

Pb_{1-x}Cd_xI₂ 단결정의 구조적 광학적 특성 연구

송호준[†] · 최성길* · 김화택*

한국기초과학지원연구원 광주분소

*전남대학교 물리학과

A Study on Structural and Optical Properties of Pb_{1-x}Cd_xI₂ Single Crystals

Ho-Jun Song[†], Sung-Gill Choi* and Wha-Tek Kim*

Korea Basic Science Institute Gwangju Branch, Chonnam National University, Gwangju 500-757

*Dept. of Physics, Chonnam National University, Gwangju 500-757

(2002년 9월 25일 받음, 2002년 11월 18일 최종수정본 받음)

Abstract Pb_{1-x}Cd_xI₂ (x=0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0) single crystals were grown by using Bridgman method and their structural and optical properties were investigated from the measurement of X-ray diffraction, optical absorption and photoluminescence. As-grown single crystals have hexagonal closed packed layered structure. The values of lattice constant c decrease with increasing composition x. Direct and indirect transition optical energy band gaps are calculated from optical absorption spectra measured at room temperature. They increase exponentially from 2.3eV to 3.2 eV with increasing composition x. The energies of photoluminescence peak due to donor bound exciton measured at 6K increase with increasing composition x. However, the peak energies of donor-acceptor pair (DAP) are independent of the optical energy band gaps of Pb_{1-x}Cd_xI₂ single crystals.

Key words : lead iodine, cadmium iodine, layered structure, mixed crystal, optical properties.

1. 서 론

PbI₂와 CdI₂는 모두 같은 육방밀집 층상 구조를 갖는 물질로서, 결정 성장시 다양한 형태의 적층 구조를 갖는 다형성 (polytypism) 이 존재하기 때문에 구조적으로 대단히 흥미가 있는 물질이다.¹⁻³⁾ 또한 에너지 밴드 갭도 상온에서 PbI₂의 경우 2.3 eV CdI₂의 경우 3.2 eV로서 가시광선 영역에 걸쳐 있기 때문에 광학적으로도 응용 가능성이 높은 물질이다. 특히 PbI₂ 단결정의 경우 nuclear particle detector로서 이용되어지는 물질로 알려져 있다.⁴⁾

지금까지 많은 연구자들에 의하여 PbI₂와 CdI₂의 단결정에 대한 결정구조³⁾, 이온성 전도도^{5,6)}, 광전도도⁷⁾, 깊은 준위^{8,9)}, Raman¹⁰⁾, 광발광 (photoluminescence)¹¹⁻¹⁴⁾ 특성들이 연구되어져 왔다. PbI₂는 lead와 iodine 원자들이 c축에 수직인 방향으로 종이 (sheet) 처럼 배열되는 구조로서, 두 개의 iodine 원자들의 층 사이에 하나의 lead 원자 층이 샌드위치처럼 삽입된 결정구조를 갖는다. 이 때 lead와 iodine은 강한 이온 결합을 하고 있고, iodine 원자들은 약한 반데르 발스 결합을 하고 있기 때문에, 이 들 결정들은 c축에 직각 방향으로 쉽게 벽개가 되어지는 특징을 가지고 있다. 같은 구조를 하고 있는 CdI₂ 단결정도 동일한 구조적 특성을 갖는다. 이와 같이 층을 따라 쉽게 벽개되어지는 특성을 이용하여 PbI₂나 CdI₂를 기판으로 사용하여 hot wall

epitaxy 방법으로 BiI₃/PbI₂, BiI₃/CdI₂ 또는 PbI₂/CdI₂와 같은 박막을 성장시켜 저온에서 관측되어지는 엑시톤 피크에 대한 연구들이 S. Takeyama 등에 의하여 수행되어져도 하였다.^{15,16)}

PbI₂ 단결정의 에너지 밴드 갭 구조는 직접전이형이며, CdI₂ 단결정은 간접전이형으로 알려져 있다. PbI₂ 단결정의 경우 저온에서 측정된 광발광 측정을 통하여¹²⁾, CdI₂ 결정의 경우 광흡수 측정¹⁷⁾을 통하여 에너지 밴드 갭에 대한 연구가 주로 수행되어져 왔다. PbI₂의 발광은 4.2 K 저온에서 약 2.5 eV의 에너지를 갖는 free와 bound 엑시톤과 관련된 예리한 피크들이 보고된 바 있으며¹²⁾, 넓은 폭을 갖는 피크는 donor-acceptor pair에 의한 피크로 알려져 있는데 Yamazaki 등은 PbI₂의 전도대 아래 0.064 eV로부터 0.169 eV의 영역사이에 여러개의 donor 준위로부터 가전자 대 위 0.028 eV 위에 있는 acceptor 준위의 전자 전이에 기인한 피크라고 보고한 바 있다.¹⁴⁾

지금까지 PbI₂와 CdI₂에 대한 개별적인 구조적 광학적 특성들에 대한 연구들은 많이 수행되어져 왔지만 Pb_{1-x}Cd_xI₂ 형태의 혼합 결정 (mixed crystal) 에 대한 연구 보고는 없었다. 따라서 본 연구에서는 Pb_{1-x}Cd_xI₂ (x=0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0) 단결정을 성장시켜 이 결정들의 격자상수의 변화와 광학적 에너지 밴드 갭의 변화 그리고 광발광 특성을 규명하고자 하였다.

[†] E-mail: esfman@kbsi.re.kr

2. 실험 방법

PbI_2 (99.999%)와 CdI_2 (99.999%N)의 분말을 CdI_2 의 mol% 비율이 각각 0, 20, 50, 70, 90, 100% 되도록 칭량한 다음에 이 분말들을 충분히 혼합시켰다. 직경 10mm의 석영관 내부를 왕수와 증류수로 깨끗이 세척하고 1000°C로 annealing하여 유기물들을 제거한 다음 준비된 분말을 넣어 약 1.5×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하였다. 이 ampoule을 최고온도 450°C의 온도 구배를 갖는 Bridgman 전기로에서 완전히 녹인 다음 2mm/hr의 속도로 하강시켜 $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ 단결정을 성장시켰다.

성장된 단결정의 결정구조를 확인하기 위하여 각 시편들을 분말로 만든 다음 X-ray 회절기 (Rigaku D/Max-2400, Japan)를 이용하여 X-ray 회절 패턴을 구하였다. 또한 성장된 단결정을 약 150 μ m 정도 얇게 벽개한 다음에 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3501, Japan)를 이용하여 광흡수 스펙트럼을 상온에서 측정하였다. 이 단결정들의 광발광 특성 측정은 여기광으로서 325 nm의 파장을 갖는 He-Cd laser (Kimon, IK3102R-G, Japan)를 광원으로 사용하였으며, $f=50$ cm의 monochromator (ARC, Spectrapro-500i, USA), photodiode array detector (Princeton Instruments Inc., IRY-1024G/RB, USA)를 사용하여 발광 스펙트럼을 측정하였다. 6K 저온 PL 스펙트럼을 측정하기 위하여 closed cycle liquid helium cryogenerator (APD, SH-4, USA) 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ 단결정의 결정구조

Fig. 1은 $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ 의 결정구조를 확인하기 위하여 측정되어진 X-ray 회절 패턴이다. 모두 (001)면에 해당하는 주 피크로 나타나고 있으며, PbI_2 와 CdI_2 쪽으로 갈수록 c축면의 회절 강도가 강하게 나타나고 있다. 특히 $x=1.0$ 과 $x=0.9$ 인 단결정 경우 c축 피크의 강도가 강하게 나타나는데, cadmium 이온이 증가할수록 c축 방향의 층상구조가 더욱 발달했기 때문으로 여겨진다. 그러나 $x=0.5$ 와 $x=0.7$ 인 단결정의 경우에는 이온 반경이 다른 lead 이온과 cadmium 이온에 의하여 iodine 사이의 층이 불균질하여져 c축 면의 회절강도가 상대적으로 작아지고 c축면 이외의 피크들이 다른 결정들에 비하여 상대적으로 크게 나타나고 있다.

측정되어진 X-ray 회절 패턴으로부터 Cohen의 방법¹⁸⁾을 이용하여 $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ 단결정들의 격자상수 값 a와 c를 구하였다. PbI_2 와 CdI_2 의 격자상수 a와 c 값은 각각 4.541 Å, 6.998 Å, 4.233 Å, 6.846 Å으로 cadmium의 조성이 증가할수록 격자상수 값은 감소하는 결과를 나타내는데, 이것은 lead의 원자 반경에 비하여 cadmium의 원자 반경이 작기 때문이다. Fig. 2는 격자 상수 a와 c의 값의 조성비 x의 의존성을 나타낸 것이다. 격자상수 c값은 cadmium의 조성이 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 것을 보

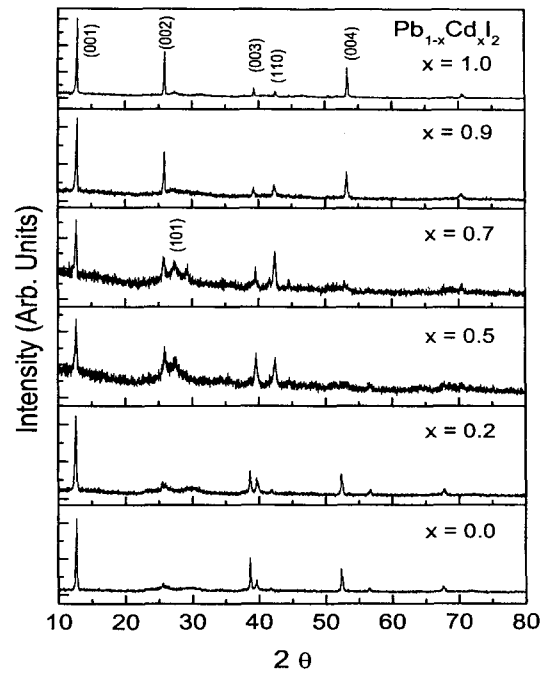


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ single crystals.

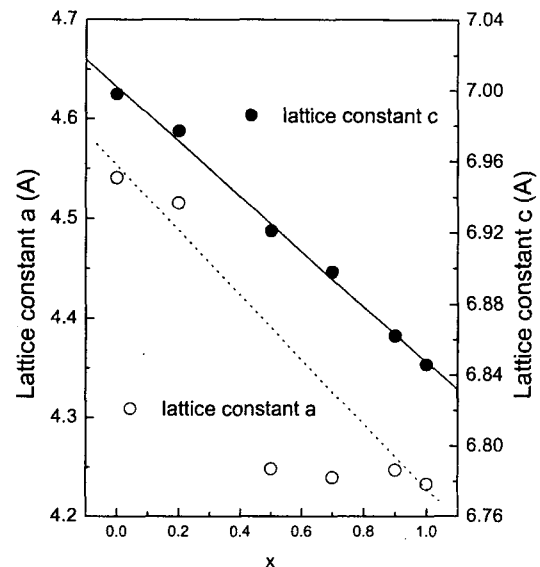


Fig. 2. Composition x dependence of lattice constant a and c of $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ single crystals.

여준다. 이것을 1차식으로 fitting하여 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$c(\text{Å}) = -0.163(\text{Å}/x)x + 7.001(\text{Å}) \quad (1)$$

그러나 격자상수 a 값은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 선형적으로 감소하지 않고 갑작스런 변화를 보여주고 있다. Fig. 1의 X-ray 회절 패턴이 보여주었듯이 $x=0.5, 0.7$ 인 단결정의 경우 다른 단결정들에 비하여 층상 구조가 불완전하다는 것을 알 수 있었다. PbI_2 나 CdI_2 는 원자들의 층이 쌓여지는 순서에 따라 2H, 4H, 6H, 12R 등의 여러 가지

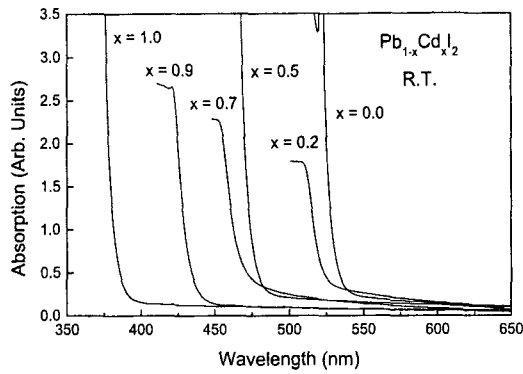


Fig. 3. Optical absorption spectra of $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ single crystals.

다양한 구조를 갖게 된다.¹⁻³⁾ 따라서 $x=0.5$ 와 0.7 인 경우 기본적으로는 층상구조를 이루고 있지만 다른 단결정들과는 다른 순서로 적층 구조를 갖게 되어, 격자상수 a 값이 선형적으로 감소하지 않고 갑작스런 변화를 보여주었다고 여겨진다.

3.2. $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ 단결정의 광학적 에너지 밴드 갭

Fig. 3은 조성에 따른 광흡수 스펙트럼으로 PbI_2 의 경우 530 nm, CdI_2 의 경우 380 nm 영역에서 급격하게 흡수가 일어나는 흡수단(absorption edge)을 보여주고 있다. 측정된 광흡수 스펙트럼으로부터 다음과 같은 식을 이용하여 직접전이형과 간접전이형의 광학적 에너지 밴드 갭 값을 구할 수 있다.¹⁹⁾

$$(\alpha \cdot h\nu)^n = A(E_g - h\nu) \quad (2)$$

여기서 E_g 는 광학적 에너지 밴드 갭, $h\nu$ 는 입사광 에너지, α 는 흡수계수, A 는 상수이다. 위 식에서 에너지 밴드 갭이 간접전이형인 경우 $n=1/2$, 직접전이형인 경우 $n=2$ 의 값을 갖는다. 따라서 입사광의 에너지 $h\nu$ 값에 대한 $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ 값과 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 값으로 plot하여 x 축의 절편 값을 구하면 각각 간접전이형과 직접전이형의 광학적 에너지 밴드 갭 값이 된다.¹⁹⁾ 이와 같은 방법으로 구한 PbI_2 의 에너지 밴드 갭 값은 상온에서 2.3 eV 이고, CdI_2 의 경우는 3.2 eV 였다. Fig. 4는 조성비 x 값에 대한 에너지 밴드 갭의 변화를 보여주는 그림으로서 cadmium의 조성이 증가함에 따라 밴드 갭 값이 지수 함수적으로 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 에너지 밴드 갭의 조성 의존성을 지수함수 식으로 표현하면 직접전이형 에너지 밴드 갭 E_{gd} 값은

$$E_{gd} = 2.32(eV) + 4.38 \times 10^{-2} \exp(2.99x) \quad (3-1)$$

으로, 간접전이형 에너지 밴드 갭 E_{gi} 값은

$$E_{gi} = 2.29(eV) + 2.79 \times 10^{-2} \exp(3.37x) \quad (3-2)$$

의 식으로 각각 표현되어진다.

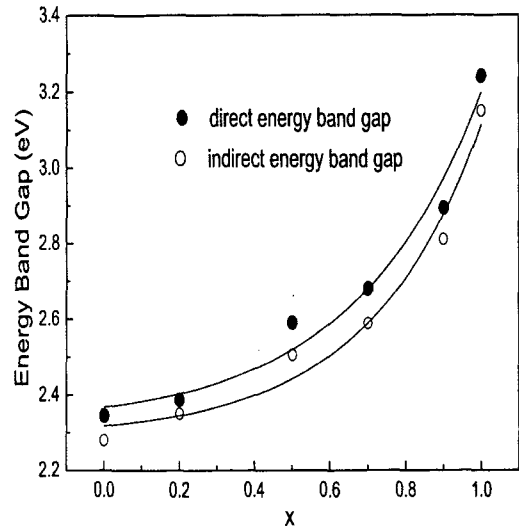


Fig. 4. Composition x dependence of direct and indirect optical energy band gaps of $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ single crystals.

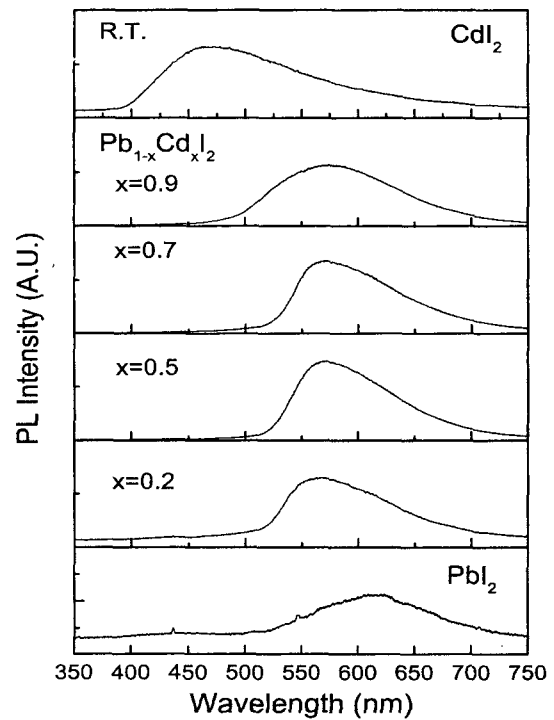


Fig. 5. Photoluminescence spectra of $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ single crystals measured at room temperature.

3.3. $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ 단결정의 광발광 특성

Fig. 5는 상온에서 측정되어진 $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ 의 광발광 스펙트럼이다. 순수한 PbI_2 의 경우 2.02 eV의 피크 에너지와 넓은 폭을 갖는 약한 세기의 적색 발광 피크가 관측되었고, CdI_2 의 경우는 2.65 eV의 피크 에너지를 갖는 발광 피크가 관측되었다. $x=0.2, 0.5, 0.7, 0.9$ 의 $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ 단결정들에서 관측되어진 피크들의 에너지 값은 각각 2.19, 2.17, 2.18, 2.17 eV로서 이 단결정들의 에너지 밴드 갭 값에 거의 의존하지 않는 경향을 나타내고 있으며, 피크의 모양도

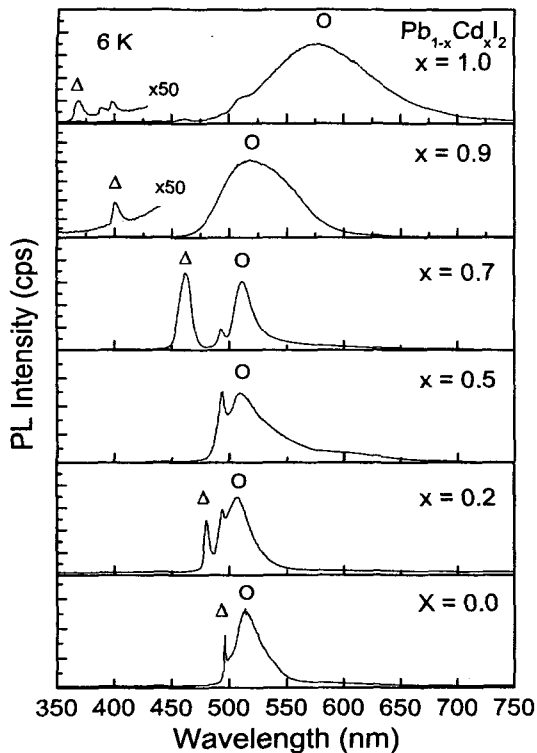


Fig. 6. Photoluminescence spectra of $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ single crystals measured at 6 K. (Δ : donor bound exciton, O: donor-acceptor pair)

좌우 대칭이 아닌 형태를 가지고 있어 두 개 이상의 피크들이 혼합된 형태로 나타나고 있다. 특히 $x=0.5, 0.7, 0.9$ 인 단결정들은 피크 세기가 대단히 강한 노란색 발광이 관측되었다.

Fig. 6은 6K 저온에서 측정되었던 $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ 단결정의 광발광 스펙트럼이다. 순수한 PbI_2 에서 관측되었던 2.50 eV (496 nm)와 2.42 eV (513 nm)의 에너지를 갖는 두 개의 피크는 각각 donor-bound exciton (BE)과 donor-acceptor pair (DAP)에 해당하는 피크이며, 이들은 불순물 보다는 격자결함에 기인한 피크로 알려져 있다.¹⁷⁾ $x=0.9$ 와 $x=1.0$ 인 단결정에서 엑시톤과 관련된 광발광 피크의 세기가 작게 나타난 것은 CdI_2 단결정이 간접전이형 에너지 밴드 갭을 갖기 때문으로 여겨지며, $x=0.5$ 인 단결정에서는 결정 성장시 형성된 여러 가지 결함으로 말미암아 엑시톤 피크가 관측되지 않은 것으로 생각되어진다. BE 피크는 전도대 아래에 존재하는 donor 준위에 결합된 엑시톤 피크이기 때문에 에너지 밴드 갭과 밀접한 관련을 갖게 된다. 따라서 $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ 단결정은 cadmium 양이 증가할수록 에너지 밴드 갭이 증가하기 때문에 BE 피크의 에너지도 마찬가지로 높은 에너지 쪽으로 이동하여 나타난다.

그러나 $x=0.2, 0.5, 0.7$ 의 $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ 단결정들에서 관측되었던 각각 2.44, 2.43, 2.43 eV의 에너지 값을 갖는 DAP 피크들은 x 값의 증가에 따라 에너지 위치가 크게 변하지 않는 경향을 보여주고 있다. 또한 이 단결정들에서는 PbI_2 의 BE 피크 에너지와 거의 같은 에너지인 2.51, 2.51, 2.52 eV의 에너지 값을 갖고 역시 x 값의 증가에 따라 에너

지의 위치가 변화하지 않는 예리한 피크가 관측되어지고 있다. 따라서 x 성분비에 따라 위치가 변하지 않는 이들 피크들은 PbI_2 의 에너지 준위와 밀접한 관계가 있는 것으로 예측이 되지만 보다 정확한 에너지 구조에 대하여서는 다른 보충 실험들을 통하여 규명할 필요가 있다. $x=0.9$ 와 1.0인 단결정에서 관측되었던 DAP 피크는 $x=0.7$ 이하의 단결정에서 관측되었던 피크들과는 다른 전이기구에 의하여 발광되었던 것으로 여겨진다.

4. 결 론

$Pb_{1-x}Cd_xI_2$ ($x=0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) 단결정을 Bridgman 방법을 이용하여 성장시키고, X-ray 회절무늬, 광흡수, 광발광 측정을 통하여 그 구조적 광학적 특성을 연구하였다. 성장된 단결정들은 육방밀집층상구조를 가졌으며, x 값의 증가에 따라 격자상수 c 값이 선형적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 측정된 광흡수 스펙트럼으로부터 직접전이형과 간접전이형의 광학적 에너지 밴드 갭 값을 계산하였는데, x 값의 증가에 따라 2.3 eV로부터 3.2 eV까지 지속적으로 증가하는 경향을 보여주었다. 상온과 6K 저온에서 광발광 스펙트럼을 측정하였으며, 6K 저온에서 관측된 donor bound exciton에 기인한 피크는 x 값의 증가에 따라 피크 에너지 값이 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었으나, donor-acceptor pair에 기인한 피크의 위치는 $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ 단결정의 에너지 밴드 갭의 변화와는 무관한 결과를 보여주었다.

참 고 문 헌

1. Prem Chand JAIN and G. C. TRIGUNAYAT, J. Crystal Growth, **48**, 107 (1980).
2. U.P. TYAGI and G.C. TRIGUNAYAT, Acta Cryst., **C44**, 1157 (1988).
3. G.C. Trigunayat, Pure App. Phys. **19**, 881 (1981).
4. S. Roth and M.R. Willig, Appl. Phys. Lett., **18**, 328 (1971).
5. A.E. Dugan and H. K. Hennisch, J. Phys. Rev., **171**, 1047 (1968).
6. J. Shooman, Solid State Commun., **13**, 673 (1973).
7. T. Minagawa, Acta Cryst., **A31**, 823 (1975).
8. F. ADDUCI, L. BALDASSARRE, G. MAGGIPINTO, A. MINAFRA, and F. LEVY, phys. stat. sol., (a) **52**, K173 (1979).
9. J.P. Zielinger, B. Pohoryles, J. Appl. Phys., **57**(2), 15 (1985).
10. M.Y. Khilji, W.F. Sherman and G.R. Wilkinson, J. Raman Spectroscopy, **13**(2), 127 (1982).
11. R. KLEIM and F. RAGA, J. Phys. Chem. Solids, **30**, 2213 (1969).
12. F. Levy, A. Mercier and J.P. Voitchovsky, Solid State Commun. **15**, 819 (1974).
13. M.S. Skoinick and D. Bimberg, Phys. Rev. B, **18**, 7080

- (1978).
14. Satoshi Yamazaki and Takenari Goto, *J. Pys. Soc. Jpn*, **51** (10), 3228 (1982).
 15. Y. Nagamune, S. Takeyama, N. Miura, T. Minagawa, and A. Misu, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(19), 1337 (1987).
 16. S. Takeyama, K. Watanabe, M. Ichihara, K. Suzuki, and Miura, *J. Appl. Phys.*, **68** (6), 2735 (1990).
 17. Hideyuki Nakagawa, Takanobu Yamasa, Hiroaki Matsumoto and Tetsusuk Hayashi, *J. Phys. Soc. Japan*, **56** (3), 1185 (1987).
 18. George H. Stout and Lyle H. Jensen, *X-ray Structure Determination A Particle Guide*, The Macmillan Comppany, London, p. 386 (1978).
 19. J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Pub. Inc., New York, Chap. 3 (1971).