

# CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Co<sup>2+</sup> 단결정의 광학적 특성

論文

49C - 7 - 2

## Optical Properties of CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Co<sup>2+</sup> Single Crystal

金亨坤\* · 金南伍\*\* · 孫京春\*\*\*

(Hyung-Gon Kim · Nam-Oh Kim · Kyeong-Choon Son)

**Abstract** – The CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Co<sup>2+</sup> single crystals were grown by the chemical transport reaction method using iodine as a transport agent. The CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Co<sup>2+</sup> single crystals were crystallized into a defect chalcopyrite structure. The optical energy gap of the CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Co<sup>2+</sup> single crystals was found to be 3.377 eV and 2.924 eV, respectively, at 300 K. Blue emission with peaks in 456 nm ~ 466 nm at 280 K was observed in the CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal. Optical absorption and emission peaks due to impurities in the CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Co<sup>2+</sup> single crystal were observed and described as originating from the electron transition between energy levels of the Co<sup>2+</sup> ion sited at the T<sub>d</sub> symmetry point.

**Key Words** : Optical absorption(광흡수), Optical energy gap(광 에너지 갭), Crystal field parameter(결정장 매개변수)

### 1. 서 론

결함(defect) chalcopyrite 구조인 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정은 대역폭 밴드 갭(wide direct band gap) 반도체로서 가시광 영역에서 광전자 장치에 응용성이 크게 기대되는 유용한 재료이다. CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 화합물을 석영관 내에서 합성할 때 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 화합물의 구성요소인 Aluminum과 석영관 사이에 환원반응이 일어나서 화학량론(stoichiometric)을 만족한 조성을 갖는 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 화합물의 합성이 어렵다. 또한, 봉입된 앰풀(ampoule) 내에서 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정을 성장시킬 때 관내의 sulfur 증기압을 제어하기가 어렵기 때문에 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 성장이 어려워서, CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에 대한 연구는 기본 물성에 대한 연구도 모두 이루어지지 못하고 있는 실정이다. CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 결정에 대한 연구는 Range et al.[1]은 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 결정을 성장시키고, 결정 구조가 결함 chalcopyrite 구조이며 격자상수가  $a = 5.56 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.32 \text{ \AA}$ 임을 보고하였다. Syrol과 Tezlevan[2]은 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 분말을 합성하고 반사(reflectivity) 스펙트럼을 측정하였으며, 에너지 밴드 구조를 구하고 직접천이형 에너지 갭이 4.40 eV 임을 발표하고 있다. Burlakovet et al.[3]은 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에서 Raman 스펙트럼을 측정하여 order-disorder 상전이(phase transition)에 대한 연구를 발표하고 있다. Jim과 Kim[4]은 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정을 성장시키고, 280 K에서 462 nm에 푸른 광발광(blue photoluminescence)을 관측했으며, 처음으로 광학적 에너지 갭(optical energy gap)이 17 K에서 3.577

eV임을 실험적으로 관측하여 보고했다.

본 논문에서는 아직까지 규명되지 않은 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 광학적 특성을 규명하고, cobalt를 불순물로 첨가될 때 광학적 특성의 변화를 규명하기 위하여 화학수송 방법(chemical transport reaction method)으로 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Co<sup>2+</sup> 단결정을 성장시켰다. 성장된 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Co<sup>2+</sup> 단결정의 결정구조를 구하고, 광흡수(optical absorption)와 광발광스펙트럼을 측정하고 해석하여 광학적 에너지 갭을 구하고 광전이(optical transition) 기구임을 규명하였다.

### 2. 실험 및 측정

CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Co<sup>2+</sup> 단결정은 99.9999 %의 cadmium, aluminum, 그리고 sulfur를 출발물질로 하고, 99.999 %의 iodine을 수송물질(transport material)로 사용하여 화학수송 방법으로 성장 시켰다. 내부를 깨끗이 처리한 투명석영관내에 mole비로 정량한 시료와 수송물질인 iodine(6 mg/cc)을 넣고  $2 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 의 진공으로 봉입하여 단결정 성장용 앰풀을 만들었다. 이때, 화학량론적 조성을 갖는 시료를 얻기 위하여 sulfur를 5 ~ 15 mole% 과잉으로 첨가하였고, 불순물 물질로 99.9 %의 CoI<sub>2</sub>를 2 mole% 첨가하였으며, aluminum과 석영관의 반응을 방지하기 위하여 시료증발부 위를 고순도 탄소로 절연막을 입혔다. 단결정 성장용 앰풀을 2 zone 전기로의 중앙에 장치하고, 결정성장 부분을 세척한 후[5] 시료 증발부의 온도를 950 °C로 결정성장부의 온도를 850 °C로 하여 8일간 유지할 때  $1.3 \times 5 \times 6 \text{ mm}$  정도 크기의 무색 투명한 결정이 성장되었다. 성장된 단결정의 조성을 EDAX와 EPMA로 측정하여 ±2%의 화학량론 비율을 만족하는 단결정만 실험에 사용했으며, 첨가된 cobalt 불순물의 농도는 0.62 mole%로 주어졌다. CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Co<sup>2+</sup> 단결정의 광학적 구조는

\* 正會員 : 朝鮮理工大學 電氣科 教授 · 理博

\*\* 正會員 : 朝鮮理工大學 電氣科 專任講師 · 工博

\*\*\* 正會員 : 朝鮮大 인터넷創業保育센터

接受日字 : 1999年 12月 31日

最終完了 : 2000年 6月 15日

X-ray 회절무늬를 해석하여 구하였으며, 광흡수는 극저온 장치(Air product, CSA-202B)를 장착한 UV, VIS, NIR-Spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여 10 K ~ 300 K의 온도범위와 200 nm ~ 3200 nm의 입사광 파장영역에서 측정했다. 광발광 스펙트럼은 1200 grooves/mm의 grating, f = 0.85 m double monochromator(Spex, 1403), PM tube(RCA, C31034), Ge-detector(Noth Coast Science Corp., EO-817L), 극저온장치로 구성된 광발광 측정장비를 사용하여 측정했다. 광발광 측정시 여기광원으로는 Cd-He Laser(LiConix)의 325 nm-line을 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 결정구조와 광학적 에너지 캡

CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 분말에서 구한 X-ray 회절무늬는 그림 1과 같다. 그림 1의 회절 무늬를 해석하여 구한 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 결정구조는 결합 chalcopyrite 구조였으며, 격자상수는 a = 5.559 Å, c = 10.31 Å으로 주어졌다. CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 경우도 결합 chalcopyrite 구조였으며, 격자상수는 a = 5.452 Å, c = 10.194 Å으로 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>에 비하여 줄어들었다.

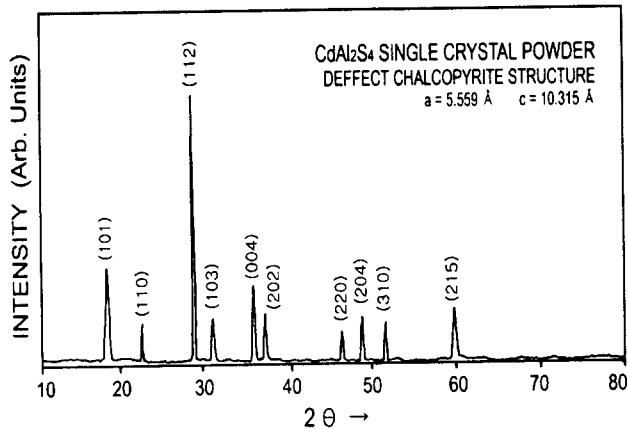


그림 1 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 분말의 구한 X-ray 회절 무늬  
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal powders

CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 광흡수 스펙트럼은 기초흡수단 영역에서 구하면 그림 2와 같이 밴드 에너지 영역에서 급격히 흡수가 증가하고 있어서 직접천이형 밴드 캡(direct band gap)을 갖고 있음을 알 수 있다. 광학적 에너지 캡을 구하기 위하여 광흡수 스펙트럼으로부터 광흡수 계수( $\alpha$ )를 구하고, 입사광 에너지( $h\nu$ )와 직접 밴드 캡 에너지( $E_g$ ) 사이의 관계식[6]

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \quad (1)$$

을 사용하여 에너지 캡을 구하였다. 식(1)을 사용하여 광학적 에너지 캡을 구하기 위하여 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2 \sim h\nu$  사이의 관계를 구하여 그림 3에 나타내었다.

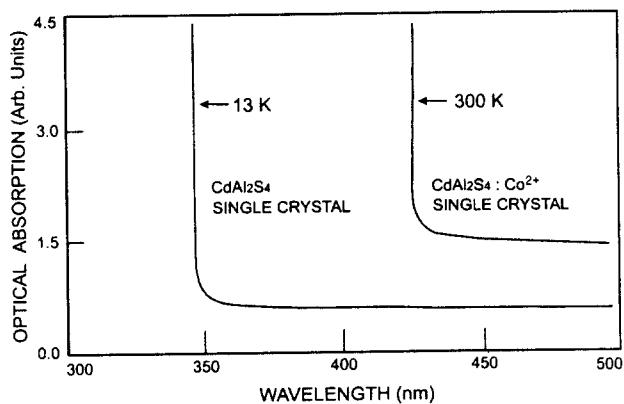


그림 2 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 광흡수 스펙트럼  
Fig. 2 Optical absorption spectra of CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals

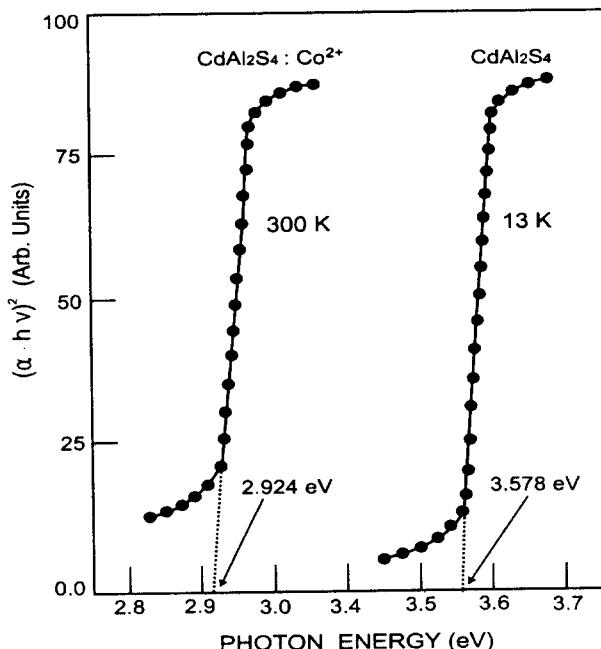


그림 3 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 입사광 에너지  $h\nu$ 에 대한  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 의 작도  
Fig. 3 Plot of the  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  vs the incident photon energy  $h\nu$  in CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals

그림 3에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 외삽법으로 구하면 광학적 에너지 캡이 되며, 13 K에서 구한 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>의 단결정의 광학적 에너지 캡은 3.578 eV 이었으며, CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정은 3.128 eV로 주어졌다. 또한, 300 K에서 구한 CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정은 3.377 eV로 에너지 캡이 주어졌으며, CdAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 경우는 2.924 eV로 주어졌다. 이들 값은 Syrbu와 Tezlevan[2] 반사 스펙트럼으로부터 구한 4.40 eV보다 적은 값으로 이러한 차이는 시료제작 방법과 에너지 캡 측정방법의 차이에서 오는 것으로 보여지며, 이론적으로 에너지 밴드

구조가 계산되어야 만이 알 수 있다. 10 K ~ 300 K까지의 온도영역에서 식(1)을 사용하여 구한 광학적 에너지 갭의 온도의존성을 구하면 Varshni 식[7]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2)$$

으로 잘 표현되었다. 여기서,  $E_g(T)$ 는 T K에서 에너지 갭,  $E_g(0)$ 는 0 K에서의 에너지 갭이고,  $\alpha$  ·  $\beta$ 는 상수이다.  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ 와  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정에서 광학적 에너지 갭의 온도의존성을 구하면 그림 4와 같다. 그림 4의 실험 결과로부터 식(2)을 사용하여  $E_g(0)$ 를 구하면  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$  단결정의 경우는 3.579 eV로 주어지고,  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정에서는 3.148 eV로 주어진다.  $\alpha$  와  $\beta$  및 각 온도영역에서 실험적으로 구한 광학적 에너지 갭의 값은 표 1에 수록하였다.

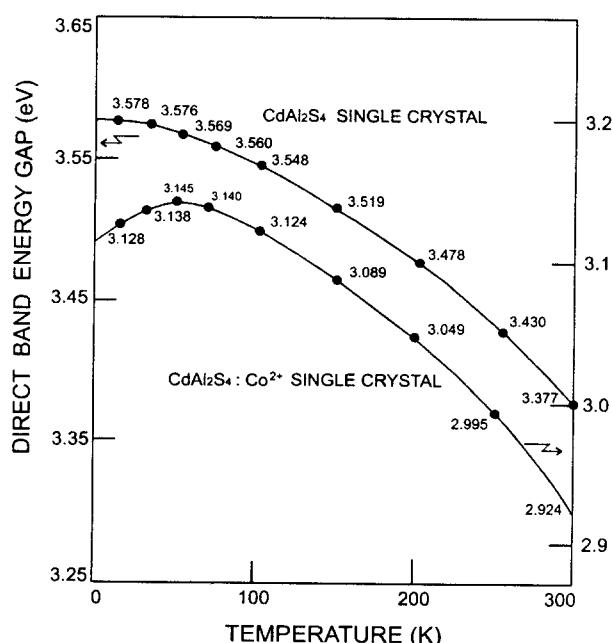


그림 4  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ 와  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정의 광학적 에너지 갭의 온도의존성

Fig. 4 Temperature dependence of optical energy gaps in  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$  and  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  single crystals

그림 4의  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정에서 광학적 에너지 갭의 온도의존성을 보면 50 K까지는 Varshni 식으로 잘 표현되고 있지만 50 K보다 시편의 온도가 낮아지면 에너지 갭이 감소하는 특이한(anomalous) 특성이 나타나고 있다. 이러한 현상은  $\text{AgGaS}_2$  단결정에서[8] 처음으로 보고된 현상으로 3원(ternary) 반도체에서도[9] 자주 나타난다. 광학적 에너지 갭의 온도의존성 현상은 전자-음향자 상호작용과 시료의 팽창(dilatation)으로 설명되고 있지만 이러한 특이한 특성에 대해서는 아직까지 설명되지 못하고 있다. 최근에 Hahn과 Kim[10]은  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  단결정에서 이러한 현상을 발견하고, 이러한 현상은 열팽창의 특이한 특성 때문에 나타나고, 열팽창의 특이한 특성은 단결정의 결합에 의한 깊은 준위(deep level) 때문에 나타남을 규명한 결과에서와 같이  $\text{AgGaS}_2$ 에 cobalt가 불순물로 첨가되면 다수의 결합이  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단

결정 내에 나타나기 때문이라고 해석된다.

표 1  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ 와  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정에 대한 Varshni 방정식에  $\alpha$  ·  $\beta$ ,  $E_g(0)$ 의 값 및 에너지 갭  $E_g(T)$ 의 온도의존성

Table 1 Temperature dependence of energy gap  $E_g(T)$  and values of  $E_g(0)$ ,  $\alpha$  ·  $\beta$  in Varshni equation for  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$  and  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  single crystals (Units: eV)

온도(K)	$\text{CdAl}_2\text{S}_4$			$\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$		
	측정	계산	차이	측정	측정	차이
10	3.578	3.578	0.000	-	-	-
30	3.576	3.575	0.000	-	-	-
50	3.569	3.570	-0.001	3.145	3.143	0.001
70	3.560	3.563	-0.003	3.140	3.138	0.001
100	3.548	3.549	-0.001	3.124	3.127	-0.003
150	3.519	3.517	0.001	3.089	3.098	-0.009
200	3.478	3.476	0.001	3.049	3.056	-0.007
250	3.430	3.429	0.000	2.995	2.997	-0.002
300	3.377	3.377	0.000	2.924	2.919	0.004
	$E_g = 3.579 \text{ eV}$			$E_g = 3.148 \text{ eV}$		
	$\alpha = -0.00179 \text{ eV}$			$\alpha = -0.00232 \text{ eV}$		
	$\beta = 502.06 \text{ K}$			$\beta = -1218.53 \text{ K}$		

### 3.2 $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$ 단결정의 불순물 광흡수

$\text{CdAl}_2\text{S}_4$  단결정에 불순물로 cobalt가 0.62 mol% 첨가된  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정에서 불순물 광흡수를 측정하면 그림 5에 보여준 것 같이 660 nm ~ 760 nm 영역과 1550 nm ~ 1854 nm 영역에서 cobalt 불순물에 기인하는 불순물 광흡수 피크가 나타난다. 이들 피크와 결합 chalcopyrite 구조를 갖는  $\text{ZnGa}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정[11]과  $\text{HgGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정에서[12] cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 피크들은  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ [13] 단결정 내의  $T_d$  대칭점에 위치한  $\text{Co}^{2+}$  이온의 에너지 준위간의 전자전이에 의해 나타남을 알 수 있다.

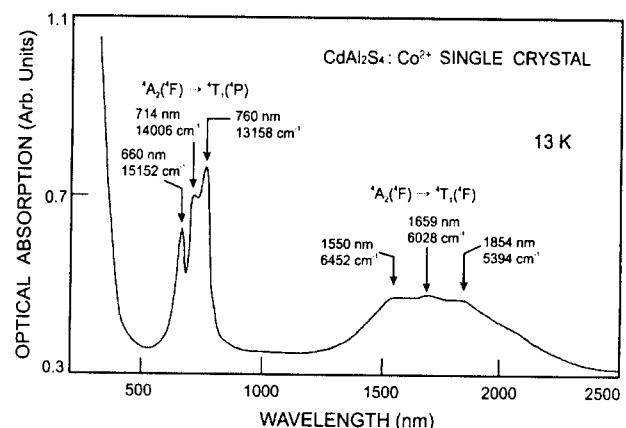


그림 5 13 K에서  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정의 광흡수 스펙트럼

Fig. 5 Optical absorption spectrum of  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  single crystal at 13 K

그림 5의 불순물 광흡수 피크들에 결정장 이론[14]을 적용하여 해석하면 660 nm ~ 759 nm 영역의 피크들은  $\text{Co}^{2+}$ ( $T_d$ ) 이온의 기저준위인  $^4\text{A}_2(^4\text{F})$  준위에서 여기준위인  $^4\text{T}_1(^4\text{P})$  준위로의 전자전이이며, 1550 nm ~ 1854 nm 영역의 피크들은  $^4\text{A}_2(^4\text{F})$  기저준위에서 여기준위인  $^4\text{T}_1(^4\text{F})$  준위로의 전자전이에 해당된다.

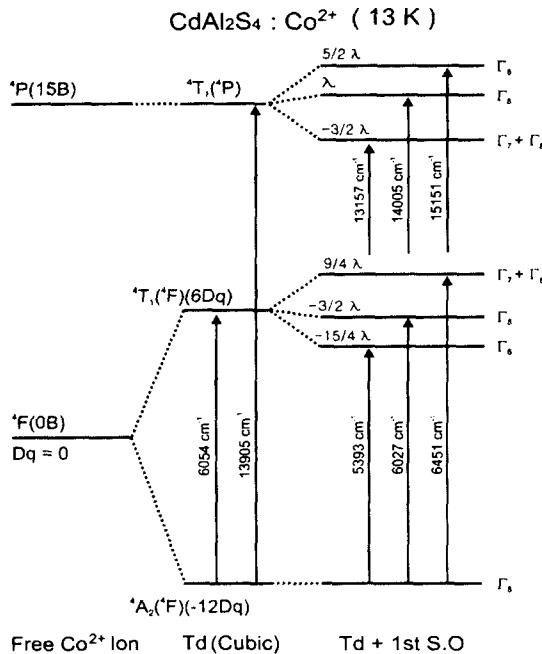


그림 6 13 K에서  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정의  $\text{Co}^{2+}$  이온의 에너지 준위 분리와 전자전이

Fig. 6 Energy level splitting and transition of the  $\text{Co}^{2+}$  ion in  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  single crystal at 13 K

표 2 13 K에서  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정의 불순물 광흡수 피크 위치와 미세구조 관찰(단위:  $\text{cm}^{-1}$ )

Table 2 Fine structure and peak positions of the impurity optical absorption peaks observed in  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  single crystal at 13 K (Units:  $\text{cm}^{-1}$ )

천 0I	미세구조	$\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$	$\text{CuAlS}_2 : \text{Co}^{2+}$ [15]
$^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$	18 Dq	6054	6965
$\rightarrow \Gamma_6$	18 Dq - 15/4 $\lambda$	5393	6290
$\rightarrow \Gamma_8$	18 Dq - 3/2 $\lambda$	6027	6670
$\rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8$	18 Dq + 9/4 $\lambda$	6451	7370
$^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$	15 B + 12 Dq	13905	13439
$\rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_7$	15 B + 12 Dq - 3/2 $\lambda$	13157	12845
$\rightarrow \Gamma_8$	15 B + 12 Dq + $\lambda$	14005	13420
$\rightarrow \Gamma_6$	15 B + 12 Dq + 5/2 $\lambda$	15151	14430
Dq		336	390
$\lambda_0$		-176	-185
B		658	575

이들 양 영역에서 3개의 피크가 나타난 것은  $T_d$  대칭점에 위

치한  $\text{Co}^{2+}$  이온이 1차-스핀궤도 결합효과를 받아서  $^4\text{T}_1(^4\text{P})$  여기준위와  $^4\text{T}_1(^4\text{F})$  여기준위가 각각 3개의 준위로 분리되고  $^4\text{A}_2(^4\text{F})$  기저준위로부터 이들 여기준위로의 전자전이에 의해 불순물 광흡수 피크들이 나타나기 때문이다. 그림 5에서 구한 피크의 에너지 값과 결정장 이론을 적용하여 구한 미세구조를 표 2에 수록하였다.

그림 5의  $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$  전이로부터 구한 결정장 매개변수  $D_q = 335 \text{ cm}^{-1}$ 이고, 1차-스핀궤도 결합 매개변수  $\lambda = -176 \text{ cm}^{-1}$ 이며, Racah 매개변수  $B = 658 \text{ cm}^{-1}$ 로 주어진다. 이들 값과  $\text{CuAlS}_2 : \text{Co}^{2+}$  단결정에서[15] 구한  $D_q = 390 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = -185 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 575 \text{ cm}^{-1}$ 의 값과 비교해 보면 본 실험결과가 타당한 값임을 알 수 있다.  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정에서  $\text{Co}^{2+}(T_d)$  이온의 에너지 준위간의 전자전이의 모형도는 그림 6과 같다.

### 3.3. $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ 단결정의 광발광 스펙트럼

$\text{CdAl}_2\text{S}_4$  단결정 성장시 sulfur를 과잉으로 15 mol% 첨가한 경우(A)와 13 mol% 과잉으로 첨가한 경우(B) 화학량론적 조성을 만족하였으며 2 mol% 과잉의 첨가한 경우(C) 화학량론적 조성에서  $\pm 3\%$  정도 벗어났다. 280 K에서  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ (A),  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ (B),  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ (C)의 단결정에서 광발광 스펙트럼은 그림 7과 같다.

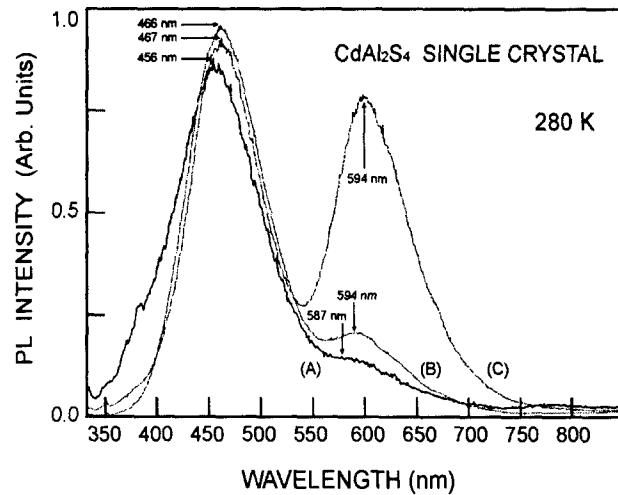


그림 7 280 K에서  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$  단결정의 광발광 스펙트럼

Fig. 7 Photoluminescence spectrum of  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$  single crystal at 280 K

$\text{CdAl}_2\text{S}_4$ (A) 단결정의 경우 그림 7에서 보여준 것과 같이 456 nm에서 푸른 발광 관측되었고 587 nm에서 미약한 오렌지(orange) 발광이 관측되었다.  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ (B) 단결정에서 그림 7에서와 같이 강한 푸른 발광이 466 nm에서 관측되었고 미약한 오렌지 발광이 594 nm에서 관측되었다.  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ (C) 단결정에서는 강한 푸른 발광과 오렌지 발광이 각각 467 nm와 603 nm에서 관측되었다. 과잉으로 첨가한 sulfur량이 감소할

면 그림 8과 같다. 그림 8로부터 푸른 발광의 활성화 에너지를 구하면 0.057 eV이다.  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$  단결정의 n 형이기 때문에 푸른 발광의 활성화 준위는  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$  단결정의 전도대 아래 0.057 eV되는 점에 존재한다. 그러므로 푸른 발광은 이 활성화 에너지가 만드는 0.057 eV의 도우너 준위에서 가전자대위의 깊은 억셉터 준위로의 발광전이에 의해 나타나는 주게-반게(D - A) 짹 방출로 해석된다.

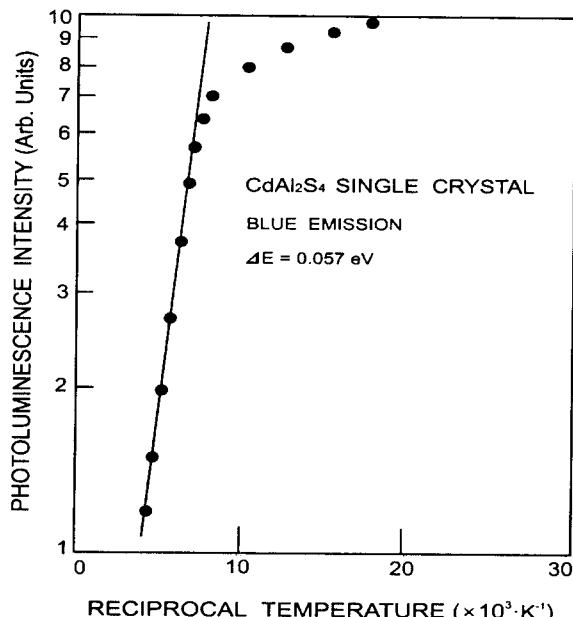


그림 8  $\text{CdAl}_2\text{S}_4(\text{A})$  단결정의 푸른방사 세기의 역-온도의존성  
Fig. 8 Reciprocal temperature dependence of blue emission intensity in  $\text{CdAl}_2\text{S}_4(\text{A})$  single crystal

#### 4. 결 론

화학수송 방법으로 성장시킨  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ 와  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정의 광학적 특성을 규명하기 위한 본 논문에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1)  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정의 결정구조는 결합 chalcopyrite 구조를 보였다.
- (2) 격자상수는  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ 에서  $a = 5.559 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.31 \text{ \AA}$  이였으며,  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정의 경우는  $a = 5.452 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.194 \text{ \AA}$ 로 주어졌다.
- (3) 광학적 에너지 갭은 13 K에서  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$  결정에서는 각각 3.578 eV로 주어졌고, 300 K에서  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정에서는 2.924 eV로 주어졌다. 광학적 에너지 갭의 온도의존성은 Varshni 식으로 잘 표현되었으나  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정의 경우는 300 K에서 50 K로 시편의 온도가 감소할 때 에너지 갭이 증가되고 있었으나 50 K에서 10 K로 시편의 온도가 감소될 때는 에너지 갭이 증가되는 특이한 특성이 나타났다.
- (4)  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정에서 불순물 광흡수 피크를 관측했으며, 이 불순물 흡수 피크의 근원이  $T_d$  대칭점에 위치한  $\text{Co}^{2+}$  이온의 에너지 준위간의 전자방출에 의해  $\text{CdAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  단결정에서 불순물 광흡수가 나타남을 결정장 이론을 적용하여 규명하였다.

#### 감사의 글

본 논문은 1999년도 조선이공대학 학술연비의 지원으로 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. J. Range, W. Becker and A. Weiss, "Über hochdruckphasen des  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$ ,  $\text{HgAl}_2\text{S}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CdAl}_2\text{Se}_4$  und  $\text{HgAl}_2\text{Se}_4$  mit spinell struktur," Z. Naturforsch., Vol. 23B, pp. 1009-1015, 1968.
- [2] N. N. Syrbu and V. E. Tezlevan, "Energetic band structure and optical spectra of  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  and  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$  crystals," Physica., Vol. 210B, pp. 43-50, 1995.
- [3] I. I. Burlakov, Y. Raptis, V. V. Ursakj, E. Anastassakis and I. M. Tiginyanu, "Order-disorder phase transition in  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$  under hydrostatic pressure," Solid state commun., Vol. 101, pp. 377-382, 1997.
- [4] Moon-Seog Jin and Wha-Tek Kim, "Blue photoluminescence of  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$  single crystal," Appl. Phys. Letts. Vol. 70, pp. 484-487, 1997.
- [5] C. Paorici, L. Zanotti and G. Zuccalli, "A temperature variation method for the growth of chalcopyrite crystals by iodine vapour transport," J. Cryst. Growth, Vol. 43, pp. 705-711, 1978.
- [6] I. I. Pankove, "Optical processes in semiconductors," Dover Pub., New York, pp. 35-41, 1971.
- [7] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," Physica., Vol. 34, pp. 149-155, 1967.
- [8] P. W. Yu, W. J. Anderson and Y. S. Park, "Anomalous temperate dependence of the energy gap of  $\text{AgGa}_2\text{S}_4$ ," Solid state commun. Vol. 13, pp. 1883-1890, 1973.
- [9] Suk-Ryong Hahn and Wha-Tek Kim, "Anomalous composition and temperature dependence of the energy gap of  $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$  mixed crystals," Phys. Rev., Vol. 27B, pp. 5129-5136, 1983.
- [10] Wha-Tek Kim, to be Published Phys. Rev. B.
- [11] Wha-Tek Kim, Chang-Sub Chung, Young-Geun Kim and Moon-Seog Jin, "Optical absorption of  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$  single crystals," Phys. Rev. Vol. 38B, pp. 2166-2171, 1988.
- [12] Wha-Tek Kim, Gi-Jun Cho, Chang-Sub Kim and Chang-Dae Kim, "Impurity optical absorption of  $\text{MgGa}_2\text{Se}_2 : \text{Co}^{2+}$  single crystals," Phys. Rev. Vol. 43B, pp. 14285-14289, 1988.
- [13] Moon-Seog Jin, Wha-Tek Kim, "Blue Photo-luminescence of  $\text{CdAl}_2\text{S}_4$  single crystal," Appl. Phys. Lett. Vol. 70(4), pp. 484-489, 1999.
- [14] S. Sugemo, Y. Tanabe and H. Kamimura, "Multiplets of transition metal ions in crystals", Academic Press., New York, pp. 106-112, 1970.
- [15] A. Arsenkov, T. Kai, N. Nishikawa and K. Sato, Jap. J. Appl. Phys. Vol. 32, pp. 516-522, 1993.

## 저 자 소 개



김 형 곤 (金 亨 坤)

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

Tel : 062-230-8383

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



손 경 춘 (孫 京 春)

1973년 3월 5일생. 1998년 조선대 전기공학과 졸업. 2000년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 조선대 인터넷창업보육센터

Tel : 062-230-7668

E-mail : everest@stmail.chosun.ac.kr



김 남 오 (金 南 伍)

1967년 2월 9일생. 1994년 조선대 공대 전기공학과 졸업. 1996년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 현재 조선이공대학 전기과 전임강사

Tel : 062-230-8388

E-mail : nokim@mail.chosun-c.ac.kr