

Optical Properties of Undoped and Doped Zn₄SnSe₆ Single Crystals

李基亨* · 金德泰** · 朴光湖*** · 玄承哲§ · 金亨坤§§ · 金南伍§§§

(Ki-Hyoung Lee · Duck-Tae Kim · Kwang-Ho Park · Seung-Cheol Hyun · Hyung-Gon Kim · Nam-Oh Kim)

Abstract - Zn₄SnSe₆ and Zn₄SnSe₆:Co²⁺ single crystals were by the chemical transport reaction method. They crystallized in the monoclinic structure. The direct energy band gaps of the Zn₄SnSe₆ and Zn₄SnSe₆:Co²⁺ single crystals at 289K were found to be 2.146eV and 2.042eV. Optical absorption due to impurity in the Zn₄SnSe₆:Co²⁺ single crystal was observed and described as originating from the electron transition between energy levels of Co²⁺ ion sited at T_d symmetry point.

Key Words : chemical transport reaction method, Zn₄SnSe₆, Zn₄SnSe₆:Co²⁺, optical absorption, electron transition

1. 서 론

삼원 화합물 반도체 가운데 II₄-IV-VI₆(II = Zn, Cd, IV = Si, Ge, Sn, VI = S, Se, Te)계열의 반도체는 근적외광 영역에서 고휘도의 형광을 발하기 때문에 Nitsche[1]에 의해 처음으로 단결정 성장과 결정구조 해석에 관한 연구가 수행된 후 Cd₄SnSe₆[2], Cd₄GeS₆[3], Cd₄GeSe₆[4-6] 그리고 Zn₄GeSe₆[7] 등의 반도체들의 성장, 광흡수, 광전도도[8], 광 발광특성[1, 3] 및 전기적 메카니즘에 관한 연구들이 보고되어진 바 있고, 최근에 이러한 II₄-IV-VI₆ 반도체에 불순물 Co²⁺ 첨가한 단결정에서 cobalt 이온에 의한 불순물 광흡수 특성이 연구 보고되어지고 있다[2, 9]. 또한, 이런 삼원화합물 반도체는 띠 간격이 광범위한 파장 영역에 분포하기 때문에 광전자 소자(optoelectronic device)를 제작하는 경우 용도에 따라서 선택적으로 사용할 수 있어 다방면에서 유망한 전자재료로 기대되는 광전물질로 알려져 있다.[10] 그러나 균일한 조성을 갖는 양질의 단결정 성장이 어렵기 때문에 많은 연구가 이루어지지 못하고 있다. 또한, 본 연구의 대상인 Zn₄SnSe₆ 단결정에 대한 연구는 보고된 바가 없다.

본 연구는 Zn₄SnSe₆ 단결정 및 불순물로 코발트를 첨가한 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 기본물성을 규명하기 위해서 화학수송법(CTR)으로 성장시켜, X-ray 회절분석으로부터

결정구조를 규명하고, 광흡수 특성과 광학적 에너지 캡을 구하였다. 또한, 불순물로 첨가한 코발트 이온의 전자상태를 규명하였다.

2. 실 험

Zn₄SnSe₆ 및 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정을 성장시키기 위하여 수송매체로서 iodine을 이용한 화학수송법으로 단결정을 성장시켰다. 화학수송법은 Bridgman 방법과 THM (Travelling Heating Method)방법 등에 의해 성장된 단결정 크기는 작지만, 단결정 성장시 앰플(ampoule)로부터 옹력의 영향을 피할 수 있을 뿐만 아니라 깨끗한 결정면을 갖는 단결정을 얻을 수 있다. 앰플로 사용된 석영관은 직경 10mm, 두께 2mm, 길이 400mm인 투명 석영관을 HF₆에 24시간 동안 유지시킨 후, 중류수로 세척하고 건조시켰다. 건조된 석영관 한쪽 끝을 봉입 석영관 내부의 잔류 불순물을 제거하기 위하여 석영관 내부를 2 × 10⁻⁶ torr의 진공으로 배기 시키면서 석영관 외벽에 약 1000°C 정도의 열을 가하여 내부의 유기물질을 제거하였다. 이와 같이 깨끗하게 세척된 성장용 투명 석영관에 고순도(99.999%)의 Zn, Sn, Se을 화학당량비에 맞추어 첨가하여 석영관 내에 넣고, 수송물질로 사용된 iodine(99.99%)과 함께 석영관 내부의 진공을 5 × 10⁻⁶ torr로 유지하면서 봉입하여 성장용 앰플을 만들었다. 이때 수송물질로 사용되는 iodine의 양은 성장된 단결정의 질과 단결정 성장속도에 크게 영향을 미치므로[11] 이에 적당한 6mg/cm³의 iodine을 사용하였다.

진공 봉입된 앰플을 성장용 two-zone 수평전기로의 중앙부분에 넣고, 100°C/h의 속도로 600°C 까지 승온시켜 24시간 동안 유지 후, 다시 100°C/h의 속도로 1000°C 까지 승온시켜서 48시간 동안 합성한 후, 단결정 성장 측의 잔류불순물을 제거하기 위하여 시료 출발측의 온도를 600°C, 결정 성

* 正會員 : 朝鮮理工大學 光電子情報學部 教授

** 正會員 : 東亞人才大學 自動車環境레이저科 副教授

*** 正會員 : 東亞人才大學 眼鏡光學科 助教授

§ 正會員 : 聲華大學 電氣科 助教授

§§ 正會員 : 朝鮮理工大學 電氣科 教授

§§§ 正會員 : 朝鮮理工大學 電氣科 助教授

接受日字 : 2002年 5月 28日

最終完了 : 2002年 12月 6日

장축의 온도를 800°C로 하여 24시간동안 유지하였다. 결정 성장축의 잔류불순물을 깨끗이 제거한 후, 단결정을 성장시키기 위하여 시료 출발축을 780°C, 성장축을 680°C로 하여 7일간 성장시켰다. 성장된 단결정에서 iodine을 제거하기 위하여 출발축의 전원을 차단하고 성장축의 온도를 250°C에서 10시간동안 유지하여 실온까지 서냉하였다. 성장된 단결정의 조성분석을 EDAX(Energy Dispersive X-ray Microanalyzer)로 확인하였으며, 화학양론(stoichiometry)을 만족하는 시료만 특성 측정에 이용하였다. 결정구조는 성장된 단결정을 분말로 하여 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku, DMAX 2000, Japan)를 사용하여 X선 회절선을 측정하여 구하였다. 사용된 X선은 파장 1.5405 Å인 CuK α 선이었다. 측정으로부터 얻은 X선 회절무늬를 조사하고, Nelson-Riley의 관계식[12]을 이용하여 격자상수 값을 구하였다. 광흡수 특성 측정용 시편은 성장된 단결정 자연면의 배면을 광학천 위에서 Al₂O₃ 분말(0.2 μm)을 이용하여 두께 250~500 μm까지 연마하여 광투과 창이 있는 원형 구리판에 부착하여 제작하였다. 에너지 띠 간격은 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여 측정하였다. Cobalt 불순물에 의한 광흡수 특성은 298 K의 온도와 200~2500nm의 파장 영역에서 광흡수 스펙트럼을 측정하여 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

성장된 Zn₄SnSe₆ 및 Zn₄SnSe₆:Co²⁺(0.5mole%) 단결정의 구조를 분말 형태시료를 XRD(X-ray diffractometer)로 측정한 결과를 그림 1에 나타내고 있다. 이 단결정의 X-ray 회절무늬는 (110), (021), (330), (333)면의 뚜렷한 회절 피크가 나타나고, 이 회절선 피크로부터 구한 결정구조 형태는 monoclinic 구조(space group Cc)이고, 격자상수는 순수한 결정인 Zn₄SnSe₆ 단결정에서는 $a = 15.079\text{ \AA}$, $b = 5.544\text{ \AA}$, $c = 14.275\text{ \AA}$ 이고 $\beta = 62.041^\circ$ 이었고, 불순물로 cobalt를 첨가한 Zn₄SnSe₆:Co²⁺(0.5mole%) 단결정인 경우 격자상수는 $a = 14.472\text{ \AA}$, $b = 5.799\text{ \AA}$, $c = 15.550\text{ \AA}$ 이고 $\beta = 62.938^\circ$ 으로 주어졌다. 이들 격자상수 값은 동일 계열의 결정에 대한 Quenez group[5], D. T. Kim[8] 값과 잘 일치하고 있다.

Zn₄SnSe₆ 및 Zn₄SnSe₆:Co²⁺(0.5mole%) 단결정의 에너지 띠 간격을 구하기 위하여 이들 단결정의 기초 흡수단 영역인 400~700nm 파장영역과 289K 온도영역에서 광흡수 스펙트럼 특성을 그림 2와 같이 Zn₄SnSe₆ 단결정인 경우 578nm에서 급격히 광흡수가 나타나고, 불순물로 cobalt를 첨가한 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 경우는 607nm에서 광흡수가 급격하게 증가되었다. 이때 불순물로 cobalt를 첨가한 단결정이 순수한 단결정 보다 기초흡수단의 장파장 측으로 이동됨을 볼 수 있었다. Zn₄SnSe₆ 및 Zn₄SnSe₆:Co²⁺(0.5mole%) 단결정에서 기초흡수단의 천이과정은 $k = (000)$ 점에서 Γ_7 대칭점에서 Γ_6 대칭점으로의 직접허용천이로 주어진다. 직접허용천이에서는 광흡수계수 α 와 광학적 에너지 띠 간격(optical energy gap(E_g))의 띠 구조가 직접전형이므로, 직접전이형 반도체에서 성립하는 에너지 띠 간격(E_g)의 관계식[8]은

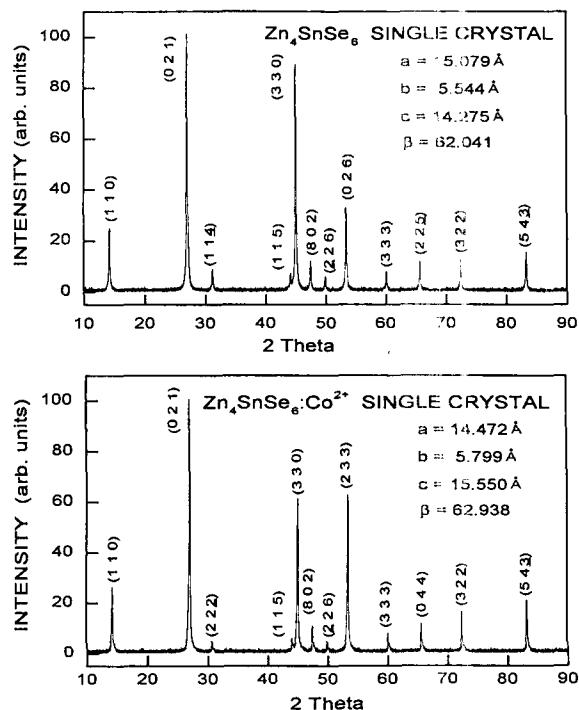


그림 1 Zn₄SnSe₆과 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정 분말의 X-선 회절 무늬

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Zn₄SnSe₆ and Zn₄SnSe₆:Co²⁺ crystalline powders.

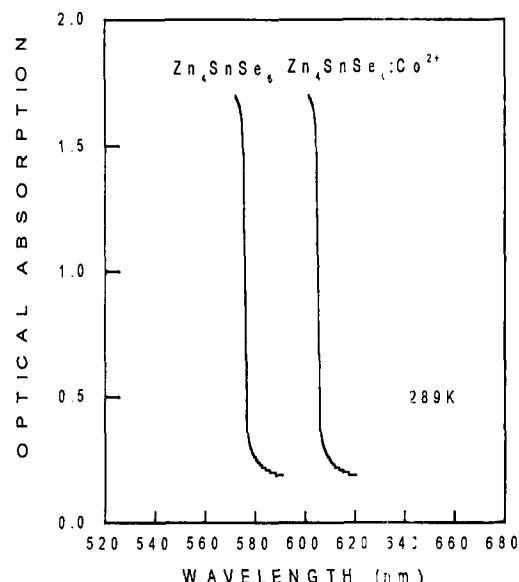


그림 2 Zn₄SnSe₆과 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 광흡수 스펙트럼.

Fig. 2 Optical absorption spectrum of Zn₄SnSe₆ and Zn₄SnSe₆:Co²⁺ single crystals.

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

형태로 쓸 수 있다. 여기서 α 는 광흡수 계수이고, $h\nu$ 는

입사된 광 에너지(photon energy)이다. (1) 식에서 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 인 점으로 외삽하면, 그럼 3과 같이 에너지 띠 간격이 주어지며, 이러한 외삽법으로 구한 에너지 띠 간격은 289K에서 순수한 단결정의 경우는 2.146eV 이었으며, cobalt를 첨가한 단결정의 경우는 2.042eV이었다. 이는 W. T. Kim[2]등에 의해서 발표한 Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정 비교해보면 Zn₄SnSe₆ 및 Zn₄SnSe₆:Co²⁺(0.5mole%) 단결정 에너지 띠 간격의 차점을 알 수 있다. 또한 불순물 cobalt를 첨가한 경우 띠 간격 감소를 보여주고 있다.

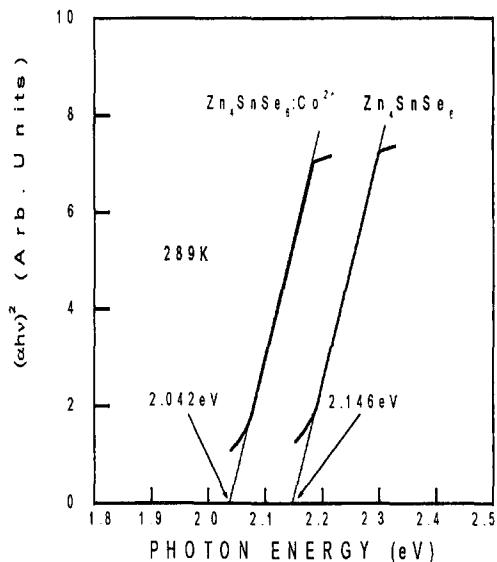


그림 3 289K에서 Zn₄SnSe₆과 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 에너지 띠 간격

Fig. 3 The Energy band gap of Zn₄SnSe₆ and Zn₄SnSe₆:Co²⁺(0.5mole%) single crystals at 289 K.

이처럼 cobalt를 불순물로 첨가할 때 광학적 에너지 띠 간격이 감소하는 현상은 Sato등[13]은 CuAlSe₂, CuGaSe₂에서 cobalt 불순물 첨가에 의한 띠 간격 감소를 donor-ionization threshold에 기인한 것으로 보고하고 있지만, 이러한 설명은 아직 명확하게 규명하지 못한 상태로 남아있다.

289K에서 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 광흡수 특성을 규명하기 위해 500nm~2200nm의 광장영역에서 측정한 광흡수 스펙트럼은 그림 4와 같이 기초흡수단 아래 714nm(13991cm⁻¹), 740nm(13498cm⁻¹) 광장영역에서 두개의 피크와 1517nm(6589cm⁻¹), 1627nm(6146cm⁻¹), 1849nm(5407cm⁻¹) 광장영역에서 broad한 흡수 피크가 나타났다. 이들 광흡수 피크들은 Zn₄GeSe₆:Co²⁺[7] 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺[2] 단결정에서 관측된 Co²⁺ 이온의 광흡수 스펙트럼과 비슷한 특성을 보였으며, 이로부터 T_d 대칭자리에 위치한 Co²⁺ 이온의 기저준위 $^4A_2(^4F)$ 준위와 여기준위의 $^4T_1(^4P)$ 및 $^4T_1(^4F)$ 준위 사이의 전자전이에 의한 것으로 해석된다.

714nm(13991cm⁻¹), 740nm(13498cm⁻¹) 피크들은 이들 피크들은 기저준위 $\Gamma_8[^4A_2(^4F)]$ 와 여기준위 Γ_8 및 $\Gamma_7 + \Gamma_8$ [$4T_1(^4P)$]준위 사이의 전자전이에 해당하는 Co²⁺ 이온의

$^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$ 전이로 해석되면, 1517nm(6589cm⁻¹), 1627nm(6146cm⁻¹), 1849nm(5407cm⁻¹) 광장영역에서 관측된 3개의 뚜렷한 광흡수 피크는 기저준위 $\Gamma_8[^4A_2(^4F)]$ 로부터 여기준위 $\Gamma_8 + \Gamma_7$, Γ_8 , $\Gamma_6[^4T_1(^4F)]$ 로의 전자전이에 의해 나타나는 흡수피크로 해석된다. 결정장 이론[14]을 도입하여 표 1에는 fine 구조와 결정장 상수 Dq, Racah 파라메타 B, 제1차 스핀-궤도결합상수 λ 를 구하여 수록하였다.

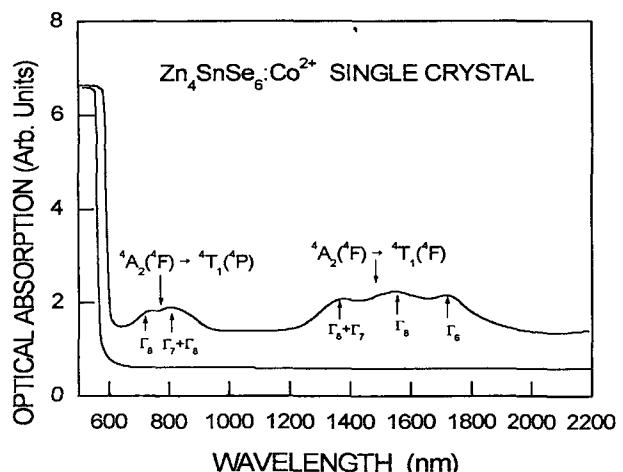


그림 4 500~2200nm의 영역에서 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 광흡수 스펙트럼(289K)

Fig. 4. Optical absorption spectra in Zn₄SnSe₆:Co²⁺ single crystals in the range of 500~2200nm at 289K.

표 1 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 관측된 광흡수 밴드의 피크
Table 1 Peak positions of the absorption band observed in Zn₄SnSe₆:Co²⁺ single crystal at 289K

BAND	FINE STRUCTURE	ASSIGNMENT	ABSORPTION BANDS(cm ⁻¹)
F10	18Dq	$^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$	5850
F11	$18Dq - \frac{15}{4}\lambda_0$	$\rightarrow \Gamma_6$	6589
F12	$18Dq - \frac{3}{2}\lambda_0$	$\rightarrow \Gamma_8$	6146
F13	$18Dq + \frac{9}{4}\lambda_0$	$\rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_7$	5407
P10	15B + 12D	$^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$	13695
P11	$15B + 12Dq - \frac{3}{2}\lambda_1$	$\rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8$	13991
P12	$15B + 12Dq + \lambda_1$	$\rightarrow \Gamma_8$	13498

결정장 상수 Dq는 325cm⁻¹, Racah 파라메타 B는 653cm⁻¹, 제1차 스핀-궤도결합상수 λ 는 -197cm⁻¹로 계산되었다. 따라서 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 Co²⁺ 이온의 전자준위간이 전자전이에 의한 광흡수와 에너지준위의 분리는 그림 5와 같다.

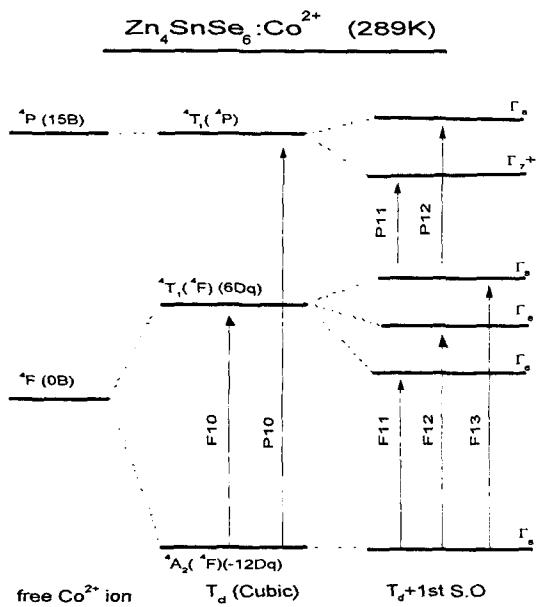


그림 5 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 Co²⁺ 이온의 에너지 준위 분리와 전자전이

Fig. 5 Energy-level splitting and electron transitions of Co²⁺ ions in Zn₄SnSe₆:Co²⁺ single crystals at 289K.

4. 결 론

화학수송법으로 Zn₄SnSe₆ 및 Zn₄SnSe₆:Co²⁺(0.5mole%) 단결정을 성장하여 광학적인 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 성장된 단결정들은 monoclinic 구조(공간군 Cc)인 것을 알 수 있었다.
- (2) 격자상수는 순수한 결정인 Zn₄SnSe₆ 단결정에서는 $a = 15.079\text{ \AA}$, $b = 5.544\text{ \AA}$, $c = 14.275\text{ \AA}$ 이고 $\beta = 62.041^\circ$ 이었다.
- (3) 불순물로 cobalt를 첨가한 Zn₄SnSe₆:Co²⁺(0.5mole%) 단결정인 경우 격자상수는 $a = 14.472\text{ \AA}$, $b = 5.799\text{ \AA}$, $c = 15.550\text{ \AA}$ 이고 $\beta = 62.938^\circ$ 으로 주어졌다.
- (4) 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 에너지 띠 간격은 289K에서 순수한 단결정의 경우는 2.146eV이었으며, cobalt를 첨가한 단결정의 경우는 2.042eV이었다.
- (5) 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 광흡수는 714nm(13991 cm^{-1}), 740 nm(13498 cm^{-1}), 1517nm (6589 cm^{-1}), 1627 nm(6146 cm^{-1}), 1849nm(5407 cm^{-1})에서 피크가 나타났으며, 이를 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 T_d 대칭자리에 위치한 Co²⁺ 이온의 에너지 전자전이에 의한 광흡수이다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 조선이공대학 광산업 특성화 연구비에 의한 연구로서, 관계부처에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] R. Kitsche, "The growth of single crystals of binary and ternary chalcogenides by chemical transport reactions", J. Phys. Chem. Solids 17, pp.163-165, 1960.
- [2] 한석용, 김화택, "Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 광학적 특성 연구", 한국진공학회지, Vol 2. No. 4. pp.299~303, 1993.
- [3] M. Nitta, H. Kawashima and M. Haradom, "Optical properties of Cd₄SiS₆", Oyo Buturi 40, pp.158-162, 1971.
- [4] D. T. Kim, Ph. D Thesis, "Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광학적 특성 연구", Won Kwang University, 1992.
- [5] P. Quenez and P. Khodadad, "Etude of systeme GeSe₂-CdSe Identification of compose Cd₄GeSe₆", C.R.Acad. Sc. Paris. 268, pp.2294, 1969
- [6] J. J. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", (Dover Pub. Co. New York), pp.36~37, 1971.
- [7] D. T. Kim, "Zn₄GeSe₆ 및 Co²⁺를 첨가한 Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광학적 특성" 전기전자재료학회, Vol 10. No. 2. pp.105~112, 1997.
- [8] C. D. Thurmond, J. Electro Chem. Soc., "The Standard Thermodynamic Functions for the formation of Electrons and holes in Ge, Si, GaAs and GaP", J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Tech. 122, pp.1135, 1975.
- [9] D. T. Kim et, "Optical Absorption Spectra of undoped and Co-doped Cd₄GeSe₆ Single Crystals", J. Mat. Sci. Lett 12, pp.1160, 1993.
- [10] A. N. Georgobiani, S. I. Radautsan and I. M. Tiginyanu, "Sov. Phys. Semicond", 19(2), pp.121, 1985.
- [11] S. K. Oh, W. T. Kim, M. J. Jin, S. H. Choe, C. D. Kim, and C. S. Yoon, "Optical properties of CdAl₂S₄, CdAl₂S₄:Co²⁺ and CdAl₂S₄:Er³⁺ Single Crystals", J. Kor. Phys. Soc. 31(4), pp.681, 1997
- [12] J. B. Nelson and D. P. Riley, "An Experimental Investigation of Extrapolation Methods in The Derivation of Accurate unit-cell Dimensions of Crystals", Proc. Phys. Soc.(London) 57, pp.160, 1945.
- [13] K. Sato et al, Proc. of th 7th Int. Con. on Ternary and Multinary Compounds, Snowmass (MRS, Pittsburgh, 1987) pp.459, 1986.
- [14] S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, "Multiplets of transition - metal - ions in crystals", Academic Press, New York, 1970.

지 자 소 개



이 기 형 (李 基 形)

1951년 3월 13일생. 1975년 조선대 공대 전자 공학과 졸업. 1981년 명지대 대학원 전자공학과 졸업(석사). 현재 조선이공대학 광전자정보 학부 교수

Tel : 062) 230-8403

E-mail : khlee@mail.chosun-c.ac.kr



현 승 철 (玄 承 哲)

1965년 5월 18일생. 1988년 제주대학교 물리학과 졸업. 1995년 전남대학교 대학원 물리학과 졸업(석사). 2001년 목포대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 현재 성화대학 전기과 조교수

Tel : 061) 430-5221

E-mail : schyun@netian.com



김 덕 태 (金 德 泰)

1953년 6월 5일생. 1976년 조선대학교 물리학과 졸업. 1982년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1993년 원광대학교 대학원 졸업(이학박사). 현재 동아인재대학 자동차환경레이저과 부교수, Tel : 061) 471-1751

E-mail : dtkim@mail.dongac.ac.kr



김 형 곤 (金 亨 坤)

1950년 2월 5일생. 1974년 조선대 물리학과 졸업. 1978년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1989년 전남대 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 현재 조선이공대학 전기과 교수

Tel : 062) 230-8383

E-mail : hgkim@mail.chosun-c.ac.kr



박 광 호 (朴 廣 鎬)

1961년 11월 26일생. 1984년 전남대 물리학과 졸업. 1987년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1997년 전남대 물리학과 졸업(이학박사). 현재 동아인재대학 안경광학과 조교수

Tel : 061) 470-1751

E-mail : pkh0019@mail.dongac.ac.kr



김 남 오 (金 南 伍)

1967년 2월 9일생. 1994년 조선대 공대 전기공학과 졸업. 1996년 조선대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 현재 조선이공대학 전기과 조교수

Tel : 062) 230-8388

E-mail : nokim@mail.chosun-c.ac.kr