

Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te와 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co²⁺ 단결정의 광흡수 특성

전용기

호원대학교 교양과, 군산, 573-718
(1999년 4월 2일 접수)

Optical absorption of Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te and Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co²⁺ single crystal

Yong-Ki Jun

Department of Liberal Art and Science, Howon University, Kunsan 573-718, Korea
(Received April 2, 1999)

요 약 수직 Bridgman 법을 이용하여 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te와 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co²⁺(0.001%) 단결정을 성장 시켰다. 성장된 시료들에 대하여 광흡수 특성을 연구하였다. 광흡수결과 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te 단결정에서는 exciton과 관련된 흡수 peak들이 나타났으며, 이 peak들은 온도증가와 함께 장파장쪽으로 이동하였고, 100 K 이상의 온도에서 excitonic band gap의 온도계수 $dE_{ex}/dT = -5.8 \times 10^{-4}$ eV/K 이었다. Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co²⁺ 단결정에서는 Co²⁺ 이온에 기인된 A-band: ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, B-band: ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 의 intracenter 전이와 흡수단 부근에서 charge transfer에 기인한 photoionization transition에 관련된 C-band를 600~770 nm의 파장영역에서 관측하였다. 이들을 결정장 이론과 Lucovsky formula에 의해 결정장 매개변수와 Racah 매개변수, 전하이동 에너지 값을 결정하였다.

Abstract The single crystals of Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te and Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co²⁺(0.001%) were grown by vertical Bridgman method. Optical absorption properties of this compound were studied. As a result of the optical absorption spectra of Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te, absorption peaks were related to exciton and the exciton level redshifts with increasing temperature, and temperature coefficient given to the value of -5.8×10^{-4} eV/K for the temperature range above 100 K. In the Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co²⁺(0.001%) single crystal, the intracenter transitions due to Co²⁺ ions were detected for A-band: ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, B-band: ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$, and the charge transfer transition near the absorption edge was observed in the wavelength range of 500 to 800 nm. According to the crystal field theory and Lucovsky formula, the crystal field parameter, Racah parameter and charge transfer energy were determined.

1. 서 론

Mg_xII^B_{1-x}VI^A형 화합물 반도체는 광전소자로의 응용가능성 때문에 많은 관심의 대상이 되고 있다[1-3]. 이들 반도체 중에서 ZnTe에 Mg를 혼합하여 성장한 Mg_xZn_{1-x}Te 단결정은 Mg 농도가 증가함에 따라 ZnTe host crystal 보다 에너지 간격이 커지고 격자상수도 증가하게 된다. Mg_xZn_{1-x}Te 단결정은 Mg 성분에 따라 에너지 간격이 2.25~2.27 eV(ZnTe)로부터 3.0~4.7 eV(MgTe)까지 변화하는 것으로 보고되고 있다[4-11]. 이러한 에너지 간격의 변화로 인하여 Mg_xZn_{1-x}Te 단결정은 녹색에서 청색까지 가시영역의 광전소자로서 응용이 기대되는 물질이다[5, 12-13]. 그러나 Mg_xZn_{1-x}Te 단결정을 반도체 소자에 응용하려면 결정성장 조건은 물론 이들 화합

물에 혼합된 잔여불순물 특성뿐만 아니라 전기·광학적 특성에 큰 영향을 주는 전이금속 불순물의 성질을 이해하는 것이 필요하다. 전이금속 불순물들은 높은 비저항 반도체물질을 얻는데 사용되기도 하나 이들이 발광효율을 저해시키고 에너지 띠간격내에 다중구조(multiplet structure)를 형성하는 것으로 알려져 있다[14]. 따라서 전이금속에 대한 이러한 물리적 특성을 이해하기 위해 그 동안 연구가 많이 이루어졌다[5, 11-13, 15-16]. Baranowski 등[17]은 ZnTe:Co²⁺ 단결정에서 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 과 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ 전이에 기인된 흡수스펙트럼을 연구하였고, 결정장 매개변수 Dq와 Racah 매개변수 B가 345 cm⁻¹와 460 cm⁻¹임을 보고하였다. Radlinski 등[18]은 적외선 발광스펙트럼으로부터 3119 cm⁻¹에서 ${}^4A_2({}^4F)$ 전이가 일어나는 것을 관측하였고, Gnatenko

등[19]은 전하이동전이와 ⁴A₂(⁴F) 전이에 기인된 흡수 구조를 연구하였다. 그러나 지금까지 ZnTe:Co 단결정에서 Co²⁺ 이온상태의 결정에 대한 광 흡수열개가 명확히 규명되지 않고 있으며, Mg_xZn_{1-x}Te:Co²⁺ 단결정의 흡수구조에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 수직 Bridgman 방법으로 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te와 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co²⁺(0.001%) 단결정을 성장하고, 성장된 결정들에 대하여 광흡수를 측정하고, 측정된 흡수스펙트럼을 분석하였다. Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co²⁺ 단결정의 흡수스펙트럼은 결정장 이론을 적용하여 분석하였으며 흡수구조가 cubic T_d 대칭점에 위치한 Co²⁺ 이온의 에너지 준위간의 전자전이와 전하이동전이에 대하여 분석하였다.

2. 실험

2.1. 결정성장

Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te와 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co²⁺ 단결정은 자체 제작된 전기로[20]에서 성장되었다. 이때 ampoule로 사용된 석영 관의 내부는 왕수와 희석된 HF 용액 처리한 후 증류수로 세척하였다. 이러한 과정을 거친 석영 관을 seed가 쉽게 자리잡도록 하기 위해 한쪽 끝을 아주 뾰족하게 가공하였다. 또한 Mg가 포함된 삼원화합물은 결정 성장 과정에서 Mg 원소가 석영 관과 반응하여 ampoule이 파괴되기 쉽고, 고온에서는 석영 관으로부터 여러 가지 불순물이 빠져 나오게 되어, 이들이 광 특성에 상당한 영향을 주기 때문에 이러한 문제점을 제거하기 위해 벤젠을 이용하여 탄소피막으로 coating하였다. 이와 같이 준비된 ampoule에 고순도의 성분원소(Mg:99.9%, Zn:99.9999%, Te:99.9999%)와 Co(99.999%) 불순물을 mole 비로 칭량하여 넣고 ~10⁻⁶ torr에서 ampoule의 길이를 15 cm로 하여 진공 봉입 하였다. 준비된 ampoule을 전기로의 온도구배가 일정한 곳에 장치하고 600°C까지 20°C/hr 을로 천천히 승온 하였다. 이 때 온도상승으로 인한 성분원소들의 증기압증가와 합성시 나타나는 발열반응으로 인하여 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해 전기로의 온도가 350°C 및 600°C일 때 이들의 온도에서 각각 24시간 이상 유지시켜 성분원소들이 충분히 반응하도록 하여 합성하였다. 본 실험에서 단결정 성장은 같은 전기로에서 합성과 성장을 동시에 실행하였으며, 합성이 끝난 뒤에 다시 온도를 시간당 20°C로 하강시켜 성장온도인 1150°C로 24시간 유지시킨 후에 2 mm/h의 속도로 상온까지 서서히 하강시켜 단결정을 성장 시켰다.

2.2. 광흡수 측정

Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te와 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co²⁺ 단결정에 대한 광흡수 측정은 두 가지 방법으로 측정하였다. 첫째로는 측정용 시료를 열전도가 좋은 구리판에 cryocon으로 부착하고, cryogenerator의 cold finger에 장착한 다음 Halogen lamp의 광을 monochromator로 분광하여 분광된 단색광을 (110)면에 수직한 측 방향으로 쪼여주어 sample을 투과한 광을 PM-tube 와 Ge-detector로 검출하고, Voltage input, Moule과 datamate를 거쳐 plotter로 기록하여 광흡수 스펙트럼을 얻었다. 두번째 방법으로는 저온장치가 부착된 UV-VIS-NIR spectrophotometer를 사용하였다. 광흡수시 sample의 온도는 5 K에서 300 K까지 변화시켰으며, 300~3200 nm의 파장영역에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 분석

Fig. 1은 온도변화에 따라 측정된 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te 단결정에 대한 광흡수 스펙트라이다. 온도가 증가할수록 peak의 진폭은 감소하고 모양은 넓어진다. 또한 peak 위치는 온도가 감소함에 따라 장파장 쪽으로 이동하고 있다. 저온일수록 기초흡수단 부근에서 peak의 모양이 narrow한 형태로 관측되는 것으로 보아 direct exciton peak로 생각되며, 온도증가에 따른 peak의 진폭과 모양이 변하는 것은 exciton의 binding energy가 아주 약하기 때문에(ZnTe의 경우 0.01 eV)[21] 높은 온도로 갈수록 exciton의 기저상태가 매우 빠르게 이온화 되기 때문인 것으로 생각된다. 온도에 따라 peak 위치가 이동하는 것은 exciton 들이 band edge와 관련이 있기 때문에

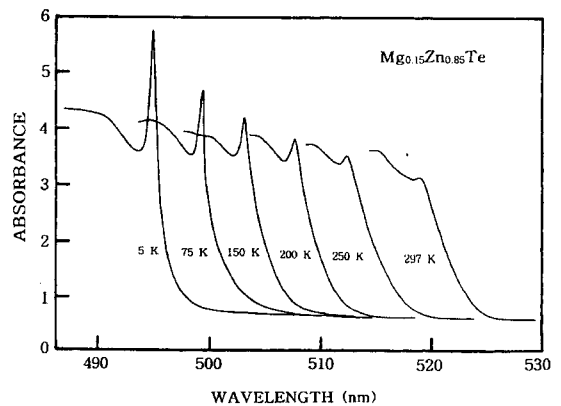


Fig. 1. Excitonic absorption spectra of Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te single crystal in the temperature range 5~297 K.

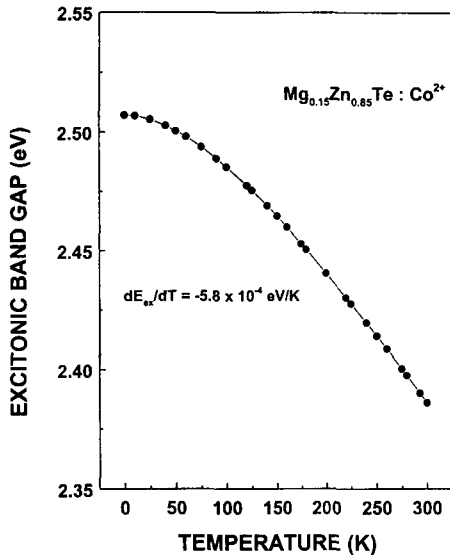


Fig. 2. Temperature dependence of the excitonic band gap in $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te$. The solid line represent the theoretical fit.

exciton peak들의 위치 변화는 온도변화에 따라 band gap이 변하는 것과 같은 것으로 생각되므로 이것을 excitonic band gap이라고 말할 수 있다.

Fig. 2는 $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te$ 단결정의 excitonic band gap에 대한 온도계수를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 100 K 이상의 온도영역에서 얻어진 온도계수: $dE_{ex}/dT = -5.8 \times 10^{-4} eV/K$ 이었다. 이 값은 Nahory 등[21]이 실험적으로 보고한 값과 Camassel 등[22]이 pseudopotential 방법을 이용하여 이론적으로 계산한 값과도 잘 일치한다. 그리고 Fig. 2의 실선은 온도변화에 따른 에너지 띠 간격의 변화를 나타내는 Varshni equation: $E_{ex}(T) = E_{ex}(0) - \alpha T^2 / (T + \beta)$ 로 계산 한 결과로써 실험값과 잘 일치되고 있음을 볼 수 있다. 이 식에서 $E_{ex}(T)$ 는 주어진 온도에서 excitonic band gap이고, $E_{ex}(0)$ 는 0 K에서 excitonic band gap으로서 2.50 eV이며 α 와 β 는 상수인데 그 값은 각각 $7.305 \times 10^{-4} eV/K$ 와 221 K 이었다.

Fig. 3은 단결정에 의도적으로 불순물을 첨가하지 않았을 때와 의도적으로 cobalt 불순물을 첨가했을 때의 광흡수 스펙트럼이다. 순수한 $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te$ 단결정과는 달리 cobalt를 첨가했을 때의 광흡수 스펙트럼에서는 측정파장 영역에서 3개의 A, B, C-band를 보여주고 있다. 이러한 peak들은 이미 보고된 II-VI족 반도체인 ZnS [14], CdS[14], ZnTe[17, 19]의 Co^{2+} 이온의 흡수스펙트럼과 비교해 볼 때 T_d 자리에 위치한 Co^{2+} 이온에 의한 peak로 생각된다. 따라서 $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te$ 단결정에서

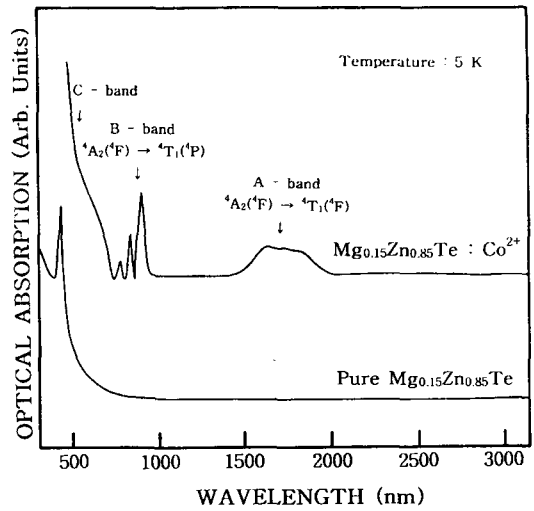


Fig. 3. Optical absorption spectra of the $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te$ and $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co^{2+}$ single crystal at 297 K.

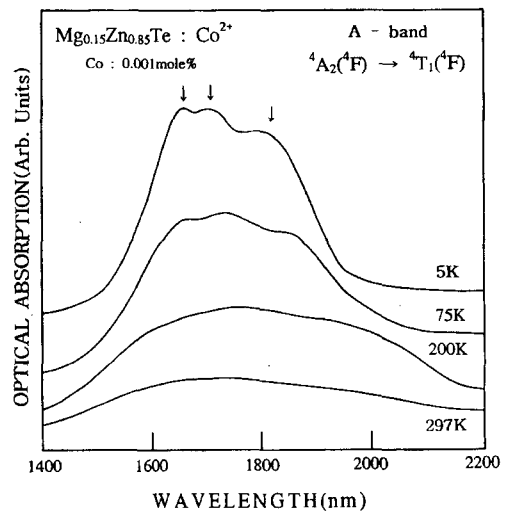


Fig. 4. Optical absorption spectra for the ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ transition of $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co^{2+}$ in the temperature range 5~297 K.

host lattice의 Co 이온은 2가임이 분명하다. 이중에서 A, B-band는 Co^{2+} 이온의 intracenter transition에, 기초흡수단 근처에서 나타난 C-band는 Co 원자에 기인된 것으로 생각된다. Fig. 4는 A-band에 대한 온도의존성을 나타낸 것으로 온도가 낮아질수록 3개의 subband로 분명하게 분리되고, peak 위치도 단파장 쪽으로 이동하고 있다. 이것을 결정장 이론에 의해 분석하면 이러한 fine structure는 spin-orbit interaction의 효과로 인한 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ 전이에 해당한다. Fig. 5는 B-band의 온도의존성을 나타낸 것으로 이것 역시 저온일수록 분

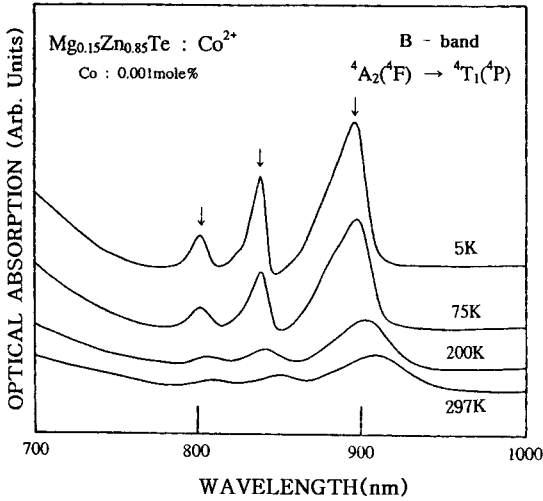


Fig. 5. Optical absorption spectra for the ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ transition of $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co^{2+}$ in the temperature range 5~297 K.

리가 뚜렷하고 peak들의 위치도 단파장 쪽으로 이동한다. 결정장 분석에 의하면 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 로의 전이이다. Fig. 6은 $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co^{2+}$ 단결정의 광흡수 측정과 결정장 이론으로부터 구한 Co^{2+} 이온의 에너지 준위 사이의 전이를 나타낸 것이다. Co^{2+} 이온이 cubic T_d symmetry에 위치한 경우 기저준위인 ${}^4A_2({}^4F)$ 와 여기준위 ${}^4T_1({}^4F)$, ${}^4T_1({}^4P)$ 등으로 주어지며, 1차 스핀-궤도 결합효과를 고려하면 기저준위 ${}^4A_2({}^4F)$ 는 Γ_8 로 주어지고, 여기준위 ${}^4T_1({}^4P)$ 은 $\Gamma_6, \Gamma_8, \Gamma_7 + \Gamma_8$ 으로 ${}^4T_1({}^4F)$ 는 $\Gamma_8 + \Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_6$ 로 분리됨을 알 수 있다. Table 1은 $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:$

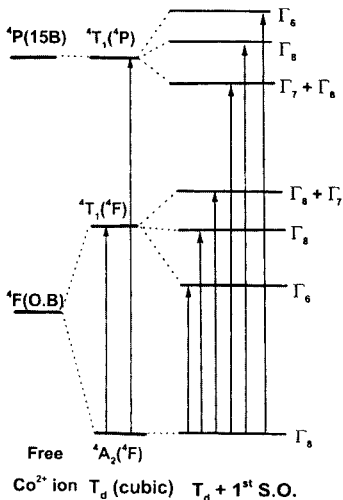


Fig. 6. Schematic energy levels diagram of the fine structure due to Co^{2+} ion in $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co^{2+}$ at 5 K.

Table 1

Positions of the absorption bands and the parameters obtained for $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co^{2+}$ single crystal

Band	Positions (cm ⁻¹)	Assignment	Parameters	
			Dq (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)
A	6020	${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$	321	522
	5774			
	5388			
B	12516	${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$		
	11962			
	11198			

Co^{2+} 단결정에서 $Co(d^7)$ 에 기인되는 흡수전이 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ 과 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 의 흡수 band 위치와 결정장 매개변수 Dq, Racah 매개변수 B를 나타내었다. 이 값들은 이론적으로 계산된 값과 약 15 cm⁻¹ 정도 차이가 나는데 이는 nonphonon line을 고려하지 않고 흡수 band 중심을 기준으로 하여 계산한 결과로 생각된다.

Fig. 3에서 보인 바와 같이 $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co^{2+}$ 단결정의 ${}^4T_1({}^4P)$ 항에 기인하는 흡수스펙트럼 뿐만 아니라 전하이동전이에 의한 것으로 보이는 흡수스펙트럼인 C-band가 excitonic band gap 보다 낮은 에너지 영역에서 관측되고 있다. 이 band에 대하여 Lucovsky formula [19]를 이용하여 외삽법으로 구한 전하이동에너지는 1.71 eV이었으며 이를 Fig. 7에 나타내었다. 따라서 C-band는 $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ 형의 charge transfer에 의한 photoionization transition에 의한 것으로 보이며, Co^{2+} 이온의 기저상태는 전도대로부터 1.71 eV 위치에 있는 것으로 해석된다.

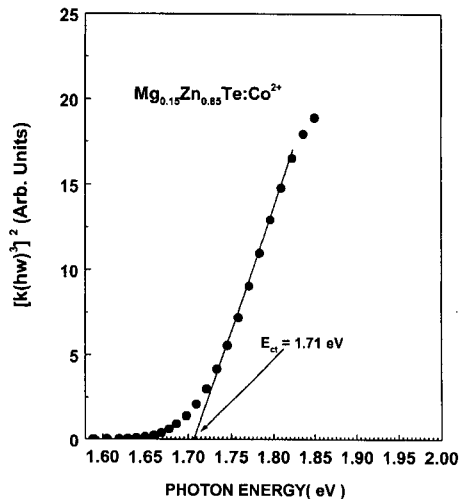


Fig. 7. Plot of $[\alpha(h\nu)]^2$ versus photon energy (eV) for $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co^{2+}$.

4. 결 론

수직 Bridgman 방법을 이용하여 의도적으로 불순물을 첨가하지 않은 $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te$ 단결정과 의도적으로 Cobalt를 불순물로 첨가한 $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co^{2+}$ (0.001%) 단결정을 성장하였다. 성장된 시료들에 대하여 광흡수를 측정한 결과 순수한 $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te$ 단결정에서는 exciton과 관련된 peak들이 나타났는데, 이는 excitonic band gap으로서 온도변화에 따른 band gap의 변화와 같은 형태로 나타났으며 이때 온도계수: $dE_{ex}/dT = -5.8 \times 10^{-4} eV/K$ 이었다. $Mg_{0.15}Zn_{0.85}Te:Co^{2+}$ 단결정에 대한 광흡수 실험에서는 T_d 대칭점에 위치한 Co^{2+} 이온에 기인한 3개의 흡수 band가 나타났는데 A-band는 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, B-band는 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 로의 intracenter 전이였다. 또한, 이들을 결정장 이론에 의해 결정된 결정장 매개변수 Dq 는 321 cm^{-1} , Racah 매개변수 B 는 522 cm^{-1} 이었다. excitonic band gap 아래에서 나타난 C-band는 $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ 형의 charge transfer에 의한 photoionization transition에 의한 것으로 보이며, Co^{2+} 이온의 기저상태는 Lucovsky formula로 결정된 에너지는 전도대로부터 1.71 eV 위치에 있는 것으로 분석 되었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 호원대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J. Petruzzello, J. Gaines and P. van der Sluis, J. Appl. Phys. 75 (1994) 63.
- [2] S. Itoh, N. Nakayama, S. Matsumoto, M. Nagai, K. Nakano, M. Ozawa, H. Okuyama, S. Tomiya, T. Ohata, M. Ikeda, A. Ishibashi and Y. Mori, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L938.
- [3] A. Ishibashi, J. Crystal Growth. 159 (1996) 555.
- [4] G. Revel, G.L. Pastol, J.C. Rouchaud, M. Fedoroff, J.C. Guillaume, J. Chevallier and J.F. Rommeluere, J. Electronic Materials. 9 (1980) 165.
- [5] S.G. Parker, A.R. Reinberg, J.E. Pinnell and W. C. Holton, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 979.
- [6] G.A. Saum and E.B. Hensley, Phys. Rev. 113 (1959) 1019.
- [7] A. Kuhn, A. Chevy and M.-J. Naud, J. Crystal Growth. 9 (1971) 263.
- [8] Michel Luttmann, Francois Bertin and Amal Chabli, J. Appl. Phys. 78 (1995) 3387.
- [9] A. Waag, H. Heinke, S. Scholl, C.R. Becker and G. Landwehr, J. Crystal Growth. 131 (1993) 607.
- [10] A. Waag, G. Bacher, A. Jakobs, A. Forchel and G. Landwehr, J. Appl. Phys. 75 (1994) 5456.
- [11] A. Laugier, B. Montegu, D. Barbier, J. Chevallier, J.C. Guillaume and K. Somogyi, Phys. Stat. Sol. (b)99 (1980) 319.
- [12] F. EL Akkad, S. Demian and J. Chevallier, J. Mat. Sci. 20 (1985) 165.
- [13] Karoly Somogyi, J. Chevallier, J.F. Rommeluere, Jean Marine and B. Schaub, IEEE Transactions on Electron Devices, ED-26 (1979) 1198.
- [14] H.A. Weakliem, J. Chem. Phys. 36 (1962) 2117.
- [15] L.K. Vodopyanov, E.A. Vinogradov, N.N. Melink, V.G. Platnitchenko, J. Chevallier and J.C. Guillaume, J. De Physique. 39 (1978) 727.
- [16] Chang-Sun Yoon, Byong-Ho Kim, Deok-joon Cha, Young-Sil Kim, Sang-Jo Chung, Jeung-Gon Ko, Chang-Dae Kim, Hong-Lee Park and Whatek Kim, Solid State Commun. 106 (1998) 481.
- [17] J.M. Baranowski, J.W. Allen and G.L. Pearson, Phys. Rev. 160 (1967) 627.
- [18] A.P. Radlinski, J. Lumin. 18 (1979) 147.
- [19] Yu. P. Gnatenko, A.I. Ahmurko, I.V. Potykevich and I.A. Farina, Sov. Phys. Semicond. 18 (1984) 689.
- [20] Y.K. Jun, Ph. D. Thesis, Kusan National University (1999) p. 57.
- [21] R.E. Nahory and H.Y. Fan, Phys. Rev. 156 (1967) 825.
- [22] J. Camassel and D. Auvergne, Phys. Rev. 12 (1975) 3258.