are attributed to the electron transitions between the split energy levels of Co²⁺ ion sited at T_d symmetry of Cd₄SnSe₆ single crystal.

1. 서 론

A₄BX₆(A=Cd, Zn, Hg; B=Si, Ge, Sn; X=S, Se, Te) 형의 삼원화합물 반도체는 근적외광에서 고휘도의 형광을 발하기 때문에 Nitsche에[1] 의해 처음으로 단결정성장과 구조해석에 관한 연구가 수행된 이후, 주로 Cd₄GeS₆[2], Cd₄SiS₆[3] 화합물반도체의 단결정 성장, 광전도도 특성, 광발광 특성 등이 연구 보고되었고, 최근에 화학수송법으로 성장시킨 Cd₄GeS₆ 단결정에서 photoluminescence 기구 규명[4] Cd₄-

GeS₆:Co²⁺ 단결정에서 첨가한 cobalt ion에 의한 불순물 광흡수 특성이 연구 보고되어 있다[5]. 그러나 균일한 조성을 갖는 양질의 단결정 성장이 어렵기 때문에 아직까지 많은 연구가 이루어지지 못하고 있으며, 본 연구 대상인 Cd₄SnSe₆ 단결정에 대한 연구는 보고된 바가 없다.

본 연구는 Cd₄SnSe₆ 단결정의 성장과 광학적 특성 규명을 위한 기초 연구의 하나로, Cd₄SnSe₆ ingot는 SnSe₂+4Cd+5Se 혼합물을 1200°C에서 가열, 용융시킨 후 급냉하여 만든 다음 화학수송법으로 Cd₄SnSe₆

단결정을 성장시켜서 광흡수 특성을 측정하고, 광학적 energy gap을 환산하였다. 또한 Cd₄SnSe₆ 단결정에 cobalt를 불순물로 첨가한 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 광흡수 특성을 해석하여, cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 특성을 규명하고, 불순물 광흡수의 원인을 밝혔다.

2. 실험

2.1. Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ Ingot 합성

깨끗이 세척된 두께 2 mm×직경 10 mm×길이 150 mm의 투명석영관내에 고순도(99.9998%)의 tin과 selenium shot를 넣고, 5×10⁻⁶ torr의 진공으로 봉입한 후 950°C로 50시간 용융시킨 후 서냉하여 SnSe₂ ingot를 합성하였다.

합성된 SnSe₂ ingot와 고순도(99.9999%)의 cadmium 및 selenium을 조성비 1:4:5의 mole비로 칭량하여 투명석영관내에 넣고 5×10⁻⁶ torr의 진공으로 봉입하여 합성용 ampoule을 만들었다. 합성용 ampoule을 온도구배가 일정한 수평진기기로 장치한 다음, 진기로의 온도를 50°C/hr의 속도로 승온하였다.

진기로의 온도가 300°C 및 650°C가 될 때는 12시간 동안 유지하여, selenium 증기압의 급격한 증가와 급속과 selenium의 합성시 나타나는 발열반응으로 인한 ampoule 파괴를 방지하였으며, 1200°C까지 승온시킨 후 50시간 동안 가열 용융시킨 후 급냉하여 단일 상을 갖는 Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ ingot를 합성하였다. ingot 합성시 균일한 조성이 되도록, 합성도중 ampoule을 4 rpm의 속도로 좌우로 계속하여 회전시켜 주었다. ingot 상부에 과잉으로 첨가되어 미반응된 selenium이 석출되었고, 단결정 성장시는 이 부분을 제거한 ingot를 사용했으며, cobalt 불순물 첨가는 합성시 2 mole%의 cobalt metal(99.99%)을 첨가하였다.

2.2. 화학수송법으로 Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정 성장

합성된 Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ ingot를 두께 1 mm×직경 10 mm×길이 120 mm의 투명석영관내에 수송매체 iodine과 함께 5×10⁻⁶ torr의 진공으로 봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다.

수송매체인 iodine량은 5 mg/cc로 하였으며, Cd₄

SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ ingot의 양은 0.5 g 정도였다. 단결정 성장용 ampoule을 2단 진기기로 장치한 후, 온도반전법[6]으로 단결정 성장부를 깨끗이 처리하였다. 단결정 성장부의 온도는 490°C, 시료증발부의 온도는 580°C로 하여 5일간 단결정을 성장시킬 때 5 mm×3 mm×3 mm 정도 크기의 단결정이 성장되었다.

2.3. 특성 측정방법

Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ ingot의 조성은 ED-XMA(Link An10-85S)으로 분석했으며, 결정구조는 분말 X-선 회절 peak를 해석하여 구하였다. 광흡수 측정은 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, UV-3501)를 사용하여 측정했다. Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 불순물 광흡수 peak는 reference 물질로 순수한 Cd₄SnSe₆ 단결정을 사용하여 측정하므로써 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 peak들만 나타나도록 하였다.

3. 실험 결과와 고찰

3.1. Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 결정구조와 Energy Gap

X-선 회절 peak의 해석으로부터 구한 Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 결정구조는 Cd₄GeSe₆ 단결정과 같이 monoclinic 구조[7]였으며, 격자상수는 Cd₄SnSe₆ 단결정의 경우 $a=12.35 \text{ \AA}$, $b=7.15 \text{ \AA}$, $c=12.41 \text{ \AA}$, $\beta=108.43$ 였으며, cobalt를 2 mole% 첨가한 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 경우는 $a=12.46 \text{ \AA}$, $b=7.82 \text{ \AA}$, $c=12.58 \text{ \AA}$, $\beta=105.41$ 로 약간씩 변화되었다.

성장된 단결정의 자연면에 평행하게 연마하여 만든 시료에서 측정된 광흡수특성은 그림 1과 같이 Cd₄SnSe₆ 단결정의 경우 738 nm에서 급격한 광흡수가 나타나고, Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 경우는 826 nm에서 광흡수가 급격하게 증가된다. 그림 1의 광흡수 특성으로부터 입사광 energy당 광흡수계수 α 를 구하고 광학적 energy gap(E_g)와 입사광 energy($h\nu$) 사이에 관계식[8]

$$(\alpha h\nu)^n = A^*(h\nu - E_g) \quad (1)$$

으로부터 광학적 energy gap을 구하면, $n=2$ 일 때 직접전이형 energy gap이고, $n=1/2$ 일 때 간접전이형

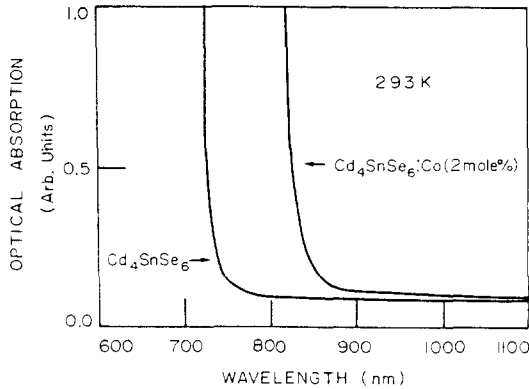


그림 1. Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 광흡수 특성.

energy gap이 되며, A*는 상수이다.

Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 $(\alpha hv)^2$ 과 hv 의 관계를 그리면 그림 2와 같다. 그림 2에서 $(\alpha hv)^2 = 0$ 인 점을 외삽법으로 구하면 (1)식에 의하여 광학적 energy gap이 된다. 그러므로 Cd₄SnSe₆ 단결정의 광학적 energy gap은 1.68 eV이며, Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 광학적 energy gap은 1.50 eV로 Cd₄SnSe₆ 단결정에 비하여 0.18 eV가 적다. 이처럼 cobalt를 불순물로 첨가할 때 광학적 energy gap이 감소하는 현상은 불순물로 첨가된 cobalt가 충만대 위에 acceptor 준위를 만들고, 이 acceptor 준위의 폭은 첨가한 cobalt량이 증가할 때 증가하여 이 acceptor 준위와 충만대단 사이의 간격이 좁아짐으로써, 광조사시 이 acceptor 준위로부터 전자가 여기되기 때문에 나타나는 energy gap 감소현상으로 설명할 수 있으나, 다른 한편으로는 첨가한 cobalt량이 증가할 때 모체 결정 내부에 cobalt 화합물을 만들고, 이 cobalt 화합물과 모체결정이 고용체를 형성하므로써 나타나는 현상으로도 설명할 수 있기 때문에, 아직까지는 명확한 이론적, 실험적 결과에 도달하지 못하고 있다.

3.2. Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 불순물 광흡수 특성

Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 첨가한 cobalt에 의한 불순물 광흡수 peak는 그림 3과 같이 293 K에서 1600 nm(6247cm⁻¹), 1854 nm(5392 cm⁻¹), 2049 nm(4879 cm⁻¹)에서 나타났다. 이들 peak들은 첨가한 cobalt량이 증가할 때 세기가 증가되었으며, peak들의 폭도

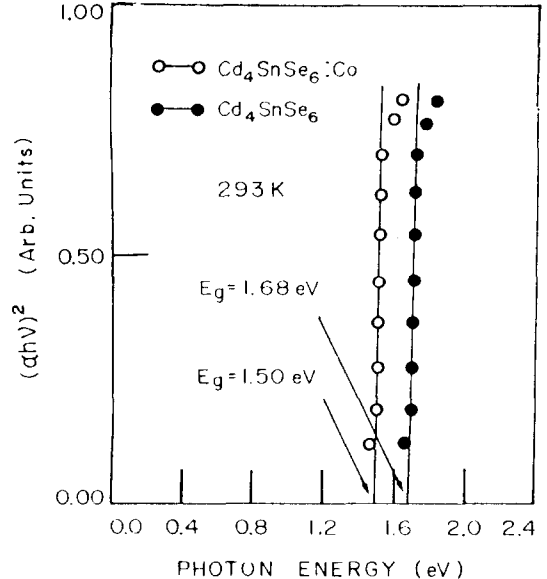


그림 2. Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 입사 energy gap과 $(\alpha hv)^2$ 의 관계.

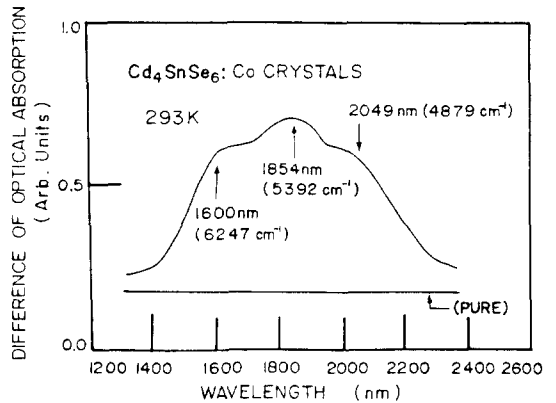


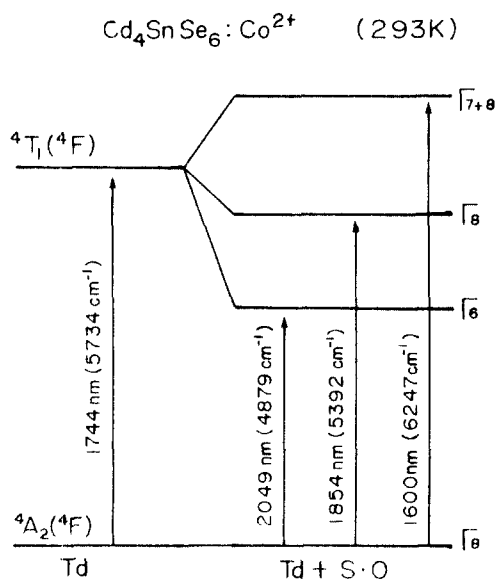
그림 3. Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 불순물 광흡수 특성.

증가되었다[9]. 이들 peak를 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 불순물 광흡수 peak와[5] 비교해 보면 Cd₄SnSe₆ 단결정을 T_d symmetry 점에 위치한 Co²⁺ ion으로 위치하고, 이 Co²⁺ ion의 energy 준위[10] 사이에서 일어나는 electron transition에 의한 광흡수 peak들에 해당된다.

그림 3에서 보여준 3개의 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 peak들은 T_d symmetry 점에 위치한 Co²⁺ ion의 기저준위인 ⁴A₂(⁴F) 준위에서, 여기준위인

표 1. Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 불순물 광흡수 peak 및 D_q, λ의 값

Term	Fine structure	Peak energy	
		λ (nm)	1/λ cm ⁻¹
⁴ A ₂ (⁴ F) → ⁴ T ₁ (⁴ F)-Γ ₆	18 D _q - 5/2 λ	2049	4879
→ ⁴ T ₁ (⁴ F)-Γ ₈	18 D _q - λ	1854	5392
→ ⁴ T ₁ (⁴ F)-Γ ₇₊₈	18 D _q + 3/2 λ	1600	6247
→ ⁴ T ₁ (⁴ F)	18 D _q	1744	5734
D _q			318.5
λ			342

그림 4. Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 Co²⁺ ion의 energy 준위와 전자전이과정.

⁴T₁(⁴F) 준위로의 electron transition에 의한 불순물 광흡수 peak들로 해석된다.

⁴T₁(⁴F) 여기준위는 1st order spin-orbit coupling 효과에 의해서 Γ₇₊₈ 준위, Γ₈ 준위, Γ₆ 준위로 분리된다. 그러므로 2049 nm(4879 cm⁻¹) peak는 ⁴A₂(⁴F)의 기저 준위에서 ⁴T₁(⁴F)의 Γ₈ 준위로, 1600 nm(6247 cm⁻¹) peak는 ⁴A₂(⁴F)의 기저준위에서 ⁴T₁(⁴F) 준위의 Γ₆ 여기준위로의 electron transition에 의한 불순물 광흡수 peak들에 해당된다.

결정장 이론[11]에 의하면 ⁴T₁(⁴F) 상태가 1st order spin-orbit coupling 효과에 의해 Γ₇₊₈, Γ₈, Γ₆ 상태로 분리될 때 1st order spin-orbit coupling constant(λ)로 Γ₇₊₈ 상태를 표시하면 3/2 λ이고, Γ₈ 상태는 -λ이며,

Γ₆ 상태는 -5/2 λ이기 때문에 분리된 폭은 6 λ에 해당된다. 그림 3으로부터 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 4 λ는 1368 cm⁻¹가 되며, λ=342 cm⁻¹가 된다. 이들 전이상태의 모형도는 그림 4와 같다.

Crystal field parameter(D_q)와 1st order spin-orbit coupling constant(λ)를 사용하여 ⁴T₁(⁴F) 상태가 분리된 Γ₇₊₈, Γ₈, Γ₆ 상태의 세부구조를 계산하면 표 1과 같이 주어진다[12]. 표 1의 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 불순물 광흡수 peak들과 세부구조로부터 crystal field parameter(D_q)를 구하면 D_q=318.5 cm⁻¹가 된다.

그림 3으로부터 구한 1st order spin-orbit coupling constant값인 λ=342 cm⁻¹과 crystal field parameter D_q=318 cm⁻¹인 값을 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서의 값인 D_q=392 cm⁻¹과 비교해 보면 약간의 차이가 있으나, 결정구조와 성분원소가 다른 것을 고려하면 타당한 값이다.

4. 결 론

화학수송법으로 Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정의 구조는 monoclinic 구조였으며, 격자상수는 Cd₄SnSe₆ 단결정의 경우 a=12.35 Å, b=7.15 Å, c=12.41 Å, β=108.43였고, Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 경우는 a=12.46 Å, b=7.82 Å, c=12.58 Å, β=105.41로 주어졌다. 성장된 단결정은 직접전이형 energy band를 갖고 있으며, 293 K에서 광학적 energy gap은 Cd₄SnSe₆ 단결정의 경우는 1.68 eV였고 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 경우는 1.50 eV이다.

Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수는 4879 cm⁻¹, 5392 cm⁻¹, 6247 cm⁻¹에서 나타났으며, 이들 불순물 광흡수 peak들은 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 T_d symmetry 점에 위치한 Co²⁺ ion의 energy 준위 사이의 electron transition에 의한 optical absorption이다.

참고문헌

1. R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids* **21**, 199 (1961).
2. E. Kaldis and R. Widmer, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1697 (1965).
3. M. Nitta, H. Kawashima, and M. Haradome, *應用物理(日本)* **40**, 158(1971) 41, 351 (1971).

4. D. T. Kim, K. S. Yu, C. D. Kim, W. T. Kim and H. L. Park, *Phys. Stat. Sol. (a)* **127**, K151 (1991).
5. D. T. Kim, K. S. Yu, C. D. Kim, H. L. Park and W. T. Kim, *J. Mat. Sci. Lett.* **12**, 1160 (1993).
6. C. Paorici, L. Zanotti and G. Zuccalli, *J. Cryst. Growth* **43**, 705 (1978).
7. 김덕태, 유기수, *새물리* **31**, 467 (1991).
8. J. I. Pancove, "Optical processes in semiconductors", (Dover, New York, 1971) p. 36.
9. 한석룡, 미발표 결과.
10. B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields", (Interscience press, New York, 1966) p. 155.
11. S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, "Multiplets of Transition-metal ions in crystals", (Academic Press, New York, 1970), p. 106.