

<연구논문>

## Photoferroelectric 반도체의 광학적 특성연구 II : (BiSI, BiSeI, BiSI : Co 및 BiSeI : Co 단결정의 광학적 특성에 관한 연구)

고재모 · 윤상현 · 김화택 · 최성휴<sup>1</sup> · 김형곤<sup>2</sup>  
김창대<sup>3</sup> · 권숙일<sup>4</sup>

전남대학교 자연과학대학 물리학과, <sup>1</sup>조선대학교 자연과학대학 물리학과,  
<sup>2</sup>조선대학교 병설 공업전문대 전기과 <sup>3</sup>목포대학교 자연과학대학 물리학과,  
<sup>4</sup>서울대학교 자연과학대학 물리학과

(1992년 3월 30일 접수)

## Optical Properties of Photoferroelectric Semiconductors II (Optical Properties of BiSI, BiSI : Co, BiSeI and BiSeI : Co Single Crystals)

Jae-Mo Goh, Sang-Hyun Yun, Wha-Tek Kim and Sung-Hyu Choe<sup>1</sup>  
Hyung-Gon Kim<sup>2</sup>, Chang-Dae Kim<sup>3</sup> and Sook-Il Kwun<sup>4</sup>

*Department of Physics, Chonnam National University, Kwang-ju 500-757*

<sup>1</sup>*Department of Physics, Chosun University, Kwang-ju 501-759*

<sup>2</sup>*Department of Electrical Engineering, TJC, Chosun Univeristy, Kwang-ju 501-759*

<sup>3</sup>*Department of Physics, Mokpo National University, Mokpo 534-729*

<sup>4</sup>*Department of Physics, Seoul National University, Seoul 151-742*

(Received March 30, 1992)

**요 약**—BiSI, BiSI : Co, BiSeI 및 BiSeI : Co 단결정을 고순도의 성분원소와 8.6 mole% 과잉의 Iodine를 투명석영관내에 넣고 진공봉입하여 합성한 ingot를 사용하여 수직 Bridgman 방법으로 성장시켰다. 성장된 단결정은 orthorhombic 구조였고, energy band 구조는 간접전이형으로 293 K 에서 광학적 energy gap은 각각 1.590 eV, 1.412 eV, 1.282 eV 및 1.249 eV로 주어지며, energy gap의 온도의존성은 Varshni 방정식으로 잘 표현된다. Cobalt를 첨가할 때 나타나는 불순물 광흡수 peak는  $T_d$  symmetry점에 위치한  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  ion의 energy 준위들 사이의 전자전이에 의해서 나타난다.

**Abstract**—Single crystals of BiSI, BiSI : Co, BiSeI, and BiSeI : Co were grown by the vertical Bridgman method using the initial ingots obtained from the stoichiometric mixture of Bi, S, Se, and I (excess of 8.6 mole%) elements of a high purity. It has been found that these single crystals have an orthorhombic structure and indirect optical transitions. At 293 K the indirect-band gap of these crystals is given by 1.590 eV for BiSI, 1.412 eV for BiSI : Co, 1.282 eV for BiSeI, and 1.249 eV for BiSeI : Co, respectively. The temperature dependence of the optical energy gaps is well fitted with the Varshni equation. The optical absorption peaks of cobalt impurity in these single crystals are attributed to the electronic transitions between the split energy levels of  $Co^{2+}$  and  $Co^{3+}$  ions located at  $T_d$  sites of the host material.

본 연구는 1990년도 교육부 기초과학육성연구비의 지원에 의한 것임.

## 1. 서 론

BiSI와 BiSeI는  $V^A-VI^A-VII^A$  group의 삼원화합물로 높은 광전감도와 강유전성을 공유하고 있는 Photoferro-electric 반도체로 Photonics 분야에 응용성이 크게 기대되는 화합물반도체이며, 구조가 간단하여 강유전성 기구를 반도체 측면으로부터 구명하는데 적합한 재료의 하나이다[1].

BiSI와 BiSeI 단결정은 직방정계 결정구조를 갖고, 강유전체의 일차 상전이 점은 BiSI 단결정의 경우 115 K에서 나타나며 BiSeI 단결정의 경우는 나타나지 않는다. 이차 상전이 점은 BiSI 단결정의 경우는 233 K, BiSeI 단결정의 경우는 133 K에서 나타난다. 이러한 상전이 점에서는 결정의 공간군에 변화로 인하여 energy gap의 불연속 및 energy gap의 온도계수가 불연속되는 현상이 나타난다[2]. BiSI와 BiSeI 단결정의 energy band 구조는 간접전이형으로 band gap은 BiSI 단결정의 경우  $1.58 \text{ eV}(E_{\perp C}) \sim 1.56 \text{ eV}(E_{//C})$ , BiSeI 단결정의 경우는  $1.32 \text{ eV}(E_{\perp C}) \sim 1.30 \text{ eV}(E_{//C})$ 로 주어짐으로 근적외선 영역의 광 energy에 감도가 높은 반도체 재료이나[3], 용융점 부근에서 증기압의 증가 때문에[4], 균일한 조성을 갖는 단결정 성장이 어렵고, 특히 상온에서 Iodine의 증발 때문에 안정성 있는 표면의 장시간 유지가 자연상태로는 불가능하므로 아직까지 많은 연구가 이루어지지 못하고 있으며, 전이금속인 3d불순물 첨가에 의한 특성제어에 대한 연구는 SbSI : Co, SbSeI : Co 및  $SbS_{1-x}Se_xI : Co$ 에 대한 보고[5]를 제외하고는 거의 보고된 바 없다.

본 연구는 Photoferroelectric 반도체의 기본물성을 반도체 측면으로부터 검토하려는 기초연구의 하나로 고순도 성분원소를 출발물질로 하여, 순수한 BiSI, BiSeI ingot 및 cobalt를 2 mole% 첨가한 BiSI, BiSeI ingot를 조성비 보다 Iodine을 8.6 mole% 과잉으로 첨가하여 합성하고, 수직 Bridgman 방법으로 조성비가 화학양론적으로 일치하는 단결정을 성장시키는데 성공했다. 이 결정의 광흡수 특성을 10 K~300 K까지의 온도영역에서 측정하여, 아직까지 구명되지 않은 energy gap의 온도의존성 및 Cobalt 불순물 첨가에 의한 불순물 광흡수 특성을 결정장이론을 도입하여 규명했다.

## 2. 실험

## 2.1. BiSI, BiSeI, BiSI : Co 및 BiSeI : Co ingot 합성

내경 10 mm, 두께 2 mm인, 길이 300 mm인 투명 석영관의 내부를 유기세제로 세척하고, 석영관의 한쪽 끝을 뾰족하게 세공한 후, 석영관 내부를  $1 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$ 의 진공으로 유지하면서 석영관을  $1000^\circ\text{C}$ 로 가열하여 석영관 내부의 잔유불순물을 제거하여 봉입용 석영관을 만들었다. 고순도(6N)의 Bismuth(Bi), Sulfur(6N), Selenium(6N), Iodine(I)을 mole 비로 칭량하고 I, S, Se, Bi 순으로 석영관에 넣고 배기하여 진공도가  $2 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$  이하로 될 때 봉입하여 합성용 ampoule을 만들었다. 이 때 석영관의 길이는 15 cm 정도였으며, 결정성장시 성장용 석영관 내부에 증기상태로 존재함으로 손실된 Iodine을 보충하기 위하여 8.6 mole% 정도의 Iodine을 과잉으로 첨가했다. 불순물로 첨가한 Cobalt는 금속(35N) 상태의 분말로 2 mole%의 량을 합성시 넣었으며, 산화에 의한 오염을 최소로 줄이기 위하여 수소분위기 내에서 환원하여 사용했다. 합성용시료의 양은 20g 정도로 하였다.

진공봉입된 합성용 ampoule을, 온도분포가 합성영역에서 균일하고 좌우로 각각 1 rpm의 속도로 7회 회전한 후 반전하도록 제작된 관상전기로의 중앙에 장치하였다. 합성용 ampoule을 회전시키면서, 전기로의 온도를  $50^\circ\text{C/hr}$ 의 승온속도로  $300^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후, 증기압의 증가로 인한 ampoule의 파괴를 막기 위하여 24시간 유지하여 충분한 반응이 되도록 하였다. 24시간 동안  $300^\circ\text{C}$ 로 유지하여 반응을 시킴으로 증기압을 감소시킨 후 동일한 승온속도로  $600^\circ\text{C}$ 까지 승온시켜 24시간 반응을 시키고,  $700^\circ\text{C}$ 까지 승온시켰다. 이 온도에서 50시간 용융시켜 균일한 화합물이 되도록 한뒤 실온까지 서냉시켜서 합성용 ampoule을 꺼냈다. 합성용 석영 ampoule을 내부시료가 안전하도록 파괴하여 BiSI, BiSeI, BiSI : Co 및 BiSeI : Co ingot를 얻었으며, X-ray 회절실험으로 합성여부를 확인했다.

## 2.2. BiSI, BiSeI, BiSI : Co 및 BiSeI : Co 단결정 성장

합성된 BiSI, BiSeI, BiSI : Co 및 BiSeI : Co

ingot를 끝을 뾰족하게 세공한 결정성장용 투명석영관에 넣고 진공봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이 ampoule을 중앙부의 온도가 700°C로 일정하게 유지된 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 장치하고 시료를 용융시킨 다음, ampoule을 3 mm/hr~5 mm/hr의 균일한 속도로 하강시켜서 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 C축 방향으로 성장되었으며, 표면에 전형적인 침상무늬가 나타났다.

2.3. 특성 측정방법

조성분석용 및 구조분석용 시료는 단결정을 분쇄하여 만든 분말을 사용했다. 광학적 특성 측정용 시료는 성장축에 수직인 C축 방향으로 두께 0.5 mm로 절단한 판형시료의 표면을 역학적 연마와 화학적 연마를 하여 경면으로 만들어 사용했다.

결정구조는 X-ray 회절선을 X-ray diffractometer (Rigaku, Gigerflex)로 측정하고, 회절선을 해석하여 구했다. 광흡수 특성은 상온에서는 UV-VIS-NIR Spectrophotometer(Hitachi, U-3400)를 사용하여 측정하고, 저온에서는 1200 gr/mm의 grating을 사용한 Double grating monochromator(Spex-1680, f=22 cm)로 Tungsten-halogen lamp(500 W)의 광을 분광하여 얻은 단색광을 광원으로 사용하고, 시료의 온도조절은 Cryogenic system(Air Products, CSA-202 B)을 사용하여 10 K~300 K까지 조절하였다. 수광용 Detector는 분광용 Si Photodetector(Hamamatsu, S 1337-33Q)를 사용하였으며, 시료를 투과한 광을 측정하여 광흡수 특성을 환산했다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 결정구조

성장된 단결정의 조성을 원자흡광법으로 분석한 결과 Iodine을 과잉으로 첨가한 경우는 3%의 오차 범위 내에서 출발물질의 조성비와 일치하였다. 그러나 Iodine을 과잉으로 첨가하지 않는 경우는 Iodine이 부족하고 Bismuth가 과잉으로 첨가된 형태로 Bismuth가 불순물로 작용하여 energy gap이 감소되는 현상이 나타났다.

BiSI, BiSI : Co, BiSeI 및 BiSeI : Co 단결정 분말로부터 얻은 X-ray 회절선의 값을 SbSI 결정의 JCPDS Card(No. 21-50) 및 SbSeI 단결정의 JCPDS Card(No. 38-691)의 값과 비교해 보면 유사한 ortho-

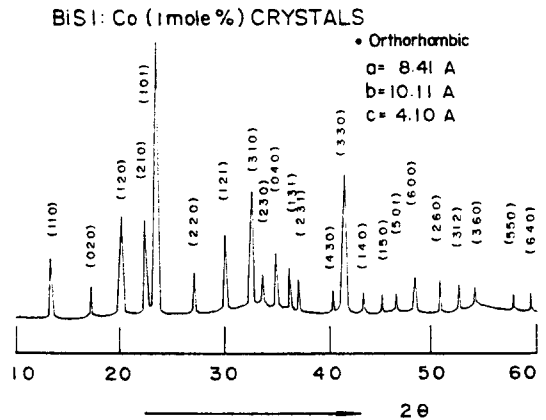


그림 2. X-ray diffraction patterns of BiSI : Co single crystal powder.

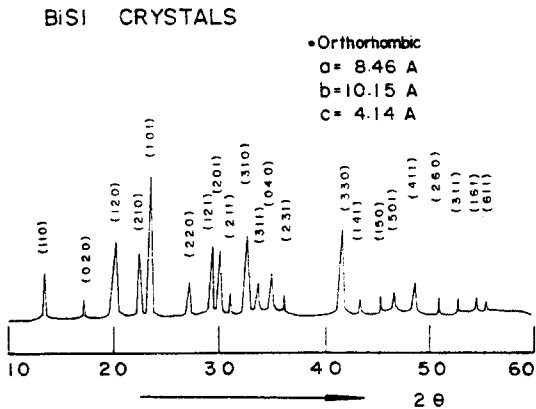


그림 1. X-ray diffraction patterns of BiSI single crystal powder.

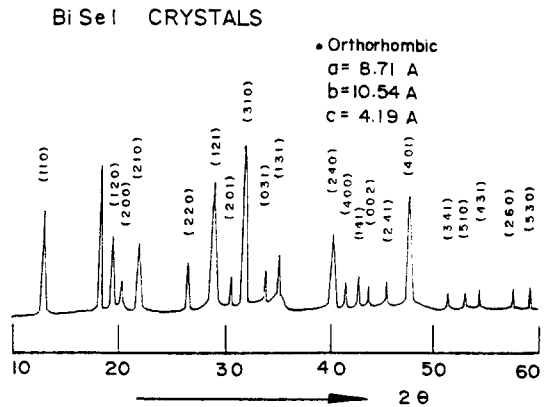


그림 3. X-ray diffraction patterns of BiSeI single crystal powder.

rhombic 구조임을 알 수 있다. 그러므로 이들 X-ray 회절무늬를 SbSI 구조해석방법과 동일한 방법으로[6] 해석하여 Miller 지수를 구하면 각 회절선의 면지수는 그림 1, 그림 2, 그림 3, 그리고 그림 4와 같이 표시되며, 각 회절선에 해당되는 면간격과 면지수는 표 1, 표 2와 같다.

표 1과 2의 X-ray 회절면에 대한 측정 data를 Nelson과 Riley의 방법[7]을 사용하여 격자상수를 구하면, BiSI 및 BiSI : Co 단결정의 경우는 각각  $a=8.46$  Å,  $b=10.15$  Å,  $c=4.14$  Å 및  $a=8.41$  Å,  $b=10.11$  Å,  $c=4.10$  Å으로 주어지며, BiSeI 및 BiSeI : Co 단결정의 경우는  $a=8.71$  Å,  $b=10.54$  Å,  $c=4.19$  Å 및  $a=8.67$  Å,  $b=10.50$  Å,  $c=4.16$  Å으로 각각 주어진다. 이들 측정값과 동일 결정구조를 갖고 특성이 유사한 SbSI에서  $a=8.527$  Å,  $b=10.14$  Å,  $c=4.089$  Å(JCPDS Card 21-50) 및 SbSeI에서  $a=8.698$  Å,  $b=10.412$  Å,  $c=4.127$  Å(JCPDS Card 38-691)의 값과 비교해 보면 타당한 값이다. Cobalt를 불순물로 첨가한 경우는 격자상수가 0.04 Å~0.05 Å 정도 감소하는 특이한 현상이 나타났다.

3.2. 광흡수 특성과 광학적 Energy gap

$V^A-VI^A-VII^A$  group의 강유전성 광전반도체는 강유전체상이나 상유전체상에서 모두 간접전이형 energy band gap을 갖고 있기 때문에[8], 흡수계수  $\alpha$ 와 입사광 energy  $h\nu$ , energy gap  $E_g$  사이에는

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

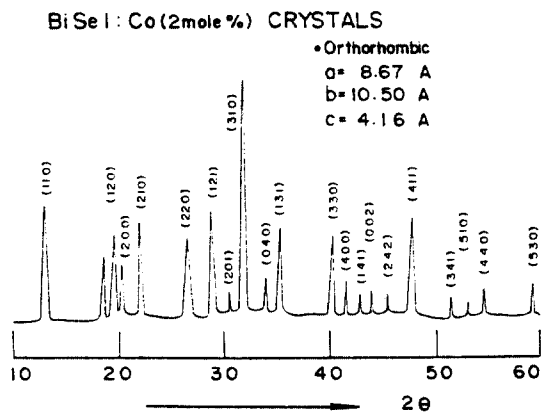


그림 4. X-ray diffraction pattens of BiSeI : Co single crystal powder.

의 관계가 있다[9]. 단결정의 흡수계수를  $\alpha$ , 시료의 두께를  $d$ (cm)라고 할 때 optical density(OD)로 표시하면

표 1. X-ray diffraction pattern data of BiSI and BiSI : Co (2 mole%) powder

BiSI		BiSI : Co		h k l
2θ	d(A)	2θ	d(A)	
		11.450	7.720	
13.699	6.471	13.494	6.555	(110)
17.516	5.061	17.354	5.107	(020)
20.388	4.532	20.176	4.397	(120)
21.000	4.230	20.800	4.270	(200)
22.753	3.904	22.585	3.933	(210)
23.913	3.717	23.749	3.743	(101)
27.395	3.253	27.253	3.271	(220)
		29.550	3.022	(130)
29.888	2.987	30.177	2.959	(121)
30.608	2.918			(201)
31.370	2.831	31.450	2.842	(211)
32.952	2.716	32.771	2.730	(310)
34.050	2.630			(311)
		33.900	2.642	(230)
35.250	2.544	35.079	2.556	(040)
		36.262	2.475	(131)
36.400	2.466	37.214	2.413	(231)
		40.350	2.233	(430)
41.751	2.161	41.571	2.170	(330)
43.750	2.067	43.642	2.072	(141)
45.587	1.988	45.430	1.994	(150)
46.891	1.936	46.691	1.943	(501)
		48.682	1.868	(600)
48.957	1.859			(411)
51.060	1.787	50.929	1.791	(260)
52.933	1.728	52.760	1.733	(312)
54.752	1.675			(161)
		53.975	1.697	(061)
		54.541	1.680	(360)
		58.050	1.587	(550)
55.866	1.644			(611)
		59.500	1.552	(640)
61.050	1.516	60.800	1.522	(720)
63.116	1.471	62.977	1.474	(370)
65.837	1.417	65.785	1.418	(080)
67.830	1.380			(532)

표 2. X-ray diffraction pattern data of BiSeI and BiSeI : Co (2 mole%) powder

BiSeI		BiSeI : Co		h k l
2θ	d(A)	2θ	d(A)	
13.223	6.691	13.286	6.659	(110)
18.617	4.763	18.648	4.755	
19.760	4.487	19.762	4.487	(102)
20.715	4.284	20.767	4.274	(200)
22.171	4.005	22.228	3.995	(210)
26.607	3.347	26.676	3.338	(220)
29.211	3.055	29.170	3.059	(121)
30.795	2.901	30.827	2.898	(201)
32.080	2.787	32.143	2.783	(310)
33.015	2.713			(230)
34.111	2.625	33.262	2.693	(031)
		34.140	2.624	(040)
35.361	2.536	35.467	2.529	(131)
40.347	2.233			(240)
		40.421	2.229	(330)
41.630	2.167	41.696	2.164	(400)
42.900	2.160	42.962	2.103	(141)
43.900	2.056	44.144	2.049	(002)
45.568	1.988	45.575	1.988	(421)
47.801	1.901			(401)
		47.891	1.897	(411)
51.600	1.769	51.678	1.767	(341)
53.212	1.719	53.231	1.719	(510)
54.561	1.680			(431)
		54.657	1.677	(440)
57.891	1.591	56.716	1.621	(260)
		58.012	1.588	(351)
59.320	1.556	59.360	1.555	(530)

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

로 표시된다[10]. 광흡수계수를 환산하기 위하여, BiSI, BiSI : Co 및 BiSeI, BiSeI : Co 단결정(두께 0.72 mm)에서 구한 OD spectrum은 각각 그림 5와 6과 같다. 그림 5와 6으로부터 입사광 energy에 따른 광흡수계수를 구하고,  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu - E_g)$ 의 관계를 작도하면 그림 7, 그림 8과 같다. 그림 7, 그림 8에서  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ 인 점을 외삽법으로 구하면 (1)식으로부터 energy gap임을 알 수 있다. 293 K에서 BiSI 및 BiSI : Co 단결정의 energy gap은 각각 1.59 eV, 1.50

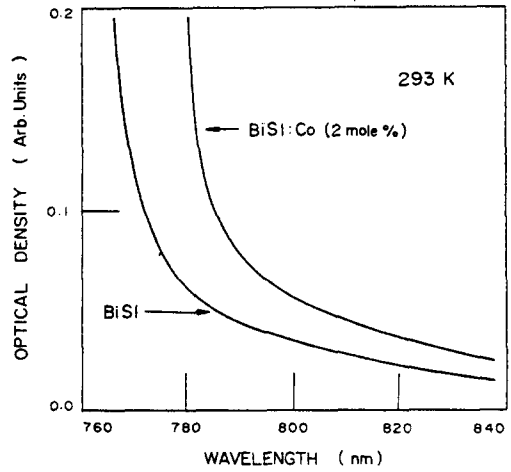


그림 5. Optical density spectrum of BiSI and BiSI : Co single crystals.

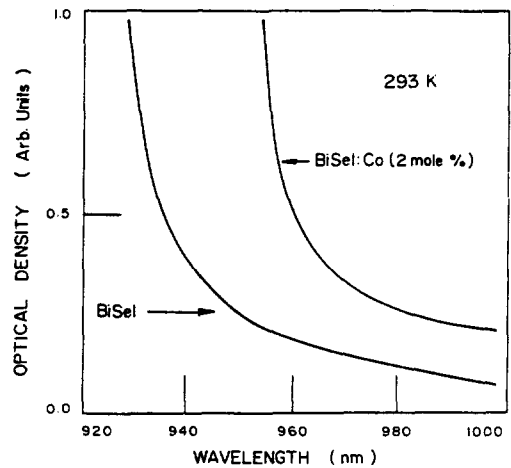


그림 6. Optical density spectrum of BiSeI and BiSeI : Co single crystals.

eV로 주어지며, BiSeI 및 BiSeI : Co 단결정의 경우는 각각 1.28 eV, 1.25 eV로 주어진다. BiSI 및 BiSeI 단결정에서  $E_g$  값은 타연구자[3]의 결과와 비교해 보면 타당한 값을 알 수 있으나, BiSI : Co 및 BiSeI : Co 단결정에서  $E_g$  값은 순수한 단결정에서의 값보다 약간씩 감소하고 있다.

### 3.3 Cobalt 첨가량에 따른 $E_g$ 값의 감소현상

BiSI 및 BiSeI 단결정에 Cobalt를 불순물로 첨가할 경우, 첨가한 Cobalt의 양이 증가하면 energy gap이

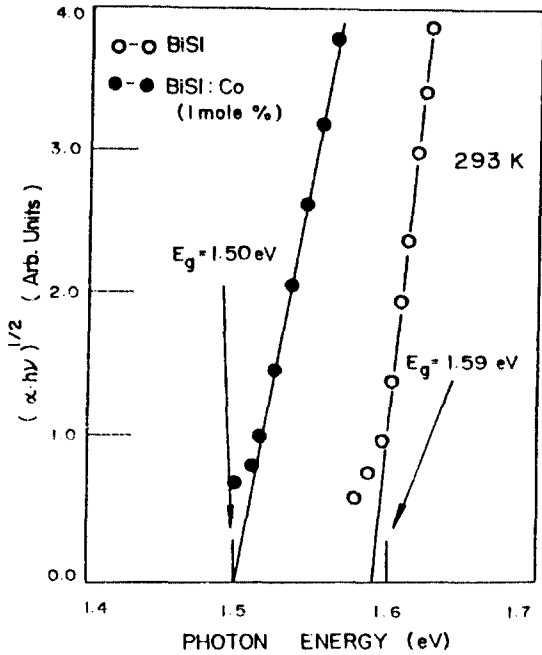


그림 7. Relation between the energy of incident photons and  $\sqrt{\alpha h\nu}$  for BiSI and BiSI : Co single crystals.

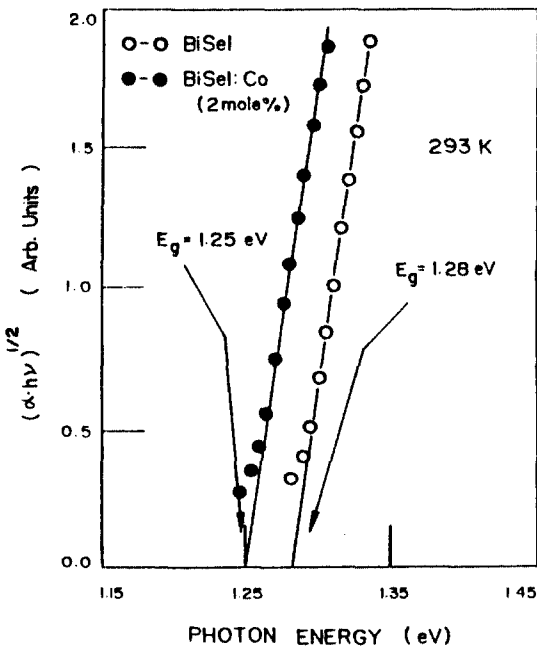


그림 8. Relation between the energy of incident photons and  $\sqrt{\alpha h\nu}$  for BiSeI and BiSeI : Co single crystals.

그림 9, 그림 10과 같이 약간씩 감소된다. 그림 9에서와 같이 순수한 BiSI 단결정의 energy gap은 293 K에서 1.50 eV이나, 첨가한 Cobalt 양이 0.4 mole%일 때 1.550 eV로 0.04 eV 감소되며, 1.0 mole%로 증가하면 1.502 eV로 0.088 eV 감소하고, 2.0 mole%로 증가할 때 1.412 eV로 0.178 eV 감소한다. BiSeI 단결정에서는 그림 10과 같이 첨가한 Cobalt가 0.4 mole%, 1.0 mole%, 2.0 mole%로 증가될 때, 순수한 BiSeI 단결정에서 1.281 eV인 energy gap이 각각 1.278 eV, 1.264 eV, 1.249 eV로 주어지며, 첨가한 Cobalt 양이 증가될 때 0.008 eV, 0.017 eV, 0.032 eV 감소된다. 이러한 현상은 첨가한 Cobalt 불순물이 반도체의 band 구조를 이루는 층만대 바로 위에, 비교적 분포의 폭이 큰 acceptor 준위를 만들고, 이 acceptor 준위와 층만대의 차가 적은 값으로 주어질 때, acceptor 준위의 전자가 광 energy를 받아서 전도대로 여기됨으로써 나타나는 현상으로 설명되고 있으나[11], 이러한 설명은 실험적 사실에 근거한 추상적인 설명으로, 앞으로 이론적인 연구가 뒷받침 되어야 할 부분이다.

3.4. Energy gap의 온도의존성

시료의 온도를 10 K에서 부터 300 K까지 유지해

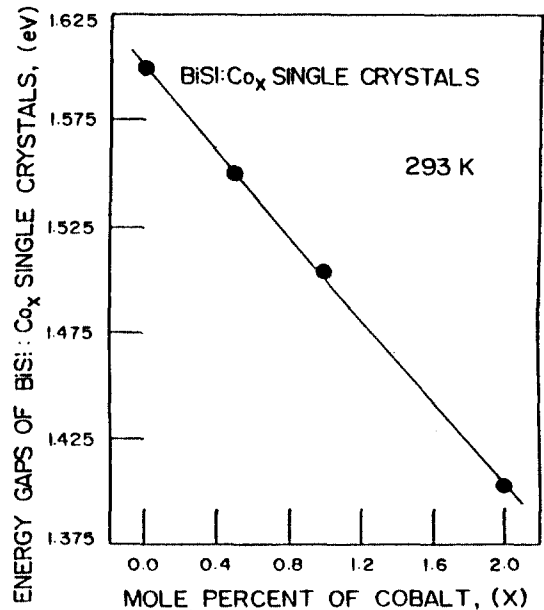


그림 9. Energy band gaps of BiSI : Co single crystals with increasing cobalt.

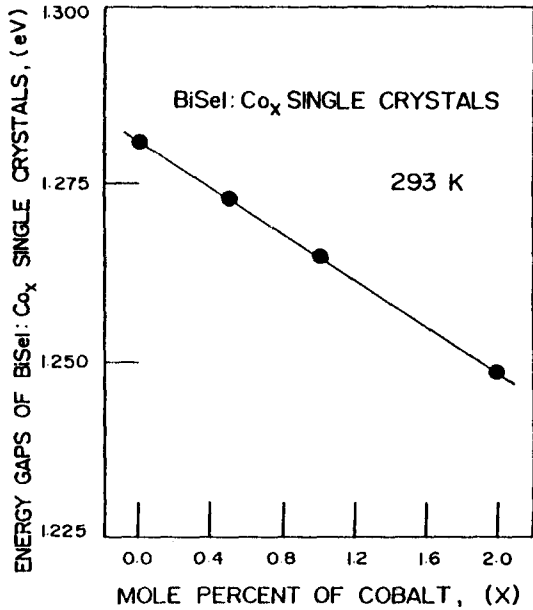


그림 10. Energy band gaps of BiSe1:Co single crystals with increasing cobalt.

주면서, BiSi, BiSi:Co, BiSe1 및 BiSe1:Co 단결정의 광흡수 특성을 측정하고, 이 측정치로부터 광학적 energy gap을 환산하여, energy gap의 온도의존성을 구하면 그림 11, 그림 12와 같다. 그림 11, 그림 12내의 점선은 반도체 energy gap의 온도의존성에 널리 쓰이고 있는 Varshni 방정식[12]

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

으로 표시된 점선이다. 여기서  $E_g(T)$ 은 TK에서 energy gap의 값이며,  $E_g(0)$ 는 0에서 energy gap의 값이고, T는 절대온도,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 상수이다.

그림 11의 (A)로부터 순수한 BiSi 단결정의 energy gap의 온도의존성은 Varshni 방정식과 유사하게 표현됨을 알 수 있다. 여기서  $E_g(0) = 1.826 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 1.352 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ ,  $\beta = 191.1 \text{ K}$ 로 주어진다. (B)는 Cobalt를 1 mole% 첨가한 경우로,  $E_g(0) = 1.783 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 1.723 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ ,  $\beta = 322.5 \text{ K}$ 로 주어지고, (C)는 Cobalt를 2 mole% 첨가한 경우로,  $E_g(0) = 1.649 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 3.684 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ ,  $\beta = 1000.7 \text{ K}$ 로 주어진다.

또한 흥미 있는 현상은 순수한 BiSi 단결정의 경우, 87 K, 230 K에 energy gap에 온도의존성의 실험치에

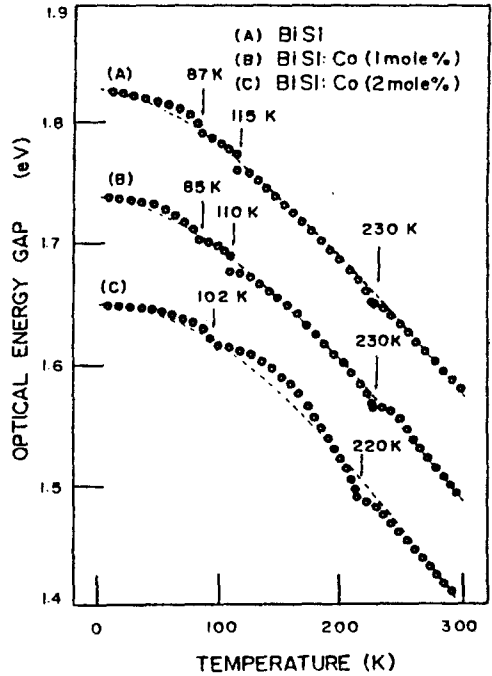


그림 11. Variation of energy gap as a function of temperature for BiSi and BiSi:Co single crystals.

기울기가 변화되며, 115 K에서 energy gap의 불연속(jump) 현상이 나타나고 있다. Cobalt를 1 mole% 첨가한 경우는 85 K, 230 K에서 기울기 변화현상과 110 K에서 불연속 현상이 나타나고 있으나, 2 mole% 첨가한 경우는 102 K, 220 K에서 기울기 변화현상만이 나타나고 있다. 측정에 사용한 BiSi 단결정의 유전율에 온도 의존성으로부터 구한 1차 상전이 점이 115 K이며, 불순물로 Cobalt를 1 mole% 첨가할 때 1차 상전이 점은 110 K로 이동되고, 2 mole% 첨가할 경우는 1차 상전이 점이 102 K로 이동되는 본 연구 group의 실험결과[13] 및 BiSi 단결정에서 1차 상전이 온도가 115 K, 2차 상전이 온도가 233 K이고, Curie-Weiss 온도가 88 K임을 발표한 Pikka 등의 연구결과[2]와 비교해 보면 그림 11(A)의 순수한 BiSi 단결정의 경우 87 K의 기울기 변환점은 Curie-Weiss 온도와 관계가 있는 것으로 생각되고, 115 K의 불연속 점은 1차 상전이에 의한 현상이며, 230 K의 기울기 변화점은 2차 상전이에 의해 나타난다고 볼 수 있다.

Cobalt를 불순물로 1 mole% 첨가할 때 Curie-Weiss 온도에 기인되는 BiSi 단결정에서 87 K의 기

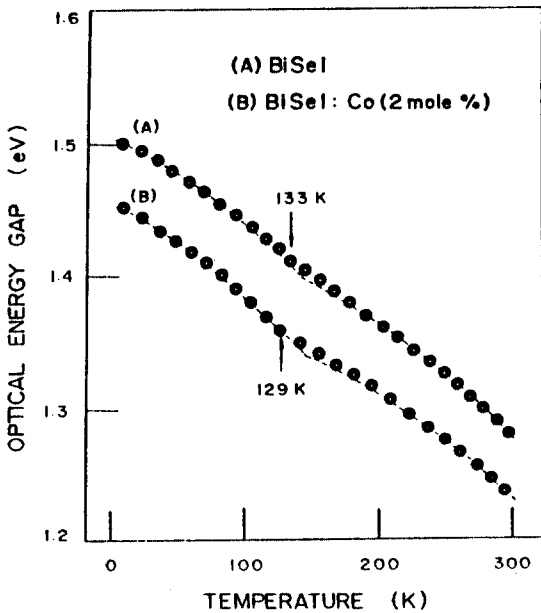


그림 12. Variation of energy gap as a function of temperature for BiSeI and BiSeI : Co single crystals.

울기 변환점이 85 K로 변화되며, 2 mole% 첨가하면 소멸되었다. 1차 상전이에 기인되는 115 K의 불연속 점은 첨가한 Cobalt 량이 1 mole%일 때 110 K로 이동되며, 2 mole%로 첨가한 Cobalt 량이 증가할 때 102 K의 저온부로 이동된다. 2차 상전이에 기인되는 230 K의 기울기 변화점은 Cobalt 불순물을 1 mole% 첨가할 때는 변화가 없으나, 2 mole% 첨가될 때는 220 K로 이동했다. Cobalt를 불순물로 첨가할 때 나타나는 이러한 현상은 Co-doped BaTiO<sub>3</sub> 단결정[14]과 BaTiO<sub>3</sub> : Co ceramic[15]에서 첨가한 Cobalt량이 증가할 때 상전이 점이 감소하는 현상과 유사하다.

순수한 BiSeI 단결정의 경우는 그림 12에서 보여준 것 같이, energy gap의 온도의존성은 저온부에서는  $E_g(0) = 1.502 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 8.968 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,  $\beta = 37.1 \text{ K}$ 로 주어지며, 고온부에서는  $E_g(0) = 1.439 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 2.491 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ ,  $\beta = 1135 \text{ K}$ 로 주어진다. Cobalt를 첨가한 BiSeI : Co 단결정에서는 저온부와 고온부에서 각각  $E_g(0) = 1.452 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 9.721 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,  $\beta = 39.1 \text{ K}$  및  $E_g(0) = 1.381 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 2.130 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ ,  $\beta = 1000.5 \text{ K}$ 로 주어진다. Energy gap의 온도의존성에 대한 측정치

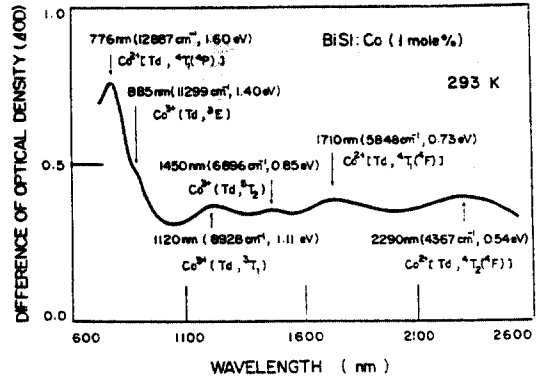


그림 13. Impurity optical absorption spectrum of BiSI : Co single crystal.

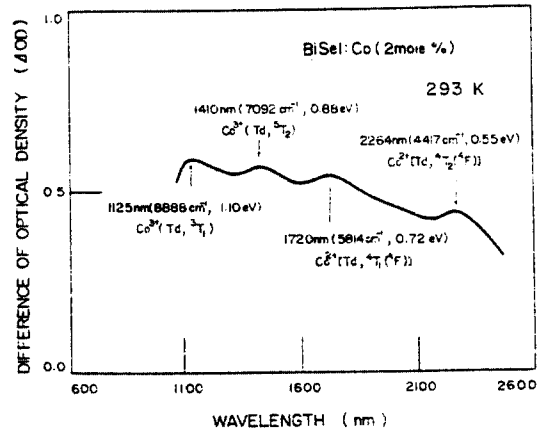


그림 14. Impurity optical absorption spectrum of BiSeI : Co single crystal.

로부터 기울기 변환점을 구하면 순수한 BiSeI 단결정의 경우 133 K로 주어지고, 이 값은 2차 상전이 온도[2]와 일치한다. 불순물로 Cobalt를 2 mole% 첨가한 경우는 129 K로 주어진다.

### 3.5. 불순물 광흡수 특성

BiSI에 Cobalt를 불순물로 1 mole% 첨가한 단결정 및 BiSeI에 Cobalt를 불순물로 2 mole% 첨가한 단결정의 optical density와 순수한 BiSI 및 BiSeI 단결정의 optical density의 차( $\Delta OD$ )를 측정하면 그림 13, 그림 14와 같다. BiSI : Co 단결정의 경우, 그림 13에 나타난 것과 같이 Cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 peak가 776 nm ( $12887 \text{ cm}^{-1}$ , 1.60 eV), 885 nm



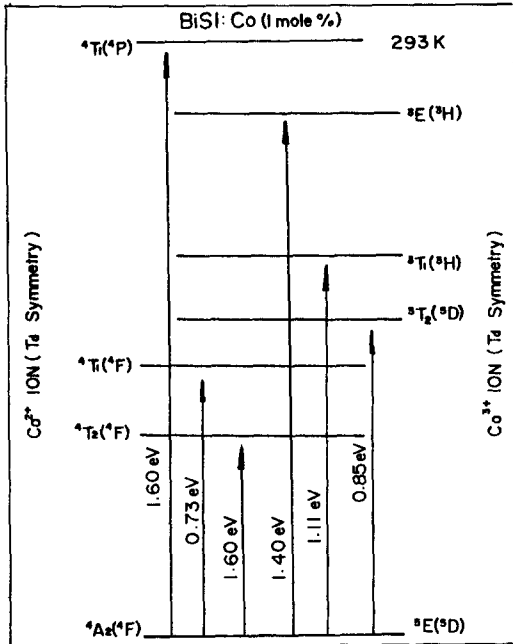


그림 15. Energy level diagram and electron transition model due to optical absorption of BiSI : Co single crystal.

(11299  $\text{cm}^{-1}$ , 1.40 eV), 1120 nm(8928  $\text{cm}^{-1}$ , 1.11 eV), 1450 nm(6896  $\text{cm}^{-1}$ , 0.85 eV), 1710 nm(5848  $\text{cm}^{-1}$ , 0.73 eV), 2290 nm(4367  $\text{cm}^{-1}$ , 0.54 eV)에서 뚜렷히 나타나고 있다. BiSeI : Co 단결정의 경우는 1125 nm(8888  $\text{cm}^{-1}$ , 1.10 eV), 1410 nm(7092  $\text{cm}^{-1}$ , 0.88 eV), 1720 nm(5814  $\text{cm}^{-1}$ , 0.72 eV), 2264 nm(4417  $\text{cm}^{-1}$ , 0.55 eV)에서 나타난다. 이들 불순물 광흡수 peak들의 근원은,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  ion에 결정장 이론을 도입하여 Cobalt ion에 energy 준위들 사이의 전자전이 과정을 해석한 결과[16]와 SbSI : Co, SbSeI : Co 및  $\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x\text{I} : \text{Co}$  단결정에서 Cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 peak들[5]의 위치와 비교해 보면 알 수 있다.

즉 이들 peak는 BiSI 및 BiSeI 단결정의  $T_d$  symmetry를 갖는 격자점에 위치한  $\text{Bi}^{3+}$  ion의 자리에 Cobalt 원자가  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  ion으로 치환되고, 이들 Cobalt 불순물 ion의 energy 준위 사이의 전자전이에 의해 나타난다. 그림 13의 BiSI : Co 단결정의 불순물 광흡수 peak 중 776 nm, 1710 nm, 2290 nm의 peak는  $\text{Co}^{2+}$  ion의 기저준위인  $4A_2(4F)$  준위로부터, 여기준

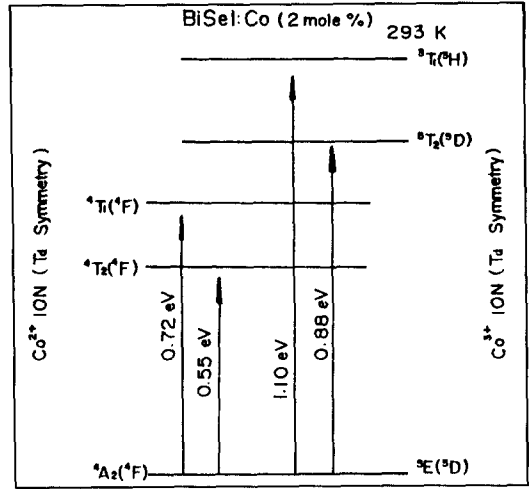


그림 16. Energy level diagram and electron transition model due to optical absorption of BiSeI : Co single crystal.

위인  $4T_1(4P)$ ,  $4T_1(4F)$ ,  $4T_2(4F)$  준위로의 전자전이에 해당된다. 885 nm, 1120 nm, 1450 nm의 peak는  $\text{Co}^{3+}$  ion의 기저준위인  $5E(5D)$  준위로부터 여기준위인  $3E(3H)$ ,  $3T_1(3H)$ ,  $5T_2(5D)$  준위로의 전자전이에 해당된다. 그림 14의 BiSeI : Co 단결정에서 1720 nm, 2264 nm의 peak는 BiSI : Co 단결정에서와 같이  $\text{Co}^{2+}$  ion의  $4A_2(4F)$  기저준위로부터 여기준위인  $4T_1(4F)$ ,  $4T_2(4F)$  준위로의 전자전이에 해당되며, 1125 nm, 1410 nm의 peak는  $\text{Co}^{3+}$  ion의  $5E(5D)$ 의 기저준위로부터  $3T_1(3H)$ ,  $5T_2(5D)$  여기준위로의 전자전이에 해당된다. 이들 단결정 내에서 Cobalt ion의 energy 준위들과 전자전이 모형은 그림 15, 그림 16과 같다.

#### 4. 결 론

수직 Bridgman 방법으로 BiSI, BiSI : Co, BiSeI 및 BiSeI : Co 단결정을 성장시켰다. Ingot 합성시 출발원소를 Mole 비로 조합할 때는 Iodine이 조성보다 부족한 단결정이 성장되었다. Iodine을 8.6 mole% 과잉으로 첨가할 때 화학양론적으로 조성은 만족하는 단결정이 성장되어서, 본 연구는 Iodine을 8.6 mole% 과잉으로 첨가하여 성장시킨 단결정을 사용하였다.

성장된 단결정의 결정구조는 orthorhombic 구조였

고, energy band gap 구조는 간접전이형이었다. 293 K에서 광학적 energy gap은 BiSI, BiSI:Co(2 mole%), BiSeI 및 BiSeI:Co(2 mole%) 단결정에서 각각 1.590 eV, 1.412 eV, 1.282 eV 및 1.249 eV였으며, energy gap의 온도의존성은 Varshni 방정식으로 잘 표현되었다.

불순물로 첨가한 Cobalt에 의한 불순물 광흡수 peak는 BiSI 및 BiSeI 단결정의  $T_d$  symmetry를 갖는 격자점에 위치한  $Bi^{3+}$  ion의 자리에 Cobalt 원자가  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  ion으로 치환되고, 이들 ion의 energy 준위들 사이의 전자전이에 의해서 나타남을 결정장 이론으로부터 도출된 Cobalt ion의 energy 준위와 비교하여 확인했다.

### 참고문헌

1. E. Kaldis, *Current Topics in Material Science. Vol. 10.* (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1982), pp. 55-192.
2. T. A. Pikka and V. M. Fridkin, *Fiz. Tverd. Tela.* **10**, 3378 (1968).
3. E. Kaldis, *Current Topics in Material Science. Vol. 10.* (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1982), pp. 117-119.
4. 백영구, 김재근, 김화택, 권숙일, *새물리* **28**, 291 (1988).
5. 박상안, 윤상현, 김화택, 최성휴, 권숙일, *새물리* **30**, 763 (1990); Soonie Jeon, Gijun Cho, Wha-Tek Kim and Sook-il Kwun, *Solid State Comm.* **68**, 1043 (1988).
6. A. Kikuchi, Y. Oka and E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Jap.*, **23**, 337 (1967).
7. J. B. Nelson and D. P. Riley, *Pro. Phys. Soc. (London)* **57**, 160 (1945).
8. K. Nako and M. Balkanski, *Phys. Rev.* **B8**, 5759 (1973).
9. J. J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub. Co., New York, 1971), pp. 36-37.
10. 今村, 傳田, 山香, 半導體物性測定法 (Ohm社, 東京, 1965), pp. 232-233.
11. K. Sato, H. Tsunoda and T. Teranishi, *Proc. 7th Int. Conf. Ter. Mul. Com.* (MRS, Snowmass, 1986), pp. 459-464.
12. Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
13. 김화택, 미발표 자료.
14. L. Benguigui and Y. Beaucamps, *Phys. Rev.* **B23**, 5866 (1981).
15. C. J. Kang, G. C. Kim, H. L. Park, M. S. Jang and H. K. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **21**, 216 (1988).
16. 고재모, 석사학위논문; *BiSI:Co* 및 *BiSeI:Co* 단결정의 광학적 특성(전남대학교, 광주, 1992), pp. 3-79.