

## Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 광학적 Energy Gaps

최 성 휴

조선대학교 자연과학대학 물리학과  
(1994년 5월 26일 접수)

### Optical Energy Gaps of Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> Single Crystals

Sung-Hyu Choe

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea  
(Received May 26, 1994)

**요 약** - Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>( $x=0.00, 0.01, 0.05, 0.10, 0.50$ ) 단결정을 수직 Bridgman 방법으로 성장시키고, 성장된 단결정의 조성 및 결정구조를 조사하고, 광학적 특성을 연구하였다. 성장된 단결정은 pseudocubic 구조이고, 격자상수는 조성  $x$ 가 증가함에 따라 약간씩 감소하였다. 기초 흡수단 영역에서의 광흡수 spectra 측정에서 이 단결정들은 간접전이 및 직접전이 energy gap을 갖고 있으며, 이들 energy gap은 조성  $x$ 가 증가함에 따라 감소하였다. Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정에서 격자상수의 조성 의존성 및 energy gap의 조성 의존성은 조성이  $x=0.00$ 에서  $x=0.016$ 까지는 기울기가 같고,  $x=0.016$ 에서 기울기가 변화되어서  $x=0.016$ 에서  $x=0.50$ 까지는 같은 기울기를 갖고 있다. 이러한 현상은  $x=0.016$ 에서부터 CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>내에 cobalt를 포함한 새로운 물질이 형성되고, 이 물질과  $\alpha$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 사이에 고체용체를 형성하기 때문이다.

**Abstract** - Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>( $x=0.00, 0.01, 0.05, 0.10, 0.50$ ) single crystals which substituted cobalt for cadmium in CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> were grown by the vertical Bridgman technique. The composition and structure of Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystals were analyzed, and the optical absorption were measured. The grown single crystals have a pseudocubic structure and a lattice constant  $a$  which decreases slightly by increasing the composition  $x$ . The optical absorption spectra obtained near the fundamental absorption edge showed that these compounds have a direct and an indirect energy band gap and its value is decreased by increasing the composition  $x$ . The composition dependence of the lattice constant and the optical energy gap in Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystals showed that the slope was the same from  $x=0.00$  to  $x=0.016$  varied at  $x=0.016$ , and was equal from  $x=0.016$  to  $x=0.50$ . These phenomena revealed that solid solution is formed between CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> and CoIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> when  $x \geq 0.016$ .

### 1. 서 론

A<sup>II</sup>-B<sub>2</sub><sup>III</sup>-X<sub>4</sub><sup>VI</sup>로 구성된 삼원 화합물 반도체인 CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 화합물 반도체는 Hahn[1] 등에 의해서 단결정이 성장되었고, 결정구조가 pseudocubic 구조를 갖는  $\alpha$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 형이 보고된 이 후, tetragonal 결정구조에서  $a$ 축과  $c$ 축의 비가  $c/a=2$ 인  $\beta$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 형 및  $c/a=4$ 인

$\gamma$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 형이 존재함이 보고 되고 있다[2, 3].

$\alpha$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 화합물 반도체는 간접전이형 energy band 구조를 가지고 있고, 상온에서  $\alpha$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 화합물 반도체의 간접전이 energy gap은 1.51 eV이며, 직접전이 energy gap은 1.73 eV[4]이기 때문에, 가시광 영역에서 근적외광 영역까지의 광 energy 영역에서 높은 광전감도를 갖고 있어서 photonic device에 응용성이 기대되는 물질의 하나이다.  $\alpha$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 화합물 반도체에 대한 연구는 광학적 energy gap의 측정[5],

이 논문은 1993년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

가시광 영역에서 광학상수 측정[6], 광전기적[7] 및 광전도도 특성[8], 광발광 특성[9], 가전자대의 energy band 구조 연구[10], 광흡수 및 광학적 energy gap의 온도의존성[11] 및  $\alpha$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정을 photoelectrode로 이용한 photo-electrochemical solar cell에 대한 연구[12] 등 많은 연구가 보고 되고 있다.

$\alpha$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 화합물 반도체를 photonic device에 이용하기 위해서는,  $\alpha$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 성장과 전기적 광학적 기본물성 규명 및 불순물 첨가에 의한 기본물성 제어에 대한 연구가 필요하다. 특히  $\alpha$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 와 같은 삼원화합물은  $\alpha$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ingot 합성시, 증기압이 높은 selenium이 부족하게 들어감으로써 화학양론적 조성을 만족시키지 못하여 미결합된 cadmium이나 indium이 불순물로 작용하는 경우가 많아서 과잉의 selenium 첨가가 요구되는 등 화학양론적 조성을 만족하는 단결정 성장이 어렵다.

A<sup>II</sup>-B<sub>2</sub><sup>III</sup>-X<sub>4</sub><sup>VI</sup> 화합물 반도체에 전기저항을 변화시키고, 광전감도를 갖는 광 energy 영역을 증가시키기 위해서, 3d 물질을 불순물로 첨가할 때 나타나는 특성제어에 대한 많은 연구가 최근에 보고 되고 있다 [13]. 3d 물질 중 cobalt를 A<sup>II</sup>-B<sub>2</sub><sup>III</sup>-X<sub>4</sub><sup>VI</sup> 화합물 반도체에 불순물로 첨가할 경우 광학적 energy gap이 감소하며, 첨가된 cobalt량을 증가시키면 광학적 energy gap은 급격히 감소하게 된다[14].

본 연구는 삼원화합물 반도체의 광학적 특성을 규명하기 위하여  $\alpha$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 cadmium 대신에 cobalt를 치환한 Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 화합물 단결정(x=0.00, 0.01, 0.05, 0.10 및 0.50)을 Bridgman 방법으로 성장시키고, 결정구조 규명, 그리고 광흡수 특성 측정 등의 방법을 사용하여 격자상수, 광학적 energy gap의 조성 의존성 등을 규명했다.

## 2. 실험

### 2.1. Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 성장

Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> ingot 합성용 ampoule은 투명석영 관내에 고순도(99.9999%)의 cadmium, indium selenium 및 cobalt 금속을 조성비로 칭량하여 넣고, 합성시 증기압이 크기 때문에 부족한 selenium을 보충하기 위하여 2~6 mole%의 selenium을 과잉으로 첨가한 후 2×10<sup>-6</sup> torr의 진공으로 봉입하여 만들었다. 이 때 전체의 양은 20 g 정도 되도록 하였으며 조성은

x=0.00, 0.01, 0.05, 0.10 및 0.50으로 하였다.

합성용 ampoule은 균일한 온도를 갖는 수평관상 전기로의 중앙에 장치하고 50°C/hr의 승온속도로 300°C 까지 승온시킨 후, 급격한 selenium 증기의 증가로 인한 ampoule의 파괴를 막기 위하여 12시간 유지하여 합성이 이루어지도록 하였다. 다시 50°C/hr의 속도로 600°C 까지 승온시킨 후 금속과 selenium의 발열 반응으로 인한 ampoule의 파괴를 막기 위하여 12시간 유지한 후, 100°C/hr의 속도로 1200°C 까지 승온시켜서 50시간을 유지하여 내부 합성물이 완전히 용융되도록 하였다. 이 때 ampoule을 좌우로 7회전씩 회전하도록 하여 균일한 합성이 되도록 하였다.

합성된 ingot를 끝이 뾰족하게 세공된 단결정 성장용 투명 석영관에 넣고 진공봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이 단결정 성장용 ampoule을 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 장치한 후, 1100°C 로 용융시킨 다음 2~3 mm/hr의 하강속도로 Bridgman 전기로의 하단까지 하강시켜서 Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정을 절단하여 역학적 연마와 화학적 연마를 하여 광흡수 측정용 시편으로 사용했다. X-ray 회절무늬 및 조성분석 시료는 결정 분말을 사용했다.

### 2.2. 특성측정 방법

Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 조성분석은 Energy Dispersive X-ray Analyzer(EDX: Link, AN-10000) 장치를 사용하여 분석하였으며, 이 때 측정된 조성비는 약 0.1%의 오차범위내에서 본 실험에서 요구되는 조성값을 얻을 수 있었다. 성장된 Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 결정구조는 X-ray diffractometer(Rigaku Gigerflex, D/Max  $\gamma$ A)를 사용하여 회절무늬를 기록하고, 이 회절무늬를 해석하여 결정하였다.

광흡수 측정은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (Hitachi, U-3501)를 사용하여 200~3200 nm까지의 영역에서 측정했다. 광학적 energy gap을 구하기 위해서는 600~1000 nm 영역에서 광흡수 spectrum을 정밀하게 측정하였으며, 이 광흡수 spectrum으로부터 조사광의 energy(hv)에 대응되는 광흡수계수( $\alpha$ )를 구하고 ( $\alpha \cdot hv$ )<sup>n</sup>~(hv-E<sub>g</sub>)의 관계로부터 직접전이 및 간접전이의 energy gap(E<sub>g</sub>)을 계산하였다.

## 3. 실험결과와 고찰

3.1. Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 조성 및 결정구조

조성  $x=0.00$ 인  $\alpha$ -CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 경우 Fig. 1과 같은 EDX spectrum을 보여주고 있으며 selenium, indium 및 cadmium에 해당되는 뚜렷한 특성 X-선 peak가 나타나고 있다. 측정에 사용한 시료는 출발 원소의 조성과 0.1% 오차범위내에서 일치하는 조성을 갖는 시료를 사용하였다. 조성  $x=0.50$ 인 Cd<sub>0.50</sub>Co<sub>0.50</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 경우 Fig. 2와 같은 EDX spectrum을 보여주고 있으며 selenium, indium 및 cadmium에 해당되는 뚜렷한 특성 X-선 peak가 나타나고 있다. 조성  $x=0.01$ ,  $x=0.05$ 에서부터는 cobalt 특성 X-선 peak가 나타나지 않는 것처럼 보이나 cobalt 특성 X-

선 세기가 존재하며, 조성  $x=0.01$  및  $x=0.05$ 에서부터는 cobalt 특성 X-선 peak가 그림표에서도 뚜렷이 나타난다.

성장된 Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 결정구조를 분석하기 위하여 분말 X-ray 회절법으로 구한 X-ray 회절 무늬는 조성  $x=0.00$ ,  $x=0.01$  그리고  $x=0.05$ 인 경우는 Fig. 3과 같으며, 조성  $x=0.10$ , 그리고  $x=0.50$ 인 경우는 Fig. 4와 같다. Fig. 3에서 조성  $x=0.00$ 인 CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 경우는 pseudocubic구조의 (111), (220), (311), (400), (331), (422) 및 (333)면에서 뚜렷한 회절무늬 peak가 나타나고 있으며, 조성  $x=0.01$ 인 Cd<sub>0.99</sub>Co<sub>0.01</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정에서도 동일한 회절무늬의 peak가 뚜렷이 나타났다. Fig. 4의 조성  $x=0.10$ 과 조성  $x=0.50$ 인 Cd<sub>0.90</sub>Co<sub>0.10</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 및 Cd<sub>0.50</sub>Co<sub>0.50</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정에서도 (111), (220), (311), (331) 및 (422) 결정면에서 다른 조성에서와 같이 뚜렷한 회절무늬의 peak가 나타났다. X-ray 회절무늬 값과 Hahn 등의 결과[1]와 비교해 보면 Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정은

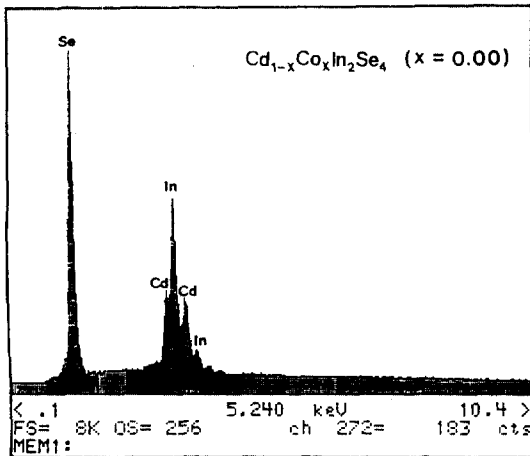


Fig. 1. EDX spectrum of CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal.

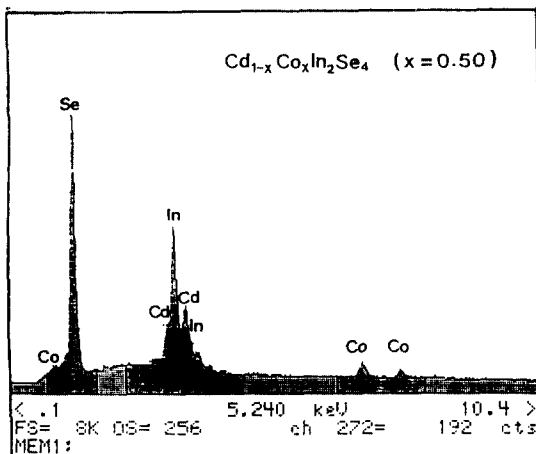


Fig. 2. EDX spectrum of Cd<sub>0.50</sub>Co<sub>0.50</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal.

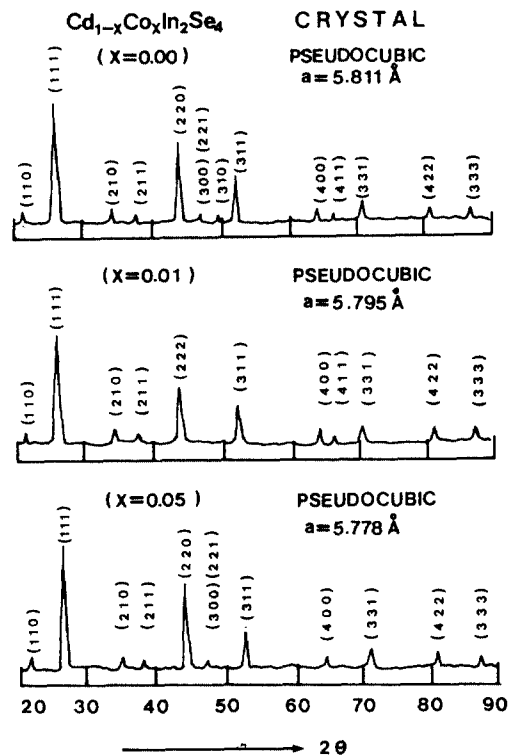


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal powders ( $x=0.00$ ,  $x=0.01$ ,  $x=0.05$ ).

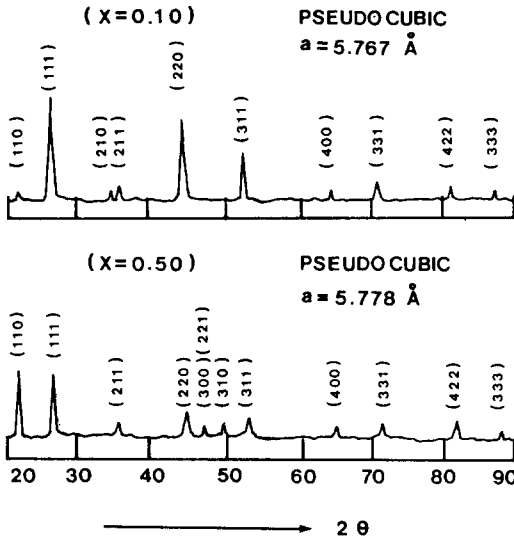


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_4$  single crystal powders ( $x=0.10$ ,  $x=0.50$ ).

pseudocubic의 결정구조를 갖고 있음을 알 수 있다. Nelson-Riley의 보정식[15]을 사용하여  $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_4$  단결정의 격자상수를 구하면 조성  $x=0.00$ 인 경우  $a=5.811 \text{ \AA}$ 으로 Palosz 등[2]이  $\alpha\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$  단결정에서 구한 격자상수  $a=5.815 \text{ \AA}$ 과 비교해 보면 잘 일치한 값이다. 조성  $x$ 가 증가하여 cadmium자리에 대치한 cobalt 양이 증가할 때 격자상수  $a$ 값은 약간씩 감소하고 있다. 조성  $x$ 가 0.01일 때  $a=5.795 \text{ \AA}$ ,  $x=0.05$ 일 때  $a=5.778 \text{ \AA}$ ,  $x=0.10$ 일 때  $a=5.767 \text{ \AA}$ , 그리고  $x=0.50$ 일 때 격자상수  $a=5.778 \text{ \AA}$ 이었다.

조성  $x$ 에 따른  $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_4$  단결정의 격자상수  $a$ 의 변화는 Fig. 5와 같이 조성  $x$ 가 증가하여 cadmium자리에 대치된 cobalt량이 증가할 때 격자상수  $a$ 는 감소된다. Fig. 5의 격자상수의 변화를 보면, 조성  $x=0.00$ 에서  $x=0.016$ 까지는 선형적으로 감소하며,  $x=0.016$ 인 점에서 기울기가 변하여  $x=0.10$ 까지 선형으로 변화되고 있다. 이러한 현상은 cadmium자리에 대치된 cobalt량이  $x=0.016$ 까지 될 때는 불순물로 작용하다가 cobalt량이 증가하여  $x=0.016$  이상 될 때부터는  $\text{CoIn}_2\text{Se}_4$ 가 생성되어서  $\text{CoIn}_2\text{Se}_4$ 와  $\text{CdIn}_2\text{Se}_4$  사이에서 고체용체를 형성하기 때문에 이 영역에서 변화가 나타난 것으로 볼 수 있다.

### 3.2. $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ 단결정의 광흡수 특성

UV-VIS-NIR Spectrophotometer를 사용하여  $\alpha$ -한국진공학회지, 제 3 권 제 2 호, 1994

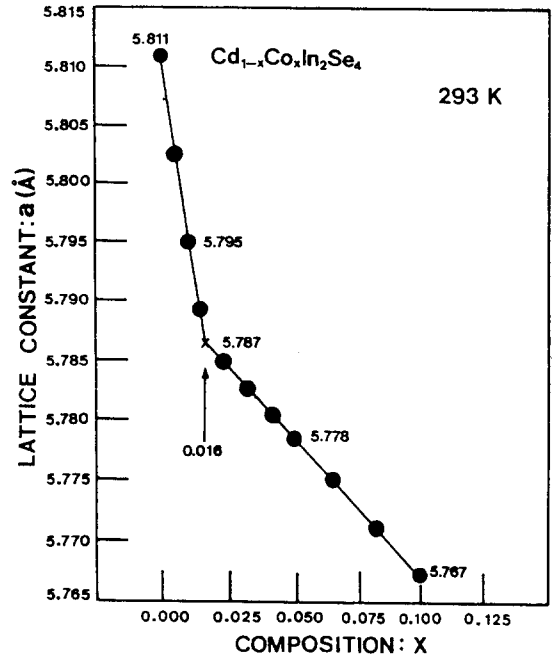


Fig. 5. Lattice constant vs. composition  $x$  in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_4$  single crystals.

$\text{CdIn}_2\text{Se}_4$  단결정의 기초흡수단 영역인 600~1000 nm 영역에서  $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_4$  단결정의 광흡수 spectrum은 조성  $x=0.00$ 인  $\alpha\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$  단결정의 경우는 Fig. 6과 같고, 조성  $x=0.5$ 인  $\text{Cd}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{In}_2\text{Se}_4$  단결정의 경우는 Fig. 7과 같다. 조성  $x=0.00$ 인  $\alpha\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$  단결정의 광흡수 spectrum은 742 nm 영역에서 광흡수 증가가 일어나고 있으나, 조성이  $x=0.01$ ,  $x=0.05$ ,  $x=0.10$  및  $x=0.50$ 인 단결정에서는 cadmium에 대치된 cobalt에 의한 광흡수 peak가 기초흡수단과 중첩되어 나타나고 있으며, 기초흡수단 영역은 cobalt량이 증가될 때 장파장 영역으로 이동되었다.

### 3.3. $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ 단결정의 광학적 Energy Gaps

$\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_4$  단결정의 energy band 구조는 간접전이형이기 때문에 광흡수 spectrum으로부터 광흡수 계수( $\alpha$ )를 환산하고, 입사광의 energy( $h\nu$ )와의 관계를 구하면[16]

$$(\alpha \cdot h\nu)^n \sim (h\nu - E_g) \quad (1)$$

이 된다. (1)식을 사용하여  $n=2$ 일 때 직접전이형 energy gap( $E_{gd}$ )을 구했고,  $n=1/2$ 일 때 간접전이형 ene-

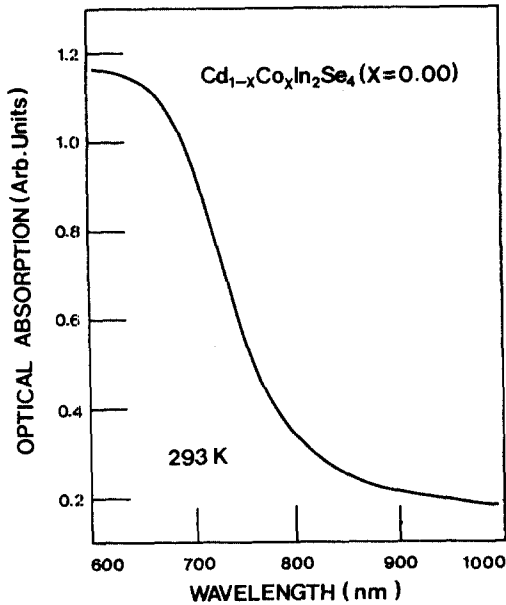


Fig. 6. Optical absorption spectrum of CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal at 293 K.

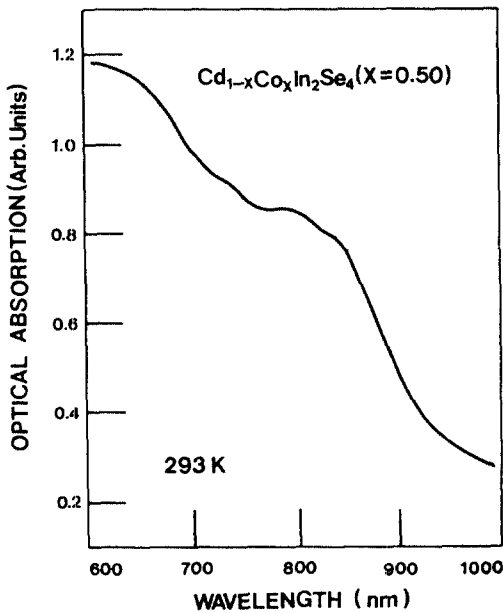


Fig. 7. Optical absorption spectrum of Cd<sub>0.50</sub>Co<sub>0.50</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal at 293 K.

rgy gap( $E_{gi}$ )을 구하였다.

Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정에서  $(\alpha \cdot hv)^2$ 과  $hv$ 와의 관계 및  $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ 과  $hv$ 와의 관계를 구하여 그리면, 조성이  $x=0.00$ 인 CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 경우는 Fig. 8과 같다.

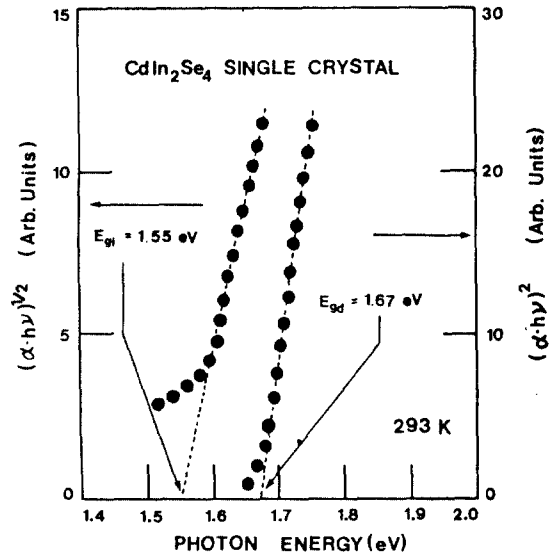


Fig. 8. Plot of  $(\alpha \cdot hv)^n$  the incident photon energy  $hv$  in CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal at 293 K.

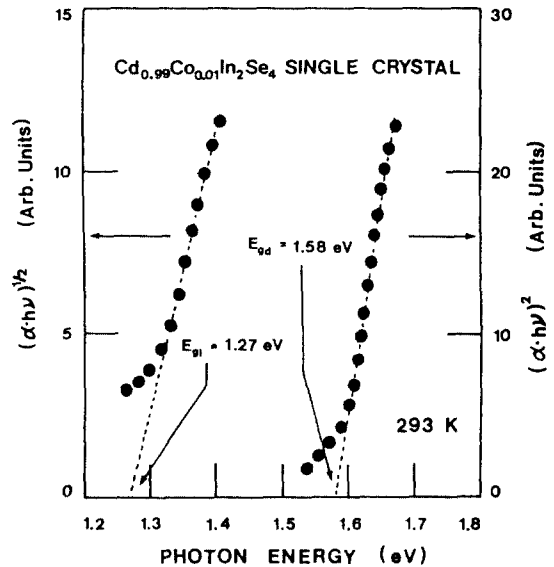


Fig. 9. Plot of  $(\alpha \cdot hv)^n$  the incident photon energy  $hv$  in Cd<sub>0.99</sub>Co<sub>0.01</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal at 293 K.

Fig. 8에서 외삽법으로  $(\alpha \cdot hv)^2=0$ 인 점을 구하면 (1)식에 의해서  $E_{gd}=1.67$  eV로 직접전이형 energy gap이 되며,  $(\alpha \cdot hv)^{1/2}=0$ 인 점을 구하면  $E_{gi}=1.55$  eV가 되고 간접전이형 energy gap이 된다. 이들 energy gap의 값을 Radaustan group[4]이 구한  $E_{gd}=1.73$  eV,  $E_{gi}=1.51$  eV와 비교해 보면 타당한 값이다.

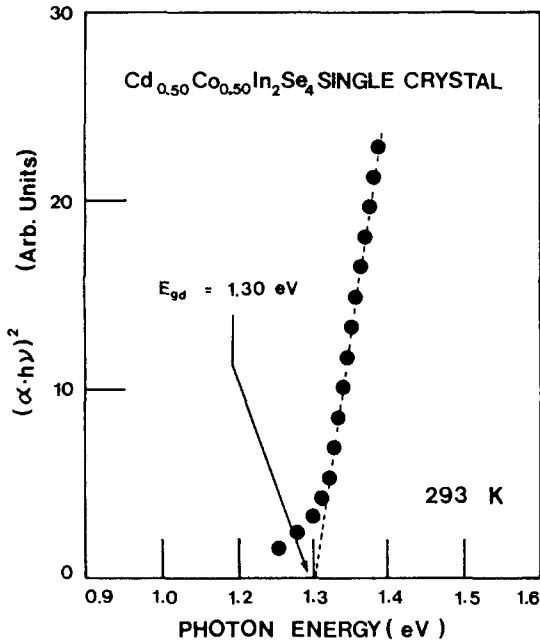


Fig. 10. Plot of  $(\alpha \cdot hv)^2$  the incident photon energy  $hv$  in  $Cd_{0.50}Co_{0.50}In_2Se_4$  single crystal at 293 K.

조성이  $x=0.01$ 인  $Cd_{0.99}Co_{0.01}In_2Se_4$  단결정의 경우는 Fig. 9와 같으며 외삽법으로 (1)식을 적용하여 구한 직접전이형 energy gap  $E_{gd}=1.58$  eV이고 간접전이형 energy gap  $E_{gi}=1.27$  eV로 주어진다. 동일한 방법으로 조성이  $x=0.05$ 인  $Cd_{0.5}Co_{0.05}In_2Se_4$  단결정의 energy gap을 구하면  $E_{gd}=1.50$  eV이고  $E_{gi}=1.02$  eV가 된다. 조성  $x=0.10$ 인  $Cd_{0.9}Co_{0.1}In_2Se_4$  단결정의 energy gap은  $E_{gd}=1.46$  eV,  $E_{gi}=0.84$  eV로 주어진다. 조성  $x=0.50$ 인  $Cd_{0.5}Co_{0.5}In_2Se_4$  단결정의 경우는 Fig. 10과 같이 간접전이형 energy gap은 나타나지 않고 직접전이형 energy gap만  $E_{gd}=1.30$  eV로 나타나고 있다.

조성  $x=0.00$ 에서부터 조성  $x=0.50$ 까지의  $(\alpha \cdot hv)^2$  대  $hv$ 의 그림표로부터 구한 직접전이형 energy gap과 간접전이형 energy gap의 각 조성에 대한 값은 Table 1에 수록했다.  $Cd_{1-x}Co_xIn_2Se_4$  단결정의 직접전이형 energy gap( $E_{gd}$ )와 조성  $x$ 의 그림표를 그리면 Fig. 11과 같이 조성  $x$ 가 증가하면 energy gap은 감소한다. 조성이  $x=0.016$ 까지는 급격히 감소하고, 조성  $x=0.016$ 부터  $x=0.50$ 까지는 서서히 감소한다. 간접전이형 energy gap( $E_{gi}$ )과 조성  $x$ 의 그림표는 Fig. 12와 같이 조성  $x=0.16$ 까지는 급격히 감소하고 조성  $x=0.016$ 부터  $x=0.5$ 까지는 Fig. 11의 직접전이형 energy

Table 1. Direct and indirect energy gap of the  $Cd_{1-x}Co_xIn_2Se_4$  single crystals at 293 K

Composition ( $x$ )	$E_{gd}$ (eV)	$E_{gi}$ (eV)
0.00	1.67	1.55
0.01	1.58	1.27
0.05	1.53	1.02
0.10	1.46	0.84
0.50	1.30	—

$E_{gd}$ =direct energy gap,  $E_{gi}$ =indirect energy gpa.

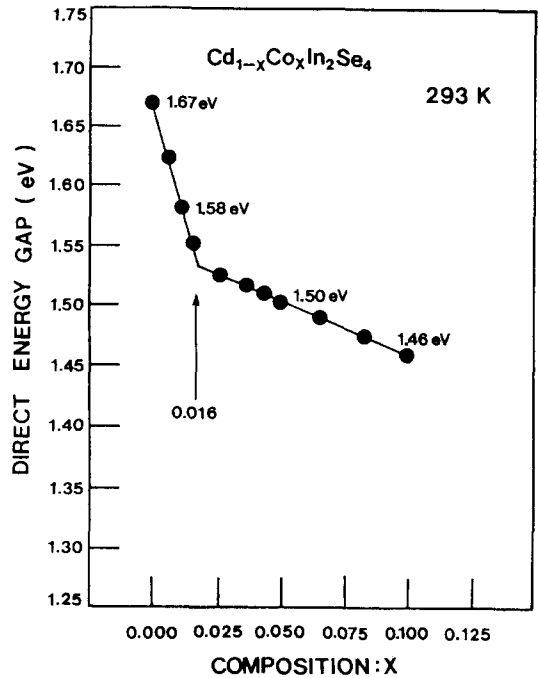


Fig. 11. Direct energy gaps vs. composition  $x$  in  $Cd_{1-x}Co_xIn_2Se_4$  single crystal at 293 K.

gap에 조성  $x$  의존성과 유사하게 서서히 감소하고 있다. 이러한 현상은  $Cd_{1-x}Co_xIn_2Se_4$  단결정의 격자 상수에 조성 의존성에서도 나타난 현상으로  $x=0.016$ 에서부터 새로운 상의 물질이 형성되고 이상의 물질과  $CdIn_2Se_4$  단결정 사이에 고체고용체를 형성하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 10에서 보여준 조성  $x=0.5$ 인  $Cd_{0.5}Co_{0.5}In_2Se_4$  단결정에서 직접전이형 energy gap만 나타나고 간접전이형 energy gap은 나타나지 않는 것은 cobalt에 의한 광흡수가 증가되어서 band gap에 의한 흡수와 겹쳐지기 때문이라고 볼 수 있다.

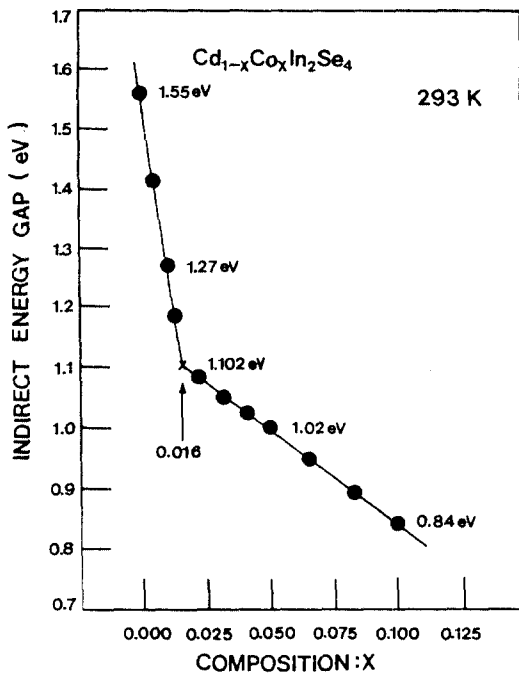


Fig. 12. Indirect energy gaps vs. composition  $x$  in  $Cd_{1-x}Co_xIn_2Se_4$  single crystal at 293 K.

Fig. 11 및 Fig. 12에서 조성  $x$ 가 증가하여 cadmium자리에 대치된 cobalt량이 증가될 때 광학적 energy gap이 감소되는 현상은 두 가지 측면에서 설명될 수 있다. 첫번째는 Sato group이[17] 제시한 model로 삼원화합물인 I-III-VI<sub>2</sub> 물질에 cobalt가 첨가될 때 III<sup>3+</sup> 자리에 Co<sup>2+</sup> ion으로 위치하여 cobalt가 acceptor level을 형성하고, 이 acceptor level로부터 삼원 화합물의 전도대로 electron이 전이되기 때문에 energy gap이 감소되는 것처럼 보이며, cobalt량이 증가될 때 acceptor 준위의 폭이 증가하여 삼원화합물의 층만대와 겹치게 됨으로 층만대의 단이 상승하게 된 것같이 보인다는 model이다. 그러나 이 model은 삼원화합물의 조성이 II족 원소를 포함하고 있고, 이 II족 원소의 자리에 cobalt가 II족 원소를 대신하여 위치할 때는 적용할 수 없으며, cobalt량이 적을 때 급격히 energy gap이 변화되는 현상을 설명하기 어렵다. 두 번째 model은 II족 원소를 포함한 삼원화합물에 cobalt를 첨가할 때 첨가한 cobalt가 II족 원소자리에 Co<sup>2+</sup> ion으로 대치하여 위치함으로써 cobalt를 포함한 새로운 물질이 형성되고 이 형성된 물질과 모체 물질 사이에 고체고용체를 형성하기 때문에 energy gap

이 감소한다는 model로서 A. Zunger[18] 등도 타당성을 동의한 model이다.

Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정에서 조성  $x$ 가 증가하여 cobalt량이 증가될 때 energy gap이 감소되는 현상을 두번째 model로 설명이 가능하다. Cadmium자리에 cobalt가 Co<sup>2+</sup> ion으로 위치하여, Co<sup>2+</sup> ion을 포함한 영역에서 CoIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 등의 화합물을 형성하고 이 CoIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 등의 화합물과 α-CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 화합물이 고체고용체를 형성하고, 이 때 α-CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>는 CoIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 등에 비하여 energy gap이 크고, CoIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 등은 energy gap이 적기 때문에 CoIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 등이 증가하면 이 고체고용체의 energy gap은 감소하기 때문이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 cadmium을 cobalt로 대치했을 때 나타나는 광학적 특성을 규명하기 위하여, 조성이  $x=0.00$ ,  $x=0.01$ ,  $x=0.05$ ,  $x=0.10$  및  $x=0.50$ 인 Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정을 수직 Bridgman 방법으로 성장시켰다. 성장된 Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 조성 및 구조를 분석하고, 광흡수 특성을 측정하여 광학적 energy gap을 구하였다. 본 연구에서 규명한 Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 제반 특성을 요약하면 다음과 같다.

1. 화학양론적 조성을 만족하는 Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정을 과잉의 selenium을 첨가하는 방법을 사용하여 Bridgman 방법으로 성장시켰다.
2. 성장된 Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 결정구조는 X-ray diffraction pattern을 분석하여 구하였으며, 결정구조는 pseudocubic 구조를 갖고 있었으며, 조성  $x$ 가 증가할 때 격자상수  $a$ 는 약간씩 감소하였다.
3. Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 energy gap은 간접전이형과 직접전이형으로 나누어지며, 조성  $x$ 가 증가할 때 이들 energy gap은 감소하였다.
4. Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정에서 격자상수의 조성 의존성 및 energy gap의 조성 의존성은 조성이  $x=0.00$ 에서  $x=0.016$ 까지는 기울기가 같고,  $x=0.016$ 에서 기울기가 변화되어서  $x=0.016$ 에서  $x=0.50$ 까지는 같은 기울기를 갖고 있다. 이러한 현상은  $x=0.016$ 에서부터 CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>내에 cobalt를 포함한 새로운 물질이 형성되고, 이물질과 α-CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 사이에 고체고용체를 형성하기 때문이라고 생각된다.

## 참고문헌

1. H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. D. Storger and G. Storger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279**, 241 (1955).
2. J. Przedmojski and B. Palosz, *Phys. Stat. Sol. (a)* **51**, K1 (1979).
3. James E. Bernard and Alex Zunger, *Phys. Rev.* **B37**, 6835 (1988).
4. L. S. Koval, M. M. Markus, S. I. Radautsan, V. V. Sobolev and A. V. Stanchu, *Phys. Stat. Sol. (a)* **9**, K69 (1972).
5. M. M. El-Nahass, *Appl. Phys.* **A52**, 353 (1991).
6. Rajmund Trykozko and Donald R. Huffman, *J. Appl. Phys.* **52**, 5283 (1981).
7. L. S. Koval and S. I. Radautsan, *Izv. Akad. Nauk. Mold. SSR. Ser. Fiz-Tekh. Nauk* **2**, 429 (1979).
8. N. A. Moldovyan, S. I. Radautsan and V. Z. Chebotaru, *Phys. Stat. Sol. (a)* **110**, 277 (1988).
9. E. Grilli, M. Guzzi, Gao Yuan Kai and L. Mapelli, *Lettere Al Nuovo Cimento* **33**, 246 (1982).
10. A. Baldereschi, F. Meloni, F. Aymerich and G. Mula, *Solid State Commun.* **21**, 113 (1977).
11. A. N. Georgobiani, L. M. Tiginyanu and V. V. Ursaki, *Sov. Phys. Semicond.* **20**, 1201 (1986).
12. R. Tenne, Y. Mirovsky, Y. Greenstein and D. Cahen, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1506 (1982).
13. J. M. Baranowski, J. W. Allen and G. L. Pearson, *Phys. Rev.* **160**, 627 (1977).
14. W. T. Kim, C. S. Yun, H. M. Jung and C. D. Kim, *J. Appl. Phys.* **60**, 2357 (1986).
15. J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc. (London)* **57**, 160 (1945).
16. J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub., New York, 1971), Chap. 3.
17. K. Sato and T. Teranishi, *Physics Monthly* (日本版), **8**, 472 (1987).
18. A. Zunger, *Private Communication* (9th ICTMC, Yokohama, Japan, 1993).