

Photoferroelectric 반도체의 광학적 특성 연구 III.†
($SbS_{1-x}Se_xI$, $BiS_{1-x}Se_xI$, $Sb_{1-x}Bi_xSI$, $Sb_{1-x}Bi_xSeI$, $SbS_{1-x}Se_xI : Co$,
 $BiS_{1-x}Se_xI : Co$, $Sb_{1-x}Bi_xSI : Co$, 및 $Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co$ 단결정의
광학적 특성에 관한 연구)

현승철 · 오석균 · 윤상현 · 김화택 · 김형곤* · 최성휴**
김창대*** · 윤창선**** · 권숙일*****

전남대학교 자연과학대학 물리학과, *조선대학교 병설 공업전문대학 전기과
조선대학교 자연과학대학 물리학과, *목포대학교 자연과학대학 물리학과
****군산대학교 자연과학대학 물리학과, *****서울대학교 자연과학대학 물리학과
(1993년 5월 4일 접수)

Optical Properties of Photoferroelectric Semiconductors III.
(Optical Properties of $SbS_{1-x}Se_xI$, $BiS_{1-x}Se_xI$, $Sb_{1-x}Bi_xSI$, $Sb_{1-x}Bi_xSeI$,
 $SbS_{1-x}Se_xI : Co$, $BiS_{1-x}Se_xI : Co$, $Sb_{1-x}Bi_xSI : Co$ and $Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co$
Single Crystals)

Seung-Cheol Hyun, Seok-Kyun Oh, Sang-Hyun Yun, Wha-Tek Kim,
Hyung-Gon Kim*, Sung-Hyu Choe**, Chang-Dae Kim***,
Chang-Sun Yoon**** and Sook-Il Kwun*****

Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757

**Department of Electrical Engineering, TJC, Chosun University, Kwangju 501-759*

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

****Department of Physics, Mokpo National University, Mokpo 534-729*

*****Department of Physics, Kunsan National University, Kunsan 573-800*

******Department of Physics, Seoul National University, Seoul 151-742*

(Received May 4, 1993)

요 약 - $SbS_{1-x}Se_xI$, $BiS_{1-x}Se_xI$, $Sb_{1-x}Bi_xSI$, $Sb_{1-x}Bi_xSeI$, $SbS_{1-x}Se_xI : Co$, $BiS_{1-x}Se_xI : Co$, $Sb_{1-x}Bi_xSI : Co$, 및 $Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co$ 단결정을 성장시키기 위하여, 투명석영관내에 고순도의 성분원소 혼합물을 넣고 진공봉입하여 ingot를 합성하였다. 합성된 ingot를 사용하여 수직 Bridgman 방법으로 이들 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정의 구조는 orthorhombic 구조이었고, energy band 구조는 간접 전이형으로 주어졌으며, 조성 x 에 따른 energy gap의 조성의존성은 $E_g(x) = E_g(0) - Ax + Bx^2$ 으로 주어진다. 불순물로 cobalt를 첨가할 때 나타나는 불순물 광흡수 peak는 모결정의 T_d 대칭점을 갖는 격자점에 첨가한 cobalt가 Co^{2+} , Co^{3+} ion으로 위치하고, 이들 ion의 energy 준위들 사이의 전자전이에 의해서 나타남을 확인하였다.

Abstract - $SbS_{1-x}Se_xI$, $BiS_{1-x}Se_xI$, $Sb_{1-x}Bi_xSI$, $Sb_{1-x}Bi_xSeI$, $SbS_{1-x}Se_xI : Co$, $BiS_{1-x}Se_xI : Co$, $Sb_{1-x}Bi_xSI : Co$, and $Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co$ single crystals were grown by the vertical Bridgman method using the ingots. It has been found that these single crystals have an orthorhombic structure and indirect

† 본 연구는 1991년도 교육부 기초과학연구소 육성연구비의 지원에 의한 것임.

optical transition. The composition dependences of energy gaps are given by $E_g(x) = E_g(0) - Ax + Bx^2$. The impurity optical absorption peaks due to cobalt doped with impurity are attributed to the electron transitions between the split energy levels of Co^{2+} and Co^{3+} ions sited at T_d symmetry of the host lattice.

1. 서 론

VA-VI^A-VII^A group의 삼원화합물인 SbSI, SbSeI, BiSI, BiSeI 등은 높은 광전감도와 강유전성을 공유하고 있는 photoferroelectric 반도체로 optoelectric 분야에 응용성이 크게 기대되는 화합물반도체로 알려져 있으며, SbSI, SbSeI, BiSI, BiSeI 등의 결정구조가 직방정계로 다른 강유전체에 비하여 간단하기 때문에 강유전체의 상전이 기구를 규명하는데 적합한 재료로 연구 보고되고 있다[1]. 이들 물질의 조성성을 다른 조성성분으로 대체하여 만들어지는 고체 고용체는 조성의 변화에 따라 물리적 화학적 특성을 변화시킬 수 있고, 임의의 특성을 갖는 물질을 만들 수 있기 때문에 중요한 연구분야의 하나이다. 그러나 stoichiometric 조성을 만족하는 결정의 성장이 어렵기 때문에 현재까지 많은 연구가 수행되지 못하고 있다.

SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정은 energy band 구조가 간접전이형 구조를 갖고, 광학적 energy gap이 실온에서 각각 1.87, 1.66, 1.59, 1.28 eV이며, 상전이 점에서 energy gap의 온도계수가 불연속되는 현상이 나타난다[2]. 이들 물질에 cobalt를 불순물로 2 mole% 첨가한 SbSI : Co, SbSeI : Co, BiSI : Co, BiSeI : Co 단결정은 energy gap이 각각 1.75, 1.45, 1.55, 1.25 eV로 약간씩 감소되며, 광흡수에 변화가 나타난다. 또한 VA-VI^A-VII^A group 화합물반도체는 용융점 부근에서 증기압이 증가하기 때문에[3], 균일한 조성을 갖는 단결정 성장이 어렵고, 상온에서 iodine이 증발 때문에 안정성 있는 표면을 장시간 유지하기가 자연 상태로는 불가능하므로 아직까지 많은 연구가 이루어지지 못하고 있다. 특히, 이들 물질의 고체 고용체에 대한 연구는 $SbS_{1-x}Se_xI : Co$ 에 대한 연구[4]를 제외하고는 거의 보고된 바 없으며, 전이금속인 3d 물질을 불순물로 첨가하여 특성을 제어한 연구는 거의 보고된 바 없다.

본 연구는 photoferroelectric 반도체인 이들 물질로 구성된 고체고용체 단결정을 성장시키고, 기본물성을

반도체 측면으로 검토하려는 기초연구의 하나로, 고순도 성분원소를 출발물질로 하여 순수한 $SbS_{1-x}Se_xI$, $BiS_{1-x}Se_xI$, $Sb_{1-x}Bi_xSI$, $Sb_{1-x}Bi_xSeI$ ingot 및 cobalt를 2 mole% 첨가한 $SbS_{1-x}Se_xI : Co$, $BiS_{1-x}Se_xI : Co$, $Sb_{1-x}Bi_xSI : Co$, $Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co$ ingot를 합성하고, 수직 Bridgman 방법으로 단결정을 성장시켰다. 이 단결정의 결정구조와 광흡수 특성을 측정하여, 아직까지 규명되지 않은 격자상수의 조성 의존성 및 energy gap의 조성 의존성을 규명했으며, cobalt를 불순물로 첨가할 때 나타나는 불순물 광흡수 특성을 결정장 이론을 도입하여 규명하였다.

2. 실 험

2.1. $SbS_{1-x}Se_xI$, $BiS_{1-x}Se_xI$, $Sb_{1-x}Bi_xSI$, $Sb_{1-x}Bi_xSeI$, $SbS_{1-x}Se_xI : Co$, $BiS_{1-x}Se_xI : Co$, $Sb_{1-x}Bi_xSI : Co$, 및 $Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co$ ingot 합성

내경 10 mm, 두께 2 mm, 길이 300 mm인 투영석 영관의 내부를 유기세제로 세척하고, 석영관의 한쪽 끝을 봉한 후, 석영관 내부를 1×10^{-6} mmHg의 진공으로 유지하면서 석영관을 1000°C로 가열하여, 석영관 내부의 잔유 불순물을 제거한 후, 봉입용 석영관으로 사용하였다. 고순도(99.9999%)의 antimony(Sb), bismuth(Bi), sulfur(S), selenium(Se), iodine(I)을 mole 비로 칭량한 후 I, S, Se, Sb, Bi 순으로 석영관에 넣고 배기하여 진공도가 2×10^{-6} mmHg 이하의 진공으로 될 때 석영관을 봉입하여 합성용 ampoule을 만들었다. 이때 석영관의 길이는 15 cm 정도이었고, 결정성장시 석영관의 내부에 증기상태로 존재함으로 손실된 iodine을 보충하기 위하여 8.6 mole%의 iodine을 파인으로 첨가했다. 불순물로 첨가한 cobalt는 금속(99.95%) 상태의 분말로 2 mole% 양을 합성시 넣었으며, 산화에 의한 오염을 최소로 줄이기 위하여 수소분위기 내에서 환원하여 사용했다. 합성용 시료의 양은 20 g 정도로 하였다.

진공봉입된 합성용 ampoule을 온도분포가 합성영역에서 균일하고 1 rpm의 속도로 7회전씩 회전한 후

반전하도록 제작된 관상전기로의 중앙에 장치하였다. 합성용 ampoule을 회전시키면서, 전기로의 온도를 50 °C/hr의 승온속도로 300°C까지 승온시킨 후, sulfur 및 selenium에 증기압의 증가로 인한 ampoule의 파괴를 방지하기 위하여 24시간 동안 유지하여 충분한 반응이 되도록 하였다. 24시간 동안 300°C로 유지하여 반응을 시키므로 증기압을 감소시킨 후, 동일한 승온속도로 600°C까지 승온시켜 24시간 반응을 시키고, 700°C까지 승온시켰다. 이 온도에서 50시간 용융시켜 균일한 화합물이 되도록 한 후 실온까지 서냉시켜 합성용 ampoule을 꺼내었다. 합성용 석영 ampoule을 내부시료가 안전하도록 파괴하여 $Sb_{1-x}Se_xI$, $Bi_{1-x}Se_xI$, $Sb_{1-x}Bi_xSI$, $Sb_{1-x}Bi_xSeI$, $Sb_{1-x}Se_xI : Co$, $Bi_{1-x}Se_xI : Co$, $Sb_{1-x}Bi_xSI : Co$, 및 $Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co$ ingot를 얻었으며, X-ray 회절실험으로 물질의 합성 여부를 확인하였다.

2.2. $Sb_{1-x}Se_xI$, $Bi_{1-x}Se_xI$, $Sb_{1-x}Bi_xSI$, $Sb_{1-x}Bi_xSeI$, $Sb_{1-x}Se_xI : Co$, $Bi_{1-x}Se_xI : Co$, $Sb_{1-x}Bi_xSI : Co$, 및 $Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co$ 단결정 성장

합성된 $Sb_{1-x}Se_xI$, $Bi_{1-x}Se_xI$, $Sb_{1-x}Bi_xSI$, $Sb_{1-x}Bi_xSeI$, $Sb_{1-x}Se_xI : Co$, $Bi_{1-x}Se_xI : Co$, $Sb_{1-x}Bi_xSI : Co$, 및 $Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co$ ingot를 끝을 뾰족하게 세공한 결정성장용 투명석영관에 넣고 진공 봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이 ampoule을 중앙부의 온도가 700°C로 일정하게 유지된 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 장치하고 시료를 용융시킨 다음, ampoule을 3 mm/hr의 균일한 속도로 하강시켜 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 c축 방향으로 성장되었으며, 표면에 전형적인 침상무늬가

나타났다.

2.3. 특성측정 방법

조성분석용 및 구조분석용 시료는 단결정을 분쇄하여 만든 분말을 사용했다. 광학적 특성 측정용 시료는 성장 축에 수직인 c축 방향으로 두께 1 mm로 절단한 판형시료의 표면을 역학적 연마와 화학적 연마를 하여 경면으로 만들어 사용했다.

결정구조는 X-ray 회절선을 X-ray diffractometer (Rigaku, Gigerflex)로 측정하고, 회절선을 해석하여 구했다. 광흡수특성은 상온에서 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3400)를 사용하여 측정하였고, 저온에서는 1200 gr/mm의 grating을 사용한 double grating monochromater(Spex-1680, f=22 cm)로 tungsten-halogen lamp(500 W)의 광을 분광하여 얻은 단색광 단색광원을 사용하고, 시료의 온도조절은 cryogenic system(Air products, CSA-202B)을 사용하여 10~300 K까지 조절하였다. 수광용 detector는 분광용 Si photodetector(Hamamatsu, S1337-33Q)를 사용하였으며, 시료를 투과한 광을 측정하여 광흡수 특성을 환산했다.

3. 실험결과와 고찰

3.1. 결정구조

성장된 단결정의 조성을 원자흡광법 및 ICPS로 분석한 결과 iodine을 과잉으로 첨가한 경우는 5%의 오차 범위내에서 stoichiometric한 조성비와 일치하였다. 그러나 iodine을 과잉으로 첨가하지 않는 경우에는 iodine이 부족하고 antimony와 bismuth가 과잉

표 1. $LA(0)$ and B values of equation (1)

Composition	$a(A)$		$b(A)$		$c(A)$	
	$LA(0)$	B	$LA(0)$	B	$LA(0)$	B
$Sb_{1-x}Se_xI$	8.530	-1.120	10.140	0.091	4.080	0.043
$Sb_{1-x}Se_xI : Co$	8.490	1.215	10.160	0.163	4.100	0.037
$Bi_{1-x}Se_xI$	8.462	0.250	10.154	0.389	4.147	0.048
$Bi_{1-x}Se_xI : Co$	8.413	0.261	10.112	0.394	4.102	0.061
$Sb_{1-x}Bi_xSI$	8.527	-0.067	10.140	0.010	4.089	-0.051
$Sb_{1-x}Bi_xSI : Co$	8.490	-0.080	10.600	0.490	4.018	0.082
$Sb_{1-x}Bi_xSeI$	8.698	0.012	10.412	0.128	4.127	0.063
$Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co$	8.700	-0.030	10.315	-0.185	4.137	0.029

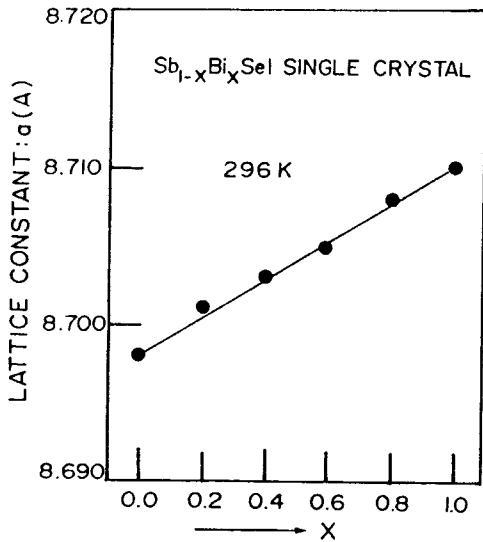


그림 1. $Sb_{1-x}Bi_xSeI$ 단결정의 격자상수 a 의 조성 x 의 의존성.

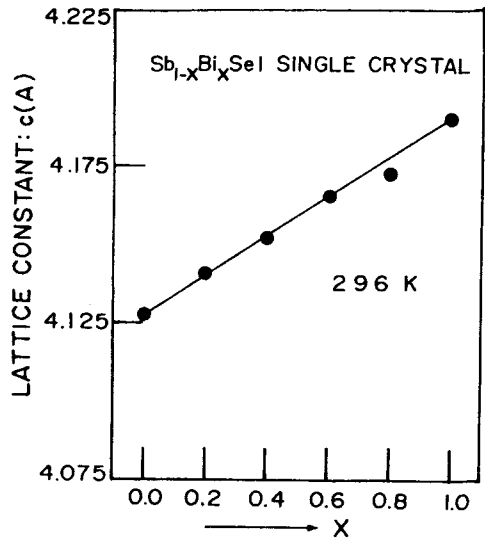


그림 3. $Sb_{1-x}Bi_xSeI$ 단결정의 격자상수 c 의 조성 x 의 의존성.

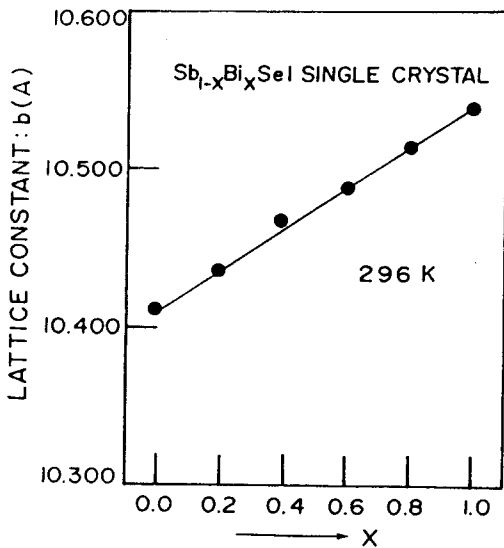


그림 2. $Sb_{1-x}Bi_xSeI$ 단결정의 격자상수 b 의 조성 x 의 의존성.

으로 첨가된 형태로 antimony와 bismuth가 불순물로 작용하여 energy gap이 감소되는 현상이 나타났다.

이들 단결정 분말로부터 얻은 X-ray 회절선을 SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정의 JCPDS card값과 비교된 결과[5]와 비교해 보면 유사한 orthorhombic 구조임을 알 수 있다. 그러므로 이들 X-ray 회절무

SbSI 구조해석 방법과 동일한 방법으로[6, 7] 해석하여 Miller 지수를 구하고 격자상수를 구하면, 격자상수에 조성 의존성은

$$LA(x) = LA(0) + Bx \quad (1)$$

식으로 조성 x 에 따라서 선형적으로 변화되었다. 상수 $LA(0)$ 및 B 의 값은 표 1에 수록했다. 대표적으로 $Sb_{1-x}Bi_xSeI$ 에서 격자상수의 조성 x 의존성은 그림 1, 그림 2 및 그림 3과 같다.

3.2. 광흡수 특성과 광학적 Energy gap

$VA-VI^A-VII^A$ group의 강유전성 광전반도체는 강유전체상이나 상유전체상에서 다같이 간접전이형 energy band gap을 갖고 있기 때문에[8], 흡수계수 α 와 입사광 energy $h\nu$, energy gap E_g 사이에는

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu - E_g) \quad (2)$$

의 관계가 있다[9]. 단결정의 광흡수계수 α 를 시료의 두께 d (cm)라고 할 때 optical density(OD)로 표시하면

$$(\alpha) = 2.303 \frac{1}{d} OD \quad (3)$$

로 표시된다[10]. 광흡수계수를 환산하기 위하여,

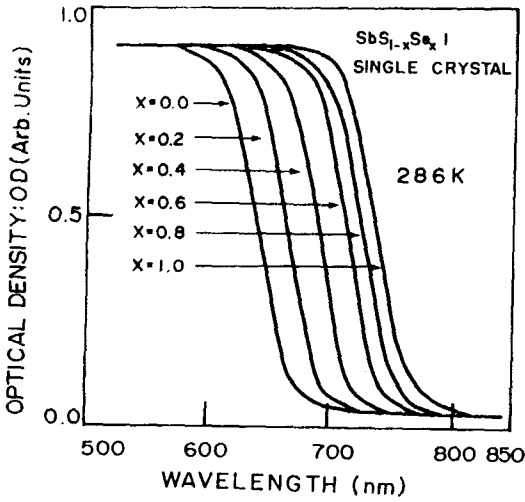


그림 4. $Sb_{1-x}Se_xI$ 단결정의 OD spectrum.

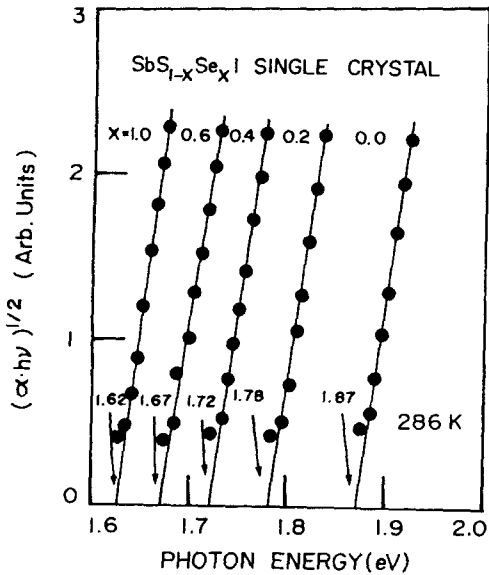


그림 5. $Sb_{1-x}Se_xI$ 단결정에서 $(\alpha hv)^{1/2}$ 과 hv 의 관계.

$Sb_{1-x}Se_xI$, $Bi_{1-x}Se_xI$, $Sb_{1-x}Bi_xSI$, $Sb_{1-x}Bi_xSeI$, $Sb_{1-x}Se_xI:Co$, $Bi_{1-x}Se_xI:Co$, $Sb_{1-x}Bi_xSI:Co$, 및 $Sb_{1-x}Bi_xSeI:Co$ 단결정(두께 0.72 mm)에서 OD spectrum을 구하면, (2)식과 (3)식을 적용하여 energy gap을 구할 수 있다.

대표적인 예로 $Sb_{1-x}Bi_xSeI$ 단결정에서 OD spectrum의 조성 x 의존성을 구하면 그림 4와 같으며, 그림 4로부터 $(\alpha hv)^{1/2} \sim (hv - E_g)$ 의 관계를 작도하면 그림

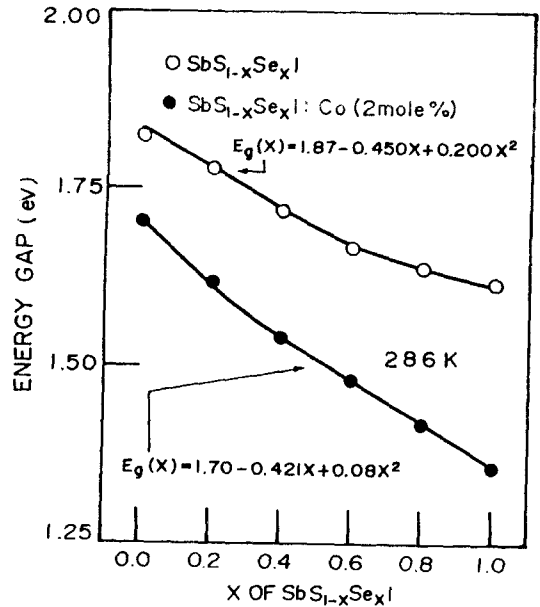


그림 6. $Sb_{1-x}Se_xI$ 및 $Sb_{1-x}Se_xI:Co$ 단결정에서 energy gap의 조성 x 의존성.

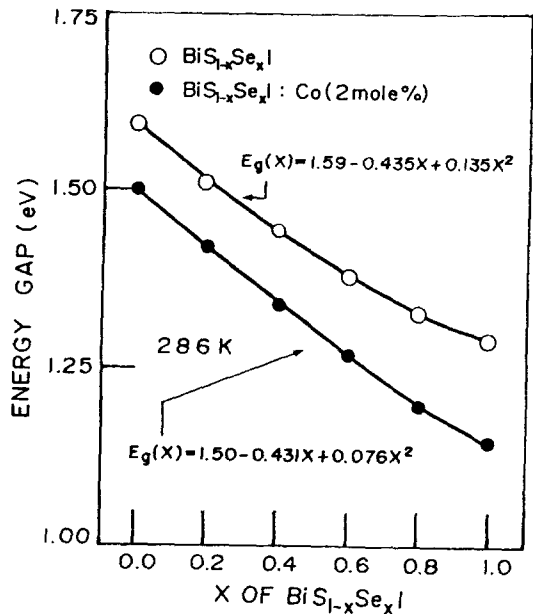


그림 7. $Bi_{1-x}Se_xI$ 및 $Bi_{1-x}Se_xI:Co$ 단결정에서 energy gap의 조성 x 의존성.

5와 같다.

그림 5에서 $(\alpha hv)^{1/2} = 0$ 인 점을 외삽법으로 구하면 (2)식에 의해 energy gap에 해당된다. 293 K에서 순수한 $Sb_{1-x}Bi_xSeI$ 단결정의 energy gap은 조성 x 가

0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0으로 증가함에 따라서 각각 1.87, 1.78, 1.72, 1.67, 1.64, 1.62 eV으로 주어지고, 불순물로 cobalt가 2 mole% 첨가되었을 때 각각 1.75, 1.65, 1.55, 1.46, 1.38, 1.30 eV으로 주어지며, 그림 6과 같이 비선형으로 감소된다. 이들 energy gap에 값은 고용체가 아닌 VA-VI^A-VII^A 화합물반도체에서 타 연구자들 [3]의 결과와 비교해 보면 타당한 값임을 알 수 있으나, cobalt를 불순물로 첨가한 경우는 순수한 단결정에서 보다 약간씩 energy gap이 감소하고 있다. 또한 Sb_{1-x}Bi_xSeI 및 Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co 단결정의 경우 작도하면 energy gap에 조성 x 의존성은 그림 7과 같다.

그림 6 및 그림 7의 결과를 보면 energy gap의 조성 x 의존성이

$$E_g(x) = E_g(0) - ax + bx^2 \quad (4)$$

으로 표시된다. 여기서 E_g(0)는 0K일 때 energy gap이며, a 및 b는 상수이다. 그림 6의 Sb_{1-x}Se_xI 및 Sb_{1-x}Se_xI : Co 단결정의 경우

$$E_g(x) = 1.89 - 0.450x + 0.200x^2 \quad (5)$$

$$E_g^{Co}(x) = 1.70 - 0.421x + 0.080x^2 \quad (6)$$

으로 주어진다.

BiS_{1-x}Se_xI 및 BiS_{1-x}Se_xI : Co 단결정의 경우는 조성 x 의존성이

$$E_g(x) = 1.59 - 0.435x + 0.135x^2 \quad (7)$$

$$E_g^{Co}(x) = 1.50 - 0.431x + 0.076x^2 \quad (8)$$

으로 주어지고, 그림 7과 같다.

Sb_{1-x}Bi_xSI 및 Sb_{1-x}Bi_xSI : CO 단결정의 경우는 조성 x 의존성이

$$E_g(x) = 1.87 - 0.481x + 0.201x^2 \quad (9)$$

$$E_g^{Co}(x) = 1.70 - 0.302x + 0.102x^2 \quad (10)$$

으로 주어지며, 그림 8과 같다.

Sb_{1-x}Bi_xSeI 및 Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co 단결정의 경우는 조성 x 의존성이

$$E_g(x) = 1.62 - 0.739x + 0.409x^2 \quad (11)$$

$$E_g^{Co}(x) = 1.36 - 0.441x + 0.231x^2 \quad (12)$$

으로 주어지고, 그림 9와 같다.

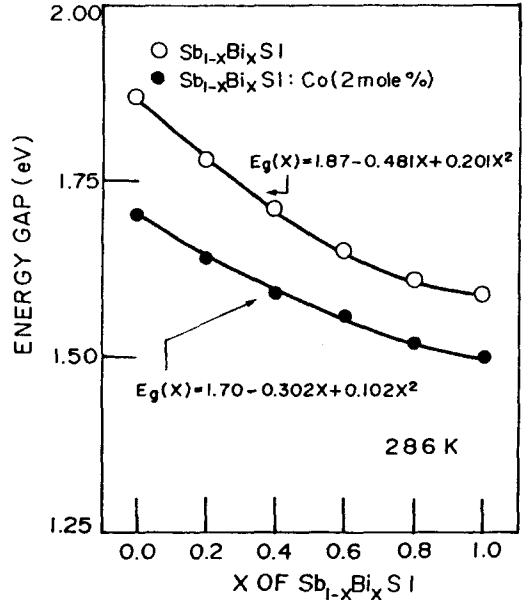


그림 8. Sb_{1-x}Bi_xSI 및 Sb_{1-x}Bi_xSI : Co 단결정에서 energy gap의 조성 x 의존성.

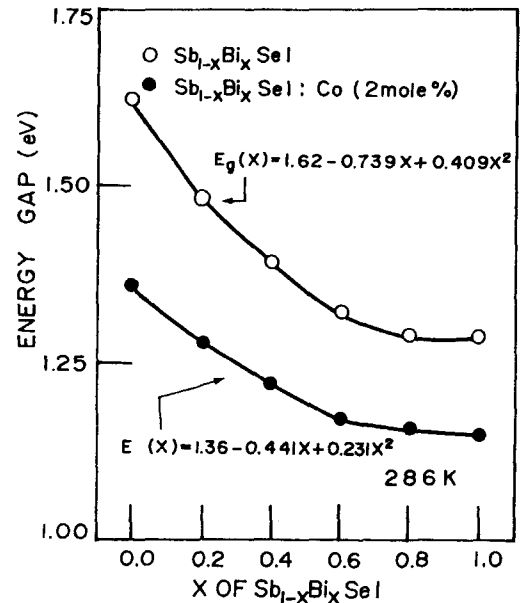


그림 9. Sb_{1-x}Bi_xSeI 및 Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co 단결정에서 energy gap의 조성 x 의존성.

3.3. Cobalt 첨가량에 따른 E_g값의 감소현상

SbS_{1-x}Se_xI, BiS_{1-x}Se_xI, Sb_{1-x}Bi_xSI, Sb_{1-x}Bi_xSeI 단결정에 2 mole%의 cobalt를 불순물로 첨가할 경우

energy gap이 약간씩 감소된다[5]. 그림 6에서 순수한 $SbS_{1-x}Se_xI$ 단결정의 energy gap과 cobalt를 불순물로 첨가한 $SbS_{1-x}Se_xI : Co$ 단결정의 energy gap의 차이는 298 K에서

$$\Delta E_g = E_g(x) - E_g^{Co}(x) = 0.17 - 0.029x + 0.117x^2 \quad (13)$$

으로 주어진다.

$BiS_{1-x}Se_xI$ 및 $BiS_{1-x}Se_xI : Co$ 단결정의 경우는 그림 7에서와 같이

$$\Delta E_g = E_g(x) - E_g^{Co}(x) = 0.09 - 0.004x + 0.059x^2 \quad (14)$$

으로 되며,

$Sb_{1-x}Bi_xSI$ 및 $Sb_{1-x}Bi_xSI : Co$ 단결정의 경우는 그림 8에서와 같이

$$\Delta E_g = E_g(x) - E_g^{Co}(x) = 0.17 - 0.178x + 0.099x^2 \quad (15)$$

으로 된다.

$Sb_{1-x}Bi_xSeI$ 및 $Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co$ 단결정의 경우는 그림 9에서와 같이

$$\Delta E_g = E_g(x) - E_g^{Co}(x) = 0.26 - 0.298x + 0.178x^2 \quad (16)$$

으로 각각 주어진다. (13)~(16)식을 사용하면 임의의 energy gap을 갖는 조성 x 를 찾아낼 수 있다.

Cobalt를 불순물로 첨가했을 때 나타나는 energy gap의 감소현상은, 첨가한 cobalt 불순물이 반도체 energy band에서, 충만대 바로 위에 충만대와 cobalt 불순물 준위의 차이보다 큰 분포의 폭을 갖는 acceptor 준위를 만들고, 이 acceptor 준위의 전자가 광 energy를 받아서 전도대로 여기되므로써 나타나는 현상으로 설명이 가능하지만[11], 이러한 설명은 실험적 사실에 근거한 추상적인 설명으로 앞으로 이론적인 연구가 뒷받침되어야 할 부분이다.

표 2. Observed absorption bands of Co^{2+} ion in $SbS_{1-x}Se_xI : Co$, $BiS_{1-x}Se_xI : Co$, $Sb_{1-x}Bi_xSI : Co$ and $Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co$ single crystals

Composion	X	Co^{2+} (cm^{-1})				Co^{3+} (cm^{-1})	
		${}^4T_2({}^4F)$	${}^4T_1({}^4F)$	${}^4T_1({}^4P)$	${}^5T_2({}^6D)$	${}^3T_1({}^6H)$	${}^3E_3({}^6H)$
$SbS_{1-x}Se_xI : Co$	0.0	4545	6172	13333	6945	9090	11286
	0.2	4546	6173	13333	6944	9089	11285
	0.4	4544	6172	13332	6946	9089	11287
	0.6	4545	6173	13334	6945	9091	
	0.8	4545	6172		6944	9089	
	1.0	4546	6173		6946	9091	
$BiS_{1-x}Se_xI : Co$	0.0	4367	5848	12887	6898	8928	11299
	0.2	4379	5842	12885	6936	8920	11294
	0.4	4392	5834	12880	6974	8912	
	0.6	4404	5827		7014	8904	
	0.8	4409	5820		7050	8896	
	1.0	4417	5814		7092	8888	
$Sb_{1-x}Bi_xSI : Co$	0.0	4545	6172	13333	6945	9090	11286
	0.2	4508	6103	13235	6935	9044	11288
	0.4	4472	6040	13145	6925	9016	11291
	0.6	4437	5976	13066	6916	8988	11294
	0.8	4402	5912	12976	6907	8960	11297
	1.0	4367	5848	12887	6898	8928	11299
$Sb_{1-x}Bi_xSeI : Co$	0.0	4546	6173	13332	6945	9089	11288
	0.2	4517	6098	13234	6974	9048	11287
	0.4	4492	6027	13142	7003	9008	11287
	0.6	4467	5956	13061	7032	8968	11286
	0.8	4442	5885	12974	7061	8928	11286
	1.0	4417	5814	12873	7092	8888	11285
No. of peaks		P_{21}	P_{22}	P_{23}	P_{31}	P_{32}	P_{33}

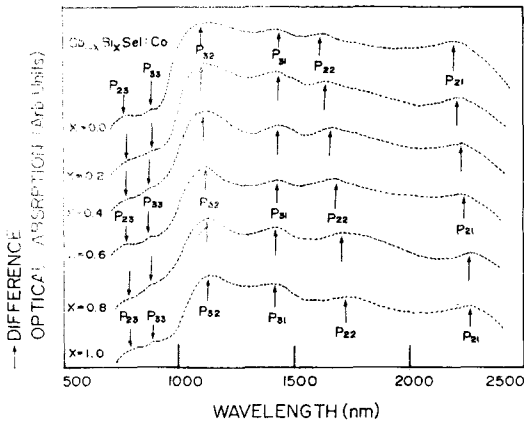


그림 10. $Sb_{1-x}Bi_xSeI:Co$ 단결정의 불순물 광흡수 spectrum.

3.4. Cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 특성

Cobalt를 불순물로 2 mole% 첨가한 $SbS_{1-x}Se_xI:Co$, $BiS_{1-x}Se_xI:Co$, $Sb_{1-x}Bi_xSI:Co$, 및 $Sb_{1-x}Bi_xSeI:Co$ 단결정에서, cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 band들을 구하기 위하여, cobalt를 첨가하지 않은 순수한 단결정을 reference로 하여 광흡수의 차이를 측정하면, $Sb_{1-x}Bi_xSeI:Co$ 단결정의 경우 그림 10과 같다. Cobalt를 첨가한 $SbS_{1-x}Se_xI:Co$, $BiS_{1-x}Se_xI:Co$, 및 $Sb_{1-x}Bi_xSI:Co$ 단결정에서도 유사한 특성이 나타난다. 그림 10에서 P_{33} , P_{32} , P_{31} , P_{23} , P_{22} 및 P_{21} 의 불순물 광흡수 band들을 각 물질의 불순물 광흡수 특성에서 구하면 표 2와 같다. 이들 불순물 광흡수 band는 표 2에서 보면, 물질의 조성에 크게 의존하지 않고, 결정구조가 같을 때 유사한 값으로 주어짐을 알 수 있다.

이들 band들과 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 band[5]와 비교해 보면, 모결정의 주격자점 중에 T_d 대칭점을 갖는 격자점에, 첨가한 cobalt가 Co^{2+} ion 또는 Co^{3+} ion으로 위치하고, 이들 ion들의 기저준위로부터 여기준위의 전자전이에 의하여 나타나는 불순물 광흡수 peak로 볼 수 있으며, 결정장 이론을 [12] 도입하여 해석할 수 있다.

그림 10과 표 2에서 $Sb_{1-x}Bi_xSeI:Co$ 단결정의 경우를 보면 P_{21} band는 조성 x 가 0.0에서 1.0까지 증가될 때 $4,546\text{ cm}^{-1}$ 에서 $4,417\text{ cm}^{-1}$ 까지 변화되었으며, P_{22} , band와 P_{23} band는 각각 $6,173\sim 5,814\text{ cm}^{-1}$ 및 $13,332\sim 12,673\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 변화되었다. P_{31} , P_{32}

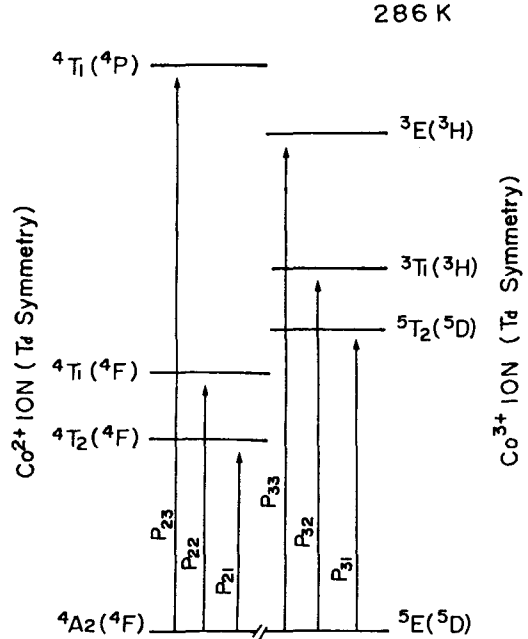


그림 11. T_d symmetry 점에 위치한 Co^{3+} ion 및 Co^{2+} ion의 energy level 모형도와 전자전이 모형도.

및 P_{32} band에서는 각각, $7,092\sim 6,945\text{ cm}^{-1}$, $9,089\sim 8,888\text{ cm}^{-1}$ 및 $11,288\sim 11,285\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 변화되었고, $SbS_{1-x}Se_xI:Co$, $BiS_{1-x}Se_xI:Co$ 및 $Sb_{1-x}Bi_xSI:Co$ 단결정에서도 유사한 변화가 일어났다. 표 2의 cobalt 불순물 광흡수 band에 Co^{3+} 및 Co^{2+} ion에 대한 결정장 이론[12]을 도입하면 P_{21} , P_{22} , P_{23} band는 주격자점의 T_d 대칭점에 위치한 Co^{2+} ion의 기저준위인 $4A_2(4F)$ 준위에서 여기준위인 $4T_2(4F)$ 준위, $4T_1(4F)$ 준위 및 $4T_1(4P)$ 준위로의 전자전이에 의한 광흡수로 해석된다. P_{31} , P_{32} , P_{33} band는 주격자점의 T_d 대칭점에 위치한 Co^{3+} ion의 기저준위인 $5E(5D)$ 준위에서 여기준위인 $5T_2(5D)$ 준위, $3T_1(3H)$ 준위 및 $3E(3H)$ 준위로의 전자전이에 의한 불순물 광흡수 peak이다. 단결정내에서 cobalt ion의 energy 준위와 전자전이에 의한 불순물 광흡수의 모형도는 그림 11과 같다.

4. 결 론

수직 Bridgman 방법으로 $SbS_{1-x}Se_xI$, $BiS_{1-x}Se_xI$, $Sb_{1-x}Bi_xSI$, $Sb_{1-x}Bi_xSeI$, $SbS_{1-x}Se_xI:Co$, $BiS_{1-x}Se_xI:$

Co, $Sb_{1-x}Bi_xSI:Co$, 및 $Sb_{1-x}Bi_xSeI:Co$ 단결정을 성장시켰다. Ingot 합성시 출발원소의 mole 비를 화학양론적인 조성으로 할 때는 iodine이 조성보다 부족한 단결정이 성장되었다. Iodine을 8.6 mole% 과잉으로 첨가할 때 화학양론적으로 조성을 만족하는 단결정이 성장되어서, 본 연구는 iodine을 8.6 mole% 과잉으로 첨가하여 성장시킨 단결정을 사용하였다.

성장된 단결정의 결정구조는 orthorombic 구조이었고, energy band gap 구조는 간접전이형이었다. 광학적 energy gap은 삼원화합물반도체에서 사용되는 $E_g(x) = E_g(0) - ax + bx^2$ 으로 조성 x 의존성이 표현되었다. 불순물로 첨가한 cobalt에 의한 불순물 광흡수 peak는 이들 고용체단결정의 T_d symmetry를 갖는 격자점에 위치한 Sb^{3+} ion 및 Bi^{3+} ion의 자리에 cobalt 원자가 Co^{2+} , Co^{3+} ion으로 치환되고, 이들 ion의 energy 준위들 사이의 전자전이에 의해서 나타남을 결정장 이론으로부터 도출된 cobalt ion의 energy 준위와 비교하여 확인했다.

참고문헌

1. E. Kaldis, Current Topics in Material Science. Vol. 10. (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1982), pp. 55-193.
2. T. A. Pikka and V. M. Fridkin, *Fiz. Tverd. Tela* **10**, 3378 (1968).
3. E. Kaldis, Current Topics in Material Science. Vol. 10. (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1982), pp. 117-119.
4. 박상안, 윤상현, 김화택, 최성휴, 권숙일, 새물리 **30**, 763 (1990).
5. Soonie Jeon, Gijun Cho, Wha-Tek Kim and Sook-il Kwun, *Solid State Comm* **68**, 1043 (1988).
6. 고재모, 윤상현, 김화택, 최성휴, 김형곤, 김창대, 권숙일, 대한진공학회지 **2**, 244 (1992).
7. A. Kikuchi, Y. Oka and E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Jap.* **23**, 337 (1967).
8. J. B. Nelson and D. P. Riley, *Pro. Phys. Soc. (London)* **57**, 160 (1945).
9. K. Nako and M. Balkanski, *Phys. Rev.* **B8**, 5759 (1973).
10. J. J. Pankove, Optical Processes in Semiconductors (Dover Pub. Co., New York, 1971).
11. 今村, 傳田, 山香, 半導體物性測定法(Ohm 社, 東京, 1965), pp. 232-233.
12. K. Sato, H. Tsunoda and T. Teranishi, Proc. 7th Int. Conf. Ter. Mul. Com. (MRS, Snowmass, 1986), pp. 459-464.
13. S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, "Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals" (Academic Press, New York and London, 1970).