

# Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 및 Co<sup>2+</sup>를 첨가한 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 광학적 특성



## Optical Properties of Undoped and Co<sup>2+</sup>-doped Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> Single Crystals

김덕태  
(Duck-Tae, Kim)

### Abstract

Undoped and Co<sup>2+</sup>-doped Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> single crystals were grown by the Chemical Transport Reaction method using iodine as a transporting agent. The crystal structure of these compounds determined by X-ray diffraction analysis was monoclinic structure. The direct energy gaps of these compounds were measured and the temperature dependence of the optical energy gap were closely investigated over the temperature range 10 - 290 K. The temperature dependence of the optical energy gap is well presented by the Varshni equation. Also the optical absorption peaks of Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal observed, centered at 5437, 6079, 7142, 12950, 13462, 14786 and 15735 cm<sup>-1</sup>, can be explained in terms of the electronic transitions of Co<sup>2+</sup> ions located at Td symmetry of the host materials. According to the crystal-field theory, the crystal-field, Racah and spin-orbit coupling parameters obtained from the absorption bands are given by Dq = 361cm<sup>-1</sup>, B = 655cm<sup>-1</sup> and λ = -284cm<sup>-1</sup>, respectively.

**Key Word(중요용어):** Optical absorption(광흡수), Energy band gap(에너지 띠 간격), Temperature dependence(온도의존), Electronic transition(전자적 전이).

### 1. 서 론

II<sub>4</sub>-IV-VI<sub>6</sub> 계열의 화합물 반도체는 가시 및 근 적외 파장영역에서 광전감도가 우수하며, 고휘도의 형광을 나타내기 때문에 optoelectronic device, nonlinear optics, 그리고 piezoelectric 등에 광범위하게 응용이 기대되는 광전물질로 알려져 있다<sup>1-3)</sup>. 이들 화합물 반도체 가운데 Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub><sup>4)</sup>, Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub><sup>5, 7, 12)</sup>, 그리고 Cd<sub>4</sub>SiS<sub>6</sub><sup>8)</sup> 등의 단결정, 비정질 및 다결정박막들로부터 광흡수, 광전도도, 광발광 등의 전기적, 광학적 메카니즘에 관한 연구들이 보고되어진 바 있으나, 균일한 조성을 갖

는 양질의 단결정 성장이 어렵기 때문에 지속적인 연구가 활발하게 이루어지지 못하고있는 경향이 다. 특히 II<sub>4</sub>-IV-VI<sub>6</sub> 계열의 화합물 반도체 가운데 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 단결정에 관한 연구는 불순물로 코발트를 첨가한 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에 대한 연구<sup>9)</sup>를 제외하고는 현재까지 연구 보고되어진 바 없다.

따라서 본 연구에서는 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 및 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 성장 기법을 확립하고 기본 물성을 규명하기 위하여 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 및 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정을 화학수송법<sup>10)</sup>으로 성장시켜, X-ray 회절 분석으로부터 결정구조를 밝혀내고, 광흡수 특성과 에너지 띠 간격의 온도의존 특성 그리고 불순물로 첨가한 Co<sup>2+</sup> 이온의 불순물 광흡수 특성을 규명했다.

\* : 동아전문대학 전자과  
접수일자 : 1996년 11월 7일  
심사완료 : 1996년 11월 28일

## 2. 실험

$Zn_4GeSe_6$  및  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정은 구성원소인 아연, 게르마늄, 그리고 셀레늄 원소들을(6N) 출발물질로하여 화학수송법(Chemical Transport Reaction method)으로 성장시켰다. 성분원소와 첨가한 불순물인 코발트금속 그리고 수송매체인 iodine(7mg/cc)을 조성비로 칭량하여 내경 10mm, 길이 200mm의 투명석영관 내에 넣고,  $1 \times 10^6$  mmHg의 진공으로 봉입하여 단결정 성장용 앰플(ampoule)을 만들었다. 이때, 불순물로 첨가한 코발트는 2 mole% 로 하였다.

단결정 성장용 앰플을 2-Zone으로 제작된 수평 전기로 내에 넣고  $1000^\circ C$ 에 24시간동안 가열하여 시료가 합성되도록 한 후, 출발물질 층을  $950^\circ C$ , 단결정성장층을  $800^\circ C$ 로 7일 동안 유지하여 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 Yellow-Orange색으로 6mm x 5mm x 2mm 크기였으며, 에칭알칼리속에 2일정도 담가두어 단결정 표면의 iodine이 완전히 제거되었음을 확인한 후, 화학적 조성비(stoichiometric)를 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)로 분석하여 이론값에 잘 만족되는 단결정 시편을 특성 측정용으로 사용하였다.

결정구조와 격자상수는 X-ray diffractometer (Rigaku, Geigerflex, Japan)로 부터 구한 X-ray 회절피크를 해석하여 구하였으며, 광흡수 측정 및 불순물 광흡수특성 측정은 U.V.-VIS.-N.I.R. spectrophotometer (Hitachi-U3501)에 cryogenic system (Leybold RW3)을 장치한 광흡수 측정 system을 사용하여 200nm - 3200nm 파장영역과 10 - 290 K까지의 온도영역에서 각각 측정하였다.

## 3. 실험결과와 고찰

### 3.1. $Zn_4GeSe_6$ 및 $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 결정구조

화학수송법으로 성장시킨  $Zn_4GeSe_6$  및  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 결정구조와 격자상수를 확인하기 위해서 X-ray diffractometer를 사용하여 단결정을 분쇄한 분말시료의 X-선 회절패턴을 얻었다.

그림 1은  $Zn_4GeSe_6$  와  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정 분말시료에 대한 회절피크이다. 결정면 (002), (021), (333) 그리고 (135)에서 뚜렷한 피크가 나타났으며, 순수한  $Zn_4GeSe_6$  단결정에 비하여 코발트를 첨가한  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정은 회절피크의

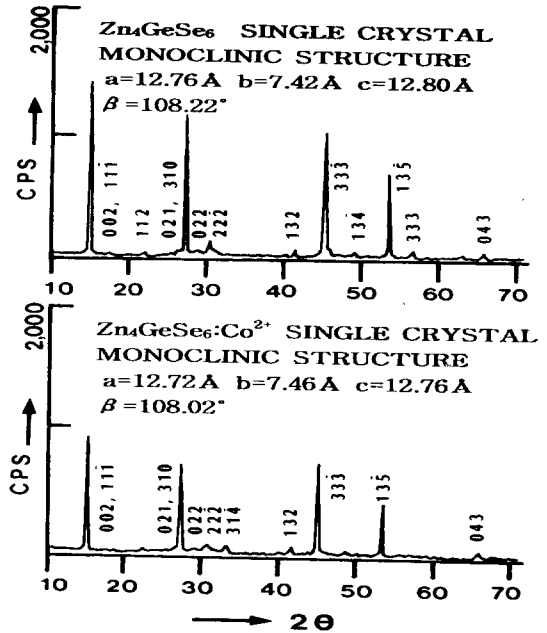


그림 1.  $Zn_4GeSe_6$  및  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 X-선 회절 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $Zn_4GeSe_6$  and  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  single crystals.

강도가 비교적 약하게 나타났다.

분말시료로부터 측정되어진 X-ray 회절 무늬로부터 성장된 단결정의 구조는 002면을 주 피크로 갖는 단사정계(monoclinic)구조임을 확인하였으며, 각각의 회절 피크에 대한 밀러지수(miller indices)는 그림 1에 표시한 것과 같다.

또한, 격자 상수 a, b, c,  $\beta$ 는 그림 1의 X-ray 회절 피크들로부터 해석적인 방법으로 계산한 후, 주어진 격자상수 a, b, c,  $\beta$  값의 우발적 오차를 최소화하기 위해서 최소자승법(Cohen method)을 적용시켜 수치해석법<sup>11)</sup>을 이용하여 계산한 결과  $Zn_4GeSe_6$  단결정의 격자상수는  $a = 12.76 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.42 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.80 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.22^\circ$  이고,  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 격자상수는  $a = 12.72 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.46 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.76 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.02^\circ$  이었다. 이들 값은  $\Pi_4-IV-VI_6$  계열의 화합물 반도체 가운데  $Cd_4GeSe_6$  단결정에서 P. Quenez등이<sup>12)</sup> 구한  $a = 12.82 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.40 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.80 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.36^\circ$  값과 D.T.Kim등이<sup>13)</sup>  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정에서 구한  $a = 12.80 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.41 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.76 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.75^\circ$  값을 비교해 보면 타당한 값이다.

3.2.  $Zn_4GeSe_6$  및  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 광 흡수 특성

U.V.-VIS.-N.I.R. spectrophotometer를 사용하여 290K에서 측정된  $Zn_4GeSe_6$  및  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 광흡수 스펙트럼(optical density)을 그림 2에 나타냈다. 그림 2에 보여준 것과 같이  $Zn_4GeSe_6$  단결정의 기초흡수단 (fundamental absorption edge)영역인 505nm에서 그리고  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정은 572nm에서 급격한 광흡수가 일어남을 각각 관측할 수 있다.

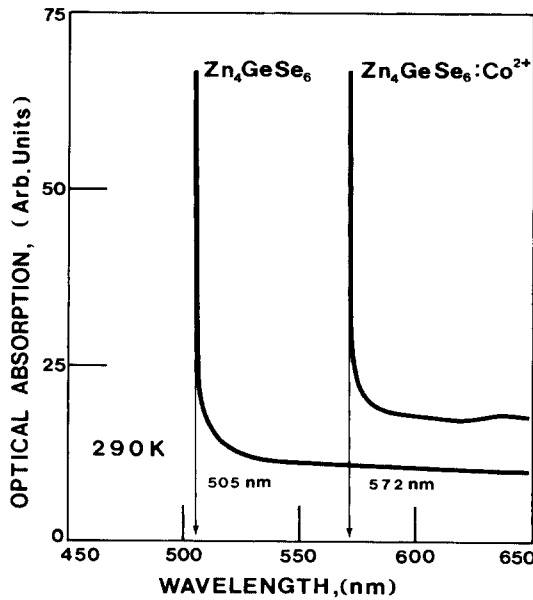


그림 2.  $Zn_4GeSe_6$  및  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 optical density spectrum.

Fig. 2. Optical density spectrum of  $Zn_4GeSe_6$  and  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  single crystals.

$Zn_4GeSe_6$  및  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 에너지 띠 끝(band edge)영역에서 광흡수계수  $\alpha$ 와 입사광 에너지  $h\nu$ 를 구하고, 직접전이형 반도체에서 성립하는 에너지 띠 간격( $E_g$ )과의 관계식<sup>14)</sup>

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)$$

으로부터 광학적 에너지 띠 간격(optical energy gap)을 구하기 위하여,  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과  $h\nu$ 사이의 관계를 각각 구하면 그림 3 및 그림 4와 같다.

$Zn_4GeSe_6$  단결정의 경우, 그림 3에서 외삽법으로  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 구하면 2.452 eV 되는

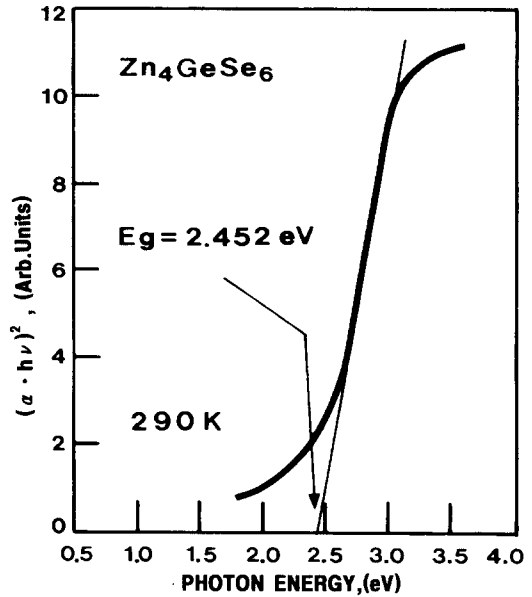


그림 3.  $Zn_4GeSe_6$  단결정에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과  $h\nu$  관계.

Fig. 3. Plotting of  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  and  $h\nu$  for  $Zn_4GeSe_6$ .

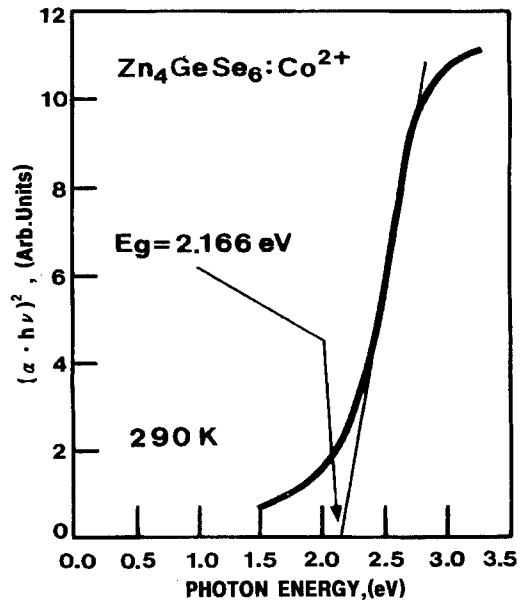


그림 4.  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과  $h\nu$  관계.

Fig. 4. Plotting of  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  and  $h\nu$  for  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  single crystal.

점이 윗식에 의해서 에너지 띠 간격으로 되고, Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 경우, 그림 4에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$  인 점을 구하면 2.166 eV가 된다. 그러므로, 290 K에서 광학적 에너지 띠 간격은 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 단결정의 경우 2.452 eV가 되고, Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 경우는 2.116 eV가 된다.

### 3.3. Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 및 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 에너지 띠 간격의 온도의존성

10 ~ 290 K 온도영역에서 측정된 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 및 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에 대한 에너지 띠 간격의 온도의존성은 그림 5와 같다.

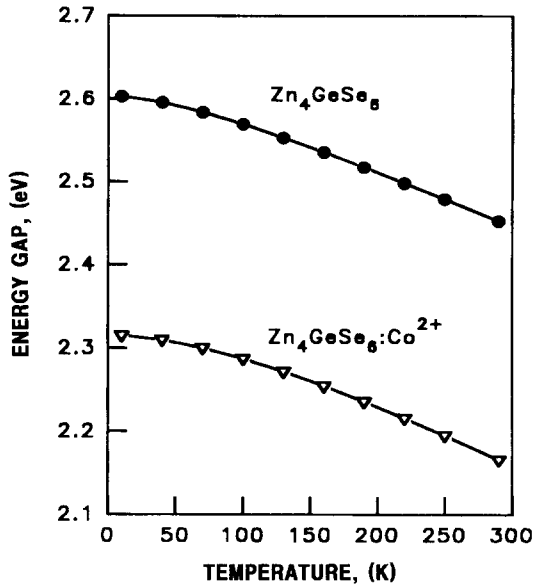


그림 5. Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 및 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 에너지 띠 간격의 온도의존성.

Fig. 5. Temperature dependence of optical energy gap for Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> and Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals.

그림 5에서 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 단결정에 대한 에너지 띠 간격의 온도의존성을 보면 시편의 주위온도가 상온에서 저온으로 내려감에 따라 에너지 띠 간격이 선형적으로 증가하여 70K 이하에서는 완만한 증가를 보이고 있다. 또한 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 에너지 띠 간격에 대한 온도의존성의 경우도 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 단결정에서와 비슷한 양상을 보여준다. 이러한 에너지 띠 간격에 대한 온도의존성은 대부

분의 화합물 반도체에 적용되는 전자-포논 (electron-phonon)의 상호작용에 기인되는 것으로 설명된다<sup>15)</sup>. 전자-포논의 상호작용은 체적과 압력이 일정한 조건에서 에너지 띠 끝 상태 (band edge state)내의 전자의 상호작용 때문에 발생하며, 온도상승에 따라 포논의 수가 증가하여 상호작용이 강하게 되고, 이때, 전자-포논 상호작용에 기여된 전자에너지의 상호작용 부분이 온도에 의존되기 때문이다. 에너지 띠 간격의 온도계수 (temperature coefficient)  $dE_g/dT$ 는 음의 부호 (negative sign) 로써  $10^{-4}$  eV/K 정도의 차원을 갖는다<sup>15)</sup>.

Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 및 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 각각의 온도영역으로부터 구한 에너지 띠 간격의 측정값과 Varshni 방정식<sup>16)</sup>으로부터 구한 계산 값을 표 1에 제시하였다. Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 및 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 에너지 띠 간격의 온도의존성은 표 1에 나타낸 것과 같이 반도체에서 에너지 띠 간격에 대한 온도의존성을 표현하는 Varshni의 실험적인 관계식

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

- 표 1. Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 및 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 광학적 에너지 띠 간격의 온도의존성에 대한 실험 및 이론값의 비교.

Table 1. Comparison of experimental and theoretical temperature dependence of optical energy gap for Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> and Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals.

Zn <sub>4</sub> GeSe <sub>6</sub> single crystal				Zn <sub>4</sub> GeSe <sub>6</sub> :Co <sup>2+</sup> single crystal			
Temp. (K)	meas. (eV)	cal. (eV)	± Δ	Temp. (K)	meas. (eV)	cal. (eV)	± Δ
10	2.597	2.603	0.006	10	2.312	2.315	0.003
40	2.596	2.596	0.000	40	2.310	2.310	0.000
70	2.592	2.584	0.008	70	2.306	2.300	0.006
100	2.580	2.570	0.01	100	2.290	2.287	0.003
130	2.566	2.553	0.013	130	2.280	2.272	0.008
160	2.550	2.536	0.014	160	2.264	2.254	0.01
190	2.520	2.517	0.003	190	2.244	2.236	0.008
220	2.500	2.498	0.002	220	2.220	2.216	0.004
250	2.480	2.479	0.001	250	2.200	2.195	0.005
290	2.452	2.453	0.001	290	2.166	2.166	0.000
E <sub>g</sub> (0) = 2.6038 eV $\alpha = 7.2 \times 10^{-4}$ eV/K $\beta = 110.193$ K				E <sub>g</sub> (0) = 2.3156 eV $\alpha = 9.02 \times 10^{-4}$ eV/K $\beta = 217.736$ K			

에 잘 만족하였다. 여기서,  $E_g(T)$ 는 절대온도  $T$  K에서 에너지 띠 간격,  $E_g(0)$ 는 절대온도 0 K에서의 에너지 띠 간격, 그리고  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 Varshni 상수이다.  $Zn_4GeSe_6$  단결정의 경우  $E_g(0) = 2.6038$  eV이며,  $\alpha = 7.2 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta = 110.193$  K 이었고, 또한  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 경우는  $E_g(0) = 2.3156$  eV,  $\alpha = 9.02 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta = 217.736$  K 이었다.

Varshni 상수  $\alpha$ 와  $\beta$ 는  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정에서 에너지 띠 간격의 온도 의존성<sup>11,31</sup>으로부터 구한  $\alpha = 8.8 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta = 72$  K 그리고,  $\alpha = 8.6 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta = 80$  K와 각각 비교해 보면 타당한 값을 알 수 있다.

### 3.4. $Co^{2+}$ 를 불순물로 첨가한 $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 광흡수 특성.

$Co^{2+}$ 를 불순물로 첨가한  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정에서  $Co^{2+}$ 에 의한 광흡수 spectrum은 그림 6과 같다. 그림 6에서 보여준 것과 같이  $Co^{2+}$ 의 광흡수 피크들은 600nm - 850nm 영역과 1100nm - 2200nm 영역에서 나타나고 있다. 600nm - 850nm 영역의  $Co^{2+}$ 의 광흡수 피크들을 상세히 분리한 그림 7의 광흡수 spectrum을 2차 미분하면 그림 8과 같다.

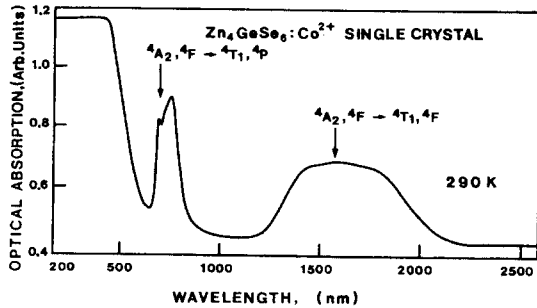


그림 6.  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정에서  $Co^{2+}$ 에 의한 불순물 광흡수 특성.

Fig. 6. Impurity optical absorption spectrum of the  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  single crystals measured at 290K in the 200-2500nm region.

그림 7과 그림 8에서 600nm - 850nm 영역의  $Co^{2+}$ 의 광흡수 피크들은  $15735cm^{-1}$ ,  $14786cm^{-1}$ ,  $13462cm^{-1}$ , 그리고  $12950cm^{-1}$  등 4개의 피크들로 분리됨을 알 수 있다.

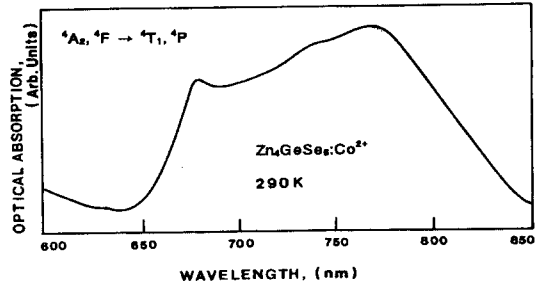


그림 7.  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정에서  $Co^{2+}$ 에 의한 600 - 850nm 영역의 불순물 광흡수 spectrum.

Fig. 7. Impurity optical absorption spectrum of the  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  single crystals measured at 290K in the 600-850nm region.

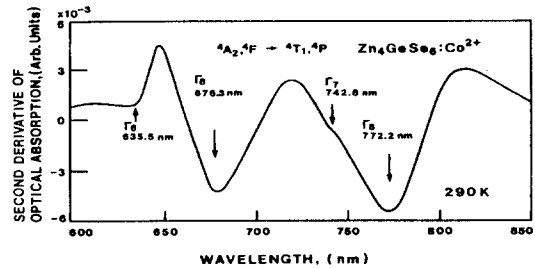


그림 8.  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정에서  $Co^{2+}$ 에 의한 불순물 광흡수 특성의 2차미분.(600 - 850nm 영역)

Fig. 8. Second derivative of impurity optical absorption spectrum for the  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  single crystals measured at 290K in the 600-850nm region.

또한 그림 6에서 1100nm - 2200nm 영역의 피크들은 그림 9, 그림 10에서 보여준 것과 같이  $7142cm^{-1}$ ,  $6079cm^{-1}$ ,  $5437cm^{-1}$  등 3개의 피크들로 분리되고 있다. 그림 6, 그림 7, 그림 8, 그림 9, 그리고 그림 10에서 보여준 것과 같이  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정에서 나타난  $Co^{2+}$ 의 광흡수 피크들과  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정에서<sup>11,21</sup>  $Co^{2+}$ 에 의한 불순물 광흡수 피크들을 비교 검토해 보면, 그림 6의 600nm - 850nm 영역의 피크들은  $Co^{2+}$  이온(Td)의 기준준위인  $^4A_2(^4F)$ 에서  $^4T_1(^4P)$  여기준위로의 전자전이에 해당되며, 1100nm - 2200nm 영역의 피크들은  $^4A_2(^4F)$  기준준위에서  $^4T_1(^4F)$  여기 준위로의 전자전이에 각각 해당된다. 그림 7, 그림 8의

경우 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>p) 여기준위가 1st-order 와 2nd-order spin-orbit coupling affect에 의해  $\Gamma_6, \Gamma_8, \Gamma_7, \Gamma_8$  준위로 분리되고, <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) 기저준위에서 분리된 4개의 여기준위로의 전자전이에 의해서 Co<sup>2+</sup>의 광흡수 피크들이 나타난다. 또한, 그림 9, 그림 10의 경우 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F) 여기준위가 1st-order spin-orbit coupling effect 에 의해  $\Gamma_8 + \Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_6$ 의 3개 준위로 분리되고, <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) 기저준위에서 이들 여기준위로의 전자전이에 의해 Co<sup>2+</sup>의 광흡수 피크들이 나타난다.

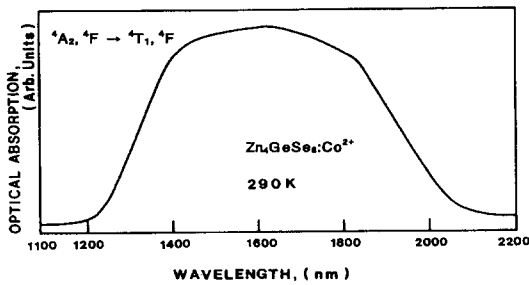


그림 9. Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 Co<sup>2+</sup>에 의한 1100 - 2200nm 영역의 불순물 광흡수 spectrum.

Fig. 9. Impurity optical absorption spectrum of the Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals measured at 290K in the 1100 -2200nm region.

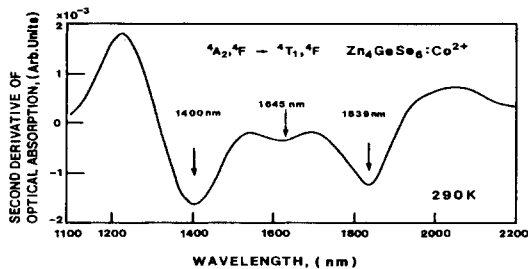


그림 10. Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 Co<sup>2+</sup>에 의한 불순물 광흡수 특성의 2차미분.(1100 - 2200nm 영역)

Fig. 10. Second derivative of impurity optical absorption spectrum for the Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals measured at 290K in the 1100 -2200nm region.

표 2. Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 Co<sup>2+</sup> 이온에 의한 흡수밴드의 피크 위치.

Table 2. Peak positions of the absorption band observed in Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal at 290 K .(units : cm<sup>-1</sup>)

ASSIGNMENT	FINE STRUCTURE	OBSERVED OPTICAL ABSORPTION BAND
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> F)→ <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> F)	18Dq	6503
→ <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> F), $\Gamma_6$	$18Dq - \frac{15}{4} \lambda$	5437
→ <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> F), $\Gamma_8$	$18Dq - \frac{3}{2} \lambda$	6079
→ <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> F), $\Gamma_7 + \Gamma_8$	$18Dq + \frac{9}{4} \lambda$	7142
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> F)→ <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> P)	15B + 12Dq	14155
→ <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> P), $\Gamma_7 + \Gamma_8$	$15B + 12Dq - \frac{3}{2} \lambda'$	13206
→ <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> P), $\Gamma_8$	$15B + 12Dq - \lambda'$	14786
→ <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> P), $\Gamma_6$	$15B + 12Dq - \frac{5}{2} \lambda'$	15735
→ <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> P), $\Gamma_8$	$15B + 12Dq - \frac{3}{2} \lambda' - \frac{1}{2} p$	12950
→ <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> P), $\Gamma_7$	$15B + 12Dq - \frac{3}{2} \lambda' + \frac{1}{2} p$	13462
Dq = 361, B = 655,		
$\lambda = -284.2, p = 512.$		

따라서, Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 Co<sup>2+</sup>이온의 전자준위간의 전자전이에 의한 광흡수와 에너지준위의 분리(energy level splitting)는 그림 11과 같으며, 관측되어진 흡수밴드의 미세구조에 대한 피크위치들은 표 2에 제시하였다.

결정장 이론<sup>17)</sup> 을 도입하여 crystal field parameter Dq를 구하면  $Dq = 361\text{cm}^{-1}$ , 1st-order spin-orbit coupling 상수는  $\lambda = -284.2\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda' = -632.3\text{cm}^{-1}$ , 2nd-order spin-orbit coupling 상수는  $p = 512\text{cm}^{-1}$ , 그리고 Racah 상수는  $B = 655\text{cm}^{-1}$ 로 각각 계산되었다. 이들 값은 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서<sup>13)</sup>  $Dq = 392\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda = -383\text{cm}^{-1}$ , 그리고  $B = 448\text{cm}^{-1}$ 와 비교해 보면 타당한 값이다.

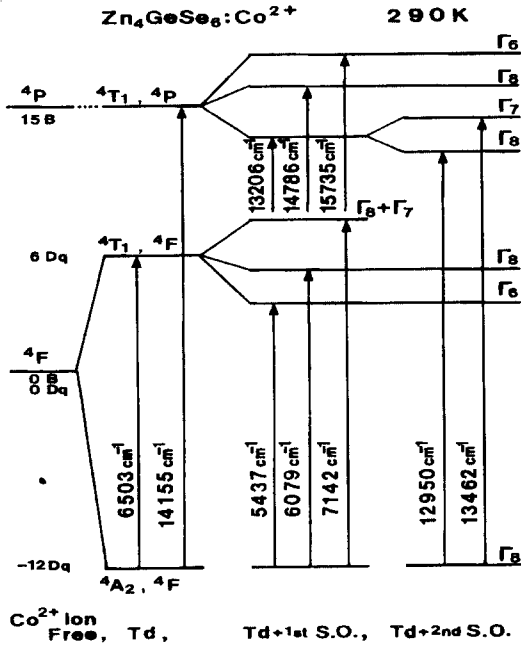


그림 11.  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정에서  $Co^{2+}$  이온의 전자전이에 의한 광흡수와 에너지 준위도.

Fig. 11. Energy level diagram for  $Co^{2+}$  ion in Td symmetry including spin orbit coupling.

#### 4. 결 론

CTR방법으로 성장시킨  $Zn_4GeSe_6$  및  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정은 monoclinic결정구조를 갖고 있었으며,  $Zn_4GeSe_6$  단결정의 격자상수는  $a = 12.76 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.42 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.80 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.22^\circ$  이고,  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 격자상수는  $a = 12.72 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.46 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.76 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.02^\circ$  이었다.

광흡수특성으로부터 구한  $Zn_4GeSe_6$  및  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 광학적 에너지 띠 간격은 290 K에서 2.452 eV와 2.166 eV이었다. 또한 10 - 290 K 온도영역에서 관측된 에너지 띠 간격의 온도의존성은 Varshni의 관계식을 잘 만족하였으며,  $Zn_4GeSe_6$  단결정에서는  $E_g(0) = 2.6038 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 7.2 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,  $\beta = 110.193 \text{ K}$ , 그리고  $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정에서는  $E_g(0) = 2.3156 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 9.02 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,  $\beta = 217.736 \text{ K}$ 로 각각 계산되었다.

$Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정에서  $Co^{2+}$ 에 의한 광흡수 피크들이 5437, 6079, 7142, 12950, 13462, 14786 그리고 15735  $cm^{-1}$ 에서 관측되었다. 이 피

크들은  $Zn_4GeSe_6$ 결정의 Td symmetry를 갖는 주격자점에 위치한  $Co^{2+}$  이온의 에너지 준위간의 전자전이에 의해서 나타남을 확인하였고, 결정장 이론(crystal field theory)으로부터 구한 crystal field parameter, Racah 상수 그리고 spin-orbit coupling 상수들은 각각  $Dq = 361 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 655 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = -284 \text{ cm}^{-1}$ 로 계산되었다.

#### 참 고 문 헌

1. M.Julien-Pouzol, S.Jaulmes, "Redetermination de la Structure du Sulfure de Cadmium et de Germanium,  $Cd_4GeSe_6$ ", Acta Cryst. C51, pp.1966-1968, 1995.
2. A.Manivannan, A.Fujishima, G.Aravamudan, G.V.Subba Rao, "Crystal Growth and Photoelectrochemical Characterization of  $Cd_4BSe_6$ ", Ber. Bunsenges. Phys.Chem. 94, pp.8-12, 1990.
3. S.F.Motrya, V.P.Svitlinets, E.E.Semard, N.I.Dovgoshei, "Thermogravimetric and Mass-spectrometric Studies of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6$ ", Neorganicheskie Materialy 23-9, pp.1543-1546, 1987.
4. E. Kaldis and R. Widmer, "Nucleation and Growth of Single Crystals by Chemical Transport-1", J. Phys. Chem. Solids. 26. p. 1697, 1965.
5. P. Quenez, P. Khodadad, "Etude du systeme  $GeSe_2-CdSe$  Identification du compose  $Cd_4GeSe_6$ ", C. R. Acad. Sc. Paris. 268. p. 2294, 1969.
6. 김덕태,유기수, " $Cd_4GeSe_6$  단결정의 광학적특성에 관한 연구", 새물리 31, p.467, 1991.
7. 김덕태, " $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 광전도도 특성" 전기전자재료학회지, 9-2, pp. 152-158, 1996.
8. E. Kaldis, L. Krausbauer, and R. Widmer, " $Cd_4SiSe_6$  and  $Cd_4SiSe_6$  New Ternary Compounds Synthesis, Photoconductive and Fluorescent properties", J. Electrochem. Soc. Solid State Science. 114. p.1074, 1967.
9. 김덕태, 유기수, 김용석, 박홍이, 김화택, " $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 광학적특성", 한국물리학회보 13-2, KC-PO22, p.545, 1995.
10. R.Nitsche, "The growth of single crystals of

- binary and ternary chalcogenides by chemical transport reactions", J.Phys.Chem. Solids, 17, pp163-165, 1960.
11. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction" Addison-Wesley Pub. Co. Inc., New York. p.363-364, 1977.
  12. P.Quenez, O.Gorochoy, "Preperation Et Proprieties De Monocristaux De Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>", J. Cryst. Growth 26, p.55, 1974.
  13. D.T.Kim. K.S.Yu. C.D.Kim. H.L.Park. and W.T.Kim, "Optical absorption spectra of Undoped and Co-doped Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> Single crystals", J.Mat. Sci. Lett. 12. p.1160, 1993.
  14. J. C. PanKove, "Optical Processes in Semiconductors" Dover Pub. New York. p.35, 1971.
  15. D. Long, "Energy Band in Semiconductors" Interscience, New York. p.55, 1968.
  16. Y.P.Varshni, "Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors", Physica 34, p.149, 1967.
  17. B.N.Figgis, "Introduction to Ligand Fields" Interscience Pub. New York. p.155, 1965.

## 시시소개



### 김덕태

1953년 6월 5일생. 1975년 조선대학교 물리학과 졸업. 1981년 조선대학교 대학원 물리학과 졸업(석사). 1992년 원광대학교 대학원 물리학과 졸업(이박). 1995년-현재 동아전문대학 전자과 조교수.