

Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광학적 특성

Optical Properties of Zn₄GeSe₆:Co²⁺ Single Crystals

김형곤*, 김남오*, 최영일**, 김덕태***, 김창주****

(Hyung-Gon Kim*, Nam-Oh Kim**, Young-Il Choi***, Duck-Tae Kim****, and Chang-Ju Kim****)

Abstract

In this work Zn₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals were grown by the chemical transport reaction method in which the iodine was used as the transporting agent. The Zn₄GeSe₆:Co²⁺ single crystal was found to have a monoclinic structure. The optical absorption spectra of grown crystals were investigated using a temperature-controlled UV-VIS-NIR spectrophotometer. The temperature dependence of band-edge absorption was in a good agreement with the Varshni equation. The observed impurity absorption peaks could be explained as arising from the electron transition between energy levels of Co²⁺ ion sited at the T_d symmetry point.

Key Words : Chemical transport reaction method, Zn₄GeSe₆:Co²⁺, Optical absorption, Monoclinic structure, Optical energy gap, Temperature dependence

1. 서론

A₄BX₆(A=Zn, Cd, Hg, B=Si, Ge, Sn, X=S, Se, Te) 계열의 삼원화합물 반도체는 가시광 및 근적외선 파장영역에서 높은 광전감도가 우수한 광전자 물질로 고휘도의 형광을 나타내기 때문에 광전자 장치, 비선형 광학기구 그리고 piezoelectric 등에 광범위하게 응용이 기대되는 광전물질로 알려져 있다[1-3]. 이들 삼원 화합물반도체 가운데 Cd₄GeSe₆[4], Cd₄GeSe₆[5-7], 그리고 Ga₂Se₃ 및 In₂S₃:Co²⁺[8]등의 단결정, 비정질 및 다결정 박막들로부터 광흡수 특성, 광전도도 특성, 그리고 광발광 특성등 전기 및 광학적 메카니즘에 관한 연구들이 보고되어진 바 있으나 Zn₄GeSe₆ 단결정은 균일한 조성을 갖는 양질의 단결정을 성장시키기 어렵기 때문

때문에 불순물로 cobalt를 첨가한 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에 대한 연구를 제외하고는 현재까지 연구 보고 되어진 바 없으나, Zn₄GeSe₆ 단결정에 가시광 영역에서 근적외선 영역까지 광흡수 특성을 갖는 Co²⁺ 이온을 불순물로 첨가할 경우, 자외선 영역에서 근적외선 영역까지 광흡수 특성을 갖는 광전자 재료를 만들 수 있다.

따라서 본 연구에서는 Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 성장기법을 확립하고, 불순물로 cobalt를 첨가할 때 불순물로 첨가한 Co²⁺ 이온의 불순물 의한 에너지 준위간의 전자전이를 결정장 이론을 도입하여 해석하고 그 밖의 기본물성 특성을 알아보기 위하여 Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정을 화학수송법으로 성장시켜, X선 회절분석으로부터 결정구조를 밝히고 광흡수 특성과 에너지 갭의 온도의존성 특성을 규명하였다.

* : 조선이공대학 전기과

(광주시 동구 서석동 290번지,

Fax: 062-233-1135

Corresponding Author : hgkim@mail.chosun-c.ac.kr)

** : 조선이공대학 광전자정보학부

*** : 동아인재대학 전자과

**** : 한국남부발전(주) 하동화력본부

2002년 9월 24일 접수, 2002년 10월 29일 1차 심사완료, 2003년 1월 6일 2차 심사완료, 2003년 2월 27일 최종 심사완료

2. 실험

Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정은 구성원소인 zinc, germanium, 그리고 selenium 원소(6N)를 출발물질

로 하여 수송매체로서 iodine을 이용한 화학수송법으로 단결정을 성장시켰다. 화학수송법은 Bridgmann 방법과 THM(Travelling Heating Method)방법 등에 비해 성장된 단결정 크기는 작지만, 단결정 성장시 앰플로부터 응력의 영향을 피할 수 있을 뿐만 아니라 깨끗한 결정면을 갖는 단결정을 얻을 수 있어 광학적 특성을 연구하는데 용이하다. 앰플로 사용될 석영관은 직경 10mm, 두께 2mm, 길이 400mm인 투명 석영관을 HF에 24시간 동안 유지시킨 후, 증류수로 세척하고, 석영관 내부를 2×10^{-6} torr의 진공으로 배기 시키면서 석영관 외벽에 약 1000 °C 정도의 열을 가하여 내부의 불순물을 제거하였다. 석영관 내부의 진공을 5×10^{-6} torr로 유지하면서 봉입하여 성장용 앰플을 만들었다.

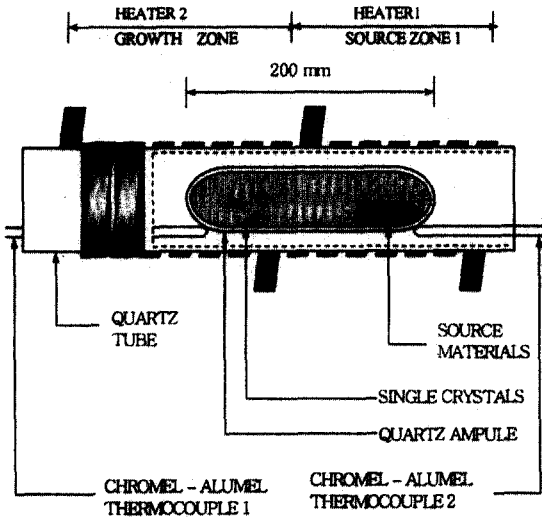


그림 1. 화학수송법의 개략도.

Fig. 1. Scheme of crystal growing CTR apparatus.

이때 수송물질로 사용되는 iodine의 양은 6mg/cm³ 이었다. 불순물로 cobalt를 2 mol% 첨가하였다. 성장용 앰플을 그림 1과 같은 성장용 two-zone 수평진기로의 중앙부분에 넣고, 100 °C/h의 속도로 600 °C까지 승온시켜 24시간 동안 유지 후, 다시 100 °C/h의 속도로 950 °C까지 승온시켜서 48시간 동안 합성한 후, 단결정 성장층의 잔류불순물을 제거하기 위하여 시료 출발측의 온도를 750 °C, 결정 성장층의 온도를 800 °C로 하여 다시 24시간 동안 유지하였다. 결정 성장층의 잔류불순물을 깨끗

이 제거한 후, 단결정을 성장시키기 위하여 시료 출발측을 950 °C, 성장층을 800 °C로 하여 10일간 성장시켰다. 성장된 단결정에서 iodine을 제거하기 위하여 출발측의 전원을 차단하고 성장층의 온도를 250 °C에서 10시간 동안 유지하여 전원을 끊고 실온까지 서냉 하였다. 성장된 Zn₄GeSe₅:Co²⁺ 단결정은 dark-orange색으로 7×6×3mm 크기였으며 단결정의 사진을 그림 2에 나타내었다. 단결정의 조성분석은 ICPS (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, JY 38 PLUS, France)와 EDAX (Energy-Dispersive X-ray Microanalyzer)로 확인하였으며, 화학양론(stoichiometry)을 만족하는 시료만 특성 측정에 이용하였다. 결정구조는 성장된 단결정을 분말로 하여 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku, DMAX 2000, Japan)를 사용하여 X선 회절무늬를 측정하여 구하였다. 광흡수 특성 측정용 시편은 성장된 단결정 자연면의 배면을 광학천 위에서 Al₂O₃ 분말(0.2 μm)을 이용하여 두께 250~500 μm까지 연마하여 광투과 창이 있는 원형 구리판에 부착하여 제작하였다. 에너지 띠 간격의 온도의존성을 구하기 위하여 기초 흡수단 부근에서의 광흡수 스펙트럼을 저온장치(Air Products, SH-4)를 장치한 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3501)를 사용하여 200 ~ 3200 nm의 파장영역에서 측정하였다. 이 때 측정온도는 10 ~ 90 K까지 변화시켰다.



그림 2. 화학수송법으로 성장한 Zn₄GeSe₅:Co²⁺ 단결정의 사진.

Fig. 2. Photograph of Zn₄GeSe₅:Co²⁺ single crystals grown by the CTR method.

3. 결과 및 고찰

3.1 Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 결정구조

화학수송법으로 성장시킨 Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 결정구조와 격자상수를 확인하기 위해 X선 회절기를 사용하여 단결정을 분말로 분쇄한 분말시료에 대한 X선 회절무늬를 이용하여 얻었다. 그림 3은 Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 분말시료에 대한 회절무늬이다. 결정면 (002), (021), (333) 그리고 (135)에서 뚜렷한 피크가 나타나 있고, 분말시료로부터 측정되어진 그림 3의 X선 회절무늬로부터 성장된 단결정의 구조는 (002)면을 주 피크로 갖는 단사정계(monoclinic)구조임을 확인하였으며, 회절무늬에 대한 Miller지수는 그림 3에 나타난 바와 같다. 격자상수 a, b, c 그리고 β는 그림 3의 X선 회절 무늬들로부터 해석적인 방법으로 계산한 후, 주어진 격자상수 a, b, c, 그리고 β의 오차를 최소화하기 위해 최소자승법(Cohen method)을 적용시켜 수치해석법[9]으로 구하였다. Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 격자상수는 a = 12.72 Å, b = 7.46 Å, c = 12.76 Å, 그리고 β = 108.02°로 각각 주어졌다. 이들 값은 II₄-IV-VI₆ 계열의 화합물 반도체 중 Cd₄GeSe₆ 단결정에서 P. Quenez[10]등이 구한 a = 12.82 Å, b = 7.40 Å, c = 12.80 Å, 그리고 β = 109.36° 값과 D. T. Kim[11] 등이 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 구한 a = 12.80 Å, b = 7.41 Å, c = 12.76 Å, 그리고 β = 109.75° 값과 비교해 보면 타당한 값이다.

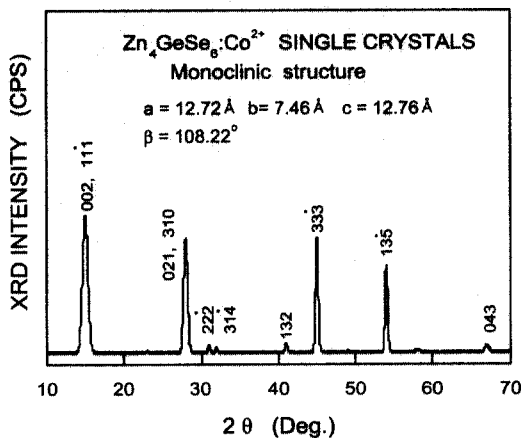


그림 3. Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 X-선 회절무늬.
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Zn₄GeSe₆:Co²⁺ single crystal.

3.2 Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광흡수 특성

UV-VIS-NIR spectrophotometer를 사용하여 290 K에서 측정된 Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광흡수 스펙트럼(optical density)과 에너지 밴드 간격을 그림 4에 나타내었다. 그림 4에 보여준 것과 같이 Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정은 기초흡수단(fundamental absorption edge)영역인 572 nm에서 각각 급격한 광흡수가 일어남을 관측할 수 있다. Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 band edge 영역에서 광흡수 계수와 입사광 에너지 hν를 구하고, 직접전이형 반도체에서 성립하는 에너지 갭(E_g)과의 관계식[12]으로부터 광학적 에너지 갭을 구하기 위하여 (α · hν)²과 hν 사이의 관계를 각각 구하면 그림 4의 내부에 있는 그림과 같다. 290 K에서 광학적 에너지 갭은 Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 경우, 그림 3에서 외삽법으로 (α · hν)² = 0인 점을 구하면 2.166 eV 되는 점이 (α · hν)² ~ (hν - E_g)식에 의해서 에너지 갭으로 환산된다[13]. 또한, Zn₄GeSe₆ 단결정에 cobalt를 불순물로 첨가함으로써 에너지 밴드 갭을 감소시킬 수 있으며, 이와 같은 에너지 밴드 갭의 간격을 따라 반도체 내의 전자전이가 달라지기 때문에 광흡수 특성을 변화시킬 수 있다.

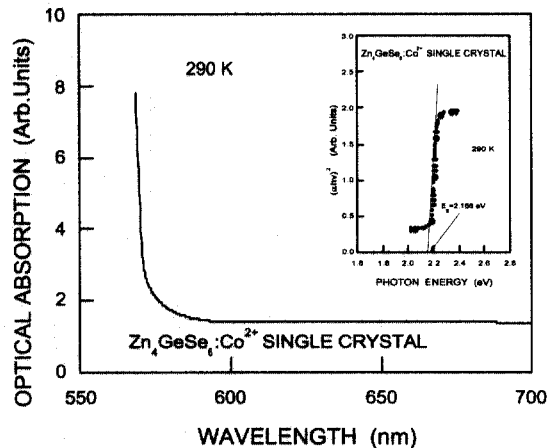


그림 4. Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광흡수 스펙트럼.
Fig. 4. Optical absorption spectrum of Zn₄GeSe₆:Co²⁺ single crystal.

이는 불순물로 첨가된 cobalt가 충만대 위에 acceptor 준위를 만들고 이 acceptor 준위의 폭은 첨가한 cobalt량에 따라 acceptor 준위와 충만대 사이의 간격을 좌우하며, 광조사시 이 acceptor 준

위로부터 전자가 여기되기 때문에 나타나는 현상으로 보고하고 있지만 이러한 설명은 아직 명확하게 규명하지 못한 상태로 남아있다.

3.3 Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 에너지 갭의 온도의존성

Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 각 온도영역에서 측정된 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 에너지 띠 간격의 온도의존성은 그림 5와 같으며, Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 에너지 띠 간격의 온도의존성을 보면 시편의 주위온도가 상온에서 저온으로 내려감에 따라 에너지 띠 간격이 선형적으로 증가하여 70 K 이하에서는 완만한 증가를 보이고 있다. 이러한 에너지 띠 간격에 대한 온도의존성은 대부분 화합물 반도체에 적용되는 전자-포논 상호작용에 기인되는 것으로 설명된다[13].

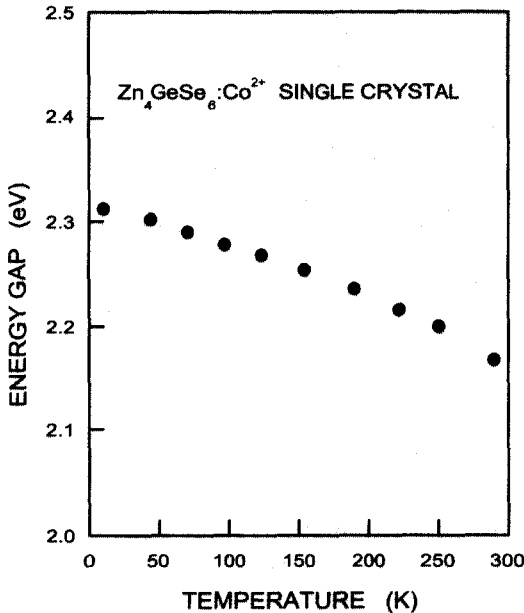


그림 5. Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 에너지 갭의 온도의존성.

Fig. 5. Temperature dependence of the energy gap of Zn₄GeSe₆:Co²⁺ single crystal.

전자-포논의 상호작용은 체적과 압력이 일정한 조건에서 에너지 띠 끝 상태내의 전자의 상호작용 때문에 발생하며, 온도상승에 따라 포논의 수가 증가하고 상호작용이 강하게 된다. 이 때, 전자-포논

상호작용에 기여된 전자에너지의 상호작용 부분이 온도에 의존되기 때문이다. 에너지 띠 간격의 온도 계수 dE_g/dT 는 음의 부호로써 10^{-4} eV/K 정도의 차원을 갖는다[14]. α 와 β 는 단결정의 에너지 띠 간격에 대한 온도의존성은 그림 4와 같으며, 각각의 온도영역에서 구한 에너지 띠 간격은 표 1에 제시하였다[15].

Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 에너지 띠 간격의 온도의존성은 반도체에서 에너지 띠 간격에 대한 온도의존성을 나타내고 있는 Varshni[16]의 실험적인 관계식 $E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$ 으로 잘 표현되었다. 여기서, $E_g(T)$ 는 절대온도 T K에서 에너지 띠 간격, $E_g(0)$ 는 절대온도 0 K에서 에너지 띠 간격, α 와 β 는 Varshni 상수이다. Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 경우는 $E_g(0) = 2.3156$ eV, $\alpha = 9.02 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 217.736$ K로 주어진다. Varshni 상수 α 와 β 는 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 에너지 띠 간격의 온도의존성[17]으로부터 구한 $\alpha = 8.8 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 72$ K 그리고 $\alpha = 8.6 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 80$ K와 각각 비교해 보면 타당한 값임을 알 수 있다.

표 1. Zn₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정에서 에너지 갭의 온도의존성.

Table 1. Temperature dependence of optical energy gap for Zn₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals.

Temperature (K)	Measurement (eV)	Calculation (eV)	$\pm \Delta$
10	2.312	2.315	0.003
40	2.310	2.310	0.000
70	2.306	2.300	0.006
100	2.290	2.287	0.003
130	2.280	2.272	0.008
160	2.264	2.254	0.010
190	2.244	2.236	0.008
220	2.220	2.216	0.004
250	2.200	2.195	0.005
290	2.166	2.166	0.000
$E_g(0) = 2.3156$ eV, $\alpha = 9.02 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 217.736$ K			

3. 4 $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 Co^{2+} 불순물의 광흡수 특성

$Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 첨가한 cobalt 불순물에 의한 광흡수 스펙트럼은 그림 6과 같다.

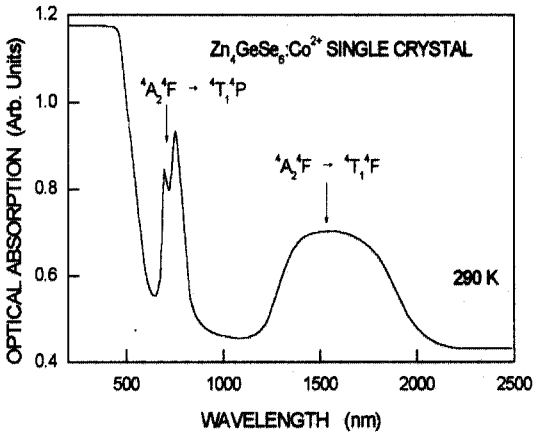


그림 6. $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 cobalt 불순물의 광흡수 스펙트럼.

Fig. 6. Optical absorption spectrum of cobalt impurity at 290K in the wavelength range from 200nm to 2500nm for the $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ single crystal.

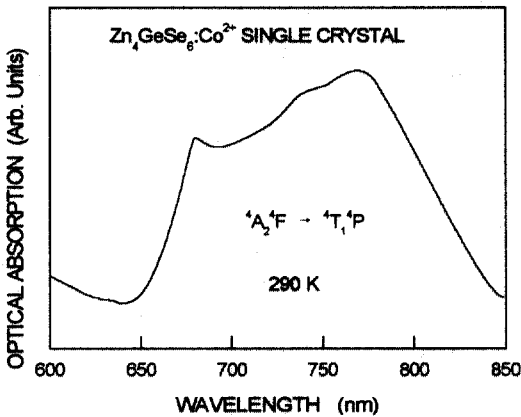


그림 7. $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 600 ~ 850nm 영역의 불순물 광흡수 스펙트럼.

Fig. 7. Optical absorption spectrum of cobalt impurity at 290K in the wavelength range from 600nm to 850nm for the $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ single crystal.

그림 6에서 보여준 것과 같이 불순물 광흡수 피크들은 600 ~ 850 nm 영역과 1100 ~ 2200 nm 영역에서 나타나고 있다.

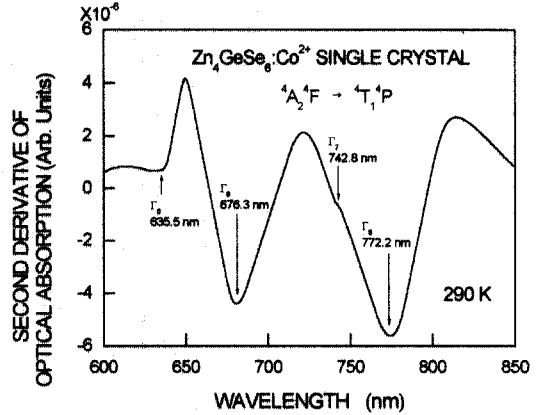


그림 8. $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 600 ~ 850nm 영역의 불순물 광흡수 스펙트럼의 2차미분.

Fig. 8. The second derivative spectrum of the impurity optical absorption spectrum at 290K in the wavelength range from 600nm to 850nm for the $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ single crystal at 290K.

그림 6에서 600 nm ~ 850 nm 영역의 불순물 광흡수 피크들을 상세히 분리하기 위하여 그림 7의 광흡수 스펙트럼을 2차 미분하면 그림 8과 같고, 그림 7과 8에서 600 ~ 850nm 영역의 불순물 광흡수 피크들은 15735, 14786, 13462, 그리고 12950 cm^{-1} 등 4개의 피크들로 분리됨을 알 수 있다. 또한, 그림 6에서 1100 ~ 2200nm 영역의 피크들을 상세히 분리하기 위하여 그림 8의 광흡수 스펙트럼을 2차 미분하면 그림 10와 같고 그림 9과 10에서 보여준 것과 같이 7142, 6077, 그리고 5437 cm^{-1} 등 3 부분에 피크들로 분리되고 있다. 그림 6, 7, 8, 9 그리고 그림 10에서 보여준 것과 같이 $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 나타난 불순물 광흡수 피크들과 $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 [18] cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 피크들을 비교 검토해 보면, 그림 6의 600 ~ 850nm 영역의 피크들은 Co^{2+} 이온 (T_d)의 기저준위인 $4A_2(4F)$ 에서 $4T_1(4P)$ 여기준위로의 전자전이에 해당되며, 1100 ~ 2200nm 영역의 피크들은 $4A_2(4F)$ 기저준위에서 $4T_1(4P)$ 여기준위로의 전자전이에 의한 광흡수 피크들에 해당된다.

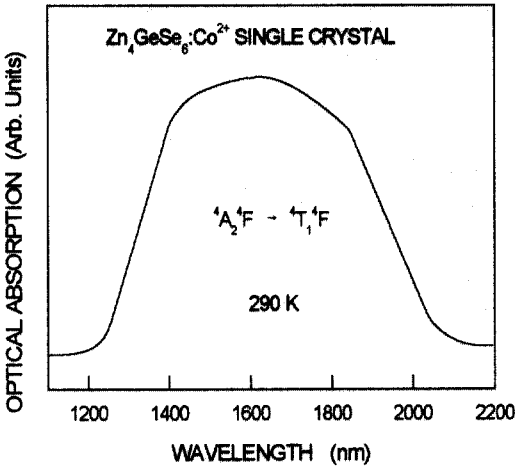


그림 9. $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 1100 ~ 2200nm 영역의 불순물 광흡수 스펙트럼.

Fig. 9. Optical absorption spectrum of cobalt impurity at 290K in the wavelength range from 600nm to 850nm for the $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ single crystal.

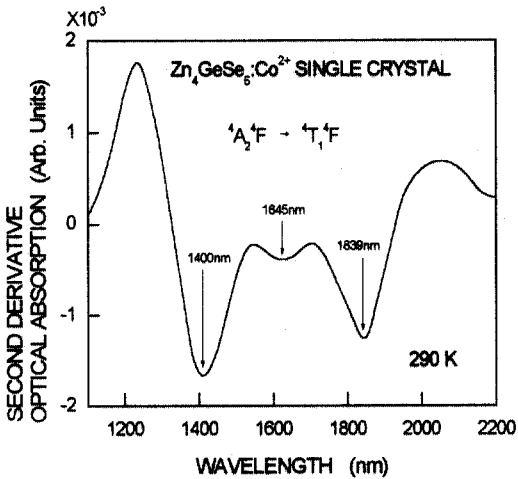


그림 10. $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 1100 ~ 2200nm 영역의 불순물 광흡수 스펙트럼의 2차미분.

Fig. 10. The second derivative spectrum of the impurity optical absorption spectrum in wavelength range 1100 ~ 2200nm for the $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ single crystal at 290 K.

따라서, $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 Co^{2+} 이온에 전자준위간의 전자전이에 의한 광흡수와 에너지 준위 분리는 그림 11과 같으며, 관측된 광흡수 띠의 피크 위치들은 표 2에 제시하였다. 결정장 이론을 도입하여[19] 결정장 매개변수 Dq 를 구하면 $Dq = 361cm^{-1}$, 그리고 1차계 스핀-궤도결합 상수를 구하면 $\lambda_2 = -284.2cm^{-1}$, $\lambda_3 = -632.3cm^{-1}$ 2차계 스핀-궤도결합 상수를 구하면 $P_3 = 512cm^{-1}$, Racah 상수 $B = 655cm^{-1}$ 로 주어진다. 이들 값은 $Cd_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서[18] $Dq = 392cm^{-1}$, $\lambda = -383cm^{-1}$, 그리고 $B = 448cm^{-1}$ 와 비교해 보면 타당한 값이다.

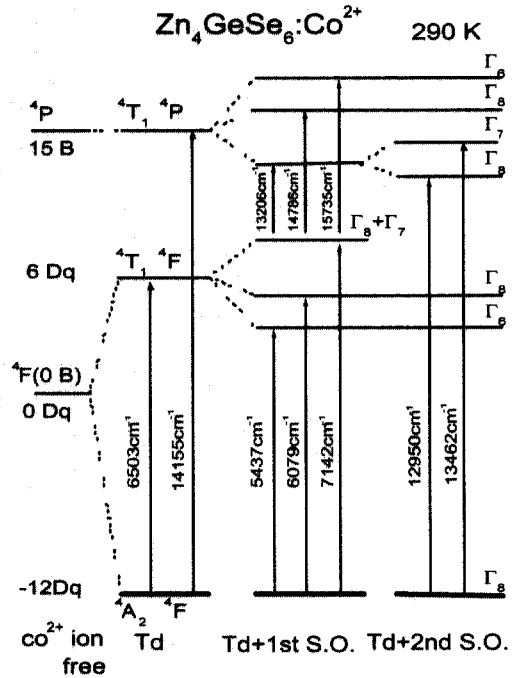


그림 11. $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 Co^{2+} 이온의 전자전이에 의한 광흡수의 에너지 준위 분리(290 K).

Fig. 11. Energy-level splitting and electron transitions of the Co^{2+} ion in the $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ single crystal at 290 K.

그림 7과 8의 경우 $4T_1(4P)$ 여기준위가 1차계 스핀-궤도 결합효과와 2차계 스핀-궤도 결합효과에 의해 Γ_6 , Γ_8 , Γ_7 , 그리고 Γ_8 준위로 분리되고, 이 분리된 4개의 여기준위로의 전자전이에 의해서 불

순물 광흡수 피크들이 나타난다. 또한, 그림 9와 10의 경우 ${}^4T_1(4F)$ 여기준위가 1차계 스핀-궤도 결합효과에 의해 $\Gamma_8 + \Gamma_7$, Γ_8 그리고 Γ_6 의 3개 준위로 분리되고, ${}^4A_2(4F)$ 기저준위에서 이들 여기준위로의 전자전이에 의해 불순물 광흡수 피크로 해석된다.

표 2. 290 K에서 $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 관측된 흡수 띠의 피크 위치.

Table 2. Fine structures and peak positions of impurity optical absorption peaks observed in the $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ single crystal at 290K (Units: cm^{-1}).

ASSIGNMENT	FINE STRUCTURE	OBSERVED OPTICAL ABSORPTION BAND
${}^4A_2(4F)$ $\rightarrow {}^4T_1(4F)$	18Dq	6503
$\rightarrow {}^4T_1(4F), \Gamma_6$	$18Dq - \frac{15\lambda_2}{4}$	5437
$\rightarrow {}^4T_1(4F), \Gamma_8$	$18Dq - \frac{3\lambda_2}{2}$	6077
$\rightarrow {}^4T_1(4F), \Gamma_7 + \Gamma_8$	$18Dq + \frac{9\lambda_2}{4}$	7142
${}^4A_2(4F)$ $\rightarrow {}^4T_1(4P)$	$15B + 12Dq$	14155
$\rightarrow {}^4T_1(4P), \Gamma_7 + \Gamma_8$	$15B + 12Dq - \frac{3\lambda_3}{2}$	13206
$\rightarrow {}^4T_1(4P), \Gamma_8$	$15B + 12Dq - \lambda_3$	14787
$\rightarrow {}^4T_1(4P), \Gamma_6$	$15B + 12Dq - \frac{5\lambda_3}{2}$	15735
$\rightarrow {}^4T_1(4P), \Gamma_8$	$15B + 12Dq - \frac{3\lambda_3}{2} - \frac{P_3}{2}$	12950
$\rightarrow {}^4T_1(4P), \Gamma_7$	$15B + 12Dq - \frac{3\lambda_3}{2} + \frac{P_3}{2}$	13462
Dq = 361, B = 655, $\lambda_2 = -284.2$, $\lambda_3 = -632.3$, $P_3 = 512$		

4. 결론

1) 화학수송 방법 (C. T. R.)으로 성장시킨 $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정은 monoclinic 결정구조를 가지고 있으며, 격자상수는 $a = 12.72 \text{ \AA}$, $b = 7.46$

 \AA , $c = 12.76 \text{ \AA}$, 그리고 $\beta = 108.02^\circ$ 로 주어졌다.

2) 광흡수 특성으로부터 구한 $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 광학적 에너지 갭은 290 K에서 2.166 eV로 주어졌다. 에너지 띠 간격의 온도의존성은 Varshni 방정식을 아주 만족하였고, $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정의 경우는 $E_g(0) = 2.3156 \text{ eV}$, $\alpha = 9.02 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, $\beta = 217.736 \text{ K}$ 로 주어진다.

3) $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 광흡수 피크들이 5437, 6077, 7142, 12950, 13462, 14787, 그리고 15735 cm^{-1} 에서 관측되었다. 이 피크들은 Zn_4GeSe_6 단결정의 T_d 대칭을 갖는 주격자점에 위치한 Co^{2+} 이온에 에너지 준위간의 전자전이에 의해서 나타남을 확인하였고, 결정장 이론으로부터 구한 결정장 매개변수와 Racah 매개상수 그리고 스핀궤도 결합상수들은 각각 $Dq = 361 \text{ cm}^{-1}$, $B = 655 \text{ cm}^{-1}$, 그리고 $\lambda = -284 \text{ cm}^{-1}$ 으로 주어졌다.

4) $Zn_4GeSe_6:Co^{2+}$ 단결정에서 cobalt 불순물 광흡수로부터 cobalt 불순물이 모체 결정 내부의 T_d 대칭점에 Co^{2+} 이온으로 위치하고, 이 Co^{2+} 이온의 에너지 준위간의 전자전이에 의해서 불순물 광흡수 피크가 나타남을 입증하였다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 조선이공대학 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

참고 문헌

- [1] A. N. Georgobiani, S. I. Radautsan, and I. M. Tiginyanu, "Wide gap $A_{II}B_{III}C_{VI}$ semiconductors: optical and photoelectric properties and potential applications", Sov. Physics Semicond., 19, p. 121, 1985
- [2] H. Hahn and C. D. Lorent, "Untersuchungen uber ternare chalkogenide", Naturwissen Shaften, 45, p. 621, 1958.
- [3] D. L. Chess, C. A. Chass, and W. B. White, "Physical properties of ternary sulfide ceramics", Material Resrch Bull., 19, p. 1551, 1984.
- [4] E. Kaldis and R. Widmer, "Nucleation and growth of single crystals by chemical

- transport-1", J. Phys. Chem. Solids, 26, p. 1697, 1965.
- [5] P. Quenez, A. Maurer, and O. Gorochov, "Preparation et propriétés de monocristaux de composé typy A_4BX_6 ", J. Phys. Paris, 3, p. 83, 1975.
- [6] 김덕태, 유기수 "Cd₄GeSe₆ 단결정의 성장과 광학적 특성 연구", 새물리, 31-4, p. 467, 1991.
- [7] 김덕태 "Cd₄GeSe₆ 및 Cd₄GeSe₆:Co²⁺ 단결정의 광전도도 특성", 한국전기전자재료학회지, 9권, 2호, p. 152, 1996.
- [8] 김덕태, 유기수, 김화택 "Ga₂S₃:Co²⁺ 및 In₂S₃:Co²⁺ 단결정의 불순물 광흡수 특성", 한국물리학회 논문지, 새물리, 8호, p. 31, 1991.
- [9] B. D. Cullity "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley Pub. Co. Inc., New York. p. 421, 1977
- [10] P. Quenez and O. Gorochov, "Preparation et propriétés de monocristaux de Cd₄GeSe₆", J. Crystal Growth, 26, p. 55, 1974.
- [11] D. T. Kim "Optical properties of Cd₄GeSe₆ and Cd₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals", 원광대학교 대학원 물리학과 김덕태 박사학위논문 p. 55, 1993.
- [12] J. C. Pankove "Optical Processes in Semiconductors", Dover Pub. New York., p. 35, 1971
- [13] J. B. Nelson and D. P. Riley, "An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit cell dimensions of crystals", Proc. Phys. Soc.(London), 57, p. 160, 1945.
- [14] D. Long, "Energy band in semiconductors", Interscience, New York., p. 55, 1958
- [15] M. L. Cohen and D. J. Chadi, "Temperature dependence of semiconductor band states", North Holland Pub. com., Amsterdam, p. 157, 1980.
- [16] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors", Physica, 34, p. 149, 1967.
- [17] D. T. Kim "Optical properties of Cd₄GeSe₆ and Cd₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals", 원광대학교 대학원 물리학과 김덕태 박사학위논문, p. 75, 1993.
- [18] D. T. Kim "Optical properties of Cd₄GeSe₆ and Cd₄GeSe₆:Co²⁺ single crystals" 원광대학교 대학원 물리학과 김덕태 박사학위논문, p. 69, 1993.
- [19] B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields", Interscience Pub. New York, p. 155, 1965