

<연구논문>

Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ 결정의 XPS 분석

최 성 휴

조선대학교 자연과학대학 물리학과
(1994년 9월 14일 접수)

XPS Analysis of Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ Crystals

Sung-Hyu Choe

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759
(Received September 14, 1994)

요 약 - Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄(x=0.50)결정을 수직 Bridgman 방법으로 성장시키고, 성장된 결정의 결정구조 및 XPS 특성을 연구하였다. 성장된 결정은 pseudocubic구조이고, 격자상수는 $a=5.778 \text{ \AA}$ 로 주어졌다. Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄결정의 각 성분원소인 cadmium, cobalt, indium, 그리고 selenium에 대한 XPS spectrum으로 부터 결합에너지와 결합상태를 조사하였다. Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄결정과 결합하지 않는, 각 성분원소인 cadmium, cobalt, indium, 그리고 selenium에 대한 core level의 XPS spectrum과 비교하면, 각 성분원소사이의 결합에 의한 chemical shift현상 때문에 core level의 결합에너지가 0.10~4.87 eV 차이가 있다. Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄결정에서 Co 2P_{3/2} core level의 주 peak와 satellite peak와의 결합에너지 차이로부터 cadmium과 치환된 cobalt는 Co²⁺ ion으로 T_d symmetry점에 위치함을 알 수 있다.

Abstract - Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ (x=0.50) crystal was grown by the vertical Bridgman technique. The crystal structure of Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ and XPS properties of this compound were studied. The grown crystal has a pseudocubic structure and a lattice constant $a=5.778 \text{ \AA}$. The binding energy of core level has the difference of 0.10~4.87 eV between the each elements of Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ and the pure elements comparing with the XPS spectrum of the each core levels. Co 2 p_{3/2} peaks in Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ crystal were observed by the XPS spectrum. By comparing of Co 2 p_{3/2} peaks of CoGa₂S₄ and CoS in which cobalt occupies only T_d and O_h symmetry sites, respectively, it was confirmed that cobalt in Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ crystal was sited at T_d symmetry.

1. 서 론

A^{II}-B^{III}-X^{VI}로 구성된 삼원 화합물 반도체의 하나인 CdIn₂Se₄는 결정구조가 pseudocubic구조이고[1, 2], 간접전이형 energy band구조를 가지고 있다. 상온에서 α -CdIn₂Se₄ 화합물반도체의 간접전이 energy gap은 1.55 eV이며, 직접전이 energy gap은 1.67 eV [3]이기 때문에, 가시광 영역에서 근적외광 영역까지의 광energy 영역에서 높은 광전감도를 갖고 있어서 photonic device에 응용성이 기대되는 물질의

하나이다. α -CdIn₂Se₄ 화합물반도체를 photonic device에 이용하기 위해서는 결정성장과 전기적, 광학적 기본물성 규명 및 불순물 첨가에 의한 기본물성 제어에 대한 연구가 필요하다.

α -CdIn₂Se₄ 화합물반도체에 대한 연구는 전기적 특성 연구[4] 광학적 energy gap의 측정[5], 가시광 영역에서 광학상수 측정[6], 광전도도 특성[7], 광발광 특성[8], UPS spectra 측정에서 가전자대의 energy band 구조연구[9] 등 많은 연구가 보고되고 있다. 최근에는 화합물의 성분 및 조성분석 core le-

vel의 결합에너지를 측정하여 물질의 화학결합상태 분석, 고체표면의 원자배열 분석, 박막의 두께측정, 그리고 자성박막의 분석 등을 XPS method를 사용하여 연구하고 있다.

본 연구는 삼원화합물 반도체의 결정성장 및 기초물성을 규명하기 위한 연구의 하나로 α -CdIn₂Se₄ 결정의 구성원소인 cadmium 대신에 cobalt로 치환한 Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ 결정(x=0.50)을 Bridgman 방법으로 성장시켜서, 결정구조를 조사하였으며, XPS spectra를 측정하여 각 성분원소에 대한 결합에너지와 Co²⁺ ion의 site symmetry를 결정하였다.

2. 실 험

2.1. Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ 결정 성장

Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ ingot 합성용 ampoule은 투명석영관내에 고순도(99.9999%)의 cadmium, indium selenium 및 cobalt 금속을 조성비로 칭량하여 넣고, 합성시 증기압이 크기 때문에 부족한 selenium을 보충하기 위하여 2~6 mole%의 selenium을 과잉으로 첨가한 후 2×10^{-6} torr의 진공으로 봉입하여 만들었다. 이때 전체의 양은 20 gram 정도 되도록 하였으며 조성은 x=0.50으로 하였다.

합성용 ampoule은 균일한 온도를 갖는 수평관상 전기로의 중앙에 장치하고 50°C/hr의 승온속도로 300°C까지 승온시킨 후, 급격한 selenium 증기의 증가로 인한 ampoule의 파괴를 방지하기 위하여 24시간 유지하여 합성이 이루어지도록 하였다. 다시 50°C/hr의 속도로 600°C까지 승온시킨 후 금속과 selenium의 발열 반응으로 인한 ampoule의 파괴를 막기 위하여 24시간 유지한 후 50°C/hr의 속도로 1200°C까지 승온시켜서 50시간을 유지하여 내부 합성물이 완전히 용융되도록 하였다. 이때 ampoule을 좌우로 7회전씩 회전하도록 하여 균일한 합성이 되도록 하였다.

합성된 ingot를 끝이 뾰족하게 세공된 결정성장용 투명 석영관을 넣고 2×10^{-6} torr의 진공으로 봉입하여 결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이 결정성장용 ampoule을 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 장치한 후, 1100°C로 완전 용융시킨 다음 2~3 mm/hr의 하강속도로 Bridgman 전기로의 하단까지 하

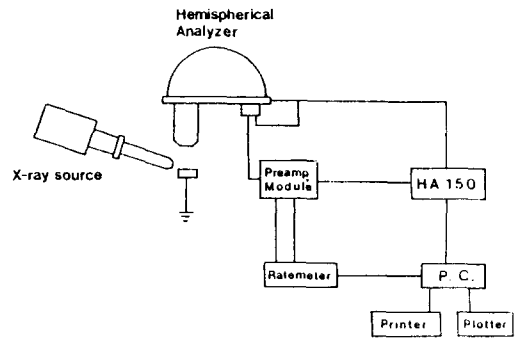


Fig. 1. Schematic diagram of XPS spectrometer.

강시켜서 Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ 결정을 성장시켰다. 성장된 결정을 절단하여 역학적 연마와 화학적 연마를 하여 XPS 측정용 시편으로 사용하였으며, X-ray 회절무늬 측정용 시료는 결정분말을 사용했다.

2.2. 특성측정 방법

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) spectrum을 Fig. 1과 같은 XPS system을 사용하여 측정하여 Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ 결정의 구성원소인 cadmium, cobalt, indium, selenium 원소에 대한 core level 결합 energy를 구하고 결합상태를 분석하였다. XPS system의 구성은 hemispherical analyzer(Model : HA 150, 16 channel detector), X선원(MgK α : $h\nu = 1253.6$ eV, AlK α : $h\nu = 1486.6$ eV), 고진공 system으로 구성되어 있다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ 결정의 XPS spectra

고체의 표면에서 광전자가 방출되기 위해서는 광을 흡수하여 여기된 전자가 고체의 표면을 탈출할 수 있을만큼 충분한 운동에너지가 필요하므로 광에너지 $h\nu$ 가 시료의 일함수 Φ_s 보다 더 커야 한다. 시료의 일함수 Φ_s 는 진공준위와 Fermi 준위 사이의 energy gap으로 정의되며, Φ_{spect} 는 spectrometer의 일함수이다. 시료와 spectrometer의 진공준위가 일치하지 않으므로 시료를 탈출하여 spectrometer로 들어가는 전자는 Φ_{spect} 만큼 감속 또는 가속전위를 느끼게 된다. 그러므로, 시료 표면에서의 초기 운동에너지 E_{kin} 을

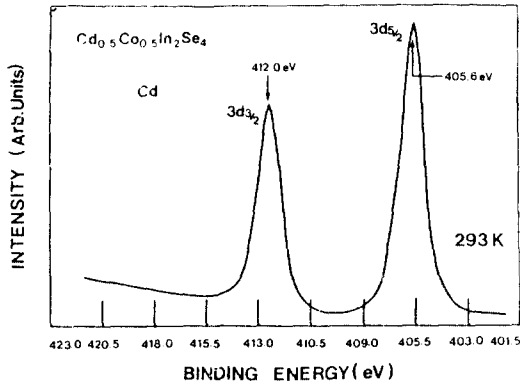


Fig. 2. XPS spectrum of cadmium in Cd_{0.5}Co_{0.5}In₂Se₄ crystal.

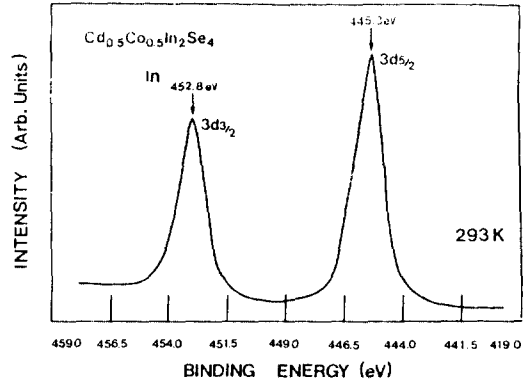


Fig. 4. XPS spectrum of indium in Cd_{0.5}Co_{0.5}In₂Se₄ crystal.

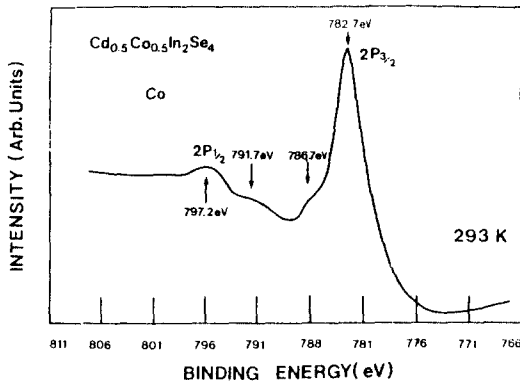


Fig. 3. XPS spectrum of cobalt in Cd_{0.5}Co_{0.5}In₂Se₄ crystal.

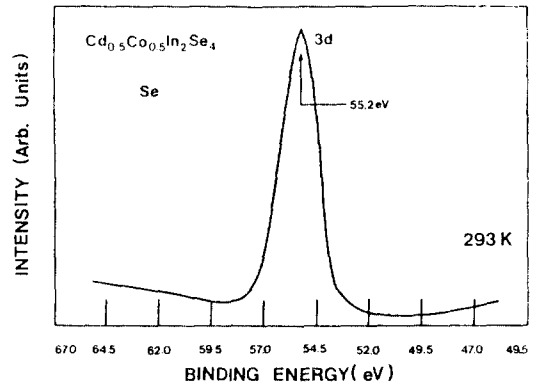


Fig. 5. XPS spectrum of selenium in Cd_{0.5}Co_{0.5}In₂Se₄ crystal.

spectrometer에서 운동에너지 E_{kin} 으로 나타내면 $E_{kin} = E_{kin1} + \Phi_s - \Phi_{spect}$ 이다. 따라서, 전자의 결합에너지($E_b^f(k)$)는 시료와 spectrometer의 Fermi 준위가 같다는 조건을 사용하면 $E_b^f(k) = h\nu - E_{kin} - \Phi_{spect}$ 으로 주어진다. XPS spectrum에서 측정된 결합에너지로부터 표면에 있는 시료의 성분원소 및 화학결합 상태를 알 수 있다.

Cd_{1-x}(Co,In)_xSe₄(x=0.50) 결정에 대한 XPS spectrum은 Fig. 2-5와 같다. Fig. 2는 Cd_{0.5}Co_{0.5}In₂Se₄ 결정에서 cadmium 원소에 대한 XPS spectrum이다. Cadmium의 전자배열은 [Kr]4d¹⁰5s²로 주어지며, Fig. 2에 의하면 3d 상태에 있는 cadmium 원소의 core level 결합에너지 3d_{5/2}는 405.6 eV, 3d_{3/2}는 412.0 eV로 각각 주어진다. Fig. 3은 Cd_{0.5}Co_{0.5}In₂Se₄ 결정의 cobalt 원소에 대한 XPS spectrum이며, co-

balt 원소의 전자배열은 [Ar]3d⁷4s²이다. Fig. 3에서 보여준 바와 같이 2p 상태에 있는 cobalt 원소의 core level 2p_{3/2} 및 2p_{1/2}의 결합에너지는 782.7 eV, 797.2 eV로 각각 주어진다. Fig. 4는 Cd_{0.5}Co_{0.5}In₂Se₄ 결정에서 indium 원소에 대한 XPS spectrum이다. Indium 원소의 전자배열은 [Kr]4d¹⁰5s²5p¹이며, Fig. 4에서 보면, 3d 상태에 있는 core level 3d_{5/2}의 결합에너지는 445.3 eV, 3d_{3/2}는 452.8 eV로 주어진다. 그리고 Cd_{0.5}Co_{0.5}In₂Se₄ 결정에서 selenium 원소에 대한 XPS spectrum은 Fig. 5와 같으며 selenium 원소의 전자배열은 [Ar]3d¹⁰4s²4p¹이다. Fig. 5에 나타난 selenium 원소의 core level 3d의 결합에너지는 55.2 eV로 주어진다.

Ref[10]에 의하면, 결합하지 않은 cadmium 원소의 core level 결합에너지 3d_{5/2}는 404.8 eV로 주어

지며, $3d_{5/2}$ 와 $3d_{3/2}$ 준위 사이의 결합에너지 간격은 6.76 eV이고, cobalt 원소의 core level의 $2p_{3/2}$ 의 결합에너지는 777.9 eV이고, $2p_{3/2}$ 과 $2p_{1/2}$ 사이의 결합에너지 간격은 15.05 eV로 각각 주어진다. 또한 indium 원소의 $3d_{5/2}$ 의 결합에너지는 443.6 eV로 주어지고, $3d_{5/2}$ 와 $3d_{3/2}$ 결합에너지 간격은 7.6 eV이며, selenium 원소의 3d 결합에너지는 55.3 eV로 각각 주어진다. $\text{Cd}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{In}_2\text{Se}_4$ 결정에서 측정된 XPS spectrum과 순수한 각 성분원소에 대한 core level의 결합에너지는 cadmium, cobalt, indium 그리고 selenium 원소에 대해서는 0.81, 4.87, 1.50 그리고 0.10 eV 차이가 있다. 이와 같이 결합에너지 차이가 있는 것은 원소 사이의 결합에 의한 chemical shift 현상이다.

3.2. Co^{2+} ion의 Site Symmetry 결정

Pseudocubic 구조를 갖고 있는 삼원화합물 반도체인 $\alpha\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$ 는 tetrahedral 결합을 하고 결합방식은 vacancy-Se, Cd-Se 및 In-Se 등이 있으며, cadmium, indium, selenium 원소는 tetrahedral bonding을 하고 있다[2].

$\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ 결정에서 cadmium과 치환된 cobalt가 어떤 site symmetry에 Co^{2+} 또는 Co^{3+} ion으로 위치하고 있는가를 결정하는 것은 매우 중요하다. 그러므로, $\text{Cd}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{In}_2\text{Se}_4$ 결정에서 cadmium으로 치환된 cobalt가 T_d symmetry 점 또는 O_h symmetry 점에 Co^{2+} ion으로 위치되고 있는가를 확인하기 위해서 Battistoni 등이 제안한 XPS method [10, 11]를 사용하였다. Battistoni 등은 $\text{Co}2p_{3/2}$ 의 XPS spectrum에서 주 peak와 2~4개의 satellite peak를 Gaussian fit 방법으로 분리하였으며, 주 peak와 분리된 satellite peak의 결합에너지 차(ΔE)를 계산하고, ΔE 로부터 Co^{2+} ion이 T_d symmetry 또는 O_h symmetry site에 위치하는가를 규명하였다.

Fig. 6은 cobalt 화합물의 $\text{Co} 2p_{3/2}$ 에 대한 XPS spectrum이다. Fig. 6에서 분 바와 같이 CoS 결정에서의 $\text{Co} 2p_{3/2}$ XPS spectrum의 경우, 주 peak 780.1 eV와 결합에너지 차($\Delta E=3.2, 8.0$ eV)인 2개의 satellite peak로 분해되면 100% O_h symmetry site에 위치한다. 그리고 CoGa_2S_4 단결정에서의 $\text{Co} 2p_{3/2}$ XPS spectrum에서 보면 주 peak 780.5 eV와 결합에너지 차($\Delta E=4.5, 8.5$ eV)인 2개의 분리된 satellite

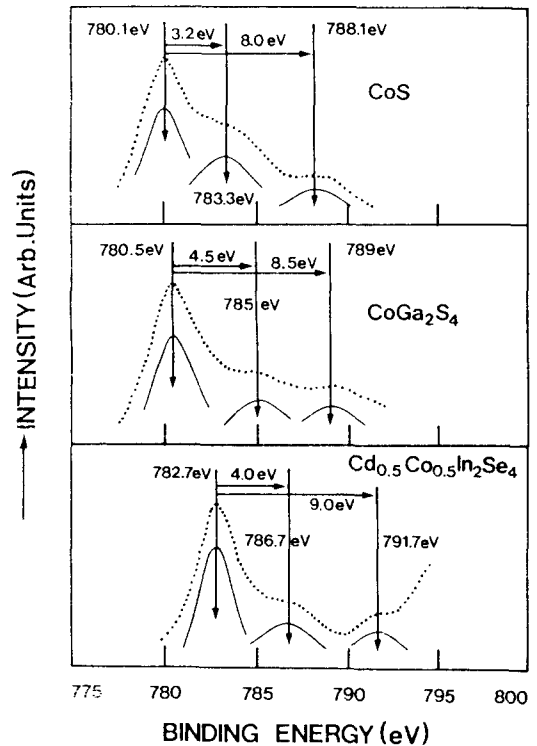


Fig. 6. Deconvoluted XPS spectra of Co $2p_{3/2}$ level for high spin cobalt compounds.

peak가 관측되면 100% T_d symmetry site에 위치한다.

본 실험에서 사용된 $\text{Cd}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{In}_2\text{Se}_4$ 결정에서는 $\text{Co} 2p_{3/2}$ 의 주 peak 에너지 782.7 eV와 2개의 satellite peak 786.7 eV, 791.7 eV가 관측되었으며, 주 peak와 satellite peak와의 결합에너지 차(ΔE)는 4.0와 9.0 eV로 각각 주어졌다. 그러므로, cadmium과 치환된 cobalt는 CoGa_2S_4 결정에서의 $\text{Co} 2p_{3/2}$ XPS spectrum과 그리고 광흡수 특성결과[3]와 비교해 보면 T_d symmetry 점에 Co^{2+} ion으로 위치함을 알 수 있다. 이때 결합 energy가 CoGa_2S_4 결정인 경우의 4.5 eV는 $\text{Cd}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{In}_2\text{Se}_4$ 결정의 4.0 eV에 비하여 0.5 eV 크고, 8.5 eV는 9.0 eV에 비하여 0.5 eV 작다. 이와 같은 현상은 물질의 결합상태가 다르기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

$\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ ($x=0.50$) 결정을 수직 Bridgman

방법으로 성장시켰다. 성장된 결정은 pseudocubic 구조이고, 격자상수 $a=5.778 \text{ \AA}$ 으로 주어졌다. Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ 화합물 결정의 각 성분원소와 순수한 cadmium, cobalt, indium 그리고 selenium에 대한 core level의 주 peak 결합에너지는 0.81, 4.87, 1.50 그리고 0.10 eV 차이가 있다. 이와 같이 결합에너지 차이가 있는 것은 화합물 결정에서 원소 사이의 결합에 의한 chemical shift 현상으로 볼 수 있다. Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ 결정에서 cobalt의 Co 2p_{3/2} spectrum를 XPS로 구하고, cobalt가 100% T_d symmetry 점에 위치한 CoGa₂S₄와 100% O_h symmetry 점에 위치한 CoS에서의 Co 2p_{3/2} spectrum과 비교하여, Cd_{1-x}Co_xIn₂Se₄ 결정에서 cobalt는 T_d symmetry 점에 Co²⁺ ion으로 위치함을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구의 XPS 측정에 도움을 주신 서울대학교 자연과학대학 물리학과 XPS 실험실 모든 분들에게 진심으로 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Przedmojski and B. Palosz, *Phys. Stat. Sol.* (a)

- 51, K1 (1979).
2. James E. Bernard and Alex Zunger, *Phys. Rev.* **B37**, 6835 (1985).
 3. S. H. Choe, B. N. Park, K. S. Yu, S. J. Oh, H. L. Park and W. T. Kim, *Jpn. Appl. Phys.* **32**, (1993), Supl. 32-2.
 4. Hiromichi Suzuki and Sigeyasu Mori, *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 1082 (1964).
 5. J. A. Beun, R. Nitsche and M. Lichtensteiger, *Physica* **27**, 448 (1961).
 6. Rajmund Trykozko and Donald R. Huffman, *J. Appl. Phys.* **52**, 5283 (1981).
 7. E. Fortin and F. Raga, *Solid State Commun.* **14**, 847 (1974).
 8. N. M. Mekhtiev and Z. Z. Guseinov, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **20**, 2103 (1986).
 9. P. Picco, I. Abbati, L. Braicovich, F. Cerrina, F. Levy and G. Margaritondo, *Physics Letters* **A65**, 447 (1978).
 10. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. David, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" (Perkin-Elmer, Co. Minnesota, 1978).
 11. C. Battistoni, L. Gastaldi, A. Lapicciarella, G. Mattoigno and S. Viticoli, *J. Phys. Chem. Solid* **47**, 899 (1986).
 12. C. Battistoni, G. Mattoigno and S. Viticoli, *Solid State Commun* **63**, 273 (1987).