

CdS 및 CdS:Co²⁺ 단결정의 성장과 광학적 특성

°김남오°·방태환°·현승철°·박광호°°·박현°°°·오석균°°°°
 조선이공대학°·성화대학°·동아인재대학°°·목포과학대학°°°°·한국기초과학지원연구소°°°°

Growth and optical properties of undoped and Co-doped CdS single crystals

N. O. Kim°·T. H. Bang°°·S. C. Hyun°°·K. H. Park°°°·H. Park°°°°·S. K Oh°°°°°

Abstract - CdS and CdS:Co²⁺ single crystals were grown by CTR method using iodine as transport material. The grown single crystals have defect chalcopyrite structure with direct band gap. The optical energy band gap was decreased according to add of Co-impurity. 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

II - VI족 (II = Zn, Cd, Hg, VI = S, Se, Te) 화합물반도체 가운데 가장 민감한 광전도체인 CdS 단결정은 Cd와 S의 빈자리 V_{Cd}와 V_S인 고유결함이 광전류에 기여하고(1), 결정구조가 defect chalcopyrite형이며, band gap이 크며, 직접전이형 energy band 구조를 갖는 등 우수한 광학적 특성을 나타내므로 단파장 발광다이오드, display panel등의 광학소자 재료로서 많은 응용이 기대되는 유망한 물질의 하나이다(2). CdS단결정에 대한 연구로서는 M.Hussein 등(3), N. G. Stoffel(4), K. J. Chang 등(5), A. N. Rushby 등(6)에 의해 격자상수와 광학적 특성 및 Photoluminescence 특성, Electroluminescence 특성, 전기전도도, 센서 개발 등에 대한 연구가 보고된 바 있다.

본 연구는 광소자로서 응용성이 높은 반도체에 대한 연구의 하나로서, 화학수송법에 의한 결정성장과 결정구조, 기본적인 광학적 특성을 조사하였다. 또한 cobalt를 불순물로 첨가한 CdS:Co 단결정의 13K~289K 온도 영역에서의 광흡수 특성을 측정하여 cobalt 불순물의 광흡수 스펙트럼을 측정하고 결정장 이론을 도입하여 이들 스펙트럼을 규명하였다.

2. 실 험

2.1. CdS 및 CdS:Co²⁺ 단결정 성장

수송매체로서 iodine을 이용한 화학수송법으로 단결정을 성장시켰다. 화학수송법은 Bridgmann방법과 THM(Travelling Heating Method)방법 등에 비해 성장된 단결정 크기는 작지만, 단결정 성장시 ampoule로부터 용액의 영향을 피할 수 있을 뿐만 아니라 깨끗한 결정면을 갖는 단결정을 얻을 수 있어 광학적 특성을 연구하는데 용이하다. Ampoule로 사용될 석영관은 직경 10mm, 두께 2mm, 길이 400mm인 투명 석영관을 HF에 24시간 동안 유지시킨 후, 증류수로 세척하고, 석영관 내부를 2 × 10⁻⁶ torr의 진공으로 배기시키면서 석영관 외벽에 약 1000 °C 정도의 열을 가하여 내부의 불순물을 제거하였다. CdS 및 CdS:Co 단결정을 성장시키기 위하여 고순도(99.9999%)의 cadmium, sulfur를

mole비로 칭량하여 준비된 석영관 안에 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 6mg/cm³ 이었다. 또한 단결정 성장시 다른 구성 원소보다 낮은 용융점을 갖는 sulfur가 증기 상태로 ampoule내부에 존재하게되어, 성장된 단결정이 sulfur가 부족한 상태가 되는 것을 막고 화학양론적 조성을 갖는 단결정을 얻기 위하여 10 mol%의 sulfur를 과잉으로 첨가하였으며, 불순물로 cobalt를 2 mol% 첨가하였다.

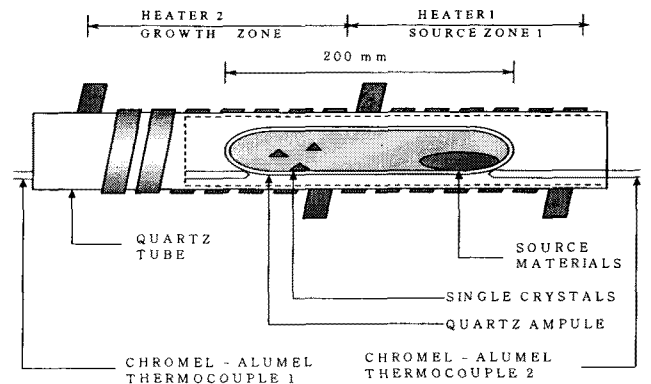


Fig. 1. Scheme of crystal growing CTR apparatus.

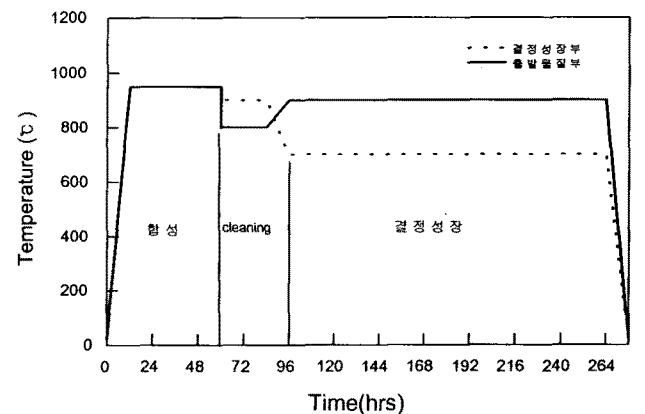


Fig. 2. Temperature profile for the crystal growth by the CTR method

성장용 ampoule을 그림 1과 같은 성장용 two-zone 수평진기로의 중앙부분에 넣고, 100 °C/h의 속도로 600 °C 까지 승온시켜 24시간동안 유지 후, 다시 100 °C/h의 속도로 950 °C 까지 승온시켜서 48시간 동안

합성한 후, 단결정 성장 층의 잔류불순물을 제거하기 위하여 그림 2와 같이 시료 출발층의 온도를 800℃, 결정 성장층의 온도를 900℃로 하여 다시 24시간동안 유지하였다. 결정 성장층의 잔류불순물을 깨끗이 제거한 후, 단결정을 성장시키기 위하여 시료출발층을 900℃, 성장층을 700℃로 하여 7일간 성장시켰다. 성장된 단결정에서 iodine을 제거하기 위하여 출발층의 전원을 차단하고 성장층의 온도를 250℃에서 10시간동안 유지하여 전원을 끊고 실온까지 서냉하였다. 성장된 단결정은 그림 3의 사진과 같다. 순수한 CdS 단결정은 연한 붉은색이었고, cobalt를 불순물로 첨가한 경우는 진한 붉은색이었으며, 크기는 6mm×5mm×3.5mm 이었다.

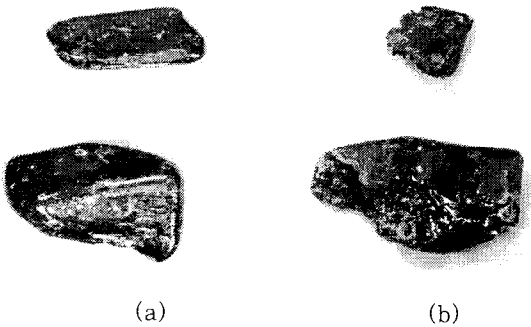


Fig. 3. Photographs of (a) CdS and (b) CdS:Co²⁺ single crystals grown by the CTR method.

2-2. 성장된 단결정의 특성 측정

CdS 및 CdS:Co²⁺ 단결정의 조성분석은 ICPS (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, JY 38 PLUS, France)와 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.

광흡수 특성 측정용 시편은 성장된 단결정 자연면의 배면을 광학친 위에서 Al₂O₃ 분말(0.2 μm)을 이용하여 두께 250~500 μm 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)를 장치한 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여 310~420 nm의 파장 영역에서 측정하였다. 이때 측정 온도는 13K~289K까지 변화시켰다.

3. 실험결과 및 고찰

성장된 CdS 및 CdS:Co²⁺ 단결정의 결정 구조를 규명하기 위하여 이들 단결정 분말의 XRD(X-ray diffractometer)로 측정한 X선 회절부피 peak 해석으로부터 구한 CdS 및 CdS:Co²⁺(2mole%) 단결정의 결정구조는 defect chalcopyrite 구조이었으며, 격자상수는 순수한 CdS 단결정의 경우 a = 4.139Å, c = 6.716Å 이었고, 불순물로 cobalt를 첨가한 CdS:Co²⁺(2mole%) 단결정의 경우 a = 4.141Å, c = 6.720Å로 약간씩 변화되었다. 이러한 격자상수 값은 동일 계열의 결정에 대한 Y.J.Shin[1]값과 잘 일치하고 있다.

성장된 단결정의 자연면에 평행하게 연마하여 만든 시료에 대한 기초흡수단 부근에서의 광흡수 스펙트럼은

그림 4와 같이 CdS 단결정의 경우 512nm에서 급격한 광흡수가 나타나고, 불순물로 cobalt첨가한 CdS:Co²⁺ 단결정의 경우 532nm에서 광흡수가 급격하게 증가하였다. 그림 4의 광흡수 특성으로부터 입사광 energy당 광흡수계수 α와 optical energy gap(E_g)와 입사광 energy(hν)사이에 관계식[7]은

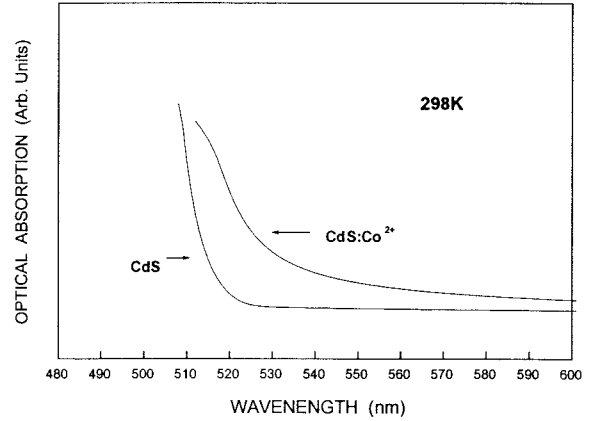
$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \quad \text{-----(1)}$$


Fig. 4. Optical absorption spectra of CdS and CdS:Co²⁺ single crystals near the fundamental absorption edge at 298K.

형태로 쓸 수 있다. 여기서, n = 1/2 일 때 간접전이형 밴드구조, n = 2 일 때 직접전이형 밴드구조를 나타낸다. CdS 및 CdS:Co²⁺ 단결정에서 (αhν)²과 hν의 관계를 그리면 그림 5와 같다. 그림 5에서 (αhν)ⁿ = 0인 점을 외삽법으로 구하면 (1)식에 의하여 광학적 에너지 띠 간격이 된다. 그림에서 보면 298K에서 순수한 CdS 단결정의 에너지 띠 간격은 2.422 eV 이었고, CdS:Co²⁺ 단결정의 경우는 2.331 eV 이었고, 16K에서 CdS:Co²⁺ 단결정의 경우 2.375 eV 이었다. 이들 값들은 N.G.Stoffel 등의 연구결과[4]와 잘 일치하였다.

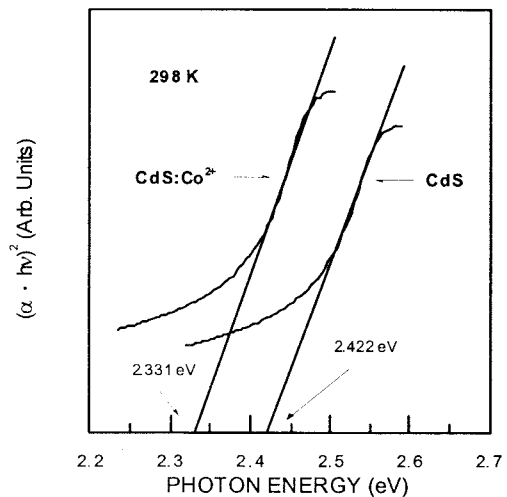


Fig. 5. Optical energy band gaps of CdS and CdS:Co²⁺ single crystals at 298K.

이처럼 cobalt를 불순물로 첨가할 때 광학적 에너지 띠 간격이 감소하는 현상은 W.T.Kim 등[8]은 불순물로 첨가한 cobalt가 모체 내에 cobalt화합물을 만들어 이 cobalt화합물과 모체 결정사이에 고용체 상태가 형

성되므로써 에너지 띠 간격이 작아지는 것으로 설명하고 있으나, 이에 대한 명확한 해석은 아직 없다.

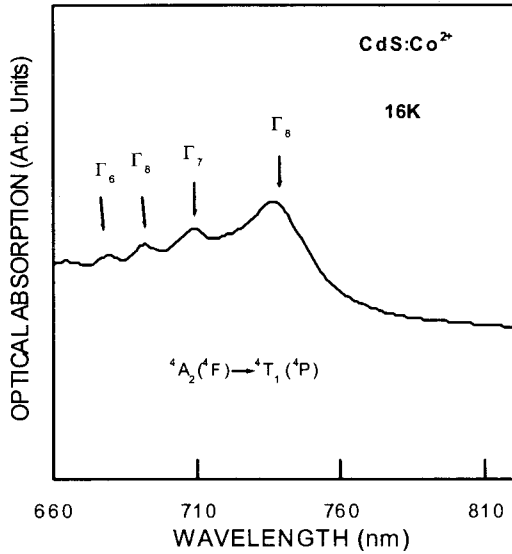


Fig. 6. Optical absorption spectrum of ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ transitions of Co^{2+} ions in $\text{CdS}:\text{Co}^{2+}$ single crystals at 16K.

Table 1. Peak positions of the absorption band observed in $\text{CdS}:\text{Co}^{2+}$ single crystal at 16K.

FINE STRUCTURE	ASSIGNMENT	ABSORPTION BANDS		
		cm^{-1}	nm	eV
$15B+12Dq$	${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$	14167	706	1.756
$15B+12Dq - \frac{3}{2}\lambda - \frac{1}{2}P$	$\rightarrow \Gamma_8$	13568	737	1.683
$15B+12Dq - \frac{3}{2}\lambda + \frac{1}{2}P$	$\rightarrow \Gamma_7$	14104	709	1.749
$15B+12Dq + \lambda$	$\rightarrow \Gamma_8$	14409	694	1.787
$15B+12Dq + \frac{5}{2}\lambda$	$\rightarrow \Gamma_6$	14727	679	1.826
λ		224		
P		536		

그림 6은 16K 측정온도에서 $\text{CdS}:\text{Co}^{2+}$ (2mole%) 단결정의 cobalt 불순물에 의한 광흡수 스펙트럼을 보여준다. 그림 6에서 보면 679nm(14727 cm^{-1}), 692nm(14450 cm^{-1}), 709nm(14104 cm^{-1}), 737nm(13568 cm^{-1})의 뚜렷한 4개의 흡수피크를 볼 수 있다. 이 흡수피크들은 불순물로 첨가한 cobalt의 에너지 준위 사이의 전자전이에 의한 흡수피크로서, II-VI이원화합물 반도체에서 T_d 대칭점을 갖는 Co^{2+} 이온의 흡수 스펙트럼과 비슷한 영역에서 관측되었고[9,10], 결정장 이론[11]을 도입하여 이 peak를 해석하면 이 불순물 광흡수 peaks는 여기준위인 ${}^4T_1({}^4P)$ 준위가 1st order spin-orbit coupling effect(1.S.O)에 의해 기저준위 $\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)]$ 와 여기준위 Γ_6, Γ_8 및 $\Gamma_7 + \Gamma_8[{}^4T_1({}^4P)]$ 준위로 분리될 때 나타나는 것으로 1st order spin-orbit coupling constant(λ)로 $\Gamma_7 + \Gamma_8$ 상태를 표시하면 $3/2\lambda$ 이고, Γ_8 상태는 $-\lambda$ 이며, Γ_6 상태는 $-5/2\lambda$ 이기 때

문에 분리된 폭은 4λ 에 해당되고, 16K의 저온에서 2nd order spin-orbit coupling effect(2.S.O) $\Gamma_7 + \Gamma_8$ 준위가 Γ_7, Γ_8 분리될 때 2nd order spin-orbit coupling constant(P)는 Γ_7 상태는 $-1/2P$ 이며, Γ_8 상태는 $+1/2P$ 이기 때문에 분리폭은 $1P$ 에 해당된다.

그림 6으로부터 $\text{CdS}:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 4λ 는 895.23 cm^{-1} 가 되며, $\lambda=224\text{cm}^{-1}$ 가 되고, 2nd order spin-orbit coupling constant P 는 536 cm^{-1} 로 주어진다. 불순물 광흡수 peak들의 관측값을 표 1에 수록하였으며, $\text{CdS}:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 T_d symmetry 대칭점에 위치한 Co^{2+} 이온의 각 조건에서 energy준위와 불순물 광흡수에 대응하는 energy 준위간의 전자전이 mechanism은 그림 7과 같다.

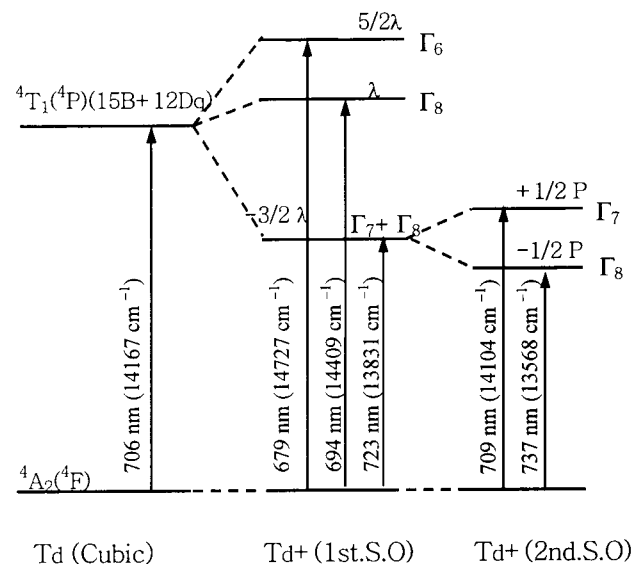


Fig. 7. Energy-level splitting and electron transitions of Co^{2+} ions in $\text{CdS}:\text{Co}^{2+}$ single crystals at 16K.

4. 결론

화학수송법으로 CdS 및 $\text{CdS}:\text{Co}^{2+}$ (2mole%) 단결정을 성장시켰다. 수송매체로서는 iodine을 사용하였고, 시간에 따라 온도구배를 변화 시켰으며, 결정성장을 위한 마지막 온도구배는 출발물질부분을 900 $^{\circ}\text{C}$, 성장부분을 700 $^{\circ}\text{C}$ 하였다. 성장된 단결정은 순수한 CdS 단결정의 경우 연한 붉은색이었고, cobalt를 불순물로 첨가한 경우는 진한 붉은색이었으며, 크기는 6 mm \times 5 mm \times 3.5 mm 이었다. 결정구조는 defect chalcopyrite 구조이었다. 298K에서 순수한 CdS 단결정의 에너지 띠 간격은 2.422eV이었고, $\text{CdS}:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 경우는 2.331eV, 16K에서 $\text{CdS}:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 경우 2.375 eV 이었다. $\text{CdS}:\text{Co}^{2+}$ (2mole%) 단결정에서 첨가한 cobalt에 의한 불순물 광흡수 peak는 679nm(14727 cm^{-1}), 692nm(14450 cm^{-1}), 709nm(14104 cm^{-1}), 737nm(13568 cm^{-1})의 뚜렷한 4개의 흡수피크를 갖는 흡수 스펙트럼의 관측되었고, 이들 peaks는 T_d symmetry를 갖는 Co^{2+} 이온의 기저준위 $\Gamma_8[{}^4A_2({}^4F)]$ 와 여기준위 Γ_6, Γ_8 및 $\Gamma_7 + \Gamma_8[{}^4T_1({}^4P)]$ 준위로 분리되고 저온에서 2nd order spin-orbit coupling effect(2.S.O) $\Gamma_7 + \Gamma_8$ 준위가 Γ_7, Γ_8 분리된 T_d 결정장 근사에 의하여 잘 설명되었다.

(참 고 문 헌)

- [1] Y. J. Shin, B. H. Park et: "A Study on CdS Single Crystal Growth and its Characteristics" *New.Phys.* Vol.28, pp616-621 (1988).
 - [2] W. H. Lee, I. H. Choi, and J. B. Kim: " The Electrical and Optical Properties of Polycrystalline CdS Thin Films" *New.Phys.* 31, pp315-321(1991).
 - [3] M. Hussein, G. Lleti, G. Sagnes, and M. Rouzeyre: "Deep level transient spectroscopy of electron traps and sensitizing centers in undoped CdS single crystals" *J. Appl. Phys*52(1), pp261-268(1981).
 - [4] N.G. Stoffel : "Experimental band Structure of cadmium sulfide" *Phy. Rev.B* Vol 28(6)pp3306-3319 (1983).
 - [5] K.J.Chang, Sverre Froyen, and Marvin L. Cohen: "Electronic band structures for zinc - blende and Wurtzite CdS" *Phy. Rev.B* 28(8) pp4736-4743 (1983).
 - [6] A. N. Rushby, and J. Woods "Double injection effects and electroluminescence in CdS" *J. Appl. Phys.* 17 pp1187-1193(1966).
 - [7] J. I. Pankove: "Optical Processes in Semiconductors" (*Dover Pub. Inc.*, New York, 1971) chap. 4.
 - [8] 한석용, 김화택, "Cd₄SnSe₆ 및 Cd₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 광학적 특성연구" *한국진공학회지*, 2(4). pp299~303(1993)
 - [9] C. S. Yoon, B. H. Lee, and W. T. Kim: "Hole traps in GaSe:Co single Crystals" *Solid State Comm.* 32(8) pp583-586 (1987).
 - [10] W.T.Kim, W.S.Lee, C.S.Chung, and C.D.Kim: "Optical properties of In₂S₃:Co²⁺ single Crystals" *J. Appl. Phys.* 63(11) pp5473-5475 (1988).
 - [11] S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura: " Multiplets of transition - metal - ions in crystals " (*Academic Press*, New York, 1970).
- =====