

Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄ 및 Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ 단결정의 광학적 특성과 열역학 함수 추정

論文
52C-7-1

Optical Properties and Thermodynamic Function Properties of Undoped and Co-Doped Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄ Single Crystals

玄承哲* · 朴鉉** · 朴光湖*** · 吳錫均§ · 金亨坤§§ · 金南伍§§§

(Seung-Cheol Hyun, Hjung Park, Kwang-Ho Park, Seok-kyun Oh, Hyung-Gon Kim, Nam-Oh Kim)

Abstract - Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄ and Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ single crystals were grown by CTR method. The grown single crystals have defect chalcopyrite structure with lattice constant a=5.5966Å, c=10.8042Å for the pure, a=5.6543Å, c=10.8205Å for the Co-doped single crystal, respectively. The optical energy band gap was given as indirect band gap. The optical energy band gap was decreased according to add of Co-impurity. Temperature dependence of optical energy band gap was fitted well to the Varshni equation. From this relation, we can deduced the entropy, enthalpy and heat capacity. Also, we can observed the Co-impurity optical absorption peaks assigned to the Co²⁺ ion sited at the T_d symmetry lattice and we consider that they were attributed to the electron transitions between energy levels of ions.

Key Words : Entropy, Enthalpy, Heat capacity, Optical energy gap, Varshni equation, Single crystal

1. 서 론

삼원 화합물 반도체 가운데 II-III₂-VI₄형(II=Zn, Cd, Hg, III=Al, Ga, In, VI=S, Se, Te) 반도체는 defect chalcopyrite, spinel 등의 결정 구조를 가지며, 그 구성 원소의 다원화에 의해 띠 간격 및 격자상수 등이 이원 화합물에 비하여 다양하고, 이원 화합물에서 나타날 수 없는 새로운 물성이 기대된다. 또한 띠 간격이 광범위한 파장 영역에 분포하기 때문에 optoelectronic device를 제작하는 경우 용도에 따라 선택적으로 사용할 수 있어 유망한 전자 재료로 기대되고 있다.[1] ZnAl₂Se₄ 및 CdAl₂Se₄ 단결정에 대한 연구로서는 Hecht등[2], Range등[3], Krauss등[4], Park등[5]에 의해 격자상수와 광학적 특성 및 발광 특성 연구가 보고된 바 있고, 또한 이들 화합물에서 3d 전이 금속인 Cr, Co 불순물이 갖는 광흡수 특성에 대해서 보고된 바 있다. 이와 같이 Al을 포함하는 ZnAl₂S₄, CdAl₂S₄, ZnAl₂Se₄ 및 CdAl₂Se₄ 단결정들은 청색 스펙트럼 영역에서 띠 간격과 고휘도의 발광특성을 가지고 있어 청색 발광 다이오드 및 레이저의 응용 가능성이 높은 화합물 반도체로서 관심이 높아지고 있다. 최근에는 II-Al₂-VI₄형 화합물 반도체에서 구성원소를 상호 교환하여 이루어지는 고용체(solid solution)에 대한 관심이 높아

지고 있다. 이들 고용체는 구성 원소의 종류와 조성비를 변 화시킴으로서 격자상수 및 에너지 띠 간격 등을 조절할 수 있어 다양한 응용가능성을 갖는다. 이들 고용체 화합물에 대한 연구는 II족 원소인 zinc와 cadmium을 상호 교환하여 이루어진 Zn_{1-x}Cd_xGa₂Se₄[6], Zn_{1-x}Hg_xGa₂Se₄[7], Cd_{1-x}Hg_xGa₂Se₄[8], Zn_{1-x}Cd_xGa₂Se₄[9] 등이 있다. 그러나 III족 원소인 Al를 포함하고 II족 원소인 zinc와 cadmium을 상호 교환하여 이루어진 고용체 화합물에 대한 연구는 아직까지 많은 연구가 보고되지 못한 실정이다.

본 연구는 II_{1-x}-II_x-III₂-VI₄형 고용체 화합물에 대한 연구의 하나로써 II족으로서 Zn, Cd, III족으로서 Al, VI족으로서 Se를 선택한 Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄ 고용체의 구조 및 광학적 기본물성을 규명하였다. 단결정은 화학수송법으로 성장시켰으면, 성장된 단결정의 X선 회절 측정으로부터 결정구조를 구하고, 격자상수의 조성의존성 및 정방정계 찌그러짐 인자(tetragonal distortion factor)를 규명하였다. 또한, 13K~289K의 온도영역에서 광흡수 특성을 측정하여 에너지 띠 간격의 온도의존성을 규명하였으며 기초적 열역학적 함수를 추정하였다. 그리고 289K에서 cobalt 불순물의 광흡수 스펙트럼을 측정하고 이들 스펙트럼을 결정장 이론을 도입하여 규명하였다.

2. 실험

수송매체로서 iodine을 이용한 화학수송법으로 단결정을 성장시켰다. 화학수송법은 Bridgman 방법과 THM (Travelling Heating Method)방법 등에 비해 성장된 단결정 크기는 작지만, 단결정 성장시 ampoule로부터 용액의 영향을 피할 수 있을 뿐만 아니라 깨끗한 결정면을 얻을 수 있

* 正 會 員 : 成和大學 眼鏡光學科 助教授
 ** 正 會 員 : 木浦科學大學 自動車科 副教授
 *** 正 會 員 : 東亞人才大學 眼鏡光學科 助教授
 § 正 會 員 : 韓國基礎科學支援研究所 光州分所 研究員
 §§ 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 7月 21日
 最終完了 : 2003年 5月 7日

어 광학적 특성을 연구하는데 용이하다. 앰플로 사용될 석영관은 직경 10mm, 두께 2mm, 길이 400mm인 투명 석영관으로 HF에 24시간 동안 담그어 놓은 후, 증류수로 세척하고 건조시켰다. 건조된 석영관이 시료 원소로 사용되는 aluminum 과 반응하는 것을 방지하기 위하여 석영관 내부에 고순도 benzene 을 이용하여 탄소피막을 입혀 봉입 석영관을 만들었다. 탄소피막이 입혀진 석영관 내부의 잔류 불순물을 제거하기 위하여 석영관 내부를 2×10^{-6} torr 의 진공으로 배기 시키면서 석영관 외벽에 약 1000℃ 정도의 열을 가하여 내부의 불순물을 제거하였다. $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 및 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정을 성장시키기 위하여 고순도 (99.999%)의 $ZnCl_2$, Cd, Al, Se 를 화학당량비에 맞추어 칭량하여 준비된 봉입 석영관에 넣고, 수송물질로 사용된 iodine(순도 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[10] 이에 적당한 $6mg/cm^3$ 의 iodine을 사용하였다. 또한, 단결정 성장 시 다른 구성 원소보다 낮은 용융점을 갖는 selenium이 증기상태로 앰플 내부에 존재하게 되어 성장된 단결정이 화학양론적 조성을 갖도록 하기 위하여 10mol%의 selenium를 과잉으로 첨가하였으며, 불순물로는 cobalt를 2mol% 첨가하여 성장용 앰플을 만들었다. 성장용 앰플을 성장용 two-zone 수평전기로의 중앙부분에 넣고, 100℃/h의 속도로 600℃ 까지 승온시켜 24시간동안 유지 후, 다시 100℃/h의 속도로 950℃ 까지 승온시켜서 48시간 동안 합성하였고, 단결정 성장 층의 잔류불순물을 제거하기 위하여 시료 출발층의 온도를 800℃, 결정 성장층의 온도를 950℃로 하여 다시 24시간동안 유지하였다. 결정 성장층의 잔류불순물을 깨끗이 제거 한 후, 단결정을 성장시키기 위하여 시료출발층을 950℃, 성장층을 850℃로 하여 7일간 성장시켰다. 단결정이 성장된 후 단결정내의 iodine 을 제거하기 위하여 출발층의 전원을 차단하고 성장층의 온도를 250℃에서 10시간동안 유지하여 전원을 끊고 실온까지 서냉하였다. 이와 같이 성장된 단결정은 공기나 습기중에 노출시켰을 때 검은색으로 변화되었으며, 결정 형태가 부스러졌다. 따라서, 측정용 시료는 아르곤 가스 또는 진공 중에서 유지하거나, 고순도의 파라핀 용액 내에서 처리하여 만들었다. 성장된 단결정은 순수한 경우 무색 투명했고, 크기는 5mm×6mm×1.5mm 이었고, 불순물 첨가한 경우는 연한 황색투명한 색깔을 보였다.

성장된 $Zn_{1-x}Cd_xAl_2(S,Se)_4$ 및 $Zn_{1-x}Cd_xAl_2(S,Se)_4:Co^{2+}$ 단결정의 조성분석은 ICPS (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, JY 38 PLUS, France)와 EDAX (Energy-Dispersive X-ray Microanalyzer)로 확인하였으며, 화학양론을 만족하는 시료만 특성 측정에 이용하였다. 결정구조는 성장된 단결정을 분말로 하여 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku, DMAX 2000, Japan)를 사용하여 X선 회절선으로부터 구하였다. 사용된 X선은 파장 1.5405Å 인 $CuK\alpha$ 선이었다. 측정으로부터 얻은 X선 회절무늬를 JCPDS카드에서 주어진 결정면의 간격과 피크 세기와 비교하여 측정된 회절무늬의 결정면들을 조사하고, Nelson-Riley의 관계식[11]을 이용하여 격자상수 값을 구하였다. 광흡수 특성 측정용 시편은 성장된 단결정 자연면의 배면을 광학천 위에서 Al_2O_3 분

말(0.2 μ m)을 이용하여 두께 250~500 μ m 까지 연마하여 광투과 창이 있는 원형 구리판에 부착하여 제작하였다. 에너지 띠 간격의 온도 의존성을 구하기 위하여 기초 흡수단 부근에서의 광흡수 스펙트럼을 저온장치(Air Products, SH-4)가 부착된 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여 310~420nm의 파장 영역에서 측정하였다. 이때 측정 온도는 13K~289K까지 변화시켰다. Cobalt 불순물에 의한 광흡수 특성은 298K의 온도와 200~2500nm의 파장 영역에서 광흡수 스펙트럼을 측정하여 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

성장된 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 및 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 결정 구조를 규명하기 위하여 이들 단결정 분말의 X선 회절선을 측정하였다. 그림 1은 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 및 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정 분말에 대한 X선 회절무늬를 나타냈고, 그림 1에서 defect chalcopyrite 구조의 (112), (103), (202), (114), (213), (204), (116) 면 회절 피크가 뚜렷이 관측되었다.

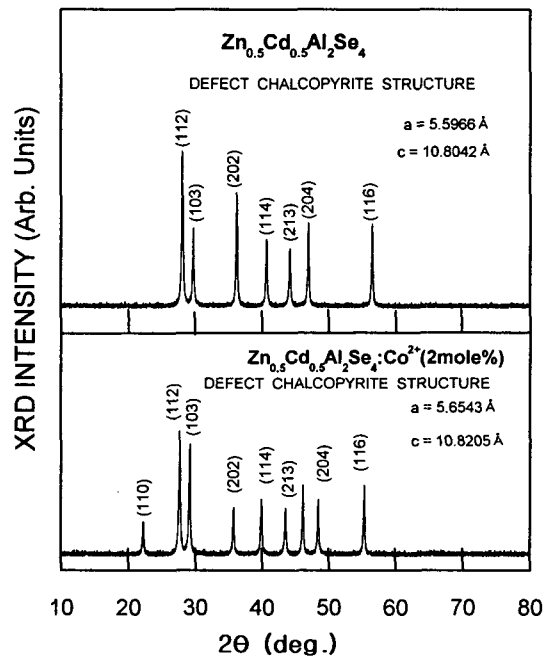


그림 1 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 와 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정 분말의 X선 회절무늬.

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ single crystal powders

X선 회절무늬분석으로부터 구한 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 및 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 격자 상수는 순수한 경우 $a=5.5966\text{Å}$, $c=10.8042\text{Å}$ 이었고, cobalt를 첨가한 경우 $a=5.6543\text{Å}$, $c=10.8205\text{Å}$ 이었다. 또한, 찌그리짐 인자 $(2-c/a)$ 값은 순수한 경우 0.06951 이었고, cobalt를 불순물로 첨가한 경우 0.08632 이었다. 이러한 찌그리짐 인자값은 II-III₂-VI₄형 반도체들 중에서 defect chalcopyrite 결정구조를 갖는 삼

원 화합물 및 $Zn_{1-x}Cd_xGa_2Se_4$ [6] 고용체 화합물 단결정의 값과 비슷함을 보였다.

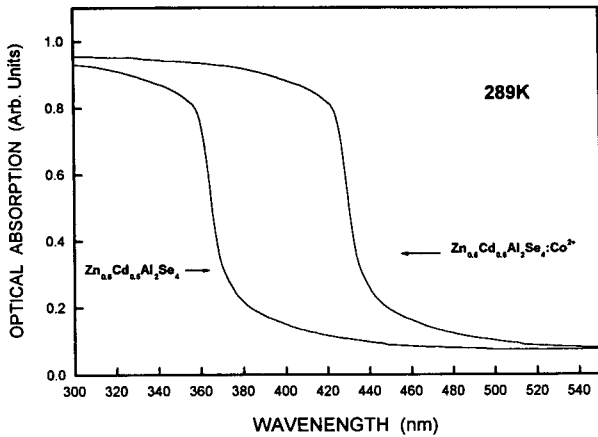


그림 2 기초흡수단에서 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 와 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 광흡수 스펙트럼 (289K).

Fig. 2 Optical absorption spectra of $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ single crystals near the fundamental absorption edge at 289K.

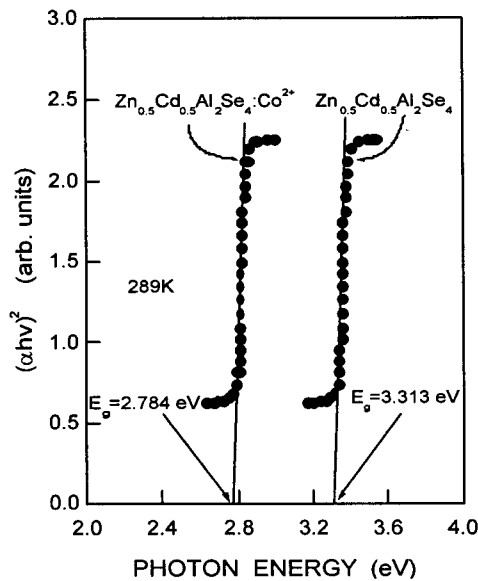


그림 3 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 와 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 광학적 에너지 띠 간격(289K)

Fig. 3 Optical energy band gaps of $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ single crystals at 289K.

$Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 및 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 에너지 띠 간격과 온도의존성을 구하기 위하여 이들 단결정의 기초흡수단 영역인 350~550nm 파장영역에서 광흡수 스펙트럼을 13K~289K 온도영역에서 측정하였다. 289K에서 측정한 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 및 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 광흡수 스펙트럼은 그림 2와 같다. $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 단결정의 경우는

380nm영역에서 광흡수가 급격히 증가되며, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 경우는 445nm영역에서 광흡수가 급격히 증가하였다. 그림 2에서 cobalt를 불순물로 2mole% 첨가한 경우 기초흡수단이 장파장 측으로 이동됨을 볼 수 있다.

간접전이형 밴드 및 직접전이형 밴드 구조에서 광흡수 계수 α 와 입사광 에너지 $h\nu$ 의 관계[12-15]는

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

와 같이 표현된다. 여기서, $n=1/2$ 일 때 간접전이형 밴드 구조, $n=2$ 일 때 직접전이형 밴드구조를 나타낸다. $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 및 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정에서 $(\alpha h\nu)^2$ 와 $h\nu$ 의 관계를 그리면 그림 3과 같다. 그림 3에서 $(\alpha h\nu)^n = 0$ 인 점을 외삽법으로 구하면 (1)식에 의하여 광학적 에너지 띠 간격이 된다. 그림에서 보면 289K에서 순수한 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 단결정의 에너지 띠 간격은 3.3138eV이었고, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 경우는 2.784eV이었다. 이들 값들은 $ZnAl_2Se_4$, $ZnAl_2Se_4:Co^{2+}$, $CdAl_2Se_4$ 및 $CdAl_2Se_4:Co^{2+}$ 에 대한 Park등의 연구결과[5] 및 S. C. Hyun 등의 연구 결과[9]와 잘 일치하였다.

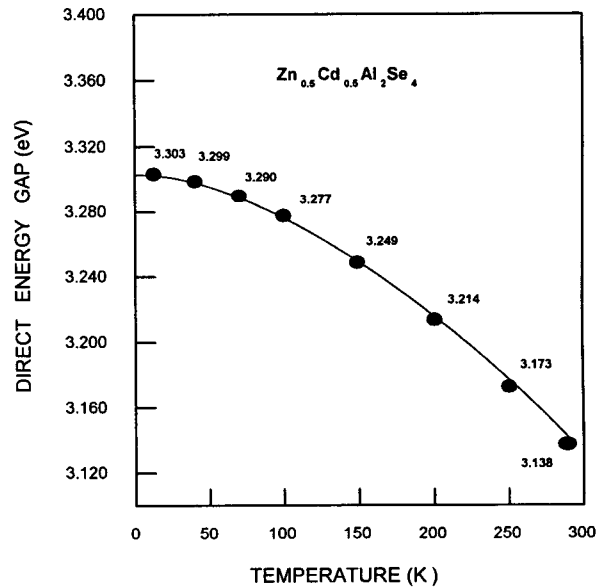


그림 4 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 단결정의 광학적 에너지 띠 간격의 온도의존성.

Fig. 4 Temperature dependence of the optical energy gaps for $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ single crystal.

순수한 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 단결정에 비하여 불순물로 cobalt를 첨가한 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 경우 광학적 에너지 띠 간격이 더 작음을 알 수 있다. 이러한 현상은 I-III-VI₂ 및 II-III₂-VI₄ 삼원 화합물 반도체 등에서도 관측되는 것으로서, Sato등[16]은 $CuAlSe_2$, $CuGaSe_2$ 에서 cobalt 불순물 첨가에 의한 에너지 띠 간격의 감소가 가전자대 위 띠 간격내에 형성된 Co^{2+} 이온에 의한 acceptor 준위로부터 전

도대로의 전자 전이에 의한 것으로 설명하고 있다. 또한 W. T. Kim 등[17]은 불순물로 첨가한 cobalt가 모체 내에 cobalt 화합물을 만들어 이 cobalt 화합물과 모체 결정사이에 고용체 상태를 형성함으로써 에너지 띠 간격이 작아지는 것으로 설명하고 있으나, 이에 대한 명확한 해석은 아직 없다. 그림 4는 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 단결정의 직접전이형 에너지 띠 간격의 온도의존성을 나타내고 있다. 이때 측정 온도 영역은 13K~289K이다. 그림 4에서 보는 것처럼 100K~289K의 온도영역에서는 온도 감소에 따라 에너지 띠 간격이 빠르게 증가하고 있으나 100K 이하에서는 완만한 증가를 보이고 있다. 이러한 온도의존성은 격자-포논의 상호작용에 기인한 화합물 반도체에서 에너지 띠 간격의 온도 의존성과 비슷한 특성을 보이고 있으며, 또한 Varshni가 이러한 에너지 띠 간격의 온도의존성 특성에 대해 제안한 실험식[18]

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

에 잘 일치하였다. 여기서 $E_g(T)$ 는 온도 T K에서의 에너지 띠 간격이고 $E_g(0)$ 은 0K에서 에너지 띠 간격, 그리고 α 와 β 는 상수이다. $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 단결정의 직접전이형 에너지 띠 간격 온도의존성에서 $E_g(0)=3.304$ (eV), $\alpha = 1.600 \times 10^{-3}$ (eV/K), $\beta = 514.68$ (K)로 주어졌다.

반도체에서 에너지 띠 간격의 온도 의존 원인으로는 격자의 열팽창으로 인해 에너지 띠 간격이 변하는 체적효과(volume effect)와 전자-포논(electron-phonon)의 상호작용이 있다.

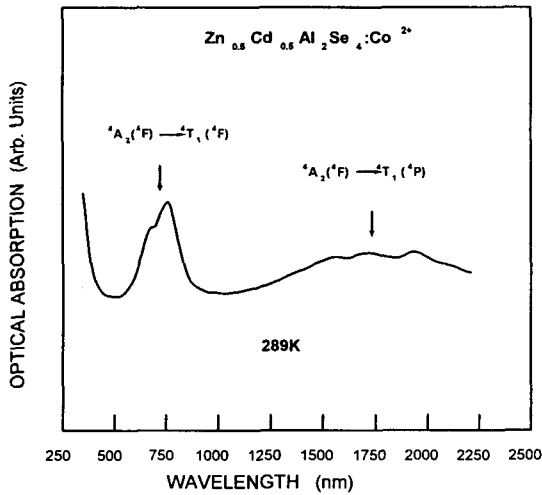


그림 5 250~2500nm 영역에서 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 광흡수 스펙트럼(189K).

Fig. 5 Optical absorption spectra in $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ single crystals in the range of 250~2500nm at 289K.

반도체내의 전자-포논(electron-phonon) 쌍의 화학적 포텐셜($\mu_p + \mu_n$)에 의한 열역학적 에너지 띠 간격과 광학적

에너지 띠 간격의 엔트로피 S는 동등성을 가지며 다음과 같이 (3)식으로 표현된다.

$$\begin{aligned} \mu_n + \mu_p &= E_C - E_V = \Delta E_{CV} (Thermal) \\ &= \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial N} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial U^0}{\partial N} \right)_{V,S} \quad (3) \\ &= \Delta E_g (Optical) \end{aligned}$$

온도 함수로서 전자-포논 쌍의 형성에 의한 에너지 띠 간격($E_C - E_V = E_g$)은 반도체의 녹는점 이하에서 정상상태의 기준깁스(gibbs) 에너지(ΔG^0)로 표현할 수 있음을 볼 수 있다. 그러므로 측정온도 변화에 따라 광학적으로 측정된 에너지 띠 간격(E_g)으로부터 열역학적 함수의 물리량을 추정할 수 있다. 특히 광학적으로 구한 이들 열역학적 함수들은 상온 이하에서 잘 적용됨이 알려져 있다. 에너지 띠 간격의 온도 의존성인 Varshni 방정식 (2)로부터 엔트로피(entropy(S_{CV})), 열용량(C_{CV}), 엔탈피(enthalpy(H_{CV}))값을 구하면 다음과 같다[19].

$$\begin{aligned} E_g &= H_{CV} - TS_{CV} \\ S_{CV} &= - \frac{d}{dT} (E_g) \\ H_{CV} &= E_g - T \frac{d}{dT} (E_g) \quad (4) \\ C_{CV} &= T \frac{d^2}{dT^2} (E_g) \end{aligned}$$

식(4)을 이용하여 Varshni 방정식의 광학적 에너지 띠 간격의 온도의존성으로부터 계산된 엔트로피, 열용량, 엔탈피 값을 온도의존성을 표 1에 보여주고 있다.

표 1 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정에서 열역학 함수의 온도 의존성.

Table 1 Temperature dependence of the thermodynamic function in $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ single crystal.

Varshni 상수	Temperature(K)	$E_g(T)$ (eV)	$\frac{T^2}{(E_g(0) - E_g(T))}$ (K^2/eV) $\times 10^5$	S_{CV} (eV/K) $\times 10^{-5}$	C_{CV} (eV) $\times 10^{-5}$	H_{CV} (eV)
$E_g(T)=3.304$ (eV) $\alpha = 1.600 \times 10^{-3}$ (eV/K) $\beta = 514.68$ (K)	13	3.303	1.69	8	8	3.305
	40	3.299	3.20	22	23	3.312
	70	3.290	3.50	36	38	3.329
	100	3.277	3.70	48	52	3.351
	150	3.249	4.09	64	72	3.400
	200	3.214	4.44	77	89	3.458
	250	3.173	4.77	88	105	3.522
	289	3.138	5.03	94	115	3.576

289K에서 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 광흡수 특성을 규명하기 위하여 250~2500nm의 파장영역에서 측정된 광흡수 스펙트럼은 그림 6과 같다. 그림 6과 그림 7에서 보면 기초 흡수단 아래 600~850nm파장영역에서 강한 피크와 1200~2200nm파장영역에서 완만한 흡수 피크가 각각 3개씩 관측되었다.

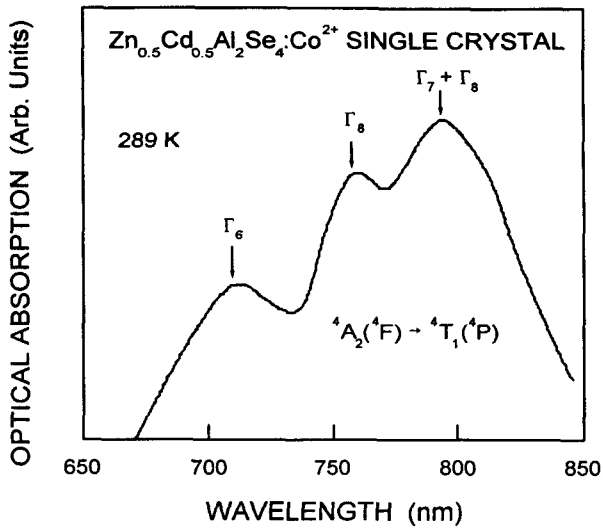


그림 6 Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ 단결정에서 Co²⁺ 이온의 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴P) 전이에 대한 광흡수 스펙트럼 (289K).

Fig. 6 Optical absorption spectrum of ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴P) transitions of Co²⁺ ions in Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ single crystals at 289K.

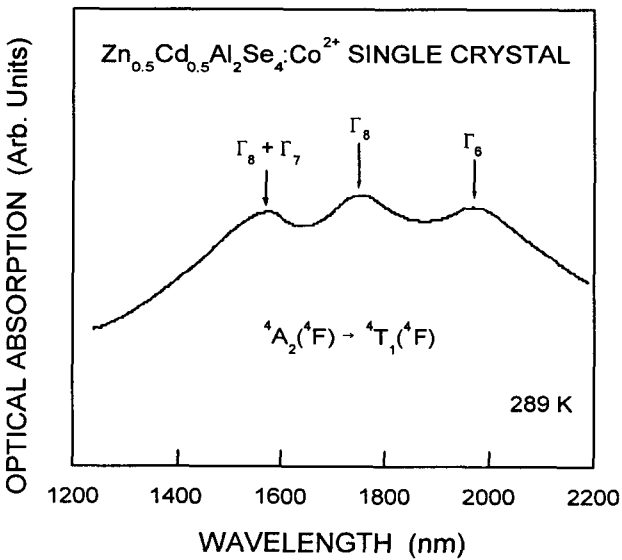


그림 7 Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ 단결정에서 Co²⁺ 이온의 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F) 전이에 대한 광흡수 스펙트럼 (289K).

Fig. 7 Optical absorption spectrum of ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F) transitions of Co²⁺ ions in Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ single crystals at 289K.

이들 광흡수 피크들은 ZnAl₂Se₄:Co²⁺ 단결정과 CdAl₂Se₄:Co²⁺ 단결정[5] 및 Zn_{1-x}Cd_xCa₂Se₄:Co²⁺ 단결정[6]에

서 관측된 Co²⁺ 이온의 광흡수 스펙트럼과 비슷한 특성을 보였으며, 이로부터 보면 T_d 대칭자리에 위치한 Co²⁺ 이온의 기저준위 ⁴A₂(⁴F) 준위와 여기준위의 ⁴T₁(⁴P) 및 ⁴T₁(⁴F) 준위사이의 전자전이에 의한 것으로 해석된다. 600~850nm 파장영역에서의 Co²⁺ 이온의 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴P) 전이를 좀더 명확히 규명하기 위하여 이에 대응하는 광흡수 스펙트럼을 자세히 측정하면 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는 바와 같이 3개의 뚜렷한 불순물 광흡수 피크들은 기저준위 Γ₈[⁴A₂(⁴F)]와 여기준위 Γ₆, Γ₈ 및 Γ₇ + Γ₈[⁴T₁(⁴P)]준위 사이의 전자전이에 해당한다. 또한 1200~2200nm 파장영역의 광흡수 스펙트럼을 자세히 측정하 그림 7에 나타내었다.

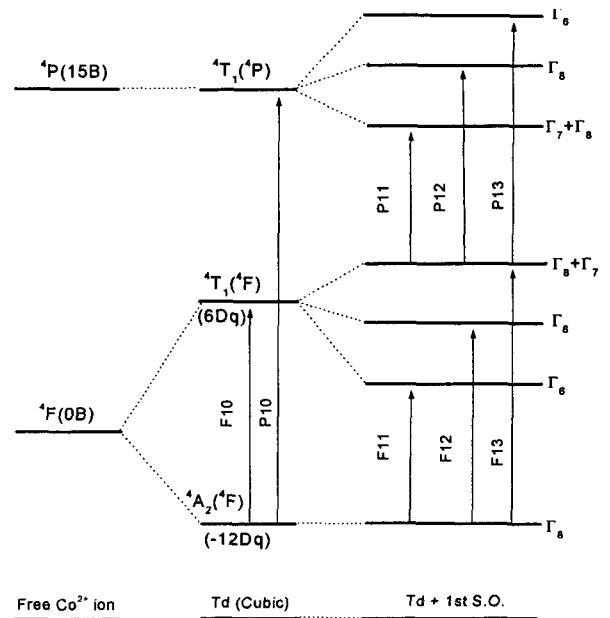


그림 8 Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ 단결정에서 Co²⁺ 이온의 에너지 준위 분리 및 전자전이 (289K).

Fig. 8 Energy-level splitting and electron transitions of Co²⁺ ions in Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ single crystals at 289K.

관측된 3개의 뚜렷한 광흡수 피크는 기저준위 Γ₈, [⁴A₂(⁴F)]로부터 여기준위 Γ₈ + Γ₇, Γ₈, Γ₆, [⁴T₁(⁴F)]로의 전자전이에 의해 나타나는 흡수피크로 해석된다. 이들 피크들을 결정장 이론[20]을 도입하여 해석하였고, 표 2에는 광흡수 피크에 해당하는 에너지 값, fine 구조를 나타냈으며, 여기서, 결정장 상수 Dq = 324cm⁻¹, Racah 파라메타 B = 617cm⁻¹, 제1차 스핀-궤도결합상수 λ₀ = -201cm⁻¹, λ₁ = -374cm⁻¹로 계산되었다. Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺에서 관측된 Co²⁺ 이온의 에너지 준위 모형도는 그림 8과 같다.

표 2 Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ 단결정에서 관측된 광흡수 간격의 피크 위치(289K)

Table 2 Peak positions of the absorption band observed in Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ single crystal at 289K.

BAND	FINE STRUCTURE	ASSIGNMENT	ABSORPTION BANDS(cm ⁻¹)
F10	18Dq	⁴ A ₂ (⁴ F) → ⁴ T ₁ (⁴ F)	5838
F11	18Dq - $\frac{15}{4}\lambda_0$	→ Γ_6	5123
F12	18Dq - $\frac{3}{2}\lambda_0$	→ Γ_8	5778
F13	18Dq + $\frac{9}{4}\lambda_0$	→ $\Gamma_8 + \Gamma_7$	6325
P10	15B + 12Dq	⁴ A ₂ (⁴ F) → ⁴ T ₁ (⁴ P)	13155
P11	15B + 12Dq - $\frac{3}{2}\lambda_1$	→ $\Gamma_7 + \Gamma_8$	12632
P12	15B + 12Dq + λ_1	→ Γ_8	13206
P13	15B + 12Dq + $\frac{5}{2}\lambda_1$	→ Γ_6	14120

4. 결 론

화학분석법을 이용하여 Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄와 cobalt를 첨가한 Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ 단결정을 성장하여 결정구조 및 광학적 특성을 규명하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- [1] X선 회절무늬분석으로부터 구한 Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄ 및 Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ 단결정의 격자상수는 순수한 경우 a=5.5966 Å, c=10.8042 Å 이었고, cobalt를 첨가한 경우 a=5.6543 Å, c=10.8205 Å 이었으며, 또한 정방정계 찌그리짐 인자 (2 - c/a)값은 순수한 경우 0.06951 이었고, cobalt를 불순물로 첨가한 경우 0.08632 이었다.
- [2] 결정구조를 구하고, 격자상수의 조성 의존성 및 정방정계 찌그리짐 인자의 조성 의존성을 규명하였으며, 기초 흡수 단 영역의 광흡수 스펙트럼을 13~289K 온도 영역에서 측정하여 광학적 에너지 띠 간격을 구하였으며, 에너지 띠 간격의 온도 의존성을 규명하였다.
- [3] 광학적 에너지 띠 간격의 온도 의존성은 100~298K의 온도영역에서는 온도가 저온으로 내려감에 따라 에너지 띠 간격이 급격히 증가를 보이다가 100K 이하에서는 완만한 증가를 보였으며, Varshni 방정식으로 잘 표현되었다.
- [4] 불순물로 cobalt를 2mol% 첨가한 Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ 단결정의 불순물 광흡수 특성은 600~850nm 파장영역과 1000~2200nm 파장영역에서 각각 3개의 광흡수 피크들이 관측되었다. 이들 피크들은 각각 T_d 대칭자리에 있는 치환한 Co²⁺ 이온의 에너지 준위사이의 전자 전이에 의한 것으로 해석되었다.

참 고 문 헌

- [1] S. I. Radautsan and I. M. Tiginyanu, "Defect engineering in II-III₂-VI₄ and related compounds" Japn. J. Appl. Phys. Vol.32, Suppl.32-3, p. 5, 1993.
- [2] J. D. Hecht, A. Eifler, and V. Riede, "Birefringence and reflectivity of single crystal CdAl₂Se₄ by generalized ellipsometry" Z. für anorganische und allgemeine Chemie. Band 297, p. 241, 1955.
- [3] K. J. Range, W. Becker and A. Weiss, "über hochdruckphasen des CdAl₂S₄, HgAl₂S₄, ZnAl₂Se₄, CdAl₂Se₄, und HgAl₂S₄ mit spinellstruktur" Phy. Rev. B Vol 57(12) pp. 7037-7042, 1998.
- [4] G. Krauss, V. Kramer, A. Eifler, V. Riede, and S. Wenger, "Growth and characterization of CdAl₂S₄ and CdAl₂Se₄ single crystals" Crys. Res. Technol. 32(2), p. 223, 1997.
- [5] T. Y. Park, C. D. Kim, C. S. Yoon, D. I. Yang, H. J. Sone, and W. T. Kim, "Optical properties of ZnAl₂Se₄, ZnAl₂Se₄:Co²⁺ and ZnAl₂Se₄:Er²⁺ single crystals" J. Phys. Solids 59, p. 645, 1998.
- [6] Y. L. Lee and W. T. Kim, "Structural and optical properties of Zn_{1-x}Cd_xGa₂Se₄ and Zn_{1-x}Cd_xGa₂Se₄:Co²⁺ single crystals" Phys. Rev. B. 50, pp. 10672-10679, 1988.
- [7] Y. L. Lee, C. D. Kim, and W. T. Kim, "Structural and optical properties of undoped and Co-doped Zn_{1-x}Cd_xGa₂Se₄ single crystals" J. Kor. Phys. Soc. 27, pp. 557-582, 1994.
- [8] Y. L. Lee, C. D. Kim, and W. T. Kim, "Structural and optical properties of Cd_{1-x}Hg_xGa₂Se₄ and Cd_{1-x}Hg_xGa₂Se₄:Co²⁺ single crystals" J. Appl. Phys. 76(11), pp. 7499-7505, 1994.
- [9] S. C. Hyun, C. D. Kim, and W. T. Kim et, "Photoluminescence spectra of Zn_{1-x}Cd_xAl₂Se₄ single crystals" J. Mater. Res., Vol 15(4), pp. 880-883, 2000.
- [10] 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:Er²⁺ single crystals" J. Kor. Phys. Soc. 31(4), p. 681, 1997.
- [11] 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, p. 160, 1945.
- [12] 工藤惠宋, "光物性の基礎" (オーム社, 東京, 1977).
- [13] J. I. Pankove, "Optical processes in semiconductors", (Dover Pub. Inc., New York, 1971).
- [14] 연구황 역, "반도체 물리" (청법 출판사, 1988)
- [15] 엄영호 역, "반도체 물리학" (지성 출판사, 1998)

[16] K. Sato et al, Proc. of th 7th Int. Con. on Ternary and Multinary Compounds, Snowmass 1986 (MRS, Pittsburgh, 1987) p. 459.

[17] 한석용, 김화택, "Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 광학적 특성연구" 한국진공학회지, Vol. 2. No. 4. pp. 299~303, 1993.

[18] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors" Physica 34, p. 149, 1967.

[19] 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 Tec. 122, p. 1135, 1975.

[20] S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, "Multiplets of transition - metal - ions in crystals" (Academic Press, New York, 1970).

저 자 소 개



현승철 (玄承哲)

1965년 5월 18일생. 1988년 제주대학교 물리학과 졸업. 1995년 전남대학교 대학원 물리학과 졸업(석사). 2001년 목포대학교 대학원 물리학과 박사. 현재 성화대학 안경광학과 조교수
Tel : 061) 430-5221
E-mail : schyun@netian.com



오석균 (吳錫均)

1965년 5월 15일생. 전남대학교 물리학과 졸업. 1998년 전남대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사) 현재 한국기초과학지원연구소 광주 분소 연구원
Tel : 062) 530-0512
E-mail : amos@kbsi.re.kr

박헌 (朴鉉)

현재 목포과학대학 자동차과 부교수
Tel : 061) 270-2781
E-mail : phjung@mail.mokpo-c.ac.kr



김형곤 (金亨坤)

1950년 2월 5일생. 1974년 조선대 물리학과 졸업. 1978년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1989년 전남대 대학원 물리학과 졸업(이박). 현재 조선이공대학 전기과 교수
Tel : 062) 230-8383
E-mail : hgkim@mail.chosun-c.ac.kr



박광호 (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



김남오 (金南伍)

1967년 2월 9일생. 1994년 조선대 공대 전기공학과 졸업. 1996년 조선대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현재 조선이공대학 전기과 조교수
Tel : 062) 230-8388
E-mail : nokim@mail.chosun-c.ac.kr