

Zn₄SnSe₆ 및 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정에서 광학적 에너지 띠 및 열역학적 함수의 온도의존성 연구

Temperature dependence of optical energy gaps and thermodynamic function of Zn₄SnSe₆ and Zn₄SnSe₆:Co²⁺ single crystals

김 덕 태*, 김 남 오**, 최 영 일**, 김 병 철**, 김 형 곤**, 현 승 철***, 김 병 인****, 송 찬 일*****
D.T. Kim,* N.O. Kim,** Y.I. Choi,** B.C. Kim,** H.G. Kim,** S.C. Hyun,*** B.I. Kim,**** C.I. Song,*****
*동아인재대학, **조선이공대학, ***성화대학, ****송원대학, ***** 조선대공과대학

Abstract

The ternary semiconducting compounds of the A₄BX₆(A=Cd, Zn, Hg; B=Si, Sn, Ge; X=S, Se, Te) type exhibit strong fluorescence and high photosensitivity in the visible and near infrared ranges, so these are supposed to be materials applicable to photoelectrical devices. These materials were synthesized and single crystals were first grown by Nitsche, who identified the crystal structure of the single crystals. In this paper, author describe the undoped and Co²⁺-doped Zn₄SnSe₆ single crystals were grown by the chemical transport reaction(CTR) method using iodine of 6mg/cm³ as a transport agent. For the crystal growth, the temperature gradient of the CTR furnace was kep at 700°C for the source aone and at 820°C for the growth zone for 7-days. It was found from the analysis of x-ray diffraction that undoped and Co²⁺-doped Zn₄SnSe₆ compounds have a monoclinic structure. The optical absorption spectra obtained near the fundamental absorption edge showed that these compounds have a direct energy gaps. These temperature dependence of the optical energy gap were closely investigated over the temperature range 10[K]~300[K].

1. 서 론

II₄-IV-VI₆(II = Zn, Cd, Hg, IV = Si, Ge, Sn, VI = S, Se, Te) 형의 삼원 화합물 반도체는 근적외광에서 고효도의 형광을 발하기 때문에 Nitsche[1]의해 단결정 성장과 결정구조해석에 관한 연구가 처음으로 수행된 이후, Cd₄SnSe₆[2], Cd₄GeSe₆[3], Cd₄GeSe₆[4,5] 그리고 Zn₄GeSe₆[6]등의 반도체들의 성장, 광흡수, 광전도도, 광 발광 특성 및 전기적 메카니즘에 관한 연구들이 보고되어진 바 있고, 최근에 이러한 II₄-IV-VI₆반도체에 불순물로 Cobalt를 첨가한 단결정에서 cobalt 이온에 의한 불순물 광흡수 특성이 연구 보고되어 지

고 있다. 또한, 이러한 삼원화합물 반도체는 띠 간격이 광범위한 파장 영역에 분포하기 때문에 광전자 소자(optoelectronic device)를 제작하는 경우 용도에 따라서 파장영역을 선택적으로 사용할 수 있으므로 유망한 전자 재료로 기대되는 광전물질로 알려져 있다[2,3,4,5,6]. 그러나 균일한 조성을 갖는 양질이 단결정 성장이 어렵기 때문에 많은 연구가 이루어지지 못하고 있다. 본 연구에서는 Zn₄SnSe₆ 단결정 및 cobalt를 첨가한 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ (0.5mole%) 단결정의 광학적 특성 규명을 위한 기초 연구의 하나로 Zn₄SnSe₆ 및 Zn₄SnSe₆:Co²⁺

(0.5mole%) 단결정에서 에너지 띠 온도의존성을 규명하기 위해서 단결정을 화학수송법(CTR)으로 성장시키고, X-ray 회절분석으로부터 결정구조를 밝혀내고, 광흡수 특성과 광학적 에너지 띠 간격 및 이형적 온도의존성을 규명하였으며 이로부터 기초적 열역학함수를 추정하였다.

2. 실험

Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ (0.5mole%) 단결정을 성장시키기 위해서 투명 석영관을 HF에 24시간 동안 유지시킨 후, 증류수로 깨끗이 세척된 두께 2mm×직경 10mm×길이 400mm의 석영관 한쪽 끝을 봉입후 석영관 내부의 잔류 불순물을 제거하기 위하여 석영관 내부를 2×10^{-6} torr의 진공으로 배기 시키면서 석영관 외벽에 약 1000 °C 정도의 열을 가하여 내부의 유기물질을 제거하였다. 이와 같이 깨끗하게 세척된 성장용 투명석영관내에 고순도(99.9999%)의 Zn, Sn, Se를 화학당량비에 맞추어 칭량한 후, 준비된 석영관 안에 넣고, 수송물질로 사용된 iodine(순도 99.99%)과 함께 석영관 내부의 진공을 5×10^{-6} torr의 진공으로 봉입하여 길이가 150mm 정도의 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이때 수송물질로 사용되는 iodine의 양은 성장된 단결정의 질과 단결정 성장속도에 크게 영향을 끼친다. 본 연구에서는 6mg/cm²의 iodine을 사용하였다. 진공 봉입된 ampoule을 성장용 two-zone 수평전기로의 중앙부분에 넣고, 100 °C/h의 속도로 600 °C 까지 승온시켜 24시간동안 유지하여, selenium 증기압의 급격한 증가와 금속과 selenium의 합성시 나타나는 반열반응으로 인한 ampoule파괴를 방지하였으며, 다시 100 °C/h의 속도로 1000 °C 까지 승온시킨 후 48시간 동안 합성한 후, 온도반전법[7]으로 단결정 성장부를 깨끗이 처리하기 위하여 시료 중발부의 온도를 600 °C, 결정 성장부의 온도를 800 °C로 하여 다시 24시간동안 유지하였다. 결정 성장부의 잔류불순물을 깨끗이 제거한 후, 단결정을 성장시키기 위하여 시료중발부의 온도는 780 °C, 성장부의 온도는 680 °C로 하여 7일간 성장시켰다. 성장된 단결정에서 iodine을 제거하기 위하여 시료 중발부의 전원을 차단하고 단결정 성장부의 온도를 250°C에서 10시간동안 유지한 다음 실온까지 서냉하였다. 성장된 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 조성분석을 EDAX로 확인하였으며, 화학양론을 만족하는 시료만 특성 측정에 이용하였다. 결정구조는 성장된 단결정을 분말로 하여 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku, DMAX 2000, Japan)를 사용하여 X선 회절선을 측정하여 구하였다. 사용된 X선은 파장 1.5405 Å 인 CuK_α 선이었다. 측정으로부터 얻은 X선 회절무늬를 JCPDS카드에서 주어진 결정면의 간격과 피크 세기와 비교하여 측정된 회절

무늬의 결정면들을 조사하고, Nelson-Riley의 관계식[8]을 이용하여 격자상수 값을 구하였다. 광흡수 특성 측정을 시편은 성장된 단결정 자연면의 배면을 광학천 위에서 Al₂O₃ 분말(0.2 μm)을 이용하여 두께 250~500 μm 까지 연마하였으며 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 부착한 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3501)를 사용하여 기초흡수단 부근인 450 ~ 650 nm의 파장 영역에서 측정하였다. 이때 측정 온도는 10K~300K까지 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

X-선 회절 peak의 해석으로부터 구한 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ (0.5mole%) 단결정의 결정구조는 monoclinic구조이고, 격자상수는 순수한 결정인 Zn_4SnSe_6 단결정에서는 $a=15.079\text{Å}$, $b=5.544\text{Å}$, $c=14.275\text{Å}$ 이고 $\beta=62.041^\circ$ 이었고, 불순물로 cobalt를 첨가한 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ (0.5mole%) 단결정인 경우 격자상수는 $a=14.472\text{Å}$, $b=5.799\text{Å}$, $c=15.550\text{Å}$ 이고 $\beta=62.938^\circ$ 로 약간씩 변화되었다. Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ (0.5mole%) 단결정의 에너지 띠 간격을 구하기 위하여 이들 단결정의 자연면에 평행하게 연마하여 만든 시료에서 측정된 광흡수 특성은 450~650nm 파장영역과 10K에서 300K까지의 온도범위에서 측정하였다. 그림 1과 그림 2에서 보여준 것 같이 기초흡수단 영역에서 광흡수가 급격히 증가하고, 시료의 온도가 낮아질 때 단파장 영역으로 기초흡수단이 이동되었다. 불순물 cobalt를 첨가한 경우 순수한 경우 보다 장파장측으로 이동되었다. 이들 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 기초흡수단은 직접허용천이로 주어진다. 직접허용천이에서는 광흡수계수 α 와 광학적 에너지 띠 간격 (optical energy band gap) E_g 의 띠 구조가 직접전형이므로, 직접전전형 반도체에서 성립하는 에너지 띠 (E_g)의 관계식[9]은

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

형태로 쓸 수 있다. 여기서 α 는 광흡수 계수이고, $h\nu$ 는 입사된 광전자(photon energy)이다. (1) 식에서 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 인 점으로 외삽하면, 그림 3, 그림 4와 같이 에너지 밴드 갭이 주어지며, 이러한 외삽법으로 구한 에너지 띠 간격은 순수한 단결정의 경우는 300K에서는 2.146eV이며, 10K에서 2.438eV로 증가된다. cobalt를 첨가한 단결정의 경우는 300K에서는 2.042eV이며, 10K에서 2.240eV이었다.

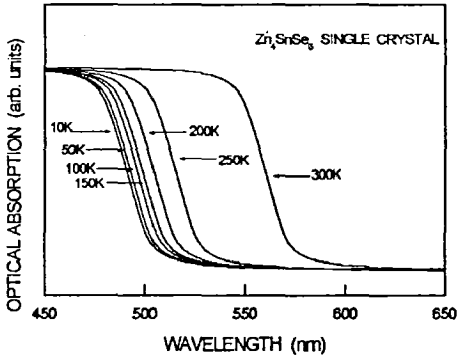


Fig.1 Optical absorption spectra of Zn_4SnSe_6 single crystal near the fundamental absorption edge at 10K to 300K.

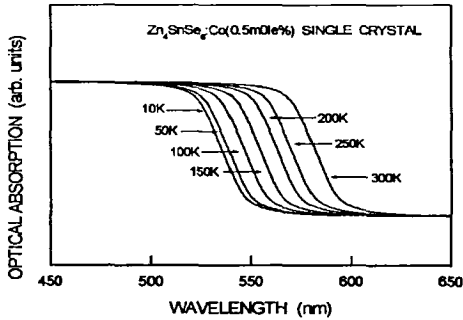


Fig.2 Optical absorption spectrum of $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ single crystal near the fundamental absorption edge at 10K to 300K.

이는 W.T.Kim[2]등에 의해서 발표한 Cd_4SnSe_6 및 $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정과 비교해보면 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 에너지 띵 간격도 유사한 특성을 지니고 있으며, 또한 불순물을 cobalt를 첨가한 경우에도 에너지 띵 간격이 감소하는 유사한 특성을 갖고 있음이 확인되었다.

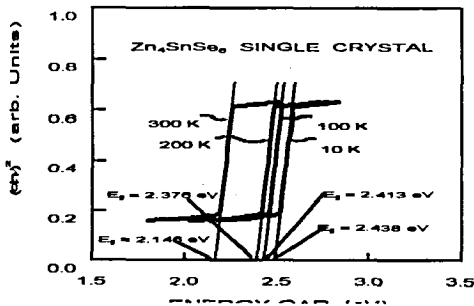


Fig.3 Optical energy band gap of Zn_4SnSe_6 single crystal at 10K to 300 K.

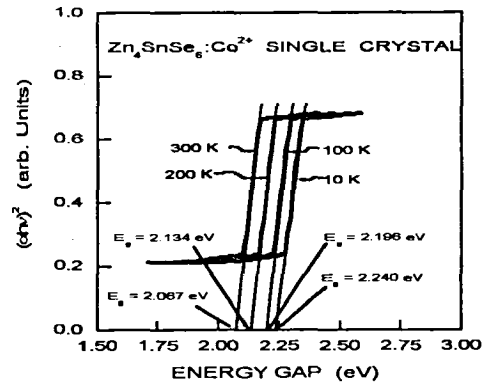


Fig.4 Optical energy band gap of $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ single crystals at 10K to 300 K.

27

이처럼 cobalt를 불순물로 첨가할 때 광학적 에너지 띵 간격이 감소하는 현상은 Sato등[10]은 $CuAlSe_2$, $CuGaSe_2$ 에서 cobalt불순물 첨가에 의한 띵 간격 감소를 donor-ionization threshold에 기인한 것으로 보고하고 있고, 또한 W.T.Kim[2]등은 불순물로 첨가된 cobalt가 층만대 위에 acceptor 준위를 만들고, 이 acceptor 준위와 층만대 사이의 띵 간격이 좁아짐으로써, 광조사시 이 acceptor 준위로부터 전자가 여기되기 때문에 나타나는 에너지 띵 감소현상으로 설명하고 있으나, 아직 명확하게 이론적으로 규명되지 못한 상태로 남아있다.

10K에서 300K의 온도범위에서 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 에너지 띵을 측정하면 시편의 온도가 증가할 때 에너지 띵이 감소하게 된다. 이 때 에너지 띵 간격의 온도의존성은 Varshni 방정식[11]

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

으로 잘 만족하고 있다. 이 때 $E_g(0)$ 는 0K에서 에너지 띵이며, T는 절대온도, α 와 β 는 상수이다. Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ (0.5mole%) 단결정의 에너지 띵 간격의 온도의존성은 그림 5와 같다. 순수한 Zn_4SnSe_6 단결정의 경우에서 보여준 것 같이 100K 보다 낮은 저온영역에서는 온도상승에 따른 에너지 띵 간격은 서서히 감소되고 있으나, 100K 보다 높은 온도영역에서는 급격히 감소되고 있다. 불순물 cobalt를 첨가한 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 경우에서도 순수한 Zn_4SnSe_6 단결정과 유사하게 감소되고 있다.

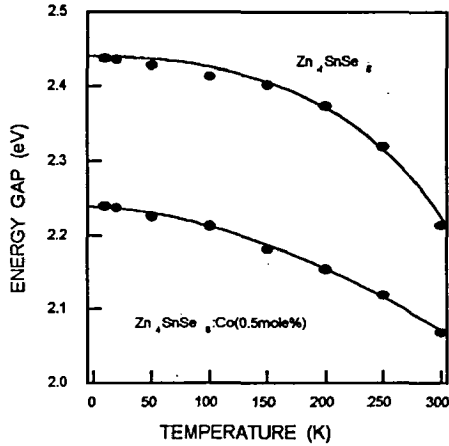


Fig.5 Temperature dependence of the optical energy band gap for Zn_4SnSe_6 and $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ single crystal.

그림 5의 Zn_4SnSe_6 단결정의 경우 Varshni 방정식의 상수는 $E_g(0)=2.439 eV$, $\alpha=4.079 \times 10^{-4} eV/K$, $\beta=63K$ 로 되고, cobalt를 첨가한 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 경우 Varshni 방정식의 상수는 $E_g(0)=2.439 eV$, $\alpha=4.079 \times 10^{-4} eV/K$, $\beta=63K$ 로 된다. 이 들 값은 $Cd_4Ge_4Se_6$ 화합물반도체에서 $\alpha \sim 10^{-4} eV/K$ 인 값과 [3] 비교해 보면 유사한 값이다.

반도체에서 에너지 띠 간격이 온도의 변화에 의존되는 원인으로는 격자의 열팽창으로 인해 에너지 띠 간격이 변하는 체적효과(volume effect)와 전자-포논(electron-phonon)의 상호작용에 기인될 때 온도계수 $10^{-4} \sim 10^{-5} (eV/k)$ 정도의 차원을 갖는다고 알려져 있다[11]. 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 S는 동등성을 가지며 다음과 같이 (3)식으로 표현된다.

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

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 알려

져 있다. E_g 의 온도 의존성인 Varshni 방정식 (2) 으로부터 entropy (S_{cv}), heat capacity (C_{cv}), enthalpy (H_{cv}) 값을 구하면 다음과 같다[13].

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

(4) 식으로부터 Varshni 방정식의 광학적 에너지 띠의 온도 의존성으로부터 계산된 entropy의 온도 의존성을 그림 6에 보여주고 있다. 상온으로 갈수록 증가율이 일반적인 반도체 경우와 같이 감소하고 있으며 entropy 값은 $10^{-4} eV/k$ 정도의 차원임을 확인할 수 있었다.

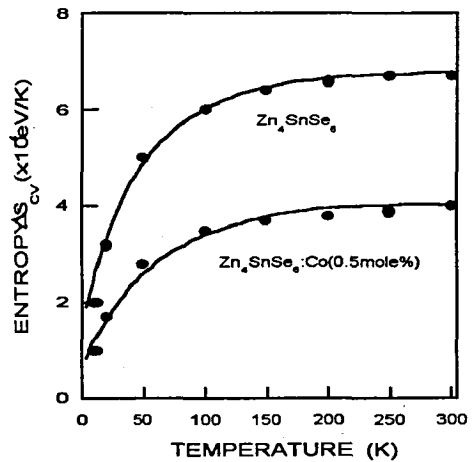


Fig.6 Temperature dependence of the entropy in Zn_4SnSe_6 and $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ single crystals.

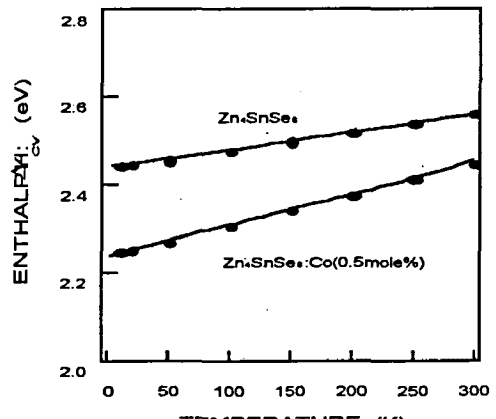


Fig.7 Temperature dependence of the enthalpy in Zn_4SnSe_6 and $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ single crystals.

그림 7은 Varshni 방정식(2)식으로 부터 광학적 에너지 띠의 온도의존성으로부터 구하여 (4) 식에 대입하여 계산된 enthalpy의 온도의존성을 보여주고 있다. Cobalt를 첨가한 경우는 순수한 단결정의 경우보다 작은 enthalpy값을 갖는다. 이것은 순수한 Zn_4SnSe_6 단결정 보다 cobalt를 첨가한 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 에너지 띠간격의 값이 줄어들기 때문으로 해석된다.

그림 8은 heat capacity값의 온도의존성을 보여주고 있다. 순수한 경우 와 cobalt를 첨가한 단결정의 경우 모두 온도가 상승할수록 heat capacity 값이 증가함을 알 수 있었으며 이 값은 $2.2 \sim 2.6 \times 10^{-4} eV/k$ 이내였다. 이들 열역학적 함수들은 Cd_4GeSe_6 [3] 단결정의 열역학적 함수들과 유사한 경향을 보여주고 있다.

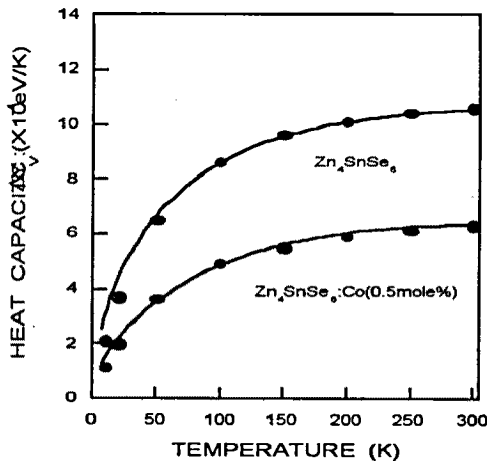


Fig.8 Temperature dependence of the heat capacity in Zn_4SnSe_6 and $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ single crystals.

4. 결론

화학수송법으로 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정을 성장하였다. 성장된 단결정은 monoclinic 구조이며, 격자상수는 순수한 결정인 Zn_4SnSe_6 단결정에서는 $a=15.079 \text{ \AA}$, $b=5.544 \text{ \AA}$, $c=14.275 \text{ \AA}$ 이고 $\beta=62.041^\circ$ 이었고, 불순물로 cobalt를 첨가한 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정인 경우 격자상수는 $a=14.472 \text{ \AA}$, $b=5.799 \text{ \AA}$, $c=15.550 \text{ \AA}$ 이고 $\beta=62.938^\circ$ 으로 주어졌다. 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 에너지 띠간격은 순수한 단결정의 경우는 300K에서는 2.146eV이며, 10K에서 2.438eV로 증가된다. cobalt를 첨가한 단결정의 경우는 300K에서는 2.042eV이면, 10K에서 2.240eV이었다. 이들 에너지 띠간격

은 Varshni 방정식에 잘 적용되었으며 이 때 구한 상수값은 Zn_4SnSe_6 단결정의 경우 $E_g(0)=2.439 eV$, $\alpha=4.079 \times 10^{-4} eV/K$, $\beta=63K$ 로 되고, cobalt를 첨가한 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 경우 Varshni 방정식의 상수는 $E_g(0)=2.439 eV$, $\alpha=4.079 \times 10^{-4} eV/K$, $\beta=63K$ 로 된다. 또한 광학적인 방법에 의한 에너지 띠간격의 온도의존성으로부터 열역학적 함수인 entropy(S_{cv}), heat capacity(H_{cv}), enthalpy(C_{cv})값을 각각 추정하였다.

참고 문헌

- [1]. R. Kitsche, "The growth of single crystals of binary and ternary chalcogenides by chemical transport reactions" J. Phys. Chem. Solids 17, pp163-165 1960.
- [2]. 한석용, 김화태, " Cd_4SnSe_6 및 $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 광학적 특성연구" 한국진공학회 지, Vol 2, No. 4, pp299~303(1993)
- [3]. D.T.Kim, "Cobalt를 첨가한 Cd_4GeSe_6 단결정에서 Energy Gap의 온도의존성 및 열역학적 함수 추정" 전기전자재료학회, Vol 11, No. 9, pp693~699(1998)
- [4]. D.T.Kim et, "Optical Absorption Spectra of undoped and Co-doped Cd_4GeSe_6 Single Crystals" J.Mat. Sct. Lett 12, 1160(1993)
- [5]. P.Quenez and P.Khodadad, "Etude de système $GeSe_2$ - $CdSe$ Identification de compose Cd_4GeSe_6 " C.R.Acad.Sc.Paris.268,pp2294,(1969)
- [6]. D.T.Kim, " Zn_4GeSe_6 및 Co^{2+} 를 첨가한 $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 광학적 특성" 전기전자 재료학회, Vol 10, No. 2, pp105~112(1997)
- [7]. C.Paorici, L.Zanotti and G.Zuccalli, "A temperature variation method for the growth of chalcopyrite crystals by iodine vapour transport" Journal of crystal growth 43 pp705~710(1978)
- [8]. 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).
- [9]. J.J.Pankove, "Optical Processes in Semiconductors". (Dover Pub. Co. New York, 1971), pp.36~37
- [10]. K. Sato et al, Proc. of th 7th Int. Con. on Ternary and Multinary Compounds, Snowmass 1986 (MRS, Pittsburgh, 1987) pp.459

[11]. Y.P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors" Physica 34, pp149(1967)

[12]. P. W. Yu, W. J. Anderson and Y. S. Park, "Anomalous temperature dependence of the energy gap of AgGaS₂" Solid state Comm.13, pp1883(1973)

[13]. C. D. Thurmond, "The Standard Thermodynamic Functions for the formation of Electrons and holes in Ge, Si, GaAs and GaP" J.Electrochem.Soc., Solid-State Science and Tech. 122, 1135 (1975)