

## $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$ ( $0 \leq X \leq 1$ ) 반자성 반도체의 결정성장과 구조특성 연구

신동호 · 정해문 · 김창대 · 김화택\*

목포대학교 자연과학대학 물리학과

\*전남대학교 자연과학대학 물리학과

(1992년 9월 4일 접수)

## Crystal Growth and Structural Properties of $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$ ( $0 \leq X \leq 1$ ) Semimagnetic Semiconductors

Dong-Ho Shin, Hae-Mun Jeong, Chang-Dae Kim and Wha-Tek Kim\*

Department of Physics, Mokpo National University, Mokpo 534-729, Korea

\*Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received September 4, 1992)

**요 약**— 반자성 반도체인  $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$ 의 단결정을 조성비  $0 \leq X \leq 1$  영역에서 TVTP(time-varying temperature profile)에 의한 화학수송법으로 성장하였다. 성장된 단결정은 자연면을 갖는 경면으로 성장되었으며,  $X=1.0$  경우인  $MnGa_2Se_4$  단결정의 크기는  $12 \times 6 \times 1.5 \text{ mm}^3$ 이었다.  $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$ 의 결정구조는 defect chalcopyrite 구조이었으며, 조성비  $X$ 가 증가함에 따라 격자상수  $a$ 는 선형적으로 감소하고, 격자상수  $c$ 는 증가하였다. 또한 distortion factor  $2-(c/a)$ 는 감소하였다.

**Abstract**— Single crystals of  $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$  semimagnetic semiconductors were grown in various compositions  $X$  by the chemical transport reaction method modified by the time-varying temperature profile procedure for  $0 \leq X \leq 1$ . All the grown single crystals have the mirror-smooth surfaces of the natural face. The average size of  $MnGa_2Se_4$  single crystals which is the case of  $X=1.0$  grown in this work is  $12 \times 6 \times 1.5 \text{ mm}^3$ . It has been determined from the X-ray diffraction analysis that  $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) crystallizes in the defect chalcopyrite structure. As the composition of  $X$  increases, the lattice constant of  $a$  decreases linearly, while the lattice constant of  $c$  increases. Also, the distortion factor  $2-(c/a)$  decreases with increasing the composition  $X$ .

### 1. 서 론

화합물반도체에 전이금속(Mn, Fe 등)이나 희토류 원소(Eu, Gd 등)를 첨가하여 모체 양이온의 일부를 전이금속이나 희토류 원소로 치환하면 반도체로서의 광학적, 전기적인 특성 이외에 자성이온의 영향에 의해 자기적인 특성도 가지게 되는데, 이러한 반도체를 희자성 반도체(diluted magnetic semiconductors)

또는 반자성 반도체(semimagnetic semiconductors)라 한다[1-3]. 이러한 반자성 반도체는 대부분 II-VI 화합물을 모체로 하고 있으며, 그 모체의 종류와 그리고 치환하는 전이금속과 희토류 원소 및 그 mole 농도 변화에 따라서 다양한 물성을 갖는 반자성 반도체를 얻고 있다. 이들 가운데  $ZnS : Mn$  등은 오래전부터 형광체로서 잘 알려져 있으며,  $Hg_{1-x}Mn_xTe$ 는  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  보다 더 안정한  $8 \sim 14 \mu\text{m}$  파장영역의 적외

선 탐지소자로서 새롭게 응용될 것으로 기대되고 있다. 이외에도 Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se, Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se, Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S, Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te, Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se, Hg<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se 등의 반자성 반도체가 보고되고 있으며, 새로운 optoelectronics 재료로서 이에 대한 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 이러한 반자성 반도체의 연구가 대부분 II-VI 화합물 반도체를 모체로 하여 이루어지고 있으며, 삼원화합물을 모체로 한 반자성 반도체에 대한 연구는 극히 적다.

최근 Rimet 등[4]은 삼원화합물을 모체로 한 MnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 반자성 반도체 단결정을 화학수송법(Chemical Transport Reaction Method ; CTR)으로 성장시키고 이 단결정의 결정구조와 자기적 특성을 보고하였으며, Someone등[5]은 Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>계에서 자화율(magnetic susceptibility)을 측정보고한 바 있고, Niftiev등[6]은 MnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 광학적 특성을 보고하였다. 이 밖에 sulphur 화합물과 tellurium 화합물을 모체로 한 MnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, MnGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, MnIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 반자성 반도체에서의 광학적 특성이 연구보고 되고 있다[7-12]. 그러나 아직 초보적인 연구단계이며, 계통적인 연구 또한 이루어지고 있지 않다. 특히 Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 반자성 반도체의 모체인 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>는 상온에서의 band gap이 ~2.3 eV의 wide-gap 물질로서 발광소자 및 광 filter로서의 응용가능성 뿐만 아니라, 가시영역에서 광전감도가 높아 광전소자로서의 응용가능성이 높은 삼원화합물 반도체이다[13-15]. 따라서 이러한 흥미 있는 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 모체로부터 전이금속 Mn을 첨가하여 얻어지는 Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 반자성 반도체는 차세대 반도체 물질로서 뿐만 아니라 자기물질로서 그 응용이 기대된다.

본 연구는 Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 반자성 반도체의 기본 물성을 반도체 측면으로부터 규명하기 위한 기초 연구의 하나로서, 화학수송법(Chemical Transport Reaction Method ; CTR)에 의한 Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>(0≤X≤1) 단결정의 성장방법을 조사하고, 조성비 X에 따른 Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 구조적 변화를 X선 회절측정으로부터 규명하였다.

## 2. Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>(0≤X≤1) 단결정 성장

### 2.1. Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>(0≤X≤1) 화합물 합성

Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 화합물은 표 1과 같이 Mn의 mole

표 1. Mn의 mole 농도 X에 대한 Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 화합물

Sample 번호	Mn의 mole농도 X	화 합 물
91-1	X=0.0	CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
91-2	X=0.2	Mn <sub>0.2</sub> Cd <sub>0.8</sub> Ga <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
91-3	X=0.4	Mn <sub>0.4</sub> Cd <sub>0.6</sub> Ga <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
91-4	X=0.6	Mn <sub>0.6</sub> Cd <sub>0.4</sub> Ga <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
91-5	X=0.8	Mn <sub>0.8</sub> Cd <sub>0.2</sub> Ga <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
91-6	X=1.0	MnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>

농도 X에 따라서 각각 합성하였다.

시료합성용 전기로는 그림 1과 같이 전기로의 중앙부분의 온도를 비교적 균일하도록 하기 위하여 중앙부분의 발열체 사이의 간격을 크게 하고 양쪽 끝부분으로 갈수록 좁게 하였으며, 발열체는 칸탈선을 사용하였다. 온도조절은 chromel-alumel(CA) 열전대를 사용하여 ±0.5°C로 안정시켰으며, 화학양론적 조성을 만족하고 균일한 합성이 이루어지도록 하기 위하여 합성용 ampoule을 회전시킬 수 있는 회전장치를 부착하였다.

실험에 사용된 시료들은 Johnson Matthey사의 고순도(99.9999%)인 Mn, Cd, Ga, Se을 표 1과 같이 mole비로 칭량하였으며, 이들 중 Mn은 표면에 있을 지도 모르는 산화피막을 제거하기 위하여 묽은 질산에 etching시켜 사용하였다. 또한 합성용 석영관(Toshiba, φ=18 mm, d=2 mm)은 왕수와 HF 용액으로 세척하고, 2차 증류수와 초음파 세척기로 세척한 다음 ~10<sup>-6</sup> mmHg의 진공상태에서 1000°C로 열처리하여 석영관 내부의 유기 불순물을 제거하였다. 또한 합성시 고온에서 Mn과 석영관과의 반응을 막기 위하여 특급 에틸알코올로 석영관 내부에 탄소피막을 입혀서 사용하였다.

합성과정은 2×10<sup>-6</sup> mmHg의 진공상태에서 진공 봉입하여 만든 합성용 ampoule을 그림 1의 수평 전기로의 중앙부분에 넣고 50°C/hr의 속도로 300°C까지 천천히 승온하여 이 온도에서 24시간 동안 유지시킨 다음, 다시 50°C/hr의 승온속도로 600°C까지 승온하여 이 온도영역에서 12시간 동안 유지하였다. 이들 300~600°C 온도영역에서는 Se의 급격한 증기압 증가로 ampoule의 폭발위험성이 크기 때문에 주의 깊게 승온을 하였으며, Se이 충분히 반응하도록 하였다. 이

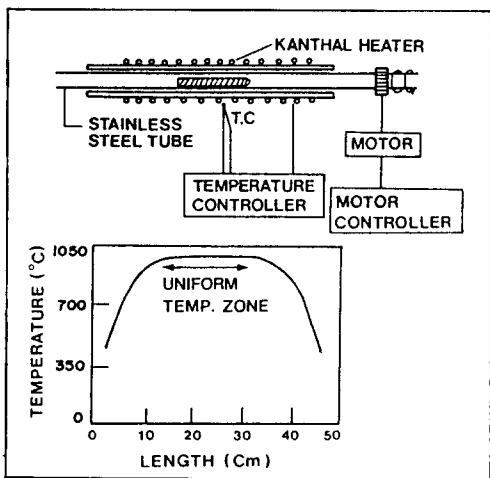


그림 1. 합성용 수평 전기로의 장치도와 온도구배 곡선.

러한 주의 깊은 승온과정을 거친 후, 다시 100°C/hr의 속도로 1000°C 까지 승온하여 이 온도에서 48시간 동안 충분히 반응하도록 한 다음, 상온까지 서냉시켜 Mn의 mole 농도  $0 \leq X \leq 1$  영역에서  $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$  화합물을 각각 합성하였다.

2.2.  $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4(0 \leq X \leq 1)$  단결정 성장

단결정 성장은 종래의 화학수송법(Cheical Transport Reaction Method ; CTR)을 개선한 TVTP (Time-Varying Temperature Profile)에 의한 CTR 방법으로 성장하였다[16].

그림 2는 CTR 방법에 의한 단결정 성장용 two-zone 전기로의 장치도와 그 온도구배 곡선을 보여 준다. 전기로의 노심관은 방열에 의한 온도조절이 용이하고 결정성장 상태를 직접 관찰할 수 있도록 투명석영관( $\phi=25$  mm,  $d=1.5$  mm)을 사용하였으며, 칸탈선의 판형열선을 사용하여 투명석영관의 각 zone 영역에 1 mm 간격으로 균일하게 감아 온도가 균일하도록 하였다. 온도조절은 temperature controller (Han Young, P-100)와 CA 열전대를 사용하여 각 온도영역에서  $\pm 0.5^\circ C$  로 조절하였다.

단결정 성장용 ampoule은 합성된 ingot를 분쇄한 2g 정도의 출발물질과 수송매체로서 iodine을 석영관 ( $\phi=10$  mm,  $d=1.5$  mm)내에 함께 넣고  $2 \times 10^{-6}$  mmHg의 진공에서 진공봉입하여 만들었다. 이 때 수송매체로 사용한 iodine의 양은 결정의 질 및 결

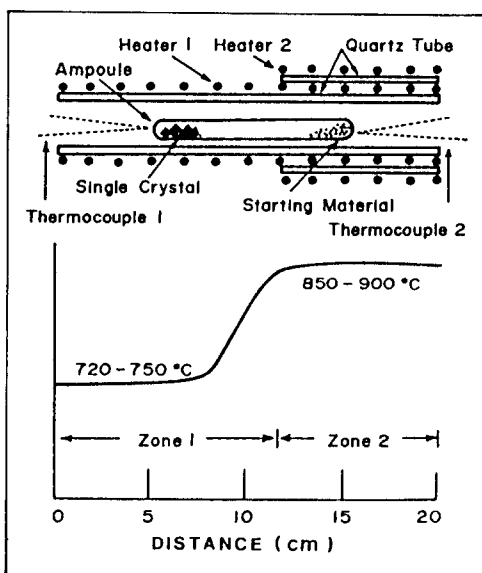


그림 2. CTR 방법에 의한 단결정 성장용 two-zone 전기로의 장치도와 온도구배 곡선.

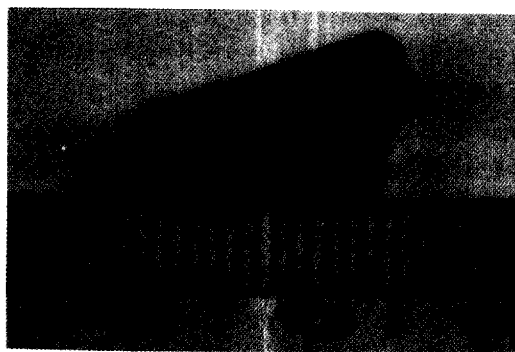


사진 1. CTR 방법으로 성장한  $MnGa_2Se_4(X=1.0)$  단결정.

정성장 속도에 크게 미치는 인자로서, iodine의 양이 적으면 결정성장 속도가 느리고, 이와 반면 iodine의 양이 많으면 결정성장 속도는 빠르나 양질의 단결정을 얻기가 어렵고 결정의 물성에 영향을 줄 수 있기 때문에[17] 이에 최적조건인 ampoule 단위체적당 5 mg으로 하였다. 단결정 성장과정은 출발물질 부분을 600°C, 성장부분을 720~750°C로 하여 약 48시간 유지시킴으로서 ampoule 내에 단결정 성장부분을 깨끗이 한 다음, 출발물질 부분의 온도영역을 10°C/hr의 속도로 850°C~900°C까지 승온하여 TVTP에 의한 CTR 방법으로 5일 동안 성장하였다.

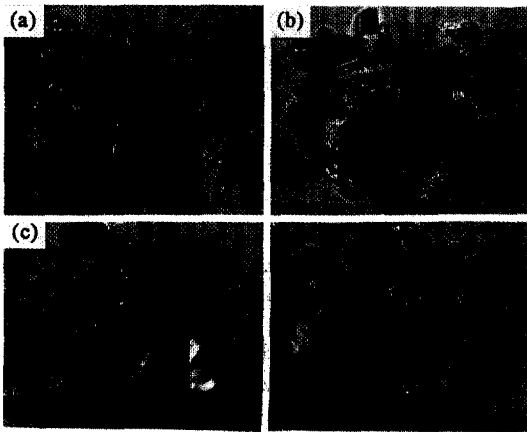


사진 2. CTR 방법으로 성장한 Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정.

- (a) Mn<sub>0.2</sub>Cd<sub>0.8</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (X=0.2)
- (b) Mn<sub>0.4</sub>Cd<sub>0.6</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (X=0.4)
- (c) Mn<sub>0.6</sub>Cd<sub>0.4</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (X=0.6)
- (d) Mn<sub>0.8</sub>Cd<sub>0.2</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (X=0.8).

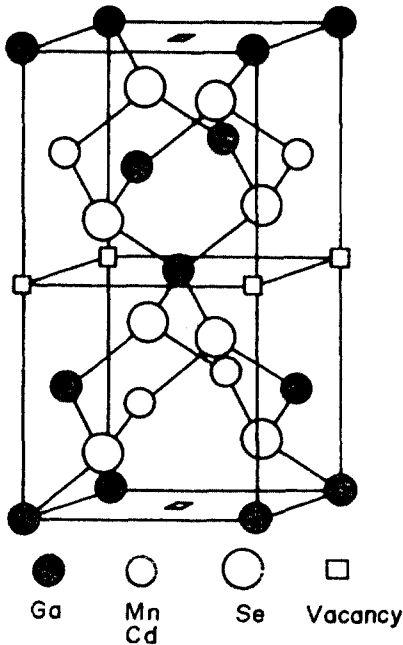


그림 3. Defect chalcopyrite의 결정구조.

사진 1은 X=1.0인 MnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정으로서 12×6×1.5 mm<sup>3</sup>에 가까운 판형단결정을 얻었으며, 열은 주황색을 나타냈다. 또한 사진 2는 X=0.2, 0.4, 0.6, 0.8에 대한 Mn<sub>0.2</sub>Cd<sub>0.8</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, Mn<sub>0.4</sub>Cd<sub>0.6</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, Mn<sub>0.6</sub>Cd<sub>0.4</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, Mn<sub>0.8</sub>Cd<sub>0.2</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 단결정 사진을 보여준다.

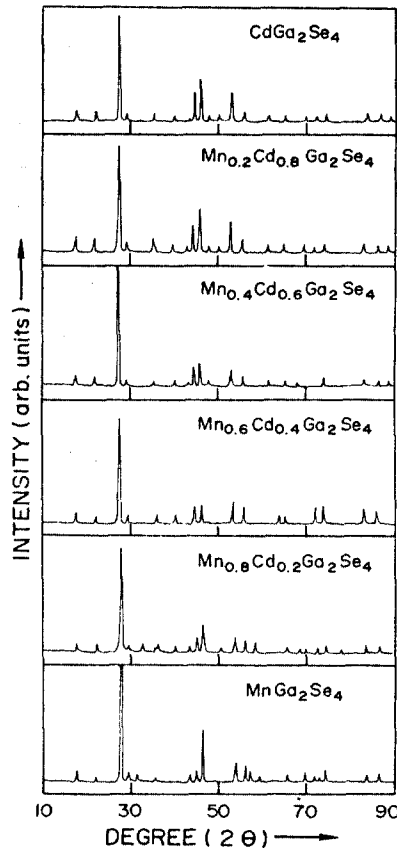


그림 4. Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>(0≤X≤1)의 X선 회절선.

### 3. Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>(0≤X≤1) 단결정의 결정구조

CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>와 MnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>는 그림 3의 tetragonal 구조인 defect chalcopyrite 결정구조를 가진다[4, 18]. Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 조성비 X에 대한 결정구조를 규명하기 위하여 합성된 ingot와 단결정을 분말로 하여 X-ray diffractometer로 측정한 X선 회절선은 그림 4와 같다.

그림 4(a)는 X=0.0인 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 X선 회절선으로서 defect chalcopyrite 결정구조의 회절선 peak가 뚜렷이 나타나고 있다. X의 조성비가 다른 화합물에서도 그림 4(b)-(f)에서 보는 바와 같이 defect chalcopyrite 결정구조의 회절 peak가 X=0.0에서와 비슷한 2θ에서 관측되었으며, X의 조성비가 증가함에 따라 회절 peak들은 표 2에서 보는 바와 같이 높은 2θ각으로 이동되었다.

표 2.  $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$ 의 X선 회절 data

Composition(X) hkl	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
101	5.052	5.043	5.015	4.989	4.983	4.982
110	4.046	4.036	4.021	4.009	3.985	3.982
112	3.231	3.225	3.214	3.207	3.197	3.202
103	3.029	3.029	3.026	3.107	3.012	2.827
200				2.835	2.715	
004				2.680		
202	2.509	2.537	2.500	2.482	2.471	2.487
114	2.237	2.236	2.229	2.227	2.225	
213	2.089	2.079	2.076	2.071	2.064	2.067
220	2.023	2.017	2.014	2.007	2.001	2.001
204	1.958	1.955	1.952	1.948	1.943	1.946
301	1.878	1.873	1.870			
006				1.787	1.787	
312	1.715	1.710	1.708	1.703	1.697	1.697
116	1.638	1.638	1.635	1.633	1.633	1.633
224						1.602
231						1.552
314	1.500	1.498	1.494			
323	1.454					
400	1.430	1.425	1.424	1.421	1.415	1.415
411			1.370		1.365	
008	1.343	1.341	1.339	1.337	1.338	1.341
226						1.312
332	1.310	1.305		1.300	1.295	1.293
316	1.273	1.272	1.271	1.268	1.266	1.266
424	1.155	1.153	1.151	1.149	1.146	1.145
228	1.118	1.117	1.116	1.115	1.114	1.114
512	1.099	1.096	1.095	1.093		

Defect chalcopyrite 결정구조인  $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$ 의 격자상수 a, c를 결정하기 위하여 면간격 d와 Miller 지수 hkl, 격자상수 a, c와의 관계식

$$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2 \quad (1)$$

으로부터  $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$ 에 대한 d값과 면지수 hkl (표 2)을 각각 대입하여 각면에서 a, c값을 먼저 구하고, 이들 값을 측정회절각  $\theta$ 에 대하여 Nelson-Riley 관계식[19]

$$f(\theta) = [(\cos^2\theta)/2][1/\sin\theta + 1/\theta] \quad (2)$$

을 이용하여 격자상수 a, c값을 구하였다.

그림 5는  $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$ 에서 조성비 X에 대한 격자상수 a의 변화로서, 그림에서 보는 바와 같이 조성비 X가 증가함에 따라 선형적으로 감소함을 볼 수 있다. 또한 그림 6은 격자상수 c의 조성 의존성으로서 조성비 X가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 이들 값으로부터 distortion factor  $[2 - (c/a)]$ 를 구하면 그림 7에서와 같이 X가 증가함에 따라 감소되고 있다.

$CdGa_2Se_4$ 와  $MnGa_2Se_4$ 의 결정구조는 그림 3의 defect chalcopyrite 결정구조로서, 이러한 결정구조는 zinblende 구조로부터 얻을 수 있다. 즉 zinblende의 단위세포를 C축 방향에 이중으로 쌓고, 두 양이온을

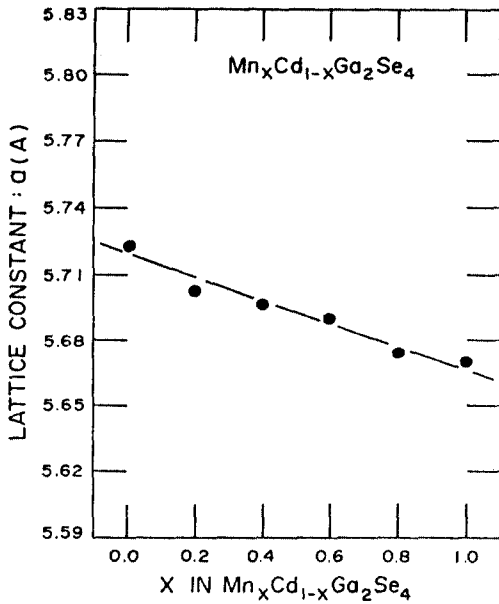


그림 5. Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 격자상수 a의 조성의존성.

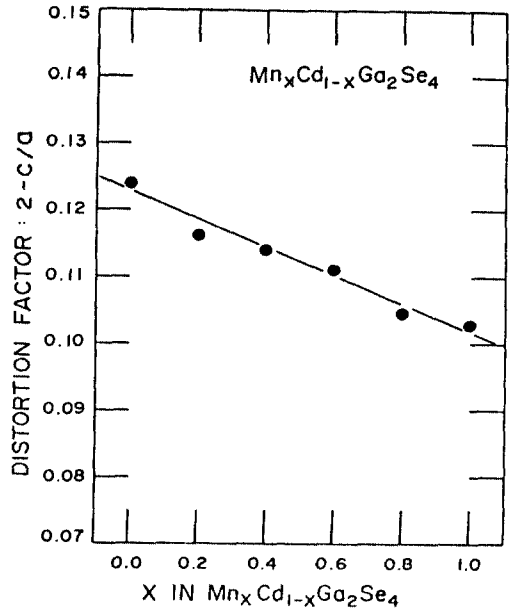


그림 7. Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 distortion factor의 조성의존성.

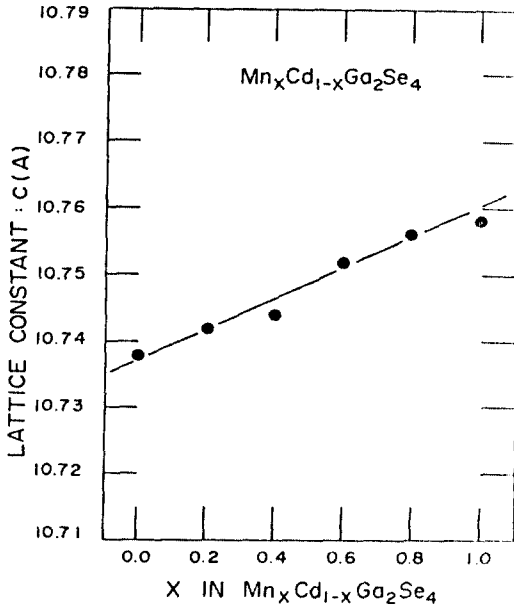


그림 6. Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 격자상수 c의 조성의존성.

부격자(sublattice)에 배열시킴으로서 얻을 수 있다. 이러한 구조를 chalcopyrite 구조라고 하며, 이 chalcopyrite 구조에서 양이온의 1/4 정도가 빈자리로 되어 있는 defect chalcopyrite 결정구조를 취한다[18].

이러한 defect chalcopyrite의 결정구조의 특징은 zincblende 구조에서 음이온이 주위의 동일한 양이온과 결합되어 있는 것과는 달리 음이온(Se<sup>2-</sup>)이 서로 다른 양이온(Cd<sup>2+</sup> 또는 Mn<sup>2+</sup>와 Ga<sup>3+</sup>)과 결합되기 때문에 결정의 distortion이 크게 나타나며, 보통 defect chalcopyrite계에서 distortion factor 2-(c/a)가 ~0.12 정도임이 보고된다[20]. 또한 이들 양이온의 electronegativity를 보면 Mn<sup>2+</sup> 이온이 1.5, Cd<sup>2+</sup>이 1.7, Ga<sup>3+</sup>가 1.6이며, Mn<sup>2+</sup>의 이온반경이 0.80 Å, Cd<sup>2+</sup>가 0.97 Å, Ga<sup>3+</sup>가 0.62 Å으로서, Mn<sup>2+</sup>의 이온반경이 Cd<sup>2+</sup>의 이온반경보다 작은 Ga<sup>3+</sup>의 이온반경에 가까운 값을 갖는다. 따라서 Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 결정구조에서 Mn<sup>2+</sup>이온이 Cd<sup>2+</sup> 이온과 대치될 때 Mn의 mole 농도 X가 증가함에 따라 distortion factor 2-(c/a)가 감소 되는 결과를 가져온다고 생각된다.

표 3은 Mn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>에서 각 조성 X에 대한 결정상수들을 나타낸 것이며, 표 3으로부터 보면 X=0.0인 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>의 격자상수는 a=5.723 Å, c=10.738 Å이고, distortion factor 2-(c/a)는 0.124이다. 또한 X=1.0인 경우의 MnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>는 a=5.671 Å, c=10.758 Å이며, distortion factor는 0.103이었다. MnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>에 대한 이 값은 Rimet 등[4]이 구한 a=5.686 Å, c

표 3.  $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$ 의 격자상수 a, c와 distortion factor  $2-(c/a)$  값

Parameters Composition	a	c	c/a	$2-(c/a)$
X=0.0	5.723	10.738	1.876	0.124
X=0.2	5.702	10.742	1.884	0.116
X=0.4	5.697	10.744	1.886	0.114
X=0.6	5.691	10.752	1.889	0.111
X=0.8	5.673	10.756	1.896	0.104
X=1.0	5.671	10.758	1.897	0.103

= 10.798 Å와 비교하면 타당한 값이다.

#### 4. 결 론

본 연구는  $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$  반자성 반도체에 대한 기초물성 연구로서, 화학수송법에 의한  $Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) 단결정 성장과 X선 회절선 측정에 의한 구조적 특성을 규명하였다.

$Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$ 의 단결정 성장은 고온부를 850~900°C, 저온부를 720~750°C로 하고, 수송매체로서 iodine의 양을 5 mg/cc으로 하였을 때 양질의 단결정을 얻을 수 있었다. 또한 종래의 화학수송법을 개선한 TVTP의 화학수송법은 단결정의 크기를  $12 \times 6 \times 1.5 \text{ mm}^3$ 까지 성장할 수 있었다. 성장된 단결정은 X=0.0인  $CdGa_2Se_4$  단결정의 경우 주황색을 나타냈고, X=1.0인  $MnGa_2Se_4$ 의 경우는 옅은 주황색을 나타냈다.

$Mn_xCd_{1-x}Ga_2Se_4$ 의 결정구조는 defect chalcopyrite 구조이었으며, Mn의 mole 농도 X가 증가함에 따라 격자상수 a는 선형적으로 감소하였으며, 이와 반면 격자상수 c는 선형적으로 증가하였다. 또한 distortion factor  $2-(c/a)$ 는 선형적으로 감소하였다. 이러한 결과는  $Cd^{2+}$  이온과 대치되는  $Mn^{2+}$ 의 이온반경이  $Ga^{3+}$ 의 이온반경에 가까운 값을 갖기 때문으로 볼 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 1991년도 체신부, 한국통신의 후원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **53**, 7637 (1982).

2. J.K. Furdyna, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A4**, 2002 (1986).  
 3. J.K. Furdyna and J. Kossut, eds., *Diluted Magnetic Semiconductors*, in *Semiconductors and Semimetals*, Vol. **25** (Academic, Boston, 1988).  
 4. R. Rimet, C. Schlenker and D. Fruchart, *J. Phys. (Paris)* **43**, 1759 (1982).  
 5. M.G. Simeone and S. Viticoli, *Mat. Res. Bull.* **23**, 1219 (1988).  
 6. G.M. Niftiev, O.B. Tagiev, E.Z. Zeinalov and B.D. Aliev, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **25**, 704 (1991) [*Sov. Phys. Semicond.* **25**, 424 (1991)].  
 7. N.N. Niftiev, O.B. Tagiev and A.G. Rustamov, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **24**, 758 (1990) [*Sov. Phys. Semicond.* **24**, 478 (1990)].  
 8. R.N. Bekimbetov, Yu. V. Rud and M.A. Tairov, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **21**, 1916 (1987) [*Sov. Phys. Semicond.* **21**, 1162 (1987)].  
 9. R.N. Bekimbetov, Yu. V. Rud and M.A. Tairov, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **21**, 1051 (1987) [*Sov. Phys. Semicond.* **21**, 642 (1987)].  
 10. S. Martsinkyavichyus, G. Ambrazyavichyus, R.N. Bekimbetov and G.A. Medvedkin, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **22**, 1919 (1988) [*Sov. Phys. Semicond.* **22**, 1216 (1988)].  
 11. G.A. Medvedkin, Yu. V. Rud and M.A. Tairov, *Phys. Stat. Sol. (a)* **110**, 631 (1988).  
 12. G.A. Medvedkin, Yu. V. Rud and M.A. Tairov, *Phys. Stat. Sol. (a)* **111**, 289 (1989).  
 13. A.N. Georgobiani, S.I. Radautsan and I.M. Tiginyanu, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **19**, 193 (1985) [*Sov. Phys. Semicond.* **19**, 121 (1985)].  
 14. C.D. Kim, T.S. Cho, W.T. Kim and H.L. Park, *Solid State Commun.* **63**, 871 (1987).  
 15. C.D. Kim, T.S. Cho, J.K. Kim, W.T. Kim and H.N. Kim, *J. Appl. Phys.* **63**, 5469 (1988).  
 16. C. Paorici, L. Zanotti and G. Zucallì, *J. Cryst. Growth* **43**, 705 (1978).  
 17. A. N. Georgobiani, A.N. Gruzintsev, S.I. Radautsan and I.M. Tiginyanu, *Phys. Stat. Sol. (a)* **80**, K5 (1983).  
 18. H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A.D. Störger and G. Störger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279**, 241 (1955).  
 19. J.B. Nelson and D.P. Riley, *Proc. Phys. Soc. (London)* **57**, 160 (1945).  
 20. A. Miller, A. Mackinnon and D. Weaire, *Beyond the binaries the chalcopyrite and related semiconducting compounds*, in *Solid State Physics*, Vol. **36**, ed. by H. Enrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1981).