

Optical Properties of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> Single Crystals

崔 聖 休\* · 房 兌 桓\*\* · 金 亨 坤\*\*\*

( Sung-Hyu Choe · Tae-Hwan Bang · Hyung-Gon Kim)

**Abstract** -CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals of the normal spinel structure were grown by the C.T.R. method. The optical energy band structure of these compounds had a indirect band gap at the fundamental optical absorption band edge. The direct and the indirect energy gaps are found to be 2.325 and 2.179 eV for CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, and 2.303 and 2.169 eV for CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> at 5 K, respectively. The fundamental absorption band edge of these single crystals shift to a shorter wavelength region with decreasing temperature, and the temperature dependence of the optical energy gaps in these compounds satisfy Varshni equation. The Varshni constants  $\alpha$  and  $\beta$  of the direct energy gap are given by  $13.39 \times 10^{-4}$  eV/K and 509 K for CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and  $29.73 \times 10^{-4}$  eV/K and 1398 K for CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>. The Varshni constants  $\alpha$  and  $\beta$  of the indirect energy gap are given by  $9.68 \times 10^{-4}$  eV/K and 308 K for CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and  $13.13 \times 10^{-4}$  eV/K and 440 K for CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>, respectively. The impurity optical absorption peaks due to cobalt dopant are observed in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal. These impurity optical absorption peaks can be attributed to the electronic transitions between the split energy levels of Co<sup>2+</sup> ions located at T<sub>d</sub> symmetry site of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> host lattice.

**Key Words** : CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals, Crystal structure, Optical energy gap, Impurity optical absorption, Electronic transition, T<sub>d</sub> symmetry.

## 1. 서 론

Spinel 구조인 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>의 에너지 띠 구조는 간접전이형 구조이며, 상온에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 간접전이 에너지 간격은 2.28 eV[1]로 가시광선 영역에서 근 적외선 영역까지 높은 광전감도를 갖고 있기 때문에 광전소자에 응용성이 기대되는 물질중의 하나이다. 지금까지 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 화합물반도체에 대한 연구는 UV 광방출 분광학을 사용하여 전자상태와 normal spinel구조[2], 광전도도 특성을 측정하여 광 여기에 의한 재결합과정의 에너지 준위 model[3,4], 광 발광 특성 측정에 의한 재결합 중심과 에너지 띠 구조[5], Raman 스펙트럼 측정에 의한 진동 mode에 관한 특성[6], 그리고 3d 전이원소인 cobalt를 불순물로 첨가하여 성장시킨 Co-doped CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 불순물 광흡수 특성[7] 등의 연구가 보고된 바 있다.

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 화합물 반도체를 광전소자에 이용하기 위해서는 단결정 성장과 전기적 광학적 기본물성 규명 및 불순물 첨가에 의한 기본물성 제어에 대한 연구가 필요하다. 1996년 S. H. Choe[8]등은 CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정에 3d 전이원소를 불순물로 첨가할 때 광학적 에너지 간격이 변화되는 현상을 연구하여

보고하였으며, 1986년 W. T. Kim등[9]은 첨가된 cobalt량을 증가시키면 광학적 에너지 간격이 급격히 감소하게 되는 현상을 발표하였다. 그러나 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 화합물 반도체에 cobalt를 첨가하여 성장시킨 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 광학적 에너지 간격이 변화되는 원인과 광학적 에너지 간격의 온도의존성에 관한 연구는 지금까지 보고된 바 없다.

본 연구는 삼원 화합물반도체의 광학적 특성을 규명하기 위한 연구의 하나로 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정과 이 단결정에 cobalt를 불순물로 첨가한 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정을 실험실에서 자체 제작한 C.T.R. 전기로를 사용하여 성장시키고, X-선 회절무늬를 측정하여 성장된 단결정의 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, 5 ~ 300 K 온도영역에서 광흡수 스펙트럼을 측정하여, 이 결정들의 광학적 에너지 간격을 환산하고, 광학적 에너지 간격의 온도 의존성 등의 광학적 특성을 규명하였다. 또한, 첨가한 불순물에 의한 광흡수 특성을 측정하여 불순물 광흡수 원인을 규명하였다.

## 2. 실 험

결정성장용 ampoule은 투명석영관내에 고순도(99.9999%)의 cadmium, indium, sulphur 금속을 조성비로 칭량하여 넣고, 합성 시 증기압이 크기 때문에 부족한 sulphur를 보충하기 위하여 5 mole%의 sulphur를 과잉으로 첨가한 후  $2 \times 10^{-6}$  torr의 진공 속에서 봉입하여 만들었다. 이 때, 칭량한 시료 전체의 양은 1 gram, 첨가된 cobalt는 2 mole % 가 되도록 하였다.

\* 正 會 員 : 朝鮮大 物理學科 教授 · 理博

\*\* 正 會 員 : 成和大 電氣科 專任講師 · 博士課程

\*\*\* 正 會 員 : 朝鮮理工大學 電氣科 教授 · 理博

接受日字 : 1998年 8月 5日

最終完了 : 1999年 3月 19日

시료원 영역의 온도는 1100 °C로 그리고 결정성장 영역은 950 °C의 온도구배를 갖는 C.T.R. (chemical transport reaction) 전기로 속에 준비된 ampoule을 넣고 240 시간을 유지하여 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정을 iodine( 8mg/cc ) 을 수송매체로 하여 화학수송 반응법으로 성장하였다. 이 때, 성장된 결정은 10 × 5 × 3 mm정도 크기이었다.

성장된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 결정구조는 x-ray diffractometer(Rigaku Gigerflex, D/Max γA)를 사용하여 회절무늬를 기록하고, 이 회절무늬를 해석하여 결정구조와 격자상수를 구하였다.

광흡수 측정은 UV - VIS - NIR spectrophotometer ( Hitachi, U - 3501 )를 사용하여 200 ~ 3200 nm 까지의 영역에서 측정했다. 광학적 에너지 간격의 온도의존성을 구하기 위해서 UV - VIS - NIR 분광광도계에 저온장치( APD, CSW - 202 - 6.5 )을 부착하여 측정온도를 10 K 에서 300 K까지 변화시키면서 400 ~ 900 nm의 파장 영역에서 광흡수 스펙트럼을 정밀하게 측정하였으며, 이 광흡수 스펙트럼으로부터 광흡수 계수(α)를 구하고 광학적 에너지 간격을 계산하였다. 또한, 첨가한 cobalt에 의한 불순물 광흡수 특성 측정은 200 ~ 3200 nm 까지의 영역에서 측정하여 불순물 광흡수 원인을 해석하였다.

### 3. 실험결과와 고찰

#### 3-1. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 결정구조

성장된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 결정구조를 분석하기 위하여 분말 X-ray 회절법으로 구한 X-ray 회절 무늬는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 이들 단결정의 경우는 cubic 구조의 (311), (400), (511) 및 (440)면에서 뚜렷한 회절무

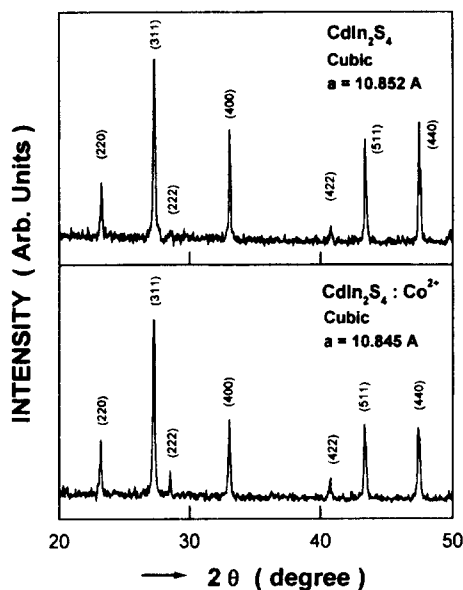


그림 1. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 X선 회절무늬.  
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals.

늬 peak가 나타나고 있으며, X-ray 회절무늬 값과 JCPDS(diffraction files No. 27-60) 결과[10]와 비교해 보면 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정은 cubic의 결정구조를 갖고 있음을 알 수 있다. Nelson - Riley의 보정식[11]을 사용하여 dIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 격자상수를 구하면 a = 10.852 Å으로 Georgobiani[1]등이 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에서 구한 격자상수 a = 10.797 Å과 비교해 보면 잘 일치한 값이다. 또한, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 격자상수는 a = 10.845 Å으로 각각 주어졌다.

#### 3-2. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 광학적 에너지 간격

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 기초흡수단 영역인 500 ~ 650 nm 영역에서 측정된 광흡수 스펙트럼은 Fig. 2와 같다. Fig. 2의 5K에서 측정된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 광흡수 스펙트럼에서는 533 nm 영역과 538 nm 영역 부근에서 광흡수 증가가 일어나고 있다. Cobalt 불순물을 첨가한 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서는 cadmium과 대치된 cobalt가 가전자대와 전도대 사이에 불순물 준위를 만들기 때문에 기초흡수단 영역이 대부분 화합물 반도체에서와 같이 약간 증가하였다.

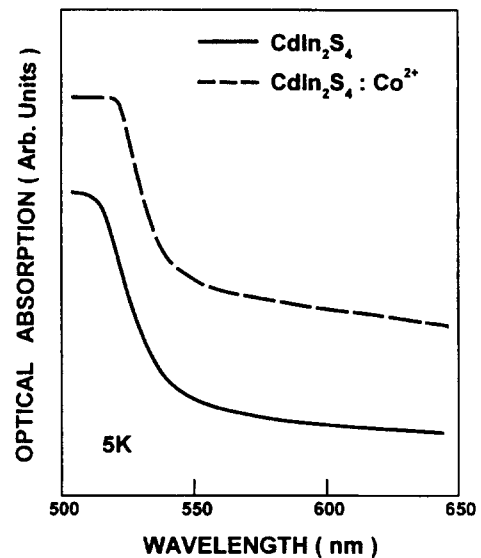


그림 2. 5K에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 광흡수 스펙트럼.

Fig. 2. Optical absorption spectrum of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals at 5 K.

에너지 띠간 광흡수 이론에 의하면 기초흡수단 영역에서 광흡수 계수(α)는 입사광의 에너지(hν)에 따라 변화하며, 광흡수 계수(α)와 입사광의 에너지와의 관계를 구하면[12]

$$(\alpha \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (3-1)$$

이 된다. 여기서, A는 전이과정을 결정하는 상수이다. (3-1) 식을 사용하여 n = 2일 때 직접전이형 에너지 간격(E<sub>gd</sub>)을 구했고, n = ½일 때 간접전이형 에너지 간격(E<sub>gi</sub>)을 구하였다.

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  과  $h\nu$  와의 관계를 구하여  
 그리면 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 외삽법으로  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$   
 인 점을 구하면 (3-1)식에 의해서 직접전이형 에너지 간격  
 이 된다. 5 K에서 구한 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 직접전이 에너지 간격  
 ( $E_{gd}$ )은 2.325 eV, 300 K에서 직접전이 에너지 간격( $E_{gd}$ )은  
 2.176 eV로 주어졌다. 같은 방법으로 계산한 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>

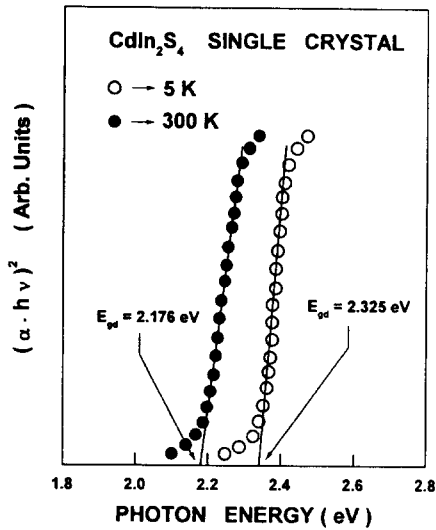


그림 3. 5 K 및 300 K에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에 대한  $(\alpha \cdot h\nu)^2$   
 대 입사광 에너지  $h\nu$  와의 도표.  
 Fig. 3. Plot of  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  vs. the incident photon energy  
 $h\nu$  in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal at 5 K and 300 K.

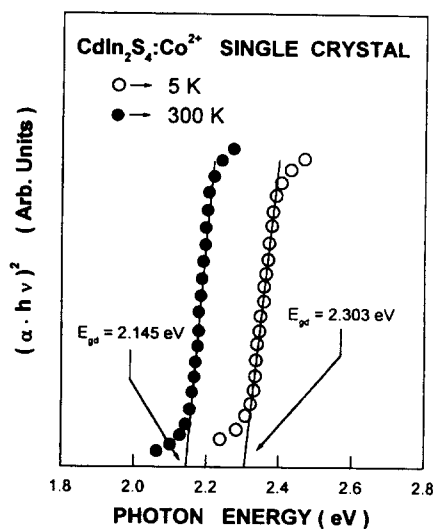


그림 4. 5 K 및 300 K에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에 대한  $(\alpha \cdot h\nu)^2$   
 대 입사광 에너지  $h\nu$  와의 도표.  
 Fig. 4. Plot of  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  vs. the incident photon energy  
 $h\nu$  in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal at 5 K and  
 300 K.

단결정의 직접전이 에너지 간격( $E_{gd}$ )은 Fig. 4와 같으며 5 K  
 및 300 K에서 구한 직접전이 에너지 간격( $E_{gd}$ )은 2.303 eV,  
 2.145 eV로 각각 주어졌다.

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에서  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  과  $h\nu$  와의 관계를 그리  
 면 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = 0$ 인 점을 구하  
 면 (3-1)식에 의해서 간접전이형 에너지 간격( $E_{gi}$ )이 된다. 5  
 K 및 300 K에서 구한 간접전이형 에너지 간격은 2.179 eV  
 및 2.036 eV로 주어졌으며, 같은 방법으로 구한 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>  
 단결정의 간접전이 에너지 간격( $E_{gi}$ )은 Fig. 6과 같으며 5 K  
 및 300 K에서 구한 간접전이 에너지 간격( $E_{gi}$ )은 2.169 eV,  
 2.009 eV로 각각 주어졌다. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 에너지 간격의  
 값은 Georgobiani[1]등이 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에서 구한  $E_g = 2.28$   
 eV와 비교해 보면 타당한 값이다.

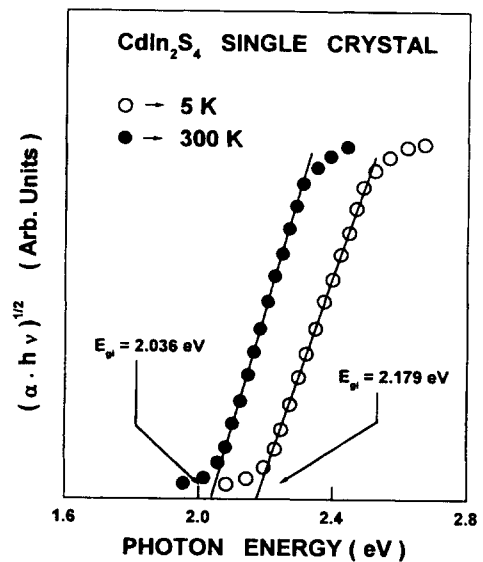


그림 5. 5 K 및 300 K에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에 대한  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$   
 대 입사광 에너지  $h\nu$  와의 도표.  
 Fig. 5. Plot of  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  vs. the incident photon energy  
 $h\nu$  in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal at 5 K and 300 K.

순수한 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에 cobalt 불순물을 첨가하여 성장시  
 킨 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 광학적 에너지 간격이 감소하는  
 현상은 II족 원소를 포함한 삼원화합물에 cobalt를 첨가할 때  
 첨가한 cobalt가 II족 원소자리에 Co<sup>2+</sup> ion으로 대치하여 위  
 치함으로써 모체결정의 가전자대와 전도대 사이에 불순물 준  
 위를 만들기 때문에 에너지 간격이 감소한다고 볼 수 있다.

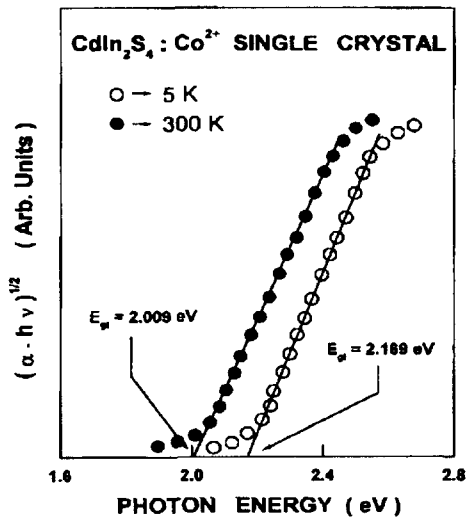


그림 6. 5 K 및 300 K에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에 대한 (α · hν)<sup>1/2</sup> 대 입사광 에너지 hν와의 도표.  
 Fig. 6. Plot of (α · hν)<sup>1/2</sup> vs. the incident photon energy hν in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal at 5 K and 300 K.

3-3. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 광학적 에너지 간격의 온도의존성

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 광학적 에너지 간격의 온도의존성은 Varshni 방정식[13]을 사용하여 결정하였다.

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + \beta) \quad (3-2)$$

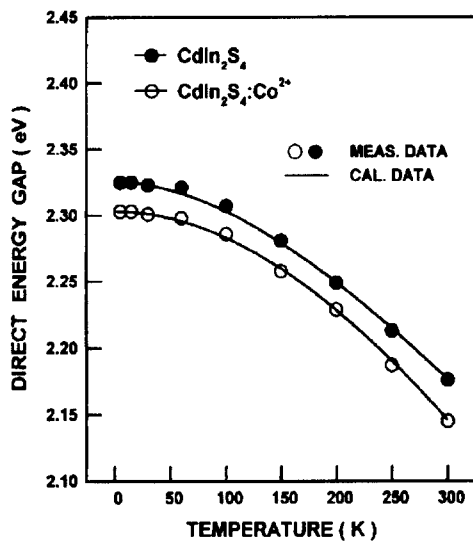


그림 7. 5 K 및 300 K에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 직접전이 에너지 간격의 온도의존성.  
 Fig. 7. Temperature dependence of the direct energy gaps of the CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals at 5 K and 300 K.

여기서, E<sub>g</sub>(0)는 0 K에서 광학적 에너지 간격이며, α 및 β는 Varshni 방정식의 상수이다. 측정온도를 5 - 300 K로 변화시킬 때 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 경우 직접전이형 에너지 간격(E<sub>gd</sub>)은 2.325 - 2.176 eV, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 경우 2.303 - 2.145 eV로 각각 주어졌다. 이들 단결정의 직접전이형 에너지 간격을 각 온도 영역에서의 측정값과 Varshni 방정식(3-2)을 이용하여 계산한 값을 도시하면 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서는 5 K에서 300 K로 측정온도를 변화시킬 때 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 결정의 직접전이형 에너지 간격의 온도의존성을 보여주고 있으며, 직접전이형 에너지 간격은 온도가 증가할 때 선형적으로 감소하였다.

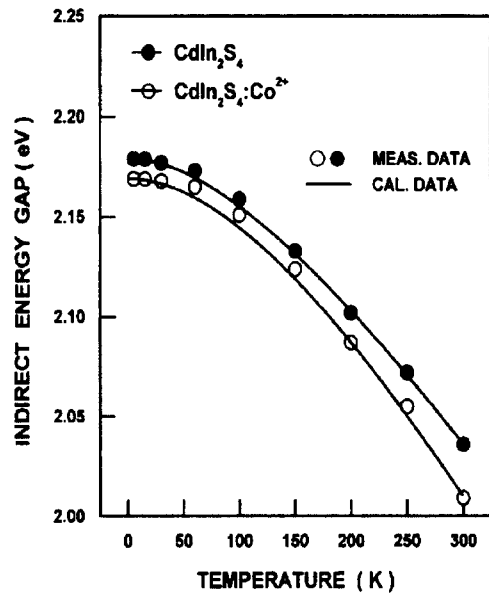


그림 8. 5 K 및 300 K에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 간접전이 에너지 간격의 온도의존성.  
 Fig. 8. Temperature dependence of the indirect energy gaps of the CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals at 5 K and 300 K.

측정온도를 5 - 300 K로 변화시킬 때 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 경우 간접전이형 에너지 간격(E<sub>gi</sub>)은 2.179 - 2.036 eV 그리고 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 경우 2.169 - 2.009 eV로 각각 주어졌다. 이들 단결정의 간접전이형 에너지 간격을 각 온도 영역에서의 측정값과 Varshni 방정식으로 계산한 값을 도시하면 Fig. 8과 같다. Fig. 8은 5 K에서 300 K로 측정온도를 변화시킬 때 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 간접전이형 에너지 간격의 온도의존성을 나타내고 있으며, 간접전이형 에너지 간격도 온도가 증가할 때 선형적으로 감소하였다. 이들 단결정의 0 K에서 광학적 에너지 간격 E<sub>g</sub>(0) 및 Varshni 상수 α, β 값은 Table 1에 수록하였다.

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 에너지 간격의 온도의존성은 대부분의 화합물반도체에서 나타나는 현상과 같이 온도가 증가하면 광학적 에너지 간격이 선형적으로 감소하며, 실험결과에 기초한 Varshni 방정식으로 잘 표현됨을 알 수 있다.

표 1. Varshni 방정식에서  $E_g(0)$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  값.

Table 1. Value of  $E_g(0)$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  for Varshni equation

Varshni coefficient	CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>		CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Co <sup>2+</sup>	
	Direct	Indirect	Direct	Indirect
$E_g(0)$ (eV)	2.325	2.179	2.303	2.169
$\alpha$ (eV/K)	$13.39 \times 10^{-4}$	$9.68 \times 10^{-4}$	$29.73 \times 10^{-4}$	$13.13 \times 10^{-4}$
$\beta$ (K)	509	308	1398	440

3-4. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 불순물 광흡수 특성

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 광흡수 스펙트럼을 5K에서 500~2900 nm 영역까지 측정한 결과는 Fig. 9와 같다. Fig. 9에서 보여준 바와 같이 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 불순물로 첨가한 cobalt에 의한 불순물 광흡수 피크가 P13(744 nm, 13441 cm<sup>-1</sup>, 1.667 eV), P12(760 nm, 13158 cm<sup>-1</sup>, 1.632 eV), P22(786 nm, 12723 cm<sup>-1</sup>, 1.578 eV), P21(807 nm, 12392 cm<sup>-1</sup>, 1.537 eV), S22(1739 nm, 5750 cm<sup>-1</sup>, 0.713 eV), S21(1830 nm, 5464 cm<sup>-1</sup>, 0.678 eV), S12(2050 nm, 4878 cm<sup>-1</sup>, 0.645 eV) 그리고 S11(2210 nm, 4525 cm<sup>-1</sup>, 0.561 eV)의 피크들이 나타났다. Fig. 9에서 1739-2210 nm 그룹은 Co<sup>2+</sup> ion의 바닥상태 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)로부터 들뜬상태 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F)로의 전자전이에 대응되며, 744-807 nm 그룹은 바닥상태 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)로부터 들뜬상태 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P)로의 전자전이에 대응된다.

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정은 cubic 결정구조를 갖고, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에서 cadmium 원자는 정사면체의 4개의 꼭지점에 존재하는

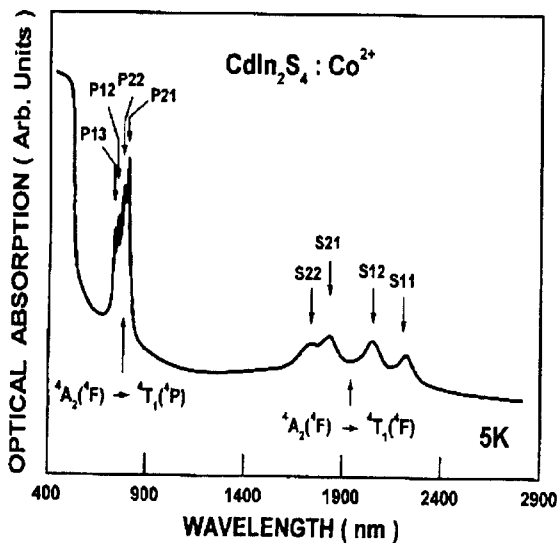


그림 9. 5 K에서 측정한 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 cobalt에 의한 광흡수 스펙트럼.

Fig. 9. The optical absorption spectrum due to cobalt in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal at 5 K.

4개의 sulphur와 사면체 결합을 형성하고 있다[14]. 그러므로 cadmium 원자와 대치된 cobalt 원자는 cubic 결정장을 갖는 T<sub>d</sub> 대칭점으로 볼 수 있으므로 cubic 결정장에 대한 결정장 이론을[15] 도입하면 cobalt가 Co<sup>2+</sup> 이온으로 이온화되면 기저상태는 <sup>4</sup>F상태이며, 여기상태는 <sup>4</sup>P상태로 된다. Co<sup>2+</sup> 이온이 T<sub>d</sub> 대칭점에 위치하여 약한 T<sub>d</sub> 결정장을 받게 되면 <sup>4</sup>F의 기저상태는 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>, <sup>4</sup>T<sub>2</sub>, <sup>4</sup>T<sub>1</sub>상태로 분리되고, <sup>4</sup>P상태는 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>상태로 된다. T<sub>d</sub> 결정장내에 있는 Co<sup>2+</sup> 이온은 스핀-궤도 상호작용을 하기 때문에 첫번째 스핀-궤도결합 효과에 의해서 T<sub>d</sub> 결정장내에서 분리된 Co<sup>2+</sup> 이온의 에너지준위는 다시 분리된다. 즉, T<sub>d</sub>결정장내에서 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)상태는 첫번째 스핀-궤도결합 효과에 의해  $\Gamma_8$ 상태로 되며 기저상태가 된다. <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F)상태는  $\Gamma_6$ 상태,  $\Gamma_8$ 상태,  $\Gamma_7 + \Gamma_8$  상태로 분리되며 분리된 폭은  $6\lambda_2$ 에 해당된다. <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P)상태는  $\Gamma_7 + \Gamma_8$ 상태,  $\Gamma_8$ 상태,  $\Gamma_6$ 상태로 분리되며 분리된 폭은  $4\lambda_3$ 가 된다. Co<sup>2+</sup> 이온에 대한 자유상태의 에너지 준위, T<sub>d</sub> 대칭점에 위치한 Co<sup>2+</sup> 이온의 에너지 준위 분리 및 T<sub>d</sub> 대칭점에 위치한 Co<sup>2+</sup> 이온이 스핀-궤도 결합효과로 인하여 에너지 준위가 분리된 양상과 기저준위인 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)- $\Gamma_6$  준위에서 여기준위로의 전자전이 에너지를 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 구한 값과 Co<sup>2+</sup> 이온의 에너지 준위간 전자전이에 대한 개략도는 Fig. 10과 같다.

CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 Co<sup>2+</sup> ion의 기저준위인 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)- $\Gamma_8$  준위에서 여기준위로의 전자전이 에너지에 해당되는 광

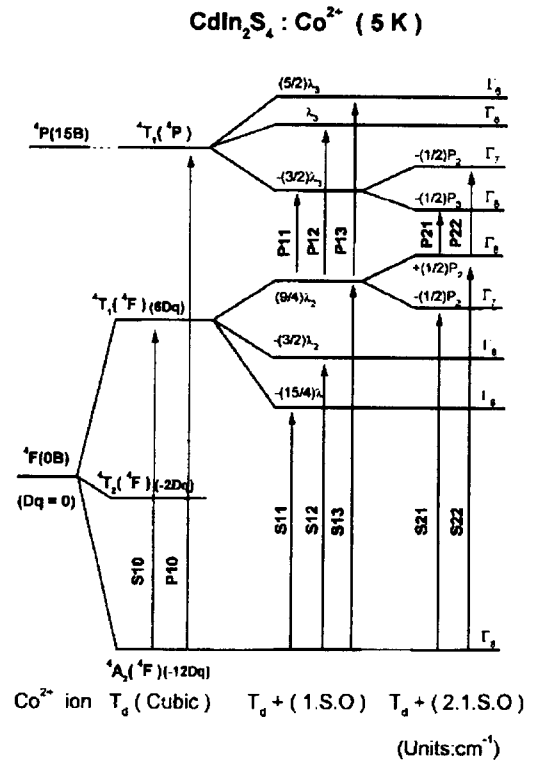


그림 10. 5 K에서 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에 대한 Co<sup>2+</sup> 이온의 에너지 준위 분리 및 전자전이 에너지

Fig. 10. Energy level splitting and electronic transition energies of Co<sup>2+</sup> ion in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal at 5 K.

흡수 피크와 기준준위로부터 여기준위의 전자전이에 의한 에너지의 세부구조를 Racah 변수 B, 결정장 Dq 및 스핀-궤도결합 변수  $\lambda$ 를 구한 결과도 Table 2에 함께 수록하였다. 5 K에서 Dq = 286 cm<sup>-1</sup> 및 B = 633.4 cm<sup>-1</sup>와 Ueno 등[7]이 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 구한 Dq = 296 cm<sup>-1</sup> 및 B = 618 cm<sup>-1</sup>를 비교하면 거의 타당한 값이다.

표 2. 5 K 및 300 K에서 측정된 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 Co<sup>2+</sup> 이온의 광전이 에너지에 대한 Dq, B,  $\lambda$  값.

Table 2. Value of Dq, B,  $\lambda$  and optical transition energies of Co<sup>2+</sup> ion in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal at 5 K and 300 K.

Item	Temp.	[ Units : cm <sup>-1</sup> ]			
		5 K	300 K	Other works	
				CuAlS <sub>2</sub> :Co <sup>2+</sup> *	ZnS:Co <sup>2+</sup> **
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> F)					
→		5148	5139	6940	6750
<sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> F)					
$\lambda_2$		-180.3	-180.0	-185	-198
Dq		286.0	285.5	390	375
P <sub>2</sub>		286	288	240	
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> F)					
→		12937	12887	12845	13600
<sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> P)					
$\lambda_3$		-221.4	-219.3	-396	
B		633.4	630.7	575	610
P <sub>3</sub>		331	328	547	

이상의 실험결과로부터 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 cobalt에 기인하여 나타나는 불순물 광흡수 피크는 Cd에 대치하여 T<sub>d</sub> 대칭점에 위치한 cobalt가 Co<sup>2+</sup> 이온으로 위치하고, Co<sup>2+</sup> 이온의 분리된 에너지 준위간의 전자전이에 의해 나타나는 광흡수 피크임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

- (1) CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정은 cubic 구조이고, 격자 상수는 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 경우  $a = 10.852 \text{ \AA}$  CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 경우는  $a = 10.845 \text{ \AA}$ 으로 각각 주어졌다.
- (2) 직접전이형 및 간접전이형 에너지 간격은 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 인 경우 5 K에서 2.325 및 2.179 eV 이고, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 경우 2.303 및 2.169 eV로 각각 주어졌다.
- (3) 직접전이형 에너지 간격의 Varshni 상수는 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 경우는  $\alpha = 13.39 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,  $\beta = 509 \text{ K}$  이고, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 경우는  $\alpha = 29.73 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$  및  $\beta = 1398 \text{ K}$ 로 각각 주어졌으며, 간접전이형 에너지 간격의 Varshni 상수는 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 경우는  $\alpha = 9.68 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$  및  $\beta = 308 \text{ K}$  이며, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 경우는  $\alpha = 13.13 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$  와  $\beta = 440 \text{ K}$ 로 각각 주어졌다.
- (4) CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 cobalt에 기인하여 나타나는 광

흡수 피크는 Cd 자리에 대치하여 들어간 cobalt가 모체결정의 T<sub>d</sub> symmetry점에 Co<sup>2+</sup> 이온으로 위치하고, Co<sup>2+</sup> 이온의 분리된 전자에너지 준위들 사이의 전자전이에 의해 나타난 피크들로 해석된다.

이 논문은 1998년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해 연구 되었음

#### 참 고 문 헌

- [1] A. N. Georgobiani, S. I. Radautsan, and I. M. Tiginyanu, "Wide-gap A<sup>II</sup>B<sub>2</sub><sup>III</sup>X<sub>4</sub><sup>VI</sup> semiconductor : Optical and Photoelectric Properties, and Potential Applications", Sov. Phys. Semicond. 19(2), 121(1985).
- [2] F. Cerrina, C. Quaresima, I. Abbati, L. Braicovich, P. Picco, and G. Margaritondo, "Electronic States of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and Other II - III<sub>2</sub> - VI<sub>4</sub> Compound", Solid State Communications, 33, 429 (1980).
- [3] S. Charbonneau, E. Fortin, and A. Anedda, "Saturation Photoconductivity in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>", Phys. Rev. B, 31, 2326(1985).
- [4] A. B. Vincent, C. E. Rodriguez, and N. V. Joshi, "Photoconductivity of Monocrystals of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>", Can. J. Phys. 62, 883(1984).
- [5] E. Grilli, M. Guzzi, and A. V. Moskalnov, "Photoluminescence of CdInS<sub>4</sub> Single Crystals", sphys. stat sol. (a) 62, 515 (1980).
- [6] O. V. Kulikova, L. L. Kulyuk, S. I. Radautsan, S. A. Ratseev, E. E. Strumban, V. E. Tezlevan, and V. I. Tsitsanu, "Influence of Defect Generation Processes in CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Single Crystals on the Photoluminescence and Raman Scattering Spectra", phys. stat sol. (a) 107, 373(1988).
- [7] M. Ueno, H. Hisayuki, and T. Irie, "Optical Absorption of Co-doped CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>" J. Phys. Soc. Japan, 44, 2013(1978).
- [8] S. H. Choe, B. K. Park, K. S. Yu, S. J. Oh, H. L. Park, and W. T. Kim, "Optical Properties of Undoped and Co-doped CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> Single Crystals" J. Phys. Chem. Solids 56, 89 (1995).
- [9] W. T. Kim, C. S. Yun, H. M. Jung, and C. D. Kim, "Structural and Optical Properties of Co<sub>x</sub>In<sub>2</sub>S<sub>3-x</sub> Thin Films grown by Spray Pyrolysis Method", J. Appl. Phys. 60, 2357 (1986).
- [10] Ron Jenkins, "Powder Diffraction File"(JCPDS Pub., Pennsylvania, 1986)27-60.
- [11] 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).
- [12] J. I. Pankove, "Optical Processes in emiconductors"

(Dover Pub., New York, 1971) chap. 3.

- [13] Y. P. Varshni, "Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors", Physica, 34, 149 (1967).
- [14] N. Graber, H. J. Wagner, and C. F. Schwerdtfger, "On the Site Symmetry of  $\text{Co}^{2+}$  in  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ", J. Phys. Soc. Japan, 46, 1953(1979).
- [15] Thomas M. Dunn, "Crystal Field Theory" (Jhon, Weatherhill, Inc., Tokyo, 1965)

## 저 자 소 개



최 성 휴 (崔 聖 休)

1949년 4월 15일생. 1974년 조선대학교 물리학과 졸업. 1981년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1994년 원광대학교 대학원 물리학과 졸업(이박). 현재 조선대학교 물리학과 교수.

Tel : (062) 230-6635



방 태 환 (房 兌 桓)

1968년 2월 7일생. 1994년 조선대학교 물리학과 졸업. 1996년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 물리학과 박사과정. 현재 성화대학 전기과 전임강사.



김 형 곤 (金 亨 坤)

1950년 2월 5일생. 1974년 조선대학교 물리학과 졸업. 1978년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1989년 전남대학교 대학원 물리학과 졸업(이박). 현재 조선이공대학 전기과 교수.

Tel : (062) 230-8383

E-mail : hgkim@mail.chosun.ac.kr