

## $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te:Co$ 단결정 성장과 광흡수 특성

정상조

군산대학교 물리학과, 군산, 573-701

## Crystal growth and optical absorption of $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te:Co$ single crystal

Sang Jo Chung

Department of Physics, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

요 약 수직 Bridgman 방법으로  $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te:Co$  (Co:0.01 mole%) 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정의 결정구조와 광흡수 spectra를 연구하였다. X-선 회절무늬로부터 성장된 단결정의 구조는 cubic 구조이었고 격자상수  $a=6.1422 \text{ \AA}$  이었다. 광흡수 측정결과  $Co^{2+}$  이온에 기인된 A-band:  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ , B-band:  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ , C-band:  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 의 intracenter transition과, 흡수단 근처의 charge transfer에 의한 photoionization transition에 관계된 D-band를 550-770 nm의 파장영역에서 관측하였다. 또한 결정장 이론에 의해 결정매개변수( $Dq$ )와 Racah parameter( $B$ )를 결정하였다.

Abstract The single crystal of  $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te:Co$  (Co:0.01 mole%) was grown by vertical Bridgman method. The crystal structure of  $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te:Co$  and optical absorption properties of this compound were studied. The grown single crystal has a cubic structure and a lattice constant  $a=6.1422 \text{ \AA}$  were determined by X-ray diffraction. As a result of the optical absorption spectra of  $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te:Co$ , the intracenter transitions due to  $Co^{2+}$  ions were detected for A-band :  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ , B-band :  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ , C-band :  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ . The charge transfer transition near the absorption edge was observed in the wavelength range of 550 to 770 nm. According to the crystal field theory, the crystal field parameter( $Dq$ ) and the Racah parameter( $B$ ) were determined.

## 1. 서 론

최근에 녹색영역의 LED(light emitting diode)소자에 응용될 수 있는 적합한 반도체 재료로 II-VI족 반도체인 ZnTe, CdTe, ZnSe 및 CdSe결정의 zinc(Zn) 및 cadmium(Cd)의 일부를 magnesium(Mg)으로 대치한  $Mg_x\Pi^{B}_{1-x}VI^A$  ( $\Pi^B=Zn, Cd, VI^A=S, Se, Te$ )의 삼원화합물 반도체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-4]. 이 중에서 ZnTe에 Mg을 혼합하여 성장된  $Mg_xZn_{1-x}Te$  crystal은 성분(X)에 따라 에너지 띠허격이 2.27 eV ( $X=0.0:ZnTe$ )로부터 3.0 eV 혹은 4.0 eV ( $X=1.0:MgTe$ )까지 변화되기 때문에 녹색에서 청색까지 가시광 영역의 광전소자에 응용이 가능하다[1-3, 5]. 그러나  $Mg_xZn_{1-x}Te$  반도체를 소자에 응용하려면 결정성장 조건은 물론 이들 화합물에 혼합된 잔여 불순물 뿐만 아니라 광학적 특성에 큰 영향을 주는 전이금속 불순물들의 성질을 이해하는 것이 필요하다.

전이금속중 cobalt(Co) 불순물들을 첨가한 II-VI화합물 반도체의 광학적 특성에 대한 연구가 그 동안 많이 이루어졌다[5,6]. ZnTe:Co에 대한 연구는 Gnatenko등[8]과 Baranowski등[9]에 의해  $Co^{2+}$  ion의 3d<sup>7</sup> shell의 광학적 전이 열개에 대한 연구가 이루어진바 있다. 그러나  $Mg_xZn_{1-x}Te:Co$  alloy의 Co불순물에 대한 광학적 특성에 대한 연구는 아직 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 수직 Bridgman 방법으로  $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te:Co$  (Co:0.01 mole%) 단결정을 성장하였다. 성장된 시료에 대하여 X-선 회절무늬로부터 결정구조와 격자상수를 구하였다. 또한 가시광과 근적외선 영역에서 광흡수를 측정하여 cobalt 불순물에 의한 광흡수 peak들이  $T_d$  (tetrahedral) 대칭점에 위치한  $Co^{2+}$  이온에

기인된 intracenter transition에 대한 광학적 열개를 분석하고 결정장 이론에 의하여 결정장 매개변수(Dq)와 Racah 매개변수(B)를 구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 단결정 성장용 전기로 제작

Bridgman 방법을 이용하여  $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te:Co$  단결정을 성장시키기 위해 Fig. 1과 같은 구조로 전기로를 자체제작 하였다. 이 전기로는 직경이 1.6 mm인 kantall선을 감은 열선의 로심주위에 내화시멘트(HACT-140)를 붓고 다시 그 주위에 열 접촉을 방지하기 위해 단열시멘트(INCT-120S)를 사용하였으며, 전기로의 길이는 60 cm이었다. 열선은 효율을 높이고 온도변화의 time lag를 줄이기 위하여 로벽의 안쪽에 노출시켰다. 또한 열선의 간격을 2.5 mm로 하였고 3 cm간격으로 heater조절용 단자를 뽑아 각각에 가변 저항을 병렬로 연결하여 중앙부분에서 화합물이 잘 합성하는데 용이하도록 온도를 조절하였다. 전기로의 중앙에 CA열전대를 고정하고 이것을 온도조절기(HY-800S)에 연결하여 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 이와 같이 제작된 전기로를 수직으로 세우고 그 위에 pulling rod에 연결한 DC 모터와 감속기어를 설치하였고 또한 안정적인 입력전압이 되도록 자동전압 조절장치(Model EMT 4228C, 29.9 kW)를 사용하였다.

### 2.2. Ampoule 제작

Ampoule로 사용될 투명한 석영관(직경 10 mm, 두께 2 mm)의 내부를 왕수와 희석

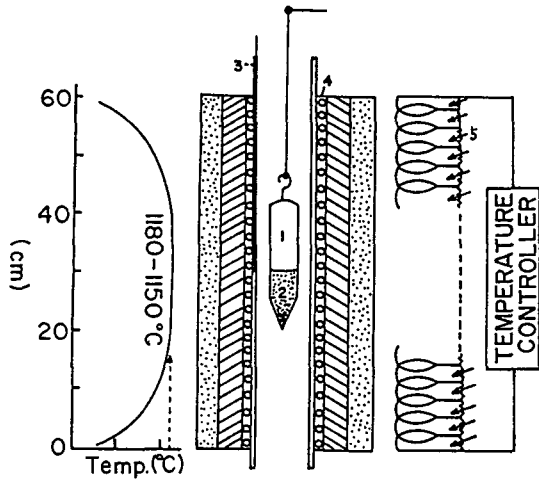


Fig. 1. Scheme of vertical Bridgman furnace and temperature profile 1: quartz ampoule, 2: charge, 3: thermo-couple, 4: heater, 5: variable resistor.

된 HF용액으로 세척한 다음 증류수를 사용하여 석영관 내부를 세척하였다. 이 과정을 거친 석영관을 seed가 쉽게 자리 잡을 수 있도록 한쪽 끝을 아주 뾰족하게 가공한 후에 내부를  $\sim 10^{-6}$  torr의 진공도를 유지하면서 석영관 외벽을 약  $1000^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 석영관 내부에 남아있는 유기물 등을 분해 제거하기 위해 열처리하였다. 또한 Mg가 포함된 삼원화합물은 결정성장 과정에서 Mg원소가 석영관과 반응하여 ampoule을 파괴하기 때문에 이를 방지하기 위해 석영관 내부에 벤젠(99.9%)한 방울을 넣고 수평전기로 속에서  $800^{\circ}\text{C}$ 로 약 8분간 유지시켜 내벽을 탄소 피막으로 coating하였다. 이와 같이 준비된 ampoule에 출발물질로 고순도의 성분원소 (Mg:99.9%, Zn, Te:99.9999%, Co:99.9999%)와 0.01 mole%의 cobalt 불순물 등을 mole비로 칭량하여 넣고  $\sim 10^{-6}$  torr에서 진공봉입 하였다. 이때 ampoule의 길이는 15 cm로 하였다.

### 2.3. $\text{Mg}_{0.16}\text{Zn}_{0.84}\text{Te}:\text{Co}$ 의 화합물 합성과 단결정 성장

준비되어진 ampoule을 Fig. 1과 같이 제작된 수직 Bridgman전기로의 온도구배가 일정한 곳에 장치하고  $600^{\circ}\text{C}$ 까지  $20^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 율로 서서히 승온 하였다. 이때 온도상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가와 합성시 나타나는 발열반응으로 인하여 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해 전기로의 온도가  $350^{\circ}\text{C}$  및  $600^{\circ}\text{C}$ 일 때 이들의 온도에서 각각 24시간 이상 유지시키고, 합성온도인  $1180^{\circ}\text{C}$ 까지  $10^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 로 다시 승온시킨후에 이 온도에서 100시간 유지시켜 성분원소들이 충분히 반응하도록 하여 합성시켰다. 본 실험에서 단결정 성장은 같은 로에서 합성과 성장을 동시에 실행되므로 합성이 끝난 뒤에 다시 온도를 시간당  $20^{\circ}\text{C}$ 로 하강시켜 성장 온도인  $1150^{\circ}\text{C}$ 로 24시간 유지시킨 후에  $2\text{ mm}/\text{hr}$ 의 속도로 상온까지 서서히 하강시켜 단결정을 성장 시켰다.

### 2.4. 광흡수 측정

성장된  $\text{Mg}_{0.16}\text{Zn}_{0.84}\text{Te}:\text{Co}$  단결정의 광흡수 스펙트럼을  $300\sim 3200\text{ nm}$  파장영역에서 온도변화( $5\sim 300\text{ K}$ )에 따라 측정하였다. Fig. 2는 광흡수 측정장치의 개요도를 보여주고 있는데 광원은 tungsten-halogen lamp( $650\text{ W}$ ), 투과광의 분광장치는 monochromator (SPEX  $f=50\text{ cm}$ )를 사용하였다. 분산된 광은 PMT(R943), Ge-detector(North Coast Sci, Co. EO-817L), PbS-detector를 이용하여 검출하였다. 저온장치는  $5\sim 300\text{ K}$  온도영역에서 측정 가능한 cryogenics(APD Cryogenic Inc, DE-201 Series, HS-heliplex refrigeration system using two HC-4 MKI

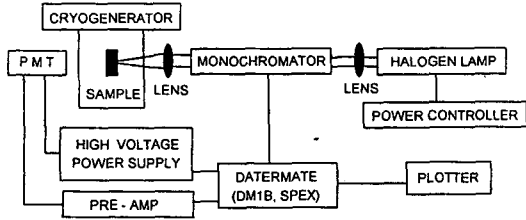


Fig. 2. Experimental apparatus for the optical absorption measurements.

compressors)를 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 분석

#### 3.1. 결정구조

Fig. 3은 Mg<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.84</sub>Te:Co 단결정의 분말에 대한 X-선 회절무늬를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주듯이 (111), (200), (220), (311), (331), (422)면의 회절 peak가 관측되었는데 (220)면에서 회절무늬의 강도가 가장 크게 주어졌다. 단결정의 회절무늬를 조사한 결과 ampoule축에 수직인 결정면이 (220)면임을 확인하였다. Barbier등[10]에

의하면 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te crystal은 X<0.5 성분 영역에서 cubic구조이며, X>0.5 성분 영역에서 hexagonal구조를 가지고 있다. 본 연구에서 성장된 Mg<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.84</sub>Te:Co 단결정은 X-선 회절무늬를 분석한 결과 cubic구조이었다. Fig. 4는 Nelson-Riley함수[11]에 의해서 회절각  $\theta$ 에 대한 격자상수의 변화를 나타낸 것으로 최소자승법으로 구해진 격자상수값 a는 6.1422 Å으로 주어졌다.

#### 3.2. 광흡수 특성

Fig. 5는 300-3200 nm파장영역과 5 K에서 측정된 Mg<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.84</sub>Te:Co(0.01 mole%)의 광흡수 스펙트럼이다. cobalt를 첨가하지 않았을 때의 광흡수 스펙트럼[5]과는 달리 전파장영역에서 4개의 A, B, C, D-band를 보여주고 있다. 일반적인 ZnS[6], CdS[6], ZnTe[8,9]의 Co<sup>2+</sup>이온의 흡수스펙트럼과 비교해 볼 때 T<sub>d</sub> 자리에 위치한 Co<sup>2+</sup>이온에 기인된 것으로 보인다. 따라서 Mg<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.84</sub>Te의 host lattice에서 Co이온은 2가(divalent)임이 분명하다. 이중에서 A, B, C-band는 Co<sup>2+</sup>이온의 intracenter transition에 기인된 것이

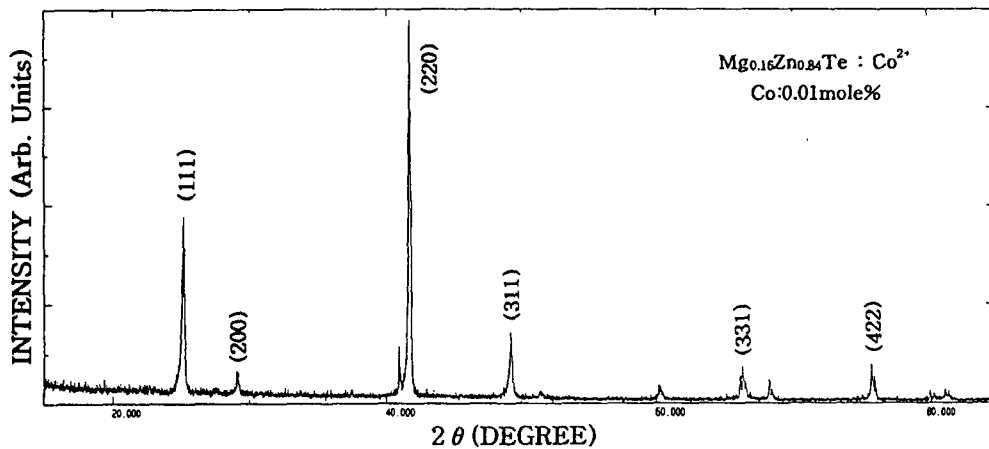


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of Mg<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.84</sub>Te:Co powder.

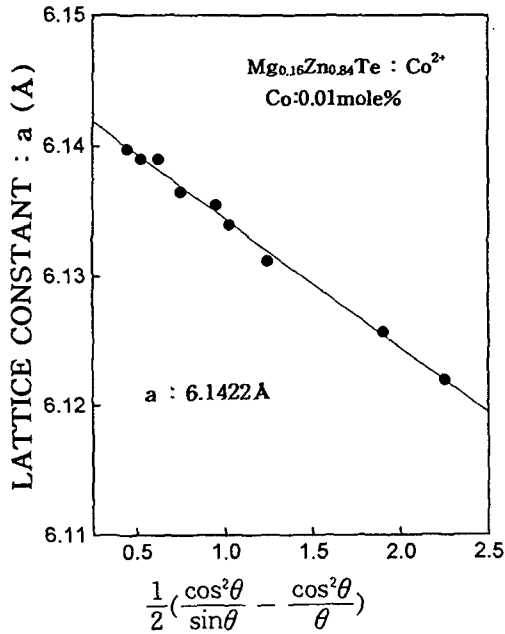


Fig. 4. Extrapolation of the measured lattice constant (*a*) against.

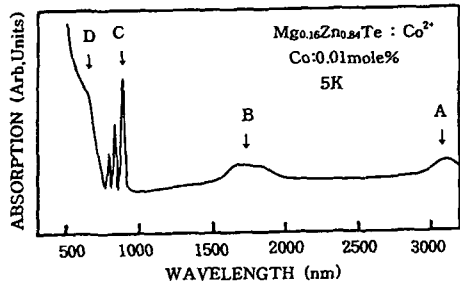


Fig. 5. Optical absorption spectra of  $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te:Co$  at 5 K.

며, 기초흡수단의 파장영역에 나타난 D-band는 Co 원자에 기인된 것으로 생각된다.

Fig. 5에서 파장영역 3100 nm 근처에 위치한 A-band는  $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te$ 에서  $Co^{2+}$  이온의 기저상태  ${}^4A_2({}^4F)$ 로부터  ${}^4T_2({}^4F)$ 상태로의 전이에 해당되나 에너지가 분리되지는 않았다.

Fig. 6은  $Co^{2+}$ 에 기인된 B-band의 흡수 스펙트럼에 대한 온도 의존성을 나타낸 것인데 온도가 내려갈수록 3개의 subband로 뚜

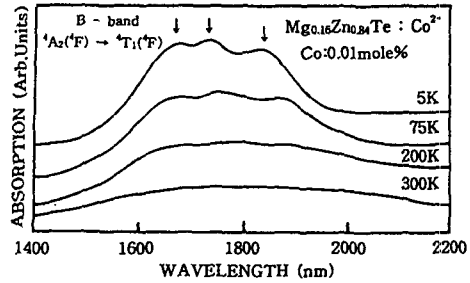


Fig. 6. The structure of the B-absorption band of  $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te:Co$  in the temperature range of 5 K to 300 K.

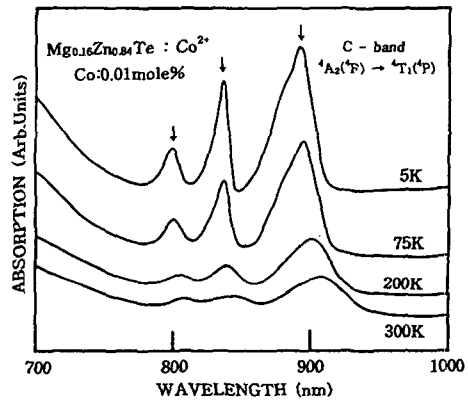


Fig. 7. The structure of the C-absorption band of  $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te:Co$  in the temperature range of 5 K to 300 K.

렷이 분리됨을 알 수 있다. 이와 같이 분리된 fine structure는 결정장 이론에 의하여 spin-orbit interaction 효과에 기인된  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$  전이에 상당한다.

Fig. 7은 C-band에 대한 흡수 스펙트럼의 온도의존성을 보여주는 것으로 이때는  $Co^{2+}$ 에 기인된 3개의 subband로 분리되었다. 3개의 분리된 fine structure는 결정장 이론에 의하면 spin-orbit상호작용 효과에 의한  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 의  $\Gamma_7 + \Gamma_8, \Gamma_8, \Gamma_6$  상태로의 전이이며 이를 Fig. 8에 나타내었다. 따라서 Fig. 8의 에너지 준위도표에 나타낸 것처럼

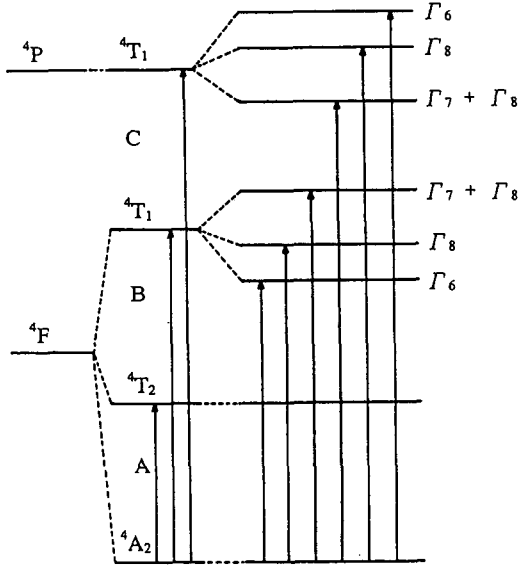


Fig. 8. The multiplet structure for Co<sup>2+</sup> ion in Mg<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.84</sub>Te:Co.

5368 cm<sup>-1</sup>, 5767 cm<sup>-1</sup>, 6079 cm<sup>-1</sup>에 위치한 흡수 peak들은 각각 기저상태 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)로부터 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F)의  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_8$ ,  $\Gamma_7 + \Gamma_8$  상태로 전이 되는 것으로 생각된다.

위에서 언급한 Mg<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.84</sub>Te:Co의 광흡수 스펙트럼으로부터 결정장 이론에 의해 구한 T<sub>d</sub> symmetry에 위치한 Co<sup>2+</sup> 이온의 결정장 매개변수(Dq)는 323 cm<sup>-1</sup>, Racah매개변수(B)는 521 cm<sup>-1</sup>로 주어졌다. 이 값들이 이론치와 약 15 cm<sup>-1</sup>정도 차이가 있는 것은 흡수 band가 nonphonon line으로 나타나지 않기 때문에 흡수 band의 중심을 기준으로 계산한 결과로 생각된다. Fig. 5에서 550-770 nm의 단파장영역에 위치한 D-band는 Co<sup>2+</sup>→Co<sup>3+</sup> 형의 charge transfer에 의한 photoionization transition에 의한 것으로 보인다. Lucovsky formular[12]에 의해 계산되어진 Co<sup>2+</sup> 이온의 기저상태(E<sub>i</sub>)는 전도대로부터 1.53 eV에 위치한다.

#### 4. 결 론

수직 Bridgman방법으로 Mg<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.84</sub>Te:Co 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정의 구조는 cubic이었고, 결정면이 ampoule축에 수직인 (220)면 이었다. X-선 회절무늬로부터 최소자승법으로 구한 격자상수값(a)은 6.1422 Å 이었다. 광흡수 스펙트럼으로부터 T<sub>d</sub> 대칭점에 위치한 Co<sup>2+</sup> 이온에 기인된 A-band: <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)→<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F), B-band: <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F), C-band: <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P)의 intracenter전이와 charge transfer에 의한 photoionization transition인 D-band를 관측하였다. 또한 결정장 이론에 의하여 결정장 매개변수(Dq)와 Racah매개변수(B)는 각각 323 cm<sup>-1</sup>와 521 cm<sup>-1</sup> 이었다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] F. EL Akkad, S. Demian and J. Chevallier, J. Mater. Sci. 20 (1985) 165.
- [ 2 ] A. Laugier, B. Montegu, D. Barbier, J. Chevallier, J.C. Guilanme and K. Somogyi, Phys. Stat. Sol(b) 99 (1980) 319.
- [ 3 ] D. Barbier, B. Montegu and A. Laugier, Solid State Commun 28 (1978) 525.
- [ 4 ] K. Somogyi, J. Chevallier, J.F. Rommeluere, J. Marine and B. Schaub, ED-26 (1979) 1198.
- [ 5 ] 정상조, 박사학위논문 (1997) 79.
- [ 6 ] H.A. Weakliem, J. Chem. Phys. 36 (1962) 2117.
- [ 7 ] A. Fazzio, M.J. Caldas and A.

- Znnger, Phys. Rev. B30 (1962) 2117.
- [ 8 ] Y.P. Gnatenko, A.I. Zhmurko, I.V. Potykevich and I.A. Farina, Sov. Phys. Semicond. 18 (1984) 689.
- [ 9 ] J.M. Baranowski, J.W. Allen and G. L. Pearson, Phys. Rev. 160 (1967) 627.
- [10] D. Barbier and A. Laugier, Solid State Commun. 23 (1977) 435.
- [11] J.B. Nelson and D.P. Riley, Proc. Phys. Soc. London. 57 (1945) 160.
- [12] G. Lucovsky, Bull. Am. Phys. Soc. 11 (1966) 206.