

Photoferroelectric 반도체의 광학적 특성 연구 IV.[†]
(**SbSI : V, SbSeI : V, BiSI : V, BiSeI : V, SbSI : Cr, SbSeI : Cr,**
BiSI : Cr, BiSeI : Cr, SbSI : Ni, SbSeI : Ni, BiSI : Ni 및 BiSeI : Ni
단결정의 광학적 특성에 관한 연구)

오석균 · 현승철 · 윤상현 · 김화택 · 김형곤* · 최성휴**
윤창선*** · 권숙일****

전남대학교 자연과학대학 물리학과, *조선대학교 병설 공업전문대학 전기과
조선대학교 자연과학대학 물리학과, *군산대학교 자연과학대학 물리학과
****서울대학교 자연과학대학 물리학과
(1993년 5월 4일 접수)

Optical Properties of Photoferroelectric Semiconductors IV.
(**Optical Properties of SbSI : V, SbSeI : V, BiSI : V, BiSeI : V, SbSI : Cr,**
SbSeI : Cr, BiSI : Cr, BiSeI : Cr, SbSI : Ni, SbSeI : Ni, BiSI : Ni and
BiSeI : Ni Single Crystals)

Seok-Kyun Oh, Seung-Cheol Hyun, Sang-Hyun Yun, Wha-Tek Kim,
Hyung-Gon Kim*, Sung-Hyu Choe**, Chang-Sun Yoon***
and Sook-Il Kwon****

Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757
**Department of Electrical Engineering, TJC, Chosun University, Kwangju 501-759*
***Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759*
****Department of Physics, Kunsan National University, Kunsan 573-800*
*****Department of Physics, Seoul National University, Seoul 151-742*
(Received May 4, 1993)

요 약 - SbSI : V, SbSeI : V, BiSI : V, BiSeI : V, SbSI : Cr, SbSeI : Cr, BiSI : Cr, BiSeI : Cr, SbSI : Ni, SbSeI : Ni, BiSI : Ni, 및 BiSeI : Ni 단결정을 고순도(99.9999%)의 성분원소에 혼합물을 투명석영관내에 넣고, 1×10^{-6} mmHg의 진공에서 봉입하여 합성한 ingot를 사용하여, 수직 Bridgman 방법으로 성장시켰다. 성장된 단결정의 구조는 orthorhombic 구조이며, 광학적 energy band gap 구조는 간접전이형 이었고, energy gap의 온도의존성은 상전이에 관계되는 2개의 변곡점이 나타났으며, 연속된 영역에서는 Varshni 방정식을 만족하였다. 첨가한 3d 불순물(V, Cr, Ni)은 모결정의 T_d 대칭을 갖는 주격자점에 +2가 ion으로 위치하며, 이들 ion의 energy 준위간의 전자전이에 의하여 불순물 광흡수 peak가 나타난다.

Abstract - Single crystals, SbSI : V, SbSeI : V, BiSI : V, BiSeI : V, SbSI : Cr, SbSeI : Cr, BiSI : Cr, BiSeI : Cr, SbSI : Ni, SbSeI : Ni, BiSI : Ni, and BiSeI : Ni were grown by the vertical Bridgman method. It is found that the grown single crystals have an orthorhombic structure and the indirect optical transitions. The temperature dependence of energy gap shows the two reflection point related with the phase transitions and is well fitted with Varshni equation in the continuous region. The optical absorption peaks due to the doped impurities (V, Cr, and Ni) are respectively attributed to the electron transitions between the split energy levels of V^{2+} , Cr^{2+} and Ni^{2+} ions sited at T_d symmetry of the host lattice.

[†] 본 연구는 1992년도 교육부 기초과학연구소 육성연구비의 지원에 의한 것임.

1. 서 론

SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정은 orthorhombic 구조로써 상온에서 energy gap이 각각 1.97 eV, 1.68 eV, 1.58 eV 및 1.32 eV로 주어지며, 가시광 및 근적외광 영역에서 높은 광전감도를 갖고 있는 강유전성 광전반도체이다.

SbSI 및 BiSI 단결정은 1차 상전이 온도 각각 295 K 및 155 K로 주어지고, 2차 상전이온도는 233 K로 주어진다. SbSeI 및 BiSeI 단결정은 1차 상전이가 일어나지 않고 2차 상전이만 일어나며, 2차 상전이 온도는 각각 233 K 및 133 K로 주어진다[1]. 이들 단결정에서 이러한 상전이 온도는 시료의 순도, 단결정성장시 산화로 인하여 sulfur가 oxygen으로 치환되는 상태, 측정용 시료의 가공방법에 따라서 변화되고[2], 불순물을 첨가할 때 첨가된 불순물이 주 원자와 치환되어서 나타나는 결정구조의 변화 및 결정내부의 원자와 원자간의 결합상태의 변화로 인하여 상전이 온도가 변화되기 때문에, 불순물 첨가에 의한 특성제어는 중요한 연구대상의 하나이다[3].

3d 물질을 불순물로 첨가할 경우, 3d 물질이 갖는 광학적 특이성 때문에 특이한 광학적 특성이 나타나고, 강유전체의 성질도 변화될 것이 예상되고 있으나, 3d 물질의 용점이 높아서 결정성장시 유리되어 모결정내에 균일하게 분포되지 못하므로 양질의 시료를 얻기가 어렵기 때문에 아직까지 많은 연구가 보고되지 못하고 있다. 본인의 연구실에서는 3d 물질인 cobalt, nickel 등의 불순물을 첨가한 SbSI : Co, SbSeI : Co [4], SbSI : Ni[5], SbSeI : Ni[6], $SbS_{1-x}Se_xI$: Co[7] 및 BiSI : Co, BiSeI : Co[8]에 대한 연구를 시도하여 보고한 바 있다. 그러나 3d 불순물에 의한 광학적 특성의 변화에 대한 조직적인 연구는 계속하여 연구할 필요가 있는 실정이다.

본 연구는 3d 불순물 첨가에 의한 SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정의 물성변화를 규명하기 위한 기초연구로, SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정에 3d 불순물인 vanadium(V), chromium(Cr) 및 nickel(Ni)을 첨가하여 ingot를 합성하고, Bridgman 방법으로 단결정을 성장시켜서, 광흡수 특성을 10~300 K의 온도영역에서 측정하였다. 광흡수 측정 data를 해석하여 energy gap의 온도의존성을 구하고, energy gap의 온도의존성과 상전이점과의 상관관계를 규명

하였으며, V, Cr, Ni 등의 3d 불순물을 첨가했을 때 나타나는 불순물 광흡수특성에 결정장 이론[9]을 도입하여 불순물 광흡수의 원인을 규명하였다.

2. 실 험

2.1. Ingot 합성

고순도(99.9999%)의 antimony(Sb), bismuth(Bi), sulfur(S), selenium(Se) 및 iodine(I)을 mole 비로 칭량한 후 내부를 깨끗이 세척한 투명석영관내에 I, S, Se, Sb, Bi 순으로 넣고, 배기하여 1×10^{-6} mmHg의 진공에 도달될 때 봉입하여 합성용 ampoule을 만들었다. 첨가한 불순물은 금속(99.99%) 상태의 분말을 수소분위기속에서 열처리하여 2 mole%의 양을 합성시 넣었으며, 결정성장시 석영관내부의 증기상태로 존재하므로 손실된 iodine을 보충하기 위하여 8.6 mole%의 iodine을 과잉으로 첨가하였다. 합성시료의 양은 20 g 정도로 하였다.

진공봉입된 합성용 ampoule을 온도분포가 균일한 관성전기로의 중앙에 장치한 후 50°C/hr의 승온속도로 300°C까지 승온시키고, 300°C에서 24시간 동안 유지시킨 후, 300°C에서 600°C로 승온시켜 24시간 동안 유지한 후, 다시 700°C까지 승온시켜 50시간 동안 유지하여 시료가 완전히 용융된 후 서냉하여 ingot를 합성했다. 합성시 균일한 합성이 되도록 ampoule을 1 rpm의 속도로 좌우로 7회전씩 반복하여 회전시켰으며, ingot 합성여부는 X-ray 회절선을 해석하여 확인했다.

2.2. 단결정 성장

합성된 ingot를 끝을 뾰족하게 세공하여 결정성장 용으로 만든 투명석영관내에 넣고, 1×10^{-6} mmHg의 진공하에서 봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이 ampoule을 3 mm/hr의 균일한 속도로 하강시켜서 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 c축 방향으로 성장되었으며, 표면에 전형적인 침상 및 나뭇잎 형상의 무늬가 나타났다.

2.3. 특성측정 방법

광흡수특성 측정용 시료는 c축 방향으로 두께 1 mm로 절단한 관형시료의 표면을 역학적 연마와 화학적 연마를 하여 경면으로 만들어 사용했으며, 구조

및 조성분석용 시료는 단결정을 분쇄하여 만든 분말을 사용했다.

단결정의 조성은 원자흡광법으로 조사하였다. Stoichiometric 조성으로 출발한 단결정은 iodine이 부족했으나, iodine을 8.6 mole% 과잉으로 첨가한 경우는 stoichiometric 조성을 만족하는 단결정이 성장되었다. 단결정의 결정구조는 X-ray 회절선을 X-ray diffractometer로 측정하고, 회절선을 해석하여 구하였다.

광흡수 특성은 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3400)에 Cryogenic system(Air Product, CSA-202B)을 장치하여 만든 측정장치를 사용하여 10~300 K의 온도영역에서 측정하였다. 3d 불순물 첨가시 나타나는 불순물 광흡수 특성은 참조용 시료에 3d 불순물을 첨가하지 않은 순수한 단결정을 사용하여 측정함으로써, 3d 불순물에 의한 특성만 나타나도록 하여 측정했다.

3. 실험결과와 고찰

3.1. V, Cr, Ni을 첨가한 SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정의 결정구조

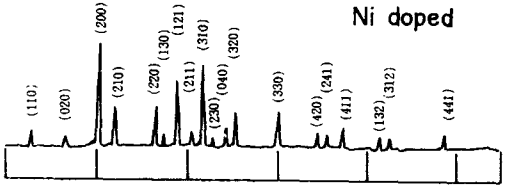
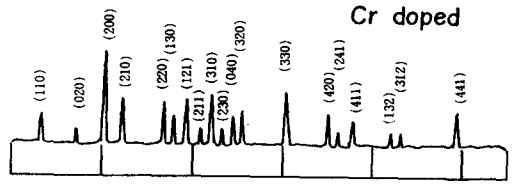
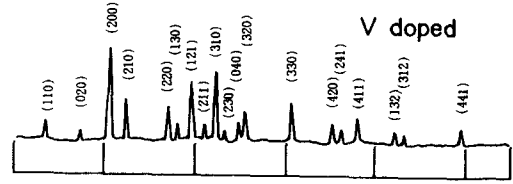
성장된 단결정 분말을 사용하여, X-ray 회절법으로 회절선을 구하고 회절선을 해석하면, 이들 결정의 결정구조는 orthorhombic 구조로 주어진다. SbSI : V, SbSI : Cr, SbSI : Ni 단결정의 경우, X-ray 회절무늬는 그림 1과 같으며, SbSI : V 단결정에서 격자상수는 $a = 8.451 \text{ \AA}$, $b = 10.181 \text{ \AA}$, $c = 4.187 \text{ \AA}$ 으로 주어지고, SbSI : Ni 단결정에서는 $a = 8.057 \text{ \AA}$, $b = 10.199 \text{ \AA}$, $c = 4.066 \text{ \AA}$ 이며 SbSI : Cr 단결정에서 $a = 8.480 \text{ \AA}$, $b = 10.120 \text{ \AA}$, $c = 4.080 \text{ \AA}$ 으로 주어진다. SbSeI : V, SbSeI : Cr, SbSeI : Ni, BiSI : V, BiSI : Cr, BiSI : Ni, BiSeI : V, BiSeI : Cr, BiSeI : Ni 단결정에서 격자상수 값과 그림 1에서의 격자상수값은 표 1에 표시했다. SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정에 3d 불순물인 V, Cr 및 Ni를 2 mole% 첨가할 때 격자상수는 약간씩 변화되었으며, 규칙적인 변화는 관측할 수 없었다.

3.2. V, Cr, Ni을 첨가한 SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정의 광학 energy gap

V, Cr, Ni을 첨가한 SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정은 상유전체상이나 강유전체상에서 다같이 간접 전이형 energy band 구조를 갖고 있기 때문에[10],

SbSI (V, Cr, Ni) POWDER

Orthorhombic



10 20 30 40 50 60
Deg (2θ)

그림 1. SbSI : V, SbSI : Cr 및 SbSI : Ni 단결정의 X-ray 회절무늬.

입사광 energy $h\nu$, 광흡수계수 α 와 energy gap(E_g) 사이에는

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu - E_g) \tag{1}$$

의 관계가 성립한다[11]. 단결정의 광흡수계수 α 는 단결정의 두께를 $d(\text{cm})$ 라고 할 때 optical density (OD)와는

$$(\alpha) = 2.303 \frac{1}{d} (\text{OD}) \tag{2}$$

의 관계가 있다. V, Cr, Ni을 불순물로 첨가한 SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정의 광투과 특성을 10~300 K의 온도영역에서 구하면 SbSI : Ni 단결정의 경우는 그림 2와 같으며, SbSeI : V 및 SbSeI : Cr 단결정의 경우는 그림 3 및 그림 4와 같다. 다른 단결정도 그림 2, 그림 3 및 그림 4와 유사하게 광투과

표 1. V, Cr, Ni를 첨가한 V^A-VI^A-VII^A 단결정의 격자상수(Å)

Impurity Compounds	L. C.	pure	V	Cr	Ni
		SbSI	a(Å)	8.527	8.057
	b(Å)	10.140	10.199	10.181	10.120
	c(Å)	4.089	4.066	4.187	4.080
SbSeI	a(Å)	8.698	8.698	8.692	8.600
	b(Å)	10.412	10.453	10.462	10.330
	c(Å)	4.127	4.033	4.049	4.020
BiSI	a(Å)	8.462	8.313	8.125	8.198
	b(Å)	10.153	10.192	10.183	10.143
	c(Å)	4.145	4.125	4.178	4.135
BiSeI	a(Å)	8.713	8.523	8.673	8.536
	b(Å)	10.542	10.578	10.596	10.453
	c(Å)	4.193	4.091	4.052	4.030

L. C.= Lattice constant.

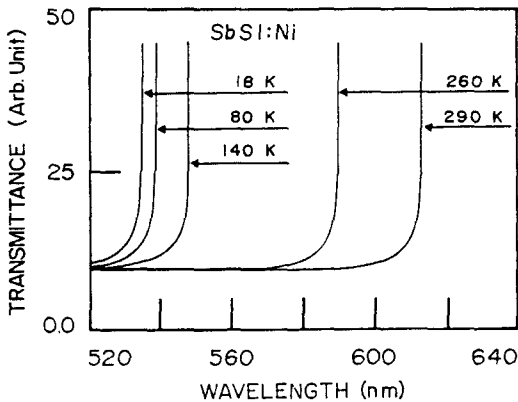


그림 2. SbSI:Ni 단결정의 광투과 spectrum.

특성이 주어졌다. 시료의 두께를 0.72 mm로 균일하게 하여 구한 광투과 특성으로부터 OD spectrum을 구하고 (1)식을 사용하여 광흡수 계수 α 를 구한 다음 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 과 $h\nu$ 와의 관계를 작도하면, SbSI:V 단결정의 경우는 그림 5와 같으며, SbSI:Cr 및 SbSI:Ni 단결정의 경우는 그림 6 및 그림 7과 같이 주어지고, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정에서도 동일한 특성으로 주어졌다.

그림 5, 그림 6 및 그림 7에서 외삽법을 사용하여 $(\alpha h\nu)^{1/2}=0$ 인 점을 구하면 (1)식에 의해 energy gap이 된다. 290 K에서 V, Cr, Ni이 첨가된 SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정의 광학적 energy gap은 표 2와

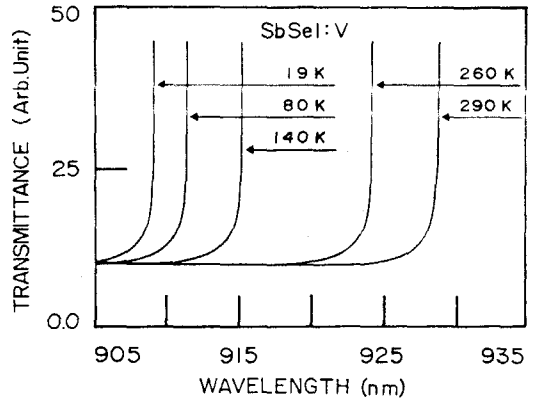


그림 3. SbSeI:V 단결정의 광투과 spectrum.

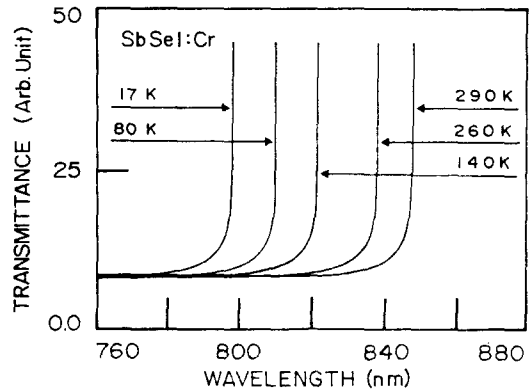


그림 4. SbSeI:Cr 단결정의 광투과 spectrum.

같다. 순수한 SbSI 단결정의 경우 290 K에서 energy gap이 1.963 eV로 주어지지만 불순물로 V, Cr, Ni를 첨가하는 경우 1.796 eV, 1.979 eV 및 2.024 eV로 주어진다. SbSeI 단결정의 경우는 V, Cr, Ni를 첨가한 경우 각각 1.336 eV, 1.458 eV, 1.437 eV로 주어지지만 순수한 경우는 1.674 eV로 주어진다. BiSI 단결정의 경우는 V, Cr, Ni를 첨가할 때 각각 1.632 eV, 1.613 eV, 1.344 eV로 주어지지만 순수한 경우는 1.593 eV로 주어진다. BiSeI 단결정의 경우는 V, Cr, Ni를 첨가할 때 1.021 eV, 1.203 eV 및 1.082 eV로 주어지지만 순수한 경우는 1.285 eV로 주어진다.

불순물로 V, Cr, Ni를 첨가할 경우, energy gap이 순수한 단결정에서 보다 감소되고 있다. 그러나 SbSI 단결정에 Cr, Ni를 첨가하는 경우나, BiSI 단결정에 V, Cr를 첨가하는 경우에는 순수한 단결정에서 energy gap보다 증가되고 있다. 이러한 현상은 SbSI 단

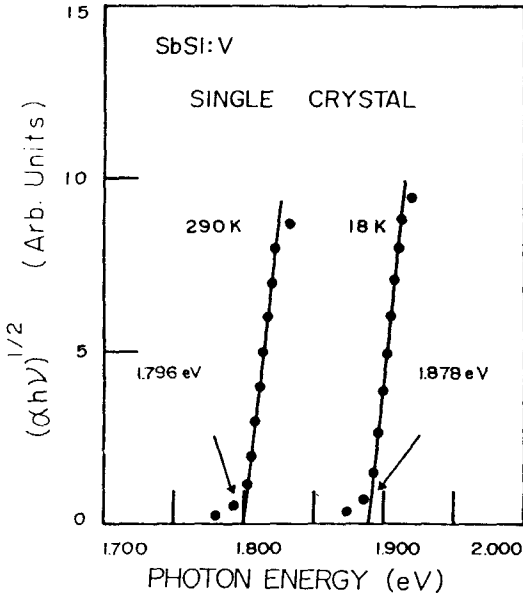


그림 5. SbSI: V 단결정에서 $(\alpha hv)^{1/2}$ 과 hv 의 관계.

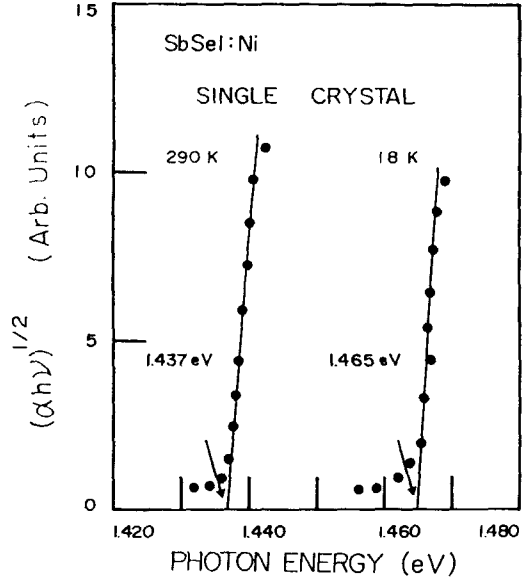


그림 7. SbSI: Ni 단결정에서 $(\alpha hv)^{1/2}$ 과 hv 의 관계.

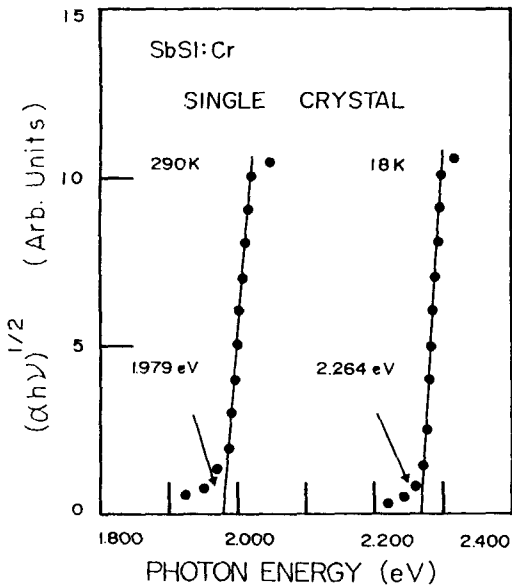


그림 6. SbSI: Cr 단결정에서 $(\alpha hv)^{1/2}$ 과 hv 의 관계.

결정의 경우 SbSI 단결정의 energy gap이, 불순물로 첨가된 Cr 및 Ni ion의 energy 준위보다 약간씩 적어서 SbSI 단결정과 이들 분순물 사이에 상호작용이 일어나서 Burstein-Moss shift[12]로 인하여 energy gap이 증가된 경우라고 볼 수 있으며, BiSI 단결정의 경우도 동일한 효과로 해석할 수 있다.

표 2. 불순물을 첨가한 VA-VIA-VIIA 단결정의 광학적 energy gap (eV)

Impurity Compounds	Impurity			
	pure	V	Cr	Ni
SbSI	1.963	1.796	1.979	2.024
SbSeI	1.674	1.336	1.458	1.437
BiSI	1.592	1.632	1.613	1.341
BiSeI	1.285	1.021	1.203	1.082

3.3. 광학적 energy gap의 온도의존성

그림 5의 SbSI:V 단결정의 광학적 energy gap은 290 K에서 1.796 eV이며, 17 K에서 1.898 eV로 증가된다. 그림 6 및 그림 7의 SbSI:Cr 및 SbSI:Ni 단결정의 경우도 시료의 온도가 감소하면 광학적 energy gap은 증가하였다. SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정에서도 동일한 광학적 energy gap의 온도의존성이 나타났다.

10 K에서 300 K까지의 온도영역에서 그림 5, 그림 6 및 그림 7과 같은 방법으로 구한 광학적 energy gap의 온도의존성은 SbSI:V 단결정의 경우 그림 8과 같이 시료의 온도가 감소할 때 광학적 energy gap은 증가했으며 223 K와 170 K에서 변곡점이 나타났다. SbSI:Cr 단결정의 경우는 그림 9에서 보여준 것과 같이 232 K와 158 K에서 변곡점이 나타났으며, Sb-

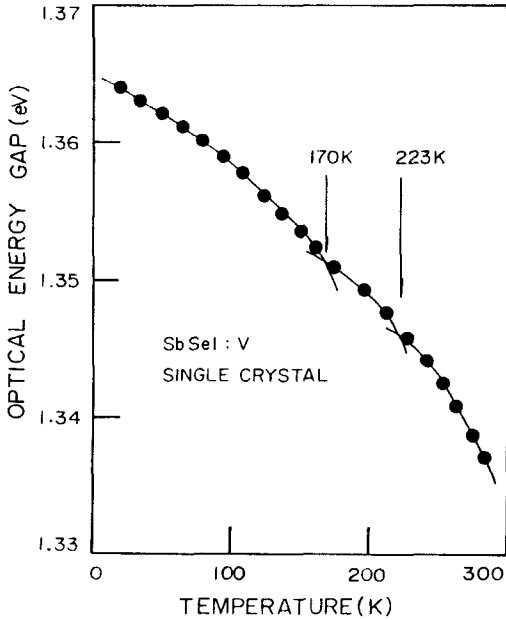


그림 8. SbSeI : V 단결정에서 energy gap의 온도의존성.

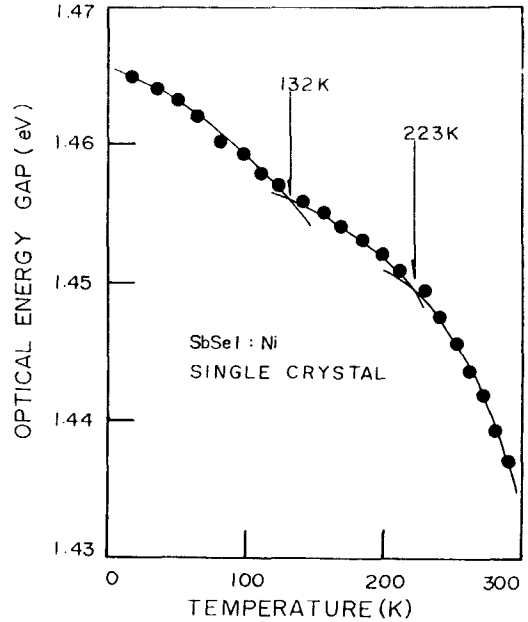


그림 10. SbSeI : Ni 단결정에서 energy gap의 온도의존성.

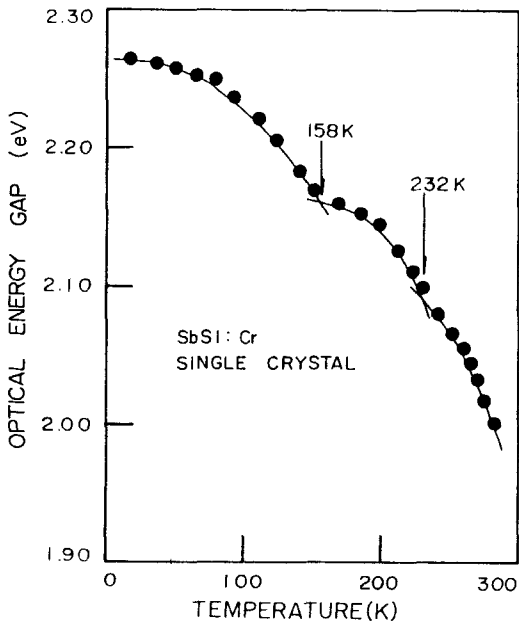


그림 9. SbSI : Cr 단결정에서 energy gap의 온도의존성.

SeI : Ni 단결정의 경우는 223 K와 132 K에서 그림 10 과 같이 변곡점이 나타났다. 그림 8, 그림 9 및 그림 10과 같은 방법으로 측정된 광학적 energy gap의

표 3. 3d 물질을 불순물로 첨가한 VA-Cl^A-VII^A 단결정에서 변곡점

Impurity Compounds	pure	V	Cr	Ni
SbSI	295 (I)	136	158	164
	233 (II)			
SbSeI	—	170	144	132
	233 (II)	223	226	223
BiSI	115 (I)	142	160	173
	233 (II)	241	234	234
BiSeI	—	152	135	131
	133 (II)	214	215	213

온도의존성에 변곡점과 순수한 SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정에서 구한[13] 일차상전이 온도(I)와 이차상전이 온도(II)를 비교하면 표 3과 같다.

표 3으로부터 SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정에 V, Cr, Ni을 불순물로 첨가하는 경우, 광학적 energy gap에 온도의존성의 변곡점이 2개 나타남을 알 수 있다. 이 두개의 변곡점은 모체결정인 VA-VI^A-VII^A 단결정의 상전이온도에 대응함이 알려져 있고[8], 1차 상전이온도(I)에서는 energy gap의 jump 현상이 나

표 4. SbSI : (V, Cr, Ni) 단결정에서 Varshni 방정식에 계수의 값

Compounds	Range of temperature	$E_g(0)$ [eV]	α [eV/K]	β [K]
SbSI : V	0~136	1.878	-1.25×10^{-4}	-202
	136~240	1.843	-4.23×10^{-6}	-253
	240~300	1.828	-1.60×10^{-5}	-335
SbSI : Cr	0~158	2.264	4.25×10^{-3}	881
	158~232	2.162	-4.37×10^{-5}	-270
	232~300	2.100	3.59×10^{-5}	-321
SbSI : Ni	0~168	2.318	-4.10×10^{-5}	-289
	168~232	2.230	-4.76×10^{-6}	-235
	232~300	2.140	3.55×10^{-5}	-320

표 5. SbSeI : (V, Cr, Ni) 단결정에서 Varshni 방정식에 계수의 값

Compounds	Range of temperature	$E_g(0)$ [eV]	α [eV/K]	β [K]
SbSeI : V	0~170	1.365	1.11×10^{-4}	76
	170~223	1.352	-1.40×10^{-7}	-220
	223~300	1.347	-7.92×10^{-6}	-351
SbSeI : Cr	0~144	1.551	5.34×10^{-5}	-122
	144~226	1.501	-8.56×10^{-7}	-227
	226~300	1.457	-5.23×10^{-7}	-307
SbSeI : Ni	0~132	1.466	9.16×10^{-5}	87
	132~223	1.456	-8.24×10^{-6}	-289
	223~300	1.451	-4.75×10^{-6}	-325

표 6. BiSI : (V, Cr, Ni) 단결정에서 Varshni 방정식에 계수의 값

Compounds	Range of temperature	$E_g(0)$ [eV]	α [eV/K]	β [K]
BiSI : V	0~142	1.714	-5.25×10^{-4}	-257
	142~241	1.684	-4.75×10^{-6}	-275
	241~300	1.654	-3.76×10^{-5}	-312
BiSI : Cr	0~160	1.898	3.92×10^{-3}	-279
	160~234	1.818	-4.52×10^{-5}	-245
	234~300	1.758	3.76×10^{-5}	-315
BiSI : Ni	0~173	1.634	-4.42×10^{-4}	-292
	173~234	1.555	-4.53×10^{-6}	-240
	234~300	1.465	3.81×10^{-5}	-310

타나며, 2차 상전이온도(II)에서는 온도계수가 불연속 되는 현상으로[10]부터 고려해 볼 때 상전이온도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

표 7. BiSeI : (V, Cr, Ni) 단결정에서 Varshni 방정식에 계수의 값

Compounds	Range of temperature	$E_g(0)$ [eV]	α [eV/K]	β [K]
BiSeI : V	0~152	1.053	2.51×10^{-4}	92
	152~214	1.042	2.40×10^{-7}	-250
	214~300	1.028	-8.23×10^{-6}	-340
BiSeI : Cr	0~135	1.296	6.63×10^{-5}	-132
	135~215	1.243	-7.47×10^{-7}	-277
	215~300	1.189	-6.23×10^{-7}	-315
BiSeI : Ni	0~131	1.091	8.35×10^{-5}	85
	131~213	1.084	-7.24×10^{-6}	-279
	213~300	1.079	-5.75×10^{-6}	-337

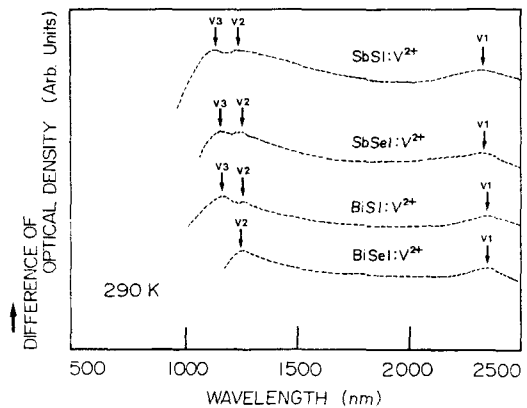


그림 11. SbSI : V, SbSeI : V, BiSI : V 및 BeSeI : V 단결정의 불순물 광흡수 spectrum.

그림 8, 그림 9 및 그림 10에서 광학적 energy gap의 온도의존성이 0 K에서 제 1변곡점까지, 제 1변곡점에서 제 2변곡점까지, 제 2변곡점에서 300 K까지 3개영역으로 나누어지며, 각 영역에서는 Varshni 방정식[14]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (3)$$

으로 잘 표현되었다. 여기서 $E_g(T)$ 는 T K일 때 광학적 energy gap, $E_g(0)$ 는 0 K에서 energy gap이고, α, β 는 상수로 주어진다. V, Cr, Ni을 불순물로 첨가시킨 SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정의 광학적 energy gap의 온도의존성에 3개 영역에서 Varshni 방정식의 계수, α, β 를 구하고, $E_g(0)$ 를 구하면 SbSI : V, SbSI :

Cr, SbSI: Ni 단결정의 경우는 표 4와 같다. SbSeI: V, SbSeI: Cr, SbSeI: Ni 단결정의 경우는 표 5와 같다. BiSI: V, BiSI: Cr, BiSI: Ni 단결정의 경우는 표 6과 같으며, BiSeI: V, BiSeI: Cr, BiSeI: Ni 단결정의 경우는 표 7과 같다.

3.4. 불순물 광흡수 특성

3.4.1. SbSI: V, SbSeI: V, BiSI: V 및 BiSeI: V 단결정의 불순물 광흡수 특성

Vanadium을 불순물로 2 mole% 첨가한 SbSI: V, SbSeI: V, BiSI: V 및 BiSeI: V 단결정에서 불순물에 의한 불순물 광흡수 peak를 구하기 위하여 순수한 단결정을 reference로 사용하여 측정된 불순물 광흡수 peak는 그림 11과 같이 V_1, V_2, V_3 peak가 나타난다. SbSI: V 단결정의 경우는 V_1 peak가 $4,301\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나며, V_2 및 V_3 peak는 $8,025\text{ cm}^{-1}, 8,624\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 SbSeI: V 단결정의 경우는 V_1, V_2, V_3 peak가 각각 $4,280\text{ cm}^{-1}, 7,995\text{ cm}^{-1}, 8,585\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나며, BiSI: V 단결정의 경우는 V_1, V_2, V_3 peak가 $4,264, 7,972, 8,578\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. BiSeI: V 단결정에서는 V_3 peak는 나타나지 않고 V_1, V_2 peak가 각각 $4,260, 7,955\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정에 vanadium을 첨가할 때 나타나는 V_1, V_2, V_3 의 불순물 광흡수 peak들은 ZnS: V^{2+} 및 ZnSe: V^{2+} 단결정에서 vanadium 불순물 peak [15]와 비교해 보면 모결정의 T_d 대칭점을 갖는 격자점에 vanadium이 V^{2+} ion으로 위치하고 V^{2+} ion의 기저준위인 ${}^4T_1(4F)$ 준위에서 여기준위인 ${}^4T_2(4F), {}^4A_2(4F), {}^4T_1(4P)$ 준위로는 전자전이에 의해 나타남을 알 수 있다.

3.4.2. SbSI: Cr, SbSeI: Cr, BiSI: Cr 및 BiSeI: Cr 단결정의 불순물 광흡수 특성

SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정에 불순물로 chromium을 2 mole% 첨가하여 성장시킨 단결정에서 chromium에 의한 불순물 광흡수 peak를 구하기 위해 순수한 단결정을 reference로 하여 측정된 chromium 불순물 광흡수 peak는 그림 12와 같이 C_1 및 C_2 peak가 나타났다. SbSI: Cr 단결정의 경우 C_1 peak가 $6,250\text{ cm}^{-1}$ 에서 C_2 peak가 $13,986\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났으며, SbSeI: Cr 단결정의 경우는 C_1 peak만 나타났다. BiSI: Cr 단결정에서는 $6,310\text{ cm}^{-1}$ 와 $13,435\text{ cm}^{-1}$ 에서 C_1 및 C_2 peak가 나타났으며, BiSeI: Cr 단결

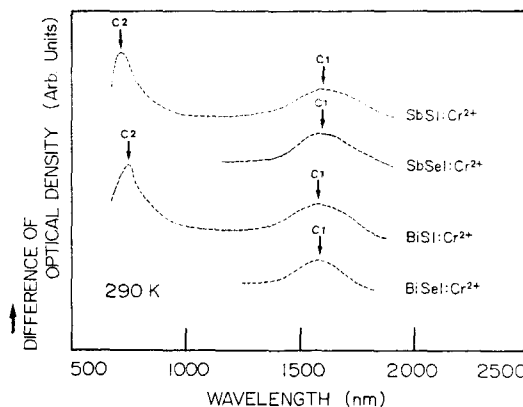


그림 12. SbSI: Cr, SbSeI: Cr, BiSI: Cr 및 BeSeI: Cr 단결정의 불순물 광흡수 spectrum.

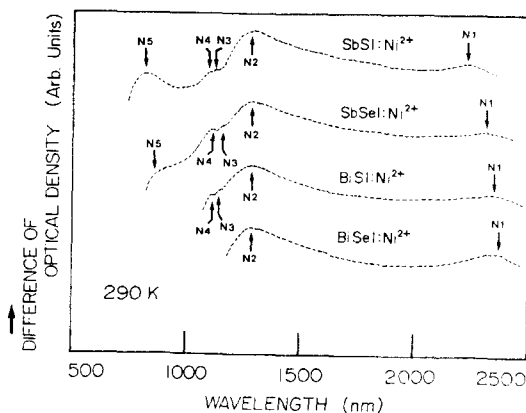


그림 13. SbSI: Ni, SbSeI: Ni, BiSI: Ni 및 BeSeI: Ni 단결정의 불순물 광흡수 spectrum.

정의 경우는 $6,320\text{ cm}^{-1}$ 에서 C_1 peak만 나타났다. 이들 C_1, C_2 peak와 ZnS: Cr^{2+} 및 ZnSe: Cr^{2+} 결정 내에서 chromium 불순물에 의한 불순물 광흡수 peak [15]와 비교해 보면, 첨가한 chromium 불순물이 모결정의 T_d 대칭점을 갖는 주격자점에 Cr^{2+} ion 상태로 위치하고 되고, 이 Cr^{2+} ion의 기저준위인 ${}^5T_2(6D)$ 준위에서 여기준위인 ${}^5E(6D), {}^3T_2(6H)$ 준위로의 전자전이에 의해서 C_1 및 C_2 peak가 나타남을 알 수 있다.

3.4.3. SbSI: Ni, SbSeI: Ni, BiSI: Ni 및 BiSeI: Ni 단결정의 불순물 광흡수 특성

Nickel을 불순물로 2 mole% 첨가하여 성장시킨 SbSI: Ni, SbSeI: Ni, BiSI: Ni, BiSeI: Ni 단결정에서 Nickel 불순물에 의한 불순물 광흡수특성을 구하면 그림 13과 같이 N_1, N_2, N_3, N_4, N_5 의 불순물 광흡수

표 8. V³⁺-VI³⁺-VII³⁺ 단결정에서 V²⁺ ion, Cr²⁺ ion 및 Ni²⁺ ion에 의한 광흡수 peak의 값(cm⁻¹)

Impurity	Compounds	SbSI	SbSeI	BiSI	BiSeI	Peak No.	
V ²⁺ (Td)	⁴ T ₁ (⁴ F) → ⁴ T ₂ (⁴ F)	2,325 nm	2,336 nm	2,345 nm	2,347 nm	V1	
		4,301 cm ⁻¹	4,280 cm ⁻¹	4,264 cm ⁻¹	4,260 cm ⁻¹		
	→ ⁴ A ₂ (⁴ F)	1,246 nm	1,250 nm	1,254 nm	1,257 nm	V2	
		8,025 cm ⁻¹	7,995 cm ⁻¹	7,972 cm ⁻¹	7,955 cm ⁻¹		
	→ ⁴ T ₁ (⁴ P)	1,159 nm	1,165 nm	1,165 nm	-	V3	
		8,624 cm ⁻¹	8,585 cm ⁻¹	8,578 cm ⁻¹	-		
		<i>Dq</i>					
		<i>B</i>					
	Cr ²⁺ (Td)	⁵ T ₂ (³ D) → ⁵ E(³ D)	1,600 nm	1,592 nm	1,584 nm	1,582 nm	C1
			6,250 cm ⁻¹	6,280 cm ⁻¹	6,310 cm ⁻¹	6,320 cm ⁻¹	
→ ³ T ₂ (³ H)		715 nm	-	744 nm	-	C2	
		13,986 cm ⁻¹	-	13,435 cm ⁻¹	-		
		<i>Dq</i>					
		<i>B</i>					
Ni ²⁺ (Td)		³ T ₁ (³ F) → ³ T ₂ (³ F)	2,221 nm	2,307 nm	2,350 nm	2,372 nm	N1
			4,502 cm ⁻¹	4,334 cm ⁻¹	4,255 cm ⁻¹	4,215 cm ⁻¹	
		→ ³ A ₂ (³ F)	1,287 nm	1,288 nm	1,289 nm	1,291 nm	N2
			7,770 cm ⁻¹	7,763 cm ⁻¹	7,752 cm ⁻¹	7,745 cm ⁻¹	
	→ ¹ T ₂ (¹ D)	1,123 nm	1,129 nm	1,133 nm	1,136 nm	N3	
		8,904 cm ⁻¹	8,857 cm ⁻¹	8,825 cm ⁻¹	8,805 cm ⁻¹		
	→ ¹ E(¹ D)	1,100 nm	1,117 nm	1,121 nm	-	N4	
		9,090 cm ⁻¹	8,952 cm ⁻¹	8,920 cm ⁻¹	-		
	→ ³ T ₁ (¹ D)	821 nm	863 nm	-	-	N5	
		12,180 cm ⁻¹	11,587 cm ⁻¹	-	-		
	<i>Dq</i>						
	<i>B</i>						

peak가 나타난다.

SbSI : Ni 단결정의 경우 4,502, 7,770, 8,904, 9,090, 12,180 cm⁻¹에서 N₁, N₂, N₃, N₄ 및 N₅의 불순물 광흡수 peak가 나타났으며, SbSeI : Ni 단결정의 경우는 4,334, 7,763, 8,857, 8,952, 11,587 cm⁻¹에서 불순물 광흡수 peak가 나타났다. BiSI : Ni 단결정에서는 4,255, 7,752, 8,825, 8,920 cm⁻¹에서 N₁, N₂, N₃ 및 N₄의 불순물 광흡수 peak가 나타났고 BiSeI : Ni 단결정에서는 4,215, 7,745, 8,805 cm⁻¹에서 N₁, N₂, N₃의 불순물 광흡수 peak가 나타났다. 이들 peak의 energy와 ZnS : Ni²⁺ 및 ZnSe : Ni²⁺ 단결정에서 불순물 광흡수 peak[15]와 비교해 보면 ZnS : Ni²⁺ 및 ZnSe : Ni²⁺ 단결정과 유사한 값으로 주어진다. 그러므로, 그림 13의 N₁, N₂, N₃, N₄, N₅ peak들은 모결정의 T_d 대칭점에 불순물로 첨가한 nickel이 Ni²⁺ ion으로 위치하고, Ni²⁺ ion의 energy 준위간의 전자전이에 의해

나타난다. N₁ peak는 Ni²⁺ ion의 기저준위인 ³T₁(³F) 준위에서 가장 낮은 여기준위인 ³T₂(³F) 준위로의 전자전이로 해석되며, N₂, N₃, N₄ 준위는 ³T₁(³F) 기저준위에서 여기준위인 ³A₂(³F) 준위, ¹T₂(¹D) 준위, ¹E(¹D) 준위로의 전자전이로 해석된다. N₅ peak는 ³T₁(³F) 기저준위에서 높은 여기준위인 ³T₁(¹D) 준위로의 전자전이에 의해 나타나는 불순물 광흡수 peak이다.

SbSI, SbSeI, BiSI 및 BiSeI 단결정에 3d 불순물인 V, Cr, Ni을 불순물로 첨가했을 때 나타나는 불순물 광흡수 peak와 전이과정은 표 8에 종합적으로 수록했다.

4. 결 론

SbSI : (V, Cr, Ni), SbSeI : (V, Cr, Ni), BiSI : (V, Cr, Ni) 및 BiSeI : (V, Cr, Ni) ingot를 고순도(99.9999

%)의 원소로부터 진공내에서 합성하여 만들고 수직 Bridgman 방법으로 단결정을 성장시켰다. iodine을 8.6 mole% 과잉으로 첨가할 때 화학양론적인 조성을 만족하는 단결정이 성장되었다.

성장이 완료된 단결정의 결정구조는 orthorhombic 구조이었고, energy band gap의 구조는 간접전이형 band 구조이었다. 광학적 energy gap은 SbSI:V, SbSeI:V, SbSeI:Cr, SbSeI:Ni, BiSI:Ni, BiSeI:V, BiSeI:Cr 및 BiSeI:Ni 단결정에서는 순수한 단결정에 비하여 감소되었으며, SbSI:Cr, SbSI:Ni, BiSI:V 및 BiSI:Cr 단결정에서는 순수한 단결정에 비하여 증가되고 있다. 광학적 energy gap의 온도의존성은 상전이에 관계될 것으로 보여지는 2개의 변곡점이 나타났으며, 연속된 영역에서는 Varshni 방정식을 만족하였다.

첨가한 vanadium chromium, nickel은 모결정의 T_d 대칭을 갖는 주격자점의 원자와 대체되어, +2가 ion으로 위치하고 있으며 이들 ion의 energy 준위간의 전자전이에 의해서 불순물 광흡수 peak가 나타난다.

참고문헌

1. E. Kaldis, Current Topics in Material Science. Vol. 10. (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1982), pp. 55-192.
2. 권영대, 권숙일, 과학기술처연구보고서(E67-G24R-09, 1967).
3. 이기중, 김영기, 오국주, 새물리 **22**, 144 (1982).
4. S. Jeon, G. Cho. W.-T. Kim and S.-I. Kwun. *Solid State Comm.* **68**, 1043 (1988).
5. H.-S. Yoon, Y.-G. Kim, H.-G. Kim and W.-T. Kim. *Solid State Comm.* **69**, 1195 (1989).
6. W.-T. Kim, Y.-G. Kim, H.-G. Kim, H.-S. Yoon, S.-I. Lee and S.-I. Kwun, *J. Appl. Phys.* **66**, 4537 (1989).
7. 박상안, 윤상현, 김화택, 최성휴, 권숙일, 새물리 **30**, 763 (1990).
8. 고재모, 윤상현, 김화택, 최서휴, 김형근, 김창대, 권숙일, 대한진공학회지 **2**, 244 (1992).
9. S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (Academic Press, New York and London, 1970).
10. T. A. Pikka and V. M. Fridkin, *Fiz. Tverd. Tela.* **10**, 3378 (1968).
11. J. J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub. Co., New York, 1971), pp. 36-37.
12. J. J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub. Co., New York, 1971), pp. 39-42.
13. E. Kaldis, *Current Topics in Material Science*, Vol. 10, (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1982), pp. 117-119.
14. Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
15. A. Fazzio, M. J. Caldas and Alex Zunger, *Phys. Rev. B.* **30**, 3430 (1984).