

## 화학수송법으로 성장한 $Cd_4GeSe_6$ 및 $Cd_4GeSe_6:Co$ 단결정에서 Energy Gap의 온도의존성 및 열역학함수 추정

### Temperature Dependence of Energy Gap and Thermodynamic Function Properties of Undoped and Co-doped $Cd_4GeSe_6$ Single Crystals by Chemical Transport Reaction Method

김 덕 태<sup>\*</sup>, 김 남 오<sup>\*\*</sup>, 최 영 일<sup>\*\*</sup>, 김 병 철<sup>\*\*</sup>, 김 형 곤<sup>\*\*</sup>, 현 승 철<sup>\*\*\*</sup>, 김 병 인<sup>\*\*\*\*</sup>, 송 찬 일<sup>\*\*\*\*\*</sup>

D.T. Kim,<sup>\*</sup> N.O. Kim,<sup>\*\*</sup> Y.I. Choi,<sup>\*\*</sup> B.C. Kim,<sup>\*\*</sup> H.G. Kim,<sup>\*\*</sup> S.C. Hyun,<sup>\*\*\*</sup> B.I. Kim,<sup>\*\*\*\*</sup> C.I. Song,<sup>\*\*\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>동아인재대학, <sup>\*\*</sup>조선이공대학, <sup>\*\*\*</sup>성화대학, <sup>\*\*\*\*</sup>송원대학, <sup>\*\*\*\*\*</sup> 조선대공과대학

#### Abstract

In this work  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  single crystals were grown by the chemical transport reaction method and the structure of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co$  single crystals were monoclinic structure. The temperature dependence of optical energy gap was fitted well to Varshni equation. Also, the entropy, enthalpy and heat capacity were deduced from the temperature dependence of optical energy gap.

#### 1. 서 론

Optoelectronic device, nonlinear optics, piezoelectric 등에 광범위한 응용이 기대되는  $II_4-IV-VI_6$  계열의 화합물 반도체는 가사 및 근적외 파장영역에서 광전감도가 우수하며, 고휘도의 형광을 나타내는 광전물질로 알려져 있다.<sup>[1, 2, 3]</sup>

특히 Cadmium 및 Zinc 화합물로 구성된  $II_4 IV VI_6$  ( $II=Cd, Zn, IV=Si, Ge, Sn, VI=S, Se, Te$ )에 대해서는 광전도도, 광 발광특성 등의 물성연구가 보고되고 있으며<sup>[4, 5, 6, 7]</sup> 최근에는 전이금속 불순물의 전자상태 및 광학적 특성에 대한 연구는 이론뿐만 아니라 실험면에서 많은 연구가 이루어져 왔다.<sup>[8, 9]</sup>

본 연구에서는  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  단결정의 기본물성을 규명하기 위해서 CTR (Chemical transport reaction) 방법으로 성장시켜 X-ray 회절 분석으로부터 결정구조를 밝혀내고, 단결정의 optical energy gap에 대한 온도의존성을 규명하였다. 또한 기초적인 열역학 함수인 entropy, enthalpy, heat capacity를 광학적 에너지갭의 온도의존성으로부터 추정하였다.

#### 2. 실험

##### 1. $Cd_4GeSe_6$ 및 $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$ 단결정의 성장

고순도(6N)의 Cadmium(Cd), Germanium(Ge), Selenium(Se)을 mole 비로 칭량한 후 Cd, Ge, Se 순으로 석영관에 넣고  $5 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 봉입하여  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$  단결정 성장용 앰플을 만들었다. 시료가 봉입된 석영관의 길이는 15cm 정도였다. 불순물로 첨가한 cobalt 금속(4N)분말은 2mole%로 칭량하여 넣었으며 이때 산화에 의한 오염을 최소로 줄이기 위하여 수소 분위기 내에서 환원하여 사용했다.

$Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$  단결정을 화학수송법(CTR)으로 성장시키기 위해서 수송매체로 iodine을 단결정성장용 앰플 1cm당 5mg의 비율로 칭량하여 넣었다.

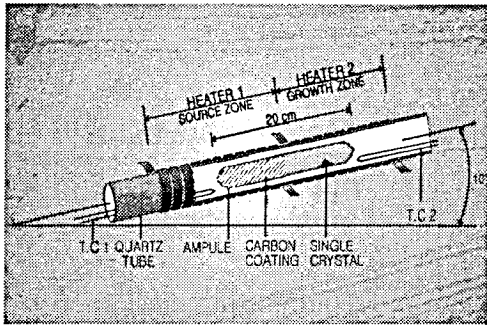


Fig. 1. Scheme of two zone furnace for growing  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$  single crystals by C.T.R. method.

단결정을 성장하기 위해 그림 1과 같이 two-zone으로 제작된 수평 전기로를 결정성장축과 source 축으로 나누고 source축 온도와 결정성장축의 온도를  $100^\circ C/hr$ 로 승온시켰다. 결정성장축의 잔류 불순물을 제거하기 위해서 결정성장축 온도를  $490^\circ C$ 로 하고 source축 온도를  $400^\circ C$ 에서 24시간동안 유지하였다. 결정성장축의 cleaning이 끝난 후, 결정성장축은 온도를  $490^\circ C$ 로 고정시키고 source 축은  $10^\circ C/hour$ 의 승온율로  $580^\circ C$ 까지 상승시켰으며 5일동안 유지하여 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정의 크기는  $5 \times 4 \times 2 mm^3$  이었으며 검은갈색을 띠고 있었으며 열기전력방법으로 측정 한 단결정 시편의 전기전도형은 n-type이었다.

## 2. $Cd_4GeSe_6$ 및 $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$ 단결정의 특성측정

결정의 구조 분석용 시료는 단결정을 분쇄하여 만든 분말을 사용하였으며, 광학적 특성 측정용 시료는 성장축에 수직인 c축 방향으로 절단하고 역학적 연마와 화학적 연마를 통하여 경면으로 만들어 사용하였다. 이 때 측정용 시편의 크기는 직경 3mm, 두께 0.3mm의 프리즘 형태이었다. 결정구조는 X-ray 회절선을 X-ray diffractometer 로 측정하고 회절선을 해석하여 구하였다. 광흡수 측정은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer(Hitachi, U-3400)에 Cryogenic system(Ait Product, CSA-202B)을 장치하여 만든 측정장치를 사용하여 10K-300K의 온도영역에서 측정하였으며 이때 반사에 의한 손실은 측정영역에서 5% 미만이기 때문에 고려하지 않았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 1. $Cd_4GeSe_6$ 및 $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$ 단결정의 결정구조

성장된  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$  단결

정의 구조를 분석하기 위해 분말 형태 시료를 XRD(X-ray Diffractometer)로 측정한 결과는 그림 2와 같다. 이 단결정들의 분말 시료로부터 얻은 X-ray 회절무늬는 (020), (004), (115), (026) 면에서 뚜렷한 회절 peak가 나타났다. 이 회절선 peak들로부터 구한 결정구조 형태는 monoclinic 구조이고, 격자상수는 순수한 결정에서는  $a=12.82 \text{ \AA}$ ,  $b=7.39 \text{ \AA}$ ,  $c=12.79 \text{ \AA}$ 이고  $\beta=109.33^\circ$  이었고 이 값은 Quenez group의<sup>[10]</sup> 값과 잘 일치하고 있다. Cobalt를 첨가한 단결정의 경우 격자상수는  $a=12.80 \text{ \AA}$ ,  $b=7.41 \text{ \AA}$ ,  $c=12.76 \text{ \AA}$ 이고  $\beta=109.75^\circ$  으로 주어졌다.

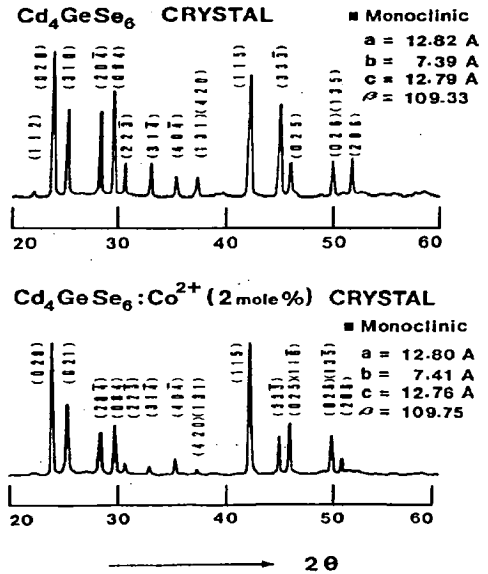


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$  crystalline powders.

### 2. $Cd_4GeSe_6$ 및 $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$ 단결정의 광학적 energy gap

Band gap 근처에서 광 흡수를 측정한 결과 cobalt를 불순물로 첨가한 결정이, 순수한 결정보다 band edge가 장파장 쪽으로 이동됨을 볼 수 있었다.  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$  단결정은 optical energy gap( $E_g$ )의 band 구조가 직접전이형이므로 직접전이형 반도체에서 성립하는 관계식<sup>[11]</sup>은

$$(ah\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \quad \text{-----(1)}$$

이며, 여기서  $a$ 는 광 흡수 계수이고  $h\nu$ 는 입사된 photon의 energy이다.

순수한 경우와 cobalt를 첨가한 단결정의 band gap 근처에서 광 흡수를 측정한 결과는 그림 3과

같다. 순수한  $Cd_4GeSe_6$  단결정에서 20K의 경우 641nm영역에서 급격한 광 흡수의 증가를 볼 수 있고, cobalt를 첨가한  $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$  단결정의 경우는 같은 측정 온도에서 band edge가 순수한  $Cd_4GeSe_6$  단결정에서 보다 훨씬 더 장파장인 683nm로 이동됨을 볼 수 있었다.

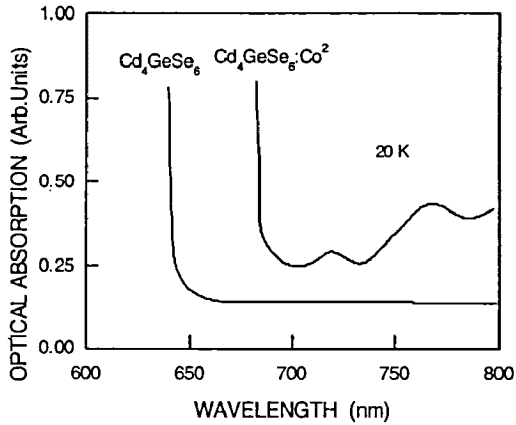


Fig. 3. Optical absorption spectrum of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$  single crystals.

그림 3의 optical absorption spectrum으로부터  $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계를 작도하면 그림 4와 같다.

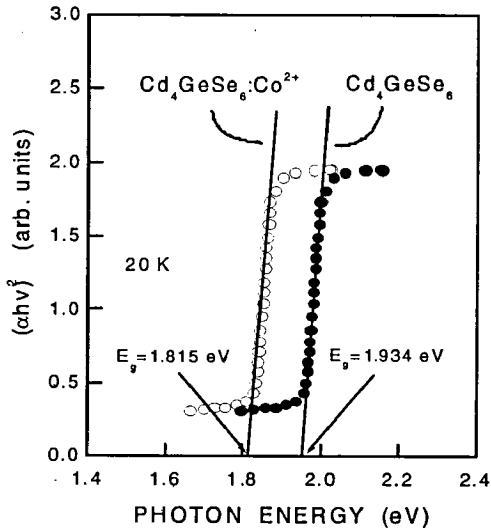


Fig. 4. Energy band gap of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$  single crystals.

그림 4에서  $(\alpha h\nu)^2=0$ 인 점을 외삽법으로 구하

면 (1)식에서 보여준 것과 같이 energy gap을 구할 수 있다. 20K에서 순수한  $Cd_4GeSe_6$  단결정의 energy gap은 1.934 eV 이었으며, cobalt를 첨가한  $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$  단결정의 energy gap은 1.815 eV으로 순수한 단결정에 비하여 감소하고 있음을 보여 준다.

Cobalt를 불순물 첨가한 경우 에너지 띠 간격 감소현상의 원인으로는 결정의 층만대 위에 cobalt 불순물이 acceptor 준위를 형성하게 되고 층만대 edge 사이의 띠 간격 감소가 생겨나서 여기에 광조사할 때 전자의 여기로 인해 나타나는 에너지 띠 간격 감소현상으로 보여지고 있으나 Sato 등<sup>[12]</sup>은  $CuAlSe_2$ ,  $CuGaSe_2$  등의 단결정 연구에서 donor ionization threshold에 기인한 것으로 보고하고 있다. 이러한 설명은 아직 이론적으로 명확하게 규명되지 못한 상태로 남아있다.

### 3. $Cd_4GeSe_6$ 및 $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$ 단결정의 광학적 energy gap 의 온도 의존성

온도영역 293K에서  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$  단결정의 광학적 energy gap은 각각 1.72eV, 1.60eV로 측정되었으며, 293K 온도영역 이하에서 온도 의존성은 그림 5와 같다.

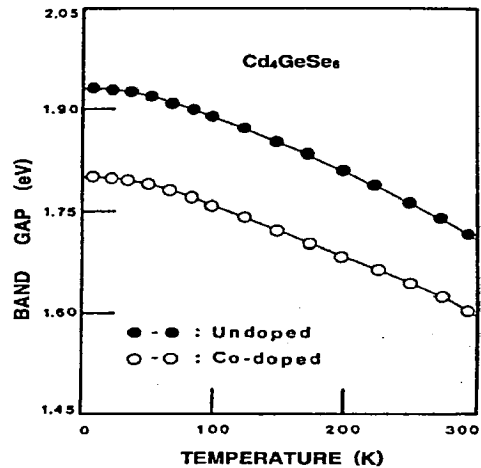


Fig. 5. Temperature dependence of the optical energy gaps of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$  single crystals.

반도체에서 에너지 띠간격이 온도에 따라 변화되는 원인으로는 격자의 열팽창으로 인해 에너지 띠간격이 변화하는 체적효과(volume effect)와 대부분의 화합물반도체에서 적용되는 electron-phonon의 상호작용에 기인하는 것으로 알려져 있으며 에너지 띠간격의 온도 의존성이 격자의 열팽창에 의한 체적효과에 의해서 띠간격의 온도계수( $dE_g/dT$ ) 값은 양(+)의 부호이고<sup>[13]</sup>

electron-phonon의 상호작용에 의한 경우에는 온도 계수(dE<sub>g</sub>/dT)가 음(-)의 부호를 나타내며 10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup>(eV/K) 정도의 차원<sup>[14]</sup>을 갖는다.

energy gap의 온도 의존성이 적용되는 실험적인 Varshni 방정식<sup>[15]</sup>은

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad \text{-----}(2)$$

와 같이 표현된다.

이로부터 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 와 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co(2mole%) 단결정들의 energy gap이 온도에 대하여 선형적인 의존성을 지님을 알 수 있으며 Varshni 방정식이 잘 적용됨을 볼 수 있다. 이 방정식으로부터 순수한 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 단결정의 경우 E<sub>g</sub>(0) = 1.935 eV 이며, α와 β는 각각 α = 8.8×10<sup>-4</sup> eV/K, β = 72K로 얻었고, 또한 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co (2mole%) 단결정의 경우는 E<sub>g</sub>(0) = 1.804 eV이며, α와 β는 각각 α = 8.6×10<sup>-4</sup> eV/K, β = 80K 이었다.

#### 4. Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 및 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co(2mole%)단결정의 열역학적 함수 추정

반도체내의 e-p 쌍(electron-hole pairs)의 chemical potential(μ<sub>p</sub> + μ<sub>n</sub>)에 의한 열역학적 energy gap과 광학적 energy gap 의 entropy S는 등가성을 가지며 다음과 같이 표현된다.<sup>[16]</sup>

$$\begin{aligned} \mu_n + \mu_p &= E_C - E_V = \Delta E_{CV} \text{ (Thermal)} \\ &= \left( \frac{\partial \Delta G^0}{\partial N} \right)_{P,T} = \left( \frac{\partial U^0}{\partial N} \right)_{V,S} \\ &= \Delta E_g \text{ (Optical)} \quad \text{-----}(3) \end{aligned}$$

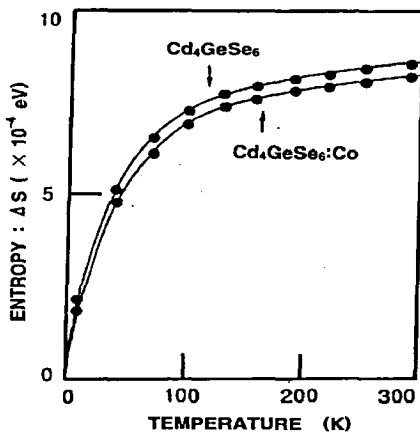


Fig. 6. Temperature dependence of the entropy of Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> and Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co(2mole%) single crystals.

온도 함수로써 e-p쌍의 형성에 의한 광학적 에너지 갭(E<sub>C</sub>-E<sub>V</sub>=E<sub>g</sub>)은 반도체의 melting point 이하에서 정상상태의 standard gibbs energy(ΔG<sup>0</sup>)로 표현할 수 있다. 따라서 측정온도 변화에 따라 광학적으로 측정된 energy gap (E<sub>g</sub>)으로부터 열역학적 함수의 물리량을 추정할 수 있으며, 특히 광학적으로 구한 이들 열역학적 함수들은 상온 이하에서 잘 적용됨이 알려져 있다. 에너지 갭(E<sub>g</sub>)의 온도 의존성을 나타내는 Varshni 방정식으로부터 entropy(S<sub>cv</sub>), heat capacity(C<sub>cv</sub>), enthalpy(H<sub>cv</sub>)값은

$$\begin{aligned} E_g &= H_{CV} - TS_{CV} \\ S_{CV} &= -\frac{d}{dT} (E_g) \\ H_{CV} &= E_g - T \frac{d}{dT} (E_g) \\ C_{CV} &= T \frac{d^2}{dT^2} (E_g) \quad \text{-----}(4) \end{aligned}$$

와 같이 표현<sup>[17]</sup>된다.

그림 6은 Varshni 방정식이 갖는 광학적 에너지 갭의 온도 의존성으로부터 계산된 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 와 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co(2mole%) 단결정에서 entropy 의 온도의존성을 보여주고 있다. 상온으로 갈수록 entropy의 증가율이 일반적인 반도체의 경우와 같이 감소하고 있음을 확인할 수 있으며, 순수한 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 단결정과 cobalt를 불순물로 첨가한 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co(2mole%) 단결정 모두 상온이하에서 entropy 값은 10<sup>-4</sup>eV/K 이내에 존재한다.

그림 7은 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 와 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co(2mole%) 단결정에서 heat capacity 의 온도의존성을 계산한 결과를 보여주고 있다. Heat capacity값은 일정온도에서 최대 값을 이룬 후 상온으로 갈수록 낮아지고 있음을 확인할 수 있고, heat capacity 의 최대 값인 Schottky anomalous peak 값은 Varshni 방정식의 상수 β의 약 1/2값이 된다. 순수한 경우와 cobalt를 첨가한 단결정의 경우 Schottky anomalous peak 값은 각각 35K에서 2.601×10<sup>-4</sup> eV/K와 40K에서 2.548×10<sup>-4</sup> eV/K 값을 얻었다.

Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 와 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co(2mole%) 단결정에서 에너지 띠간격의 온도의존성으로부터 enthalpy 의 온도의존성을 계산한 결과를 그림 8에서 보여주고 있다. 순수한 경우와 cobalt를 첨가한 경우 모두 40~220K영역 부근에서 변화율이 증가함을 볼 수 있다. Cobalt를 첨가한 경우 순수한 경우보다 enthalpy값은 작은 값을 갖는다. 이것은 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 단결정의 valence band에 Co<sup>2+</sup> ion 이 acceptor 준위로 merging 된 형태로 존재하기 때문에 순수한 단결정에서 보다 cobalt를 첨가한 Cd<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co(2mole%) 단결정의 경우 energy gap 이 감소하게 된다고 해석할 수 있다.

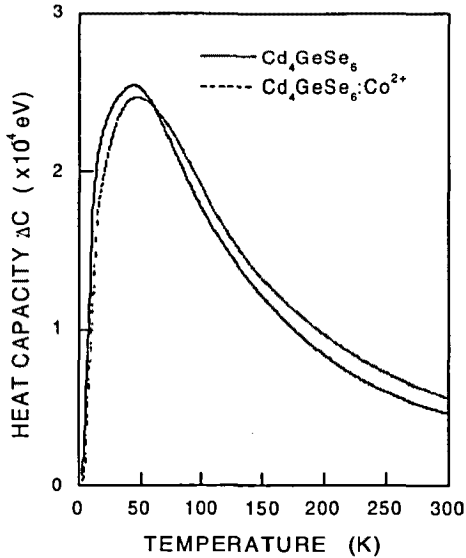


Fig. 7. Temperature dependence of the heat capacity of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co$  single crystals.

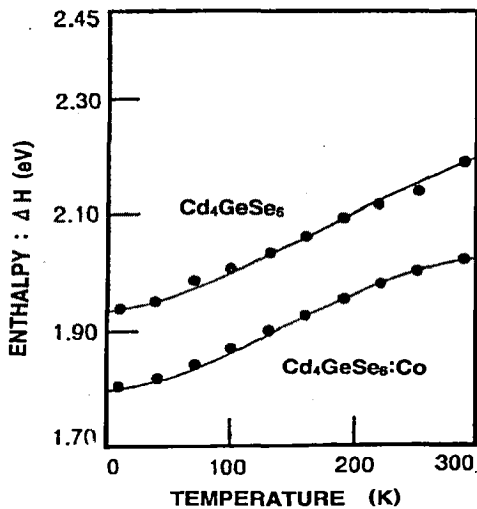


Fig. 8. Temperature dependence of the enthalpy of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co$  single crystals.

#### 4. 결 론

Chemical Transport Reaction 방법으로 성장시킨  $Cd_4GeSe_6$  및  $Cd_4GeSe_6:Co(2mole\%)$  단결정의 구조는 monoclinic 구조이고, 격자상수는 순수한 결정에서는  $a=12.82\text{\AA}$ ,  $b=7.39\text{\AA}$ ,  $c=12.79\text{\AA}$  이고  $\beta=109.33^\circ$  이고, cobalt를 첨가한 경우 격자상수는  $a=12.80\text{\AA}$ ,  $b=7.41\text{\AA}$ ,  $c=12.76\text{\AA}$  이고  $\beta=109.75^\circ$  일었다. 광학적 energy gap의 온도의존성은 Varshni

의 형식에 잘 적용되었으며, 이때 구한 상수값 순수한  $Cd_4GeSe_6$  단결정의 경우  $E_g(0)=1.935\text{eV}$  이며  $\alpha=88 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,  $\beta=72\text{K}$ 로 얻었고, 또한  $Cd_4GeSe_6:Co$  단결정의 경우는  $E_g(0)=1.804\text{eV}$  일때,  $\alpha=8.6 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,  $\beta=80\text{K}$ 로 얻었다. 광학적 energy gap의 온도의존성으로부터 열역학 기본함수인 entropy, enthalpy, heat capacity를 추정할 결과 entropy 값은  $10^{-4} \text{ eV/K}$ 이내에 존재한다는 것을 알 수 있었다. heat capacity값은 일정 온도에서 최대값을 이룬 후 상온으로 갈수록 낮아지는 현상을 확인할 수 있었으며 enthalpy는 40~220K 영역에서 부근에서 변화율이 커짐을 볼 수 있었다.

#### 참고문헌

1. M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, "Redetermination de la Structure du Sulfure de Cadmium et de Germanium,  $Cd_4GeSe_6$ ", Acta Cryst. C51, pp.1966-1968, 1995.
2. D. T. Kim, "Optical Absorption Spectra of Undoped and Co-doped  $Cd_4GeSe_6$  Single Crystals", J. Mat. Sci. Lett. 12, p.1160, 1993.
3. D. T. Kim, "Optical properties of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  Single Crystals", Bulle. of Kor. Phys. Soc. 15-2 Ka-Po55, p.309, 1997.
4. E. Kaldis, et al., " $Cd_4Si_6$  and  $Cd_4Si_6Se_6$ , New Ternary Compounds", J. Electro. Chem. Soc. 114-10, pp.1074-1076, 1967.
5. M. Nitta, H. Kawashima, M. Haradome, "Optical properties of  $Cd_4Si_6$ ", Oyo Buturi 40, pp.158-162, 1971.; 41, pp.351-355, 1972.
6. D. T. Kim, et al., "Photoluminescence Study on  $Cd_4GeSe_6$ ", Phys. Status Solidi(a) 127, pp.K151-155, 1991.
7. D. T. Kim, "Optical properties of Undoped and Co-doped  $Zn_4GeSe_6$  Single Crystals", Bulle. of Kor. Phys. Soc. 14-3 Ka-Po046, p.526, 1996.
8. 김덕태, 유기수, " $Cd_4GeSe_6$  단결정의 광학적특성에 관한 연구", 새물리 31, p.467, 1991.
9. D. T. Kim, "Optical properties of  $Cd_4GeSe_6$  and  $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$  Single Crystals", Proc. of ICTMC 11 Salford. p.121, 1997.
10. P. Quenez, et al., "Etude du systeme  $GeSe_2-CdSe$  Identification du compose  $Cd_4GeSe_6$ ", C. R. Acad. Sc. Paris. 268. p.2294, 1969.
11. J. J. Pankove, "Optical Processes in Semicon.", Dover Pub. Co. New York, pp.36~37. 1971.
12. K. Sato et al, Proc. of ICTMC-7 Snowmass.(MRS, Pittsburgh, 1987) pp.459. 1986.

13. D. Long, "Energy Band in Semiconductors" Interscience, New York. p.50, 1968.
14. R.H. Bube, "Photoconductivity of Solides" Wiely Pub. New York. p.238, 1960.
15. Y.P. Varshni, "Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors", Physica 34, p.149, 1967.
16. C. J. Glassbrenner and G. A. Slack, Phys. Rev. 134-20, p.165, 1985.
17. C.D. Thurmond, "The Standard Thermodynamic Functions for the formation of Electrons and holes in Ge, Si, GaAs and GaP" J.Electrochem.Soc., Solid-State Science and Tech. 122, p.1135,(1975)