

Cu₂GeSe₃:Co 단결정 성장과 Burstein-Moss 이동효과

양창수, 박영신, 이정주, 김건호, 김화택*
경상대학교 물리학과, *전남대학교 물리학과

1. 서론

$A^I_2B^IVC^VI_3$ (A:Cu,Ag B:Si,Ge,Sn C:S,Se,Te)인 화합물 반도체는 1958년 C.H.L.Goodman이 처음 연구를 시작하였다. 삼원화합물 반도체인 Cu₂GeSe₃ 단결정은 space group이 Imm2(44)이고, 결정구조가 orthorhombic구조를 이루며, 광학적 energy gap이 0.7~0.9eV인 P형 반도체이다. 또한 이 화합물과 II-VI족 화합물을 이종접합 시키면 optoelectronic device로 이용할 수 있고, 특히, 1500nm-1600nm 영역에서 IR detector로서의 응용 가능성 때문에 많은 연구가 이루어져 왔다. 현재까지 알려진 연구로는 이동도, Hall계수, 열기전력, Ge를 첨가함으로써 전기적특성, Cu₂Ge_(1-x)Se₃, Cu₂GeSe₃ 및 Cu₂Ge_(1-x)Se₃의 상변화에 대한 연구가 이루어져 왔지만, $A^I_2B^IVC^VI_3$ 에 3d 궤도의 불순물인 Co를 첨가함으로써 나타나는 광학적 특성은 아직 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 Bridgman방법으로 Cu₂GeSe₃과 Cu₂GeSe₃:Co 단결정을 성장시키고, Co불순물에 의한 energy band gap의 변화를 연구하였다.

2. 실험방법

HF용액으로 세척된 석영관을 5×10^{-6} Torr 진공에서 1000°C로 가열하여 유기물을 분해한후, Cu,Ge,Se을 2:1:3의 mole비로 평량하여 5×10^{-6} Torr 진공상태에서 봉입 하였다. 진공으로 봉입한 석영관을 알루미늄 판에 넣어 결정성장 장치에 넣고, 1°C/min의 속도로 400°C까지 상승시킨후, 10시간 동안 유지 하였다. 다시 1°C/min의 속도로 600°C까지 상승시키고, 4시간 유지후, 0.5°C/min의 속도로 1100°C까지 상승시킨 뒤, 1.5mm/hr로 하강시켜 단결정을 얻었다.

성장된 시료의 광학적인 특성을 조사하기 위하여 UV-VIS-NIR 분광기를 사용하여 광흡수 스펙트럼을 얻고, energy band gap을 구하였다. 또한 Cu₂GeSe₃ 및 Cu₂GeSe₃:Co 단결정의 표면은 SEM 사진으로 관측하였으며, 성분비는 EDX로 확인 하였다.

3. 실험결과

Bridgman방법으로 성장시킨 Cu₂GeSe₃ 및 Cu₂GeSe₃:Co 단결정은 orthorhombic구조를 이루며, EDX로 분석한 결과 2:1:3의 mole비로 stoichiometry가 잘 이루어졌다. 광흡수 스펙트럼 분석으로 부터 Co를 첨가한 Cu₂GeSe₃:Co 단결정에서 3개의 Co에 의한 불순물 광흡수 peak가 1330nm, 1503nm, 1708nm 영역에서 나타났고, 이들 Co에 의한 광흡수 peak는 Td symmetry에 위치한 Co²⁺ion이 바닥상태인 ⁴A₂(⁴F)에서 ⁴T₁(⁴F)로의 전자천이에 대응된다.

Co를 첨가 하였을때 energy gap이 0.009eV 증가 되었으며, 증가되는 현상은 Co불순물 준위 ⁴A₂(⁴F) → Γ₈[⁴T₁(⁴F)]로 electron이 천이 되는 Burstein-Moss shift현상임을 알게되었다.