

〈 연구논문 〉

InSe 단결정에서 Co^{2+} 이온의 ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ 전이특성

박 병 서

순천대학교 자연과학대학 화학과
(1995년 3월 14일 접수)

The ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ Transitions of a Co^{2+} Ion in InSe Single Crystals

Byong-seo Park

Department of Chemistry, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea
(Received March 14, 1995)

요 약—Bridgman 방법으로 성장한 InSe : Co 단결정의 근적외 영역에서의 광흡수 특성을 상온에서 조사하였다. 1350, 1530, 1710 nm 파장영역에서 T_d 대칭을 갖는 Co^{2+} 이온의 ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ 전이에 대응되는 3개의 흡수 peak를 관측하였다. 이 미세구조는 스핀-궤도 결합효과에 의하여 분리된 Co^{2+} 이온의 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ 준위의 Γ_6 , Γ_7 , $\Gamma_7 + \Gamma_8$ 준위와 바닥상태 ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ 의 Γ_8 준위 사이의 전자전이에 기인하며, 결정장이론에 의하여 잘 설명되었다.

Abstract—The optical absorption spectra of InSe : Co single crystals grown by the Bridgman method were studied at room temperature in the near infrared region. Three absorption bands are observed in the wavelength regions of 1350, 1530 and 1710 nm, which correspond to the ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ transitions of a Co^{2+} ion with T_d symmetry. The fine structures are attributed to the transitions of a Co^{2+} ion from the ground state Γ_8 of the ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ to the excited states Γ_6 , Γ_7 , and $\Gamma_7 + \Gamma_8$ of the ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ split by the spin-orbit coupling effects, and are analyzed by the crystal field theory.

1. 서 론

층상화합물 반도체인 InSe는 높은 광기전력과 태양 에너지 스펙트럼 영역에서 광전변환에 적합한 band gap 때문에 광전소자나 태양전지로서의 그 응용성이 기대되는 이원화합물로서, 이 화합물에 대한 광학 및 전기적 특성 규명에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다[1-4].

InSe의 소자로서 응용을 하기 위해서는 InSe의 물성규명 뿐만 아니라 불순물 첨가에 따른 물성의 변화에 관한 이해가 필요하다. InSe에서 불순물 첨가에 관한 연구로서는 최근 Zn와 Si 불순물 첨가에 관한 연구가 보고되고 있으나[5, 6], 3d 전이금속을 불순물로

첨가할 때 나타나는 효과에 대해서는 아직 연구 보고된 바 없다. III-V족 화합물 반도체에서 Cr, Fe 등의 전이금속은 반도체의 band gap내에 깊은 준위(deep level)를 만들어 얇은 donor 준위에 있는 전자를 보상하며[7], II-VI족 화합물 반도체에서 Mn은 형광의 활성제로 작용하고, 이와 반면 Fe, Co, Ni 등은 형광의 killer로서 작용한다. 이와 같이 반도체 중에서 전이금속은 소자의 특성을 좌우하는 중요한 역할을 한다. 따라서 반도체 중에서 3d 전이금속의 광학적 특성에 관한 연구가 실험 뿐만 아니라 이론적으로 많은 연구가 이루어지고 있다[8-11].

본 연구에서는 층상화합물 반도체인 InSe에 3d 전이금속인 cobalt를 불순물로 첨가할 때 광학적 특성에

비치는 영향을 광흡수 특성 측정으로부터 조사하였다. InSe내에서 Co^{2+} 이온의 전자상태를 규명하고, $A_1(F)$, $T_1(F)$ 전이에 해당하는 광흡수 스펙트럼을 결정장 이론으로부터 해석하였다.

2. 실험

2.1. InSe : Co 합성 및 단결성 성장

순수한 InSe 화합물과 cobalt를 불순물로 첨가한 InSe : Co 화합물을 합성하기 위해 사용할 합성용 석영관(Toshiba, $\phi=18$ mm, $d=2$ mm)의 내부를 왕수와 HF용액으로 세척하고, $\sim 10^{-6}$ mmHg의 진공에서 1000 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리하여 유기물을 분해 제거한 다음, 한쪽 끝을 뾰족하게 세공한 투명석영관에 성분 원소인 고순도의 In(ESPI제, 99.9999%), Se(ESPI제 99.9999%), Co(ESPI제, 99.9%)를 mole비로 정량하여 넣고 2×10^{-6} mmHg의 진공에서 진공봉입하여 합성용 ampoule을 만들었다. 이때 불순물로서의 Co는 0.5 mole% 첨가하였다.

봉입된 합성용 ampoule은 온도구배가 거의 일정한 수평전기로의 중앙부분에 넣고 온도 상승에 의한 성분 원소의 증기압 증가로 합성용 ampoule이 파괴되는 것을 막기 위하여 실온에서 400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 25 $^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 의 속도로 천천히 승온하여 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 동안 유지시킨 후, 50 $^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 의 속도로 700 $^{\circ}\text{C}$ 까지 상승시켜 이 온도에서 48시간 동안 유지하여 충분히 용융되도록 한 다음, 실온까지 자연냉각시켜 InSe 화합물을 합성하였다. 합성과정 동안 화학양론적 조성을 만족하고 균일한 화합물을 얻기 위하여 전기로를 3 rpm의 속도로 좌우로 회전시켜 주었다.

합성이 끝난 ampoule은 그림 1과 같은 전기로의 구조와 온도구배를 갖는 수직 Bridgman 전기로에 장치한 후, 상부로부터 1.5 cm/hr의 속도로 하강시켜 ampoule이 전기로의 중앙부분 660 $^{\circ}\text{C}$ 에 도달하게 한 다음, 660 $^{\circ}\text{C}$ 에서 48시간 동안 유지시켜 충분히 반응하도록 하였다. 660 $^{\circ}\text{C}$ 에서 충분히 반응된 ampoule을 0.2 cm/hr의 속도로 천천히 하강시키면서 전기로의 150 $^{\circ}\text{C}$ 부분에 도달되면 정지시키고 자연 냉각하여 InSe 및 InSe : Co 단결정을 성장시켰다.

성장된 단결정들은 모두 금속광택이 나는 검은색을 나타냈으며, 쉽게 벽개되었다. 성장된 단결정을 분쇄

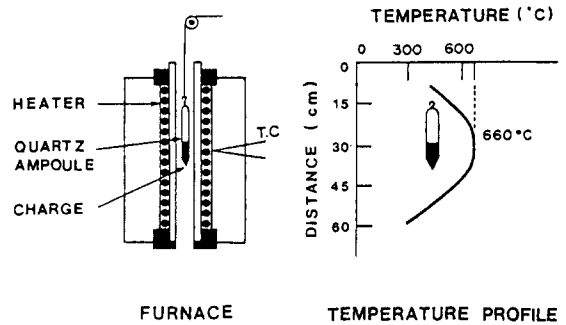


Fig. 1. The Bridgman furnace and its temperature profile.

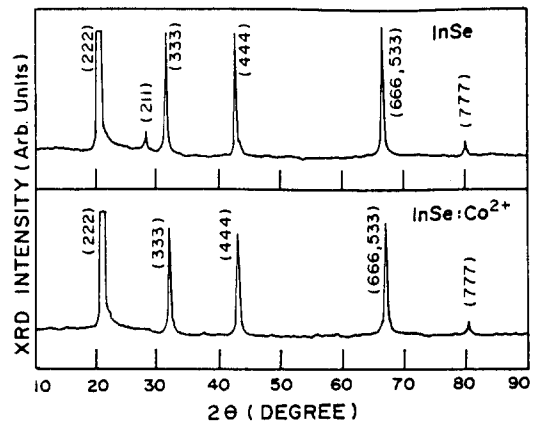


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of InSe and InSe : Co^{2+} single crystal powders.

하여 만든 분말을 X-ray diffractometer로 X선 회절선을 측정된 결과 그림 2와 같다.

그림 2로부터 보면 rhombohedral($R3m$) 구조의 (222), (333), (444), (666, 533), (777)면에 해당하는 회절선 peak이 뚜렷이 관측되며, 이로부터 격자상수를 구하면 순수한 InSe 단결정의 경우 $a=4.04\text{\AA}$, $c=24.90\text{\AA}$ 이고, InSe : Co^{2+} 단결정의 경우 $a=4.01\text{\AA}$, $c=24.85\text{\AA}$ 이었다. 이 값은 Nagral 등[12]이 InSe 결정에서 구한 $a=4.01\text{\AA}$, $c=24.96\text{\AA}$ 와 비교해 보면 잘 일치한다.

2.2. 광흡수 측정용 시편 제작 및 광흡수 특성 측정

성장된 단결정에 약간의 힘을 가하여 주면 C축에 수직인 면으로 벽개할 수 있으며, 여기에 예리한 면도 날을 사용하여 벽개된 면에 평행하게 150 mm의 두께

까지 증상 분리를 하였다. 증상 분리를 한 시편은 $30\text{HNO}_3\text{-}0.1\text{HCl-}10\text{H}_2\text{O}$ 용액으로 화학적 에칭을 한 후, 광투과율이 있는 원형구리판에 부착하여 광흡수 측정용 시편으로 사용하였다. 이때 C축에 평행한 면은 시편제작시 힘을 받아 미세한 중간 분리가 일어나므로 사용하지 않고, 본 실험에서는 C축에 수직한 벽개면만을 광흡수 측정용 시편으로 사용하였다.

광흡수 특성 측정은 광흡수 측정용 시편을 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3400)의 sample holder에 장치하여 상온에서 500~2000 nm 파장영역에서 측정하였다.

3. 실험결과와 고찰

그림 3은 UV-VIS-NIR spectrophotometer를 사용하여 298 K의 온도영역과 500~2000 nm 파장영역에서 측정된 InSe 및 InSe : Co^{2+} 단결정의 광흡수 스펙트럼을 보여준다.

그림 3의 InSe : Co^{2+} 단결정에 대한 광흡수 스펙트럼을 보면 순수한 InSe 단결정의 광흡수 스펙트럼 특성과는 달리 1470 nm 파장 영역에서 Co 불순물과 관련된 broad한 광흡수 peak가 관측된다.

결정장 이론[9]에 의하면 원자나 이온이 자유공간이 아닌 결정장내에 들어가게 되면 자유공간에서의 등방성을 파괴하는 여러가지 비동질의 전기장을 받게되어 자유이온의 에너지 준위가 분리되게 된다. 불순물로

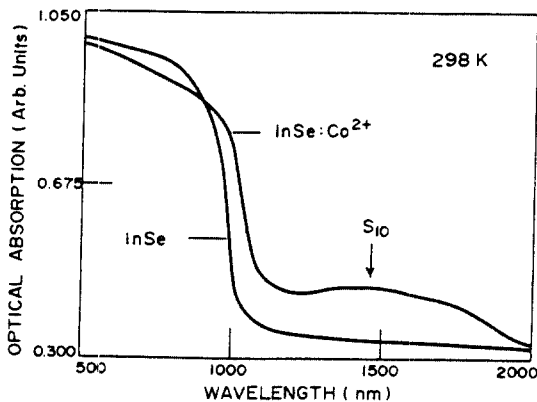


Fig. 3. Optical absorption spectra of InSe and InSe : Co^{2+} single crystals the wavelength region 500~2000 nm at 298 K.

첨가한 cobalt는 Co^{2+} 이온과 Co^{3+} 이온으로 존재할 수 있으며, 이중 $3d^7$ 의 전자구조를 갖는 Co^{2+} 이온은 자유공간에서의 바닥상태 ${}^4\text{F}$ 와 들뜬상태 ${}^4\text{P}$, ${}^4\text{P}$, ${}^4\text{D}$, ${}^4\text{F}$, ${}^4\text{G}$, ${}^4\text{H}$ 등의 준위를 갖게 된다. 이러한 준위들이 정사면체의 T_d 결정장을 받게 되면 자유공간에서의 바닥상태 ${}^4\text{F}$ 는 축퇴되지 않은 ${}^4\text{A}_2$ 상태와 3중으로 축퇴된 2개의 ${}^4\text{T}_2$, ${}^4\text{T}_1$ 상태로 분리하며, 들뜬상태 ${}^4\text{P}$ 는 축퇴되지 않은 ${}^4\text{T}_1$ 상태로 주어진다.

그림 3의 InSe : Co^{2+} 단결정에 대한 광흡수 스펙트럼에서 관측되는 1470 nm 파장영역의 광흡수 peak를 ZnSe : Co^{2+} [11]의 광흡수 스펙트럼과 비교하면, Co^{2+} 이온의 바닥상태 ${}^4\text{A}_2(\text{F})$ 로부터 들뜬상태 ${}^4\text{T}_1(\text{F})$ 로의 전자전이에 의한 에너지와 잘 일치한다. 여기서 T_d 결정장내의 Co^{2+} 이온의 바닥상태 ${}^4\text{A}_2(\text{F})$ 와 들뜬상태 ${}^4\text{T}_1(\text{F})$ 사이의 에너지 차는 $18D_q$ 로 주어지므로[9], 따라서 InSe에서 Co^{2+} 이온의 결정장 상수(crystal-field parameter) D_q 값을 그림 3으로부터 구하면 $D_q=378 \text{ cm}^{-1}$ 으로 주어진다. 이 값은 YAG : Co 단결정[13]에서의 tetrahedral Co^{2+} 의 $D_q=460 \text{ cm}^{-1}$, octahedral Co^{2+} 의 $D_q=920 \text{ cm}^{-1}$, octahedral Co^{3+} 의 $D_q=1600 \text{ cm}^{-1}$ 와 비교하면 tetrahedral Co^{2+} 의 $D_q=460 \text{ cm}^{-1}$ 와 가까운 값이며, 삼원화합물 반도체인 CuAlS_2 : Co[14]에서 tetrahedral Co^{2+} 의 $D_q=390 \text{ cm}^{-1}$ 와 잘 일치하는 값이다.

또한 그림 3의 광흡수 스펙트럼에서 보는 바와 같이 순수한 InSe의 기초흡수단은 1000 nm(1.24 eV) 부근으로서 Chevy 등[15]이 광흡수 측정으로부터 구한 band gap 1.23 eV와 비슷한 값을 보이고 있으나, cobalt 전이금속을 불순물로 첨가함에 따라 기초흡수단이 110 meV만큼 장파장측으로 이동됨을 알 수 있다. 이러한 흥미있는 현상은 삼원화합물 반도체인 CuAlS_2 : Co[14], CdGa_2Se_4 : Co[16]에서도 보고되고 있다. Kim 등[16]은 이러한 기초흡수단의 장파장측으로의 이동이 불순물로 첨가한 cobalt가 모체결정의 양이온과 치환하여 모체 결정내에 cobalt 화합물을 형성함으로써 band gap이 작은 cobalt 화합물과 모체결정 사이에 solid solution을 형성하기 때문으로 보고 있으며, Sato 등[14]은 acceptor-like $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 의 photoionization transition에 기인한 것으로 설명하고 있으나, 아직 명확한 결론에는 이르지 못하고 있다.

그림 3의 Co^{2+} 이온의 ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$ 전이특성을

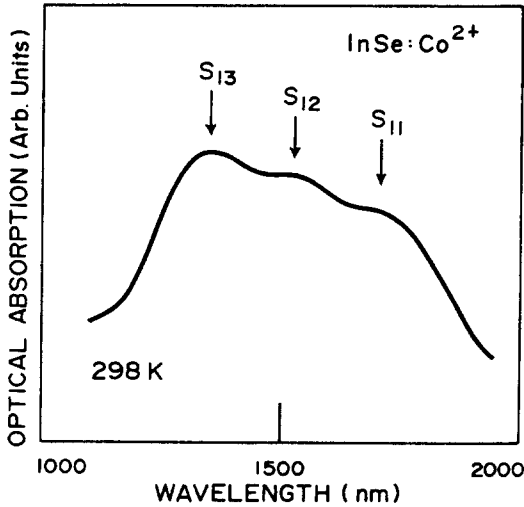


Fig. 4. Optical absorption spectrum of InSe : Co²⁺ single crystals in the wavelength region 1000~2000 nm at 298 K measured using the pure InSe single crystals as a reference.

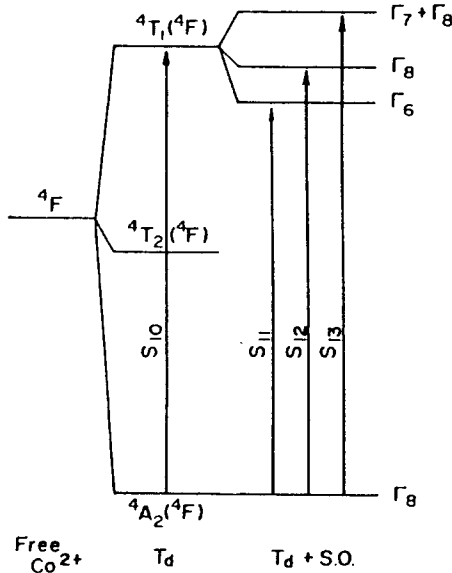


Fig. 5. Energy-level diagram of a Co²⁺ ion in InSe.

좀 더 명확히 규명하기 위하여, 순수한 InSe 단결정을 reference로 하여 광흡수 특성을 측정하면 InSe에서 cobalt 불순물에 의한 흡수효과만을 얻을 수 있으며, 그림 4는 그 결과를 보여준다.

그림 4에서 보는 바와 같이 3개의 뚜렷한 흡수 peak가 1710 nm(peak S₁₁), 1530 nm(peak S₁₂), 1350

Table 1. The observed absorption bands of a Co²⁺ ion with a T_d symmetry of InSe host lattice

Observed band	Absorption nm	Bands cm ⁻¹	Fine structure [14]	Assignment
S ₁₀	1471	6795	18D _q	⁴ A ₂ (⁴ F) → ⁴ T ₁ (⁴ F)
S ₁₁	1710	5847	18D _q - 15/4 λ	→ Γ ₆
S ₁₂	1530	6535	18D _q - 3/2 λ	→ Γ ₈
S ₁₃	1350	7407	18D _q + 9/4 λ	→ Γ ₇ + Γ ₈

nm(peak S₁₃) 파장영역에서 관측된다.

결정장이론[9]으로부터 보면 결정장내에서 전자의 궤도 운동으로 인한 자기장과 전자의 스핀운동에 의한 스핀-자기모멘트와의 상호작용은 축퇴되어 있는 에너지 준위들의 분리를 일으킨다. 즉 스핀-궤도결합 효과(spin-orbit coupling effect)를 고려할 때 T_d 결정장 내에서의 Co²⁺ 이온의 ⁴T₁(⁴F) 준위는 Γ₆, Γ₈, Γ₇+Γ₈ 준위로 분리된다. 따라서 Co²⁺ 이온의 바닥상태 ⁴A₂(⁴F)의 Γ₆과 들뜬상태 ⁴T₁(⁴F)의 Γ₆, Γ₈, Γ₇+Γ₈ 준위 사이의 전자전이는 3개의 흡수 peak가 예상되며, 이것은 그림 4에서 관측된 3개의 흡수 peak와 일치한다. 이로부터 보면 1710 nm(peak S₁₁), 1530 nm(peak S₁₂), 1350 nm(peak S₁₃)의 흡수 peak는 각각 Γ₈(⁴A₂, ⁴F) → Γ₆(⁴T₁, ⁴F), Γ₈(⁴A₂, ⁴F) → Γ₈(⁴T₁, ⁴F), Γ₈(⁴A₂, ⁴F) → Γ₇+Γ₈(⁴T₁, ⁴F) 전이에 의한 Co²⁺ 이온의 흡수 peak로 해석된다.

그림 5는 InSe : Co²⁺에서 관측된 T_d 대칭을 갖는 Co²⁺ 이온의 에너지 준위와 이에 대응되는 전이를 나타낸 것이며, 표 1에 요약하여 나타냈다. 그림 5와 표 1로부터 보면 제 1차 스핀-궤도결합효과에 의해 분리된 ⁴T₁(⁴F) 준위의 총 분리크기 Δv는 1560 cm⁻¹이며, 이 값은 표 1의 미세구조에서 보는 것처럼 스핀-궤도결합상수(spin-orbit coupling parameter) λ의 6배가 되는 값이다. 따라서 이로부터 스핀-궤도결합상수 λ를 구하면 λ = -260 cm⁻¹으로 주어진다.

4. 결 론

Bridgman 방법으로 성장한 InSe : Co²⁺ 단결정의 광흡수 스펙트럼 측정으로부터, InSe에서 Co²⁺ 이온의 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F) 전이 특성을 조사하였다. 불순물로 첨가된 cobalt 전이금속은 InSe에서 Co²⁺ 이온으로서 양

이온과 치환하여 들어가며, T_d 결정장에서의 Co^{2+} 이온의 광흡수 특성을 보였다. 관측된 광흡수 특성으로부터 구한 결정장 상수 D_4 와 스핀-궤도결합상수 λ 는 각각 378 cm^{-1} , -260 cm^{-1} 이었으며, InSe에서 Co^{2+} 이온의 광흡수 특성은 결정장 이론으로부터 잘 설명되었다.

참고문헌

1. J. Camassel, P. Merle and H. Mathien, Phys. Rev. **B1712**, 4718 (1978).
2. M. Digiulio, G. Micocci, A. Rizzo, and A. Tepore, J. Appl. Phys. **54**, 5839 (1983).
3. A. R. Goni, A. Cantarero, U. Schwarz, K. Syassen, and A. Chevy, Phys. Rev. **B45**, 4221 (1992).
4. K. Uosak and M. Koinuma, J. Appl. Phys. **74**, 1675 (1993).
5. G. Micocci, A. Tepore, R. Rella, and P. Siciliano, J. Appl. Phys. **71**, 2274 (1972).
6. J. Riera, A. Segura, and A. Chevy, Phys. Stat. Sol. (a) **133**, K69 (1992).
7. G. R. Cronin and R.W. Haisty, J Electrochem. Soc. **111**, 874 (1964).
8. H. A. Weakliem, J. Chem. Phys. **36**, 2117 (1962).
9. S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of transition-metal ions in crystals* (Academic Press, New York, 1970).
10. H. J. Schulz, J. Cryst. Growth **59**, 65 (1982).
11. A. Fazio, M. J. Caldas, and Alex Zunger, Phys. Rev. **B30**, 3430 (1984).
12. K. C. Nagpal and S. Z. Ali, Indian J. Pure Appl. Phys. **13**, 258 (1975).
13. D. L. Wood and J. P. Remeika, J. Chem. Phys. **46**, 3595 (1967).
14. I. Aksenov, T. Kai, N. Nishikawa, and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L516 (1993).
15. A. Chevy, A. Kuhn, and M. S. Martin, J. Crystal Growth **38**, 118 (1977).
16. Chang-Dae Kim, Tong-San Cho, Wha-Tek Kim, and Hong-Lee Park, Solid State Commun. **63**, 871 (1987).