

# ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co 결정의 합성과 Energy Gap 측정

## (The Growth and Energy Gap Measurement of ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co Crystals)

金 亨 坤\*

(Hyung Gon Kim)

### 要 約

ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정을 고순도(5N)의 Zn, Ga, 그리고 S의 원소로 부터 합성하였다. 이 결정들은 Tetragonal 구조를 갖고, 층상구조이며 격자상수는 298°K에서 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 다결정 분말의 경우 a=5.35Å, c=10.43Å 이고, ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 다결정 분말의 경우 a=5.30Å, c=10.45Å이었다.

ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정의 광흡수 spectra를 적분구를 사용한 확산반사법으로 측정하였다. 이때 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정의 Energy gap은 298°K에서 각각 3.18, 2.60eV로 주어졌다.

### Abstract

The crystals of ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co (2mole%) were synthesized from high-purity (99.999%) elements of Zinc, Gallium, and sulfur. The crystal structure of these crystals belong to a tetragonal system with layer type and the lattice constants are a = 5.35 Å, c = 10.43 Å for ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co (2 mole%) crystal at 298°K. The optical absorption spectra of these compounds were obtained through reflectance measurements using a 60 mm diameter intergrating sphere. The optical energy gaps are 3.18 eV for ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and 2.60 eV for ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co.(2mole%) at 298°K, respectively.

### I. 서 론

3원 화합물반도체인 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 결정은 defect chalcopyrite 결정구조를 갖는 층상반도체로서 Energy gap이 3.18eV<sup>(1)</sup> wide band gap이므로 optoelectronics 재료로 유망하여, Chemical Vapour Deposition 방법에 의한 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 성장에 관한 연구<sup>(2)</sup> 및 3원

Sulfide Ceramics의 물리적 특성<sup>(3)</sup> 그리고 Chemical Transport Reaction 방법에 의한 결정성장<sup>(4,5)</sup> 등에 대한 연구가 보고되고 있다. 그러나 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 화합물반도체에 불순물을 첨가했을때 물성에 대한 연구는 거의 보고된 바 없으며, cobalt를 불순물로 첨가한 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co 결정의 물성에 대한 연구는 아직 연구 보고된 바 없다.

본 연구에서는 불순물 첨가시 물성변화에 대한 기초연구의 하나로 성분원소로부터 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정을 합성하고, 광흡수 특성을 적분구를 사용한 확산 반사법으로 측정하여 Energy gap을 구하였다.

\*正會員, 朝鮮大學校 併設工業專門大學 電氣科  
(Dept. of Elec., Chosun Univ. Tech. Junior College)  
接受日字: 1989年 9月 20日  
(※ 본 연구는 1988년도 문교부 자유과제학술연구조성비 지원에 의해 이루어진 것임.)

II. 실험

1. ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co 결정의 합성

고순도(99.999%)를 갖는 Zinc, Gallium 및 Sulfur를 mole비로 평량한 후 내부를 깨끗하게 세척한 두께 2mm의 투명석영관에 넣고 2×10<sup>-6</sup> Torr의 진공으로 진공봉입하여 합성용 ampoule을 만들었다. 이때 불순물로 첨가한 cobalt는 2mole%를 첨가하였다.

진공봉입된 합성용 ampoule을 수평관상전기기로 넣고, 전기로의 온도를 50°C/hr의 속도로 400°C까지 승온시킨 후, Sulfur 증기압의 증가로 인한 ampoule의 파괴를 방지하기 위하여 400°C에서 1주일간 유지한 후, 10°C/hr의 속도로 600°C까지 승온시켜 1주일간 유지시킨 다음, 다시 10°C/hr의 속도로 1250°C까지 승온시킨 후,<sup>1)</sup> 1주일간 유지하여 시료를 합성하였다. 균일한 시료를 만들기 위하여 합성용 ampoule을 좌우로 1분에 4회씩 회전시켜 주었다. 전기로를 서냉시켜 ampoule을 전기로에서 꺼낸 후, ampoule을 파괴하여 직경 1cm 정도인 둥근 다결정 덩어리를 얻었다. 이때 순수한 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 결정은 흰색이었으나, 불순물로 cobalt를 첨가한 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co 결정은 연한 비취색을 띠었다.

2. 결정구조 및 Energy gap 측정

결정구조는 합성된 다결정을 분말로 만들어 X-ray 회절피크를 X-ray diffractometer (Rigaku, Geigerflex, Japan)로 기록한 후, X-ray 회절피크를 분석하여 구하였다.

ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정의 광흡수 스펙트럼은 Spectrophotometer (Hitachi U-3400)의 적분구 장치를 사용하여 측정하였다. 측정용 sample은 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정을 Alumina 도가니에서 아주 미세하게 분쇄하여 분말을 만든 후 3cm×3cm 넓이의 단면 테이프 위에 얇게 골고루 입혀 제작한 sample을 적분구의 sample holder에 부착한 뒤 reference로 MgO를 사용하여, 200nm에서 850nm까지의 파장영역에서 시료의 확산반사 spectra를 얻고, 이 spectra를 광흡수로 환산하여 시료의 광흡수 spectra를 얻었다. Energy gap은 적분구로 측정된 optical density로부터 구하였다.

III. 실험결과와 고찰

1. ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co 결정의 결정구조

ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co 결정구조를 규명하기 위하여 합성된 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정분말에서 얻은 X-ray 회절피크무늬는 그림 1과 같다.

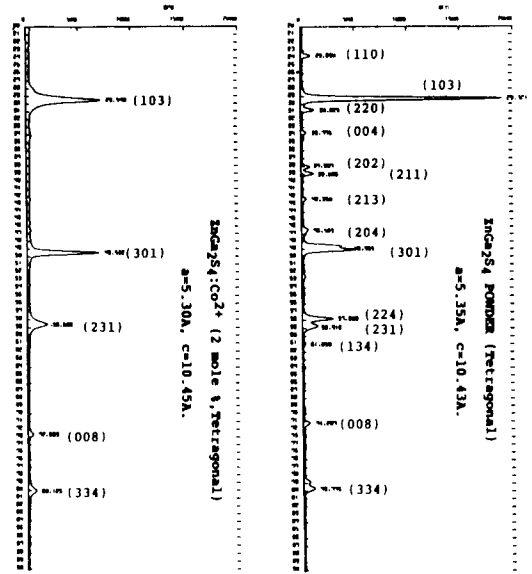


그림 1. ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정 분말의 X-ray 회절무늬

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) powder.

그림 1의 X-ray 회절피크무늬는 정방구조(tetragonal)로 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co 결정에서는 (103), (301), (231), (008), 그리고 (334)면에 해당되는 회절피크무늬가 뚜렷히 나타나며 (110), (220), (004), (202), (211), (213), (204), (224), 그리고 (134)면들도 순수한 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 결정에서는 나타났다.

ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co 결정의 격자상수 a, c 값을 구하기 위하여 정방구조에 대한 Miller지수 h k l, 격자상수 a, c값과의 관계식<sup>6)</sup>

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{1}$$

으로 부터 본 실험결과와 d값과 면지수 h, k, l을 각각 대입하여 격자상수 a, c 값을 구하고, 이들 a, c 값을 X-ray 회절각 θ에 대하여 Nelson-Riley 함수<sup>7)</sup> cos<sup>2</sup>θ/2(1/sinθ+1/θ)에 의한 격자상수로 도시하여 외삽법으로 격자상수를 구하면 그림 2, 그림 3, 그림 4, 그리고 그림 5와 같다.

그림 2, 그림 3으로 부터 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 결정분말의 격자상수는 a=5.35Å, c=10.43Å이며, 그림 4, 그림 5로 부터 불순물로 cobalt를 첨가한 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:CO 결정분말의 격자상수는 a=5.30Å, c=10.45Å으로 주어진다. 이 값은 V. L. Panyutin 등의<sup>6)</sup> ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 화

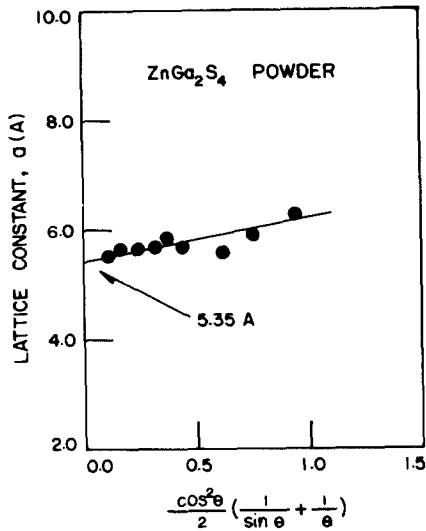


그림 2. ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 결정분말의 격자상수 a  
Fig. 2. Lattice constant : a (Å) of ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> powder.

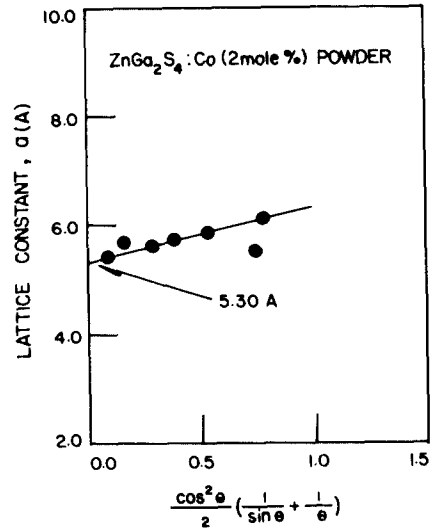


그림 4. ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정분말의 격자상수 a  
Fig. 4. Lattice constant : a (Å) of ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co (2mole%) powder.

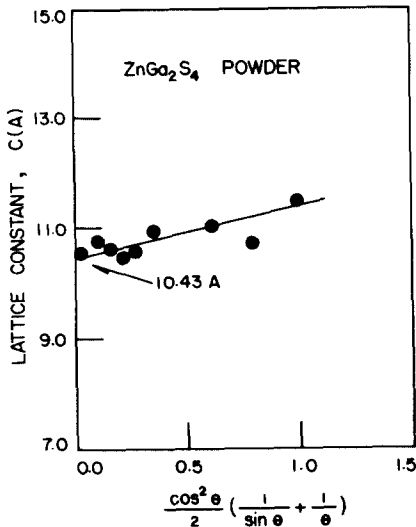


그림 3. ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 결정분말의 격자상수 c  
Fig. 3. Lattice constant : c (Å) of ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> powder.

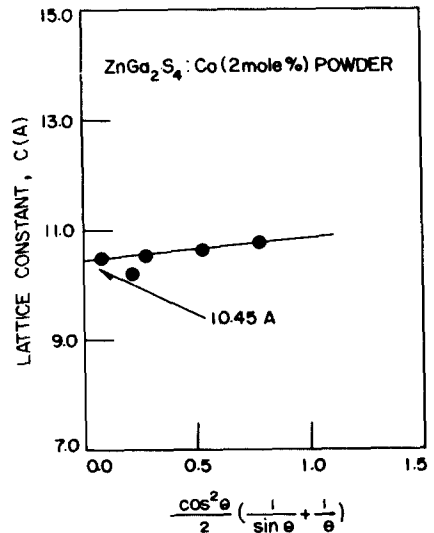


그림 5. ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정분말의 격자상수 c  
Fig. 5. Lattice constant : c (Å) of ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co (2mole%) powder.

합물반도체에서 구한 격자상수인 a=5.273Å, c=10.44Å과 비교하면 잘 일치한다.

2. ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co결정의 Energy gap  
ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정의 En-

ergy gap을 구하기 위하여 적분구를 사용하여 구한 광흡수 spectra는 그림 6, 그림 7과 같다.  
직접전이(Direct energy gap)형 반도체에서 Energy

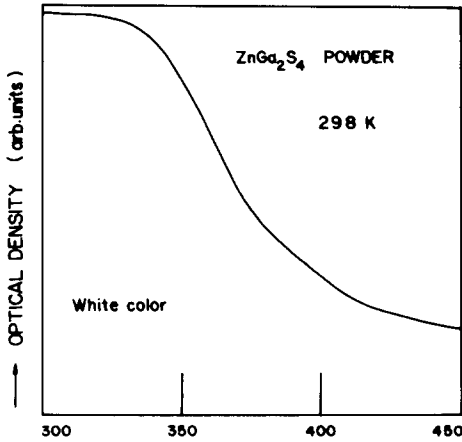


그림 6. ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 결정분말의 OD 스펙트럼 (흰색)  
 Fig. 6. Optical density spectrum of ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> powder (White color).

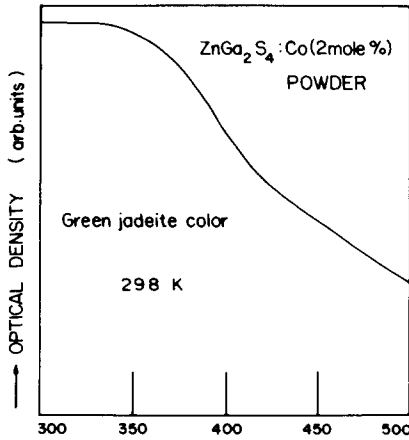


그림 7. ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정분말의 OD 스펙트럼 (비취색)  
 Fig. 7. Optical density spectrum of ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) powder (Green-jadeite color)

gap( $E_g$ ) 과 광흡수계수 ( $\alpha$ ) 및 입사광의 에너지 ( $h\nu$ ) 사이의 관계는

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

으로 주어진다.<sup>9)</sup> 여기서  $A^*$ 는 상수이다. optical density (OD) 와 광흡수계수 사이에는

$$\alpha = (2.303/d \text{ (cm)}) \cdot OD \quad (3)$$

의 관계가 있으므로 (2)식은

$$[OD(h\nu)] \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$$

$$[OD(h\nu)]^2 \sim (h\nu - E_g) \quad (4)$$

으로 쓸 수 있다. 따라서 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정의 Energy gap은  $[OD(h\nu)]^2$  과  $h\nu$  사이의 관계를 그림 6, 그림 7로 부터 구하여 그리면 그림 8 및 그림 9 와 같이 된다.

$[OD(h\nu)]^2=0$ 인 점에서  $h\nu=E_g$ 이니까 외삽법으로 그림 8 과 그림 9 에서 Energy gap을 구하면, ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정의 Energy gap은 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>결정의 경우  $E_g=3.18\text{eV}$ 이고, ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정의 경우는  $E_g=2.60\text{eV}$ 로 주어진다. ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>결정의 경우  $E_g=3.18\text{eV}$ 인 값은 A.N. Georgobiani 등이<sup>11)</sup> photoconductivity spectrum으로부터<sup>10)</sup> 추정 한 값인  $E_g=3.18\text{eV}$ 와는 완전히 일치한 값이다.

#### IV. 결 론

성분원소로 부터 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 화합물반도체를 합성하여 결정구조가 Tetragonal struture 임을 규명하고, 격자상수가 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 결정의 경우  $a=5.35\text{\AA}$ ,  $c=10.43\text{\AA}$  이며, 불순물로 cobalt를 첨가한 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%),

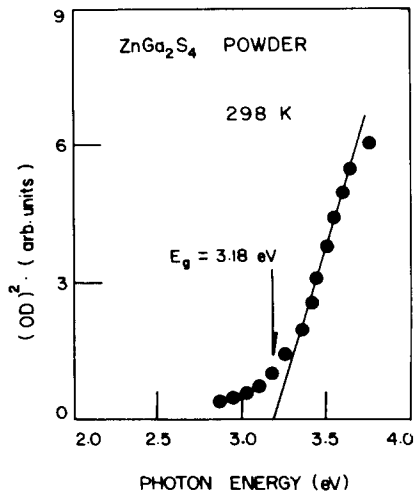


그림 8. ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 결정분말에서 입사광에너지  $h\nu$  대  $[\alpha(h\nu)]^2$ 의 관계  
 Fig. 8. polts of  $[\alpha(h\nu)]^2$  vs. the incident photon energy  $h\nu$  in ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> powder.

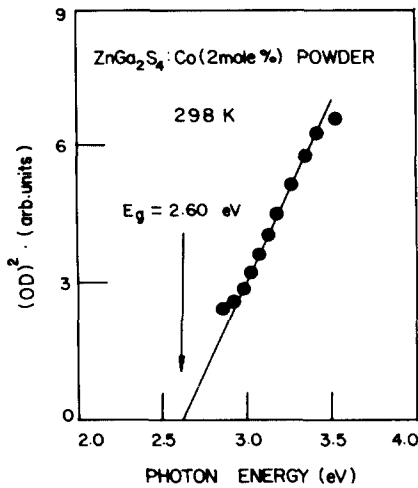


그림 9. ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co(2mole%) 결정분말에서 입사광에너지  $h\nu$  대  $[\alpha(h\nu)]^2$ 의 관계  
 Fig. 9. Plots of  $[\alpha(h\nu)]^2$  vs. the incident photon energy  $h\nu$  in ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co (2mole%) powder.

결정의 경우는  $a = 5.30 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.45 \text{ \AA}$ 임을 규명하였다. 적분구를 사용한 광흡수스펙트럼으로부터 구한 Energy gap은 ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 결정의 경우  $E_g = 3.18 \text{ eV}$ 이었으며, ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co 결정의 경우는  $E_g = 2.60 \text{ eV}$ 로 주어졌다.

參 考 文 獻

[1] A.N. Georgobiani, S.I. Radantsan, and I.M. Tiginyanu, "Wide gap A<sup>II</sup>B<sup>III</sup>C<sup>VI</sup> semiconductors: optical and photoelectric properties, and potential applications," Sov. Phys. Semicond. 19, 121 (1985).

[2] B. Vengatesan, N. Kanniah, and P. Ramasamy, "CVT Growth, microhardness, and electrical characterization of ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystals," Phys. stat. Sol. (a) 104, K93 (1987).  
 [3] D.L. Chess, C.A. Chess, and W.B. White, "Physical properties of ternary sulfide ceramics," Mat. Res. Bull., 19, 1551 (1984).  
 [4] H.L. Park, "The single crystal growth of ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and It's Space Group Determination," Journal of the Korean Physical Society, 17, 281 (1984).  
 [5] R. Nitsche, H.U. Bolsterli and M. Lichtensteiger, "Crystal growth by chemical transport reactions -I" J. Phys. Chem. Solids 21, 199 (1961).  
 [6] R.D. Cullity, "Elements of x-ray diffraction (Addison-Wesley Pub. London, 1978) p. 501.  
 [7] J.B. Nelson and D.P. Riley, "An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit cell dimensions of crystals," Proc. Phys. Soc. (London) 57, 160 (1945).  
 [8] V.L. Panyutin, B.E. Ponedel'nikov, A.E. Rozenson, and V.I. Chizhikov, "Energy band structure of zinc thiogallate and selenogallate," Sov. Phys. Semicond. 15(2), 179 (1981).  
 [9] J.I. Pankove, "Optical processes in semiconductors," (Dover Pub. Inc., New York, 1971) Chap 3-4.  
 [10] J.A. Beun, R. Nitsche, and M. Lichtensteiger, "Optical and electrical properties of ternary chalcogenides," Physica 27, 440 (1961).

著 者 紹 介



金亨坤(正會員)

1950年 2月 5日生. 1974年 2月 조선대학교 물리학과 졸업(이학사). 1978年 2月 조선대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1974年~1978年 조선대학교 부속 고등학교 근무. 1979年~현재 조선대학교 병설공업전문대학 전기과 부교수. 1985年~1989年 8月 전남대학교 대학원 물리학과 고체물리학과 전공(이학박사). 주관심분야는 전기전자재료, 화합물반도체에서 전기적 광학적 특성.