

## Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 성장

김덕태, 송민중, 김형곤\*  
동아인재대학, 광주보건대학, 조선이공대학\*

## Crystal Growth of Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> Single Crystals

D.-T. Kim, M.-J. Song, H.-G. Kim\*  
Dong-a College, Kwang-ju Health College, Chosun College of Sci. & Tech\*\*.

### Abstract

In this paper, author describe the undoped and Co<sup>2+</sup>(0.5mole%) doped Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub> single crystals were grown by the chemical transport reaction(CTR) method. The grown single crystals crystallize in the monoclinic structure of space group Cc and have the direct band gap structure. The energy gaps of them are 1.68 eV for Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub> and 1.50 eV for Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> at 300K respectively.

**Key Words** : Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub>, Monoclinic, Optical energy gap, C.T.R., Absorption.

### I. 서 론

단결정의 성장과 그 구조해석에 관한 연구가 Nitsche<sup>[1]</sup> 등에 의해 최초로 수행된 A<sub>4</sub>BX<sub>6</sub> (A=Cd, Zn, Hg; B= Si, Ge, Sn; X=S, Se, Te)형의 삼원화합물 반도체는 근자외, 가시 및 근적외광 파장영역에서 광전감도가 우수하며, 고휘도의 형광을 나타내는 wide band gap 광전물질로 알려져 있다.

Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub><sup>[2]</sup>, Cd<sub>4</sub>SiS<sub>6</sub><sup>[3]</sup> 화합물반도체의 단결정 성장, 광전도도 특성, 광발광특성 등이 연구 보고 되었고, 화학수송법으로 성장시킨 Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> 단결정에서 photoluminescence기구 규명<sup>[4]</sup> Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub>: Co<sup>2+</sup> 단결정에 첨가한 cobalt ion에 의한 불순물 광흡수특성이 연구 보고된 바 있다<sup>[5]</sup>.

본 연구는 광전 디바이스재료로 응용 가능한 Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub> 및 Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 성장방법과 기본물성 규명을 위해 화학수송법으로 Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub> 단결정을 성장시키고 X-ray 회절분석으로부터 결정구조 및 격자상수를 구하였으며 성장된 단결정의 조성을 분석하고 광흡수 특성을 측정하여 광학적 energy gap을 환산하였다.

### II. 실험

#### 2.1 Ingot 합성

두께 2mm×직경 10mm×길이 150mm의 투명석영관 내에 고순도(99.9999%)의 cadmium, tin 과 selenium shot를 mole비로 칭량하고 5×10<sup>-6</sup>torr로 봉입하여 Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub> 및 Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> ingot를 합성하였으며 이때 cobalt 불순물은 합성시 2mole% 의 cobalt metal(99.99%)을 첨가하였다.

#### 2.2 CTR용 전기로 제작

단결정 성장용 CTR용 전기로는 heater 1, heater 2의 2단으로 분리 구성하고 크로멜-알루멜 열전대를 사용하였으며

각각 온도영역에서 ±0.8℃ 범위로 안정시켰다. 합성된 Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub> 및 Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> ingot를 수송매체 iodine(5mg/cc)과 함께 5×10<sup>-6</sup> torr로 봉입하여 단결정성장용 ampoule을 만들고 온도반전법<sup>[6]</sup>을 사용하여 성장부를 클리닝하였다. 시료는 10℃/hr의 승온률로 승온하여 시료증발측(source)은 580℃로 유지하고, 단결정 성장측(grown)은 490℃로 조절하여 7일 동안 성장된 단결정은 흑갈색의 5mm×3mm×3mm 크기였다.

#### 2.3 단결정의 특성 측정

Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub> 및 Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> ingot의 조성은 EDXMA(Link An-85S)으로 분석하였으며 X-ray diffractometer (Rigaku, Gigerflex, Japan)로 측정된 분말 시료의 회절 피크를 분석하여 단결정의 결정구조와 격자상수를 구하였다.

광학적 특성 측정용 시편은 두께 0.5mm까지 경면 연마하여 원형 광 투과 창이 있는 동판에 부착하고 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (Hitachi, U-3400)에 Cryogenic system(Air Product, CSA-202B)을 장치하고 측정하였다. 측정시 reference는 Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub> 는 MgO를, Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 는 순수한 Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub> 단결정을 사용하였다.

### III. 실험 결과의 고찰

Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub> 및 Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 결정구조는 monoclinic구조<sup>[7]</sup>였으며, X-ray 회절무늬는 ( 0 2 0 ), ( 0 0 4 ), ( 1 1 5 ), ( 0 2 5 ), ( 0 2 6 )면 등에서 뚜렷한 회절 peak들이 나타났다. 격자상수는 Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub>의 경우 a =12.35 Å, b =7.15 Å, c=12.41 Å, β=108.43, Cd<sub>4</sub>SnSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup>의 경우는 a=12.46 Å, b=7.82 Å, c=12.58 Å, β=105.41 이었다. 이 격자상수는 Julien-Pouzol<sup>[7]</sup>, Quenez group<sup>[8]</sup>, 그리고 Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정에서 D.T.Kim<sup>[5]</sup>의 값과 잘 일치하고 있다.

#### IV. 결론

화학수송법으로  $Cd_4SnSe_6$  및  $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$  단결정을 성장시켰다. 결정구조는 monoclinic 이었으며  $Cd_4SnSe_6$ 의 경우 격자상수는  $a=12.35\text{\AA}$ ,  $b=7.15\text{\AA}$ ,  $c=12.41\text{\AA}$ ,  $\beta=108.43$ ,  $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$ 의 경우  $a=12.46\text{\AA}$ ,  $b=7.82\text{\AA}$ ,  $c=12.58\text{\AA}$ ,  $\beta=105.41$  이었고 energy gap은 직접전이형으로  $Cd_4SnSe_6$ 는  $1.68\text{eV}$ ,  $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$ 는  $1.50\text{eV}$  이었다.

#### Acknowledgments

This work was supported by Dong-A college Research Fund, 2004.

#### 참고 문헌

- [1] R. Nitsche, J. Phys. Chem. Solids 21, 199 (1961).
- [2] E. Kaldis and R. Widmer, J. Phys. Chem. Solids 26, 1697 (1965).
- [3] M. Nitta, H. Kawashima, and M. Haradome, Appl. Phys.(Jpn.) 40, 158(1971) 41, 351 (1971).
- [4] D. T. Kim et al, Phys. Stat. Sol. (a) 127, K151 (1991).
- [5] D. T. Kim, K. S. Yu, C. D. Kim, H. L. Park and W. T. Kim, J. Mat. Sci., 12, 1160 (1993).
- [6] C. Paorici, L. Zanotti and G. Zucalli, J. Cryst. Growth 43, 705 (1978).
- [7] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, Acta Cryst. C51, pp.1966-1968, 1995.
- [8] P. Quenez and P. Khodadad, Compt. Rend. Acad. Soc. (London)57, 160(1945).

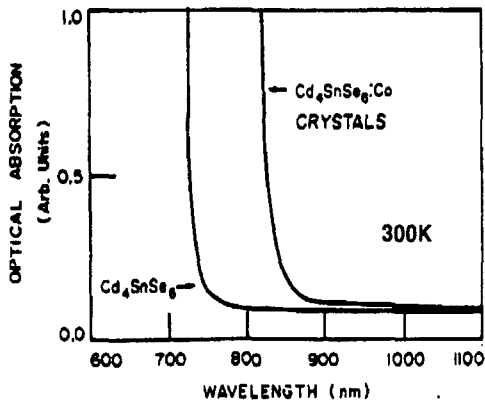


그림 1.  $Cd_4SnSe_6$  및  $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$  단결정의 광 흡수 스펙트럼( 300K )

성장축과 평행하게 경면 연마한 시료로 측정된 광 흡수 특성은 그림 1과 같이  $Cd_4SnSe_6$ 의 경우 738nm에서,  $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$ 는 826nm에서 각각 광 흡수가 급격하게 증가되었다.

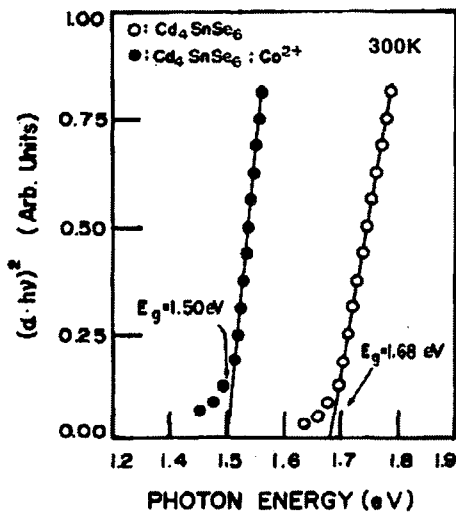


그림 2.  $Cd_4SnSe_6$  및  $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$  단결정의 에너지갭(300K).

$Cd_4SnSe_6$  및  $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$  단결정에서  $(\alpha \cdot hv)^2$ 과  $hv$ 의 관계를 그리면 그림 2와 같고  $(\alpha \cdot hv)^2=0$  인 점을 외삽법으로 구하면 광학적 energy gap 은  $Cd_4SnSe_6$  단결정은  $1.68\text{eV}$ ,  $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$  단결정은  $1.50\text{eV}$ 으로 환산된다.  $Cd_4SnSe_6:Co^{2+}$ 의 에너지 갭은 순수한 것에 비하여  $0.18\text{eV}$ 가 작다. 광학적 energy gap 이 감소하는 현상은 불순물로 첨가된 cobalt 가 충전대 위에 acceptor 준위를 만들고, 이 준위의 폭은 첨가한 cobalt양이 증가할 때 증가하여 이 acceptor 준위와 충전대 끝단사이의 간격이 좁아진다. energy gap 감소현상의 원인은 광조사시 이 acceptor준위로부터 전자가 여기되기 때문으로 설명할 수 있다.