Collection @ chosun

creative commons

COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

Collection

[UCI]I804:24011-200000238261

Collection @ chosun

2009년 8월

석사학위 논문

3d-doped $CdGa_2O_4$ 결정의 광학적 특성

조선대학교 대학원

물 리 학 과

김 순 복

Collection @ chosun

3d-doped $CdGa_2O_4$ 결정의 광학적 특성

Optical properties of 3d-doped $CdGa_2O_4$ Crystals

2009년 8 월 25 일

조선대학교 대학원

물 리 학 과

김 순 복

Collection @ chosun

3d-doped $CdGa_2O_4$ 결정의 광학적 특성

지도교수 최 성 휴

이 논문을 이학 석사학위신청 논문으로 제출함

2009년 4 월

조선대학교 대학원

물 리 학 과

김 순 복

Collection @ chosun

김순복의 이학 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이상열

위 원 조선대학교 교수 서동주

위 원 조선대학교 교수 최성휴

2009년 5월

조선대학교 대학원

Collection @ chosun

목 차

ABSTRACT

제 1 장 서 론 1

제 2 장 이 론 2

제 1 절 반도체에서의 광흡수 2

제 3 장 실 험 10

제 1 절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co결정의 결정 성장 10

제 2 절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co결정의 표면형태 및 조성성분 분석 측정 12

제 3 절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co결정의 구조 분석 13

제 4 절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co결정의 광흡수 측정 15

제 4 장 결과 및 고찰 16

제 1 절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co 결정의 표면 및 조성 분석 16

제 2 절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co결정의 결정구조 19

제 3 절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co결정의 광흡수 특성 23

제 5 장 결 론 29

참고문헌 31

Collection @ chosun

그 림 목 차

Fig. 2-1-1. Direct band transition in semiconductors. ····· 3

Fig. 2-1-2. Indirect band transition in semiconductors. ····· 8

Fig. 3-1-1. (a) muffle furnace for growing $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals.
(b) High Temperature furnace for growing $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals. ····· 11

Fig. 4-1-1. Surface morphologies of $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals. ····· 17

Fig. 4-1-2. EDX spectrum of $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals. ····· 18

Fig. 4-2-1. X-ray diffraction patterns of $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals. ····· 20

Fig. 4-2-2. Lattice constant a(Å) of $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals. ····· 21

Fig. 4-3-1. Optical absorption spectra of $CdGa_2O_4$ crystals at 298 K. ····· 24

Fig. 4-3-2. Optical absorption spectra of $CdGa_2O_4$:Co crystals at 298 K. ····· 25

Fig. 4-3-3. Plot of $(\alpha \cdot h\nu)^n$ vs. the incident photon energy hv in $CdGa_2O_4$ crystals at 298 K. ····· 26

Fig. 4-3-4. Plot of $(\alpha \cdot h\nu)^n$ vs. the incident photon energy hv in $CdGa_2O_4$:Co crystals at 298 K. ····· 27

Collection @ chosun

표 목 차

Table. 4-1-1. X-ray diffraction data of $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals. ····· 22

Table. 4-2-1. Direct energy gaps of $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals at 298 K. ····· 28

Collection @ chosun

ABSTRACT

3d-doped $CdGa_2O_4$ 결정의 광학적 특성

Optical Properties of $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals

Shunfu Jin

Advisor : Prof. Choe, Sung-Hyu, Ph.D.

Department of Physics

Graduate School of Chosun University

In the present work, basic studies on optical properties of 3d-doped $CdGa_2O_4$ crystals were carried out. The composition, structure, and optical properties of 3d-doped $CdGa_2O_4$ crystals were studied Stoichiometry of these compound semiconductors were determined using the energy dispersive x-ray analyser(EDX). The quantitative ratios of composition elements between the starting samples and the measured samples are reasonable values from the results of EDX with in the limit of detection error. The x-ray diffraction(XRD) analysis revealed that $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals have a cubic structure. The lattice constant of these samples were $a = 8.6069$ Å for $CdGa_2O_4$ and $a = 8.6041$ Å for $CdGa_2O_4$:Co crystals. The optical absorption spectra obtained near the fundamental absorption edge showed that these compounds have a direct energy band gaps. The direct energy gaps of $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co are given by 3.428 eV and 3.295eV at 298 K, respectively.

Collection @ chosun

제 1 장 서 론

AII-B2III-X4VI로 구성된 삼원 화합물 반도체인 $CdGa_2O_4$ 결정은 CdO와 Ga_2O_3의 화합물로서 spinel 구조이며 공간군이 Fd3m인 입방체구조로 결정화되고 넓은 에너지 간격과 광학적 전도성 투과성이 있고 금속과 같은 높은 전도성이 있기 때문에 LCD 디스플레이, 태양전지의 투과 전극으로 사용되는 응용성 많은 물질이다[1]. 삼원 화합물 반도체는 구성 원소가 하나인 단원 반도체, 구성 원소가 두개인 이원 화합물 반도체보다 더 넓은 영역에서 광전감도가 나타나고 있기 때문에 많은 연구가 이루어졌다[2]. 특히, 산화물 반도체 중에서 $CdGa_2O_4$는 높은 전기전도성과 화학적으로 안정되어 가스 센서로서의 응용가능성이 있기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다[3].

$CdGa_2O_4$ 결정에 관한 연구는 spniel구조를 갖는 결정성장[4], 결정의 구조적 및 탄성 특성[5], Fe를 불순물로 첨가한 $CdGa_xFe_{2-x}O_4$ 시료의 적외선 광원 및 뫼스바우어 특성 측정[6], $Zn_{1-x}Cd_{1-x}Ga_2O_4$ 고용체의 가변 칼라 방출에 관한 연구[7] 등이 보고되고 있다. 순수한 $CdGa_2O_4$ 결정에 불순물로 3d 전이원소를 첨가하여 성장한 결정은 에너지 간격, 전기 전도특성, 및 안정성과 같은 기본물성의 변화를 조사하는 기초적인 연구가 필요하며, 이러한 연구를 실용화시키기 위해서는 더 많은 기본물성을 규명하는 데이터의 축적이 있어야 한다.

본 연구에서는 $CdGa_2O_4$ 결정과 코발트를 불순물로 첨가한 $CdGa_2O_4$:Co 결정을 성장하여 성장된 결정의 조성분석 및 표면분석, X-선 회절무늬로부터 결정 구조를 조사하고, 광흡수 특성을 측정하여 광학적 에너지 간격을 계산하였다.

Collection @ chosun

제 2 장 이 론

제 1 절 반도체에서의 광흡수[8.9]

화합물 반도체 결정의 에너지 밴드 구조에서 전자가 금지 대 보다 같거나 큰 에너지의 광자를 흡수하면 전자가 가전자 띠로부터 전도띠로 전이하게 되는데 이것을 기초흡수라 하며 반도체의 에너지 갭을 결정하는데 중요한 정보를 준다. 전자의 전이형태는 광자만이 전이하는 직접전이와 포논을 수반하는 간접전이로 구분한다. $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co 결정은 직접 및 간접 전이 형 반도체이므로 먼저 각각 광흡수 계수를 포함한 식을 유도하고, 직접전이 및 간접전이 에너지 갭을 계산하는 과정을 논의한다.

그림(2-1-1)은 직접전이 형 에너지 밴드 구조를 나타내고 있으며, k = 0에서 가전자대에서 최대 그리고 금지 대 위의 전도 대에 최소점이 존재하고 있다. 이 때 전도대의 최소 점을 에너지가 0인 점으로 잡으면 전도 대 에너지 E_c와 가전자대 에너지 E_v는 다음과 같은 식으로 각각 표현할 수 있다.

$$E_c(\boldsymbol{k}'') = \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}''^2}{2m_e}$$

$$E_v(\boldsymbol{k}') = -E_g - \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}'^2}{2m_h} \qquad \text{(2-1-1)}$$

여기서, k″과 k′은 각각 밴드의 파동벡터이며, m_e와 m_h는 각각 전자와 정공의 유효질량이다.

Collection @ chosun

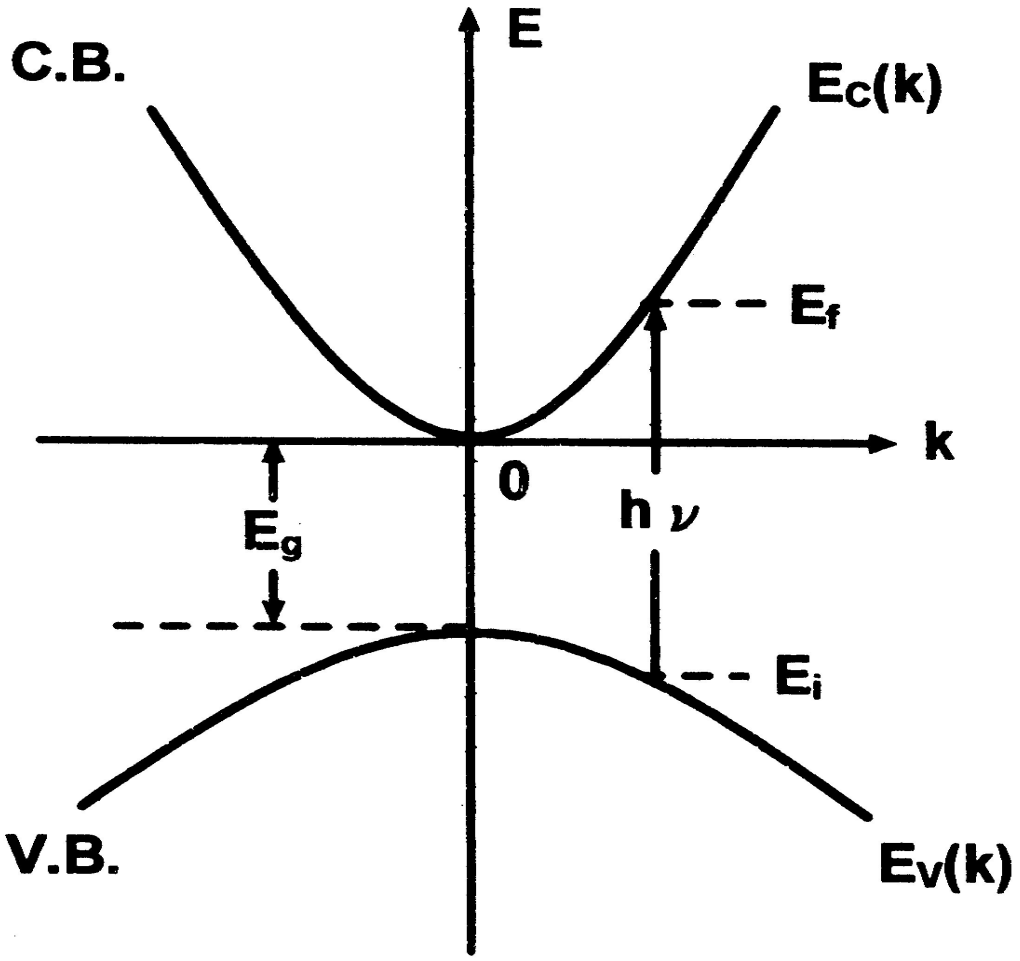


Fig. 2-1-1. Direct band transition in semiconductors.

Collection @ chosun

전자가 광을 흡수하여 가전자대 $E_v(k')$로부터 전도 대 $E_c(k'')$로 전이할 확률은 식 (2-1-2) 와 같이 주어진다.

$$W^o_{cv} = \frac{\pi e^2 A_0^2}{2\ m^2 \hbar^2 c^2} \int \frac{d^3\boldsymbol{k}}{4\ \pi^3} \mid \boldsymbol{\pi_l} \cdot \boldsymbol{P_{cv}} \mid^2 \delta(E_{cv} - \hbar\omega) \quad \cdots\cdots(2\text{-}1\text{-}2)$$

광흡수 스펙트럼측정으로부터 광흡수계수 α를 구할 수 있으므로 W^o_{cv} 와 α와의 관계를 구해 보면 편리하다. W^o_{cv} 는 단위체적당 전이비율이므로, 두께 d인 경계면에 수직으로 광을 조사시킬 때 결정의 단위 면적을 통과하여 단위시간에 흡수되는 광자의 수는 $W^o_{cv} \cdot d$ 이고, 흡수될 에너지는 $\hbar W_{cv} \cdot W^o_{cv} \cdot d$ 이다. 또한, 결정내의 광 에너지 밀도 μ에 α · d의 곱과 같으므로 흡수계수 α와 μ는 photon의 wave vector에 직교하는 두개의 전기장 편광을 고려하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mu = \frac{\varepsilon \omega^2 A_0^2}{8}$$

$$\mu = \frac{\varepsilon \omega}{\pi} \quad \cdots\cdots(2\text{-}1\text{-}3)$$

따라서, 식(2-1-2)로 부터 직접 허용전이에 의한 흡수계수는 식 (2-1-4)와 같고

$$\alpha = \frac{8\hbar W^o_{cv}}{A_o^2} \cdot d$$

$$\alpha = \frac{\pi}{\varepsilon \omega}$$

$$= \frac{e^2}{\pi \epsilon m^2 c^2 \hbar\omega} \mid \boldsymbol{\pi_l} \cdot \boldsymbol{P_{cv}} \mid^2 \cdot \int d^3\boldsymbol{k}\delta(E_{cv} - \hbar\omega) \quad \cdots\cdots(2\text{-}1\text{-}4)$$

만약, 전도 대와 가전자대가 식(2-1-1)과 같이 나타낸다면,

Collection @ chosun

$$E_{cv} = E_c - E_v = E_g + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}^2}{2m_r}$$

$$m_r^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1} \qquad \cdots\cdots(2\text{-}1\text{-}5)$$

로 되며, 또한 위식을 사용하면

$$d^3\boldsymbol{k} = 4\pi k^2 d\boldsymbol{k} = \frac{2}{\hbar^3}\frac{(2m_r)^{3/2}}{\pi}(E_{cv} - E_g)^{1/2}\, dE_{cv} \qquad \cdots\cdots(2\text{-}1\text{-}6)$$

가 된다. 따라서, 식(2-1-4)의 흡수계수는

$$\alpha_d = \frac{2e^2(2m_r)^{3/2}}{\epsilon m^2 c^2 \hbar^4 \omega}|\boldsymbol{\pi_l} \cdot \boldsymbol{P_{cv}}|^2 \cdot (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \qquad \cdots\cdots(2\text{-}1\text{-}7)$$

이 주어진다. 포물선형 밴드 구조인 경우는 k=0인 근접영역에서 구 대칭으로 근사시킬 수 있다. 그러므로, 밴드가 구 대칭이라면 제곱평균 운동량 연산자를 사용하여 흡수계수 $\alpha_d = \frac{A_1}{\hbar\omega}(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ 에서 식(2-1-7)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$A_1 \equiv \frac{6e^2(2m_r)^{3/2}}{m^2 c^2 \hbar^3 \omega}\frac{\langle \boldsymbol{P}_{cv}^2 \rangle}{\varepsilon} \qquad \cdots\cdots(2\text{-}1\text{-}8)$$

단, 근방의 좁은 파장영역에서는 우변의 분모 $\hbar\omega$가 일정하다고 고려할 수 있으므로, A_1에 포함시켜도 된다. 그러나 (2-1-8)식을 그대로 이용할 경우 다음 식으로 표현할 수 있다.

Collection @ chosun

$$(\alpha_d \hbar\omega)^2 = A_{10}(\hbar\omega - E_g), \quad (A_{10} \equiv A_1^2) \qquad \cdots\cdots(2\text{-}1\text{-}9)$$

$\hbar\omega$는 $h\nu$와 같으므로 식(2-1-9) 는

$$(\alpha_d h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \qquad \cdots\cdots(2\text{-}1\text{-}10)$$

$(\alpha_d h\nu)^2$으로 바꾸어 쓸 수 있으므로, $\alpha \cdot \nu$ 에 대한 $h\nu$의 그래프는 직선이 되고, $\alpha \cdot \nu$ 가 0인 점에서 $h\nu$값이 직접전이에 관계하는 에너지 밴드 갭(E_g)이 된다.

간접 전이 형 반도체에서 광흡수 과정과 에너지 갭은 그림(2-1-2)에서와 같이 간접전이에서는 전도대의 바닥이 원점에 있지 않다. 이러한 경우에는 전자는 운동량 선택 율이 적용되지 않기 때문에 가전자대의 꼭대기로부터 전도대의 바닥으로 직접전이 할 수 없고 두 단계 과정을 거친다. 즉, 간접전이에 의해서 전자가 초기상태(0)로 부터 최종상태(f)에 도달하기에는 광흡수와 포논 흡수에너지($\hbar\omega + \hbar\omega_s$) 또는 광흡수와 포논 방출에너지($\hbar\omega - \hbar\omega_s$)가 필요하게 됨을 알 수 있다.

에너지와 포논 상호작용하고 있는 경우에 전이확률은

$$\frac{|H_0^p|^2 |H_c^s|^2}{(\omega_{i0} - \omega)^2} \int_0^{\hbar\omega + \hbar\omega_s - E_g} (\hbar\omega + \hbar\omega_s - E_g)^{1/2} E^{1/2}\, dE$$

$$= \frac{|H_0^p|^2 |\overline{H_c^s}|^2}{(\omega_{i0} - \omega)^2} (\hbar\omega + \hbar\omega_s - E_g)^2 \qquad \omega \qquad \omega$$

$$\frac{\overline{}}{\omega' \qquad \omega} \qquad \omega \qquad \omega \qquad \cdots\cdots(2\text{-}1\text{-}11)$$

으로 된다. 여기서, 포논 흡수확률은 포논 밀도에 비례하여

Collection @ chosun

$$|H_c^s|^2 \propto N_p = [e^{\hbar\omega_s/kT} - 1]^{-1} \qquad \cdots\cdots(2\text{-}1\text{-}12)$$

로 쓸 수 있으므로, 흡수계수는 다음 식으로 주어진다.

$$\alpha_{ca} \propto \frac{|H_o^p|^2}{(\omega_{i0} - \omega)^2} \cdot \frac{(\hbar\omega + \hbar\omega_s - E_g)}{E^{\hbar\omega_s/kT} - 1} \qquad (\hbar\omega \geq E_g - \hbar\omega_s) \qquad \cdots\cdots(2\text{-}1\text{-}13)$$

Collection @ chosun

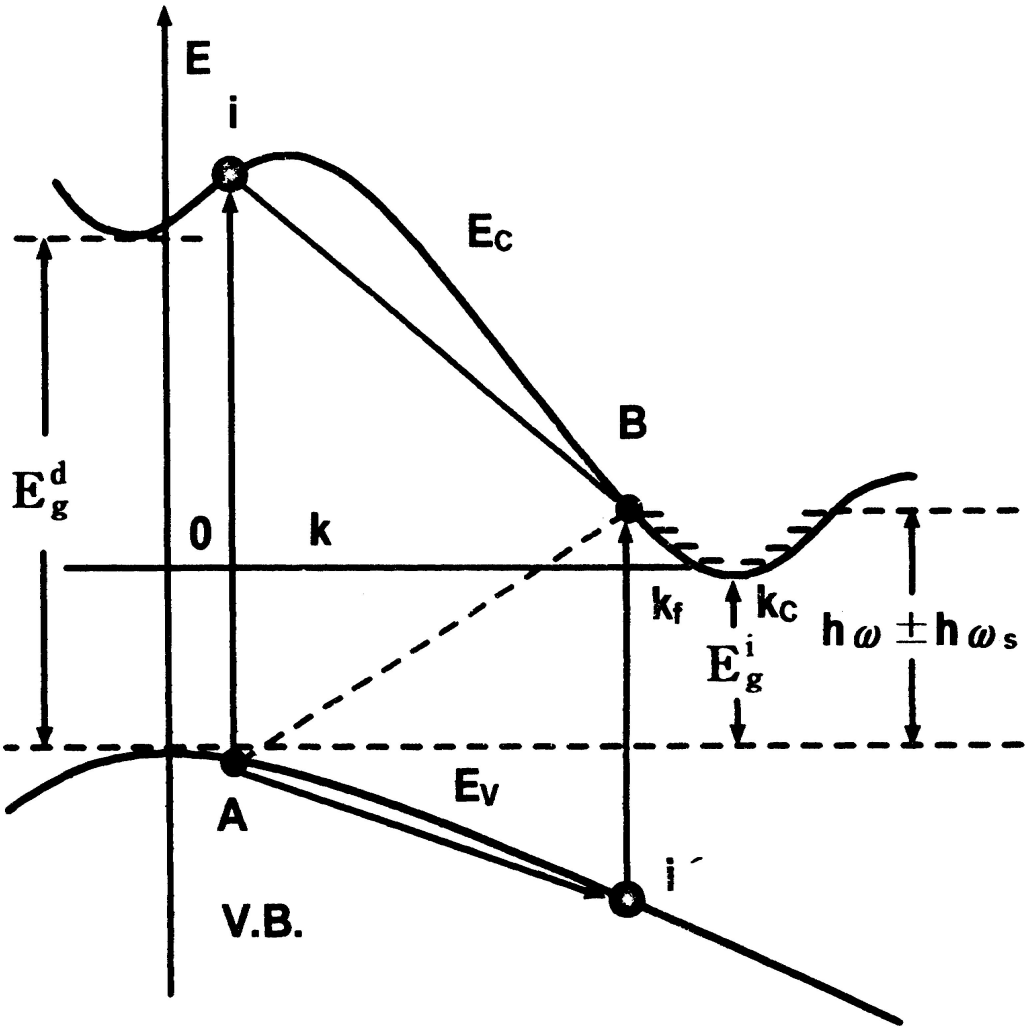


Fig. 2-1-2. Indirect band transition in semiconductors.

Collection @ chosun

$\hbar\omega < E_g - \hbar\omega_s$ 에 대해서는 $\alpha_{ce} = 0$이다. 또한, 포논 방출확률은 Np + 1에 비례한다. 따라서 예상했던 직접전이와 포논 방출을 수반한 전이에 대한 흡수계수는

$$\alpha^{ca} \propto \frac{|H_o^p|^2}{(\omega_{i0} - \omega)^2} \frac{e^{\hbar\omega_s/kT}}{E^{\hbar\omega_s/kT} - 1} \frac{(\hbar\omega - \hbar\omega_s - E_g)^2}{\omega}$$

$$(\hbar\omega \geq E_g + \hbar\omega_s) \qquad \cdots\cdots (2\text{-}1\text{-}14)$$

$\hbar\omega < E_g + \hbar\omega_s$ 에 대해서는 $\alpha^{ca} = 0$이다. 따라서 수직전이가 허용되는 간접전이에 대한 흡수계수는 식(2-1-13), (2-1-14)으로부터

$$\alpha = \frac{A(\hbar\omega + \hbar\omega_s - E_g)^2}{E^{\hbar\omega_s/kT} - 1} + \frac{Be^{\hbar\omega_s/kT}(\hbar\omega - \hbar\omega_s - E_g)^2}{e^{\hbar\omega_s/kT} - 1}$$

$$= C[\hbar\omega - \hbar\omega_s - E_g]^2 \qquad \cdots\cdots (2\text{-}1\text{-}15)$$

로 주어진다.

이와 같은 결과로부터 반도체 밴드 간 전이는 식(2-1-10), (2-1-15)의 흡수계수 α^n과 관계되며, n = 2인 경우 직접 허용전이이고, n = 1/2인 경우 간접허용 전이가 된다. 결과적으로 입사광자 에너지와 반도체에서의 직접전이 및 간접전이 (에너지 갭과의 관계는 $\hbar\omega - E_g$) 기초 흡수 단 부근만을 고려하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\alpha \cdot v \qquad v \qquad \cdots\cdots (2\text{-}1\text{-}16)$$

Collection @ chosun

제3장 실 험

제 1 절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co 결정의 결정 성장

CdO와 Ga_2O_3 분말을 1:1의 mole비로 사용하여 순도 높은 에탄올과 같이 Laboratory stirrer/hot plate(PC-320.CORNING, USA)를 이용해 2시간 섞은 후 건조기(Drying Oven)를 이용하여 건조를 한다. 그리고 ball jar에 넣고 Mixer Mill(200 (#20.738.0002), Retsch, Germany)로 10시간 동안 섞은 다음 이 시료를 흑연도가니 속에 넣는다. 이 흑연 도가니를 저온용 전기로(Muffle Furnace(F48010-26, Thermolyne, USA))(그림(3-1-1)(a))중앙에 넣고 상온에서 5 ℃/min로 일정하게 800 ℃까지 승온 시킨 다음, 5시간 유지시킨 후 서냉 시킨다.

냉각시킨 시료를 다시 분말로 만들고 Mixer Mill에 5시간 정도 섞은 후 고온용 전기로(F46120CM-33 High Temperature Furnace, Thermolyne, USA)(그림 (3-1-1)(b))중앙에 흑연도가니를 넣은 다음, 상온에서 1000 ℃까지는 5 ℃/min 승온 속도로 1000~1350 ℃까지는 2 ℃/min로 승온 시킨 후 10시간 유지 후 10 ℃/min의 하강속도로 서냉 시키면 $CdGa_2O_4$ 결정을 합성하며, 불순물로 첨가한 Cobalt는 1.0 mole% 첨가하였다. 성장된 결정은 순수한 $CdGa_2O_4$일 경우 흰색에 가까운 분말 형태로 성장되며, 코발트 불순물을 첨가했을 경우는 하늘색을 띤 파란색 계통의 분말 형태로 성장됨을 확인할 수 있었다.

Collection @ chosun

(a) (b)

Fig. 3-1-1. (a) muffle furnace for growing $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals, (b) High Temperature Furnace for growing $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals.

Collection @ chosun

제 2 절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co 결정의 표면형태 및 조성성분 분석 측정

$CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co 결정의 표면형태와 미세구조는 주사전자현미경(Hitachi,FE-SEM, S 4800, Japan)을 이용하여 시료의 표면을 8000배로 관찰하였다.

$CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정의 조성분석은 energy dispersive X-ray analyzer (EDX: Link, AN-10000) 장치를 사용하여 각 조성 성분에 특성 X-ray의 세기를 측정하고, 이 특성 X-ray세기를 비교하여 조성을 결정하는 방법을 사용했다. $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정의 EDX spectrum은 cadmium, oxygen은 K-선의 특성 X-선을 사용했으며, gallium, cobalt은 L-선의 특성 X-선을 사용하여 구하였으며, 99.999% 순도를 갖는 cadmium, gallium, oxygen 및 cobalt 원소에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하였다. 이 방법으로 측정한 조성비는 약 0.1%의 오차 범위 내 에서 본 실험에서 요구되는 조성 분석 값을 얻을 수 있었다.

dCollection @ chosun

제 3 절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정의 구조 분석[10-12]

성장한 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co의 결정구조와 격자상수를 조사하기 위해 X-선 회절분광기 (XRD, PANalytical, X 'pert PRO MPD, Netherlands)를 사용하였다. 이 때 X-선은 CuK_α선 (λ = 1.5418Å) 이고, 가속 전압은 40 kV, 필라멘트 전류는 30 mA, scanning speed는 2° /min, 측정각도 범위는 2θ를 10° ~90° 까지 변화 시키면서 X-선 회절무늬의 세기를 기록하였다. $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정의 결정구조는 측정한 분말 X-선 회절 무늬를 사용하여 회절무늬를 기록하고, 이 회절무늬를 해석하여 결정구조를 조사하였다.

$CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정은 입방구조를 가지고 있으므로 격자면 사이의 간격 d와 Miller지수(h k l) 및 격자상수 α사이에는

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) \quad \cdots\cdots (3\text{-}2\text{-}1)$$

의 관계가 있다. 이들 격자면 사이에는 Bragg법칙이 성립하고, Bragg법칙에서 n = 1인 경우를 주로 해석하면

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \cdots\cdots (3\text{-}2\text{-}2)$$

식(3-2-2)를 미분하면

$$\triangle\lambda = 2\triangle d\sin\theta + 2d\cos\theta\triangle\theta \quad \cdots\cdots (3\text{-}2\text{-}3)$$

$$\triangle = \frac{\triangle d}{d} + \cot \cdot \triangle$$

식(3-2-2)으로 식(3-2-3)을 나누면

$$\frac{\lambda}{\lambda} \quad \text{—} \quad \Theta \quad \Theta \quad \cdots\cdots (3\text{-}2\text{-}4)$$

dCollection @ chosun

단색 X-ray를 실험에 사용하기 때문에 $\triangle\lambda = 0$ 이고, 식(3-2-4)는

$$\frac{\triangle d}{d} = -\cot\theta \cdot \triangle\theta \quad \cdots\cdots (3\text{-}2\text{-}5)$$

가 된다. θ가 90°일 때 cotθ는 0에 가까워지므로, θ=90° 부근의 반사에서 가장 정확한 격자상수를 구할 수 있다. 그러나 실제로는 θ=90°에서 측정이 불가능하므로 θ의 여러 값에 대하여 격자상수 α의 값을 구하고, 그 값을 Nelson - Riley 보정 식을 사용하면 격자상수 α의 값은

$$\frac{\cos^2\theta}{2}\left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta}\right) \quad \cdots\cdots (3\text{-}2\text{-}6)$$

에 일차적으로 비례한다. 본 실험에서는 식(3-2-1)을 사용하여 각각의 회절무늬 피크에 격자상수 α를 구하고, 식(3-2-6)과 격자상수 α의 그래프에서 최소자승법을 사용하여 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정의 격자상수를 구하였다.

Collection @ chosun

제 4 절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정의 광흡수 측정

성장한 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co의 광흡수 스펙트럼은 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3501)를 사용하여 298K 온도에서 200 ~2500 nm 까지 입사광 파장영역에서 측정했다. 광학적 에너지 갭을 구하기 위해서는 200 ~ 580 nm 영역에서 광흡수 스펙트럼을 정밀하게 측정하였으며, 이 광흡수 스펙트럼으로부터 조사 광의 에너지에 대응되는 광흡수계수(α)를 구하고 $(\alpha \cdot h\nu)^n \sim (h\nu - E_g)$의 관계로부터 직접전이 에너지 갭($E_{gd}$)을 계산하였다.

Collection @ chosun

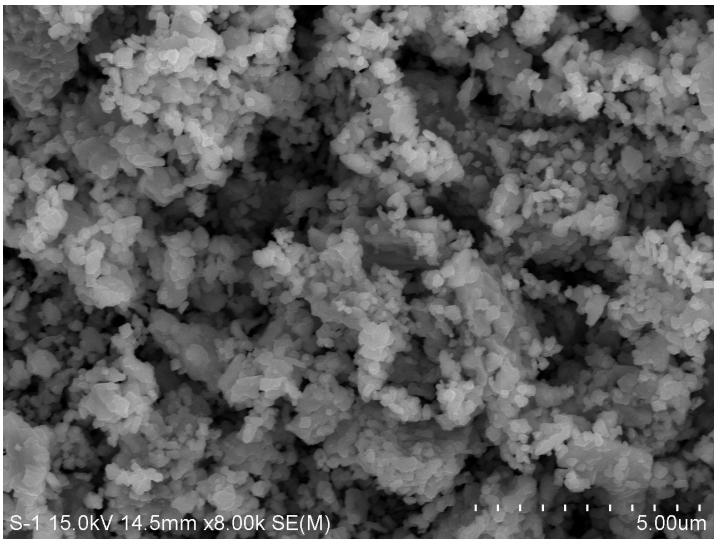
제4장 실험결과 및 고찰

제1절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정의 표면 및 조성 분석

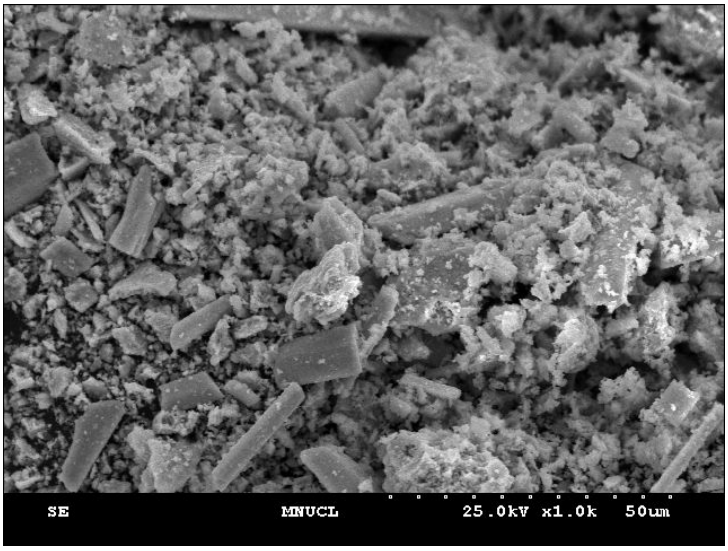
$CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$:Co 결정의 표면형태를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 결과는 그림 (4-1-1)과 같다. 그림 (4-1-1)(a)는 8000배로 측정한 순수한 $CdGa_2O_4$ 결정, 그림 (4-1-1)(b)는 8000배로 측정한 $CdGa_2O_4$:Co 결정의 전자현미경 사진이다. 그림 (4-1-1)의 (a)와 (b)의 전자현미경 사진을 비교해보면 순수한 $CdGa_2O_4$ 결정은 결정입자의 크기가 균일하고 결정입자 크기는 평균 0.1~0.5 μm이었으며, 불순물을 첨가한 $CdGa_2O_4$:Co 결정은 막대모양의 형태로 성장하고 결정입자의 부분적으로 큰 결정형태를 입자의 나타내고 있으며 결정입자의 크기는 1~5 μm이었다. 순수한 결정에 불순물을 첨가하면 결합력이 증가하여 더 큰 결정 형태를 보이고 있으므로 여러 가지 불순물을 첨가하여 성장시키면서 결합력과 관계를 규명할 수 있을 것이다.$CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정의 성분 및 조성은 각 조성의 EDX spectrum을 분석하여 구하였다.

$CdGa_2O_4$ 결정의 경우 그림 (4-1-2)와 같은 EDX spectrum을 보여 주고 있으며 cadmium, gallium, 및 oxygen에 해당되는 뚜렷한 특성 X-선 peak가 나타나고 있다. 표준시료로서 카드뮴(Cd) K-line 그리고 칼륨(Ga), 산소(O), 코발트(Co)는 L-line 사용하여 각 원소에서 방출되는 특성 X-선 피크의 면적을 환산하여 시료를 구성하고 있는 각 원소를 정량 분석하였다. 그림 (4-1-2)(a)에서 보면 순수한 $CdGa_2O_4$ 결정의 성분원소인 Cd, Ga, O의 봉우리가 보이고 불순물을 첨가한 $CdGa_2O_4$: Co 결정에서도 Cd, Ga, O의 작은 코발트 봉우리가 관측되었다. $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 조성성분을 분석한 결과 출발물질과 측정용 시료의 구성원소의 비는 오차 범위 내에서 거의 일치하였다.

Collection @ chosun



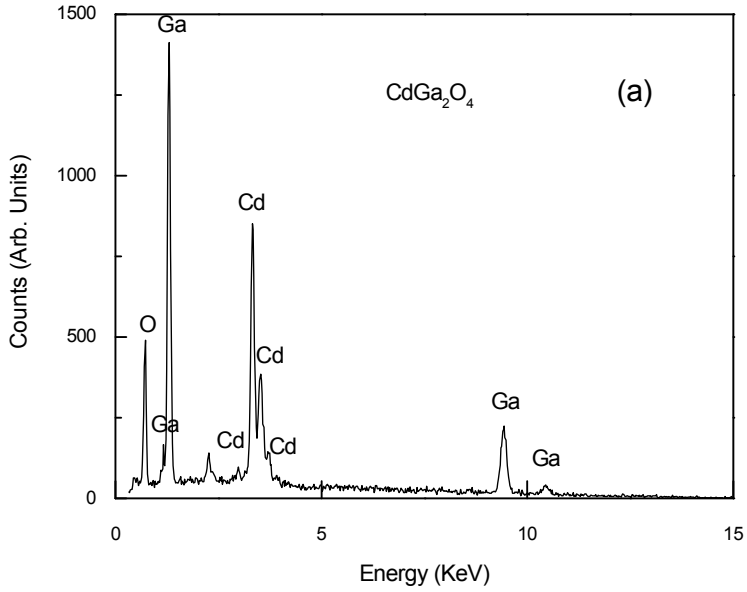
(a) $CdGa_2O_4$



(b) $CdGa_2O_4$:Co

Fig. 4-1-1. Surface morphologies of $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals.

Collection @ chosun



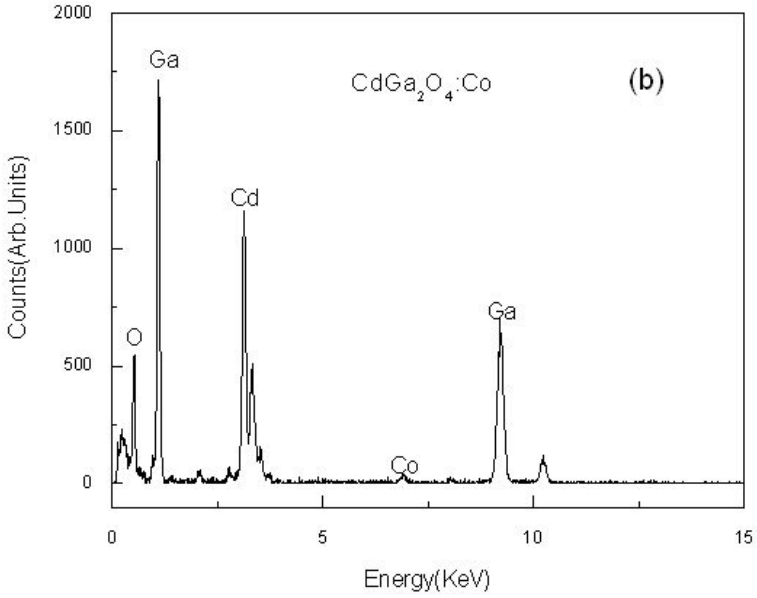


Fig. 4-1-2. EDX spectrum of crystals; (a) $CdGa_2O_4$ and (b) $CdGa_2O_4$: Co.

Collection @ chosun

제 2 절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정의 결정구조

$CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정의 결정구조를 분석하기 위하여 분말 x-ray 회절방법으로 구한 x-ray 회절무늬는 그림(4-2-1)과 같다. 그림(4-2-1)에서 순수한 $CdGa_2O_4$결정의 경우는(220), (311), (551), (440)등의 면에서 뚜렷한 회절무늬 피크가 나타나고 있으며, 불순물로 코발트가1.00 mole% 첨가된 $CdGa_2O_4$: Co 결정에서도 동일한 회절무늬피크가 뚜렷이 나탔다. X-ray 회절무늬 해석으로부터 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정의 결정구조는 space group $Fd3m(O_h^7)$ 에 속한 Cubic 구조로 합성되었다. 그림(4-2-2)와 같이 Nelson-Riley의 보정 식을 사용하여 구한 격자상수는 $CdGa_2O_4$ 경우 α=8.6069Å이었고, $CdGa_2O_4$: Co 결정의 경우도 $CdGa_2O_4$ 와 같은 Cubic구조이고, 격자상수는 α=8.6041Å 으로 각각 주어졌다. $CdGa_2O_4$ 경우 격자상수 α=8.6069Å JCPDS[13]의 $CdGa_2O_4$ 결정에서 구한 격자상수α= 8.602Å와 비교해 보면 잘 일치한 값이다.

이들 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정에서 회절무늬 피크의 격자간격 d와 회절무늬의 세기 및 Miller 지수(hkl) 값은 표(4-1-1)에 요약하였다.

Collection @ chosun

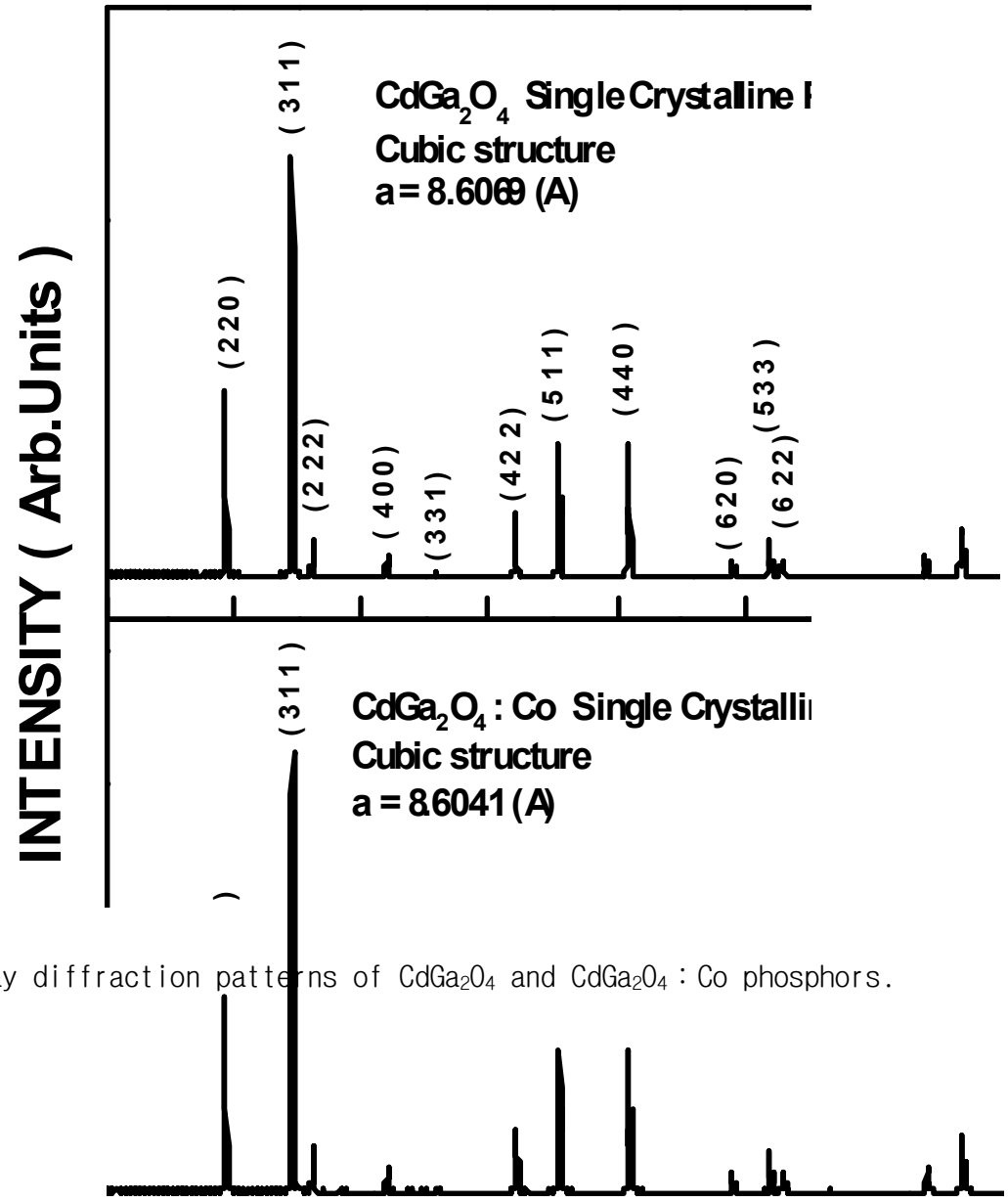


Fig. 4-2-1. X-ray diffraction patterns of $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$: Co phosphors.

Collection @ chosun

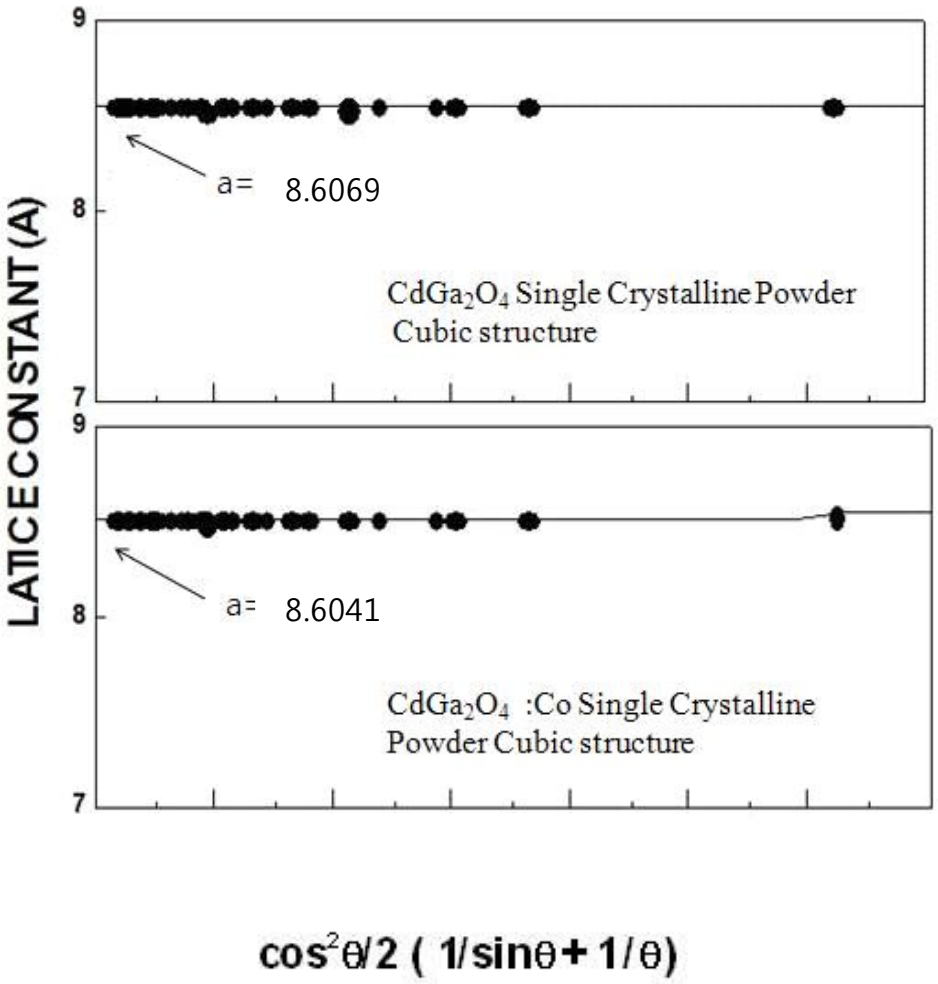


Fig. 4-2-2. Lattice constant a(Å) of $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals.

dCollection @ chosun

Table. 4-1-1. X-ray diffraction data of $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$: Co crystals.

$CdGa_2O_4$			$CdGa_2O_4$: Co			$CdGa_2O_4$		
d	I/I_0	hkl	d	I/I_0	hkl	d	I/I_0	hkl
3.0419	44.54	220	3.0418	44.41	220	3.0400	55	220
2.5949	100.0	311	2.5949	100.0	311	2.5900	100	311
2.4842	9.43	222	2.4838	10.41	222	2.4790	18	222
2.1522	5.24	400	2.1528	4.80	400	2.1480	10	400
1.9751	0.55	331	1.9744	0.45	331	1.9740	2	331
1.7574	13.86	422	1.7572	13.77	422	1.7540	25	422
1.6555	31.01	511	1.6553	31.86	511	1.6350	45	511
1.5206	30.56	440	1.5204	31.53	440	1.5190	40	440
1.3601	4.27	620	1.3598	4.86	620	1.3590	10	620
1.3117	8.86	533	1.3115	9.38	533	1.3110	14	533
1.2968	4.01	622	1.2966	4.36	622	1.2970	8	622
1.1494	5.56	642	1.1493	5.37	642	1.1490	10	642
1.1198	11.72	731	1.1196	12.83	731	1.1200	20	731
cubic α= 8.6069			cubic α= 8.6041			JCPDS 20-0863 cubic α= 8.602		

Collection @ chosun

제 3 절 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정의 광흡수 특성

기초흡수 단 영역에서 측정한 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정의 광흡수 스펙트럼은 그림(4-3-1) 과 그림(4-3-2) 와 같다. 298 K에서 $CdGa_2O_4$ 결정의 광흡수 스펙트럼은 362 nm 영역에서 광흡수 증가가 일어나고 있으며, cobalt를 첨가한 $CdGa_2O_4$: Co 결정에서는 cadmium와 대치하여 들어간 cobalt가 가전자 대와 전도 대 사이에 불순물 준위를 만들기 때문에 377 nm에서 광흡수 증가가 나타나고 있어 기초흡수 단 영역은 장파장 영역으로 약간 이동되었다.

밴드 간 광흡수 이론에 의하면 기초흡수 단 영역에서 광흡수 계수(α)는 입사광의 에너지 ($h\nu$)에 따라 변화하며, 광흡수 계수(α)와 입사광의 에너지($h\nu$)와의 관계를 구하면

$$(\alpha \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \cdots\cdots (4\text{-}2\text{-}1)$$

이 된다. 여기서, A는 전이과정을 결정하는 상수이다. 식(4-2-1)을 사용하여 n = 2일 때 직접전이 에너지 갭(E_g)을 구하였다. $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정에서 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과 $h\nu$ 와의 관계를 구하여 그리면 그림(4-3-3) 및 그림(4-3-4) 와 같다. 그림(4-3-3) 과 그림(4-3-4) 에서 외삽법으로 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 인 점을 구하면 직접전이 에너지 갭이 된다. 표(4-2-1)에서 나타낸 것과 같이 298K에서 구한 $CdGa_2O_4$ 결정의 직접전이 에너지 갭은 3.428 eV 이고, $CdGa_2O_4$: Co 경우는 3.295 eV 로 주어졌다. $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정에서 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과 $h\nu$ 와의 관계를 그리면 그림(4-3-3) 및 그림 (4-3-4) 과 같다. 코발트를 불순물 첨가하면 순수한 결정의 전도 대와 가전자대 사이에 불순물에 의한 에너지 준위를 만들기 때문에 에너지 간격이 감소한다.

Collection @ chosun

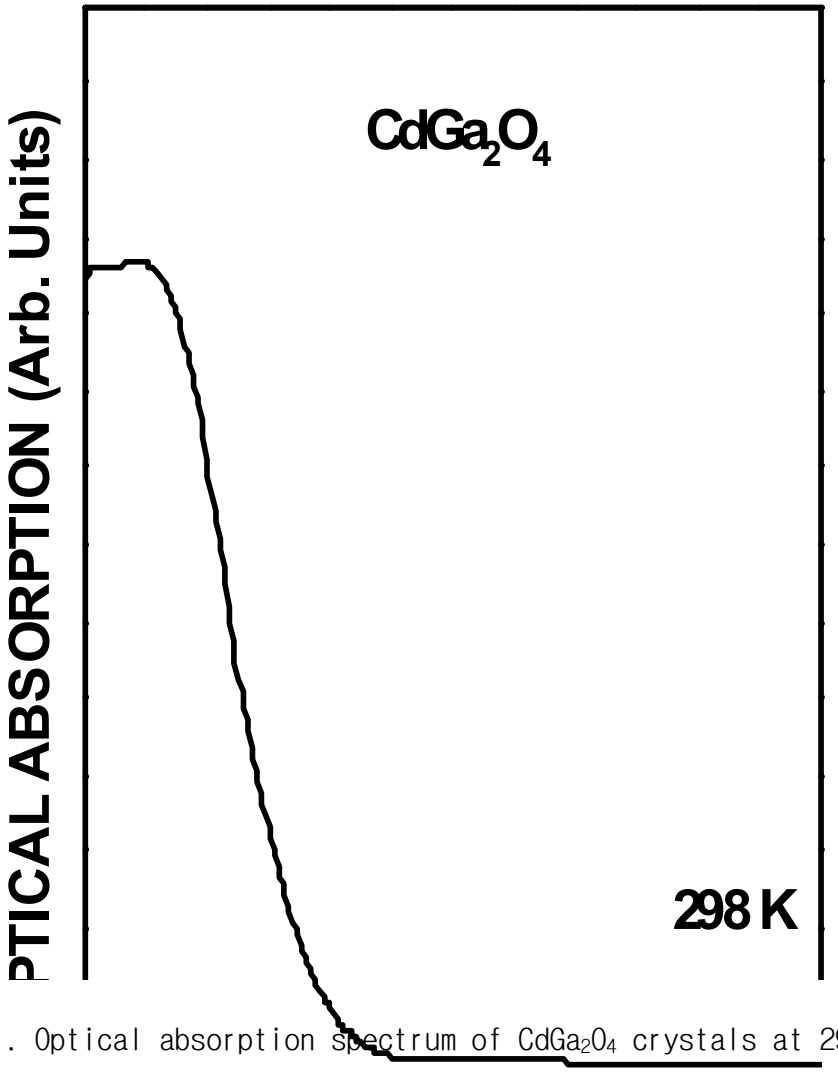


Fig. 4-3-1. Optical absorption spectrum of $CdGa_2O_4$ crystals at 298 K.

Collection @ chosun

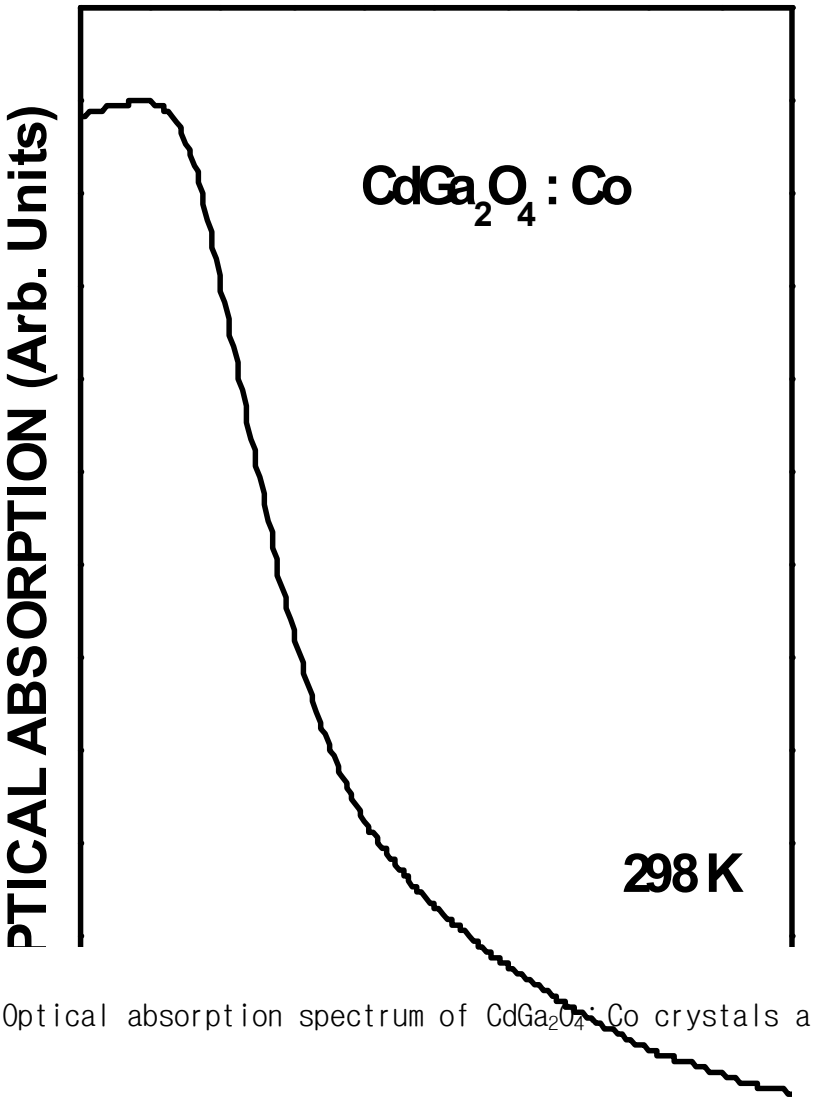


Fig. 4-3-2. Optical absorption spectrum of $CdGa_2O_4$:Co crystals at 298 K.

Collection @ chosun

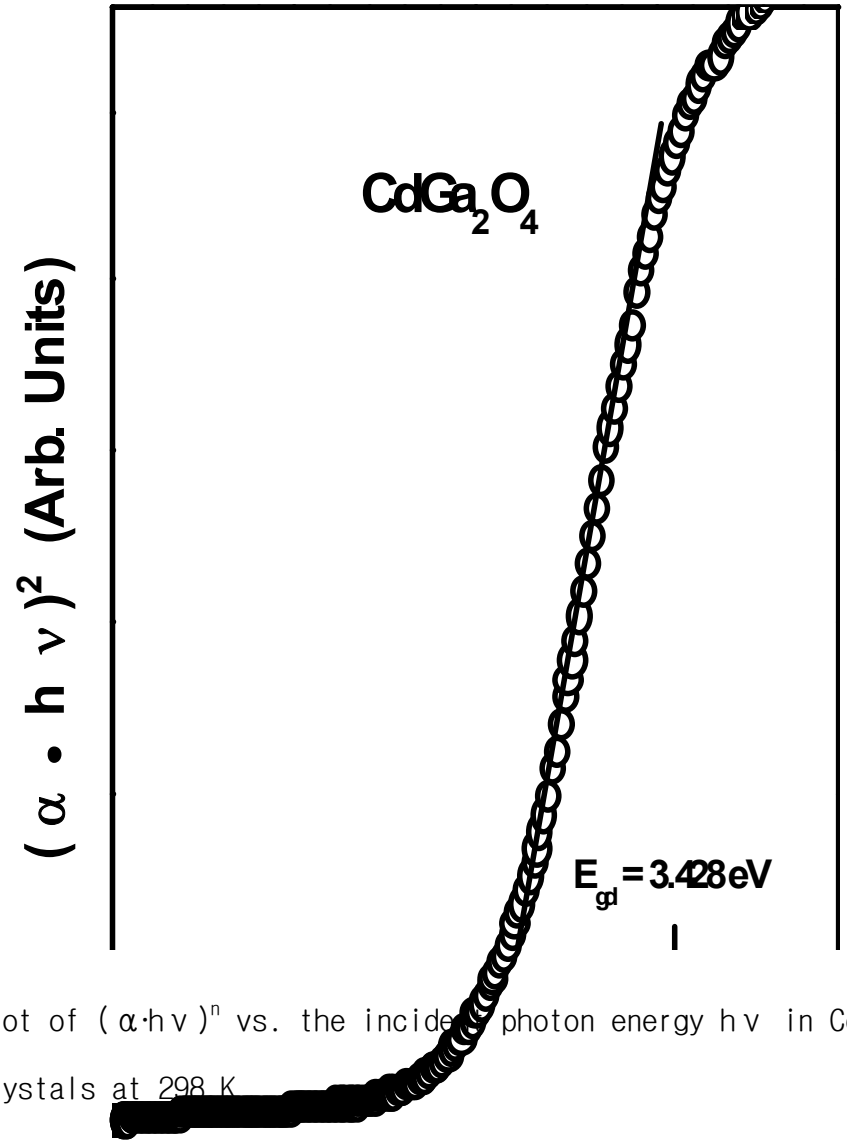


Fig. 4-3-3. Plot of $(\alpha \cdot h\nu)^n$ vs. the incident photon energy $h\nu$ in $CdGa_2O_4$ crystals at 298 K

Collection @ chosun

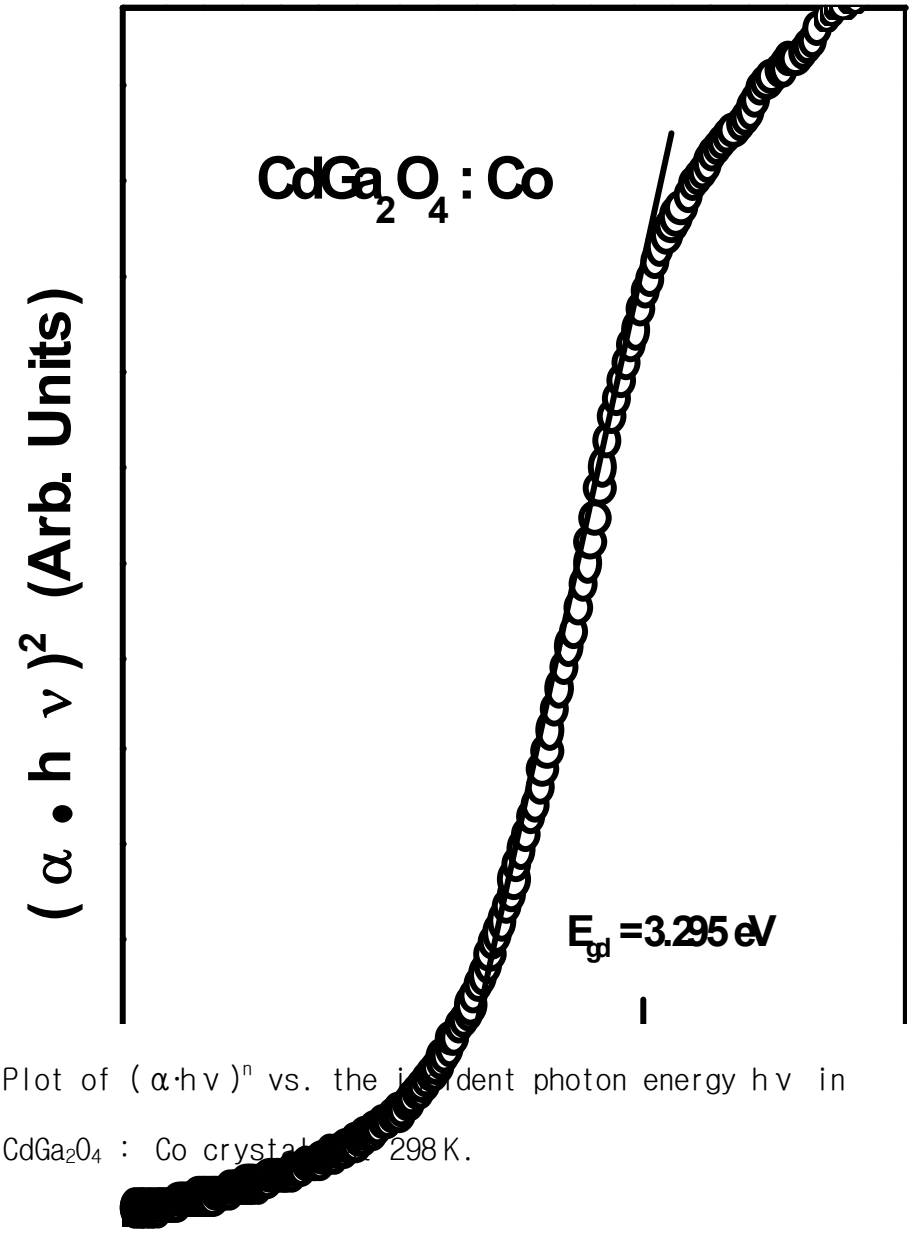


Fig. 4-3-4. Plot of $(\alpha \cdot h\nu)^n$ vs. the incident photon energy $h\nu$ in $CdGa_2O_4$: Co crystal at 298 K.

Collection @ chosun

Table. 4-2-1. Direct energy gaps of $CdGa_2O_4$ and $CdGa_2O_4$:Co crystals at 298 K.

(Units : eV)

E_{gd} / Sample	Direct Energy Gap
$CdGa_2O_4$	3.428
$CdGa_2O_4$: Co	3.295

Collection @ chosun

제5장 결 론

$CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정을 고온전기로에서 성장하여 성장한 결정의 조성 성분과 결정구조를 분석하고, 광흡수 특성을 측정하였다. EDX 화학당량 조성을 오차범위 내에서 만족한 시료만을 측정용 시료로 사용하였으며, X-ray 회절무늬 측정으로부터 구한 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 형광체의 결정구조는 입방구조이며, $CdGa_2O_4$ 결정의 격자상수 α =8.6069 Å 이었고, $CdGa_2O_4$: Co 형광체의 격자상수 α= 8.6041 Å 이었다. 성장한 $CdGa_2O_4$ 및 $CdGa_2O_4$: Co 결정들은 직접 전이형 에너지 밴드 구조를 가지고 있으며 광학적 에너지 띠 간격은 $CdGa_2O_4$의 경우 298 K에서 3.428eV 이었고, $CdGa_2O_4$: Co 결정에서는 3.295 eV이었으며, cobalt을 불순물로 첨가할 때 광학적 에너지 간격이 약간 감소하였다.

Collection @ chosun

감사의 글

2년 전, 한국에 왔을 때 저는 한명의 외국인 유학생으로서 언어와 생활에 많은 부족함이 있음에도 불구하고, 최성휴 교수님과 물리학과의 이봉주 교수님, 곽우섭 교수님, 최은서 교수님의 도움으로 순조롭게 학업을 끝마칠 수 있게 되었습니다. 더욱이 지도교수님인 최성휴 교수님께서는 언어로 인해 학업으로 교류가 어려움에도 차근차근 지도하여 주셨고 생활하는 부분에 대해서도 많은 도움을 주셨습니다. 또 저희 연구실의 방태환 선배는 언어와 학업으로 힘들어하는 저에게 매우 많은 도움을 주었습니다. 그리고 물리학과의 최영회 언니는 언어와 생활 으로 힘들어하는 저에게 매우 많은 도움을 주었습니다. 그분들의 이러한 도움과 지도가 없었다면, 저의 논문도 완성될 수 없었을 것이라 생각됩니다.

그리고 바쁜 시간에도 불구하고 저의 논문을 심사해주시고 부족했던 점에 대해 자세한 설명과 더불어 가르쳐 주셨던 저희 학과 교수님들인 이상열 교수님, 서동주 교수님, 모든 교수님들께 감사드리고, 마지막으로 저에게 큰 힘이 되어 주셨던 실험실 선배 방태환, 그리고 최영회, 박경화, 최은선, 백경철, 임수경, 오상미, 김현식, 마혜준, 진지한등과 같이 유학온 많은 중국친구들께 진심으로 감사드립니다.

지금까지 저를 쓰다듬고 보듬어 여기 있게 해주신 사랑하는 어머니, 아버지께 진심으로 감사드리며 이 논문을 바칩니다. 대학원 생활 내내 아무걱정 없이 제 공부와 못난 저만을 위해 살도록 해주신 아버지, 어머니께 다시 한 번 감사드리며, 앞으로 모든 일에 최선을 다 할 것을 약속드립니다.

이 밖에 제가 미처 언급하지 못한 저를 응원해 주신 모든 분들에게 감사드립니다.

Collection @ chosun

참고문헌

[1] T. Omata, N. Ueda, N. Hikuma, K. Ueda, and H. Mizoguchi, Appl.Phys.Letter. 62, 409(1993).

[2] J. L. Shay and J. H. Wernick, Ternary chalcopyrite semiconductors : Growth, Electronic properties, and Application (Oxford, Pergamon Press, 1975) pp.118.

[3] C. Xiangfeng, Z. Chenmou, Mater. Chem. Phys. 83, 110(2004).

[4] Z. Yan, H. Takei, Journal of Crystal Growth, 171, 131(1997).

[5] A. Bouhemadou, R. Khenasta, F. Zerarga, Computational Materials Science, 39, 709(2007).

[6]. M. H. Mahmoud, M.I Abdalla, phys. stat.sol. (b) 226, 369(2001).

[7] S. K. Choi, H. S. Moon, S. I. Mho, T. W. Kim, and H. L Park, Material Research Bulletin, 33, 693(1998)'

[8]. J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, New York : Dover Pub. inc. 1971, ch. 3.

[9]. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, New York : Mc Graw Hill, 1976, ch. 2, 7.

[10]. J. B. Nelson, D. P. Riley, Proc, Phys. Soc. London, 57 : 160, 1945.

[11]. B. D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction, Canada : Addison-Wesley Pub. 1978, ch. 2.

[12]. DAN McLACHLAN, jr. X-RAY CRYSTAL STRUCTURE, NY : McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC. 1957, ch. 3.

[13]. JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) Card, 38-1240.

Collection @ chosun

저작물 이용 허락서

학 과	물리학과	학 번	20077769	과 정	석사
성 명	한글 김 순 복	한문 金順福		영문 Shunfu Jin	
주 소	광주 광역시 동구서석동 조선대학교 그린빌리지 F동				
연락처	E-mail : sf426@hotmail.com				
논문제목	한글 : 3d-doped $CdGa_2O_4$ 결정의 광학적 특성				
	영문 : Optical properties of 3d-doped $CdGa_2O_4$ Crystals				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○) 반대( )

2009년 8월

저작자: 김 순 복 (인)

조선대학교 총장 귀하