

ZnIn₂Se₄ 및 ZnIn₂Se₄:Co 단결정의 광학적 특성

최성휴 · 방태환 · 박복남

조선대학교 자연과학대학 물리학과
(1996년 12월 10일 접수)

Optical properties of ZnIn₂Se and ZnIn₂Se₄:Co single crystals

Sung-Hyu Choe, Tae-Hwan Bang and Bok-Nam Park

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea
(Received December 10, 1996)

요 약 - ZnIn₂Se₄ 및 ZnIn₂Se₄:Co 단결정을 합성된 ingot를 사용하여 수직 Bridgman 방법으로 성장시키고, 성장된 단결정의 결정구조와 광학적 특성을 연구하였다. 성장된 단결정은 공간군이 I42 m인 사방정계구조를 가지고 있다. 기초 흡수단 영역에서의 광흡수 spectra 측정으로부터 이 단결정들은 간접전이형 에너지띠 구조를 갖고 있으며, 이 화합물 반도체의 직접전이형 및 간접전이형 에너지 간격은 10 K에서 300 K로 측정 온도를 변화시킬 때 감소하였다. 직접전이 energy gap의 온도계수는 ZnIn₂Se₄ 단결정의 경우는 $\alpha=3.57 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta=519$ K이고, ZnIn₂Se₄:Co 단결정의 경우는 $\alpha=2.79 \times 10^{-4}$ eV/K 및 $\beta=421$ K로 각각 주어졌다. 또한 간접전이 energy gap의 온도계수는 ZnIn₂Se₄ 단결정의 경우는 $\alpha=2.31 \times 10^{-4}$ eV/K 및 $\beta=285$ K이며, ZnIn₂Se₄:Co 단결정의 경우는 $\alpha=3.71 \times 10^{-4}$ eV/K와 $\beta=609$ K이었다. ZnIn₂Se₄:Co 단결정에서 cobalt 불순물에 기인한 6개의 불순물 광흡수 peak가 나타났다. 이들 불순물 광흡수 peak들은 불순물로 첨가된 cobalt가 모체결정의 T_d symmetry site에 Co²⁺ ion으로 위치하고, Co²⁺ ion의 분리된 전자에너지 준위들 사이의 전자전이에 의해 나타난 peak들로 해석된다.

Abstract - Undoped and Co-doped ZnIn₂Se₄ single crystals crystallized in the tetragonal space group I42 m, with lattice constants $a=5.748$ Å and $c=11.475$ Å, and $a=5.567$ Å and $c=11.401$ Å. The optical absorption measured near the fundamental band edge showed that the optical energy band structure of these compounds had an indirect band gap, the direct and the indirect energy gaps of these compounds decreased as temperature changed from 10 to 300 K. The temperature coefficients of the direct energy gaps were found to be $\alpha=3.57 \times 10^{-4}$ eV/K and $\beta=519$ K for ZnIn₂Se₄, and $\alpha=2.79 \times 10^{-4}$ eV/K and $\beta=421$ K for ZnIn₂Se₄:Co. The temperature coefficients of the indirect energy gaps were also found to be $\alpha=2.31 \times 10^{-4}$ eV/K and $\beta=285$ K for ZnIn₂Se₄, and $\alpha=3.71 \times 10^{-4}$ eV/K and $\beta=609$ K for ZnIn₂Se₄:Co, respectively. Six impurity optical absorption peaks due to cobalt are observed in ZnIn₂Se₄:Co single crystal. These impurity optical absorption peaks can be attributed to the electronic transitions between the split energy levels of Co²⁺ ions located at T_d symmetry site of ZnIn₂Se₄ host lattice. The 1st order spin-orbit coupling constant (λ), Racah parameter (B), and crystal field parameter (Dq) are given as -243 cm⁻¹, 587 cm⁻¹, and 327 cm⁻¹, respectively.

1. 서 론

삼원 화합물 반도체인 ZnIn₂Se₄는 공간군이 I42 m인 사방정계 구조[1]로 결정화 되고, 격자상수 $a=5.7905$ Å, $c=11.4490$ Å이며[2], 이 화합물 반도체의 에너지 띠 구

조는 간접전이형이다. 상온에서 ZnIn₂Se₄ 화합물 반도체의 직접전이형 및 간접전이형 에너지 간격은 1.82 eV 및 1.74 eV[3]으로 가시광에서 근적외선 영역까지의 넓은 광 에너지 영역에서 높은 광전감도를 갖고 있기 때문에 optoelectronic device에 응용성이 기대되는 물질의 하나이다. ZnIn₂Se₄ 화합물 반도체를 optoelectronic device에 이용하기 위해서는, ZnIn₂Se₄ 단결정 성장과 전기적 광

*이 논문은 1995년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구 되었음.

학적 기본물성 규명 및 불순물 첨가에 의한 기본물성 제어에 대한 연구가 필요하다. ZnIn_2Se_4 화합물 반도체에 대한 연구는 결정구조와 격자상수[4, 5], 광전도도 측정에 의한 깊은 준위 특성[6,7], 광전기적 기억효과[8], 전도도의 전자상태 및 띠간 전이[9,10], 그리고 n-CdS/p- ZnIn_2Se_4 박막 태양전지에 대한 연구[11] 등이 보고되고 있지만, 순수한 ZnIn_2Se_4 결정에 3 d 전이원소인 cobalt를 첨가하여 성장시킨 물질들의 물성 연구는 Choe[12] 등의 연구를 제외하고는 아직까지 보고된 바 없다.

$\text{A}^{II}\text{-B}_2^{III}\text{-X}_4^{\text{VI}}$ 화합물 반도체에 전기저항을 변화시키고, 넓은 광 에너지 영역에서 광전감도를 갖도록 하기 위해서, 3 d 전이원소를 불순물로 첨가할 때 나타나는 특성 제어에 대한 연구가 보고되고 있다[13]. 특히 3 d 물질중 cobalt를 $\text{A}^{II}\text{-B}_2^{III}\text{-X}_4^{\text{VI}}$ 화합물 반도체에 불순물로 첨가할 경우 광학적 에너지 간격이 감소하며, 첨가된 cobalt량을 증가시키면 광학적 에너지 간격은 급격히 감소하게 된다[15].

본 연구는 삼원화합물 반도체의 광학적 특성을 규명하기 위한 연구의 하나로 ZnIn_2Se_4 단결정과 이 단결정에 cobalt를 불순물로 첨가한 ZnIn_2Se_4 : Co 단결정을 Bridgman 방법으로 성장시키고, X-선 회절무늬를 측정하여 성장된 단결정의 결정구조 격자상수를 구하였으며, 10~300 K 온도 영역에서 광흡수 spectrum을 측정하여 이 결정들의 광학적 에너지 간격을 환산하고, 광학적 에너지 간격의 온도의존성을 규명하였다. 또한 불순물에 의한 광흡수 특성을 측정하여 불순물 광흡수 원인을 규명하였다.

2. 실험

2.1 ZnIn_2Se_4 및 ZnIn_2Se_4 :Co 단결정 성장

Ingot 합성용 ampoule은 투명석영관내에 고순도(99.9999%)의 zinc, indium, selenium 금속을 조성비로 칭량하여 넣고, 합성시 증기압이 크기 때문에 부족한 selenium을 보충하기 위하여 5 mole%의 selenium을 과잉으로 첨가한 후 2×10^{-6} torr의 진공속에서 봉입하여 만들었다. 이때 평량한 시료 전체의 양은 20 gram, 첨가된 cobalt는 2 mole%가 되도록 하였다.

합성용 ampoule은 균일한 온도를 갖는 수평관상 전기로의 중앙에 장치하고 50°C/hr 의 속도로 1200°C 까지 승온시켜서 240시간을 유지하여 내부 합성물이 완전히 용융되도록 하였다. 이 때 ampoule을 좌우로 1분당 7회전

씩 회전하도록 하여 균일한 합성이 되도록 하였다.

합성된 ingot를 끝이 뾰족하게 세공된 단결정 성장용 투명 석영관에 넣고 2×10^{-6} torr의 진공속에서 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 ZnIn_2Se_4 및 ZnIn_2Se_4 : Co 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정을 절단하여 역학적 연마와 화학적 연마를 하여 광흡수 측정용 시편으로 사용하였으며, X-ray 회절무늬 측정용 시료는 결정 분말을 사용했다.

2.2 ZnIn_2Se_4 및 ZnIn_2Se_4 :Co 단결정의 특성 측정

성장된 ZnIn_2Se_4 및 ZnIn_2Se_4 : Co 단결정의 결정구조는 X-ray diffractometer(Rigaku Gigerflex, D/Max γ A)를 사용하여 회절무늬를 기록하고, 이 회절무늬를 해석하여 결정구조와 격자상수를 구하였다. X-ray 회절무늬 해석으로부터 성장된 ZnIn_2Se_4 및 ZnIn_2Se_4 : Co 단결정의 결정구조는 tetragonal 구조이고 격자상수는 ZnIn_2Se_4 인 경우 $\alpha=5.748 \text{ \AA}$ 및 $c=11.475 \text{ \AA}$ 으로 Trah[2]등이 ZnIn_2Se_4 단결정에서 구한 격자상수 $\alpha=5.7905 \text{ \AA}$, $c=11.4490 \text{ \AA}$ 과 비교해보면 잘 일치한 값이다. 또한 ZnIn_2Se_4 : Co 단결정의 격자상수 $\alpha=5.567 \text{ \AA}$, $c=11.401 \text{ \AA}$ 으로 각각 주어졌다.

광흡수 측정은 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여 400~3200 nm까지의 영역에서 측정했다. 광학적 에너지 간격의 온도의존성을 구하기 위해서 UV-VIS-NIR spectrophotometer system에 cryogenic system(APD, CSW-202-6.5)을 부착하여 측정온도를 10 K에서 300 K까지 변화시키면서 400~900 nm의 파장 영역에서 광흡수 spectrum을 정밀하게 측정하였으며, 이 광흡수 spectrum으로부터 광흡수계수(α)를 구하고 광학적 에너지 간격을 계산하였다. 또한 첨가한 cobalt에 의한 불순물 광흡수 특성 측정은 400~3200 nm까지의 영역에서 측정하여 불순물 광흡수 origin을 해석하였다.

3. 실험결과와 고찰

3.1 ZnIn_2Se_4 및 ZnIn_2Se_4 :Co 단결정의 광흡수 특성

저온장치가 부착된 UV-VIS-NIR Spectrophotometer를 사용하여 10 K-300 K까지 온도를 변화시키면서 ZnIn_2Se_4 단결정의 기초흡수단 영역인 650~800 nm 영역에서 측

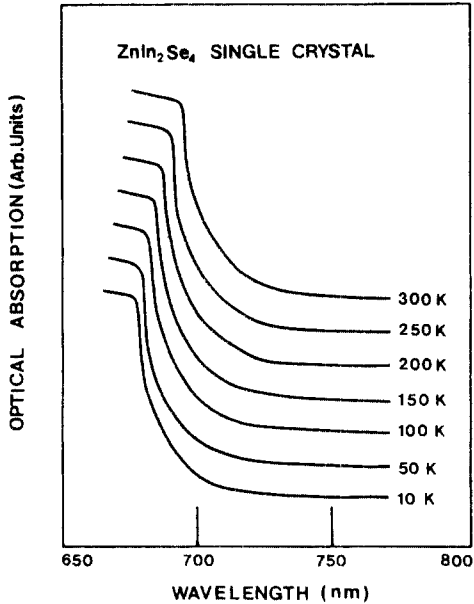


Fig. 1. Optical absorption spectra of ZnIn₂Se₄ single crystal at 10~300 K.

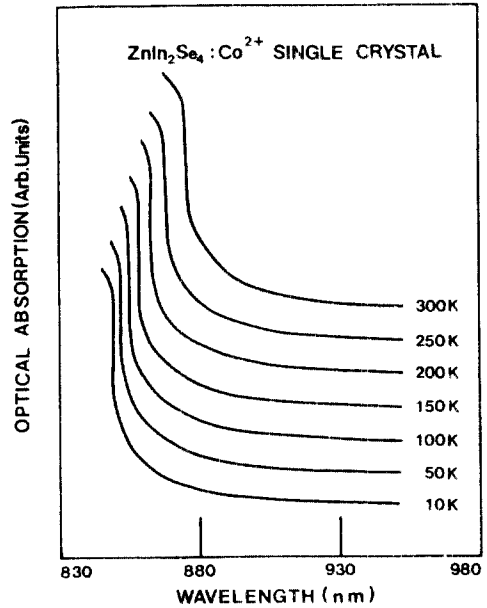


Fig. 2. Optical absorption spectra of ZnIn₂Se₄:Co²⁺ single crystal at 10~300 K.

정한 광흡수 spectrum은 Fig. 1과 같고, ZnIn₂Se₄:Co 단결정의 기초흡수단 영역인 830~980 nm 파장 영역에서 측정된 광흡수 spectrum은 Fig. 2와 같다. Fig. 1의 10 K에서 측정된 ZnIn₂Se₄ 단결정의 광흡수 spectrum에서는 670 nm 영역 부근에서 광흡수 증가가 일어나고 있으며, 측정 온도가 증가하면 광흡수 spectrum은 장파장 영역으로 이동하고 있다. Fig. 2의 10 K에서 측정된 ZnIn₂Se₄:Co 단결정의 광흡수 spectrum에서도 854 nm 영역 부근에서 광흡수 증가가 일어나고 있으며, 측정 온도가 증가하면 광흡수 spectrum도 ZnIn₂Se₄ 단결정에서와 같이 장파장 영역으로 이동되고 있음을 알 수 있다. 또한 cobalt 불순물을 첨가한 ZnIn₂Se₄:Co 단결정의 기초흡수단이 순수한 ZnIn₂Se₄ 단결정의 기초흡수단 보다 장파장 영역으로 이동되었다.

3.2 ZnIn₂Se₄ 및 ZnIn₂Se₄:Co 단결정의 광학적 Energy gaps

따간 광흡수 이론에 의하면 기초흡수단 영역에서 광흡수 계수(α)는 입사광의 energy($h\nu$)에 따라서 변화하며, 광흡수 계수(α)와 입사광의 energy($h\nu$)와의 관계를 구하면[17].

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

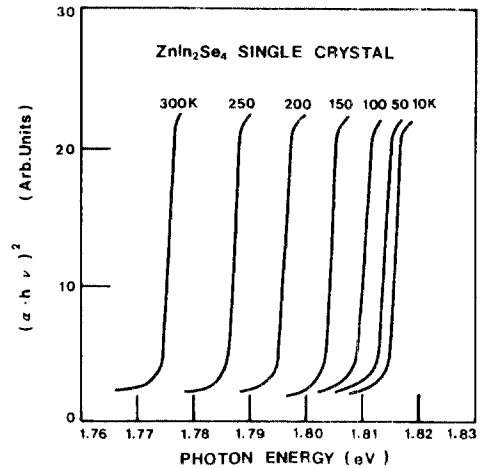


Fig. 3. Plot of $(\alpha \cdot h\nu)^2$ vs. the incident photon energy $h\nu$ in ZnIn₂Se₄ single crystal at 10~300 K.

이 된다. 여기서 A는 전이과정을 결정하는 상수이다. (1)식을 사용하여 $n=2$ 일 때 직접전이형 에너지 간격(E_{gd})을 구했고, $n=1/2$ 일 때 간접전이형 에너지 간격(E_{gi})을 구하였다.

ZnIn₂Se₄ 단결정에서 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과 $h\nu$ 와의 관계를 구하여 그리면 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 외삽법으로 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 구하면 (1)식에 의해서 직접전이형 에너지 간격

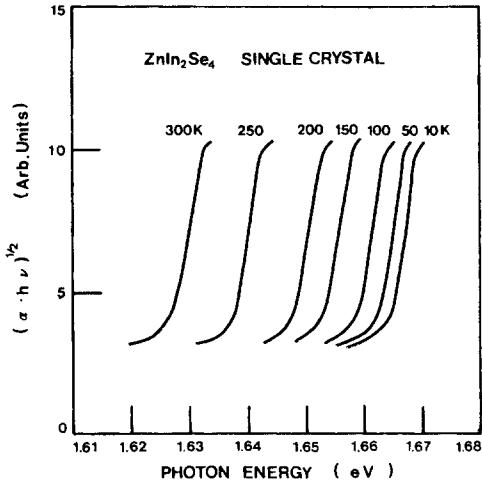


Fig. 4. Plot of $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ vs. the incident photon energy hv in $ZnIn_2Se_4$ single crystal at 10~300 K.

이 되며, 측정온도가 10, 50, 100, 150, 200, 250, 그리고 300 K로 변화할 때 직접전이형 에너지 간격(E_{gd})은 1.815, 1.813, 1.809, 1.803, 1.796, 1.786 및 1.774 eV 이었다. 또한 $ZnIn_2Se_4$ 단결정에서 $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ 과 hv 와의 관계를 구하여 그리면 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 외삽법으로 $(\alpha \cdot hv)^{1/2}=0$ 인 점을 구하면 (1)식에 의해서 간접전이형 에너지 간격이 되고, 측정온도를 10, 50, 100, 150, 200, 250, 그리고 300 K로 변화시키면서 측정한 간접전이형 에너지 간격(E_{gi})은 1.662, 1.660, 1.656, 1.650, 1.644, 1.635, 및 1.624 eV로 각각 주어졌다. 이들 에너지 간격의 값은 Beun 등 [3]이 $ZnIn_2Se_4$ 단결정에서 구한 $E_{gd}=1.82$ eV, $E_{gi}=1.74$ eV와 비교해 보면 타당한 값이다.

같은 방법으로 $ZnIn_2Se_4:Co$ 단결정에서 $(\alpha \cdot hv)^2$ 과 hv 와의 관계 및 $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ 과 hv 와의 관계를 구하여 그리면 Fig. 5 및 Fig. 6과 같다. Fig. 5에서 외삽법으로 $(\alpha \cdot hv)^2=0$ 인 점을 구하면 (1)식에 의해서 직접전이형 에너지 간격이 되며, 측정온도가 10, 50, 100, 150, 200, 250, 그리고 300 K로 변화할 때 $ZnIn_2Se_4:Co$ 단결정의 직접전이형 에너지 간격(E_{gd})은 1.451, 1.449, 1.445, 1.440, 1.434, 1.425, 및 1.413 eV였다. 또한 Fig. 6에서 외삽법으로 $(\alpha \cdot hv)^{1/2}=0$ 인 점을 구하면 (1)식에 의해서 간접전이형 에너지 간격이 되고, 측정온도를 10, 50, 100, 150, 200, 250, 그리고 300 K로 변화시키면서 측정한 $ZnIn_2Se_4:Co$ 단결정의 간접전이형 에너지 간격(E_{gi})은 1.315, 1.313, 1.309, 1.304, 1.297, 1.288 그리고 1.277 eV로 각각 주어졌다.

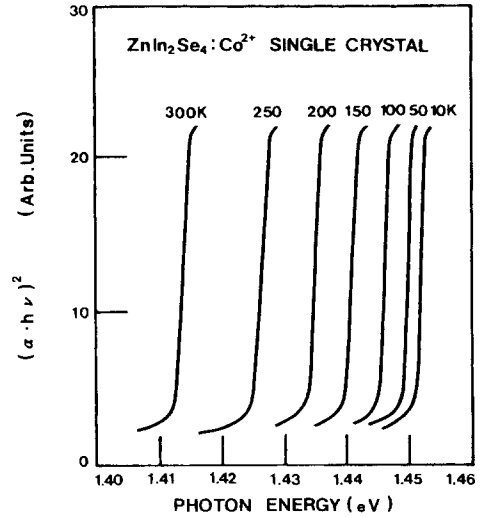


Fig. 5. Plot of $(\alpha \cdot hv)^2$ vs. the incident photon energy hv in $ZnIn_2Se_4:Co$ single crystal at 10~300 K.

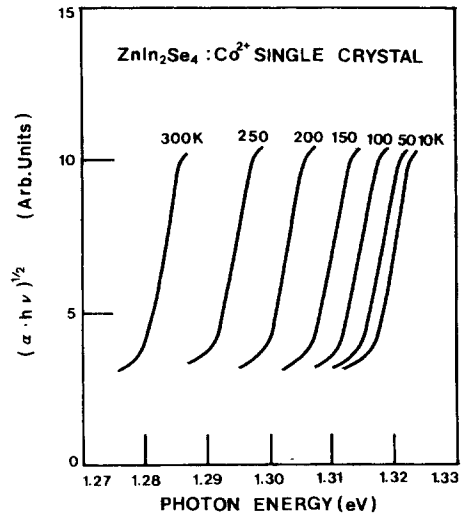


Fig. 6. Plot of $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ vs. the incident photon energy hv in $ZnIn_2Se_4:Co$ single crystal at 10~300 K.

순수한 $ZnIn_2Se_4$ 단결정에 cobalt 불순물을 첨가하여 성장시킨 $ZnIn_2Se_4:Co$ 단결정의 광학적 에너지 간격이 감소하는 현상은 II족 원소를 포함한 삼원화합물에 cobalt를 첨가할 때 첨가한 cobalt가 II족 원소자리에 Co^{2+} ion으로 대체하여 위치함으로써 cobalt를 포함한 새로운 물질이 형성되고 이 형성된 물질과 모체 물질사에 고체용체를 형성하기 때문에 energy gap이 감소한다고 볼 수 있다.

3.3 ZnIn₂Se₄ 및 ZnIn₂Se₄:Co 단결정의 광학적 Energy gap의 온도 의존성

ZnIn₂Se₄ 및 ZnIn₂Se₄: Co 단결정의 광학적 에너지 간격의 온도 의존성은 Varshni 방정식[18]을 사용하여 결정하였다.

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / T + \beta \quad (2)$$

여기서 E_g(0)는 0 K에서 광학적 에너지 간격이며, α 및 β는 Varshni 방정식의 상수이다. Fig. 7은 10 K에서 300 K로 측정온도를 변화시킬 때 ZnIn₂Se₄ 및 ZnIn₂Se₄: Co 단결정의 직접전이형 에너지 간격의 온도 의존성을 보여주고 있다. Fig. 7에서 직접전이형 에너지 간격은 온도가 증가할 때 감소하며, Varshni 방정식의 상수 α, β 및 0 K에서 광학적 에너지 간격 E_g(0)는 ZnIn₂Se₄ 단결정의 경우 3.57 × 10⁻⁴ eV/K, 519 K 및 1.815 eV이며, ZnIn₂Se₄: Co 단결정의 경우는 α, β 및 E_g(0)는 2.79 × 10⁻⁴ eV/K, 421 K 및 1.451 eV로 각각 주어졌다. 또한 Fig. 8은 10 K에서 300 K로 측정온도를 변화시킬 때 ZnIn₂Se₄ 및 ZnIn₂Se₄: Co 단결정의 간접전이형 에너지 간격의 온도 의존성을 보여주고 있다. Fig. 8에서 간접전이형 에너지 간격도 역시 온도가 증가할 때 감소하였으며, Varshni 방정식의 상

수 α, β 및 0 K에서 광학적 에너지 간격 E_g(0)는 ZnIn₂Se₄ 단결정의 경우 2.31 × 10⁻⁴ eV/K, 285 K 및 1.662 eV이며, ZnIn₂Se₄: Co 단결정의 경우는 α, β 및 E_g(0)는 3.71 × 10⁻⁴ eV/K, 609 K 및 1.315 eV로 각각 주어졌다.

ZnIn₂Se₄ 및 ZnIn₂Se₄: Co 단결정의 에너지 간격의 온도 의존성은 대부분의 화합물 반도체에서 나타나는 현상과 같이 온도가 증가하면 광학적 에너지 간격이 선형적으로 감소하며, 실험결과에 기초한 Varshni 방정식으로 잘 표현됨을 알 수 있다.

3.4 ZnIn₂Se₄:Co 단결정의 불순물 광흡수 특성

ZnIn₂Se₄: Co 단결정에서 광흡수 spectrum을 293 K에서 500~2900 nm 영역까지 측정된 결과는 Fig. 9와 같다. Fig. 9에서 보여준 바와 같이 P₁(4972 cm⁻¹, 0.504 eV), P₂(5434 cm⁻¹, 0.817 eV), P₃(6435 cm⁻¹, 0.871 eV), P₄(12195 cm⁻¹, 0.904 eV), P₅(12826 cm⁻¹, 1.508 eV), 그리고 P₆(13650 cm⁻¹, 1.596 eV)의 peak들이 나타났다. Fig. 9에서 P₁-P₂-P₃ group은 Co²⁺ ion의 바닥상태 ⁴A₂(^F)로부터 들뜬상태 ⁴T₁(^F)로의 전자전이에 대응되며, P₄-P₅-P₆ group은 바닥상태 ⁴A₂(^F)로부터 들뜬상태 ⁴T₁(^P)로의 전자전이에 대응된다.

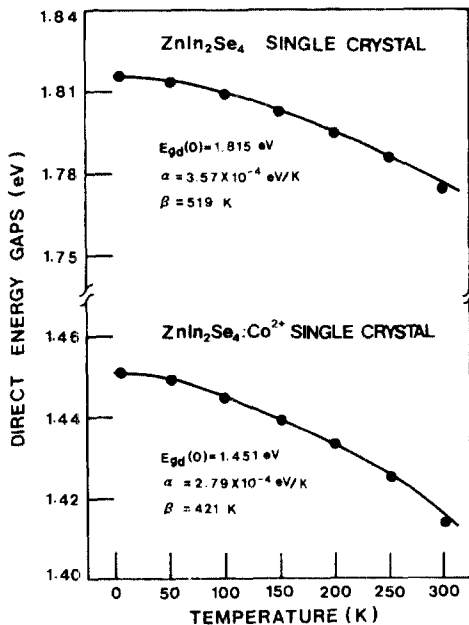


Fig. 7. Temperature dependence of the direct energy gaps of the ZnIn₂Se₄ and ZnIn₂Se₄: Co single crystals at 10~300 K.

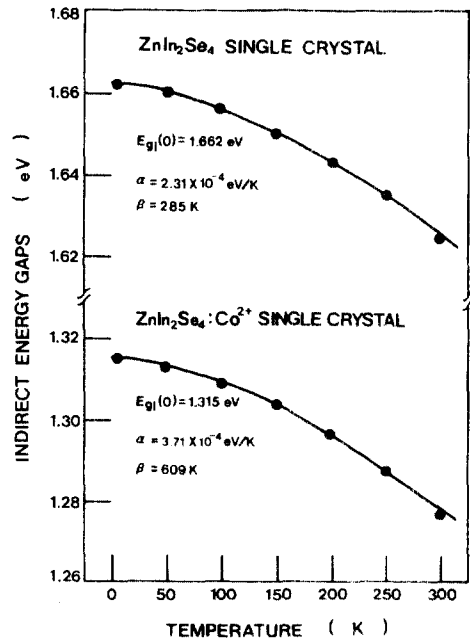


Fig. 8. Temperature dependence of the indirect energy gaps of the ZnIn₂Se₄ and ZnIn₂Se₄: Co single crystals at 10~300 K.

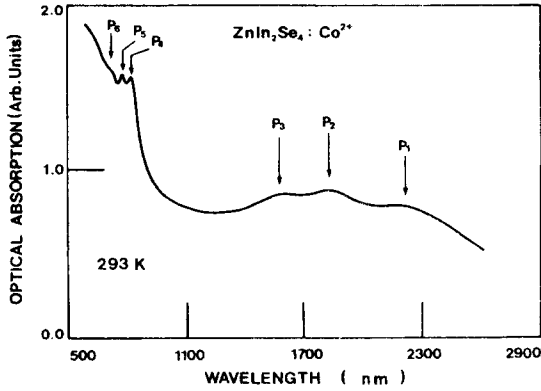


Fig. 9. The optical absorption spectrum due to cobalt in $ZnIn_2Se_4: Co$ single crystal at 293 K.

이들 cobalt에 의한 광흡수 peak와 유사한 결정구조를 갖는 $ZnS: Co^{2+}$ [19], $ZnSe: Co^{2+}$ [19, 20], $CdS: Co^{2+}$ [21], $CdSe: Co^{2+}$ [22] 그리고 $HgS: Co$ [23] 결정에서 cobalt에 의한 광흡수 peak를 비교해 보면 T_d 대칭점에 위치한 Co^{2+} ion의 energy준위 사이에서 전자전이에 의한 광흡수 peak임을 알 수 있다.

$ZnIn_2Se_4$ 단결정은 tetragonal 결정구조를 갖고, $ZnIn_2Se_4$ 단결정에서 zinc 원자는 정사면체의 4개의 꼭지점에 존재하는 4개의 selenium과 tetrahedral bond를 형성하고 있다[2]. $ZnIn_2Se_4$ 에서 zinc는 tetragonal D_{2d} symmetry site에 들어가지만 cubic T_d 에서 tetragonal D_{2d} 로 갈 때 distortion에 의한 영향이 극히 적기때문에[24] 근사적으로 cubic crystal field를 적용할 수 있다. Zinc 원자와 대치된 cobalt 원자는 cubic crystal field를 갖는 T_d symmetry점으로 볼 수 있으므로 cubic crystal field에 대한 결정장 이론을[25] 도입하면 cobalt가 Co^{2+} ion으로 ion화 되면 기저상태는 4F 상태이며, 여기상태는 4P 상태로 된다. Co^{2+} ion이 T_d symmetry점에 위치하여 약한 T_d 결정장을 받게 되면 4F 의 기저 상태는 4A_2 , 4T_2 , 4T_1 상태로 분리되고, 4P 상태는 4T_1 상태로 된다. T_d 결정장내에 있는 Co^{2+} ion은 spin-orbit coupling 상호작용을 하기 때문에 1st-order spin-orbit coupling 효과에 의해서 T_d 결정장내에서 분리된 Co^{2+} ion의 energy준위는 다시 분리된다. 즉, T_d 결정장내에서 $^4A_2(^4F)$ 상태는 1st-order spin-orbit coupling 효과에 의해 Γ_8 상태로 되며 기저상태가 된다. $^4T_2(^4F)$ 상태는 Γ_8 상태, Γ_8 상태, $\Gamma_7 + \Gamma_8$ 상태로 분리되며 λ 와 ζ 사이에는 $\lambda=1/2\zeta$ 의 관계가 성립되며, 분리된 폭은 4λ 에 해당된다. $^4T_1(^4P)$ 상태는 $\Gamma_7 + \Gamma_8$ 상태, Γ_8 상태, Γ_8 상태로 분리되며 λ ,

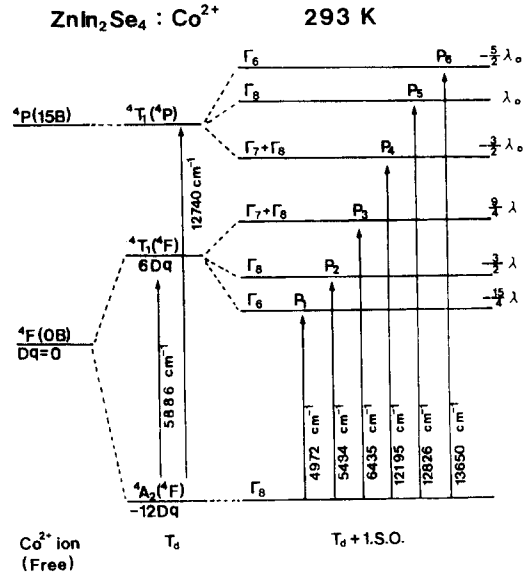


Fig. 10. Energy level splitting and transition energies of Co^{2+} ion in $ZnIn_2Se_4: Co$ single crystal at 293 K.

와 ζ 사이에는 $\lambda=1/3\zeta$ 의 관계가 있으며, 분리된 폭은 4λ 가 된다. 4λ 및 $4\lambda_0$ 의 상대적인 값을 구하면 $4\lambda=6\lambda$ 및 $4\lambda_0=4\lambda$ 가 된다. Co^{2+} ion에 대한 자유상태의 energy준위, T_d symmetry점에 위치한 Co^{2+} ion의 energy 준위 분리 및 T_d symmetry점에 위치한 Co^{2+} ion이 spin-orbit coupling 효과로 energy 준위가 분리된 양상과 기저준위인 $^4A_2(^4F)-\Gamma_8$ 준위에서 여기준위로의 전자전이 energy를 $ZnIn_2Se_4: Co$ 단결정에서 구한 값과 Co^{2+} ion의 energy 준위간 전이에 대한 schematic diagram은 각각 Fig. 10과 같다.

$^4A_2(^4F)$ 기저준위에서 $^4T_1(^4F)$ 여기준위로의 전자전이에 의한 광흡수 peak와 이 peak에 대응하는 세부구조와의 관계를 적용하여 spin-orbit coupling parameter λ 를 구하면 $\lambda=-243 \text{ cm}^{-1}$, crystal field parameter $Dq=327 \text{ cm}^{-1}$, 그리고 Racah parameter $B=587 \text{ cm}^{-1}$ 로 각각 주어졌다. 이들 spin-orbit coupling parameter λ , crystal field parameter Dq , Racah parameter B 의 측정값과 유사한 결정구조를 갖고 있는 $ZnS: Co^{2+}$ 단결정에서[19] 구한 $\lambda=195 \text{ cm}^{-1}$, $Dq=375 \text{ cm}^{-1}$, 그리고 $B=610 \text{ cm}^{-1}$ 의 값과 비교해 보면 잘 일치한다.

이상의 실험결과로부터 $ZnIn_2Se_4: Co$ 단결정에서 cobalt에 기인하여 나타나는 불순물 광흡수 peak는 zinc에 대치하여 T_d symmetry점에 위치한 cobalt가 Co^{2+} ion으로 위치하고, Co^{2+} ion의 분리된 에너지 준위간의 전

자전이에 의해 나타나는 광흡수 peak임을 알 수 있다.

4. 결 론

수직 Bridgman 방법으로 성장시킨 ZnIn₂Se₄ and ZnIn₂Se₄: Co 단결정의 공간군은 *I*42 *m*인 사방정계구조를 갖고, ZnIn₂Se₄ 및 ZnIn₂Se₄: Co 단결정의 격자상수 *a*₀ 와 *c*₀는 5.748 Å, 11.475 Å 및 5.617 Å, 11.401 Å이었다. ZnIn₂Se₄ 단결정의 직접전이형 및 간접전이형 에너지 간격은 10 K에서 1.815 및 1.662 eV 이고, 또한 ZnIn₂Se₄: Co 단결정의 직접전이형 및 간접전이형 에너지 간격은 10 K에서 1.451 및 1.315 eV로 각각 주어졌으며, 광학적 에너지 간격은 온도가 증가함에 따라서 약간씩 감소하였다. ZnIn₂Se₄ 및 ZnIn₂Se₄: Co 단결정의 직접전이형 에너지 간격 (*E*_{gd})의 온도계수는 $\alpha=3.57 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta=519$ K 및 $\alpha=2.79 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta=421$ K 이며, 또한 ZnIn₂Se₄ 및 ZnIn₂Se₄: Co 단결정의 간접전이형 에너지 간격(*E*_{gi})의 온도계수는 $\alpha=2.31 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta=285$ K 및 $\alpha=3.71 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta=609$ K이었다. 이 화합물 반도체의 광학적 에너지 간격의 온도의존성은 Varshni방정식을 잘 만족하였다. ZnIn₂Se₄: Co 단결정에서 cobalt에 기인하여 나타나는 광흡수 peak는 zinc 자리에 대치하여 들어간 cobalt가 모체결정의 T_d symmetry점에 Co²⁺ ion으로 위치하고, Co²⁺ ion의 분리된 전자에너지 준위들 사이의 전자전이에 의해 나타난 peak들로 해석된다.

참고문헌

- H. Hahn G. Frank, W. Klingler, A. D. Storer, and G. Storer, Z. Anorg. Allg. chem. 279, 241(1955).
- H.-P. Trah and V. Krämer, Zeitschrift für Kristallographie, 173, 199 (1985).
- J. A. Beun, R. Nitsche, and M. Lichtensteiger, Physica, 27, 448 (1961).
- L. Gastaldi, M. G. Simeone, and S. Viticoli, J. Sol. Stat. Chem. 66, 251 (1987).
- R. Marsh and W. R. Robinson, J. Sol. Stat. Chem. 73, 591 (1988).
- S. Gariazzo and A. Serpi, Phys. Rev. B41, 7718 (1990).
- P. Manca, F. Raga, and, A. Spiga, phys. stat. sol.(a) 16, K105 (1973).
- J. Filipowicz, N. Romeo, and L. Tarricone, Sol. Stat. Commun. 38, 619 (1980).
- G. Margaritondo, A. D. Katmani, and F. Levy, phys. stat. sol. (b) 103, 725 (1981).
- N. M. Mekhitev, Z. Z. Guseinov, and É. Yu. Salaev, Sov. Phys. Semicond. 18, 677 (1984).
- F. J. Garcia and M. S. Tomar, Thin Solid Films, 69, 137 (1980).
- S. H. Choe, B. K. Park, K. S. Yu, S. J. Oh, H. L. Park, and W. T. Kim, Cryst. Res. Technol. J. Phys, 31, 201 (1996).
- S. H. Choe, B. K. Park, K. S. Yu, S. J. Oh, H. L. Park, and W. T. Kim, J. Phys. Chem. Solids, 56, 89 (1995).
- G. R. Cronin and R. W. Haisty, J. Electrochem. Soc., 111, 874 (1964).
- W. T. Kim, C. S. Yun, H. M. Jung, and C. D. Kim J. Appl. Phys. 60, 2357 (1986).
- J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc (London) 57, 160 (1945).
- J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors" (Dover Pub., New York, 1971) chap. 3.
- Y. P. Varshni, Physica, 34, 149 (1967).
- Herbert H. Wraكليem, J. Chem. Phys. 36, 2117 (1962).
- A. Fazzio, M. J. Caldas, and A. Zunger, Phys. Rev. B30, 3430 (1984).
- R. Pappalardo and R. E. Dietz, Phys. Rev. 123, 1188 (1961).
- D. Buhmann, H. J. Schulz, and M. Thiede, Phys. Rev. B24, 6221 (1981).
- S. H. Choe, K. S. Yu, J. E. Kim, H. Y. Park, and W. T. Kim, J. Mater. Res. 6, 2677 (1991).
- Igor. Aksenov, Tetsuya Kal, Nobuyuki Nishikawa, and Katuaki Sato, Jpn. J. Appl. phys. 32, L516 (1973).
- Thomas M. Dunn, "Crystal Field Theory" (Jhon, Weatherhill, 1965).