

<연구논문>

CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 및 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정의 광학적 특성

진문석 · 김화택*

동신대학교 자연과학대학 물리학과, *전남대학교 자연과학대학 물리학과
(1994년 6월 16일 접수)

Optical Properties of CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ and CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ Single Crystals

Moon- Seog Jin and *Wha-Tek Kim

Department of Physics, Dongshin University, Naju 520-714

*Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757

(Received June 16, 1994)

요 약 - 삼원화합물 반도체, CuAlSe₂ 및 CuGaSe₂ 단결정의 solid solution인 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 및 cobalt를 2.0 mol% 첨가한 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정을 iodine을 수송물질로 사용한 화학수송법으로 성장시켰다. source material로는 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂의 화학조성비에서 Se를 3.0 mol% 과잉으로 첨가하여 합성한 ingot를 사용하였으며, 불순물이 첨가된 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정 성장시에는 source material에 cobalt 분말을 2.0 mol% 첨가하였다. X-선 회절무늬로부터 성장된 단결정들이 chalcopyrite 결정구조를 하고 있음을 확인하였으며 격자상수를 구하였다. 광흡수 spectra 측정으로부터 성장된 단결정의 optical energy gap 조성의존성을 규명하였고, 결정장 이론을 적용하여 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정에서 나타나는 cobalt 불순물에 의한 광흡수 peak가 T_d 대칭점에 위치한 Co²⁺ 이온의 에너지 준위들간 전자전이에 의해 나타남을 규명하였다.

Abstract - The solid solution, CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ single crystals of ternary compound semiconductors, CuAlSe₂ and CuGaSe₂, and CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ single crystals doped with 2.0 mol% of cobalt as an impurity were grown by the chemical transport reaction method using iodine as the transport agency. Then, CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ ingot synthesized from stoichiometric elements, Cu, Al, Ga and Se with excess Se of 3.0 mol% was used as a source material. To grow CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ single crystal, cobalt powder of 2.0 mol% was added to the source material. The grown single crystals were crystalized in the chalcopyrite structure and lattice constants were obtained from X-ray diffraction. From the analysis of optical absorption spectra, the composition dependence of the optical energy gap was decided. Applying the crystal field theory to impurity optical absorption peaks in CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ single crystals, it was identified that the impurity optical absorption are originated in the electron transition between the energy levels of Co²⁺ ion sited at T_d symmetry point in the host crystals.

1. 서 론

Chalcopyrite 결정구조와 direct energy band st

structure를 갖는 [1] I^bIII^bVI^b₂형 삼원화합물 반도체 들간의 solid solution인 I^bIII^b_{1-x}III^b_{1-x}VI^b₂형의 사원 화합물 반도체는 III^b 금속원소의 비율을 조절하여

energy gap을 가시광 영역에서 근적외선 영역까지 임의로 변화시킬 수 있어서 optoelectronic devices에 이용할 수 있는 유용한 물질이다[2]. 이러한 사원 화합물 반도체들중 AgGa_{1-x}In_xSe₂ [3], CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ [4-6] 및 CuAl_{1-x}In_xSe₂ [2], CuAl_{1-x}In_xSe₂ [7, 8], CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ [9-11] 등에 관한 결정성장 및 전기적 광학적 성질에 대한 연구가 보고되어 있다. 그러나 이들 사원화합물 반도체에 불순물을 첨가할 때 나타나는 광학적 성질에 대한 연구는 cobalt를 첨가한 CuGa_{1-x}Al_xSe₂ 단결정에서 optical energy gap의 조성 의존성에 관한 연구[6], iron을 첨가한 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 단결정의 photoluminescence 특성에 관한 연구[11]를 제외하고는 다른 연구는 보고된 바 없다.

본 연구에서는 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂의 화학조성비에 맞추어 청량한 Cu, Al, Ga, Se에 Se를 3.0 mol% 과잉으로 첨가하여 합성한 ingot를 source material로 사용하여 iodine을 수송매체로 한 화학수송법으로 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 및 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정을 성장시켰다. 여기에서, CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정을 성장시키는 경우에는 cobalt 분말을 2.0 mol% source material에 첨가하였다. 성장된 단결정의 광흡수 spectrum을 측정하였다. 흡수단 부근의 광흡수 spectrum을 분석하여 optical energy gap의 조성 의존성을 규명하였으며, CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정의 불순물 광흡수 spectrum으로부터 첨가된 cobalt에 의한 불순물 광흡수 peak의 근원을 결정장 이론[12]을 적용하여 규명하였다.

2. 실험

2.1. CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 및 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정 성장

CuAl_{1-x}Ga_xSe₂(X=0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0) ingot를 합성하기 위하여 고순도(99.999%)의 copper(Cu), aluminum(Al), gallium(Ga) 및 selenium(Se)을 화학조성비에 맞추어 시료의 총량이 각각 20 g이 되도록 청량한 후 내부를 벤젠을 이용하여 탄소 피막을 입힌 석영관에 넣고, 여기에 selenium을 3.0 mol% 더 첨가하였다. 이때, 석영관 내를 2×10⁻⁶ torr 이하의 진공상태로 유지하여 내경 10 mm, 두께 2 mm, 길이 150 mm의 시료 합성용 ampoule들을 만들었다. 만들어진 각 ampoule을 1100°C에서 50시간 동안 유

지한 후 서냉하여 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ ingot를 얻었다. Cobalt(Co)가 불순물로 첨가된 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ ingot는 위와 동일한 방법을 사용하여 합성하였으며, cobalt(순도 99.99%)를 2.0 mol%씩 각 ampoule에 첨가하여 ingot를 합성하였다.

합성된 ingot로부터 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 단결정을 성장시키기 위하여 화학수송법(Chemical Transport Reaction, CTR Method)을 사용하였다. 이때, 수송매체로는 iodine(I) (순도 99.999%)을 사용하였으며, 단결정 성장용 ampoule 체적과 비교하여 약 5 mg/cm³가 되도록 석영관에 넣고 봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 제작하였다. 단결정 성장을 위하여 ampoule을 그림 1에서 보여주는 바와 같이, 단결정이 성장되는 저온부를 조성비 X=0.0(CuAlSe₂)에서는 700°C로 조성비 X=1.0(CuGaSe₂)에서는 600°C로 유지하였다. 출발물질이 위치하는 고온부는 초기에는 550°C로 1일간 유지하여 저온부의 석영관 내부를 깨끗이 한 후, 20°C/hour로 850°C까지 승온하여 10일간 유지하여 단결정을 성장시켰다.

성장된 단결정의 형태는 판형 또는 침상형이었으며, 크기는 약 7 mm×5 mm×0.5 mm이었다. 이때, cobalt를 불순물로 첨가하지 않은 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 단

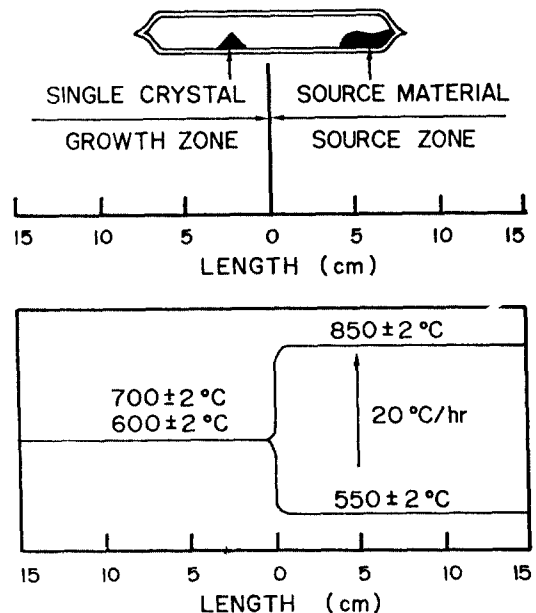


Fig. 1. Two-zone furnace to grow CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ and CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ single crystals by the chemical transport reaction method.

결정의 경우에 $X=0.0(\text{CuAlSe}_2)$ 에서 노란색을 띠고 있었으며 X 가 증가함에 따라서 붉은색이 되었다가 $X=1.0(\text{CuGaSe}_2)$ 에서는 검정색이 되었다. Cobalt를 불순물로 첨가한 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 경우에는 $X=0.0(\text{CuAlSe}_2:\text{Co}^{2+})$ 에서 붉은색을 띠고 있었고 X 가 증가함에 따라서 검붉은색으로 변화하였다가 $X=1.0(\text{CuGaSe}_2)$ 에서는 검정색이 되었다.

2.2. 특성측정방법

성장된 단결정의 결정구조와 격자상수를 X-ray diffractometer(Rigaku, Gigerflex)를 사용하여 분말 X-선 회절법으로 얻은 X-선 회절 무늬로부터 구하였다. 광흡수 특성 측정은 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3400)를 사용하여 400 nm에서 2600 nm의 파장 영역에서 측정하였으며, 저온에서의 광흡수 특성 측정을 위하여 UV-VIS-NIR spectrophotometer에 cryogenic system(Leybold, RW3)을 장치하여 사용하였다. 또한, $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 불순물로 첨가한 cobalt에 의한 광흡수 특성을 알아보기 위하여, UV-VIS-VIR spectrophotometer의 sample holder에 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정을 위치시키고 reference holder에 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 단결정을 각각 위치시켜 불순물 광흡수 스펙트럼을 측정하였다.

3. 실험결과와 고찰

3.1. $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 및 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 결정구조

성장된 단결정 분말 시료를 사용하여 측정된 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 및 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 분말 X-선 회절 무늬를 그림 2에서부터 그림 6에서 각각 보여주고 있다. 이러한 X-선 회절 무늬로부터 성장된 단결정들이 chalcopyrite 결정구조를 하고 있음을 확인하였다. 성장된 단결정들의 격자상수는 Nelson-Riley[13]의 방법을 사용하여 외삽법으로 구하였다. 이와 같이 구한 성장된 단결정의 격자상수 a , c 및 distortion factor $d=(2-c/a)$ 값을 표 1에 보여주고 있다. 표 1로부터 불순물로서 cobalt를 첨가한 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정들은 불순물이 첨가되지 않은 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 단결정과 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정 모두에서 조성비 X 가 증가함에 따라서 격자상수 a ,

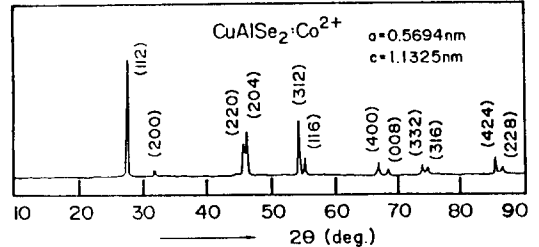
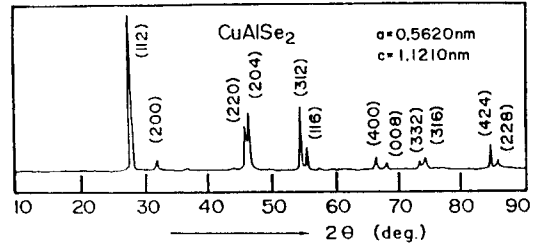


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of CuAlSe_2 and $\text{CuAlSe}_2:\text{Co}^{2+}$ single crystal powders.

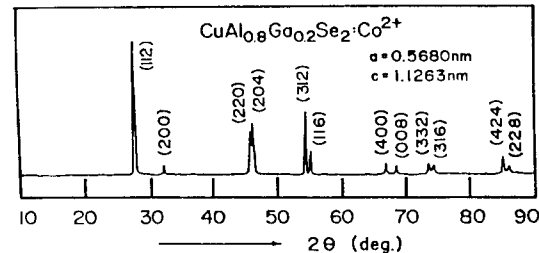
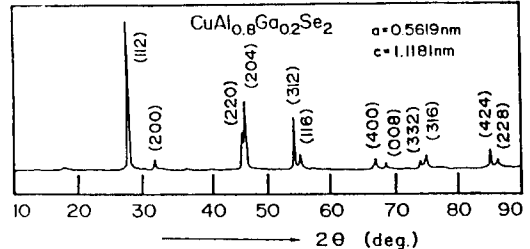


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{CuAl}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ and $\text{CuAl}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ single crystal powders.

c 가 감소하고 distortion factor 값이 증가됨을 알 수 있다.

본 연구 결과로부터 성장된 CuAlSe_2 단결정의 격자상수 값 $a=0.5620$ nm, $c=1.120$ nm와 distortion factor 값 $d=0.0053$ 을 S. Chichibu 등[14]이 보고한

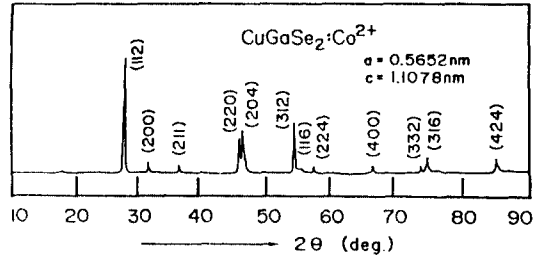
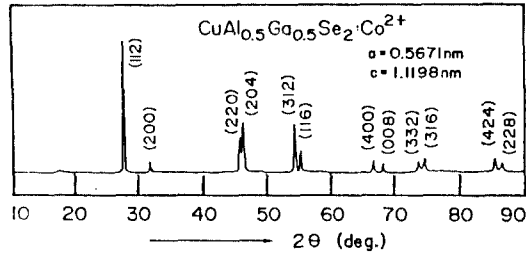
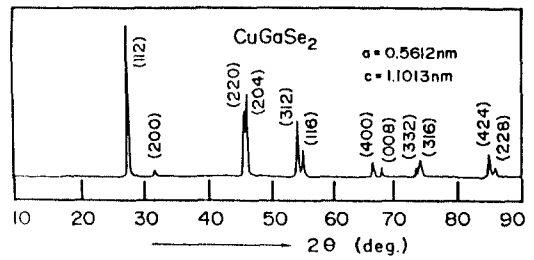
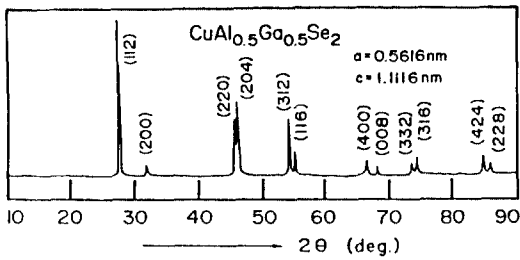


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CuAl_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ and CuAl_{0.5}Ga_{0.5}Se₂:Co²⁺ single crystal powders.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of CuGaSe₂ and CuGaSe₂:Co²⁺ single crystal powders.

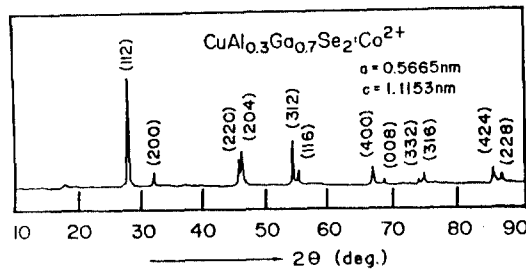
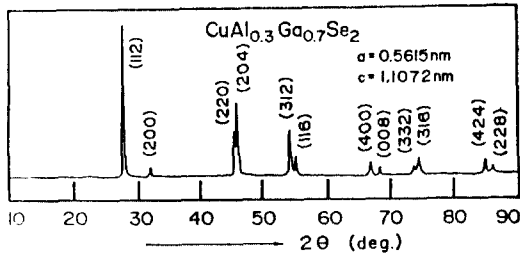


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of CuAl_{0.3}Ga_{0.7}Se₂ and CuAl_{0.3}Ga_{0.7}Se₂:Co²⁺ single crystal powders.

Table 1. Lattice parameters and the tetragonal distortion factor of CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ and CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ single crystals.

Composi- tion (X)	CuAl _{1-x} Ga _x Se ₂			CuAl _{1-x} Ga _x Se ₂ :Co ²⁺		
	a(nm)	c(nm)	2-(c/a)	a(nm)	c(nm)	2-(c/a)
0.0	0.5620	1.1210	0.0053	0.5694	1.1325	0.0112
0.2	0.5619	1.1181	0.0101	0.5680	1.1263	0.0171
0.5	0.5616	1.1116	0.0207	0.5671	1.1198	0.0254
0.7	0.5615	1.1072	0.0281	0.5665	1.1153	0.0312
1.0	0.5612	1.1013	0.0375	0.5652	1.1078	0.0403

a=0.5606 nm, c=1.0900 nm 및 d=0.0556과 각각 비교하여 보면, 본 연구에서 성장된 CuAlSe₂ 단결정의 경우에 distortion factor 값이 적음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 성장된 단결정으로부터 selenium의 부족을 막기 위하여 단결정

성장시 selenium을 3.0 mol% 더 첨가하여 성장시킨 결과 양질의 단결정이 성장되었음을 알 수 있다.

3.2. CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 및 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정의 광학적 특성

성장된 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 및 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정의 optical energy gap E_g을 구하기 위하여, 각 단결정의 흡수단 부근에서의 광흡수 spectra를 UV-VIS-NIR spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. 그림 7과 그림 8은 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 단결정을 사용하여 293 K와 10 K에서 측정한 광흡수 spectra이고, 그림 9는 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정을 사용하여 293 K에서 측정한 광흡수 spectra이다. 이러한 광흡수 spectra 측정 결과로부터 시료의 조성 X가 증가

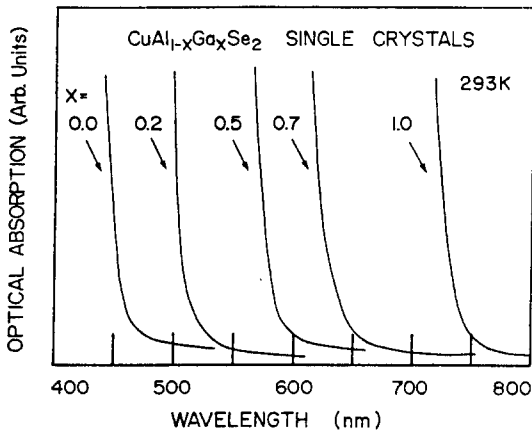


Fig. 7. Optical absorption spectra of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ single crystals at 293 K.

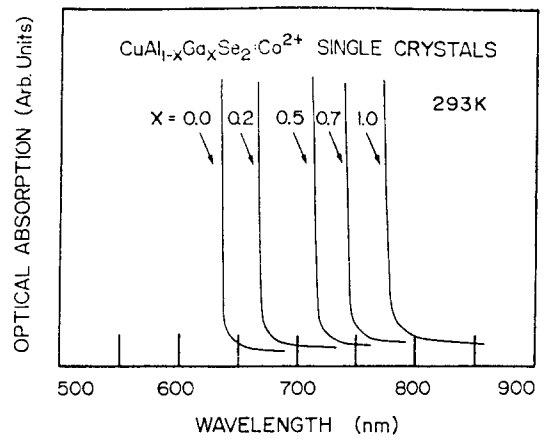


Fig. 9. Optical absorption spectra of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ single crystals at 293 K.

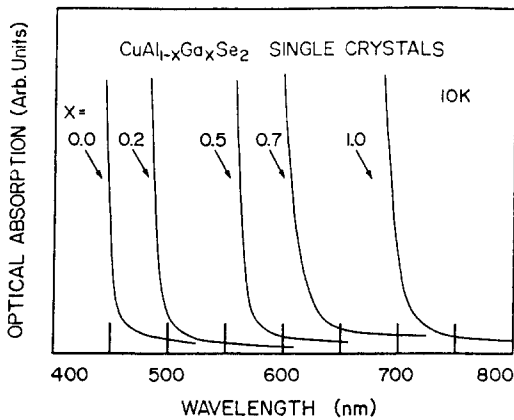


Fig. 8. Optical absorption spectra of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ single crystals at 10 K.

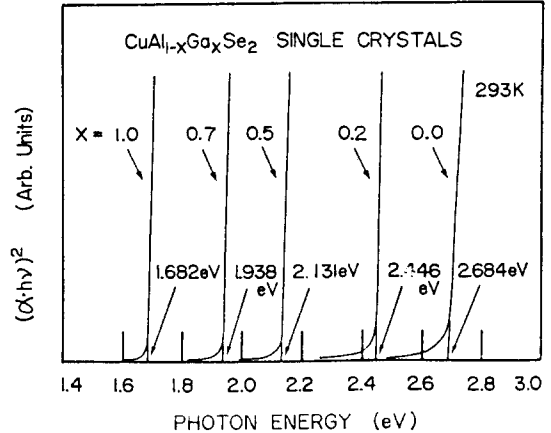


Fig. 10. Plots of $(\alpha \cdot hv)^2$ versus the incident photon energy hv for $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ single crystals at 293 K.

함에 따라서 기초 흡수단이 점점 장파장 영역으로 이동되고 있음을 알 수 있다.

이와같이 측정된 각 광흡수 spectrum으로부터 광 흡수 계수 α 를 구하고, direct energy band structure를 갖는 단결정의 optical energy gap E_g 를 구하기 위하여 사용되는 광흡수 계수 α 와 입사광의 에너지 hv 사이의 관계식[15],

$$(\alpha \cdot hv)^2 \sim (hv - E_g) \quad (1)$$

을 사용하여 성장된 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 및 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 optical energy gap E_g 를 구할 수 있다.

그림 10에 온도 293 K에서 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 단결정

에 대한 $(\alpha \cdot hv)^2$ 와 hv 와의 관계를 도시하였다. 식 (1)로부터 외삽법을 사용하여 $(\alpha \cdot hv)^2=0$ 인 점에서 hv 의 값을 구하면 optical energy gap E_g 가 됨을 알 수 있다. 이와 같이 구한 293 K에서 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 단결정의 optical energy gap E_g 는 조성 $X=0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$ 에서 각각 $E_g=2.864 \text{ eV}, 2.446 \text{ eV}, 2.131 \text{ eV}, 1.938 \text{ eV}, 1.682 \text{ eV}$ 로 주어진다. 마찬가지로 그림 11에서 보여주는 바와 같이, 10 K에서 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 단결정의 optical energy gap E_g 는 조성 $X=0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$ 에서 각각 $E_g=2.734 \text{ eV}, 2.509 \text{ eV}, 2.189 \text{ eV}, 1.998 \text{ eV}, 1.755 \text{ eV}$ 로 주어진다. Cobalt를 불순물로 첨가한 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결

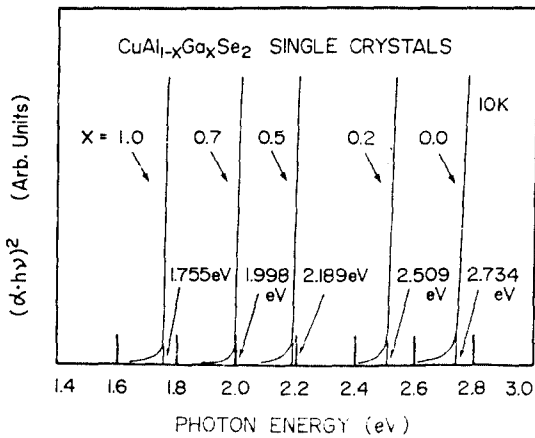


Fig. 11. Plots of $(\alpha \cdot hv)^2$ versus the incident photon energy hv for CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ single crystals at 10 K.

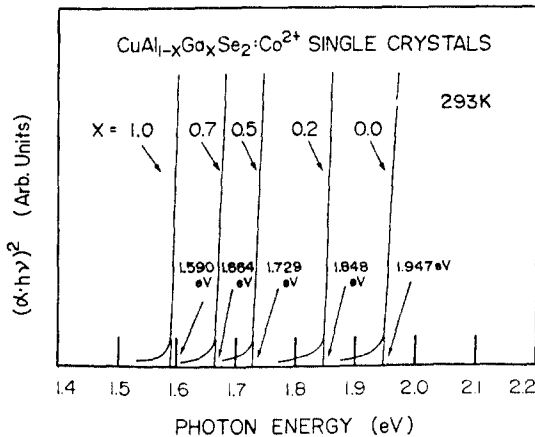


Fig. 12. Plots of $(\alpha \cdot hv)^2$ versus the incident photon energy hv for CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ single crystals at 10 K.

정의 optical energy gap E_g 는 293 K에서 그림 12에서 보여주는 바와 같이 조성 $X=0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$ 에서 각각 $E_g=1.947$ eV, 1.848 eV, 1.729 eV, 1.664 eV, 1.590 eV로 주어진다. 표 2에 이와 같은 측정결과를 요약하였다.

표 2에 주어진 바와 같이, I. V. Bodnar 등[5]은 293 K에서 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 단결정의 optical energy gap E_g 를 조성 $X=0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$ 에서 각각 $E_g=2.538$ eV, 2.371 eV, 2.078 eV, 1.900 eV, 1.657 eV로 보고하였다. S. K. Chang 등[6]은 293 K에서

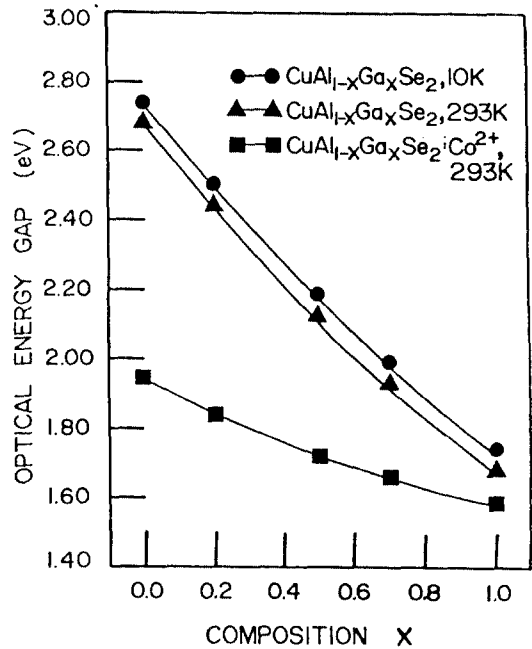


Fig. 13. Composition dependence of optical energy gap for CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ and CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ single crystals.

CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 단결정의 optical energy gap E_g 를 조성 $X=0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$ 에서 각각 $E_g=2.60$ eV, 2.39 eV, 2.10 eV, 1.92 eV, 1.68 eV로 보고하였고, CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정의 경우에는 optical energy gap E_g 를 조성 $X=0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$ 에서 각각 $E_g=1.84$ eV, 1.75 eV, 1.65 eV, 1.59 eV, 1.53 eV로 보고하였다. 따라서, 본 실험에서 성장된 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 및 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정의 optical energy gap E_g 를 S. K. Chang 등[5]의 실험결과 및 I. V. Bodnar 등 [6]의 실험결과와 비교하여 볼 때, 본 실험의 결과로부터 얻은 optical energy gap E_g 가 약간 더 큰 값을 가지고 있음을 알 수 있다. 이러한 optical energy gap의 차이는 본 연구에서 단결정 성장시 selenium을 3.0 mol% 더 첨가하였기 때문에 나타난 결과로 생각된다. 따라서, 단결정 성장시 selenium을 3.0 mol% 더 첨가함으로써 보다 양질의 단결정이 성장된 것으로 여겨진다.

성장된 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂ 및 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정에서 optical energy gap의 조성의존성을 그림 13에 보였다. 그림 13에서 보여주는 바와 같이 optical energy gap의 조성의존성은 chalcopyrite 구조를 갖

Table 2. Optical energy gap of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ and $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ single crystals.

Composition (X)	$\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$			$\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$		
	10 K*	293 K*	293**	293K***	293 K*	293 K**
0.0	2.753 eV	2.684 eV	2.60 eV	2.583 eV	1.947 eV	1.84 eV
0.2	2.059 eV	2.46 eV	2.39 eV	2.371 eV	1.848 eV	1.75 eV
0.5	2.189 eV	2.131 eV	2.10 eV	2.078 eV	1.729 eV	1.65 eV
0.7	1.998 eV	1.938 eV	1.92 eV	1.900 eV	1.664 eV	1.59 eV
1.0	1.754 eV	1.682 eV	1.68 eV	1.657 eV	1.590 eV	1.53 eV

*본 논문의 실험결과, **참고문헌[5], ***참고문헌[6]

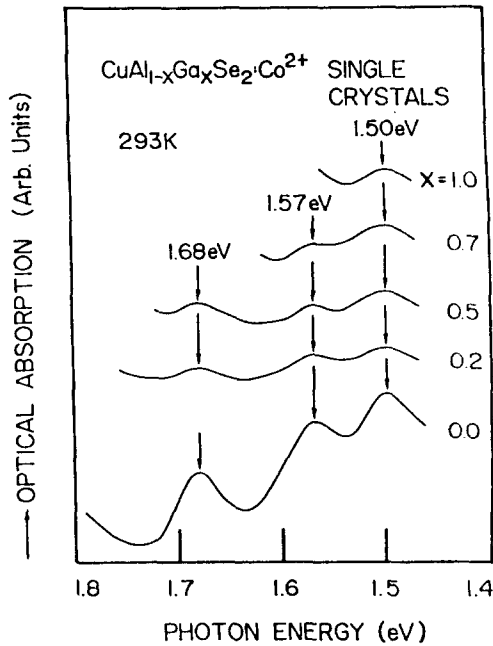


Fig. 14. Optical absorption spectra for $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ single crystals in the energy range from 1.8 eV to 1.4 eV at 293 K.

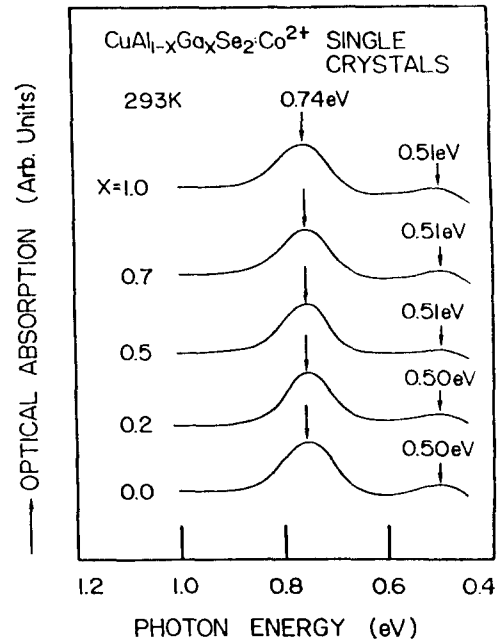


Fig. 15. Optical absorption spectra for $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ single crystals in the energy range from 1.2 eV to 0.4 eV at 293 K.

는 삼원반도체 화합물들간의 solid solution에 의해 구성되는 사원화합물 반도체의 optical energy gap의 조성의존성을 설명하는데 사용되는 이차방정식[7],

$$E_g(X) = A - BX + CX^2 \quad (2)$$

으로 잘 표현된다. $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 단결정의 경우 293 K에서 계수 A, B, C는 각각 2.683, 1.213, 0.2124로 주어졌으며, 10 K에서 계수 A, B, C는 각각 2.737, 1.208, 0.2236로 주어졌다. $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 경우 293 K에서 계수 A, B, C는 각각 1.946, 0.5154, 0.1595로 주어진다.

$\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 단결정에 cobalt를 2.0 mol% 불순

물로 첨가한 $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 불순물 광흡수 spectrum 측정결과를 그림 14 및 그림 15에 보여주고 있다. 조성 $X=0.0$ 인 경우 ($\text{CuAlSe}_2:\text{Co}^{2+}$) cobalt 불순물에 의한 광흡수 peak는 1.68 eV, 1.57 eV, 1.50 eV, 0.74 eV, 0.50 eV에 각각 위치하였으며, 조성 $X=0.7$ 인 경우($\text{CuAl}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$) 1.68 eV에 위치한 불순물 peak가 나타나지 않았다. 또한, 조성 $X=1.0$ 에서는 ($\text{CuGaSe}_2:\text{Co}^{2+}$) 1.68 eV 및 1.50 eV로서 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 peak가 기초흡수단 내에 위치하여 관측되지 않는 것으로 해석된다.

그림 14와 그림 15에서 알 수 있는 바와 같이

Table 3. Observed impurity optical absorption bands of Co²⁺ ion in CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ single crystals.

Composition (X)	Observed absorptopn			States	Parameters		
	Wavelength(nm)	Wavenumber(cm ⁻¹)	Energy(eV)		λ (cm ⁻¹)	Dq(cm ⁻¹)	B(cm ⁻¹)
0.0	2473	4043	0.50	⁴ T ₂ (⁴ F)	-361	404	410
	1677	5961	0.74	⁴ T ₁ (⁴ F)			
	811	12323	1.53	⁴ T ₁ (⁴ P)			
	825	12115	1.50	Γ_{7-8} (⁴ P)			
	788	12684	1.57	Γ_8 (⁴ P)			
	737	13560	1.68	Γ_6 (⁴ P)			
0.2	2462	4061	0.50	⁴ T ₂ (⁴ F)	-362	406	407
	1677	5963	0.74	⁴ T ₁ (⁴ F)			
	812	12321	1.53	⁴ T ₁ (⁴ P)			
	826	12113	1.50	Γ_{7-8} (⁴ P)			
	788	12683	1.57	Γ_8 (⁴ P)			
	737	13599	1.68	Γ_6 (⁴ P)			
0.5	2453	4075	0.51	⁴ T ₂ (⁴ F)	-362	408	403
	1676	5969	0.74	⁴ T ₁ (⁴ F)			
	812	12320	1.53	⁴ T ₁ (⁴ P)			
	826	12112	1.50	Γ_{7-8} (⁴ P)			
	788	12683	1.57	Γ_8 (⁴ P)			
	737	13558	1.68	Γ_6 (⁴ P)			
0.7	2446	4088	0.51	⁴ T ₂ (⁴ F)	-362	409	401
	1675	5969	0.74	⁴ T ₁ (⁴ F)			
	812	12318	1.53	⁴ T ₁ (⁴ P)			
	826	12110	1.50	Γ_{7-8} (⁴ P)			
	788	12680	1.57	Γ_8 (⁴ P)			
1.0	2431	4113	0.51	⁴ T ₂ (⁴ F)	-361	411	396
	1675	5970	0.74	⁴ T ₁ (⁴ F)			
	812	12313	1.52	⁴ T ₁ (⁴ P)			
	826	12106	1.50	Γ_{7-8} (⁴ P)			

CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 광흡수 peak의 위치는 조성에 무관하게 거의 그 위치가 변화되지 않고 있다. 이러한 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 광흡수 peak와 CuAlSe₂:Co²⁺ 단결정[16]에서 cobalt 불순물에 의한 광흡수 peak의 위치를 비교하여 보면 거의 유사한 값을 가지고 있음을 알 수 있다. 따라서, 첨가된 cobalt 불순물이 CuAl_{1-x}Ga_xSe₂:Co²⁺ 단결정의 T_d 대칭점에 Co²⁺ 이온 상태로 위치하고, 결정장의 영향을 받아서 축소되어 있던 Co²⁺ 이온의 에너지 준위가 분리되며, 분리된 에너지 준위간의 전자전이에 의해 불순물 광흡수 peak들이 나타나는 것으로 해석된다.

이와 같은 cobalt 불순물에 의한 광흡수 peak들을 결정장 이론[12]을 적용하여 해석하면 T_d 대칭점에 위치한 Co²⁺ 이온의 에너지 준위가 결정장의 영향을 받아서 ⁴A₂(⁴F), ⁴T₂(⁴F), ⁴T₁(⁴F), ⁴T₁(⁴P) 준위로 분리되

고, ⁴T₁(⁴P) 준위가 1st-order spin-orbit coupling effect에 의해 $\Gamma_7 + \Gamma_8$, Γ_8 , Γ_6 준위로 분리된다. 그러므로, 0.50 eV 또는 0.51 eV의 peak는 Co²⁺ 이온의 기저 상태인 ⁴A₂(⁴F) 준위에서 여기 준위인 ⁴T₂(⁴F) 준위로의 전자전이에 해당되며, 0.74 eV의 peak는 ⁴A₂(⁴F) 준위에서 ⁴T₁(⁴F) 준위로의 전자전이에 해당된다. 1.50 eV, 1.57 eV, 1.68 eV peak는 각각 ⁴A₂(⁴F) 준위로부터 $\Gamma_7 + \Gamma_8$, Γ_8 , Γ_6 준위로의 전자전이에 해당되며, 이로부터 구한 ⁴A₂(⁴F) 준위에서 ⁴T₁(⁴P) 준위로의 전이에너지는 1.52 eV~1.53 eV이다.

결정장 이론[12]을 적용하여 그림 14 및 그림 15에서 보여주는 cobalt 불순물 광흡수 peak들로부터 구한 crystal field parameter Dq는 411~404 cm⁻¹, Racah parameter B는 396~410 cm⁻¹로 주어지고, ⁴T₁(⁴P) 준위의 1st-order spin-orbit coupling parameter λ 는 -361~-362 cm⁻¹로 주어진다. CuAl_{1-x}

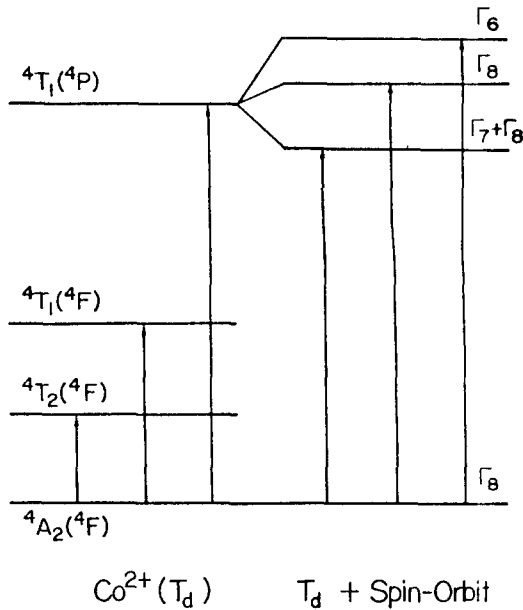


Fig. 16. Energy level splitting of Co^{2+} ion in T_a symmetry with the first order spin-orbit coupling effect.

$\text{Ga}_x\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 각 조성 X에서 cobalt 불순물 광흡수 peak 값과 Dq , B , λ 값을 표 3에 보였다.

표 3에 주어진 값을 $\text{CuAlSe}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정 [16]에서 주어진 cobalt 불순물 광흡수 peak 에너지 값인 0.50 eV, 0.76 eV, 1.51 eV, 1.57 eV, 1.69 eV 및 Dq 가 401 cm^{-1} 이고 B 가 459 cm^{-1} 이며 λ 가 -367 cm^{-1} 인 사실과 비교해보면 타당한 결과임을 알 수 있다.

4. 결 론

CuAlSe_2 및 CuGaSe_2 단결정의 solid solution인 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 의 화학조성비에서 Se를 3.0 mol% 과잉으로 첨가하여 합성한 ingot를 source material로 사용하고 iodine을 수송물질로 사용한 화학수송법으로 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 단결정을 성장시켰다. Cobalt 불순물로 2.0 mol% 첨가한 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정은 source material에 cobalt 분말을 2.0 mol% 첨가하여 성장시켰다. 성장된 단결정이 chalcopyrite 결정구조를 하고 있음을 X-선 회절분석법을 사용하여 확인하였고, 회절선의 위치로부터 격자상수를 구하였다. Optical energy gap의 조성의존성을 규명하기 위하여 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3400)를 이용하여 흡수단 영역에서 성장된 단결정

들의 광흡수 spectra를 측정하고, 이로부터 optical energy gap을 환산하였다. $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 단결정을 spectrophotometer의 reference holder측에 위치시키고, $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정을 sample holder측에 위치시켜 cobalt 불순물에 의한 광흡수 spectra를 측정하고, 결정장 이론을 적용하여 $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 광흡수 peak가 T_a 대칭점에 위치한 Co^{2+} 이온의 에너지 준위들간 전자전이에 의해 나타나는 것으로 해석하였다.

참고문헌

1. B. Tell, J. L. Shay, and H. M. Kasper, *J. Appl. Phys.* **43**, 2469 (1972).
2. H. Miyake and K. Sugiyama, *J. Appl. Phys.* **72**, 3697 (1992).
3. Suk-Ryong Hahn and Wha-Tek Kim, *Phys. Rev. B* **8**, 5129 (1983).
4. K. Sugiyama, S. Iwasaki, T. Endo and H. Miyake, *J. Appl. Phys.* **65**, 5212 (1989).
5. I. V. Bodnar, N. L. Gil, A. I. Lukomskii, *Sov. Phys. Semicond.* **17**, 333 (1983).
6. S. K. Chang, H. L. Park, H. K. Kim, J. S. Hwang, C. H. Chung and Wha-Tek Kim, *Phys. stat. sol. (b)* **158**, K115 (1990).
7. I. A. Aksenov, A. I. Lukomskii, and L. A. Makovetskaya, *Phys. stat. sol. (a)* **111**, K109 (1989).
8. I. A. Aksenov, L. A. Makovetskaya, G. P. Popelnyuk, and I. P. Shilovich, *Phys. stat. sol. (a)* **105**, K97 (1988).
9. M. Susaki, and N. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1422 (1988).
10. N. Tsuboi, S. Kobayashi, F. Kaneko, and T. Maruyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 972 (1988).
11. K. Sato, K. Tanaka, K. Ishii, and S. Matsuda, *Journal of Crystal Growth* **99**, 772 (1990).
12. S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, "Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals" (Academic Press, New York, 1970)
13. J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc. (London)* **57**, 160 (1945).
14. S. Chichibu, M. Shisikura, J. Ino and S. Matsumoto, *J. Appl. Phys.* **70**, 1648 (1991).
15. J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors" (Dover Pub., New York, 1971) p35.
16. Hong-Lee Park, Jin-Sup Kim, Dong-Sung Ma, Jae-Eun Kim, Hae-Yong Park, Sun-Koo Lee, Moon-Seog Jin, Gijun Cho, Chang-Dae Kim, and Wha-Tek Kim, *Solid State Comm.* **72**, 821 (1989).