

Zn₄SnSe₆:Co²⁺ 단결정의 성장방법에 관한 연구

김덕태*, 박광호*, 현승철*, 방태환*, 김남오**, 김형곤**
동아인재대학*, 성화대학*, 조선이공대학**

The Single Crystal Growth Method of undoped and Co-doped Zn₄SnSe₆

D.-T. Kim, K.-H. Park, S.-C. Hyun*, T.-H. Bang*, N.-O. Kim**, H.-G. Kim**
Dong-a College, Sunghwa College*, Chosun College of Sci. & Tech**

Abstract : In this paper, the undoped and Co-doped Zn₄SnSe₆ single crystals grown by the chemical transporting reaction(CTR) method using iodine as a transporting agent are investigated. For the crystal growth, the temperature gradient of the CTR furnace was kept at 680°C for the source zone and at 780°C for the growth zone for 7days. It was found from the analysis of x-ray diffraction that the Zn₄SnSe₆ and Zn₄SnSe₆Co²⁺ compounds have a monoclinic structure. The direct optical energy band gap of the Zn₄SnSe₆ and Zn₄SnSe₆Co²⁺ single crystals at 300K were found to be 2.146eV and 2.042eV.

Key Words : Zn₄SnSe₆, Single crystal, Monoclinic, Optical energy gap, C.T.R

1. 서론

A₄BX₆(A=Cd, Zn, Hg, B= Si, Ge, Sn; X=S, Se, Te)형의 삼원화합물 반도체는 근자외, 가시 및 근적외 파장영역에서 광전감도가 우수하며, 고휘도의 형광을 나타내는 wide band gap 광전물질이다. 이러한 삼원 화합물 반도체는 nonlinear optics^[1]와 piezoelectric 등에 응용이 기대되는 광전디바이스(photoelectronic device) 재료로 알려져 있다.^[2,3]

A₄BX₆ 형의 삼원화합물 반도체는 양질의 단결정으로 성장 시키는 조건이 까다롭기 때문에 다양한 물성연구가 활발하게 이루어지지 않고 있지만 이들 화합물에 대한 전기 금속 불순물의 전자상태 및 광학적 특성에 미치는 영향 등에 대해서는 연구결과들이 보고 되고 있다.^[4] 광전 디바이스재료로 응용 가능성이 큰 Zn₄SnSe₆ 및 Zn₄SnSe₆Co²⁺ 단결정의 성장 방법과 기본 물성에 관한 연구가 완벽하지 못하므로 이에 대한 정보를 축적하기 위한 기초 연구로서 Zn, Sn, Se를 몰(mole)비로 칭량하여 1200°C에서 가열 용융시키고 급냉하여 Zn₄SnSe₆ 및 Zn₄SnSe₆Co²⁺ ingot를 합성한 후, 화학수송법(CTR)^[5]으로 Zn₄SnSe₆ 및 Zn₄SnSe₆Co²⁺ 단결정을 성장시켜 X-ray 회절분석으로부터 결정구조 및 격자상수를 구하고 단결정의 조성을 분석하였다. 광흡수 특성을 측정하여 광학적 energy gap 등의 광학적 특성을 규명하였다.

2. 실험

2.1. Zn₄SnSe₆ 및 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ ingot 합성

투명석영관(두께 2 mm×직경 10 mm×길이 150 mm)을 깨끗하게 세척하고 고순도(99.9999%)의 zinc와 tin, selenium shot를 조성비 4:1:6의 mole 비로 칭량하여 넣고 5×10⁻⁶torr의 진공으로 봉입하여 합성용 ampoule을 만들고

자체 제작한 수평 Bridgman 전기로의 온도구배가 일정한 영역에 Fig. 1과 같이 장치하였다.

수평전기로의 온도는 50 °C/hr로 승온 하였고 온도가 300°C 및 650°C가 될 때는 12시간 정도 유지하여, 금속과 selenium의 합성시 나타나는 발열반응과 selenium 증기압의 급격한 증가로 인한 ampoule의 파괴를 방지하였으며, 시료를 1200°C까지 승온 시킨 후 50시간 동안 가열 용융시키고 급냉하여 Zn₄SnSe₆ 및 Zn₄SnSe₆:Co²⁺ ingot를 합성하였다. ingot 합성시 균일한 조성이 되도록, 합성하는 동안 모터 컨트롤러를 이용하여 전기로 속의 ampoule을 4 rpm의 속도로 좌우로 계속하여 회전시켜 주었다. Cobalt 불순물은 합성시 2mole%의 cobalt metal(99.99%)을 첨가하였다.

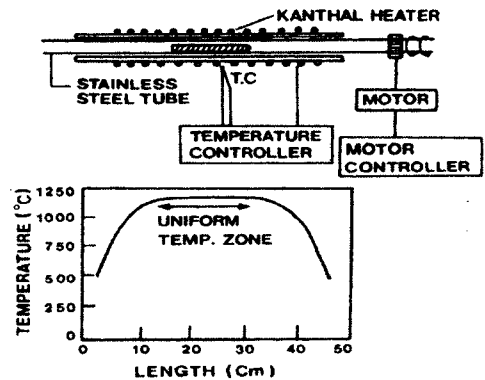


Fig. 1. Scheme of horizontal furnace and temperature profile.

2.2. CTR(chemical transporting reaction)용 전기로 제작

Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정 성장용 CTR용 전기로는 내경 14mm, 외경 18mm, 길이 300mm의 투명 석영 노심관을 사용하였다. 투명한 노심관은 방열에 의한 온도조절이 용이하며 결정의 성장상태를 직접 관찰할 수 있는 구조이다.

노심관을 2개의 영역(two zone)으로 분리하고 두께 0.5mm 판형 칸탈선을 2mm 간격으로 균일하게 감아서 Fig. 2와 같이 heater 1, heater 2의 2단 전기로를 구성하였다. Fig. 3은 단결정 성장용으로 제작한 전기로의 온도구배 곡선이다. 전기로의 온도조절은 크로멜-알루미나 열전대를 사용하였고 각각 온도영역에서 $\pm 0.8^\circ C$ 범위로 안정시켰다.

합성된 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ ingot를 두께 1mm×직경10mm×길이 120mm의 투명석영관내에 수송매체 iodine과 함께 5×10^{-6} torr의 진공으로 봉입하여 단결정성장용 ampoule을 만들었다.

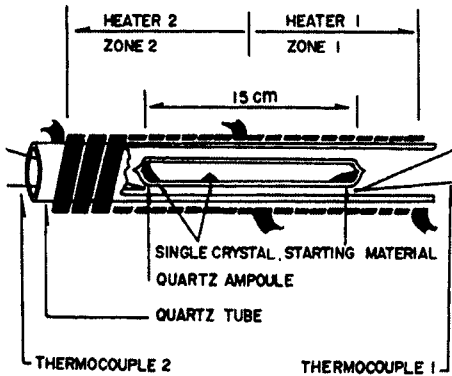


Fig. 2. Scheme of two zone furnace for CTR

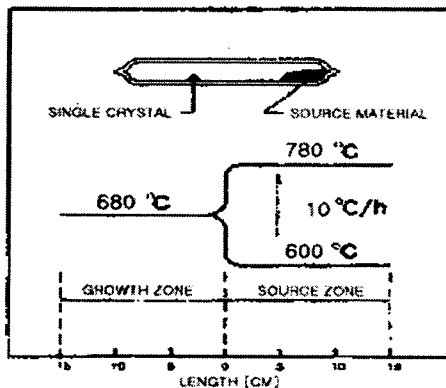


Fig. 3. Temperature profile of growing single crystals for CTR.

수송매체인 iodine의 양은 5mg/cc로 하였으며, Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ ingot의 양은 5g정도였다. 단결정 성장용 ampoule을 2단 전기로에 장치한 후, 앰플 내의 단결정 성장부에 결정 성장이 용이하도록 깨끗하게 하기 위하여 온도반전법¹⁶⁾을 사용하였다. 먼저 시료증발측(source)의 온도를 600 $^\circ C$, 성장부(grown)의 온도를 680 $^\circ C$ 로 조정하여 약 24시간정도 유지하면서 단결정 성장부를 깨끗이 클리닝 처리하였다. 시료를 단결정으로 성장시키기 위하여 결정 성장측의 온도는 680 $^\circ C$ 로 유지하고, 10 $^\circ C/hr$ 승온률로 시료증발측 온도를 780 $^\circ C$ 까지 조절하여 7일 동안 유지시켜 단결정을 성장하였다. 단결정이 성장된 성장측의 iodine을 증발시키기 위하여 시료측의 온도를 400 $^\circ C$ 로 낮추고 3시간 정도 유지한 후, 앰플을 개봉하고 단결정을 특급 시약용 에틸알콜 속에 2일정도 담가 두었을 때 단결정 표면의 iodine이 완전히 제거되었음을 전자현미경을 통하여 확인하였다. 성장된 단결정은 5mm×3mm×7mm크기 정도의 검은색의 결정이었다.

2.3 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 특성 측정

구조 분석용 시료는 단결정을 분쇄하여 만든 분말을 사용하였으며, X-ray diffractometer (Rigaku, Gigerflex)로 X-ray 회절선을 측정 결정구조를 분석하였다.

광학적 특성 측정용 시료는 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정 시료를 Diamond saw(Buchler, U. S. A.)로 1mm 정도의 두께로 c축과 수직으로 절단한 후 cell의 양면을 실리콘 오일과 Al_2O_3 분말 0.2 μm 로 두께 0.5mm까지 역학적 및 화학적 연마를 하여 경면(mirror surface)으로 가공하였다.

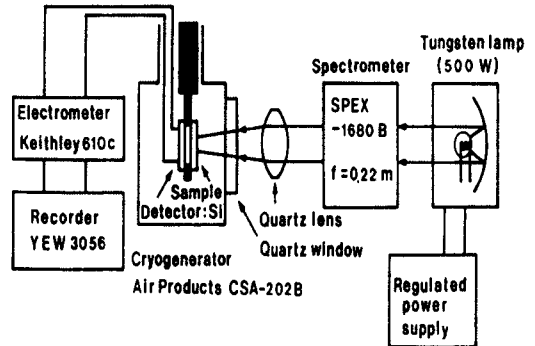


Fig. 4. Block diagram of optical absorption measurement system.

경면상태를 유지하고 있는 광흡수 측정용 시편 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정을 특급 시약용 에틸알코올로 세척하고 건조시킨 후, 화학 에칭하고 중앙부에 원형 광 투과 창을 갖고 있는 동판에 전도성 접착제로 부착하였다. 광학적 에너지 값 측정은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (Hitachi, U-3501)에 Cryogenic system (Air Product, CSA-202B)을 장치하여 만든 측정장치를 사용하여 300K 온도영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 결정구조

성장된 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 결정구조를 규명하기 위하여 성장된 단결정 분말을 시료로 사용하여 X선 회절무늬를 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

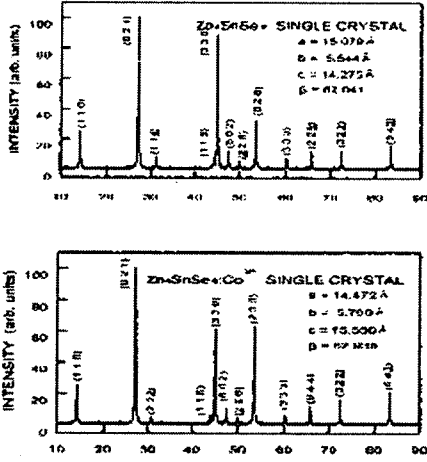


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of Zn_4SnSe_6 and $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ (0.5mole%) crystalline powders.

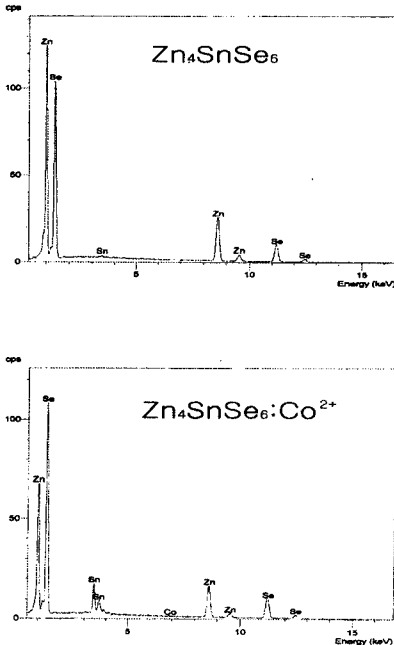


Fig. 6. EDS Spectrum of Zn_4SnSe_6 and $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ single crystal.

Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 결정의 X-ray 회절무늬는 (0 2 1), (3 3 0), (0 2 6), (2 3 3) 면 등에서 뚜렷한 회절 peak를 나타내었고, 이 회절선 peak들로부터 구한 결정구조 형태는 monoclinic 구조, space group Cc 이었다.

격자상수를 Nelson-Riley법으로 구하면, Zn_4SnSe_6 격자상수는 $a = 15.079 \text{ \AA}$, $b = 5.544 \text{ \AA}$, $c = 14.275 \text{ \AA}$, $\beta = 62.041$ 로 주어졌으며, 불순물로 cobalt를 첨가한 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 경우는 $a = 14.467 \text{ \AA}$, $b = 5.799 \text{ \AA}$, $c = 15.550 \text{ \AA}$, $\beta = 62.938$ 로 주어졌다. 이 들 격자상수 값은 동일 계열의 결정에 대한 D. T. Kim^[4], Quenez group^[7] 값과 잘 일치하고 있다.

Fig. 6은 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)로 분석한 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 EDS spectrum이다. EDS spectrum으로부터 분석한 단결정의 조성비(stoichiometric)는 이론값과 잘 일치하였다.

3.2. Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 광학적 에너지 갭

300K에서 UV-VIS-NIR Spectrophotometer를 사용하여 측정한 Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 광흡수 스펙트럼은 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서와 같이 Zn_4SnSe_6 단결정의 경우 기초흡수단 영역인 577nm 파장영역에서 광흡수 증가가 급격히 일어나고 있으며, $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 광흡수 스펙트럼은 607nm 파장영역에서 광흡수 증가가 일어나고 있다.

밴드간 광흡수 이론에 의해 기초흡수단 영역에서 광흡수 계수(α)는 입사광의 에너지($h\nu$)의 관계를 구하면

$$(\alpha \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \dots\dots\dots(1)$$

이 된다. 여기서, A는 전이과정을 결정하는 상수이다. 단결정은 optical energy gap(E_g)의 band구조가 직접전이형 이므로, 식 (1)로부터 $n = 2$ 일 때 직접 전이 에너지 갭(E_g)을 구하였다. Zn_4SnSe_6 및 $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과 $h\nu$ 와의 관계를 구하면 Fig. 8과 같다.

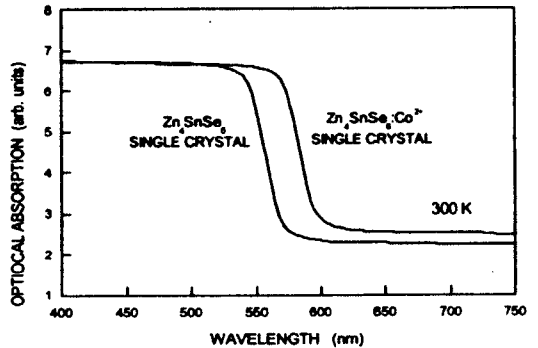


Fig. 7. Optical absorption spectrum of Zn_4SnSe_6 and $Zn_4SnSe_6:Co^{2+}$ single crystal to 300K.

Fig. 8에서 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 외삽법으로 구하면, 식

(1)에 의하여 직접전이 에너지 갭을 얻을 수 있다.

외삽법으로 구한 에너지 갭은 300K에서 순수한 단결정의 경우는 $E_{g,300K} = 2.146\text{eV}$ 이었고, 불순물을 첨가한 경우는 $E_{g,300K} = 2.042\text{eV}$ 으로 cobalt를 불순물로 첨가함으로써 에너지 갭이 약간 감소하였다.

Sato 등¹⁸⁾은 CuAlS_2 , CuGaSe_2 에서 cobalt불순물 첨가에 의한 에너지 띠 간격 감소를 donor ionization threshold에 기인한 것으로 보고하고 있지만, 이러한 설명은 아직 명확하게 규명되지 못하였다.

이와 같이 band gap 근처에서의 광흡수 측정결과를 cobalt를 첨가한 결정이 순수한 결정보다 band edge가 장파장 쪽으로 이동됨을 확인할 수 있고, 이러한 현상이 단결정의 광흡수단 영역에서 일어나는 원인은 cobalt를 첨가한 $\text{Zn}_4\text{SnSe}_6\cdot\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 zinc와 대치된 cobalt가 가전자대와 전도대 사이에 불순물 준위를 만들기 때문이라고 가정할 수 있으며, 광학적 에너지 갭의 red-shift는 첨가되어진 cobalt 불순물이 host물질인 Zn_4SnSe_6 단결정에 에너지 갭이 작은 값을 갖는 cobalt 화합물을 부분적으로 형성하고, 단결정의 solid solution을 형성하기 때문에 광학적 에너지 갭이 감소하는 것으로 설명할 수 있다.

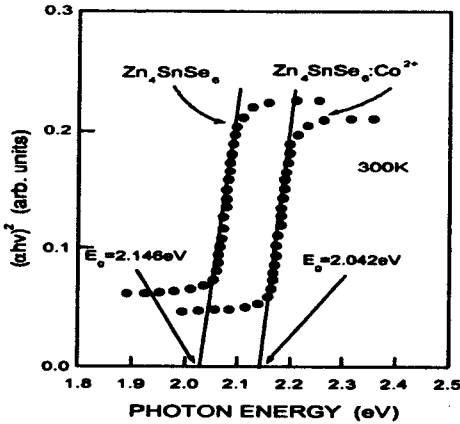


Fig. 8. Plot of $(\alpha \cdot hv)^2$ vs. the incident photon energy $h\nu$ in Zn_4SnSe_6 and $\text{Zn}_4\text{SnSe}_6\cdot\text{Co}^{2+}$ single crystal to 300K.

4. 결론

수평 Bridgman 전기로에서 Zn_4SnSe_6 및 $\text{Zn}_4\text{SnSe}_6\cdot\text{Co}^{2+}$ ingot를 합성하고 화학수송 방법으로 Zn_4SnSe_6 와 $\text{Zn}_4\text{SnSe}_6\cdot\text{Co}^{2+}$ 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정의 구조는 단사정계(monoclinic)구조 공간군 Cc 이었으며, 이때 Zn_4SnSe_6 단결정의 격자상수는 $a = 15.079 \text{ \AA}$, $b = 5.544 \text{ \AA}$, $c = 14.275 \text{ \AA}$, $\beta = 62.041$ 이었고, $\text{Zn}_4\text{SnSe}_6\cdot\text{Co}^{2+}$ 단결정의 격자상수는 $a = 14.467 \text{ \AA}$, $b = 5.799 \text{ \AA}$, $c = 15.550 \text{ \AA}$, $\beta = 62.938$ 이었다.

EDS spectrum로 분석한 Zn_4SnSe_6 및 $\text{Zn}_4\text{SnSe}_6\cdot\text{Co}^{2+}$ 단결

정의 조성비(stoichiometric)는 이론값과 잘 일치하였다.

광흡수 특성으로부터 구한 Zn_4SnSe_6 와 $\text{Zn}_4\text{SnSe}_6\cdot\text{Co}^{2+}$ 단결정의 광학적 에너지 갭은 직접 전이형 에너지 띠 구조를 나타냈으며, 300K에서 각각 2.146eV와 2.042eV이었다. 불순물이 첨가됨에 따라 광학적 에너지 갭이 감소됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 동아인재대학 2006 연구비 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] M. J. Pouzol and S. Jaulmes, Acta Cryst. C561, pp.1965-1968, 1995.
- [2] A. Manivannam, A. Fujishima, G. Aravamudan and Bunsenges. Phys. Chem. 94, pp.8-12, 1990.
- [3] S. F. Motrya, V. P. Svitlinets and N. I. Dovgoshei. Neogravimetric Materialy 23-9, pp.1543-1546, 1987.
- [4] D. T. Kim, Ph. D. Thesis, Won Kwang University (1992.12).
- [5] R. Nitsche, "The growth of single crystals of binary and ternary chalcogenides by chemical transport reactions", J. Phys. Chem. Solids, 17, pp.63-165, 1960.
- [6] C. Paorici, L. Zanotti and G. Zuccalli, J. Cryst. Growth. 43, pp.705, 1973.
- [7] P. Quenez and P. Khodadad, Compt. Rend. Acad. Soc. (London)57, 160(1945).
- [8] K. Sato et al, Proc. of th 7th Int. Con. on Ternary and Multinary Compounds, Snowmass 1986 (MRS, Pittsburgh, 1987) pp.459.