

## Crystal growth and photocurrent of $Mg_xZn_{1-x}Te$ single crystals

Yong-Ki Jun

Department of Liberal Art and Science, Howon University, Kunsan 573-718, Korea

(Received October 24, 2000)

**Abstract** By using a vertical Bridgman method, single crystalline structures of  $Mg_xZn_{1-x}Te$  ( $0 \leq X \leq 0.48$ ) were grown for various Mg mole compositions. With the increasing Mg fraction, the lattice constant is linearly increased from 6.103 to 6.239 Å for the range of  $0 \leq X \leq 0.48$  and the lattice constant of zincblende MgTe was linearly extrapolated to the value of  $6.433 \pm 0.002$  Å. The optical properties of the crystalline structure were characterized with photocurrent measurements. As a results of photocurrent spectra, the single crystalline  $Mg_xZn_{1-x}Te$  show the energy bandgap of 2.380 and 2.260 eV at 4.2 and 294 K, respectively. The photocurrent peak blueshifts with increasing Mg mole fraction and shows the linear dependence of energy bandgap,  $E_g(X) = b + (0.8)X$ . The extrapolation shows the energy bandgaps of MgTe of 3.18 and 3.06 eV at the temperatures of 4.2 and 294 K, respectively. Furthermore, the photocurrent peaks redshifts with increasing temperature and the temperature coefficient is given to the value of  $dE_g/dT = -(5.6 \sim 6.1) \times 10^{-4}$  eV/K. for the temperature range above 100 K.

## $Mg_xZn_{1-x}Te$ 단결정 성장과 광전류 특성

전용기

호원대학교 교양과, 군산, 573-718

(2000년 10월 24일 접수)

**요 약** 수직 Bridgman 방법으로  $Mg_xZn_{1-x}Te$  ( $0.0 \leq X \leq 0.48$ ) 단결정을 성장하였다. 성장된 단결정의 결정구조는  $X=0 \sim 0.48$  범위내에서는 zincblende 이었고, 성분이 증가함에 따라 격자상수 값이 6.103 Å ( $X=0.0$ ) 으로부터 6.239 Å ( $X=0.48$ ) 까지  $a(X) = 6.103 + (0.33)X$ 를 만족하며 선형적으로 증가하였으며, 외사법에 의해 얻어진 zincblende MgTe의 격자상수는  $6.433 \pm 0.002$  Å로 주어졌다. 광전류 스펙트럼 측정 결과  $Mg_xZn_{1-x}Te$  ( $X=0$ ) 단결정의 에너지 띵 간격은 4.2 K와 294 K에서 각각 2.380 eV와 2.260 eV 이었다. X 값에 따른 광전류 스펙트럼은 성분이 증가함에 따라 피크가 단파장 쪽으로 이동하였으며, X 값에 따른 에너지 띵 간격의 변화는  $E_g(X) = b + 0.8X$ 를 만족하는 선형적인 변화를 보였다. 외사법으로부터 구한 zincblende MgTe의 에너지 띵 간격은 4.2 K와 297 K에서 각각 3.18 eV와 3.06 eV로 주어졌다. 또한 광전류 peak는 온도가 상승함에 따라 장파장 쪽으로 이동하였으며, 100 K 이상의 온도에서 온도계수  $dE_g/dT = -(5.6 \sim 6.1) \times 10^{-4}$  eV/K 이었다.

### 1. 서 론

2-6족 화합물 반도체에 Mg를 혼합하여 성장한  $Mg_xZn_{1-x}Te$  ( $II^B = Zn, Cd, VI^A = S, Se, Te$ ) 반도체는 광전소자로서의 응용가능성 때문에 많은 관심의 대상이 되고 있다[1-5].  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정은 ZnTe에 Mg농도가 증가함에 따라 ZnTe host 결정보다 에너지 간격이 커지고 격자상수도 증가하게 되어 Mg성분에 따라 에너지 간격이 2.25~2.27 eV(ZnTe)로부터 3.0~4.7 eV(MgTe)까지 변화하는 것으로 보고되고 있다[6-13]. 이러한 에너지 간격의 변화로 인하여  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정은 녹색에서 청색까지 가시영역의 광전

소자로서 응용이 기대되는 물질이다[7, 14-15]. 그러나  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정을 반도체 소자에 응용하려면 결정성장의 조건은 물론 이들 화합물에 혼합된 불순물 특성뿐만 아니라 전기·광학적 특성을 이해하는 것이 필요하다. 최근에 이 물질에 대한 결정구조와 에너지 띵 간격등의 기초연구들[16, 17]이 진행되고 있으나 광전류 특성에 대해서는 아직까지 보고되지 않고 있다.

Mg 성분(X)에 따라서 결정구조가 어떻게 변화하는가에 대한 보고가 많이 있었으나, 그 중에서 Chung 등[16]과 Parker 등은[7]  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정을 성장하여 x-ray를 분석한 결과 성분영역이  $0.0 \leq X \leq 0.59$ 인 경우에는 zincblende

구조를 가지고 있고, 성분영역이  $X \geq 0.5$ 에서는 구조가 wurzite 구조로 바뀐다고 설명하고 있다. 또한 G. Revel 등은[18] 고 순도의  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  단결정을 성장하여 Mg 성분에 따른 격자상수의 변화를 조사하였는데, 성분증가와 함께 격자상수가 선형적으로 변화하며 zincblende 구조를 가지고 있다고 보고하고 있다.

$Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정에 대한 에너지 띠 간격도 Barbier 등[13, 19]에 의하면  $E_g(X) = a + bX + cX^2$ 에 적합한 포물선 형태로 표현되며, 이때 bowing parameter(c)가 약 0.6인 것으로 보고되고 있으나, Chung[16] 등은 광흡수 실험을 통해 기초흡수단 부근에서 아주 좁은 형태의 피크를 관측하여 이를 여기자 피크로 설명하였고, 이때 여기자 띠 간격  $E_{ex}(X) = 2.260 + (0.80)eV$ 를 만족하는 선형적인 변화를 보인다고 보고하였다. 이와 같이 에너지 띠 간격조차도 일관되게 설명되지 않고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 수직 Bridgman 법으로 성장시킨  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정에 대하여 결정구조와 외삽법으로부터 zincblend  $MgTe$ 의 격자상수를 평가하고 또한 광전류 스펙트럼을 조사하였다.  $Mg_xZn_{1-x}Te$ 의 광전류 스펙트럼으로부터 에너지 띠 간격의 성분 의존성과 온도 의존성 등의 광전류 특성을 조사하였고, 외삽법으로부터 zincblende  $MgTe$ 의 에너지 띠 간격을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. $Mg_xZn_{1-x}Te$ 화합물 합성과 단결정 성장

$Mg_xZn_{1-x}Te$  ( $X \leq 0.45$ ) 단결정 성장을 위한 수직로[20]는 자체제작 하여 사용하였다. 시료용기로 사용될 투명한 석영관(직경 10 mm, 두께 2 mm)은 내부를 왕수와 희석된 HF 용액으로 세척한 다음 증류수를 사용하여 석영관 내부를 세척하였다. 이 과정을 거친 석영관을 씨앗(seed)이 쉽게 자리잡을 수 있도록 한쪽 끝을 아주 뾰족하게 가공한 후에 내부를  $1 \times 10^{-6}$  torr의 진공도를 유지하면서 석영관 외벽을 약  $1000^\circ C$ 로 가열하여 석영관 내부에 남아있는 유기물 등을 분해 제거하기 위해 열처리하였다. 또한 Mg가 포함된 삼원화합물은 결정성장 과정에서 Mg 원소가 석영관과 반응하여 시료용기가 파괴되기 쉽고, 고온에서는 석영관으로부터 여러 가지 불순물이 빠져나오게 되어, 이들이 발광특성에 상당한 영향을 주기 때문에 이러한 문제점을 제거하기 위해 석영관 내부에 벤젠(99.9%) 한 방울을 넣고 수평전기로 속에서  $800^\circ C$ 로 약 8분간 유지시켜 탄소피막을 코팅하였다.

탄소 피막이 입혀진 석영관에  $Mg_xZn_{1-x}Te$  ( $X = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.35, 0.48$ )의 조성비에 따라 고순도의 Mg(5N),

Zn(6N), Te(6N) 원소를 화학당량비에 맞추어, 60% Tellurium-rich로 칭량하여 넣고, 석영관 내부가  $1 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 봉입하여 시료용기를 만들었다. 시료가 들어있는 석영관 시료용기를 제작한 수직 Bridgman 전기로의 온도구배가 일정한 곳에 장치하였다. 전기로의 승온 속도는  $20^\circ C/h$ 로 하여 전기로의 온도를 승온하였다. 이때 온도 상승으로 인한 성분 원소의 증기압 증가와 합성시 나타나는 발열반응으로 인하여 시료용기가 파괴되는 것을 방지하기 위하여 전기로의 온도가  $350^\circ C$  및  $600^\circ C$ 에 도달 할 때는 전기로의 승온 속도를  $10^\circ C/h$ 로 승온 하였으며, 이 온도에서 각각 24시간 이상 유지시키고, 합성온도인  $1180^\circ C$ 까지  $20^\circ C/h$ 로 다시 승온시킨 후, 약 7일간 유지시켜 합성시킨다.

본 실험에서 단결정 성장은 수직로에서 합성과 동시에 실행되므로 합성이 끝난 뒤에 온도를 다시 시간당  $50^\circ C$ 로 하강시켜 성분(X)에 따라 성장온도를  $1100 \sim 1150^\circ C$ 로 24시간 이상 유지시킨 후, 2 mm/h의 속도로 하강시켜서 결정 성장로의 밑 부분까지 내린 후에 실온까지 자연 냉각시켜  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정을 얻었다.

성장된 성분영역은  $0.0 \leq X \leq 0.48$  이었고  $X \geq 0.5$ 인 영역에서는 Mg증가에 따른 증기압의 상승으로 인하여 시료용기가 파괴되어 성장 할 수 없었다.

### 2.2. $Mg_xZn_{1-x}Te$ 단결정의 조성 및 결정구조

$Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정의 조성분석을 EPMA(Electron Probe Micro-Analysis)와 ICPAES(Inductivity Couped Plasma Automatic Emission Spectroscopy)로 분석하여 출발물질과 성장된 조성변화를 검토하여 화학 양론적 조성을 만족한 시료들에 대해서만 선정하여 측정에 사용하였다.  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정의 결정구조를 확인하기 위하여 성장된 단결정의 결정 분말 시료와 시료용기 측에 수직인 방향으로 분리시킨 0.5 mm 두께의 단결정 시료에 대한 X-ray 회절무늬를 XRD(X-ray diffractometer; Rigaku, Gigerflex, Japan)를 사용하여 얻었다. 이때 파장이  $1.5405 \text{ \AA}$ 인  $Cu-K\alpha$ 선으로 측정 각  $2\theta$ 를  $0^\circ \sim 90^\circ$ 의 측정영역에서 스캐닝하였다. 측정된 회절무늬의 결정면을 결정하고 이 결정면들의 결정면 간격과 격자상수의 관계로부터 각 면에 관련된 격자상수를 Nelson-Riloy 등의 외삽법[21]을 사용하여 구하였고, 회절무늬와 격자 상자로부터 단결정의 결정구조를 규명하였다. 시료용기 측에 수직하게 분리된 결정면은 (220) 임을 확인하였으며, (220) 시료에 대하여 광전류 스펙트럼을 측정하였다.

### 2.3. 광전류 측정

Fig. 1은 광전류 측정장치를 보여주는 것으로, 광원으로

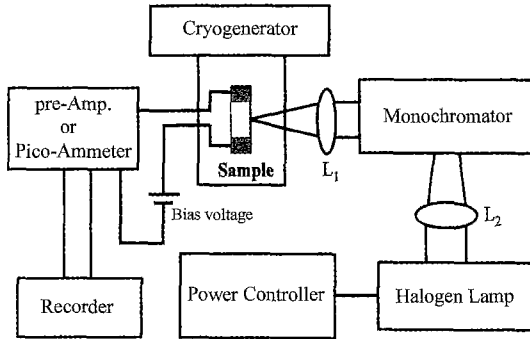


Fig. 1. Block diagram of experimental apparatus for the photocurrent measurements.

는 할로겐 램프(120 V, 650 W)와 일본 Shimadza AQ50 spectrometer를 사용 하였고 각 파장에서 광원의 세기는 110 V, 3 kW 가변변압기(slidax)로 조절하여 일정한 값으로 규격화하였다. 시료에 인가된 바이어스 전압은 건전지를 조합하여 3~6 볼트 사이에서 적절한 값을 찾아 사용하였다. 광전류는 Keithely 480 picoammeter, Fluke 8842A multimeter, 또는 일본 TOA PM-18RDC picoammeter를 사용하였으며, 전류계의 출력은 X-Y 기록계로 연결하여 기록 하였다. He-Cryogenerator를 사용하여 온도를 조절하였고 파장변화는 장파장에서 단파장쪽으로 변화 시켰으며 이대 파장영역은 300~800 nm 이었다.

### 3. 실험결과 및 분석

#### 3.1. $Mg_xZn_{1-x}Te$ 단결정의 결정구조

어떤 물질의 결정구조는 그 물질에 의하여 생기는 X선의 회절무늬를 분석하여 결정한다. 즉 회절 비임의 방향(회절선의 각도)은 결정의 단위 격자의 모양과 크기에 따라 결정되고, 회절 비임의 강도는 단위격자 내의 원자의 배치(위치)에 따라 결정된다. 따라서  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정의 결정구조를 확인하기 위하여 조성비가 일정한 부분에서 결정분말 시료와 0.5 mm 두께의 단결정 시료에 대한 X-ray 회절무늬를 X선 회절기를 사용하여 얻었다. Fig. 2는  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정의 분말시료에 대한 X선 회절무늬이고, Fig. 3은 단결정 시료에 대한 X선 회절무늬이다. 그림에서 보여 주는 바와 같이 (111), (220), (311), (331), (442) 면의 회절 피크가 예리하고도 규칙적으로 나타나고 있고, 성분변화에 따라 (220)면의 피크보다 (311)면의 피크세기가 상대적으로 커지며, 각 X선 회절무늬 피크들이 낮은 회절각( $\theta$ )으로 이동하고 있다. 이것은  $Mg_xZn_{1-x}Te$ 의 단결정이 씨

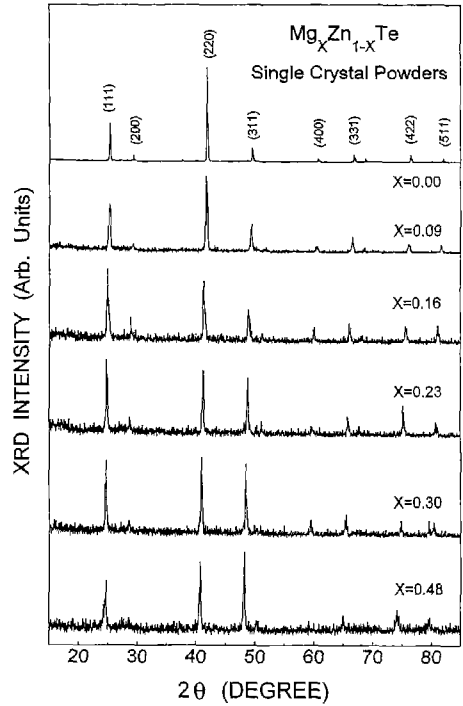


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $Mg_xZn_{1-x}Te$  single crystal powders.

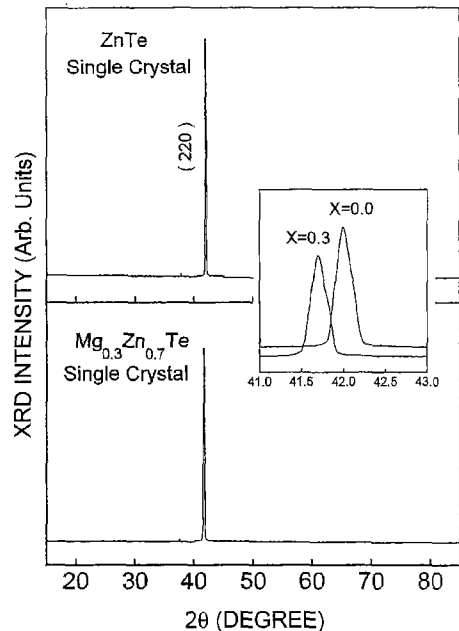


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $Mg_{0.3}Zn_{0.7}Te$  single crystal.

앗 없이도 (220)면을 따라 잘 성장되었음을 알 수 있다. 이 같은 X-ray 회절무늬들로부터 주어진 성분영역( $0.0 \leq X$

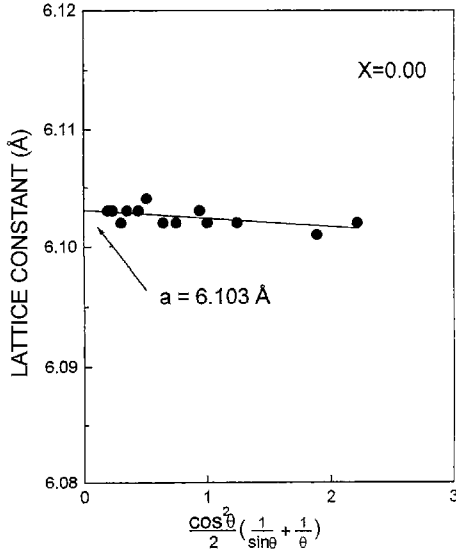


Fig. 4. Plot of lattice constant versus  $(\cos^2\theta/2) \cdot (1/\sin\theta + 1/\theta)$  for  $Mg_xZn_{1-x}Te$  ( $X=0$ ) single crystal.

$\leq 0.48$ )에서  $Mg_xZn_{1-x}Te$ 의 결정구조를 분석한 결과, 본 연구에서 성장한 단결정들은 (220) 면을 주 피크로 갖는 zincblende 구조를 가지고 있었다.

Mg 성분(X)에 따라서 결정구조가 어떻게 변화하는지에 대하여 많은 보고가 있었으나, 그 중에서 Parker 등은[7]  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정을 성장하여 X-ray를 분석한 결과 성분 영역이  $0.0 \leq X \leq 0.5$ 인 경우에는 zincblende 구조를 가지고 있고, 성분영역이  $X \geq 0.5$ 에서는 구조가 wurtzite 구조로 바뀐다고 설명하고 있다. 또한 G. Revel 등[6]은 고순도의  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정을 성장하여 Mg 성분에 따른 격자상수의 변화를 조사하였는데, 성분증가와 함께 격자상수가 선형적으로 변화하며 zincblende 구조를 가지고 있다고 보고하고 있다. 본 연구에서 성장된  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정의 구조도 Mg 성분(X)영역  $X \leq 0.48$ 에서는 이들과 잘 일치하고 있다.

입방 구조의 결정에서 Miller 지수와 격자상수 a의 관

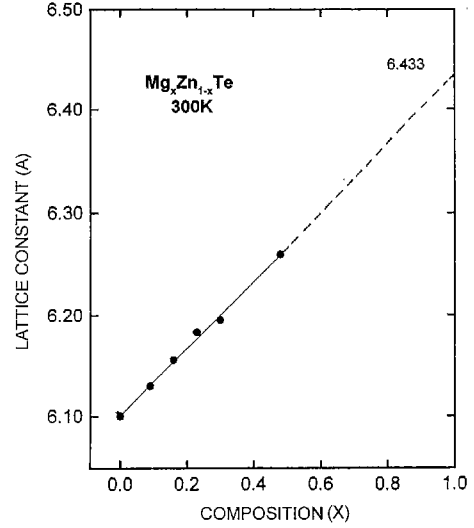


Fig. 5. Composition dependence of the lattice constant of zincblende  $Mg_xZn_{1-x}Te$  single crystal.

계식은  $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ 로 주어진다. Bragg 회절 식  $2d = n\lambda/\sin\theta$ 로부터 구한 d 값과 각 회절 피크에 대응하는 Miller 지수 h, k, l 값을  $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ 에 대입하여 격자상수 a 값을 구하고, 이들 a 값을 회절 각  $\theta$ 에 대하여 Nelson-Riley 관계식[21]  $(\cos^2\theta/2) \cdot (1/\sin\theta + 1/\theta)$ 를 사용하여 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 외삽법으로 격자상수 값을 결정하였으며, 이들의 값을 Table 1에 나타냈다. Mg 성분(X) 변화에 따른 격자상수의 변화를 Fig. 5에 나타냈으며, 성분이 증가함에 따라 격자상수 값은 6.103 Å( $X=0.0$ )으로부터 6.239 Å( $X=0.48$ )까지 선형적으로 증가됨을 알 수 있다. 이 같은 선형 관계는  $a = 6.103 + (0.33)X$ 를 만족하며, 외삽법으로부터 얻어진 zincblende MgTe( $X=1.0$ )의 격자상수 값은  $a = 6.433$  Å이었다. 이것은 Waag 등[11]이 (011)방향으로 성장된 CdTe 기관 위에  $Cd_{1-x}Mg_xTe$  박막을 성장시켜 Mg 성분(X)에 따른 격자상수 값을 조사한 결과, 외삽법에 의한 zincblende MgTe의 격자상수 값

Table 1

The values of the lattice constant, the temperature coefficient ( $dE_g/dT$ ), and the parameters  $E_g(0)$ ,  $\alpha$  and  $\beta$  in Varshni equation:  $E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + \beta)$  for  $Mg_xZn_{1-x}Te$  single crystals

Composition (X)	Lattice constant (Å)	$dE_g/dT$ (eV/K)	Values of the parameters in Varshni Eq.			
			$E_g(0)$	$E_g(T=294K)$	$\alpha$	$\beta$
0.00	6.103	$-5.6 \times 10^{-4}$	2.380	2.260	$7.273 \times 10^{-4}$	223
0.09	6.129	$-6.1 \times 10^{-4}$	2.465	2.343	$7.303 \times 10^{-4}$	222
0.16	6.155	$-5.8 \times 10^{-4}$	2.503	2.382	$7.304 \times 10^{-4}$	221
0.23	6.183	$-6.0 \times 10^{-4}$	2.555	2.430	$7.400 \times 10^{-4}$	220
0.30	6.195	$-5.7 \times 10^{-4}$	2.638	2.514	$7.619 \times 10^{-4}$	219
0.48	6.260	$-6.1 \times 10^{-4}$	2.774	2.649	$7.627 \times 10^{-4}$	214

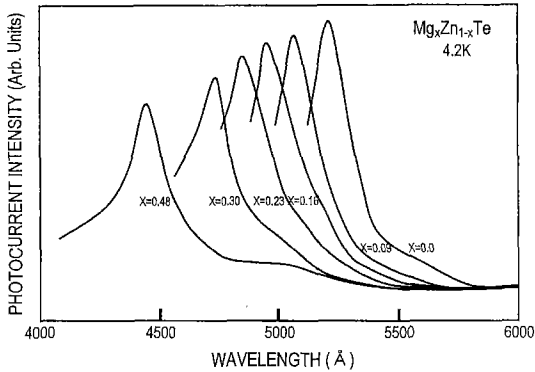


Fig. 6. Photocurrent spectra of  $Mg_xZn_{1-x}Te$  single crystal at 4.2 K.

$a=6.435\pm 0.002$  Å와 잘 일치하였다.

### 3.2. 광전류 특성

Fig. 6과 Fig. 7은 본 연구에서 성장된  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정에 대하여 4.2 K와 294 K에서 성분(X)에 따라 측정된 광전류 스펙트럼이다. 성분이 증가함에 따라 광전류 피크 위치가 단파장 쪽으로 이동하고 있으며, 피크 세기가 상대적으로 약하게 나타났다. 이것은 ZnTe에 Mg 농도가 증가함에 따라 ZnTe host 결정보다 에너지 간격이 커지기 때문이며, 성분증가에 따라 피크 세기가 작아지는 것은 결정 성장 과정에서 Mg 원소가 증가할수록 석영관과 반응하여 시료용기가 파괴되기 쉽고 고온에서 석영관으로부터 여러 가지 불순물들이 빠져나와 많은 결함등을 형성하기 때문으로 생각된다.

Fig. 8은 4.2 K와 294 K에서 광전류 측정으로부터 결정된 에너지 띵 간격의 성분 의존성을 나타낸 것으로  $E_g(X)=b+aX$ 에 적합한 선형적인 변화를 보여준다.

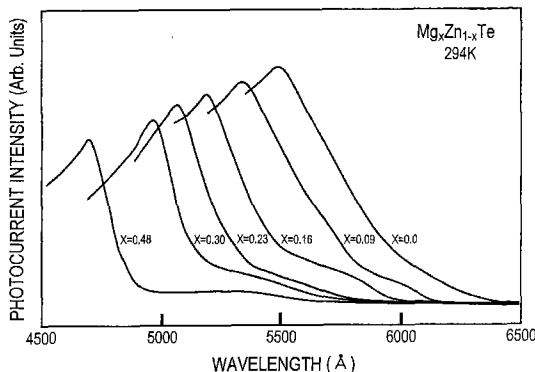


Fig. 7. Photocurrent spectra of  $Mg_xZn_{1-x}Te$  single crystal at 294 K.

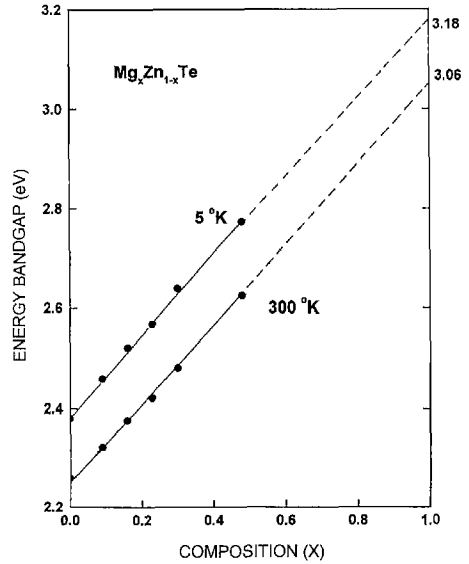


Fig. 8. Energy bandgap of  $Mg_xZn_{1-x}Te$  single crystal as a function of the composition at 4.2 and 294 K.

여기에서  $a$ 와  $b$ 는 상수 값이고,  $X$ 는 Mg의 성분이다. 상수  $b$ 는 4.2 K에서 2.380 eV, 294 K에서는 2.260 eV이었고, 일차함수의 기울기인  $a$ 를 0.8로 하여 실험 값과 계산 값을 비교한 결과 잘 일치함을 알 수 있었고, 외삽법에 의하여 구한 zincblende MgTe의 에너지 띵 간격은 4.2 K와 294 K에서 각각 3.18 eV, 3.06 eV로 주어졌다.

Barbier 등[13, 19]에 의하면  $Mg_xZn_{1-x}Te$  에너지 띵 간격이  $E_g(X)=a+bX+cX^2$ 에 적합한 포물선 형태로 표현되며, 이때 bowing parameter( $c$ )가 약 0.6인 것으로 보고되고 있다. Parker 등[7]은 electron beam bombardment에 의해 준비된  $Mg_xZn_{1-x}Te$ 를 띵 단 발광실험을 통해 얻어진 띵 간격의 성분 의존성은  $X\leq 0.5$  영역에서는 zincblende 구조를 가지며 성분  $X\geq 0.5$  영역에서는 wurtzite 구조로 바뀐다고 설명하고 있으며, 이때 외삽법으로 얻어진 wurtzite MgTe의 띵 간격은  $E_g=3.49$  eV로 보고하고 있다. 그러나 이들의 분석결과를 성분  $X\geq 0.5$ 에서도 zincblende 구조로 취급한다면 외삽법에 의해 얻을 수 있는 zincblende MgTe의 띵 간격은  $E_g=3.26$  eV 정도이다.

Oh 등[22]은 10 K에서  $Cd_{1-x}Mg_xTe$  단결정에 대한 에너지 띵 간격의 성분 의존성을 분석한 결과 linear성을 만족하며, 이때 외삽법으로 얻어진 zincblende MgTe의 띵 간격은  $E_g=3.20$  eV로 보고하고 있다.

Waag은[11] 300 K에서  $Cd_{1-x}Mg_xTe$ 와  $ZnMgTe$  데이터로부터 외삽법으로 얻어진 zincblende MgTe의 띵 간격은 각각 3.1 eV, 2.9 eV 임을 밝힌바 있다. 따라서 본 연구에서 얻어진 결과도 4.2 K와 294 K에서 선형관계는 각각

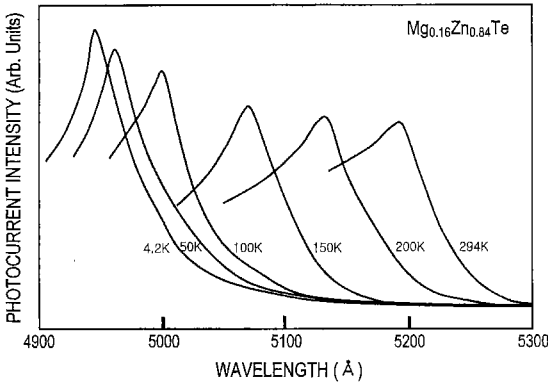


Fig. 9. Photocurrent spectra of  $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te$  single crystal in the temperature 4.2 to 294 K.

$E_g(X)=2.260+(0.8)X$  eV,  $E_g(X)=2.380+(0.8)X$  eV를 만족하고, 외삽법에 의해 얻어진 zincblende  $MgTe$ 의 에너지 띵 간격이 4.2 K와 294 K에서 각각  $E_g=3.18$  eV,  $E_g=3.06$  eV로써 이들과 잘 일치함을 알 수 있다.  $X \geq 0.5$  이상에서  $Mg_xZn_{1-x}Te$ 의 단결정 성장이 어려워 결정구조가 확실히 밝혀져 있지 않기 때문에 이에 대한 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

Fig. 9은  $Mg_{0.16}Zn_{0.84}Te$  단결정에 대한 광전류 스펙트라의 온도의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 광전류 피크의 세기가 감소하고 있으며, 피크는 폭이 넓어지면서 장파장 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다.

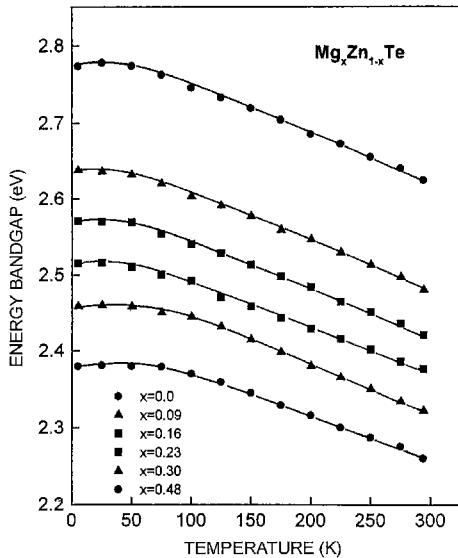


Fig. 10. Temperature dependence of the energy bandgap in  $Mg_xZn_{1-x}Te$ . The solid lines represent the theoretical fit.

Fig. 10는 각 성분에 따른 에너지 띵 간격의 온도의존성을 나타낸 것으로 실선은 Varshni 식[23] :  $E_g(T)=E_g(0)-\alpha T^2/T+\beta$ 로 계산된 이론 값이다. 여기서  $E_g(T)$ 는 주어진 온도에서의 에너지 띵 간격이고,  $E_g(0)$ 는 0 K에서의 값이며  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 상수이다. 계산된 결과들은 Table 1에 나타내었다. 일반적으로 단위소나 2원소 화합물 반도체의 경우 에너지 띵 간격의 온도의존성은 Varshni의 식으로 근접하여 설명하지만 3원소 화합물 반도체는 열에 의한 격자진동의 양식(3 acoustic mode와 21 optical mode)이 매우 복잡하여 Varshni의 식을 따르지 않는 것으로 알려져 있다. 또한, 일반적으로 광흡수단은 자유 운반자와 불순물에 의한 효과나 포논이 관련된 전이로 인하여 에너지 띵 간격보다 더 작은 광에너지에서 흡수단을 형성하는 것으로 알려져 있다[24]. 그러나 본 연구에 성장된 시료들은 Varshni 식을 잘 따르고 있고, 에너지 띵 간격도 100 K 이상의 온도영역에서 각 곡선의 온도계수 :  $(dE_g/dT)=-(.56 \sim 6.1) \times 10^{-4}$  eV/K로 주어졌으며, 이 값은 Table 1에 이를 성분별로 나타내었다.

에너지 띵 간격의 온도의존성에서 이들에 대한 온도계수는 그 동안 많이 보고되어져 왔다[25-27]. Nahory와 Fan이[28] 실험으로 얻어진 온도계수 :  $(dE_g/dT)_{exp}=-5.5 \times 10^{-4}$  eV/K인 값을 Tsay 등[29]이 스핀-궤도 분리를 고려한 에너지 띵 구조의 분석방법인 pseudo-potential을 이용하여 실험 값과 비교해 보았다. 이때 Tsay 등은 두 가지 방법으로 계산을 하였는데, 첫 번째는 Wallter와 Cohen 등[30]이 제안한 pseudo-potential 법을 이용하여 계산한 결과,  $(dE_g/dT)_{calc}=-8.5 \times 10^{-4}$  eV/oK 이었고, 두 번째는 Cohen과 Bergstresser 등[31]에 의한 pseudo-potential법을 이용하여 계산된 값은  $(dE_g/dT)_{calc}=-6.7 \times 10^{-4}$  eV/K로써 40% 이상 많은 차이가 난다. 그런데 이때에는 스핀-궤도 분리를 고려한 경우이고 스핀-궤도 분리를 고려하지 않았을 경우에는 실험적인 결과와 잘 일치함을 보여주었다. 이 같은 이론적인 계산에서 온도계수의 차이는 pseudopotential form factor의 선택에 따라 차이가 많이 나는 것으로 알려져 있다[32]. 따라서 Camassel 등[33]은 pseudopotential form factor를 18로 하여 계산된 온도계수의 값은  $(dE_g/dT)=-5.5 \times 10^{-4}$  eV/K 인데 본 연구결과와 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 온도에 따른 에너지 띵 간격의 변화는 다음과 같은 두 가지 열개(mechanism)로 설명된다[26]. 첫째로는 체적효과(volume effect)로서 온도에 의한 격자의 열팽창(dilation of the lattice) 때문에 전도대와 가전자대의 상대적인 위치가 이동함으로써 에너지 띵 간격이 확장되거나 축소하는 경우이다. 두 번째로는 온도에 의해 전자와 포논의 상호작용 때문에 나타나는 효과로서 대부분의 화합물 반도체는 이 요인에 의해 띵 간격이 변하게 된다. 이 같은 전자와 포논의 상호작용은 체적과 압력이

일정할 때 에너지 띠 끝에 있는 전자들의 상호작용 때문에 발생하며, 온도가 상승함에 따라 포논의 수가 증가하면 상호작용이 강하게 되기 때문에 전자와 포논의 상호작용에 기여한 부분이 온도에 의존하기 때문에 나타난다. 이러한 효과에 의한 띠 간격의 온도계수는 반도체의 경우가  $\sim 10^{-4}$  eV/K 정도이다. 따라서 본 연구에서 성장된  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정의 경우도 같은 order의 온도계수를 갖는데, 이 같은 요인 중에서 전자와 포논에 의한 효과가 지배적인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

수직 Bridgman 방법으로  $Mg_xZn_{1-x}Te(0.0 \leq X \leq 0.48)$  단결정을 성장하였다. 성장된 단결정의 결정구조는 X선 회절무늬를 통해 분석한 결과  $0.0 \leq X \leq 0.48$  성분영역에서 zincblende 구조를 가지고 있었다. 또한 성분이 증가함에 따라 격자상수값은  $6.103 \text{ \AA}(X=0.0)$ 으로부터  $6.239 \text{ \AA}(X=0.48)$ 까지  $a(X) = 6.103 + (0.33)X$ 를 만족하며 선형적으로 증가하였으며, 외삽법에 의해 얻어진 zincblende  $MgTe$ 의 격자상수는 약  $6.433 \pm 0.002 \text{ \AA}$ 로 주어졌다. 광전류 스펙트럼 측정 결과  $Mg_xZn_{1-x}Te(X=0)$  단결정의 에너지 띠 간격은  $4.2 \text{ K}$ 와  $294 \text{ K}$ 에서 각각  $2.380 \text{ eV}$ 와  $2.260 \text{ eV}$  이었다. 성분에 따른 광전류 스펙트럼은 성분이 증가함에 따라 광전류 peak가 단파장 쪽으로 이동하였으며, 성분에 따른 에너지 띠 간격의 변화는  $E_g(X) = b + (0.8)X$ 를 만족하는 선형적인 변화를 보였다. 외삽법으로부터 구한 zincblende  $MgTe$ 의 에너지 띠 간격은  $4.2 \text{ K}$ 와  $294 \text{ K}$ 에서 각각  $3.18 \text{ eV}$ 와  $3.06 \text{ eV}$ 로 주어졌다. 온도변화에 따른 광전류 측정에서 온도가 증가함에 따라 광전류 피크는 장파장쪽으로 이동하였고, 이로부터 결정된  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정의 에너지 띠 간격은 Varshni 식  $E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + \beta)$ 에 잘 따르고 있었다. 또한  $100 \text{ K}$  이상 온도에서  $Mg_xZn_{1-x}Te$  단결정의 온도계수  $dE_g/dT = -(5.6 \sim 6.1) \times 10^{-4} \text{ eV/K}$  이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2000년도 호원대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] J.C. Guillaume, J. Chevallier, J.F. Rommelure, G. Rouy and G. Revel, Phys. Rev. (1976) 725.

- [ 2 ] D. Barrier, B. Mantegu and A. Laugier, Solid state Commun 28 (1978) 525.
- [ 3 ] F. Elakkad, These de Doctorat d'Etat (Ph. D. Dissertation) Paris, Oct. (1975).
- [ 4 ] G.A. Saum and E.B. Hensley, Phys. Rev. 113 (1959) 1019.
- [ 5 ] S.D. Gromakov and H.I. Partala. Zh. fiz. Khim. 43 (1969) 276.
- [ 6 ] G. Revel, G.L. Pastol, J.C. Rouchaud, M. Fedoroff, J.C. Guillaume, J. Chevallier and J.F. Rommelure, J. Electronic Materials. 9 (1980) 165.
- [ 7 ] S.G. Parker, A.R. Reinberg, J.E. Pinnell and W.C. Holton, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 979.
- [ 8 ] G.A. Saum and E.B. Hensley, Phys. Rev. 113 (1959) 1019.
- [ 9 ] A. Kuhn, A. Chevy and M.-J. Naud, J. Crystal Growth. 9 (1971) 263.
- [ 10 ] Michel Luttmann, Francois Bertin and Amal Chabli, J. Appl. Phys. 78 (1995) 3387.
- [ 11 ] A. Waag, H. Heinke, S. Scholl, C.R. Becker and G. Landwehr, J. Crystal Growth. 131 (1993) 607.
- [ 12 ] A. Waag, G. Bacher, A. Jakobs, A. Forchel and G. Landwehr, J. Appl. Phys. 75 (1994) 5456.
- [ 13 ] A. Laugier, B. Montegu, D. Barbier, J. Chevallier, J.C. Guillaume and K. Somogyi, Phys. Stat. Sol.(b) 99 (1980) 319.
- [ 14 ] F. EL Akkad, S. Demian and J. Chevallier, J. Mat. Sci. 20 (1985) 165.
- [ 15 ] Karoly Somogyi, J. Chevallier, J.F. Rommelure, Jean Marine and B. Schaub, *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-26 (1979) 1198.
- [ 16 ] Sang-Jo Chung, Youngkyu Kwon, Chang-Sun Yoon, Byong-Ho Kim, Deok-joon Cha, Chang-Dae Kim, Wha-Tek Kim and C.U. Hong, J. Phys. Chem. Solids. 60 (1999) 799.
- [ 17 ] R. Passler, E. Griehl, H. Riepl, G. Lautner, S. Bauer, H. Preis, W. Gebhardt, B. Buda, D.J. As, D. Schikora, K. Lischka, K. Papagelis and S. Ves, J. Appl. Phys. 86 (1999) 4403.
- [ 18 ] G. Revel, J.L. Postol, J.C. Ronchand and M. Fedroff, J. Electronic Materials, 19 No. 1 (1980).
- [ 19 ] D. Barbier and A. Laugier, Solid state Communications, 23 (1977) 435.
- [ 20 ] Y.K. Jun, Ph. D. Thesis, (Kusan National University, 1999) p. 57.
- [ 21 ] J.B. Nelson and D.P. Riley, Proc. Phys. Soc. London, 57 (1945) 160.
- [ 22 ] Eunson. Oh, C. Parks, I. Mitkowsky, M. Dean Sciacca, A.J. Mayur and A.K. Rannadas, Phys. Rev B. 48 (1993) 15040.
- [ 23 ] Y.P. Varshni, Physica 34 (1967) 149.
- [ 24 ] M. Cardona and G. Harbeke, Phys. Rev. 137A (1965) 1467.
- [ 25 ] F. Elakkad, S. Demian and J. Chevallier, J. Material Science 20 (1985) 165.

- [26] D. Long, *Energy Bands in Semiconductors Interscience* (Wiley, New York, 1968) p. 51.
- [27] M. Aven and J. S. Prener, *Physics and Chemistry of II–VI compounds*, (Wiley, New York, 1967) p. 181.
- [28] R.E. Nahory and H. Fan. *Phys. Rev. Lett.* 17 (1966) 251; *Phys. Rev.* 156 (1967) 825.
- [29] Y.F. Tsay, S.S. Mitra and J.F. Vetelino, *J. Phys. Chem. Solids.* 34 (1973) 243.
- [30] J.P. Walter and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B*1 (1990) 2661.
- [31] M.L. Cohn and T.K. Berstreser, *Phys. Rev.* 141 (1966) 789.
- [32] J. Marine, T. Douville, Schaub, Langic, Gullaume, Rommelure and Chevallier, *J. Electroic Materials*, 7 No. 1 (1978).
- [33] J. Camassel, D. Auvergne, *Phys. Rev.* 12 (1975) 3218.