

Zn₂AgGaSe₄ 및 Zn₂AgGaSe₄:Co²⁺ 결정의 광학적 특성

김형곤·김병철
조선이공대학 전기과

Optical properties of Zn₂AgGaSe₄ and Zn₂AgGaSe₄:Co²⁺ crystals

Hyung-Gon Kim · Byung-Chul Kim

Department of Electrical Eng., Chosun College of Science & Technology

Abstract - Optical properties of Zn₂AgGaSe₄ and Zn₂AgGaSe₄:Co²⁺ crystals are investigated in the visible and near-infrared regions at 298K. The direct band gap at 298K is 1.630eV for the Zn₂AgGaSe₄ and 1.567eV for the Zn₂AgGaSe₄:Co²⁺ crystals, respectively. In the optical absorption and PAS spectrum of the Zn₂AgGaSe₄:Co²⁺, we observed five impurity absorption peaks at 4220cm⁻¹, 5952cm⁻¹, 12422cm⁻¹, 12987cm⁻¹ and 14184cm⁻¹. These impurity absorption peaks are attributed to the electronic transitions between the split energy levels of Co²⁺ ions with T_d symmetry of Zn₂AgGaSe₄ host lattice. The crystal field parameter Dq, the Racah parameter B and the spin-orbit coupling parameter λ are given by 442cm⁻¹, 425cm⁻¹ and 440cm⁻¹, respectively.

1. 서 론

4원 화합물반도체의 하나인 I-III-IV-Se₄ 뿐만 아니라 II₂-I-III-Se₄ 화합물들은 직접전이형 energy band 구조를 갖고, 결정구조가 chalcopyrite형으로 가시광영역에서 높은 광전감도와 발광특성을 소유하고 있어서 새로운 광전소자(optoelectronic devices)로서의 그 응용성이 기대되고 있는 물질의 하나이다. 최근 4원 화합물 반도체에 대한 광학적 연구가 활발히 이루어지고 있다[1, 2]. 그러나 이러한 Zn₂AgGaSe₄ 화합물의 구조와 광학적 특성에 대한 체계적이 연구는 아직 보고된바 없다. 따라서 본 연구에서는 II₂-I-III-Se₄ 화합물로 Zn₂AgGaSe₄ 결정의 광학적 특성을 규명하기 위하여 기초흡수단 부근에서 조사하여 결정구조를 규명하였고, 특히 Zn₂AgGaSe₄ 내에 불순물로 cobalt를 첨가한 광학적 특성은 상온(298K)에서 가시광 및 근적외선 영역에서 측정하였으며, Co²⁺ 이온에 의한 불순물 광흡수 스펙트럼을 T_d 결정장 내에서 1차 스핀궤도 결합효과에 의한 fine 구조와 관련하여 광흡수 스펙트럼으로부터 광학적 에너지 갭을 구하고 광학적 전이거구를 규명하였다.

2. 실험 및 측정

2.1 시료제작

시료 합성장치는 그림 1과 같이 Fe-Al-Cr 발열체를 직경 30mm인 자기관에 감아서 자체 제작한 수평 전기로 내에 직경 19mm인 stainless steel관을 넣고 이 관내에 고진공 상태에서 봉입된 합성용 ampoule을 넣어 가열할 수 있게 만들었다. 전기로 제작시 발열체 부분 온도를 균일하게 유지하기 위해 전기로 제작시 발열체선 사이 간격을 조절하였다. 시료합성에 사용한 투명 석영관(직경 10mm×길이 375mm×두께 2mm)의 내부를 왕수와 HF용액으로 세척한 후 2×10⁻⁶ torr 진공에서 1100℃로 열처리하여 내부에 잔존하는 유기물을

분해하여 완전히 제거되도록 하였다. Zn₂AgGaSe₄ 및 Zn₂AgGaSe₄:Co²⁺ 결정들을 합성하기 위하여 고순도(99.9999%)의 2Zn, Ag, Ga 그리고 4Se를 mole비로 칭량하여 넣고 2×10⁻⁶ torr의 진공상태에서 봉입하여 Zn₂AgGaSe₄ 합성용 ampoule을 만들었다. 봉입된 합성용 시료는 온도구배가 거의 일정한 수평관상 전기로 온도를 50℃/hr 속도로 300℃까지 승온시킨 후 증기압의 증가에 의한 ampoule의 파괴를 막기 위해 이 온도에서 24시간 동안 유지시켰다. 300℃에서 반응과 증기압을 감소시킨 후 다시 50℃/hr의 속도로 600℃까지 승온시킨 후 24시간 반응시킨 후, 50℃/hr 속도로 1250℃까지 승온시켜 이 온도에서 충분히 반응되도록 50시간 동안 유지시켰다. 이와 같이 1250℃에서 완전히 용융시킨 후 상온까지 200℃/hr의 속도로 서냉시켜 Zn₂AgGaSe₄ 및 Zn₂AgGaSe₄:Co²⁺ 다결정 ingot를 얻었다. 이때 불순물로 colbat 금속 2mol%를 첨가하였으며 균일한 ingot를 얻기 위해 시료가 들어있는 앰플을 5rpm으로 좌·우로 회전시켜 균일한 양질의 합성된 ingot를 만들었다.

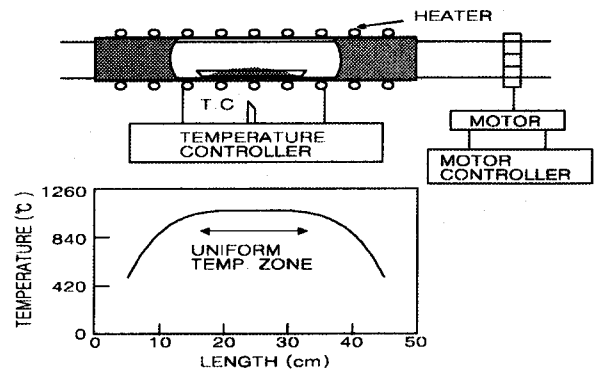


Fig. 1 Schematic of the horizontal furnace and it's temperature profile

2.2 측정

순수한 Zn₂AgGaSe₄ 및 cobalt를 불순물로 첨가한 Zn₂AgGaSe₄:Co²⁺ 다결정의 결정구조는 x-ray diffractometer(XRD, Rigaku, Gigerflex, Japan)장치를 사용하여 분말 x-ray 회절방법으로 회절무늬를 얻었다. 이때 x-ray 파장이 1.5405Å인 CuKα선으로 측정각 2θ를 20° ~ 90°의 측정영역에서 scanning 하였다. x-ray 회절무늬에서 보여준 회절 peak들은 Gragg식

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

윗 식을 만족하며 여기서 d : 두 격자면간의 거리, λ : 사용된 x-ray의 파장, θ : x-ray의 반사각 n은 정수이다. 합성된 시료가 cuspalerite구조와 hexagonal 구조이므로 면간거리 d와 a와 c의 관계식은 각각 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{3}{4} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

여기서 h, k 그리고 l 은 Miller 지수이다. 식(1)에서 구한 각각의 회절 피크에 대응하는 면지수 값을 식(2)에 대입하여 격자상수 값을 결정하였다. 이때 격자상수 값은 θ 값에 따라 다음 식과 같이 보정해야 한다.

$$\Delta \lambda = 2 \Delta d \sin \theta + 2 d \sin \theta \Delta d \quad (3)$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cot \theta \cdot \Delta \theta \quad (4)$$

사용된 x-ray 파장은 단일파장이므로 $\Delta \lambda = 0$ 이고 식(4)은 다음과 같다.

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \cdot \Delta \theta \quad (5)$$

따라서 θ 가 90° 에 가까워짐에 따라 $\cot \theta$ 가 0에 가까워지므로 $\Delta \theta/d$ 가 0에 근사 되어 $\theta = 90^\circ$ 부근에서의 반사에 의해 얻어진 피크들로부터 격자상수를 계산하면 오차를 줄일 수 있다. J. B. Nelson과 D. P. Riley(3)은 격자상수 값을 θ 의 가장 작은 값까지 다음 항에 일차 비례함을 보였다.

$$\frac{\cos^2 \theta}{2} \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right) \quad (6)$$

식(2)을 사용하여 구한 격자상수 값들을 식(6)의 함수로 그려서 외삽법으로 오차가 가장 적은 격자상수 값을 구한다. 광흡수는 그림 2에서 보이는 바와 같이 UV-VIS-NIR 분광광도계(Hitachi, U3501)를 사용하여 측정하였다. 측정용 시료를 sample holder에 부착하고 cryogenic system을 장착한 광흡수 측정장치로 상온에서 $400\text{nm} \sim 850\text{nm}$ 파장영역에서 $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4$ 및 $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4 : \text{Co}^{2+}$ 결정분말을 사용하여 측정하였다. 이때 불순물로 첨가된 cobalt 불순물만의 흡수 특성을 얻기 위하여 $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4$ 결정분말을 reference로 사용하여 측정하였다.

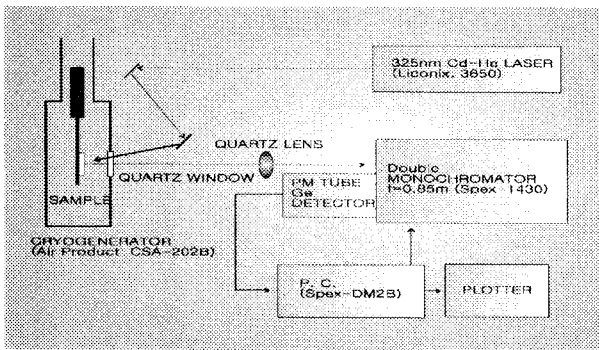


Fig. 2 Experimental apparatus for optical absorption measurements

3. 실험결과 및 고찰

$\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4$ 및 $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4 : \text{Co}^{2+}$ 결정분말의 x-ray 회절무늬들을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 cubic sphalerite(CS)구조와 ZnS hexagonal(HZ)구조의 x-ray 회절피크들이 나타남을 볼 수 있다. $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4$ 의 경우 각각 cubic sphalerite 구조일 때 (111), (220), (311), (222), (400), (331) 그리고 (422)면이 나타났으며 이때 격자구조 $a = 5.680\text{\AA}$ 이며, ZnS hexagonal 구조는 (100), (101), (102), (103), (004), (202), (104), 그리고 (203) 면을 나타냈고, 이때 격자상수는 $a = 3.980\text{\AA}$, $c = 6.150\text{\AA}$ 으로 x-ray 회절분석으로부터 얻었다. $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4 : \text{Co}^{2+}$ 결정의 경우 격자상수는 cubic sphalerite 구조일 때 면지수는 (111), (220), (311), (222), (400), (331) 그리고 (422)를 보였으며 격자구조 $a =$

5.60\AA 이며 ZnS hexagonal 구조에서 면지수는 (100), (101), (102), (103), (004), (202), (104), 그리고 (203)이었고 격자상수 $a = 3.960\text{\AA}$, $c = 5.900\text{\AA}$ 이다. 이들 격자 상수값들은 $\text{Zn}_2\text{CuGaSe}_4$ 결정(4)의 cubic sphalerite 구조인 $a = 5.642\text{\AA}$ 그리고 ZnS hexagonal(4) 구조인 $a = 3.820\text{\AA}$, $c = 6.257\text{\AA}$ 과 비교하면 타당한 값을 알 수 있다.

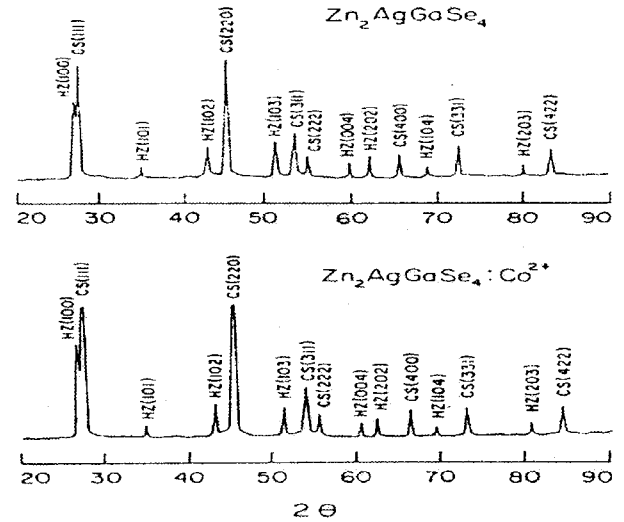


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4$ and $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4 : \text{Co}^{2+}$ crystal powders.

$\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4$ 및 $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4 : \text{Co}^{2+}$ 결정의 광흡수 spectra로부터 광흡수 계수 α 를 구하고, 직접전이형 반도체에서 입사광의 에너지 $h\nu$ 와 optical energy gap E_g 사이에 적용되는 관계식(5)

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \quad (7)$$

윗 식으로부터 optical energy gap을 구하기 위하여 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 와 $h\nu$ 사이의 관계를 작도하여 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 외삽법으로 구하면 순수한 $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4$ 결정의 energy gap은 298K에서 $E_g = 1.630\text{eV}$ 이고, $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4 : \text{Co}^{2+}$ 결정의 경우 $E_g = 1.567\text{eV}$ 로 주어짐을 알 수 있으며, $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4 : \text{Co}^{2+}$ 결정의 direct energy gap은 II-III-VI족 defect chalcopyrite compounds(6) 뿐만 아니라 순수한 $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4$ 결정보다 작은 값을 나타내었다.

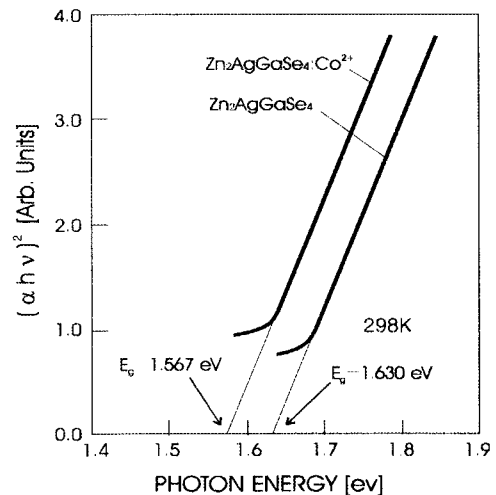


Fig. 4 Plots of $(\alpha \cdot h\nu)^2$ the incident photon energy $h\nu$ for $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4$ and $\text{Zn}_2\text{AgGaSe}_4 : \text{Co}^{2+}$ crystals

그림 5와 그림 6은 $Zn_2AgGaSe_4:Co^{2+}$ 결정의 광흡수 및 PAS 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림 5와 그림 6은 cobalt 불순물의 흡수효과를 얻기 위하여 $Zn_2AgGaSe_4:Co^{2+}$ 결정으로부터 순수한 $Zn_2AgGaSe_4$ 의 PAS 신호와 optical density를 감하였다. 그림 5와 6에서 나타낸 바와 같이 $4220cm^{-1}$, $5952cm^{-1}$, $12422cm^{-1}$, $12987cm^{-1}$ 그리고 $14184cm^{-1}$ 에서 5개의 영역으로 불순물 흡수피크들이 나타남을 알 수 있다. 이들 불순물 흡수피크들은 II-VI(7)과 II-III-VI족 defect chalcopyrite compounds(8)의 결과와 비교할 때 $Zn_2AgGaSe_4$ 결정내의 T_d symmetry(대칭위치)를 갖는 host lattice에 Co^{2+} 이온의 에너지 준위간의 전자전이에 의한 흡수피크들이다.

그림 6에서 $4220cm^{-1}$, $5952cm^{-1}$ 에서의 broad한 흡수밴드들은 Co^{2+} 이온의 기저상태인 $^4A_2(^4F)$ 에서 여기상태인 $^4T_2(^4F)$ 와 $^4T_1(^4F)$ 간의 전자전이에 해당된다. 그림 5의 $12422cm^{-1}$, $12987cm^{-1}$ 그리고 $14184cm^{-1}$ 에서 3개의 불순물 흡수 피크들은 T_d 대칭위치에 점유한 Co^{2+} 이온의 $^4T_1(^4P)$ 에너지 준위가 1차 스핀 궤도(1st order spin-orbit) 결합효과에 의해 $\Gamma_8 + \Gamma_7$, Γ_8 그리고 Γ_6 의 3중 상태로 분리(splitting)됨으로써 바닥상태(ground state)인 $^4A_2(^4F)$ 상태에서 나타난다. 1차 스핀궤도 결합효과에 의해 분리된 $^4T_1(^4P)$ 준위의 전체 분리 $\Delta\nu = 1762cm^{-1}$ 이다. 이 값은 Co^{2+} 이온의 스핀궤도 결합 매개변수 $\lambda = -440cm^{-1}$ 이다.

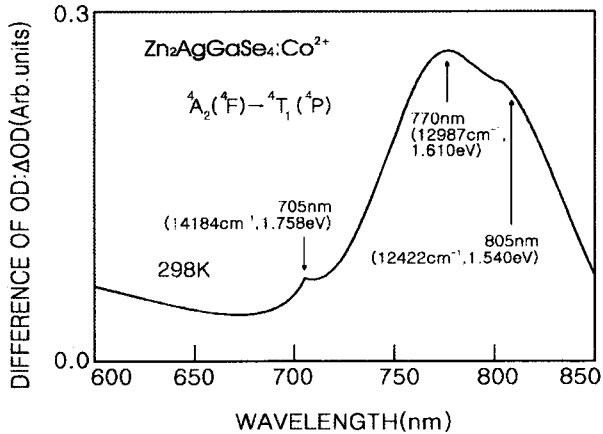


Fig. 5 Optical absorption spectrum of $Zn_2AgGaSe_4:Co^{2+}$ crystals in the wavelength region 600~850nm

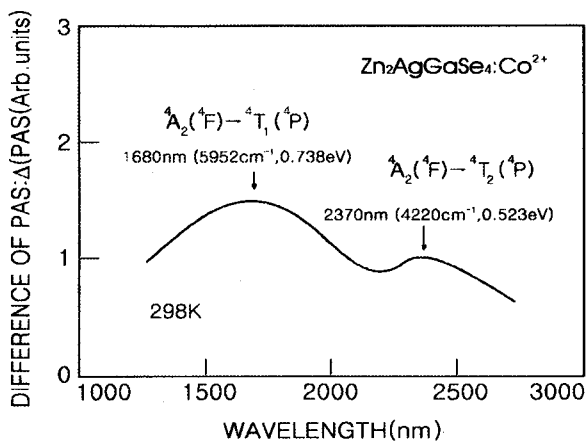


Fig. 6 Optical absorption spectrum of $Zn_2AgGaSe_4:Co^{2+}$ crystals in the wavelength region 1000~2600nm

그림 7은 그림 5와 6에서 보여주는 600nm~2600nm 파장영역에서 불순물 광흡수 피크들에 결정장

이론을 적용하여 $Zn_2AgGaSe_4$ 내의 Co^{2+} 이온들의 에너지 준위간의 전자전이 모형을 나타내었다. 이것은 $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$ 전이로부터 구한 결정장 매개변수(parameter) $Dq = 422cm^{-1}$ 이고, Racah 매개변수 $B = 425cm^{-1}$ 로 주어진다.

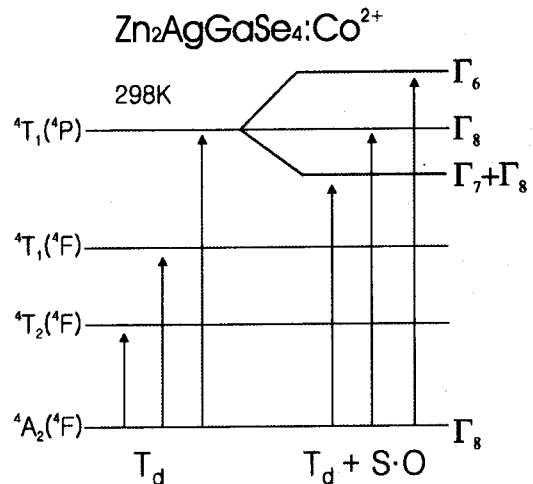


Fig. 7 Energy level splitting and transition energy of Co^{2+} ions in $Zn_2AgGaSe_4$ crystals

4. 결 론

- 1) $Zn_2AgGaSe_4$ 및 $Zn_2AgGaSe_4:Co^{2+}$ 결정은 직접 천이 밴드 갭이다. 298K에서 직접천이 밴드 갭은 $Zn_2AgGaSe_4$ 결정의 경우 $E_g = 1.630eV$ 이고, 불순물을 첨가한 $Zn_2AgGaSe_4:Co^{2+}$ 결정의 경우에는 $E_g = 1.567eV$ 를 나타내었다.
- 2) 광흡수 및 PAS 스펙트럼에서 관측된 불순물 흡수피크들은 Co^{2+} 이온이 $Zn_2AgGaSe_4$ 결정의 T_d 대칭 위치를 갖는 host lattice에 위치하고 Co^{2+} 이온들의 $^4T_1(^4P)$ 에너지 준위는 1차 스핀궤도 결합효과에 의해 3개의 에너지 준위로 분리됨으로써 불순물 흡수피크가 관측되었다.

(참 고 문 헌)

- [1]. L. Garnato and P. Manca, Mater. Res. Bull. 9, pp. 511, 1974.
- [2]. R. G. Goodchild, O. H. Hughes and J. C. Woolley, Phys. Status Solid (a) 68, pp. 239, 1981.
- [3]. 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(Lond) 57, pp. 160, 1945.
- [4]. W. F. Mcclune, "Inorganic and Organic Date Book", Set 36-B, JCPDS 36-1450(International centre for diffraction date, pennsylvania), pp. 1556, 1986.
- [5]. J. I. Pankove, "Optical process in semiconductor", Dover Pub. Inc. New York, pp. 35~37, 1971.
- [6]. C. D. Kim, T. S. Cho, W. T. Kim and H. L. Park, Solid state Communications 63, pp. 871, 1987.
- [7]. A. Fazzio, M. J. Caldas and Alex Zunger, Physical Review B 30, pp. 3450, 1984.
- [8]. W. T. Kim, C. S. Chung, Y. G. Kim, M. S. Jin and H. G. Kim, Physcal Review B 38, pp. 2166, 1988.