

Cobalt를 첨가한 Cd₄GeS₆ 단결정에서 Energy Gap의 온도의존성 및 열역학적 함수 추정

논문
11-9-4

Temperature Dependence of Energy Gap and Thermodynamic Function Properties of Cobalt-doped Cd₄GeS₆ Single Crystals

김 덕 태 *
(Duck-Tae Kim)

Abstract

In this work Cd₄GeS₆:Co²⁺(0.5mole%) single crystals were grown by the chemical transporting reaction(CTR) method using high purity(6N) elements. The grown single crystals crystallized in a monoclinic structure(space group Cc). The direct optical energy gap of this single crystals was found to be 2.445eV at 300K and the temperature dependence of optical energy gap was fitted well to Varshni equation. But at temperatures lower than 70K an anomalous temperature dependence of the optical energy gap was obtained. This anomalous temperature dependence accorded well with the anomalous temperature dependence of the unit cell volume. Also, the entropy, enthalpy and heat capacity were deduced from the temperature dependence of optical energy gaps.

Key Word (중요용어) : Cd₄GeS₆, Monoclinic(단사정계), Optical energy gap(광학적 에너지 띠 간격), Anomalous temperature dependence(이형적 온도의존성), C.T.R.(화학수송법).

1. 서 론

Wide-band gap 반도체인 II₄-IV-VI₆ 삼원화합물은 근자의, 가시 및 근적외의 파장영역에서 광전감도가 우수하며, 고휘도의 형광을 나타내는 광전물질로써 nonlinear optics¹⁾ 등에 응용이 기대되는 optoelectronic device 재료로 알려져 있다.²⁾ 이러한 삼원화합물 가운데 Cd₄BX₆ (B = Si, Ge, Sn, X = S, Se, Te) 반도체에 대해서는 단결정구조 및 성장 방법에 대한 연구와 더불어 광흡수, 광전도도, 밴드구조,^{3,4,6)} 광 발광^{3,5)} 등의 특성이 보고된 바 있지만 이들 화합물은 균일한 조성을 갖는 양질의 단결정으로 성장시키기 까다롭기 때문에 기본물성에 대한 충분한 연구가 이루어지지 못하고 있다.

특히 반도체 재료의 광전특성은 불순물이나 결정 결함등에 의해 영향을 받으므로 반도체의 물성특성 규명에 중요한 요인이 된다. 이에 따라 전이금속을 불순물로 첨가할 경우의 전자상태 및 광학적 특성에 미치는 영향 등이 연구보고⁷⁾되고 있지만, Cd₄GeS₆ 단결정에 전이금속을 불순물로 첨가할 때의 전자상태 및 광학적 특성에 미치는 영향 등에 대한 연구는 아직까지 보고되어진 바 없다.

따라서 본 연구에서는 Cd₄GeS₆ 및 전이금속 cobalt를 불순물로 첨가한 Cd₄GeS₆:Co²⁺(0.5mole%) 단결정의 기본물성을 규명하기 위해 화학수송법(CTR)으로 단결정을 성장시키고, 결정구조, 광학적 에너지 띠 간격 및 이형적 온도의존특성을 규명하였으며 이로부터 기초적 열역학함수를 추정하였다.

* : 동아인재대학 전기전자계열 조교수
(전남 영암군 학산면 독천리 산 22-1, Fax: 0693-70-1696
E-mail :)

2. 실험 및 측정

1998년 5월 15일 접수, 1998년 7월 27일 심사완료

Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ (0.5mole%) 단결정을

성장하기 위해 단결정 성장용 투명 석영관(10mm×2mm×300mm)을 증성세제액에서 24시간 동안 세척하고, 다시 증류수로 수회 반복하여 깨끗하게 세척한 다음 2×10^{-6} torr의 진공에서 1000°C로 열처리하여 석영관 내부의 유기물질을 분해 제거하였다. 세척된 투명석영관에 고순도(6N)의 cadmium (Cd), germanium (Ge), sulfur (S)를 mole비로 칭량하여, Cd, Ge, S순으로 넣고, 5×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이때 단결정 성장을 위한 수송매체로 iodine(99.999%)을 6mg/cc 넣었고, 전이금속을 불순물로 첨가한 단결정에서는 CoI powder (6N)를 0.5mole%로 첨가하였다. 준비된 단결정성장용 ampoule을 Fe-Al-Cr 발열체를 사용하여 제작한 two zone 수평 전기로에 장치한 후, 승온률 50°C/hr의 속도로 온도를 상승시켜, 합성축(source)의 온도를 780°C, 성장축(grown)의 온도를 890°C까지 승온시켰다. 합성축의 시료가 충분히 반응되도록 5일 동안 유지하였고 다시 성장축 온도를 680°C로 감온한 후, 7일 동안 유지시켜 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 투명한 황적색으로 크기는 3×5×6 mm 정도였다.

구조 분석용 시료는 단결정을 분쇄한 분말을 사용하였으며, 광학적 특성 측정용 시료는 단결정을 절단한 판형시료의 표면을 역학적, 화학적으로 경면연마하여 사용하였다. 모든 측정용 시료는 EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)를 통하여 조성을 분석한 후, 화학적 성분 조성비(stoichiometric)가 이론값에 만족하는 시료만을 측정에 사용하였다. 결정구조는 X-선 회절장치(Rigaku, Gigerflex)를 사용하여 얻은 X-선 회절패턴을 해석하여 구하였으며, 이때 회절패턴은 X-선 회절장치의 시료부에 cryogenic system을 장착하고 온도영역 10K~300K에서 측정하였다. 또한 광흡수 특성은 U.V.-Visible-Near I.R. spectrophotometer (Hitachi, U-3501)에 cryogenic system(Air Product, CSA-202B)을 장착하여 11.3K~300K의 온도영역과 200nm~3200nm의 광 파장영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정의 결정 구조와 단위격자 체적의 온도의존성

Iodine을 수송매체로 사용한 화학수송법으로 성장된 Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺(0.5mole%) 단결정의 결정구조와 격자상수를 규명하기 위해 단결정 분말 시료를 X-선 회절장치(X-ray diffractometer)로 측정하여 얻은 온도영역 300K의 X-선 회절패턴을 그림 1에 나타냈다.

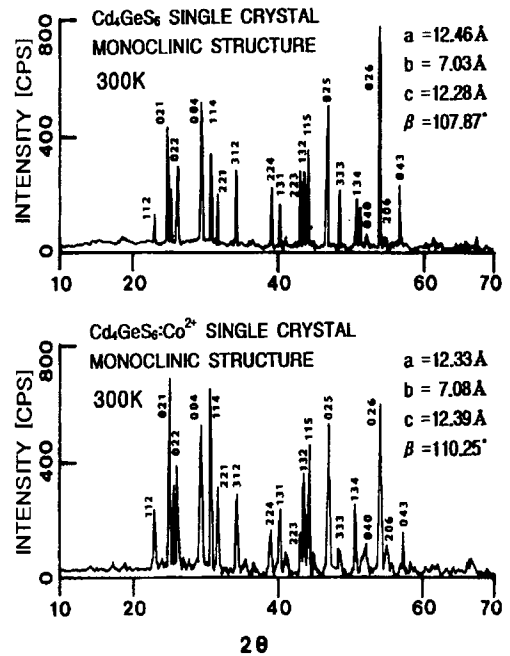


그림 1. Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정 분말의 X-선 회절무늬.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Cd₄GeS₆ and Cd₄GeS₆:Co²⁺ crystalline powders.

그림 1에 보인 것과 같이 300K에서 Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정은 (0 2 1), (0 0 4), (1 1 4), (0 2 5), 그리고 (0 2 6)면에서 뚜렷한 회절 peak를 나타내는 monoclinic(space group Cc)구조임을 확인하였으며, 각각의 회절선 peak들을 해석하여 구한 격자상수는 Cd₄GeS₆ 단결정에서는 a = 12.46 Å, b = 7.03 Å, c = 12.28 Å, β = 107.87° 이었고, 불순물로 cobalt를 첨가한 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정인 경우는 a = 12.33 Å, b = 7.08 Å, c = 12.39 Å, β = 110.25° 로 주어졌다. 이들 격자상수 값은 동일 계열의 결정에 대한 Julien-Pouzol¹⁾, Quenez group⁸⁾ 등의 결과와 잘 일치하고 있다.

또한, 온도영역 10~300K에서 X-선 회절장치를 사용하여 얻은 X-선 회절 패턴으로부터 온도영역 별로 각각의 격자상수를 구한 후, Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정에 대한 단위격자의 체적(unit cell volume)을 구하여 그림 2와 표 1에 나타냈다.

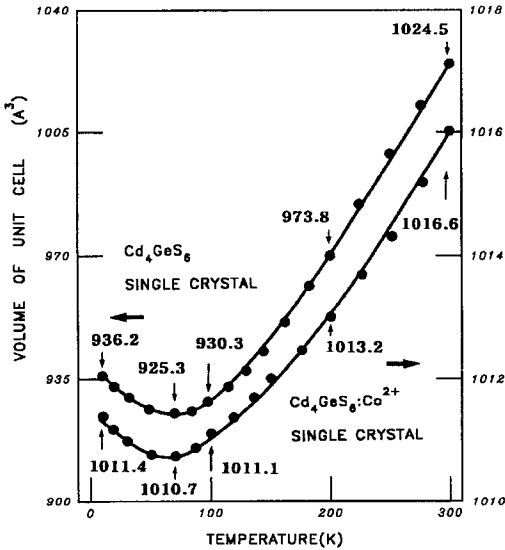


그림 2. 온도에 따른 Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정의 단위격자의 체적.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Cd₄GeS₆ and Cd₄GeS₆:Co²⁺ crystalline powders.

표 1. 온도에 따른 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정 분말의 격자상수와 단위격자의 체적.

Table 1. Lattice constants and unit cell volume of Cd₄GeS₆:Co²⁺

Temp.	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β°	unit cell volume
300K	12.334	7.087	12.396	110.25	1016.575
250K	12.305	7.110	12.304	109.58	1014.212
200K	12.292	7.115	12.324	109.94	1013.212
150K	12.285	7.112	12.320	109.91	1012.071
100K	12.281	7.098	12.308	109.54	1011.105
70K	12.279	7.093	12.336	109.83	1010.695
50K	12.280	7.091	12.348	109.91	1010.965
30K	12.283	7.099	12.307	109.57	1011.142
10K	12.285	7.096	12.348	110.01	1011.448

그림 2와 표 1에 보여준 것과 같이 Cd₄GeS₆:

Co²⁺ 단결정에 대한 단위격자의 체적은 단결정 시료의 측정온도가 300K에서 70K로 내려갈 때 까지 감소하는 현상을 보인 후, 온도를 10K까지 계속 하강시키는 동안 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정 시료의 단위격자 체적이 온도영역 70K를 경계로 다시 증가하기 시작하는 이형적(anomalous)인 온도의존현상이 나타났으며, Cd₄GeS₆ 단결정 시료의 단위격자 체적 또한 그림 2에 나타낸 바와 같이 온도영역 70K~10K에서 이형적인 온도의존현상이 관찰되었다.^[9]

3.2. 광학적 energy gap의 온도의존성

300K에서 U.V.-Visible-Near I.R. spectrophotometer를 사용하여 측정한 Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정의 광흡수 스펙트럼(optical absorption spectra)을 그림 3에 나타냈다. 그림 3과 같이 단결정의 기초흡수단 영역인 483.6nm, 507nm에서 각각 급격한 흡수가 일어나고 있음을 관측하였다.

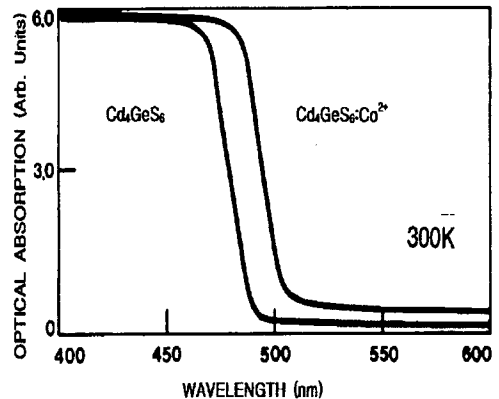


그림 3. Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정의 optical absorption spectra.

Fig. 3. Optical absorption spectra of Cd₄GeS₆ and Cd₄GeS₆:Co²⁺ single crystals.

단결정의 광흡수 스펙트럼으로부터 흡수단(absorption edge)영역에서 광흡수계수 α와 입사광 에너지 hν를 구하고 Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정의 에너지 띠 구조가 직접 전이형^[10]이므로, 직접전이형 반도체에서 성립하는 에너지 띠 간격(E_g)과 입사광 에너지 hν, 광흡수계수(α) 사이에 적용되는 관계식^[11]

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

을 사용하여 $(\alpha h\nu)^2$ 과 $h\nu$ 사이의 관계를 작도하면 그림 4와 같다. 그림 4에서 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 인 점으로 외삽하면, (1)식에 의해 광학적 에너지 띠 간격(optical energy band gap)을 얻을 수 있다. 외삽법으로 구한 에너지 띠 간격은 300K에서 순수한 단결정의 경우는 2.564eV이었으며, cobalt를 첨가한 단결정의 경우는 2.445eV이었다.

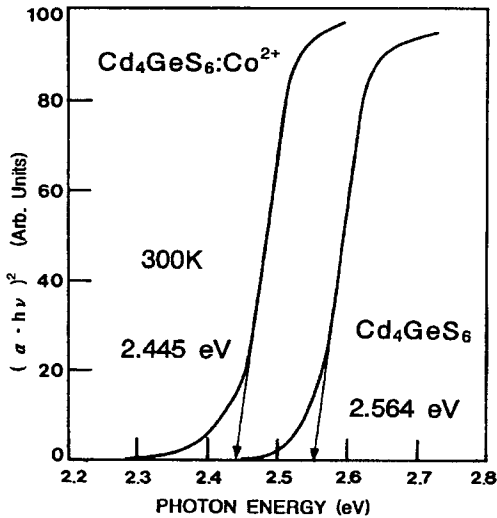


그림 4. Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정의 광학적 에너지 띠 간격(300K).

Fig. 4. Energy band gap of Cd₄GeS₆ and Cd₄GeS₆:Co²⁺ single crystals at 300 K.

단결정의 흡수단(absorption edge)영역에서 광흡수 측정 결과로부터 전이금속 cobalt를 첨가한 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정은 순수한 결정의 경우보다 광학적 에너지 띠 간격이 약간 감소함을 볼 수 있었다. 이는 D. T. Kim¹²⁾ 등에 의해서 발표한 Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정의 값과 비교해 볼 때 비슷한 양상을 보여준다. Sato 등¹³⁾은 CuAlS₂, CuGaSe₂에서 전이금속 cobalt를 불순물로 첨가할 때 에너지 띠 간격 감소현상을 donor - ionization threshold에 기인되는 것으로 보고하고 있지만, Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정 시료에 대한 깊은준위와 관련된 광학적 전이 기구의 규명과 더불어 계속 연구해야 할 과제이다.

한편, 300K이하의 온도영역에서 Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정의 광흡수 스펙트럼으로부터

구한 에너지 띠 간격의 온도의존성은 그림 5와 같다. 온도영역 70K~300K에서의 온도의존성은 그림 5에서 실선으로 fitting한 바와 같이 Varshni방정식과 잘 일치하고 있다.

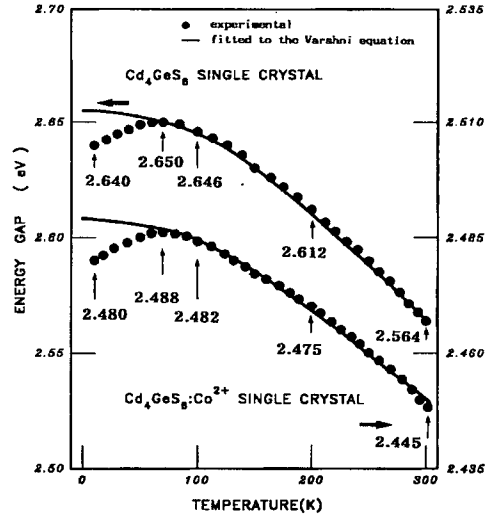


그림 5. Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정의 광학적 에너지 띠 간격에 대한 온도의존성.

Fig. 5. Temperature dependence of the optical energy gap.

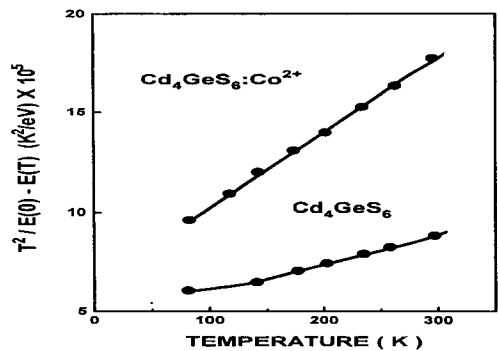


그림 6. Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정에서 $T^2/(E(0)-E(T))$ 대 T의 함수관계.

Fig. 6. The function of $T^2/(E(0)-E(T))$ vs. T for Cd₄GeS₆ and Cd₄GeS₆:Co²⁺ single crystals.

반도체에서의 에너지 띠 간격에 대한 온도의존성을 실험적인 관계식은 Varshni¹⁴⁾에 의해

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

으로 정의된다. 여기서 $E_g(0)$ 은 절대온도 0K에서의 광학적 에너지 띠 간격이며, α 와 β 는 상수이다. Cd_4GeS_6 의 경우는 $E_g(0) = 2.658\text{eV}$, $\alpha = 5.68 \times 10^{-4}\text{eV/K}$, $\beta = 250\text{K}$ 로 주어지고, 전이금속 cobalt를 첨가한 $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$ 단결정의 경우는 $E_g(0) = 2.491\text{eV}$, $\alpha = 2.12 \times 10^{-4}\text{eV/K}$, $\beta = 127\text{K}$ 로 주어진다. 그림 6은 $T^2/(E(0) - E(T))$ 대 T 함수로 plot한 결과로써 에너지 띠간격의 온도의존성이 온도에 대하여 선형 함수적으로 변화되고 있으므로 Varshni 방정식에 잘 일치되고 있음을 확인할 수 있다.

한편 그림 5에서 $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$ 단결정의 광학적 에너지 띠 간격의 온도의존성은 11.3K에서 2.640eV, 30K에서 2.645eV 그리고 70K에서 2.650eV로 온도가 증가하면 에너지 띠간격도 증가하다가 70K를 경계로 온도가 더욱 증가하면 100K에서 2.646eV, 200K에서 2.612eV, 300K에서 2.445eV로 감소한다. 이러한 이형적인 온도의존 현상은 Cd_4GeS_6 단결정에서도 유사하게 나타났다.⁹⁾

또한 cobalt를 불순물로 첨가한 $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$ 단결정의 에너지 띠 간격에 대한 온도의존성으로부터 온도계수를 구하면 온도영역 11.3~70K에서는 $dE(g)/dT = 1.7 \times 10^{-4}(\text{eV/K})$ 의 차원을 갖으며, 70~300K에서는 $dE(g)/dT = -1.370 \times 10^{-4}(\text{eV/K})$ 의 차원을 갖는다.

반도체에서 에너지 띠 간격이 온도의 변화에 의존되는 원인으로는 격자의 열팽창으로 인해 에너지 띠 간격이 변하는 체적효과(volume effect)와 대부분 화합물 반도체에 적용되는 electron-phonon의 상호작용에 각각 기인되는 것으로 알려져 있다. 온도의존성이 체적효과에 기인되는 경우는 에너지 띠 간격의 온도계수(dE_g/dT)는 양의 부호¹⁵⁾이고, electron-phonon의 상호작용에 기인될 때는 온도계수(dE_g/dT)가 음의 부호¹⁶⁾로 나타나며 $10^{-4} \sim 10^{-5}(\text{eV/K})$ 정도의 차원을 갖는다.¹⁷⁾ 이와 같은 결과는 $AgGa_{1-x}In_xSe_2$ 단결정에서 S. R. Hahn^등¹⁸⁾ 온도영역 25~75K, 100~300K에서 얻은 온도계수 $(2.3-3.6) \times 10^{-4}\text{eV/K}$, $-(2.4-5.1) \times 10^{-4}\text{eV/K}$ 와 각각 비교해 보면 $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$ 단결정의 경우도 온도영역 70~300K에서는 Varshni equation¹⁴⁾에 잘 만족

되며 electron-phonon의 상호작용에 기인된 온도의존성과도 잘 일치된다. 그러나 온도영역 70K이하에서 에너지 띠 간격이 감소하는 이형적인 온도의존 현상은 격자의 열팽창에 의한 체적효과로 설명된다. 이와같이 $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$ 단결정에서 에너지 띠 간격의 이형적 온도의존현상은 그림 2에 나타난 온도영역 10~70K에서 단위격자 체적(unit cell volume)에 대한 온도의존현상과 더불어 비교 분석해 볼 때, 잘 일치됨을 확인할 수 있으며, 따라서, 온도영역 10~70K에서 $Cd_4GeS_6:Co^{2+}$ 단결정의 광학적 에너지 띠 간격이 이형적 온도의존현상을 보여주는 원인은 동일한 온도영역에서 단위격자 체적의 이형적인 온도의존현상에 기인하는 것으로 설명할 수 있다.

3.3. 온도의존성으로부터 열역학적 함수 추정

반도체내의 e-p쌍(electron-phonon pairs)의 chemical potential ($\mu_p + \mu_n$)에 의한 열역학적 에너지 띠 간격과 광학적 에너지 띠 간격의 entropy S는 동등성을 가지며 다음과 같이 표현된다.¹⁹⁾

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

온도함수로서 e-p 쌍의 형성에 의한 에너지 띠 간격 ($E_C - E_V = E_g$)은 반도체의 용융점 이하에서 정상상태의 standard gibbs energy(ΔG^0)로 표현할 수 있으므로 온도 변화에 따라 광학적으로 측정된 에너지 띠 간격(E_g)으로부터 열역학적 함수의 물리량을 추정할 수 있다. 이러한 방법에 의해 상온 이하에서 Ge, Si, GaAs, GaP 등의 각 열역학 함수에 대한 불확정도(uncertainty)는 ΔE_{CV} 는 0.3% 이하, enthalpy는 0.5% 이하, entropy는 2% 이하였으며 heat capacity는 다소 큰 20%이하의 불확정도를 얻었다²⁰⁾. 그러나 광학적으로 구한 열역학적 함수들은 상온 이하에서 잘 적용되므로 광학적 에너지 띠 간격의 온도 의존성을 표현하는 Varshni 방정식 (2)로부터 entropy (S_{CV}), heat capacity (C_{CV}), enthalpy (H_{CV}) 값을 각각 구하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} E_g &= H_{CV} - TS_{CV} \\ S_{CV} &= -\frac{d}{dT} (E_g) \\ H_{CV} &= E_g - T \frac{d}{dT} (E_g) \end{aligned}$$

$$C_{cv} = T \frac{d^2}{dT^2} (E_g) \quad \text{-----(4)}$$

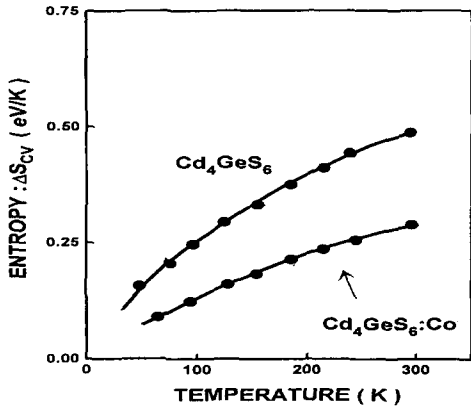


그림 7. Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정에서 entropy의 온도의존성.

Fig. 7. Temperature dependence of the entropy in Cd₄GeS₆ and Cd₄GeS₆:Co²⁺ single crystals.

그림 7은 Varshni방정식 (2)의 에너지 띠 간격의 온도 의존성으로부터 계산된 entropy의 온도 의존성을 보여주고 있다. 상온으로 갈수록 에너지 갭의 증가율이 일반적인 반도체 경우와 같이 감소하고 있음을 알 수 있고 entropy값은 10⁻⁴eV/K 이내에 존재한다.

그림 8에서 에너지 띠 간격의 온도 의존성으로부터 enthalpy의 온도 의존성을 계산한 결과를 보여주고 있다. Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정 모두 70~250K 온도영역에서 변화율이 커짐을 볼 수 있다. 특히 cobalt를 첨가한 경우가 순수한 단결정의 경우보다 더 작은 enthalpy값을 갖고 있다. 이러한 현상은 Cd₄GeS₆ 단결정의 valence band 위에 Co²⁺ion의 준위가 acceptor준위로 merging되어지는 형태로 존재하게 되므로 순수한 단결정보다 불순물로 cobalt를 첨가한 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정의 에너지 띠 간격이 감소한다고 해석될 수 있다.

그림 9는 heat capacity값의 온도 의존성을 나타내고 있다. Heat capacity값은 일정 온도영역에서 최대값을 이룬 후 상온으로 갈수록 낮아지며, heat capacity의 최대값인 Schottky anomalous peak값은

Varshni방정식 상수 β에 대해 1/2값이 되며, 순수한 단결정의 경우 Schottky anomalous peak값은

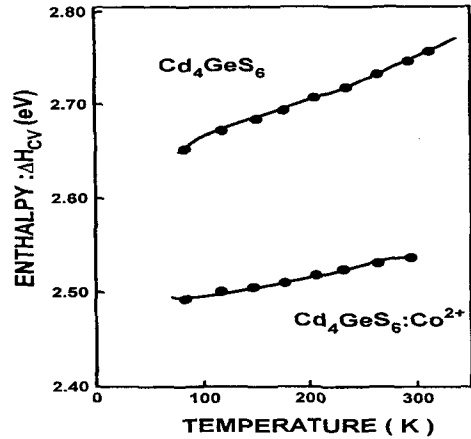


그림 8. Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정에서 enthalpy의 온도의존성.

Fig. 8. Temperature dependence of the enthalpy in Cd₄GeS₆ and Cd₄GeS₆:Co²⁺ single crystals.

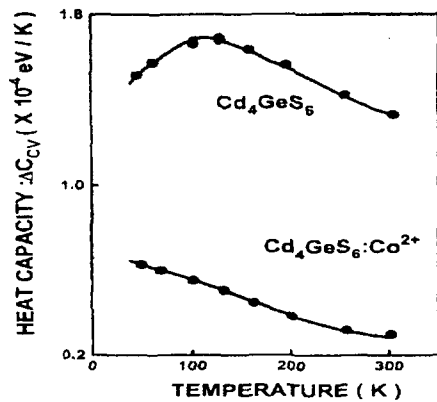


그림 9. Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정에서 entropy의 온도의존성.

Fig. 9. Temperature dependence of the heat capacity in Cd₄GeS₆ and Cd₄GeS₆:Co²⁺ single crystals.

125K에서 1.67×10⁻⁴eV/K, cobalt를 첨가한 단결정

의 경우는 68K정도에서 최대값을 얻었다.

4. 결 론

Cd₄GeS₆ 및 Cd₄GeS₆:Co²⁺(0.5mole%) 단결정을 화학수송법(C.T.R.)을 이용하여 성장하였다. 성장된 단결정은 monoclinic구조(space group Cc)이며, 격자상수는 순수한 결정인 Cd₄GeS₆단결정에서는 a = 12.46Å, b = 7.03Å, c = 12.28Å 이고 β = 107.87° 이었고, 불순물로 cobalt를 첨가한 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정의 경우 격자상수는 a = 12.33Å, b = 7.08Å, c = 12.39Å 이고 β = 110.25° 으로 주어졌다. 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 에너지 띠 간격은 300K에서 순수한 단결정의 경우는 2.564eV이었으며, cobalt를 첨가한 단결정의 경우는 2.445eV이었다. 70K~300K에서의 에너지 띠 간격의 온도의존성은 Varshni방정식이 잘 적용되었으며 이 때 구한 상수값은 Cd₄GeS₆ 단결정의 경우 α = 5.68 × 10⁻⁴eV/K, β = 250K, cobalt를 첨가한 Cd₄GeS₆:Co²⁺ 단결정은 α = 2.12 × 10⁻⁴eV/K, β = 127K로 주어졌다. 70K이하에서는 광학적 에너지 띠 간격의 이형적인 온도의존성(anomalous temperature dependence)이 나타났으며, 에너지 띠간격의 이형적인 온도의존성은 단위격자 체적(unit cell volume)의 이형적인 온도의존성으로부터 기인됨을 확인 할 수 있었다. 또한 광학적인 방법에 의한 에너지 띠 간격의 온도의존성으로부터 열역학함수인 entropy (S_{cv}), heat capacity (C_{cv}), enthalpy (H_{cv})값을 각각 추정하였다.

참 고 문 헌

1. M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, "Redetermination de la Structure du Sulfure de Cadmium et de Germanium, Cd₄GeS₆", Acta Cryst. C51, pp. 1966-1968, 1995.
2. K. Sato, "Chalcopyrite Semiconductors as New Optoelectronics Materials", Korean Phy. Soc.9, p.68, 1991.
3. E. Kaldis, et al., "Cd₄SiS₆ and Cd₄SiSe₆, New Ternary Compounds", J. Electro. Chem. Soc. 114-10, pp.1074-1076, 1967.
4. M. Nitta, H. Kawashima, M. Haradome, "Optical properties of Cd₄SiS₆", Oyo Buturi 40, pp.158-162, 1971.; 41, pp.351-355, 1972.
5. D. T. Kim, et al., "Photoluminescence Study on Cd₄GeSe₆", Phys. Status Solidi(a) 127, pp. K151-155, 1991.
6. D. T. Kim, "Optical Absorption Spectra of Undoped and Co-doped Cd₄GeSe₆ Single Crystals", J. Mat. Sci. Lett. 12, p.1160, 1993.
7. D. T. Kim, "Optical properties of Undoped and Co-doped Zn₄GeSe₆ Single Crystals", Bulle. of Kor. Phys. Soc. 14-3 Ka-Po046, p.526, 1996.
8. P. Quenez, et al., "Etude du systeme GeSe₂-CdSe Identification du compose Cd₄GeSe₆", C. R. Acad. Sc. Paris. 268. p.2294, 1969.
9. D.T. Kim, "Optical properties of Cd₄GeS₆ and Cd₄GeS₆:Co²⁺ Single Crystals", Proc. of ICTMC 11 Salford. p.121, 1997.
10. D.T. Kim, "Optical properties of Cd₄GeS₆ and Cd₄GeS₆:Co²⁺ Single Crystals", Bulle. of Kor. Phys. Soc. 15-2 Ka-Po55, p.309, 1997.
11. J. J. Pankove, "Optical Processes in Semicon.", Dover Pub. Co. New York, pp.36~37. 1971.
12. 김덕태, 유기수, "Cd₄GeSe₆ 단결정의 광학적특성에 관한 연구", 새물리 31, p.467, 1991.
13. K. Sato et al, Proc. of ICTMC-7 Snowmass. (MRS, Pittsburgh, 1987) pp.459. 1986.
14. Y. P. Varshni, "Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors", Physica 34, p.149, 1967.
15. D. Long, "Energy Band in Semiconductors" Interscience, New York. p.50, 1968.
16. R. H. Bube, "Photoconductivity of Solides" Wiley Pub. New York. p.238, 1960.
17. P. W. Yu, W.J.Anderson, Y.S.Park, "Anomalous temperature dependence of the energy gap of AgGaS₂ " Solid State Comm. 13, p.1883, 1973.
18. S. R. Hahn, W.T.Kim, "Anomalous composition and temperature dependence of the energy gap of AgGa_{1-x}In_xSe₂ mixed crystals", Physical Review B, 27-8, pp. 5129-5131, 1983.
19. C. J. Glassbrenner and G. A. Slack, Phys. Rev. 134-20, p.165, 1985.
20. 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 Sci. and Tec. 122, p.1135, 1975.