

<연구논문>

Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te 및 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co 단결정 성장과 열역학 함수 추정

김 용 근

동신전문대학
(1994년 3월 31일 접수)

Growth and Thermodynamic Function Properties of Undoped and Co-doped Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te Single Crystals

Yong-Geun Kim

Department of Ocular Optics, Dongshin Junior Collage, Kwangju 500-714, Korea
(Received March 31, 1994)

요 약 - Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te 및 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co 단결정을 온도진동법을 응용한 화학수송법으로 성장시켰고, 광학적 energy gap의 온도의존성은 Varshni의 형식에 잘 적용되었다. 광학적 energy gap의 온도의존성으로부터 열역학 기본함수인 entropy, enthalpy, heat capacity를 구했다.

Abstract - Undoped and Co-doped Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te single crystals were grown by chemical transport reaction(CTR) method which is applied to the temperature modulation method. Temperature dependence of the energy gap is well represented by the Varshni equation. The enthalpy, entropy and heat capacity have been obtained from the optical energy gap as a function of temperature.

1. 서 론

Zn_{1-x}Mg_xTe 단결정은 Optical energy gap이 조성 $x=0$ 에서 2.25 eV에서 조성 $x=1$ 일 때 4.7 eV까지 넓은 영역의 직접천이형 energy gap를 갖는다[1]. 또한 green과 blue색의 가시스펙트럼 영역에서 발광이 되는 유망한 발광소자용 재료의 하나이다[2]. 그러나 이 물질을 구성하는 Magnesium이 공기중에서 급격히 산화되고 다른 저융점 금속과 견고한 합금을 형성함으로써, 고순도 Magnesium element를 얻기가 어렵고, 석영관 ampoule를 사용한 경우, 석영관과 고온에서 반응하여 silicon 불순물이 혼입되기 쉽기 때문에 고순도 Zn_{1-x}Mg_xTe 단결정을 성장하기가 어려워져 많은 연구가 이루어지지 못하고 있는 실정이다. 지금까지 연구는 Photoluminescence[3]와 band구조[4], Spin-orbit splitting[5] 광흡수 특성[6] 등의 기초적인 단계에 있다.

본 연구는 현재까지 결정성장이 가능한 영역인 $x=0.5$ 인 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te 단결정과 Cobalt를 불순물로 첨가한 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co²⁺ 단결정을 온도진동법(temperature modulation method)를 이용한 CTR(Cheical transport reation) 방법으로 성장시켜 단결정의 평가와 optical energy gap를 구하고, optical energy gap의 온도의존성 구명하였다. 또한 E_g 의 온도의존성으로부터 기초적인 열역학함수를 추정하였다.

2. 실 험

고순도(6N)의 Zn, Mg, Te을 mole비로 칭량하여 carbon coating된 석영 ampoule에 넣고 2×10^{-6} torr의 진공에서 봉입한 후 관상전기로에서 각 element의 녹은점 근처에서 20시간씩 유지시킨 후 1200°C에서 24시간 동안 용융시켜 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te 및 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co의 ingot를 합성시켰다. 이때 cobalt를 1 mole%를

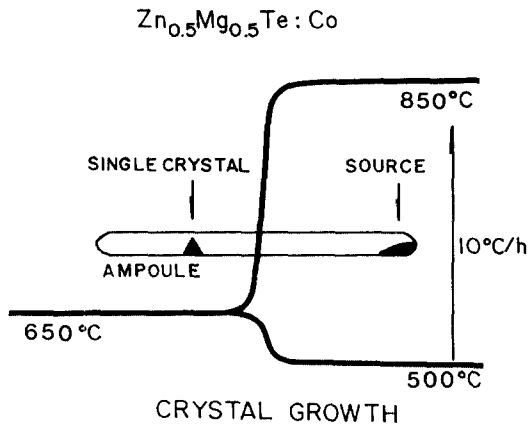


Fig. 1. Temperature profile for the cuystal growth by the chemical transport reaction method.

첨가하였다. Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te 및 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co 단결정은 iodine을 수송매체로 사용하여 화학수송법(CTR)으로 성장시켰다. 이때 성장로의 온도조건은 그림 1과 같다. 성장될 영역의 오염물을 완전히 제거하기 위해 성장될 영역의 온도를 650°C로 유지시킨 후 source 영역의 온도를 성장될 영역 온도보다 낮은 500°C에서 10시간 유지시킨 후 시간당 10°C 상승시켜 850°C가 되게 하였다. 특히 source 영역의 온도를 820°C에서 880°C까지 5초 간격으로 진동시켰다. 성장된 단결정은 그림 2와 같으며, 크기는 3×5×5 mm³ 정도였다. 광흡수 측정은 저온광흡수장치(Air products(Sa-202B))를 이용해 20~300 K 영역에서 측정하였으며 분광은 high intensity grating monochromator(SPEX-1680B, f=0.22 m)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

결정성장시 CTR로의 source 영역의 온도를 850°C로 유지한 경우보다 온도를 820~880°C로 진동시킨 경우 결정이 더 크게 성장되었으며 결정면의 edge가 깨끗하게 성장되었다.

이때 온도진동 주기의 최적조건은 5 sec였다. 성장된 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te 및 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co 단결정의 구조를 분석하기 위해 분말 형태로 XRD를 측정한 결과 그림 3과 같다. 결정구조 형태는 cubic구조이고 격자상수는 pure한 결정에서는 a=6.209 Å이었고 cobalt를 첨가한 경우 a=6.192 Å으로 cobalt를 첨가한 경우 격자상수

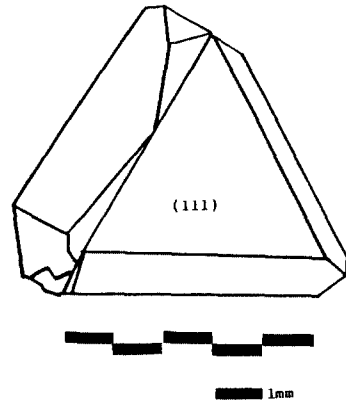


Fig. 2. Photography of Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co single crystal.

가 0.007 Å만큼 줄어들었다.

Band gap 근처에서 광흡수 측정결과 cobalt를 첨가한 결정이 pure한 결정보다 band edge가 장파장 쪽으로 이동됨을 볼 수 있었다. Optical energy gap(E_g)는 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te 및 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co 단결정은 Band 구조가 직접전이형이므로

$$(\alpha \cdot hv)^2 \sim (hv - E_g) \tag{1}$$

형태로 쓸 수 있다. 여기서 α 는 광흡수 계수이고 hv 는 photon energy이다. (1)식에서 $(\alpha \cdot hv)^2 = 0$ 인 점에서 외삽법으로 energy gap를 얻었다. pure한 결정의 경우 289 K에서 2.340 eV였으며, cobalt를 첨가한 결정에서는 2.213 eV의 energy gap를 얻었다.

300 K 이하 온도영역에서 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te 및 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co 단결정의 energy gap의 온도의존성은 그림 4와 같다. 이러한 energy gap의 온도의존성의 원인은 격자의 열팽창으로 인하여 energy band가 변하는 체적효과(volume effect)와 대부분 화합물 반도체에 적

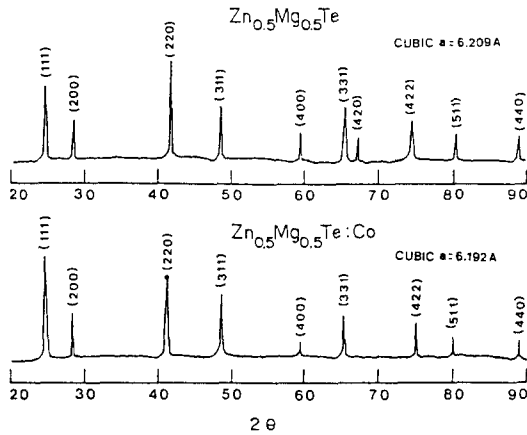


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te$ and $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co$ single crystals.

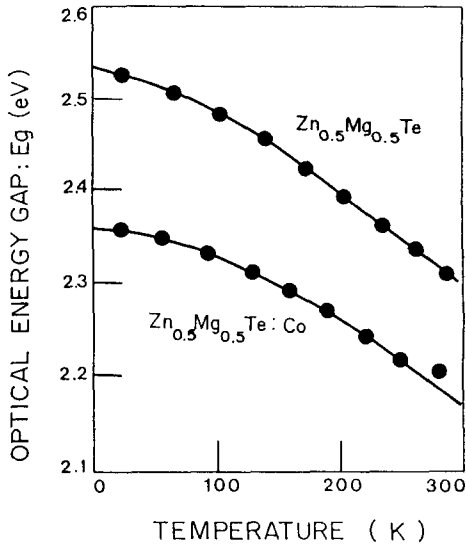


Fig. 4. Temperature dependence of the energy gap of $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te$ and $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co$ single crystals.

용되는 electron-phonon의 상호작용에 의한 것으로 알려져 있다.

Energy gap의 온도의존성이 적용되는 실험적인 Varshni방정식[7]은 다음과 같다.

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

Varshni방정식이 적용됨을 보기 위해 $T^2/(E(0) - E(T))$ 와 T 의 그래프를 그린 결과 그림 5와 같다. 그

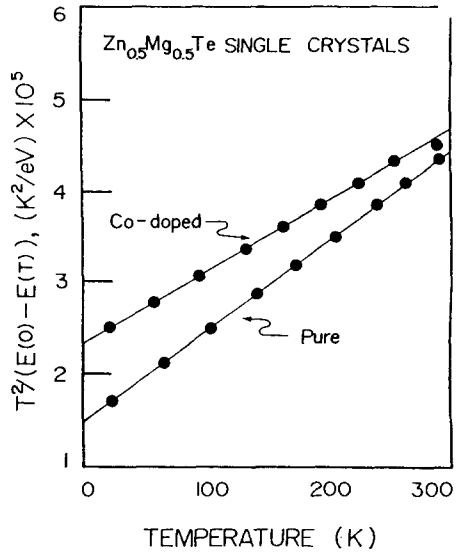


Fig. 5. The function $T^2/(E(0) - E(T))$ vs. T for $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te$ and $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co$ single crystals.

결과 온도의존성에서 linear하게 됨을 볼 수 있어 Varshni방정식이 잘 적용됨을 볼 수 있었다. 여기서 각 상수값은 다음과 같다. $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te$ 단결정의 경우 $E_g(0) = 2.535$ eV, $\alpha = 1.02 \times 10^{-3}$ eV/K, $\beta = 151$ K로 주어지고, cobalt를 첨가한 경우 $E_g(0) = 2.364$ eV, $\alpha = 1.29 \times 10^{-3}$ eV/K, $\beta = 301$ K로 주어진다. 이 값은 $Zn_{0.72}Mg_{0.28}Te$ 단결정에서[8] 단순히 energy gap의 기울기만을 구한 값인 $dE/dK = -6.5 \times 10^{-4}$ eV/K와 비교할 만한 값이다.

반도체내의 e-p(electron-hole pairs)의 chemical potential($\mu_p + \mu_e$)에 의한 열역학적 energy gap과 광학적 energy gap s가 동등성을 갖으며 다음과 같이 표현된다[9].

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

온도함수로서 e-p의 formation에 의한 energy gap ($E_c - E_v = E_g$)는 반도체의 melting point 이하에서 정압상태의 standard Gibbs energy(ΔG^0)로 표현할 수 있음을 볼 수 있다. 그러므로 광학적으로 측정된 ene-

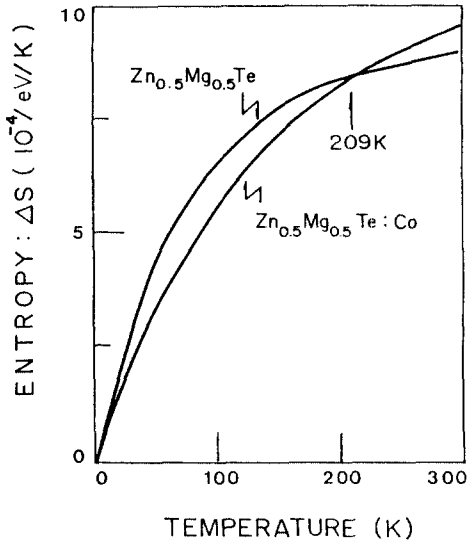


Fig. 6. Temperature dependence of the entropy of Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te and Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co single crystals.

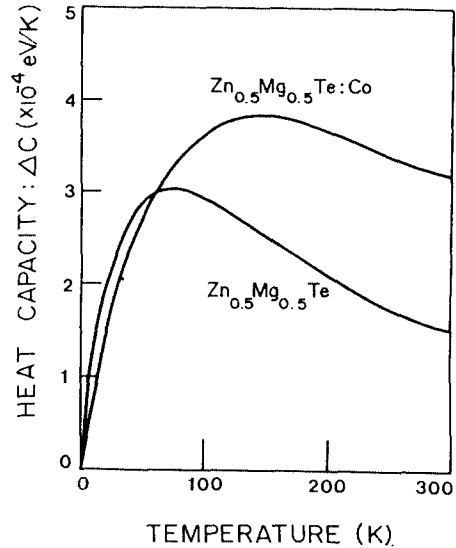


Fig. 7. Temperature dependence of the Enthalpy of Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te and Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co single crystals.

rgy gap(E_g)으로부터 열역학적 함수의 물리량을 추정할 수가 있다. 이런 방법에 의해 Ge, Si, GaAs Gap 등의 상온 이하에서 각 열역학 함수의 오차값은 E_g 은 0.3% 이하, enthalph는 0.5% 이하, entropy는 2% 이하였고 heat capacity는 다소 큰 20% 이하의 오차값을 얻었다[10]. 특히 광학적으로 구한 이들 열역학함수들은 상온이하에서 잘 적용됨이 알려져 있다. E_g 의 온도의존성인 Varshni방정식 (2)으로부터 entropy (S_{cv}), heat capacity(C_v), enthalpy(H_{cv})값은 다음과 같다.

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

그림 6은 Varshni방정식 (2)의 energy gap의 온도의존성으로부터 계산된 entropy의 온도의존성을 보여주고 있다. 상온으로 갈수록 증가율이 일반적인 반도체 경우와 같이 감소하고 있다. pure한 경우와 cobalt를 첨가한 단결정 모두 상온 이하에서 entropy 값은 10^{-3} eV/K 이내 존재한다.

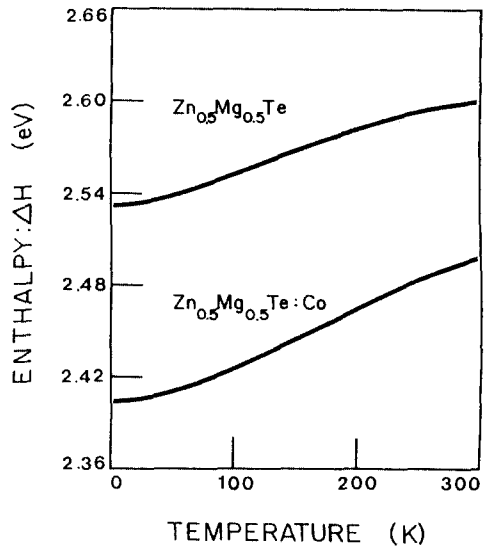


Fig. 8. Temperature dependence of the heat capacity of Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te and Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te:Co single crystals.

그림 7은 enthalpy의 온도의존성을 계산한 결과를 보여주고 있다. Pure한 경우와 cobalt를 첨가한 경우 모두다 30~250 K 영역에서 변화율이 커짐을 볼 수 있다. Cobalt를 첨가한 경우 pure한 경우보다 enthalpy값은 작은 값을 갖는다. 이것은 Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te인 결

정의 Valence band에 Co^{2+} ion이 acceptor 준위로 merging된 형태로 존재하기 때문에 cobalt를 첨가한 단결정의 경우 energy gap이 줄어들기 때문이다. 그림 8은 Heat capacity의 온도의존성을 보여주고 있다. Heat capacity 값은 일정온도에서 최대값을 이룬 후 상온으로 갈수록 낮아지고 있다. Heat capacity의 최대값인 Schottky anomalies peak값은 Varshni방정식의 상수 β 의 1/2값이 된다. pure한 경우와 cobalt를 첨가한 단결정의 경우 Schottky anomalies peak값은 각각 75 K에서 3.02×10^{-3} eV/K와 150 K에서 3.86×10^{-3} eV/K 값을 얻었다.

4. 결 론

$\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te}$ 및 $\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te:Co}$ 단결정을 열진동법 ($820 \sim 880^\circ\text{C}$)을 이용한 화학수송법으로 성장하였다. 성장된 단결정은 Cubic구조이며 격자상수는 pure한 경우 $a=6.209 \text{ \AA}$, cobalt를 첨가한 경우 $a=6.192 \text{ \AA}$ 을 얻었다. Energy gap의 온도의존성은 Varshni방정식이 잘 적용되었으며 이때 구한 상수값은 pure 단결정의 경우 $\alpha=1.02 \times 10^{-3}$ eV/K, $\beta=151 \text{ K}$ 이고 Cobalt를 첨가한 단결정의 경우 $\alpha=1.29 \times 10^{-3}$ eV/K, $\beta=301 \text{ K}$ 값을 얻었다. 광학적인 방법에 의한 energy gap의 온도의존성으로부터 열역학수인 entropy, enthalpy,

Heat capacity를 추정하였다.

참고문헌

1. J. C. Guillaume, J. Chevallier, J. F. Rommelure and G. Rouy, *Revue de Physique Appliquee* **11**, 725 (1975).
2. K. Somogyi, J. Chevallier, J. F. Rommelure, J. Marine and B. Schaub, *IEEE* **ED26**, 1198 (1979).
3. S. Demian, F. EI. Aakkad, B. Farag, H. Mathieu, M. Rouzeyre and J. Chevallier, *Phys. Stat. Sol. (a)* **81**, 549 (1984).
4. A. Laugier, B. Montegu, D. Barbier, J. Chevallier, J. C. Gullaume and K. Somogyi, *Phy. Stat. Sol. (b)* **99**, 319 (1980).
5. B. Montegu, A. Laugier and k D. Barbier, *Phys. Rev.* **B19**, 1920 (1979).
6. Yong-Geun Kim and Wha-Tek Kim, Proc. 9th Conf. Ternary and Multinary Compounds, Yokohama, 1993; *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 590 (1994).
7. Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1969).
8. F. EI. Akkad, S. Demian, J. Chevallier, *J. Mat. Sci.* **20**, 165 (1985).
9. C. J. Glassbrenner and G. A. Slack, *Phys. Rev.* **134**, 1058 (1961).
10. C. D. Thurmond, *J. Electro Chem. Soc, Solid-State Science and Tec.* **122**, 1135 (1975).