

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

현승철* · 김형곤** · 김덕태*** · 박광호*** · 박현**** · 오석균*****
성화대학* · 조선이공대학** · 동아인재대학*** · 목포과학대학**** · 한국기초과학지원연구소*****

Optical properties and thermodynamic function properties of undoped and Co-doped Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄ Single Crystals

Seung-Cheol Hyun*, Hyung-Gon Kim**, Duck-Tae Kim*** · Kwang-Ho Park****, Hyun Park*****
Seok-Kyun Oh*****

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.

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 다방면에서 유망한 전자 재료로 기대되고 있다.[1] ZnAl₂Se₄ 및 CdAl₂Se₄ 단결정에 대한 연구로서는 Hecht 등[2], Range 등[3], Krauss 등[4], Park 등[5]에 의해 격자상수와 광학적 특성 및 발광 특성 연구가 보고된 바 있고, 또한 이들 화합물에서 3d 전이 금속인 Cr, Co 불순물이 갖는 광 흡수 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 - VI₄ 형 화합물 반도체에서 구성 원소를 상호 교환하여 이루어지는 고용체(solid solution)에 대한 관심이 높아지고 있다. 이들 고용체는 구성 원소의 종류와 조성비를 변화시킴으로서 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_xGa₂S₄[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 성장시켰으며, 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 이로부터 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 Bridgman방법과 THM (Travelling Heating Method)방법 등에 비해 성장된 단결정 크기는 작지만, 단결정 성장시 ampoule로부터 응력의 영향을 피할 수 있을 뿐만 아니라 깨끗한 결정면을 얻을 수 있어 광학적 특성을 연구하는데 용이하다. Ampoule로 사용될 석영관은 직경 10mm, 두께 2mm, 길이 400mm인 투명 석영관으로 HF에 24시간 동안 담그어 놓은 후, 증류수로 세척하고 건조시켰다. 건조된 석영관이 시료 원소로 사용되는 aluminum과 반응하는 것을 방지하기 위하여 석영관 내부에 고순도 benzene을 이용하여 탄소피막을 입혀 봉입 석영관을 만들었다. 탄소피막이 입혀진 석영관 내부의 잔류 불순물을 제거하기 위하여 석영관 내부를 2 × 10⁻⁶ torr의 진공으로 배기시키면서 석영관 외벽에 약 1000 °C 정도의 열을 가하여 내부의 불순물을 제거하였다.

Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄ 및 Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al₂Se₄:Co²⁺ 단결정을 성장시키기 위하여 고순도(99.9999%)의 ZnCl₂, Cd, Al, Se를 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 ampoule을 만들었다. 이때 수송물질로 사용되는 iodine의 양은 성장된 단결정의 질과 단결정 성장속도에 크게 영향을 미치므로[10] 이에 적당한 6mg/cm²의 iodine을 사용하였다. 또한 단결정 성장 시 다른 구성 원소보다 낮은 용융점을 갖는 selenium이 증기상태로 ampoule내부에 존재하게 되어 성장된 단결정이 화학양론적 조성을 갖도록 하기 위하여 10 mol%의 selenium을 과잉으로 첨가하였으며, 불순물로는 cobalt를 2 mol% 첨가하여 성장용 ampoule을 만들었다. 성장용 ampoule을 그림 1과 같이 성장용 two-zone 수평전기로의 중앙부분에 넣고, 100 °C/h의 속도로 600 °C까지 승온시켜 24시간동안 유지 후, 다시 100 °C/h의 속도로 950 °C까지 승온시켜서 48시간 동안 합성하였고, 단결정 성장 측의 잔류불순물을 제

거하기 위하여 그림 2와 같이 시료 출발측의 온도를 800 °C, 결정 성장측의 온도를 950 °C로 하여 다시 24 시간동안 유지하였다. 결정 성장측의 잔류불순물을 깨끗이 제거한 후, 단결정을 성장시키기 위하여 시료출발측을 950 °C, 성장측을 850 °C로 하여 7일간 성장시켰다. 단결정이 성장된 후 단결정내의 iodine을 제거하기 위하여 출발측의 전원을 차단하고 성장측의 온도를 250 °C에서 10 시간동안 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 5 mm × 6 mm × 1.5 mm 이었고, 불순물 첨가한 경우는 연한 황색투명한 색깔을 보였다.

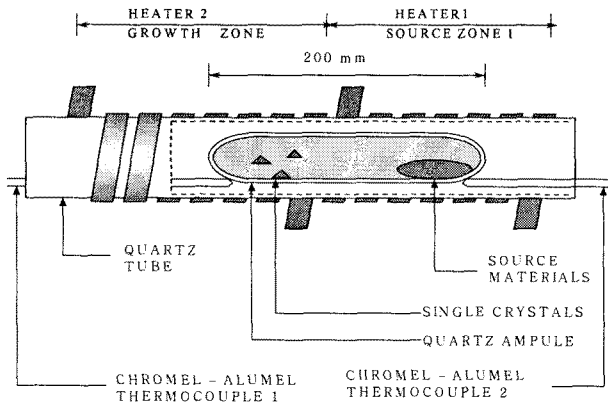


Fig. 1. Scheme of crystal growing apparatus by the CTR method.

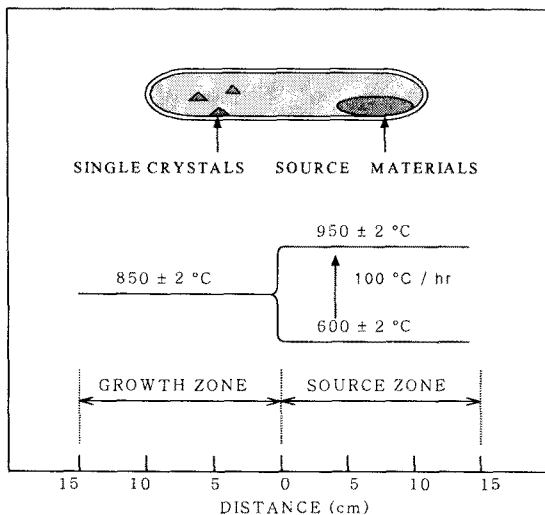


Fig. 2. Temperature profile for the crystal growth by the CTR method

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 회절

선으로부터 구하였다. 사용된 X선은 파장 1.5405 Å 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 광학현 위에서 Al_2O_3 분말(0.2 μm)을 이용하여 두께 250~500 μm 까지 연마하여 광투과 장이 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 310~420 nm의 파장 영역에서 측정하였다. 이때 측정 온도는 13K~289K까지 변화시켰다. Cobalt 불순물에 의한 광흡수 특성은 298 K의 온도와 200~2500 nm의 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 3은 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 및 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정 분말에 대한 X선 회절무늬를 나타냈고, 그림 3에서 보면 defect chalcopyrite 구조의 (112), (103), (202), (114), (213), (204), (116)면 회절 피크가 뚜렷이 관측되었다. 이러한 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 $a = 5.5966 \text{ \AA}$, $c = 10.8042 \text{ \AA}$ 이었고, cobalt를 첨가한 경우 $a = 5.6543 \text{ \AA}$, $c = 10.8205 \text{ \AA}$ 이었다. 또한 찌그러짐 인자 $(2 - \frac{c}{a})$ 값은 순수한 경우 0.06951이었고, cobalt를 불순물로 첨가한 경우 0.08632 이었다. 이러한 찌그러짐 인자값은 II-III₂-VI₄형 반도체들 중에서 defect chalcopyrite 결정구조를 갖는 삼원 화합물 및 $Zn_{1-x}Cd_xGa_2Se_4$ (6) 고 용체 화합물 단결정에서의 값과 비슷함을 보였다.

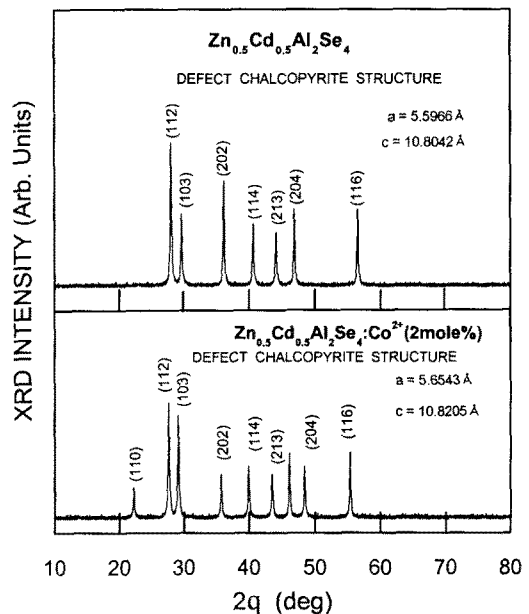


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ (2mole%) single crystal powders.

$Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 및 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 에너지 띠 간격과 온도의존성을 구하기 위하여 이들 단결정의 기초 흡수단 영역인 350~550nm 파장영역에서 광흡수 스펙트럼을 13K~289K 온도영역에서 측정하였다. 289K에서 측정된 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 및 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 광흡수 스펙트럼은 그림 4와 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 4에서 보면 cobalt를 불순물로 2mole% 첨가한 경우 기초흡수단이 장파장 측으로 이동됨을 볼 수 있다.

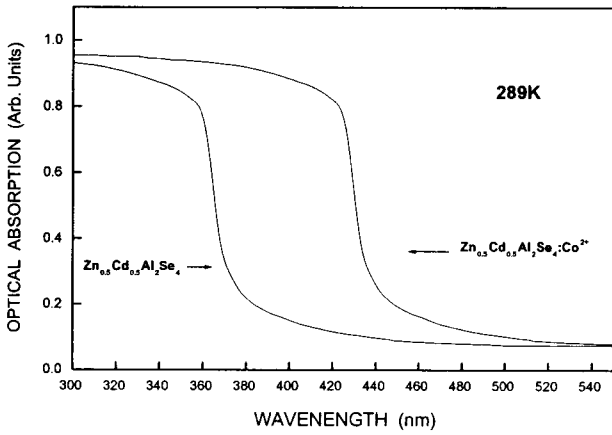


Fig. 4. Optical absorption spectra of $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ single crystals near the fundamental absorption edge at 289K.

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

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

와 같이 표현된다. 여기서, $n=1/2$ 일 때 간접전이형 밴드구조, $n=2$ 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 $(ah\nu)^2$ 과 $h\nu$ 의 관계를 그리면 그림 5와 같다.

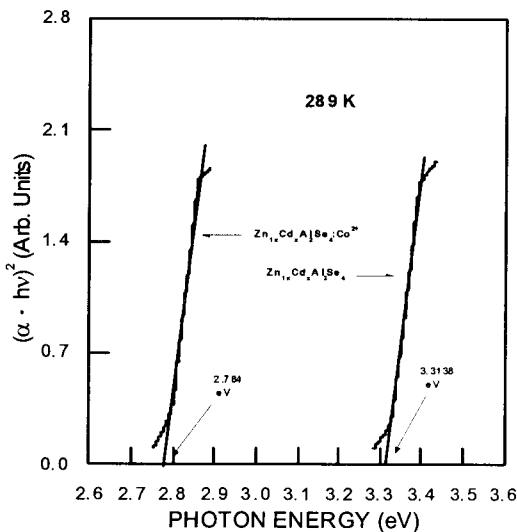


Fig. 5. Optical energy band gaps of $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ and $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ single crystals at 289K.

그림 5에서 $(ah\nu)^n = 0$ 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 3.3138 eV이었고, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 경우는 2.784 eV이었다. 이들 값들은 $ZnAl_2Se_4$, $ZnAl_2Se_4:Co^{2+}$, $CdAl_2Se_4$ 및 $CdAl_2Se_4:Co^{2+}$ 에 대한 Park 등의 연구결과[5] 및 S.C.Hyun 등의 연구 결과[9]와 잘 일치하였다. 순수한 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 단결정에 비하여 불순물로 cobalt를 첨가한 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ (2mole%) 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, Sato 등[16]은 $CuAlSe_2$, $CuGaSe_2$ 에서 cobalt불순물 첨가에 의한 에너지 띠 간격의 감소가 가전자대 위 band gap내에 형성된 Co^{2+} 이온에 의한 acceptor 준위로부터 전도대로의 전자 전이에 의한 것으로 설명하고 있다. 또한 W.T.Kim 등[17]은 불순물로 첨가한 cobalt가 모체 내에 cobalt화합물을 만들어 이 cobalt화합물과 모체 결정사이에 고용체 상태를 형성함으로써 에너지 띠 간격이 작아지는 것으로 설명하고 있으나, 이에 대한 명확한 해석은 아직 없다.

그림 6은 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 단결정의 직접전이형 에너지 띠 간격의 온도의존성을 나타내고 있다. 이때 측정 온도 영역은 13~289K이다. 그림 6에서 보는 것처럼 289K~100K의 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 0 K에서의 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.

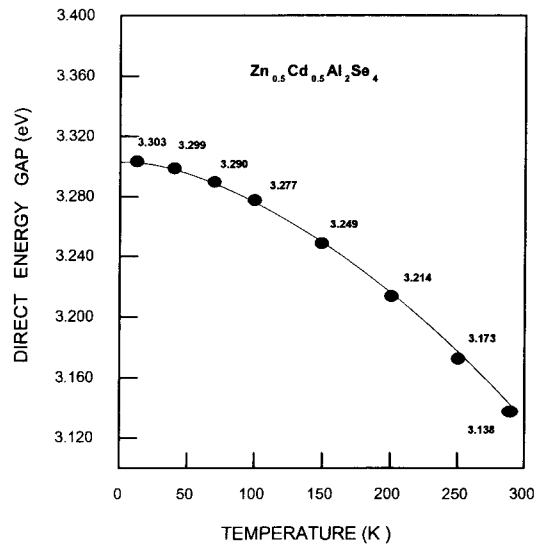


Fig. 6. Temperature dependence of the optical energy gaps for $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ single crystals

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

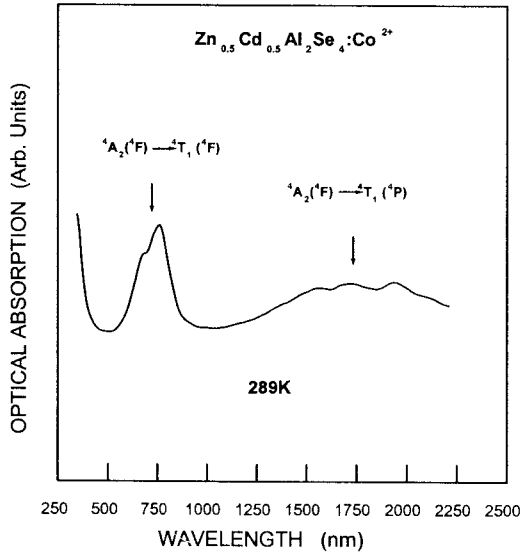


Fig. 7. Optical absorption spectra in $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ single crystals in the range of 250~2500nm at 289K.

반도체내의 전자-포논 쌍(electron-phonon pairs)의 chemical potential ($\mu_p + \mu_n$) 에 의한 열역학적 에너지 띠 간격과 광학적 에너지 띠 간격의 entropy S 는 동등성을 가지며 다음과 같이 (3)식으로 표현된다.

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

온도 함수로서 전자-포논 쌍의 형성에 의한 energy gap($E_C - E_V = E_g$)은 반도체의 melting point 이하에서 정상상태의 standard gibbs energy(ΔG^0)로 표현할 수 있음을 볼 수 있다. 그러므로 측정 온도 변화에 따라 광학적으로 측정된 energy gap(E_g)으로부터 열역학적 함수의 물리량을 추정할 수 있다. 특히 광학적으로 구한 이들 열역학적 함수들은 상온 이하에서 잘 적용됨이 알려져 있다. E_g 의 온도 의존성인 Varshni 방정식 (2)로 부터 entropy(S_{cv}), heat capacity(C_{cv}), enthalpy(H_{cv})값을 구하면 다음과 같다[19].

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

(4)식을 이용하여 Varshni 방정식의 광학적 에너지 띠의 온도의존성으로부터 계산된 entropy(S_{cv}), heat capacity(C_{cv}), enthalpy(H_{cv})값을 온도의존성을 표 1에 보여주고 있다.

Table 1. Temperature dependence of the thermodynamic function in $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4$ 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) $a=1.600 \times 10^{-3}$ (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 $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ (2mole%) 단결정의 광흡수 특성을 규명하기 위하여 250nm~2500nm의 파장영역에서 측정된 광흡수 스펙트럼은 그림 7과 같다. 그림 8과 그림 9에서 보면 기초 흡수단 아래 600nm~850nm 파장영역에서 강한 피크와 1200nm~2200nm 파장영역에서 broad한 흡수 피크가 각각 3개씩 관측되었다. 이들 광흡수 피크들은 $ZnAl_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정과 $CdAl_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정 [5] 및 $Zn_{1-x}Cd_xCa_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정 [6]에서 관측된 Co^{2+} 이온의 광흡수 스펙트럼과 비슷한 특성을 보였으며, 이로부터 보면 T_d 대칭치리에 위치한 Co^{2+} 이온의 기저준위 $^4A_2(^4F)$ 준위와 여기준위의 $^4T_1(^4P)$ 및 $^4T_1(^4F)$ 준위사이의 전자전이에 의한 것으로 해석된다. 600nm~850nm 파장영역에서의 Co^{2+} 이온의 $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$ 전이를 좀더 명확히 규명하기 위하여 이에 대응하는 광흡수 스펙트럼을 자세히 측정하면 그림 8과 같다.

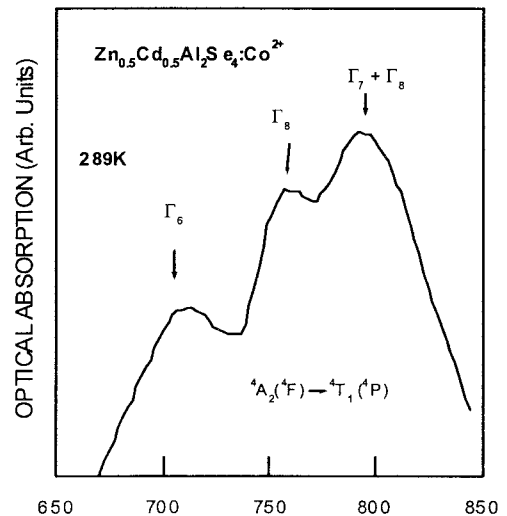


Fig. 8. Optical absorption spectrum of $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$ transitions of Co^{2+} ions in $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Al_2Se_4:Co^{2+}$ single crystals at 289K.

그림 8에서 보는 바와 같이 3개의 뚜렷한 불순물 광흡수 피크들은 기저준위 $\Gamma_8[^4A_2(^4F)]$ 와 여기준위 Γ_6 , Γ_8 및 $\Gamma_7 + \Gamma_8[^4T_1(^4P)]$ 준위 사이의 전자전이에 해

당한다. 또한 1200nm~2200nm 파장영역의 광흡수 스펙트럼을 자세히 측정하면 그림 9와 같으며, 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. 이들 피크들을 결정장 이론[20]을 도입하여 해석하였고, 표 2에는 광흡수 피크에 해당하는 에너지 값, fine structure를 나타냈으며, 여기서, 결정장 상수 $Dq=324\text{cm}^{-1}$, Racah 파라메타 $B=617\text{cm}^{-1}$, 제1차 스핀-궤도결합 상수 $\lambda_0=-201\text{cm}^{-1}$, $\lambda_1=-374\text{cm}^{-1}$ 로 계산되었다. 따라서 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Al}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ (2mole%)에서 관측된 Co^{2+} 이온의 에너지 준위 모형도는 그림 10과 같다.

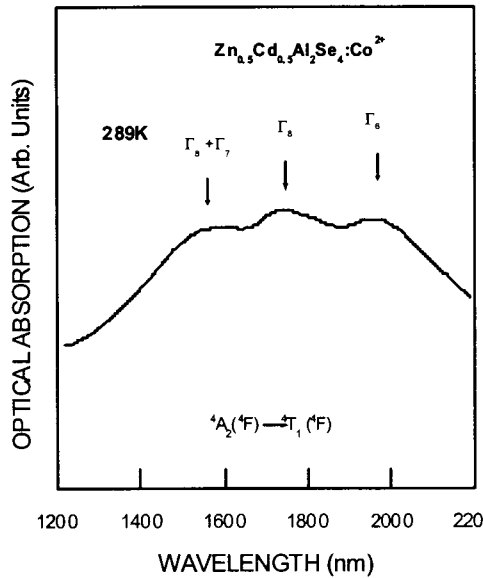


Fig. 9. Optical absorption spectrum of $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$ transitions of Co^{2+} ions in $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Al}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ single crystals at 289K.

Table 2. Peak positions of the absorption band observed in $\text{Zn}_4\text{SnSe}_6:\text{Co}^{2+}$ single crystal at 289K.

BAND	FINE STRUCTURE	ASSIGNMENT	ABSORPTION BANDS(cm^{-1})
F10	18Dq	$^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$	5838
F11	$18Dq - \frac{15}{4}\lambda_0$	$\rightarrow \Gamma_6$	5123
F12	$18Dq - \frac{3}{2}\lambda_0$	$\rightarrow \Gamma_8$	5778
F13	$18Dq + \frac{9}{4}\lambda_0$	$\rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_7$	6325
P10	$15B + 12Dq$	$^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$	13155
P11	$15B + 12Dq - \frac{3}{2}\lambda_1$	$\rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8$	12632
P12	$15B + 12Dq + \lambda_1$	$\rightarrow \Gamma_8$	13206
P13	$15B + 12Dq + \frac{5}{2}\lambda_1$	$\rightarrow \Gamma_6$	14120

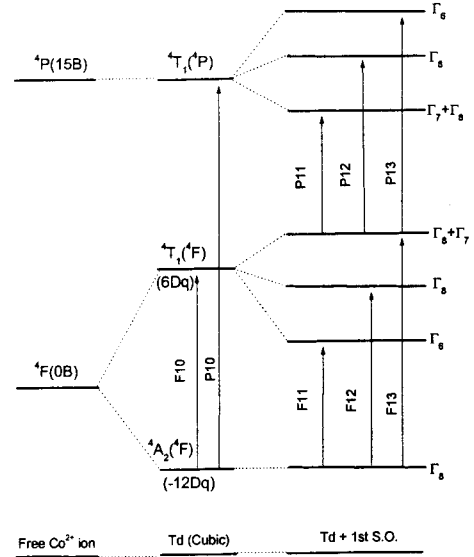


Fig. 10. Energy-level splitting and electron transitions of Co^{2+} ions in $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Al}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ single crystals at 289K.

4. 결 론

본 연구는 II-III₂-VI₄ 삼원 화합물 반도체 중에서 III족의 Al을 포함하고 II족 원소인 Zn와 Cd을 상호교환하여 구성되는 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Al}_2\text{Se}_4$ 와 불순물로 cobalt를 첨가한 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Al}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 구조 및 광학적 특성을 규명하였다. 단결정 성장은 화학수용법을 이용하였다. 단결정 성장시 selenium을 10 mol% 과잉으로 첨가하였으며, 수송매체로서 6 mg/cm²의 iodine 사용하였다. 이때 시료 출발부의 온도를 950 °C, 단결정 성장부의 온도를 850 °C로 하여 7일간 성장시켰다.

X선 회절무늬분석으로부터 구한 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Al}_2\text{Se}_4$ 및 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Al}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 격자상수는 순수한 경우 $a=5.5966\text{\AA}$, $c=10.8042\text{\AA}$ 이었고, cobalt를 첨가한 경우 $a=5.6543\text{\AA}$, $c=10.8205\text{\AA}$ 이었으며, 또한 정방정계 찌그러짐 인자 $(2 - \frac{c}{a})$ 값은 순수한 경우 0.06951이었고, cobalt를 불순물로 첨가한 경우 0.08632이었다. 결정구조를 구하고, 격자상수의 조성의존성 및 정방정계 찌그러짐 인자의 조성의존성을 규명하였으며, 기초 흡수 단 영역의 광흡수 스펙트럼을 13 ~ 289 K 온도 영역에서 측정하여 광학적 에너지 띠 간격을 구하였으며, 에너지 띠 간격의 온도 의존성을 규명하였다. 광학적 에너지 띠 간격의 온도 의존성은 289K~100K의 온도영역에서는 온도가 저온으로 내려감에 따라 에너지 띠 간격이 급격히 증가를 보이다가 100K 이하에서는 완만한 증가를 보였으며, Varshni 방정식으로 잘 표현되었다. 불순물로 cobalt를 2mol% 첨가한 $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Al}_2\text{S}_4:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 불순물 광흡수 특성은 600nm~850nm 파장영역과 1000nm~2200nm 파장영역에서 각각 3개의 광흡수 피크들이 관측되었다. 이들 피크들은 각각 T_d 대칭자리에 있는 치환한 Co^{2+} 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 Compound

- s" Jpn.J.Appl.Phys.Vol.32(1993)Suppl.32-3,pp5.
- [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 279*, 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)**, 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**, 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**, pp10672-10679 (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**, pp557-582 (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)**, pp7499-7505 (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)**, 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**, 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" (경범 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) pp.459
- [17] 한석용, 김화택, "Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 광학적 특성연구" 한국진공학회지, Vol 2. No. 4. pp299~303(1993)
- [18] Y.P.Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors" *Physica* **34**, pp149(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**, 1135 (1975)
- [20] S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura: "Multiplets of transition-metal-ions in crystals" (*Academic Press*, New York, 1970).