

α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 광학적 특성에 관한 연구

Optical Properties of α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ Single Crystal

박광호¹, 현승철², 정진³, 오석균^{4,a}

(Kwang-Ho Park¹, Seung-Cheol Hyun², Jin Jeong³, and Seok-Kyun Oh^{4,a})

Abstract

The α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ single crystal with a good quality and stabilized property were gained successfully by the CTR(Chemical Transport Reaction)method. XRD analysis showed that the grown single crystals were cubic structure. The optical absorption spectra of α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ single crystal showed impurity absorption peaks due to cobalt impurity. These impurity absorption peaks were assigned to the ligand transition between the split energy levels of Co^{2+} ions sited in T_d symmetry of these semiconductor host lattice.

Key Words : Single crystal, CTR method, Optical energy band gap, Optical absorption, Electron transitions

1. 서론

III-VI chalcogenides는 원소나 조성 변화에 따라 energy gap, 격자상수 등 여러 물성이 변화되어 태양전지 재료로 각광받고 있으며[1,2], 특히 금속 chalcogenides는 광전소자, 발광소자, 반도체 laser, 특수 적외선 영역의 광투과 재료, 비선형 광학 재료로써의 응용성이 높다[3-6]. Cobalt를 첨가한 금속 chalcogenides는 반절연성 전기 전도성을 갖기 때문에 박막으로 성장시키면 절연 기판으로 사용 가능하고 초격자 제조 기술을 도입하여 임의의 energy gap을 갖고 격자 정합이 이뤄지는 이중 접합을 형성하면 p형 또는 n형 반도체 층으로 사용할 수 있다[7-9].

Indium sulfide는 InS , In_2S_3 , In_6S_7 등이 대기중에서 안정하게 존재하며[10], 그 중에서 In_2S_3 단결정은 가시광과 자외선 영역에서 높은 광전감도와 강한 형광성을 갖는 물질로 광전소자 분야의 응용

가능성이 높아 다양한 연구가 이루어 졌다[11].

In_2S_3 단결정은 420 °C 이하에서는 tetragonal 구조의 β -형, 420 ~ 754 °C 에서는 cubic 구조의 α -형, 754 ~ 1090 °C 에서는 trigonal 구조인 γ -형으로 나누며, 높은 증기압을 가진 황이 성분원소를 구성하므로 화학당론적 조성(stoichiometric)을 만족하는 단결정의 성장이 매우 어려운 것으로 알려졌다[12].

Diehl 등은 비소와 안티몬 금속을 소량 첨가할 때 trigonal 구조만을 갖는 γ -형 In_2S_3 단결정의 성장을 보고하고 있으며[12], Garlick 등의 photoluminescence 특성[13], Kambas 등의 Raman spectrum 연구[14] 등이 보고되었다.

본 연구에서는 화학수송법(Chemical Transport Reaction method)[15]으로 cubic 구조의 α - In_2S_3 와 α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정을 성장하였으며, 성장된 단결정들의 격자상수를 구하였다. 또한 광흡수 측정을 통하여 energy band gap을 환산하였으며, 불순물 광흡수 특성 측정으로 cobalt 불순물에 의한 광흡수 특성을 규명하였다.

1. 동아인재대학 안경광학과
2. 성화대학 안경광학과
3. 조선대학교 물리학과
4. 한국기초과학지원연구원 광주센터
(광주시 북구 용봉동 300)

a. Corresponding Author : amos@kbsi.re.kr
접수일자 : 2008. 10. 15
1차 심사 : 2008. 11. 17
심사완료 : 2008. 11. 20

2. 실험

2.1 α - In_2S_3 단결정과 α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정 성장
화학수송법으로 단결정을 성장시키기 위하여 먼저 투명석영관(직경 10 mm, 두께 2 mm) 내에 순도 5N

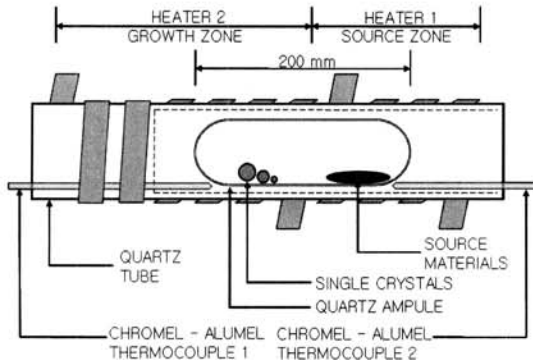


그림 1. 단결정 합성 CTR 전기로의 단면도.
Fig. 1. Scheme of crystal growing CTR apparatus.

(99.999 %)의 indium과 sulphur를 mole비로 칭량하여 넣고 transport material로 iodine(7 mg/cc)을 동시에 넣어 3×10^{-6} torr의 진공도로 유지하면서 봉입하였다. $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3\text{:Co}^{2+}$ 단결정은 금속 분말 상태인 5N의 cobalt를 2 mole% 첨가하고 고순도 원소와 iodine(7 mg/cc)을 동시에 넣고 봉입하였다. 고순도 원소들이 봉입된 석영관을 자체 제작한 전기로(그림 1)의 중심부에 넣고, 결정 성장 영역의 온도를 $30 \text{ }^\circ\text{C/hr}$ 의 속도로 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 승온시켜 이 영역을 깨끗이 만들어 결정 성장에 영향이 없도록 하였다. 결정 합성 영역의 온도를 $830 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 하고 단결정 성장 영역의 온도를 $660 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하여 7일간 성장시켰을 때 $4.5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 2.6 \text{ mm}$ 크기를 갖는 검붉은 색깔의 단결정이 성장되었다. 모든 측정 실험에 이용한 단결정들은 고순도 알코올에 담겨 단결정 성장시 포함될 요오드를 제거하였다.

2.2 특성 측정 방법

$\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ 단결정과 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3\text{:Co}^{2+}$ 단결정의 조성은 EPMA(EPMA1610, Shimadzu, Japan)로 측정하여 5%의 오차 범위 내에서 조성비를 만족하는 시료만을 특성 측정에 사용하였다. 단결정의 결정 구조 특성은 분말 X-선 회절분석기(Rint 2000, Rigaku, Japan)를 사용하여 구하였다. 광흡수와 불순물 광흡수 특성은 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501, Japan)에 cryogenic system(HC-4, APD cryogenics, U.S.A)을 장착하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ 단결정과 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3\text{:Co}^{2+}$ 단결정의 결정구조

$\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ 단결정과 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3\text{:Co}^{2+}$ 단결정 분말로부터 얻은 X-선 회절무늬로부터 구한 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ 단결정과 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3\text{:Co}^{2+}$ 단결정의 구조는 defect spinel 구조를 가진 cubic 구조였다. 격자상수는 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ 단결정의 경우 $a=10.748 \text{ \AA}$, cobalt 금속을 2 mole% 첨가한 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3\text{:Co}^{2+}$ 단결정의 경우는 $a=10.956 \text{ \AA}$ 으로 주어졌으며, cobalt가 첨가됨에 따라 격자상수가 증가하고 있음을 볼 수 있었다. 이러한 격자상수 값은 동일한 결정구조를 갖는 Likforman 등의 결과[16]인 $a=10.728 \text{ \AA}$ 과 거의 일치하여 본 실험에서 성장시킨 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ 단결정과 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3\text{:Co}^{2+}$ 단결정의 격자상수 값이 타당한 값을 알 수 있다.

3.2 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ 단결정과 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3\text{:Co}^{2+}$ 단결정의 Energy gap

$\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ 단결정과 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3\text{:Co}^{2+}$ 단결정의 흡수단 영역에서의 광흡수를 측정된 결과 10 K에서 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ 단결정의 경우 535 nm 영역에서 급격히 광흡수가 증가되었으며, $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3\text{:Co}^{2+}$ 단결정의 경우는 567 nm의 영역에서 광흡수가 급격히 증가되었다. 광 흡수단 영역에서 광흡수 계수 α 를 구하고, energy gap(E_g)

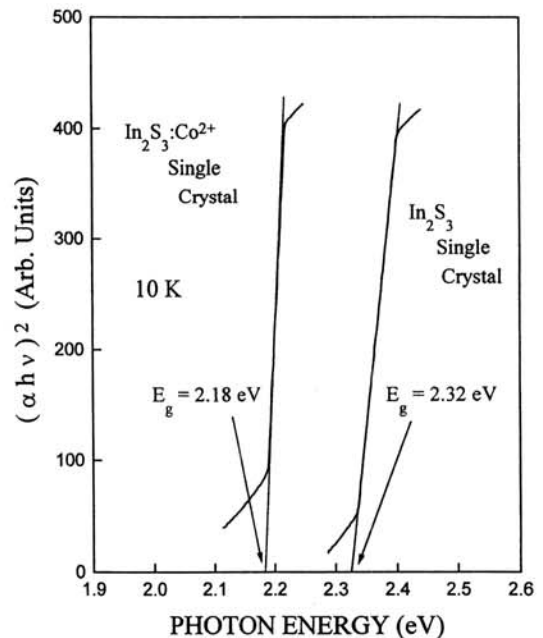


그림 2. $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ 단결정과 $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3\text{:Co}^{2+}$ 단결정에서 $(\alpha h\nu)^2$ 과 $h\nu$ 의 관계도(10 K).

Fig. 2. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs the incident photon energy $h\nu$ in undoped and doped $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3\text{:Co}^{2+}$ single crystals at 10 K.

과 입사광의 energy($h\nu$) 사이의 관계를 구하면 직접 전이형 energy gap을 갖는 반도체의 경우

$$(\alpha h\nu)^2 = A^*(h\nu - E_g) \quad (1)$$

의 관계로 주어진다[17]. 여기서 A^* 는 상수이다.

α - In_2S_3 단결정과 α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 측정된 결과로 $(\alpha h\nu)^2$ 과 $h\nu$ 의 관계를 그리면 그림 2와 같고 이 그림으로부터 외삽법을 이용하여 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 인 점을 구하여 energy gap을 얻을 수 있었다.

외삽법으로 구한 α - In_2S_3 단결정과 α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 10 K에서의 energy gap은 각각 2.32 eV와 2.18 eV로 주어졌다.

Cobalt 불순물을 첨가한 단결정은 순수한 단결정보다 0.14 eV의 energy gap이 감소하였는데 이와 같은 energy gap 감소 현상은 불순물로 첨가한 cobalt 원소가 순수한 단결정내에서 국부적으로 cobalt 화합물을 만들고, 이 cobalt 화합물과 모체 결정인 In_2S_3 화합물 사이에 고용체(solid-solution)를 형성하는데 이 고용체의 energy gap은 energy gap이 적은 cobalt 화합물의 영향을 받아 적어지기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다.

3.3 α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 불순물 광흡수 특성

α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정은 공간군 $\text{Fd}3\text{m}-\text{O}_h^2$, defect spinel 구조이며, cobalt 불순물이 대치되어 들어갈 수 있는 위치는 In(1)의 T_d 대칭점, In(2)의 D_{2d} 대칭점과 S의 C_{3v} 대칭점이다. 또한 indium의 이온 반경은 0.81 Å 이고 cobalt는 0.72 Å 으로 이온 반경의 크기로 보아 cobalt가 indium 원자를 치환하는 것이 가능하다.

α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 cobalt에 의한 불순물 광흡수 피크가 300 K 온도영역에서는 13021 cm^{-1} (757 nm), 6732 cm^{-1} (1485 nm)에서 나타났다. 이들 cobalt 불순물에 의한 광흡수 피크는 첨가된 cobalt의 양이 증가 할수록 피크의 반치폭(half-width)과 세기도 증가하였다. 이들 불순물 광흡수 피크들에 결정장이론[18]을 적용하여 해석하면 그림 3의 13021 cm^{-1} 피크는 T_d 격자점에 위치한 Co^{2+} ion의 기저 준위인 ${}^4\text{A}_2(4\text{F})$ 에서 여기준위인 ${}^4\text{T}_1(4\text{P})$ 준위로의 전자 전이에 해당되고, 6732 cm^{-1} 피크는 기저 준위인 ${}^4\text{A}_2(4\text{F})$ 에서 여기준위인 ${}^4\text{T}_1(4\text{F})$ 준위로의 전자 전이에 해당된다.

α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 cobalt에 의한 불순물 광흡수 피크들을 좀 더 상세히 검토하기 위하여 10 K의 저온에서 불순물 광흡수 피크를 측정된 결과는 그림 3과 같다. 이들 불순물 광흡수 피크에 결정장

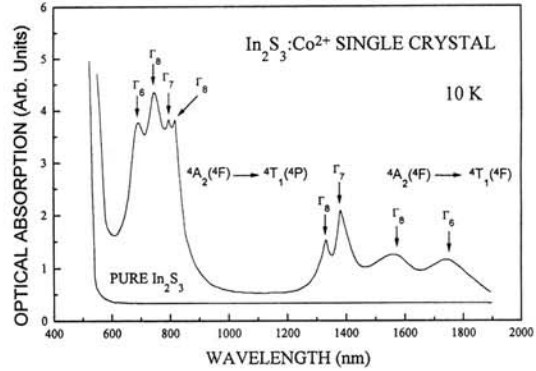


그림 3. α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 cobalt에 의한 불순물 광흡수 spectra(10 K).

Fig. 3. Impurity optical absorption spectra of α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ single crystals at 10 K.

이론을 적용하여 해석하면, 여기준위인 ${}^4\text{T}_1(4\text{P})$ 준위가 300 K에서는 1st-order spin-orbit coupling effect(1. S. O)에 의하여 $\Gamma_6, \Gamma_8, \Gamma_7+\Gamma_8$ 준위로 분리되고, 10 K 저온에서는 2nd-order spin-orbit coupling effect(2. S. O)에 의하여 $\Gamma_7+\Gamma_8$ 준위가 Γ_7, Γ_8 준위로 분리됨으로써 기저준위인 ${}^4\text{A}_2(4\text{F})$ 에서 여기준위인 ${}^4\text{T}_1(4\text{P})$ 준위로의 전자 전이에 해당하는 4개의 불순물 광흡수 피크가 그림 3에서 처럼 $14450 \text{ cm}^{-1}(\Gamma_6), 13240 \text{ cm}^{-1}(\Gamma_8), 12693 \text{ cm}^{-1}(\Gamma_7)$ 및 $12213 \text{ cm}^{-1}(\Gamma_8)$ 에서 나타난다.

${}^4\text{A}_2(4\text{F})$ 에서 ${}^4\text{T}_1(4\text{F})$ 준위로의 전자 전이를 10 K에서 살펴보면 그림 3에서와 같이 $7462 \text{ cm}^{-1}(\Gamma_8), 7222 \text{ cm}^{-1}(\Gamma_7), 6402 \text{ cm}^{-1}(\Gamma_8), 5714 \text{ cm}^{-1}(\Gamma_6)$ 에서 4개의 피크가 나타난다. 이러한 피크는 300 K에서 1st-order spin-orbit coupling effect(1. S. O)에 의하여 여기준위인 ${}^4\text{T}_1(4\text{F})$ 준위가 $\Gamma_8+\Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_6$ 준위로 분리되고, 10 K 저온에서는 $\Gamma_8 + \Gamma_7$ 준위가 2nd-order spin-orbit coupling effect(2. S. O)에 의하여 Γ_8, Γ_7 의 2개의 준위로 분리되므로 기저준위인 ${}^4\text{A}_2(4\text{F})$ 에서 $\Gamma_8, \Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_6$ 4개의 준위로 분리된 여기준위 ${}^4\text{T}_1(4\text{F})$ 준위로의 전자 전이에 의해 나타난 것으로 해석된다.

10 K의 저온에서 α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 cobalt에 의한 불순물 광흡수 피크의 근원인 Co^{2+} ion의 energy level간의 전자전이 모형도는 그림 4와 같다.

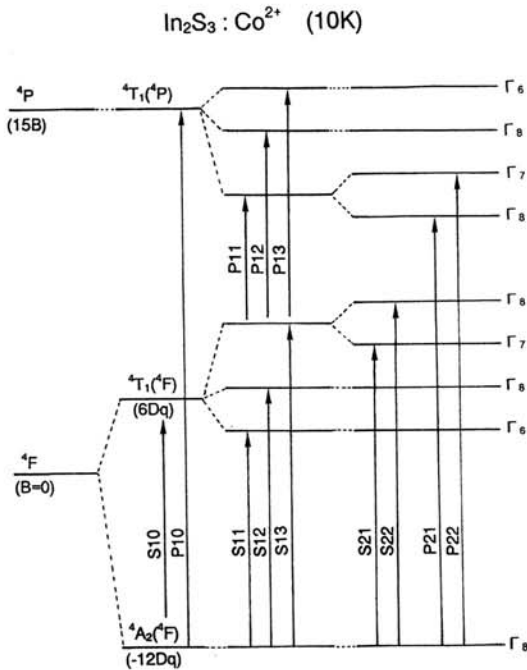
자유상태의 Co^{2+} ion은 ${}^4\text{F}$ 와 ${}^4\text{P}$ 상태의 energy 준위를 갖지만 cubic T_d 격자점에 Co^{2+} ion이 위치하면 ${}^4\text{F}$ 상태는 ${}^4\text{A}_2(4\text{F}), {}^4\text{T}_2(4\text{F}), {}^4\text{T}_1(4\text{F})$ 의 3개의 상태로 분리되고 ${}^4\text{P}$ 상태는 ${}^4\text{T}_1(4\text{P})$ 상태가 된다.

1st-order spin-orbit coupling effect (1. S. O)에

표 1. α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 Co^{2+} ion의 광 흡수대와 미세구조(10 K)

Table 1. Peak position of the absorption bands of Co^{2+} ion observed in α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ single crystal at 10 K.

| BAND | Observed | | Fine Structure | Assignment |
|------|----------------------|---------------------|---------------------------------------|---|
| | $\lambda(\text{nm})$ | $E(\text{cm}^{-1})$ | | |
| S10 | 1485 | 6732 | 18Dq | ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ |
| S11 | 1750 | 5714 | $18Dq - 15/4\lambda_0$ | $\rightarrow \Gamma_6$ |
| S12 | 1562 | 6402 | $18Dq - 3/2\lambda_0$ | $\rightarrow \Gamma_8$ |
| S13 | 1362 | 7342 | $18Dq + 9/4\lambda_0$ | $\rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8$ |
| S21 | 1384 | 7222 | $18Dq + 9/4\lambda_0 - 1/2P_0$ | $\rightarrow \Gamma_7$ |
| S22 | 1340 | 7462 | $18Dq + 9/4 \cdot \lambda_0 + 1/2P_0$ | $\rightarrow \Gamma_8$ |
| P10 | 757 | 13201 | $15B + 12Dq$ | ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ |
| P11 | 803 | 12453 | $15B + 12Dq - 3/2\lambda_1$ | $\rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_7$ |
| P12 | 755 | 13240 | $15B + 12Dq + \lambda_1$ | $\rightarrow \Gamma_8$ |
| P13 | 692 | 14450 | $15B + 12Dq + 5/2\lambda_1$ | $\rightarrow \Gamma_6$ |
| P21 | 818 | 12213 | $15B + 12Dq - 3/2\lambda_1 - 1/2P_1$ | $\rightarrow \Gamma_8$ |
| P22 | 787 | 12693 | $15B + 12Dq - 3/2\lambda_1 + 1/2P_1$ | $\rightarrow \Gamma_7$ |



Free ion $\text{Co}^{2+}(T_d)$ $T_d + 1 \cdot S \cdot O$ $T_d + 2 \cdot S \cdot O$

그림 4. α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 Co^{2+} ion의 energy level간 전자전이 모형도(10 K).

Fig. 4. Energy level of splitting and electron transition of Co^{2+} ion in α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ single crystals at 10 K.

의하여 여기상태인 ${}^4T_1({}^4P)$ 준위는 $\Gamma_6, \Gamma_8, \Gamma_7 + \Gamma_8$ 준위로 분리되고, ${}^4T_1({}^4F)$ 준위는 $\Gamma_8 + \Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_6$ 준위로 분리되고, 10 K의 저온에서는 2nd-order spin-orbit coupling effect (2. S. O)에 의하여 ${}^4T_1({}^4P)$ 준위의 $\Gamma_7 + \Gamma_8$ 준위가 Γ_7, Γ_8 준위로 분리되며, ${}^4T_1({}^4F)$ 준위의 $\Gamma_8 + \Gamma_7$ 준위는 Γ_8, Γ_7 준위로 분리된다. 그러므로 Co^{2+} ion의 기저준위인 ${}^4A_2({}^4F)$ 준위에서 이들 여기준위로의 전자 전이가 불순물 광흡수 피크의 근원임을 알 수 있다.

α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 energy gap이 10 K에서 2.18 eV이므로 Co^{2+} ion의 ${}^4T_1({}^4P)$ 준위보다 높은 ${}^4T_1({}^4F)$ 준위는 이들 단결정의 전도대내에 위치하게 되어서 광흡수로는 나타나지 않고 있다. 그림 4의 10 K에서 α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정내에서 Co^{2+} ion의 energy level간 전자 전이에 대응하는 미세구조와 α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 측정된 Co^{2+} ion의 광흡수 피크 값을 표 1에 수록하였다.

표 1의 측정치에 대응하는 미세구조로부터 α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 1st-order spin-orbit coupling parameter(λ)를 구하면 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 전이에서는 $\lambda_1 = -499 \text{ cm}^{-1}$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ 전이에서는 $\lambda_0 = -271 \text{ cm}^{-1}$ 으로 주어진다. 또한 표 1의 측정치에 대응하는 미세구조로부터 α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 2nd-order spin-orbit coupling parameter(P)를 구하면 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 전이에서는 $P_1 = 480 \text{ cm}^{-1}$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ 전이에서는 $P_0 = 240 \text{ cm}^{-1}$ 으로 주어진다. 결정장 parameter Dq는 374 cm^{-1} 로 주어지

표 2. α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 Co^{2+} ion의 광 흡수 energy와 Dq, B, λ , P값 (Units: cm^{-1}).

Table 2. Values of Dq, B, λ , P and optical transition energies of Co^{2+} ion in α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ single crystal at 10 K (Units : cm^{-1}).

| ITEM | $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ | Other Works | |
|---|--|-------------------------------------|---|
| | | $\text{CuAlS}_2:\text{Co}^{2+}$ (a) | $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ (b) |
| ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ | 6732 | 6940 | 6166 |
| Dq | 374 | 390 | 343 |
| λ_0 | -271 | -185 | -181 |
| P_0 | 240 | 240 | 242 |
| ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ | 13201 | 12845 | 12914 |
| B | 580 | 575 | 583 |
| λ_1 | -499 | -396 | -359 |
| P_1 | 480 | 547 | 564 |

(a). I. Aksenov, T. Kai, N. Nishikawa, and K. Sato, "Optical absorption of Co^{2+} in CuAlS_2 ", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 32, p. L516, 1993.

(b). Y.-L. Lee and W.-T. Kim, "Structural and optical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ single crystals", Phys. Rev., Vol. B50, p. 10672, 1994.

고 Racah parameter B는 580 cm^{-1} 로 주어진다. 본 실험에서 구한 이들 값을 표 2에 수록하였다. 그리고 이들 값을 $\text{CuAlS}_2:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서[19] 구한 $\lambda_1 = -396 \text{ cm}^{-1}$, $P_1 = 480 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_0 = -185 \text{ cm}^{-1}$, $P_0 = 240 \text{ cm}^{-1}$, $Dq = 390 \text{ cm}^{-1}$, $B = 575 \text{ cm}^{-1}$, 그리고 $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서[20] 구한 $\lambda_1 = -359 \text{ cm}^{-1}$, $P_1 = 564 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_0 = -181 \text{ cm}^{-1}$, $P_0 = 242 \text{ cm}^{-1}$, $Dq = 343 \text{ cm}^{-1}$, $B = 583 \text{ cm}^{-1}$ 과 비교해 보면 본 실험에서 구한 값들이 타당한 값을 알 수 있다.

4. 결론

5N 원소를 이용하여 α - In_2S_3 및 α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정을 화학수송법으로 성장시켰다. 성장된 단결정의 구조는 defect spinel 구조를 가진 cubic 구조였다. 격자상수는 In_2S_3 단결정의 경우 $a = 10.748 \text{ \AA}$, cobalt 금속을 2 mole% 첨가한 α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 경우는 $a = 10.956 \text{ \AA}$ 으로 주어졌다. 성장된 단결정들의 energy gap 구조는 직접 전이형 구조이었고, 10 K에서 α - In_2S_3 및 α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정들의 energy gap은 각각 2.32 eV, 2.18 eV로 주어졌다.

α - $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정에서 cobalt 불순물에 의해 불순물 광흡수 피크가 나타났으며, 이들 불순물 광흡

수 피크에 결정장 이론을 적용하여 해석하면 단결정 내부의 cubic T_d 격자점에 위치한 Co^{2+} ion의 에너지 준위간의 전자 전이에 의한 불순물 광흡수임을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] R. Yoosuf and M. K. Jayaraj, "Optical and photoelectrical properties of β - In_2S_3 thin films prepared by two-stage process", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 89, p. 85, 2005.
- [2] S. Kosaraju, J. A. Marino, J. A. Harvey, and C. A. Wolden, "Plasma-assisted co-evaporation of β -indium sulfide thin films", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 90, p. 1121, 2006.
- [3] W. T. Kim and C. D. Kim, "Optical energy gap of β - In_2S_3 thin films grown by spray pyrolysis", J. Appl. Phys., Vol. 60, p. 2631, 1986.
- [4] N. Revathi, P. Prathap, and K. T. Ramakrishna Reddy, "Synthesis and physical behaviour of In_2S_3 films", Applied Surface Science,

- Vol. 254, p. 5291, 2008.
- [5] N. Kamoun, S. Belgacem, M. Amlouk, R. Bennaceur, J. Bonnet, F. Touhari, M. Nouaoura, and L. Lassabatere, "Structure, surface composition, and electronic properties of β - In_2S_3 and β - $\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{S}_3$ ", J. App. Phys., Vol. 89, p. 2766, 2001.
- [6] A. A. El Shazlyy, D. Abd Elhadyyz, H. S. Metwallyy, and M. A. M. Seyamy, "Electrical properties of β - In_2S_3 thin films", J. Phys.: Condens. Matter., Vol. 10, p. 5943, 1998.
- [7] S. H. Choe, T. H. Bang, N. O. Kim, H. G. Kim, C. I. Lee, M. S. Jin, S. K. Oh, and W. T. Kim, "Optical properties of β - In_2S_3 and β - $\text{In}_2\text{S}_3\text{:Co}^{2+}$ single crystals", Semicond. Sci. Technol., Vol. 16, p. 98, 2001.
- [8] G. Caoa, Y. Zhaob, and Z. Wub, "Synthesis and characterization of In_2S_3 nanoparticles", J. Alloys Compd., In press, 2008.
- [9] S. D. Naik, T. C. Jagadale, S. K. Apte, R. S. Sonawane, M. vol. Kulkarni, S. I. Patil, S. B. Ogale, and B. B. Kale, "Rapid phase-controlled microwave synthesis of nanostructured hierarchical tetragonal and cubic β - In_2S_3 dandelion flowers", Chemical Physics Letters, Vol. 452, p. 301, 2008.
- [10] Ansell H. G. and Boorman R. S., "Phase relationship in the In-S system", J. Electrochem. Soc., Vol. 118, p. 133, 1971.
- [11] H. Nakanishi, H. Endo, and T. Irie, "Photoluminescence and photoconduction in the system $(\text{CdIn}_2\text{S}_4)_{1-x}-(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ ", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 20, p. 1481, 1981.
- [12] R. Diehl and R. Nitsche, "Vapour growth of three In_2S_3 Modifications by iodine transport, Journal of Crystal Growth", Vol. 28, p. 306, 1975.
- [13] G. F. J. Garlick, M. Spring ford, and H. Checinska, "The infra-red emission of indium sesquisulphide", Poc. Phys. Soc., Vol. 82, p. 16, 1963.
- [14] K. Kambas, J. Spyrlidelis, and M. Balkanski, "Far infrared and raman optical study of α - and β - In_2S_3 Compounds", Phys. Status Solid (b), Vol. 105, p. 291, 1981.
- [15] R. Nitsche, H. U. Bolsterli, and M. Lichtensteiger, "Crystal growth by chemical transport reactions—I Binary, ternary, and mixed-crystal chalcogenides", J. phys. Chem. Solid, Vol. 21, p. 199, 1961.
- [16] A. Likforman, M. Guittard, A. Tomas, and J. Flahaut, "Study of In_2S_3 thin films by diffraction of synchrotron radiation", J. Solid State Chem., Vol. 34, p. 353, 1980.
- [17] J. I. Pankov, "Optical Process in Semiconductors", Dover Pub., New York, p. 36, 1971.
- [18] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, "Multiplets of Transition-metal Ions in Crystals", Academic Press, New York, p. 106, 1970.
- [19] I. Aksenov, T. Kai, N. Nishikawa, and K. Sato, "Optical absorption of Co^{2+} in CuAlS_2 ", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 32, p. L516, 1993.
- [20] Y.-L. Lee and W.-T. Kim, "Structural and optical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4\text{:Co}^{2+}$ single crystals", Phys. Rev., Vol. B50, p. 10672, 1994.