

# HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 광학적 특성

## Optical properties of HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal

김형곤\*, 김남오\*, 김병철\*, 최영일\*\*, 김덕태\*\*\*, 현승철\*\*\*\*방태환\*\*\*\*, 이경섭&, 구할본&&

H. G. Kim\*, N. O. Kim\*, B. C. Kim\*, Y. I. Choi\*\*, D. T. Kim\*\*\*, S. C. Hyun\*\*\*\*,

T. H. Bang\*\*\*\*, K. S. Lee&, H. B. Gu&&

### Abstract

HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystals were grown by the chemical transport reaction method. The HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal crystallized into a defect chalcopyrite structure ( $I\bar{4}$ ). The lattice constants of the single crystal were found to be  $a = 5.635 \text{ \AA}$  and  $c = 10.473 \text{ \AA}$ . The direct and indirect optical energy gaps were found to be 2.84 eV and 2.78 eV, respectively. Photoluminescence peaks of HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystal were observed at 2.37 eV, 2.18 eV, and 1.81 eV. In the single crystal, the donor level of 0.25 eV, the acceptor levels of 0.97 eV and 0.41 eV were obtained by TSC, PICTS, and absorption measurements. The photoluminescence peaks were analyzed to relate to the indirect conduction band, the donor level, and the acceptor levels.

**Key Words** : HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Chemical transport reaction method, Defect chalcopyrite structure,

Optical energy gaps, Photoluminescence

### 1. 서 론<sup>1)</sup>

Defect chalcopyrite 구조를 갖고 있는 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정은 공간군이  $I\bar{4}$  이고[1,2], 직접전이형 에너지 띠 간격이 2.85 eV이며, 간접전이형 energy gap 이 2.80 eV로[3] 가시광 영역에서 광전감도가 높아서 In/HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 소자 등의[4] 연구가 보고되어 있다. 그러나 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 성장은 sulfur의 증기압과 Hg 증기압의 제어가 어렵기 때문에 결정성장이 용이하지 않아[5] 아직까지 많은 연구가 보고되고 있지 않다. 최근에 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정이 mid-IR

영역(4~12  $\mu\text{m}$ )에서 femtosecond 광학 소자[6-8]에 응용됨으로써, HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 기본물성에 대한 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 아직까지 규명하지 못한, 몇가지 광학적 특성을 규명하기 위하여 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정을 고순도의 Ga, S, HgCl<sub>2</sub>, 그리고 HgS를 출발물질로한 화학수송법(CTR)으로 성장시켰다. 성장된 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에서 결정구조를 구하고 광흡수특성을 측정하였으며, 광발광 특성을 측정하고 deep level(깊은준위)을 측정하여 광발광기구를 규명하였다[9-11].

### 2. 실험

#### 2.1 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 성장

HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정은 iodine을 수송매체로 사용한 화학수송법(CTR)으로 성장시켰다. 깨끗이 세척된 투명석영판(내경 10 mm, 두께 2 mm)내에 출발물질인 Ga(6N), S(5N), HgCl<sub>2</sub>(5N), 그리고 HgS(4N)

\* : 조선이공대학 전기학과

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

\*\* : 조선이공대학

\*\*\* : 동아인재대학

\*\*\*\* : 성화대학

& : 동신대학교

&& : 전남대학교

를 평량하여 넣은 후  $\sim 10^{-6}$  torr의 진공으로 봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이와 같이 준비된 성장용 ampoule을 단결정 성장용 2단 수평로의 중앙에 장치하고 시료중발부의 온도를  $700 \pm 10^\circ\text{C}$ , 결정성장부의 온도를  $800 \pm 10^\circ\text{C}$ 로 24시간 유지시켜서 결정성장부를 깨끗이 세척한 후, 결정성장부의 온도를  $800 \pm 10^\circ\text{C}$ 로 하고, 시료중발부의 온도를  $900 \pm 10^\circ\text{C}$ 로 240시간 유지하여  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  단결정을 성장시켰다. 이 때 수송매체로 사용한 iodine은 4 mg/cc로 하였다. 성장된 단결정은 약간 노란색을 띤 투명한 단결정으로 크기는 3 mm  $\times$  6 mm  $\times$  7 mm 정도이었다.

### 2.2 $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ 단결정의 특성측정

성장된 단결정의 조성은 주사선 전자현미경에 부착된 EDXA(Hitachi, S-4700)를 사용하여 측정하였으며, 결정구조는 X-ray diffractometer(Rigaku, D/Max-2400)를 이용하여 측정하였고 측정된 데이터의 회절선을 기록하고 분석하였다. 광흡수 특성은 저온장치(APD, CSA-202B)를 부착한 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여, 200 ~ 3200 nm 까지의 광입사 에너지 영역과 10 ~ 300 K의 온도 영역에서 측정하였다. 광발광 특성은 double grating monochromater (Spex-1403,  $f=0.85$  m)와 PM tube(RCA, C31034), Ge detector(North coast, EO-817L), 그리고 cryostat(APD, CSA-202B)로 구성된 광발광 특성 측정장치를 사용하여 측정했다.  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  단결정에서 deep level은 TSC(Thermally Stimulated Current)방법과 PICTS(Photo-induced Current Transient Spectroscopy)방법을[12] 사용하여 측정했다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ 단결정의 조성과 결정 구조

성장된  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  단결정의 조성을 EDXA로 분석하면 출발물질에서  $\text{HgCl}_2$ 와  $\text{HgS}$ 의 비에 따라, 표 1에 제시된 것과 같이 4종류의  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  단결정이 성장되었다. 화학조성비를 만족하는  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ (A) 단결정의 경우 조성을 atomic %로 표시하면, Hg가 42.63 %, Ga가 29.74 %, 그리고 Cl이 0.80 % 포함되어 있다. 본 연구에서는  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ (A) 단결정을

시편으로 사용하였다. Cl의 첨가량이 B형의 경우 2.71 %, C형의 경우 5.65 %, 그리고 D형의 경우 10.62 % 포함되어 있어서 Non-stoichiometric 조성의 결정이 성장되었다.

성장된  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ (A) 단결정에서 X-선 회절무늬를 구하고 해석하여 구한 결정구조는 defect chalcopyrite 구조였으며, 격자상수는  $a = 5.635 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.472 \text{ \AA}$ 로 Hahn 등이[1] 구한  $a=5.49 \text{ \AA}$ ,  $c=10.20 \text{ \AA}$ 과 Badikov 등이[13] 구한  $a=5.506 \text{ \AA}$ ,  $c=10.299 \text{ \AA}$ 과 비교해보면 타당한 값이다.

Table 1. The composition of  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  single crystals relative to Cl composition ratio

Sample No.	composition (at %)				Remarks
	Hg	Ga	S	Cl	
A	42.63	29.74	26.78	0.08	stoichiometric ratio
B	42.43	28.51	26.35	2.71	non-stoichiometric ratio
C	41.25	27.23	25.87	5.65	non-stoichiometric ratio
D	40.56	25.31	23.51	10.62	non-stoichiometric ratio

### 3.2 $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ 단결정의 에너지 띠 간격

$\text{HgGa}_2\text{S}_4$ (A) 단결정의 기초흡수단 영역에서 광흡수 spectrum을 구하면 그림 1과 같다. 그림 1에서 광흡수 계수  $\alpha$ 를 구하고 광흡수 계수  $\alpha$ 와 입사 광 energy  $h\nu$  사이의 관계식[14],

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

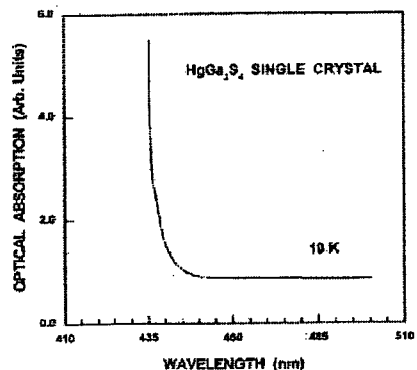


그림 1.  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ (A) 단결정의 10 K에서 측정된 기초흡수단 영역에서 광흡수 특성

Fig. 1. Optical absorption spectrum of HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (A) single crystal in fundamental absorption edge at 10 K

을 사용하여 에너지 띠 간격을 구하기 위하여  $(\alpha h\nu)^n$  과  $h\nu$  사이의 관계를 작도하면 그림 2와 같다.  $n=2$  일 때는 직접전이형 에너지 띠 간격으로  $E_{gd} = 2.84$  eV이며,  $n=1/2$  일 때는 간접전이형 에너지 띠 간격으로  $E_{gi} = 2.78$  eV가 된다. 그림 2로부터 에너지 띠 간격은 Beun등이[3] 구한  $E_{gd} = 2.85$  eV,  $E_{gi} = 2.80$  eV인 값과 비교해 보면 잘 일치한 값이다.

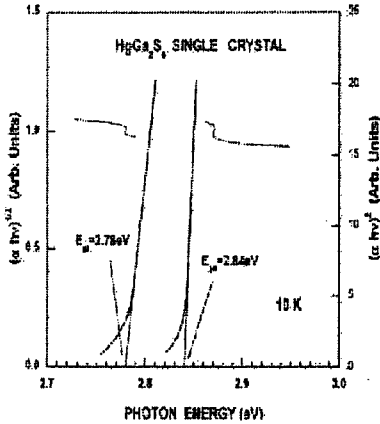


그림 2. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의  $h\nu$  대  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  과  $h\nu$  대  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  관계  
Fig. 2. Plot of  $h\nu$  versus  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  and  $h\nu$  versus  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  in HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) single crystal

### 3.3 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에서 광발광 특성

He-Cd laser의 325 nm line으로, 10 K에서 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정을 여기시키면 그림 3과 같은 광발광 스펙트럼이 나타난다. Cl이 10.62 % 포함된 D형 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 경우 2.18 eV(568 nm)에서 예리한 발광 피크가 나타난다. Cl이 5.65 % 포함된 C형 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 경우 2.18 eV(568 nm)의 발광 피크 외에 2.37 eV(523 nm)의 발광 피크와 1.81 eV 피크가 나타나고 있다. Cl이 2.71 % 포함

된 B형 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 경우는 C형 단결정과 유사하게 2.37 eV, 2.18 eV, 그리고 1.81 eV의 발광 피크들이 나타나고 있다. Cl이 0.80 % 포함된 화학 조성비를 거의 만족하고 있는 A형 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 경우는 2.37 eV 피크가 커지고, 2.18 eV 피크는 상대적으로 줄어들고 있으며 1.81 eV 피크는 C형이나 B형에 비하여 급격히 세기가 감소되고 있다.

HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A, B, C, D) 단결정들에서 나타난 이들 발광 피크들은 그림 3에서 보여주는 것과 같은 측정 결과를 토대로 분석해 보면 다음과 같이 설명할 수 있다. 2.18 eV의 발광 피크 세기는 결정내의 Cl 포함량에 비례하고 있어서 2.18 eV의 발광 피크는 Cl에 의한 defect level에 기인한 발광 피크로 해석할 수 있고, 1.81 eV의 발광 피크의 세기는 화학적 조성에 가까울수록 감소하고 있어서 1.81 eV의 발광 피크는 비화학적 조성 때문에 주어지는 defect에 의한 발광 피크로 해석할 수 있으며, 2.37 eV의 발광 피크는 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정 고유의 발광 피크로

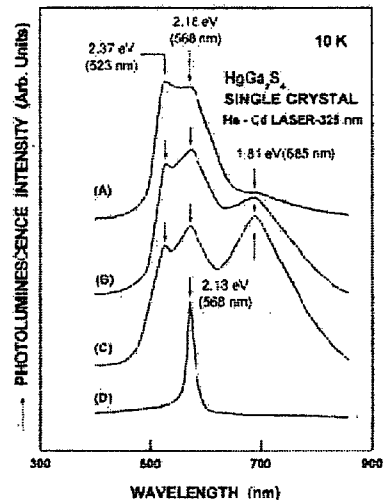


그림 3. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 광발광 특성  
Fig. 3. Photoluminescence spectra of HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> single crystals

각할 수 있다. 또한, D형 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 결정에서 2.18 eV 피크 이외는 나타나고 있지 않다는 것은 흥미 있는 사실로 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 구조적 형태와 함

계 연구가 이루어져야 된다고 생각된다.

### 3.4 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 deep level

HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 TSC 측정용 시편을 샌드위치 형태로 만들고, 광을 positive 전장이 인가된 면에 조사해 주면 정공의 filling rate가 커지고, negative 전장이 인가된 면에 광을 조사해 주면 전자의 filling rate가 커지므로, TSC의 피크가 donor 준위에 기인한 것 혹은 acceptor 준위에 의한 것인지를 구분할 수 있다.

HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정에서 TSC 스펙트럼을 구하면 138 K와 225 K에서 donor에 의한 피크들이 나타난다. 이 때 TSC 전류는

$$J_{TSC} \approx A e^{-E_t/kT} \quad (2)$$

으로 주어지고, (2)식의 양변에 대수를 취하면

$$\ln(J_{TSC}) \text{ vs. } \frac{1}{T} \quad (3)$$

로 주어진다. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 경우 TSC와 역온도(Reciprocal Temperature)를 구해 보면 그림 4와 같이 주어진다. 그림 4로부터 기울기를 구하면, 0.25 eV와 0.19 eV의 deep level을 구할 수 있다.

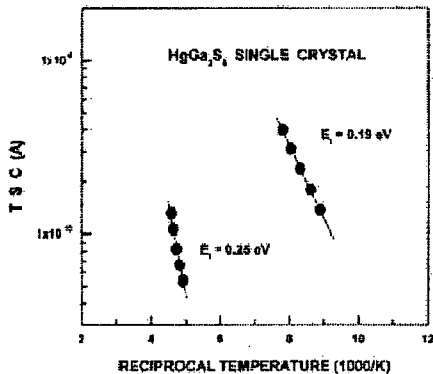


그림 4. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정에서  $\ln(J_{TSC})$  대  $1/T$  관계

Fig. 4. Plot of  $\ln(J_{TSC})$  versus  $1/T$  in HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) single crystal

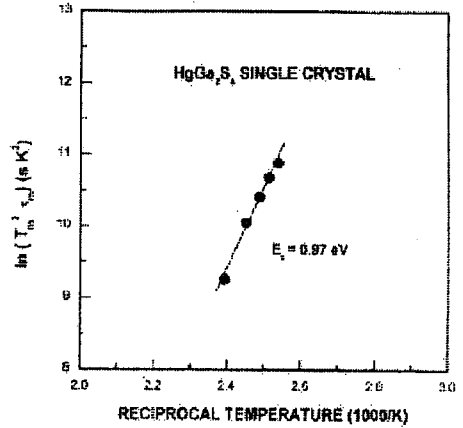


그림 5. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정에서  $\ln(T_m^2 \cdot \tau_m)$  대  $1/T_m$  관계  $\ln(T_m^2 \cdot \tau_m)$

Fig. 5. Plot of versus  $1/T_m$  in HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) single crystal

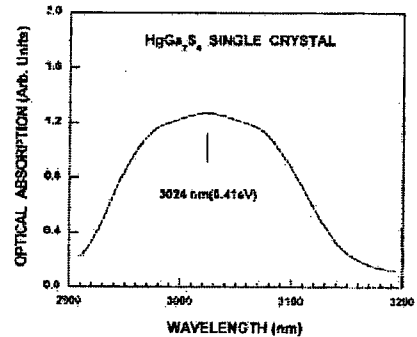


그림 6. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 적외선 영역에서 광흡수 특성

Fig. 6. Optical absorption spectrum of infra-red region in HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) single crystal

광전류(photo-current)의 decay 곡선을 이용한 PICTS 방법으로 deep level을 구하기 위하여[15]

$$\ln(T_m^2 \tau_m) \text{ vs. } \frac{1}{T_m} \quad (4)$$

의 관계를 작도하면 그림 5와 같다. 그림 5의 기울기를 구하면 0.97 eV로 acceptor 준위에 해당된다.

HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 광흡수 특성을 정밀히 조사하면 2900 nm에서 3200 nm 영역에서 그림 6에서 보여준 것 같이 폭이 큰 흡수 피크가 나타난다.

이 때 피크 영역은 0.41 eV(3024 nm)로 결합 반도체인  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에서[16] Ga 공극에 의하여 나타나는 acceptor 준위(0.4 eV)와 유사한 defect 준위인 acceptor에 의하여 나타나는 것으로 볼 수 있다.

### 3.5 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에서 광발광 기구

HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 에너지 띠 간격, 광발광 피크, TSC, PICTS 측정 결과를 기초로 하여 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 band 모형을 그리면 그림 7 과 같다. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 직접전이형 에너지 띠 간격이 2.84 eV, 간접전이형 에너지 띠 간격이 2.78 eV이다. TSC 스펙트럼으로부터 구한 donor 준위는 0.25 eV와 0.19 eV이며 0.25 eV는 직접전이형 전도대에서 D1 donor 준위까지의 에너지이고 0.19 eV는 간접전이형 전도대에서 D1 donor 준위까지의 에너지로 Cl에 의한 donor 준위이다[17]. PICTS 방법으로 구한 0.97 eV의 acceptor 준위 (A2)는 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 가전자대 위에 존재한다. 광흡수 스펙트럼으로부터 구한 0.41 eV의 acceptor 준위(A1)도 또한, HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 가전자대 위에 존재한다.

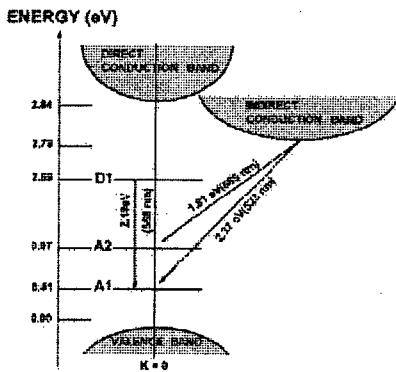


그림 7. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 Energy Band 모형  
Fig. 7. Energy band diagram of HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) single crystal

그림3에서 보여주는 것과 같은 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정에서 관측된 광발광 피크의 전이기구에 대해서 알아보면 2.37 eV(523 nm)의 광발광 피크는 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 간접전이형 전도대에서 가

전자대 위 0.41 eV의 acceptor 준위로의 재결합에 의해 주어지는 광발광 피크이고, 1.81 eV(685 nm)의 광발광 피크는 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 간접전이형 전도대에서 가전자대 위 0.97 eV에 위치하는 acceptor 준위로의 재결합에 의해 주어지는 발광 피크이며, 2.18 eV(568 nm)의 광발광 피크는 D1 donor 준위에서 A1 acceptor 준위로의 donor-acceptor 쌍 재결합에 의해 주어지는 발광 피크로 해석된다.

## 4. 결 론

화학수송법으로 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정을 성장시켜서, 광흡수 특성, 광발광 특성을 측정한 결과는 다음과 같다.

- (1) HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 에너지 띠 간격은 10 K에서 직접전이형이 2.84 eV이고, 간접전이형이 2.78 eV로 주어지며, 2.37 eV, 2.18 eV, 그리고 1.81 eV의 광발광 피크들을 관측했다.
- (2) TSC 방법으로 0.25 eV, 0.19 eV의 donor 준위를 구했고, PICTS 방법으로 0.97 eV의 acceptor 준위를 구하였으며, 광흡수 측정으로부터 0.41 eV의 acceptor 준위를 구하였다.
- (3) 2.37 eV의 광발광 피크는 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 간접전이형 전도대에서 0.41 eV (A1) acceptor 준위로, 1.81 eV(685 nm)의 광발광 피크는 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(A) 단결정의 간접전이형 전도대에서 0.97 eV(A2) acceptor 준위로의 재결합에 의한 광발광 피크임을 규명했다.
- (4) 2.18 eV의 광발광 피크는 0.25 eV(0.19 eV)의 D1 donor 준위에서 0.41 eV의 A1 acceptor 준위로의 donor-acceptor 쌍 재결합에 의한 광발광 피크임을 규명하였다.

## 참고 문헌

- [1] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Störger, and G. störger, "Über ternäre chalkogenide des Alum-miums, Galliums und Indiums mit Zink, Cadmium und Quecksilber", Z. anorg. allg. chem., Vol. 279, p. 241, 1955.
- [2] A. Miller, A. Mackinnon, and D. Weaire, "Beyond the Binaries-The chalcopyrite and

- related semiconducting compounds", *Solid State Phys.(Advances in Research and Applications)*, Vol. 36, p. 131, 1981.
- [3] L. A. Beun, R. Nitsche, and M. Lichtensteiger, "Optical and electrical properties of ternary chalcogenides", *Physica*, Vol. 7, p. 48, 1961.
- [4] V. Yu. Rud, Yu. V. Rud, M. C. Ohmer, and P. G. Schunemen, "Production and properties of In/HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> schottky barriers." *Sov. Phys. -Semicond.*, Vol. 33, p. 1108, 1999.
- [5] P. G. Schunemann and T. M. Pollak, "Synthesis and growth of HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> crystals", *J. Cryst. Growth*, Vol. 174, p. 278, 1997.
- [6] F. Rotermund and V. Petrov, "Mercury thiogallate mid-infrared femtosecond optical parametric generator pumped at 1.25 $\mu$ m by a Cr:rorsterite regenerative amplifier", *Opt. Lett.*, Vol. 25, p. 746, 2000.
- [7] F. Rotermund, V. Petrov, and F. Noack, "Difference-frequency generation of intense femtosecond pulses in the mid-IR(4-12  $\mu$ m)using HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and AgGaS<sub>2</sub>", *Opt. Comm.*, Vol. 185, p. 177, 2000.
- [8] F. Rotermund and V. Petrov, "Femtosecond Noncollinear optical parametric amplification in the MID-Infrared range with 1.25 $\mu$ m pumping", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, p. 3195, 2001.
- [9] Hyung-Gon Kim, Nam-Oh Kim, Moon-Seog Jin, Seok-Kyun Oh, and Wha-Tek Kim, "Optical properties of  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Co<sup>2+</sup> Thin Films", *Trans. on EEM*, Vol. 2, No. 1, p. 27, 2001.
- [10] 김덕태, "Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub> 및 Co<sup>2+</sup>를 첨가한 Zn<sub>4</sub>GeSe<sub>6</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 광학적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 10권, 2호, p. 105, 1997.
- [11] 김덕태, "코발트를 첨가한 Cd<sub>4</sub>GeS<sub>6</sub> 단결정에서 에너지갭의 온도의존성 및 열역학적 함수 추정", *전기전자재료학회논문지*, 11권, 9호, p. 693, 1998.
- [12] Ho-Jun Song, Sang-Hyun Yun and Wha-Tek Kim, "Deep levels in TiGaS<sub>2</sub> single crystal.", *Solid State Comm.*, Vol. 94, p. 225, 1995.
- [13] V. V. Badikov, I. N. Matreev, V. L. Panyutin, S. M. Pschenichnikov, T. M. Repyakhova, O. V. Rychik, A. E. Rozenson, N. K. Trotsenko, and N. D., "Growth and optical properties of mercury thiogallate", *Ustinov, Sov. J. Quantum Electron*, Vol. 9, p. 1068, 1979.
- [14] J. I. Pankov, "Optical Processes in Semiconductors", *Dover Pub.*, New York, 1971.
- [15] 윤상현, 송호준, "연당 윤상현 교수 정년퇴임 기념 논문집", *전남대학교 출판부*, 광주, p. 84, 1995.
- [16] T. Ando and K. Kase, "Green photoemission of  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> crystals", *Solid State Comm.*, Vol. 81, p. 303(1992)
- [17] R. H. Bube, "Photoconductivity of Solids", *John Wiley and Sons*, New York, p. 160, 1960.