

## $\text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$ 단결정의 광학적 에너지 갭 특성

### Optical energy gap properties of $\text{Co}^{2+}$ -doped $\text{In}_2\text{S}_3$ single crystal

김형곤 · 김남오\* · 최영일\*\* · 이경섭\*\*\*

\* 조선이공대학 전기과, \*\* 조선이공대학 전자정보과, \*\*\* 동신대학교 전기전자공학부

Hyung-Gon Kim · Nam-Oh Kim · Young-Il Choi · Kyoung-Sub Lee

\* Chosun College \*\* Chosun College \*\*\* Dongshin University

#### Abstract

$\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  및  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystal은  $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{S} + \text{ZnS}$ 를 출발물질로 하여 ( $\text{ZnCl}_2 + \text{I}_2$ )을 수송매체로 사용한 chemical transport reaction method로 성장시켰다. 성장된 단결정은 tetragonal structure를 갖고 298 K에서 indirect optical energy gap은 2.240 eV, 1.814 eV로 각각 주어졌고, direct optical energy gap은 2.639 eV, 2.175 eV로 각각 주어졌다.  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystal에서 impurity optical absorption peaks가 나타났으며, 이들 peaks의 origin은  $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$  ion의 energy level간의 electron transition임을 crystal field theory를 적용하여 규명하였다.

#### 1. 서 론

Structural defect를 갖고 있는 III<sub>2</sub>-VI<sub>3</sub> compounds의 하나인  $\text{In}_2\text{S}_3$  compound semiconductors는 420 °C 이하에서는 안정한  $\beta$ -type(tetragonal structure)가 되고, 420 °C에서 754 °C까지는  $\alpha$ -type(cubic structure)이 되며, 754 °C 이상에서는  $\gamma$ -type(trigonal structure)으로 존재한다[1].  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  single crystal은 상온에서 전기적 광학적 특성이 안정하고, energy gap이 1.98 eV 이상임으로[2] 가시광 영역에서 광전감도가 높고 강한 형광을 내는 useful material로 응용가능성이 크지만,  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  single crystal 내부에 포함된 structure defect로 인하여 energy gap이 큰 양질의 단결정 성장이 어려워져 충분한 연구가 이루어지지 못하고 있었으나, 최근 defect를 이용한 defect engineering이[3] 제기됨에 따라 흥미 있는 물질로 부상되고 있다.

특히 3d 전이원소의 하나인 cobalt를 불순물로 첨가할 때 광학적 특성 변화는 near infrared region에서 응용성이 증대되기 때문에  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystal에 대한 연구를 본 연구실에서 보고한 바 있다[4]. 그러나 cobalt impurity에 의한 impurity optical absorption peaks의 origin에 대한 해석은 이루어지지 못했다.

본 연구에서는  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  single crystal을 sulfur를 15% 과잉으로 첨가하고 미량의 ZnS를 첨가하여 chemical transport reaction method로 indirect

energy gap이 2.24 eV인  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  single crystal을 성장시켜 optical properties를 규명하였다. 또한,  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystal을 성장시켜 cobalt 불순물에 의한 impurity optical absorption을 정밀 측정하고 crystal field theory를[5] 적용하여, 이들 impurity optical absorption peaks의 origin을 규명하였다.

#### 2. 실험

$\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  single crystal은 고순도(5N)의  $\text{In}_2\text{S}_3$  powder에 sulfur를 15% 과잉으로 첨가하고, ZnS powder를 5mol% 첨가하여 만든 시료를 사용하여 chemical transport reaction method로 성장시켰다. 성장시 transport material로는  $\text{ZnCl}_2$ 에 Iodine을 10% 첨가하여 사용하였으며, 시료증발부의 온도는 830 °C, 단결정 성장부의 온도는 670 °C로 하여 7일간 성장시킬 때 6mm×5mm×3mm 크기의 단결정이 성장되었다.  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystal의 경우는 cobalt metal[4N]을 2mol% 정도 출발 물질에 첨가했다. 성장된 단결정은 tetragonal structure를 갖고 lattice constant는  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  single crystal의 경우  $a = 7.725 \text{ \AA}$ ,  $c = 32.662 \text{ \AA}$ 으로 주어졌고,  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystal의 경우는  $a = 7.945 \text{ \AA}$ ,  $c = 32.975 \text{ \AA}$ 으로 주어졌다. 성장된 단결정의 조성을 ICPA, EDXA로 분석하여  $\pm 3\%$ 의 오차 범위에서 stoichiometric 조성을 만족한 시료만 실험에 사용하였다. 성장된 광흡수 측정용 시료는 성장된 단결정의 자연면 평행하게 평판으로 연마하여 사용했다. 광흡수 측정은 Cryogenic

system(Janis SVT-400)을 장착한 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (Hitachi U-3501)을 사용하여 200 nm ~ 3200 nm 영역에서 측정했고, 2700 nm ~ 3700 nm 영역에서는 FT IR Spectrometer(Bomen DA-8)를 사용하여 측정한 후 보정 하였다.  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  single crystal에서 impurity optical absorption 측정은  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  single crystal을 standard로 하여 측정하였으며, 정확한 impurity optical absorption을 얻기 위하여 2차미분 spectrum을 측정하여 보정하였다.

### 3. 실험결과

$\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  single crystal의 fundamental absorption 영역에서 optical coefficient를 구하고 optical energy gap을 구하기 위하여 optical energy gap( $E_g$ )과 optical absorption coefficient ( $\alpha$ ) 사이의 관계식[6]

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

을 사용했다. 여기서,  $h\nu$ 는 입사광 energy이고,  $n = 1/2$ 일 때 indirect optical energy gap이 되고,  $n = 2$ 일 때 direct optical energy gap이 된다.  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  및  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  single crystal의 optical energy gap을 식(1)을 사용하여 구하기 위하여, 입사광 energy( $h\nu$ )와  $(\alpha \cdot h\nu)^n$ 의 관계를 구하면 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서  $(\alpha \cdot h\nu)^n = 0$  인점에서  $h\nu = E_g$ 가 됨으로  $n = 1/2$ 인 indirect energy gap은  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  single crystal 경우 2.240 eV이고  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  single crystal의 경우는 1.814 eV로 주어진다.  $n = 2$ 인 direct energy gap은  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  single crystal의 경우 2.639 eV이고,  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  single crystal의 경우는 2.175 eV로 주어졌다. 298 K에서 구한 이들 optical energy gap의 값은 Irie 등이 구한[7] indirect energy gap이 1.98 eV이고 direct optical energy gap이 2.28 eV인 값과 비교해 보면 약 13~15% 정도 큰 값이다. 이러한 현상은  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  single crystal 성장시 ZnS를 첨가하고, 파잉의 sulfur 분위기에서 결정을 성장시켰기 때문이라고 생각된다.

5 K에서 298 K의 온도영역에서  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  및  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  single crystal의 optical energy gap을 구하고, 이들 optical energy gap의 temperature dependence를 구하면 indirect energy gap의 경우 Fig. 2, direct energy gap의 경우 Fig. 3과 같이

$$E_g(T) = E_g(0) - \delta T \quad (2)$$

으로 주어진다. 여기서,  $E_g(0)$ 는 0 K에서 optical energy gap이고  $\delta$ 는 optical energy gap의 temperature coefficient 이다.  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  및  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  single crystal의 indirect optical energy gap의 경우 Fig. 2에서 보여준 것 같이  $E_g(0)$ 는 각각 2.555 eV, 2.122 eV로 주어지고  $\delta$ 는  $10.5 \times 10^{-4}$  eV/K,  $10.4 \times 10^{-4}$  eV/K로 각각 주어지고, direct optical energy gap의 경우 Fig. 3에서 보여준 것 같이  $E_g(0)$ 는 각각 2.945 eV, 2.475 eV로 주어지고  $\delta$ 는  $10.2 \times 10^{-4}$  eV/K,  $10.1 \times 10^{-4}$  eV/K로 각각 주어진다. 이들 값은 Kambas 등이[8] 구한 값인  $\delta = 10.2 \times 10^{-4}$  eV/K와 잘 일치하고 있다.

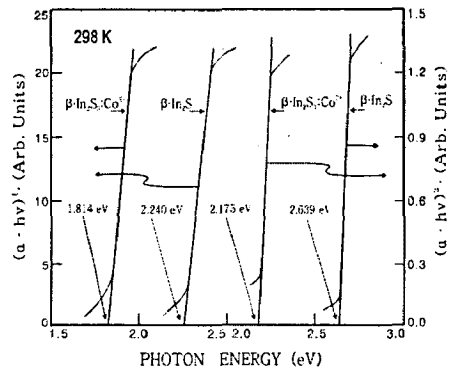


Fig.1. Plots of  $(\alpha \cdot h\nu)^n$  vs. incident photon energy ( $h\nu$ ) for the  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  and  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  single crystals.

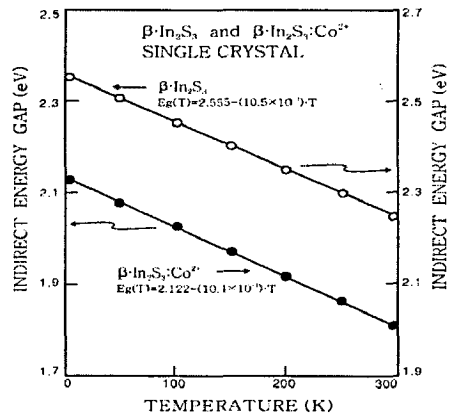


Fig.2. Temperature dependence of the indirect optical gaps in  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  and  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  single crystals.

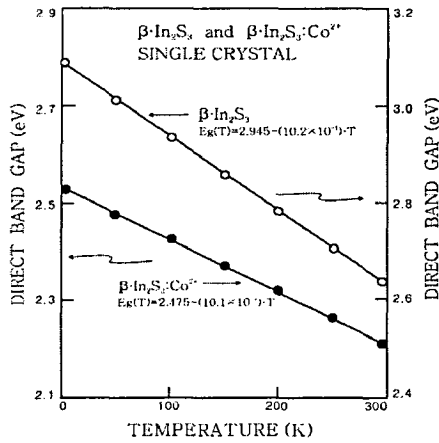


Fig.3. Temperature dependence of the direct optical gaps in  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  and  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystals.

200 nm ~ 3700 nm 영역에서 구한  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  및  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystal의 optical absorption spectrum은 Fig. 4와 같다. Band edge에서 fundamental absorption edge가 나타나고 있으며,  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  single crystal의 경우 2800 nm ~ 3150 nm 영역에서 broad한 defect peak(D)가 나타나고 있다. 이러한 defect peak는 같은 defect compound인  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  single crystal에서 Ga vacancy에 의해 나타나는 0.4 eV의 defect peak와[9] 같이 Indium vacancy에 의해 나타나는 defect peak로 해석할 수 있다.

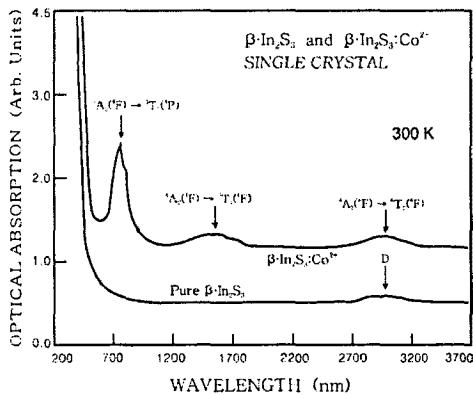


Fig.4. Optical absorption spectrum of the  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  and  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystals.

$\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystal의 경우, 675 nm ~ 830 nm 영역과 1300 nm ~ 1900 nm 영역 및 2800 nm ~ 3200 nm 영역에서 cobalt 불순물에 의한 impurity optical absorption peak가 나타나고 있다. 이들 peaks와  $\text{CdIn}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  single crystal과[11]  $\text{CuAl}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  single crystal에서  $\text{Co}^{2+}$  ion에 의한 impurity optical absorption peaks와 비교해 보면 Td symmetry site에 위치한  $\text{Co}^{2+}$  ion의 energy level간의 electron transition에 해당된다. 그러므로 675 nm ~ 830 nm 영역은  ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_2(4F)$  전이, 1300 nm ~ 1900 nm 영역은  ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_2(4F)$  전이로 볼 수 있다.

$\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystal은 tetragonal을 갖고, Indium atom의 site symmetry는  $C_{2v}$ ,  $C_s$ 이기 때문에[12], 불순물로 첨가된 Cobalt는 Indium atom과 대치됨으로 Cobalt atom의 site symmetry는  $C_{2v}$ ,  $C_s$  symmetry가 될 것이다. 그러나 Fig. 4의 impurity optical absorption peaks는 Td symmetry site에 위치한  $\text{Co}^{2+}$  ion의 특성을 나타내고 있다. 이러한 현상은 Td symmetry가 Td  $\rightarrow D_{2d} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_s$  symmetry의 low symmetry로 변화되지만,  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystal 내부에 포함되어 있는 structural defect로 인하여 low symmetry의 미세한 peaks에 특성이 나타나지 않고 Td symmetry 특성만 근사적으로 나타난 것으로 볼 수 있다. 그러므로 첨가된 Cobalt 불순물은  $\text{Co}^{2+}$  ion 상태로  $\text{In}^{3+}$  ion이 위치한 점에 들어가게 되며,  $\text{Co}^{2+}$  ion은 acceptor로 작용한다.

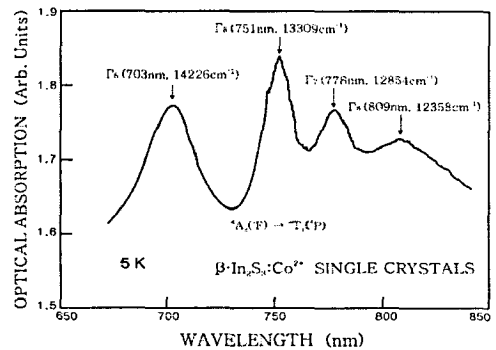


Fig.5. Impurity optical absorption spectrum of the range 650 nm ~ 850 nm of  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystals.

Fig. 4에서 보여준  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystal의 impurity optical absorption peaks의 origin을 규명하기 위하여 저온에서 주의 깊게  ${}^4A_2(4F) \rightarrow$

${}^4T_1(4P)$  영역을 측정하면 Fig. 5와 같이 703 nm, 751 nm, 778 nm, 그리고 809 nm의 4개의 peaks로 분리된다. 이들 peaks는  $Co^{2+}(Td)$  ion의  ${}^4T_1(4P)$  level이 1st-order spin-orbital coupling effect와 2nd-order spin-orbital coupling effect에 의해서  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_8$ ,  $\Gamma_7$ , 그리고  $\Gamma_8$  준위로 분리되고 기저준위인  ${}^4A_2(4F)$  준위에서 이들 여기준위로의 electron transition에 의해 나타나는 peaks로 해석된다. 이들 peaks의 값으로부터 구한 Racah parameter  $B = 591 \text{ cm}^{-1}$ 로 주어진다.

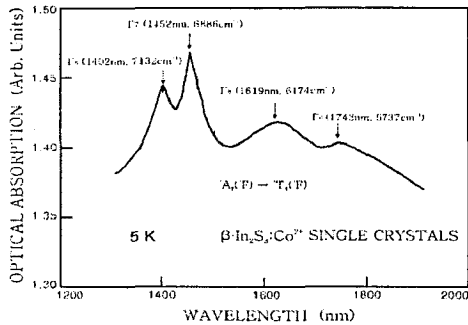


Fig.6. Impurity optical absorption spectrum of the range 1200 nm ~ 2000 nm of  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystals.

Fig. 6은  ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_1(4F)$  전이가 1402 nm, 1452 nm, 1619 nm, 그리고 1743 nm의 4개의 peaks로 분리되어 나타난 peaks이다. 이들 peaks는  $Co^{2+}(Td)$  ion의  ${}^4T_1(4F)$  level이 1st-order spin-orbit coupling effect와 2nd-order spin-orbit coupling effect에 의해서  $\Gamma_8$ ,  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_8$ , 그리고  $\Gamma_6$  준위로 분리되고 기저준위인  ${}^4A_2(4F)$  준위에서 이들 여기준위로의 electron transition으로 나타난 peaks로 해석된다. 이들 peaks의 값으로 구한 crystal field parameter  $Dq = 363 \text{ cm}^{-1}$ 이고 1st-order spin coupling parameter  $\lambda_2 = -212 \text{ cm}^{-1}$ 로 주어진다. 이들  $Dq$ 와  $\lambda$  값은  $\text{CdIn}_2\text{S}_4 : \text{Co}^{2+}$  및  $\text{CuAlS}_2 : \text{Co}^{2+}$  single crystal에서 각각  $Dq$ 는  $296 \text{ cm}^{-1}$ ,  $390 \text{ cm}^{-1}$ 인 값과  $\lambda$ 는 각각  $-133 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-185 \text{ cm}^{-1}$ 인 값과 비교해 보면 타당한 값이다.  ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_2(4F)$  전이는 Fig. 7에서 보여준 것 같이 2841 nm, 2925 nm, 3039 nm, 그리고 3117 nm의 4개의 peaks로 분리되며,  $Co^{2+}(Td)$  ion의  ${}^4T_1(4F) \rightarrow {}^4T_1(4P)$ ;  ${}^4T_1(4F)$  전이에서와 같이  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_8$ ,  $\Gamma_6$ , 그리고  $\Gamma_8$  준위로 분리되고,  ${}^4A_2(4F)$  기저준위에서 이들 여기준위로의 electron transition으로 해석된다.

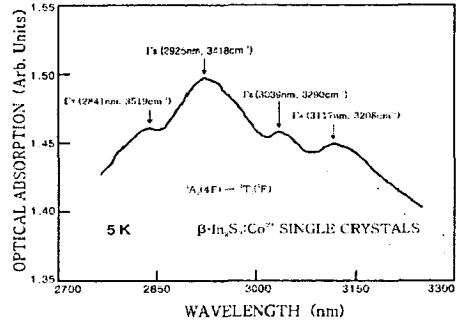


Fig.7. Impurity optical absorption spectrum of the range 2700 nm ~ 3300 nm of  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystals.

Fig. 5, Fig. 6, 그리고 Fig. 7의 측정치를 기준으로 하여  $Co^{2+}(Td)$  ion의 energy level splitting과 electron transition의 모형을 구하면 Fig. 8과 같다.

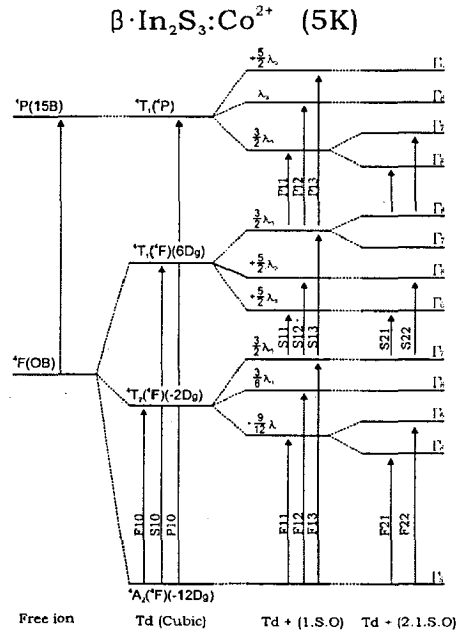


Fig.8. Energy level splitting and electron transition of a  $Co^{2+}$  ion in  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 : \text{Co}^{2+}$  single crystals.

#### 4. 결론

Defect structure를 갖는  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  및  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3 :$

Co<sup>2+</sup> single crystal을 chemical transport reaction method로 성장시키고 optical absorption을 측정하였다. 298 K에서 측정한 optical energy gap은 indirect optical energy gap을 갖고 있었으며  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$ 의 경우 2.240 eV 였고,  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 의 경우 1.814 eV로 주어졌다. Direct band gap은  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3$ 의 경우 2.639 eV 였으며,  $\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 의 경우 2.175 eV로 주어졌다.

$\beta \cdot \text{In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  single crystal에서 Cobalt impurity에 의한 impurity optical absorption peaks 나타났으며, 이들 peaks의 origin은 근사적으로 Td symmetry site에 위치한 Co<sup>2+</sup> ion의 energy level 간의 electron transition 임을 규명했다.

#### 참 고 문 헌

- [1] D. Diehl and R. Nitsche; J. Crystal Growth 20, 38(1973).
- [2] R. H. Bube; J. Phys. Chem. Solids 10, 333(1959).
- [3] S. I. Radautsan and I. M. Tiginya; Jpn. J. Appl. Phys. 32(s32-9), 5(1993).
- [4] Wha-Tek Kim, Wang-Sub Lee, chang-Sub Chung, and Chang-Dai Kim; J. Appl. Phys. 63, 5472(1988).
- [5] Y. Tanabe and S. Sugano; J. Phys. Soc. Jpn. 9, 753(1954); 9, 766(1954).
- [6] J. I. Pankove; "Optical processes in semiconductors" (Dover Pub., 1971, New York). p.34~42.
- [7] H. Nakanishi, S. Endo and T. Irie; Jpn. J. Appl. Phys. 19(S19-3), 261(1980).
- [8] K. Kambas, A. Anagrostopoulos, S. Ves, B. Ploss and J. Spyridelis; Phys. stat. Sol.(b), 127, 201(1985).
- [9] T. Ando and K. Kase; Solid State Comm. 18, 303(1992).
- [10] M. Ueno, H. Nakanishi and T. Irie; J. Phys. Soc. Jap. 44, 2013(1978).
- [11] K. D. Kundra and S. Z. Ali; Phys. Stat. Sol.(a), 36, 517(1976).
- [12] M. Lax; "Symmetry principle in solid state and molecular physics" (Jonn and Sons, 1974, New York). p. 176.