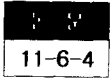


α -sulfur 단결정의 광학적 특성에 관한 연구



Optical Properties of α -Sulfur Single Crystal

송호준*, 김화택*, 이정순**

(Ho-Jun Song, Wha-Tek Kim, Jung-Soon Lee)

Abstract

α -sulfur single crystal which has orthorhombic structure was grown using Bridgman method. The indirect optical energy band gap of this crystal are 2.65 and 2.82 eV at 10 and 300K, respectively. The wavelengths of photoluminescence (PL) peaks are 543 and 596 nm at 10K. By thermally stimulated current (TSC) method, two electron traps (D_1 , D_2) located at 0.23 and 0.43 eV below the conduction band and a hole trap (A) located at 0.31 eV above the valence band are observed. PL mechanism of α -sulfur single crystal is analyzed using the values of optical energy band gap at 10K and two electron traps and a hole trap.

Key Words (중요 용어) : Sulfur (황), Bridgman method (브리지만 방법), Optical energy band gap (광학적 에너지 띠 간격), Photoluminescence (광발광), Thermally stimulated current (열자극 전류)

1. 서 론

Sulfur는 고저항의 절연체로서 화합물 반도체를 이루는 중요한 원소중의 하나이다. Sulfur는 여러 종류의 allotrope 들이 존재하는데¹⁾, 그 중 상온에서 가장 안정된 것은 α -type 으로서 S_8 로 구성된 분자가 orthorhombic 구조를 이루고 있고, 94.5 °C에서 monoclinic 구조를 갖는 β -sulfur로 상전이를 한다²⁾. 또한 sulfur의 온도를 상승시키면 약 120 °C에서 용융되고, 159 °C 이상에서 점도(viscosity)가 급격히 상승하는 현상이 관측되는데, 이 온도는 sulfur의 임계 중합화 온도(critical polymerization temperature)로서 최근 이 물성^{2,3)}에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

어지고 있다.

지금까지 α -sulfur 단결정은 CS_2 용액을 수주일 동안 증발시켜 성장시키는 방법이 사용되어 왔으며, 성장된 단결정에 대하여 optical absorption⁴⁾, photoconductivity⁵⁾, photoemission⁷⁾, vibration spectra^{7,8)} 등의 광학적 특성 연구가 행하여져 왔다. Optical energy band gap은 광흡수 측정으로부터 6°C에서 얻어진 2.61 eV의 indirect energy band gap 값⁴⁾과 광전도도 측정으로부터 3.6 eV의 energy band gap⁵⁾, 그리고 thin film에 대한 반사율의 측정으로부터 4.43 eV의 direct energy band gap⁶⁾들이 보고되었고, photoluminescence (PL) 특성은 R. A. Street¹⁰⁾에 의하여 2.5 eV에서의 peak가 보고된 바 있다.

그러나 지금까지 sulfur에 대한 많은 연구에도 불구하고 α -sulfur 단결정의 복잡한 구조와 양질의 단결정 성장의 어려움으로 아직까지 그 광학적인 특성에 대한 일관성있는 규명이 이루어지지 않고 있다. 본 연구에서는 개량된 Bridgman 방법에 의하

* : 기초과학지원연구소 광주분소

(광주시 북구 용봉동 300 전남대학교내, Fax: 062-530-0519

E-mail : esfman@quanta.kbsi.re.kr)

** : 기초과학지원연구소 대전분소

1998년 3월 14일 접수, 1998년 5월 4일 심사완료

여 α -sulfur 단결정을 성장시키고, X-ray 회절 실험을 통하여 결정구조를 확인한 후, 성장된 단결정에 대한 광흡수, photoluminescence, 열자극 전류 (Thermally Stimulated Current, TSC) 스펙트럼을 측정하여 광학적인 특성을 규명하였다.

2. 실험

고순도 (99.9999%) sulfur 10 g을 투명 석영관에 넣고 1×10^{-6} torr 진공하에서 봉입하여 ampoule을 만들었다. Sulfur는 120°C에서 용융되어지나 약 50 °C 이하까지 충분히 온도를 내려주지 않으면 용융된 상태를 장시간 유지하기 때문에, 5°C의 물로 저온측을 수냉시켜 원하는 온도구배가 얻어질 수 있도록 개량된 Bridgman 전기로를 제작하였다. 성장되어지는 결정의 질은 전기로의 온도구배에서 고온측과 저온측의 온도 설정과 ampoule을 하강시키는 속도에 크게 의존하였다. 본 실험에서는 고온

측의 온도를 250°C, 저온측의 온도를 50°C로 유지하고, ampoule의 하강속도를 0.5 mm/h로 하였을 때 양질의 α -sulfur 단결정을 얻을 수 있었다.

성장된 α -sulfur 단결정의 결정구조와 격자상수를 확인하기 위하여 X-ray diffractometer (RIKAKU, DMAX-2400, JAPAN)를 이용하여, 분말 시료와 그림 1의 (b)(c)(d)에서와 같은 방향으로 절단된 단결정들의 시료를 측정하였다. 광학적 energy band gap 값은 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3501, JAPAN)를 사용하여 3200 - 185 nm 영역에서 광흡수 측정을 함으로서 구하였으며, 10K에서의 광흡수 측정에는 Liquid He Cryogenerator (JANIS, CCS100, USA)를 이용하였다. 또한 10 K에서 PL 스펙트럼들을 측정하기 위하여 Ar-ion laser (INOVA 305, USA)와 double monochromator (SPEX 1403, USA), Photomultiplier Tube (R943-02 GaAs PMT), Liquid He Cryogenerator (APD, SH-4, USA)가 사용되었다. α -sulfur 단결정에 존재하는 깊은준위를 측정하기 위하여 열자극 전류 측정방법을 사용하였는데, 액체 질소를 이용한 저온장치, 온도 조절기, electrometer (Keithly, 6517, USA) 및 광원으로 200W Zenon Lamp가 사용되었다. 측정용 샘플은 시료의 양면에 전극을 부착시킨 샌드위치 형으로 제작되었다. 열자극 전류 (TSC) 측정은 상온에서 충분한 광조사한 다음에 온도를 급강하시켜 deep trap에 캐리어를 포획시키고, 광을 중단한 다음 다시 일정한 온도 기울기에 따라 승온시킬 때 포획되었던 캐리어들이 재방출되면서 나타나는 전류를 측정하는 방법을 이용하였다.

3. 실험결과와 고찰

3.1 α -sulfur 단결정의 결정구조

α -sulfur는 8개의 sulfur 원자가 왕관형의 링을 형성하여 D_{4d} 대칭을 갖는 하나의 S_8 분자⁸⁾를 구성하는데, 이 분자들 16개가 모여 D_{2h}^{24} 공간군을 갖는 orthorombic 결정구조를 이룬다. 그림1의 (a)는 성장된 단결정의 분말로부터 얻어진 X-ray 회절 무늬로서 (222) 면이 강도 (100)인 주 peak임으로 성장된 단결정은 orthorombic 구조 α -sulfur 단결정이다. 측정되어진 X-ray 회절 무늬로부터 Cohen의 방법¹¹⁾을 이용한 최소자승법으로 격자상수를 계산한 결과, $a=10.326$ Å, $b=12.746$ Å, $c=24.307$ Å으로 기존의 보고되어진 값¹²⁾들과 거의 일치함을 알 수 있었다. 그림1 (b) (c) (d)는 성장된 단결정을 그림에

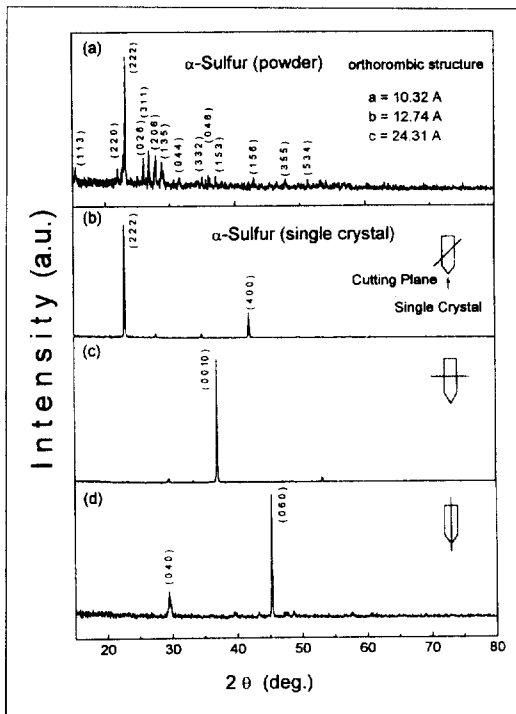


그림 1. α -sulfur 단결정의 X-ray 회절무늬 (a) 분말, (b)(c)(d) 단결정

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of α -sulfur single crystal. (a) powder, (b)(c)(d) single crystal

서와 같은 방향으로 절단한 다음 측정된 X-ray 회절무늬로서 각 면에 해당되는 단결정 X-ray 회절무늬들이 뚜렷하게 나타나 있다. 성장축에 수직으로 절단한 단면에 대하여 측정되어진 그림 3 (c)의 X-ray 회절 무늬에서 (0 0 10)면에 해당되는 peak가 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 때, α -sulfur 단결정이 c축방향으로 성장되었다.

3.2 α -sulfur 단결정의 광흡수 및 photoluminescence 특성

300K와 10K에서 측정되어진 α -sulfur 단결정의 광흡수 스펙트럼으로부터 α -sulfur 단결정의 energy band gap을 환산하기 위하여 위하여 다음과 같은 식을 이용한다.¹³⁾

$$(ah\nu)^n = A^*(h\nu - E_g) \quad (1)$$

여기서 A*는 상수이고, n값은 indirect energy band gap의 경우는 0.5, direct energy band gap의 경우는 2이다. 식(1)에 의하여 그림 2에서와 같이 흡수광의 에너지에 대한 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 으로 plot한 다음 최소

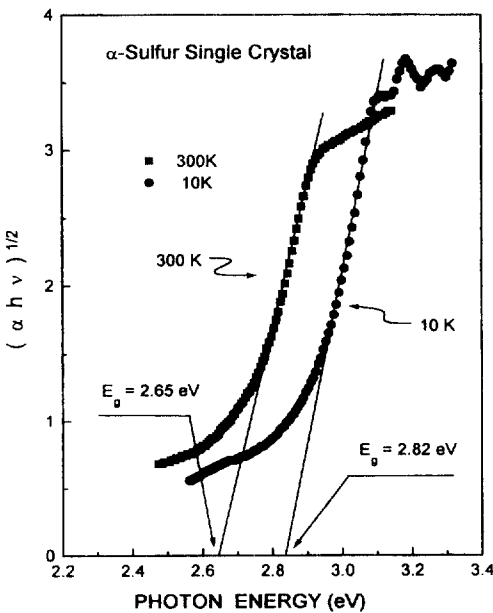


그림 2. α -sulfur 단결정의 간접전이형 에너지 밴드 갭 결정을 위한 플롯

Fig. 2. Plot in order to determine the indirect optical energy band gap of α -sulfur single crystal

자승법을 이용하여 x축 절편을 구하면 energy band gap 값이 결정된다. 이와같은 방법으로 계산된 α -sulfur 단결정의 energy band gap 값은 indirect 형으로 300K에서 2.65 eV였다. 또한 10K에서 같은 방법으로 구한 indirect energy band gap 값은 2.82 eV로서 온도가 하강함에 따라 고에너지 쪽으로 이동하는 전형적인 경향을 보여주었다.

그림 3은 457.9 nm의 파장을 갖는 여기광을 사용하여 10K에서 측정되어진 α -sulfur 단결정의 photoluminescence 스펙트럼이다. 543 nm에서 선폭이 넓은 peak가 관측되었고, 이 peak의 shoulder로 596 nm에서 또 다른 peak가 나타났다. 일반적으로 D-A pair에 기인한 PL peak들은 여기광의 세기가 증가할수록 단파장 쪽으로 이동하는 경향이 나타나는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 따라서 α -sulfur 단결정에서 관측된 PL peak들에 대하여 여기광의 세기를 증가시키면서 측정하여 본 결과 peak의 위치가 단파장 쪽으로 이동하는 경향이 나타났기 때문에 이 peak들은 D-A pair에 의하여 나타난 peak이다.

3.3 α -sulfur 단결정의 열자극 전류 특성

그림4(a)는 성장된 α -sulfur 단결정의 깊은 준위를 규명하기 위하여 측정되어진 열자극전류 스펙트럼으로서 145.3, 165.5 및 204.5K의 온도에서 peak가

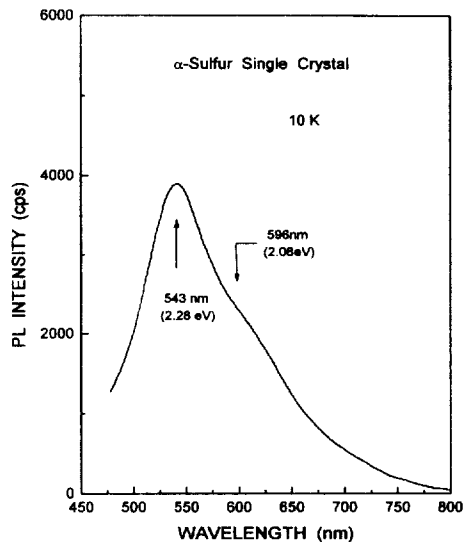


그림 3. α -sulfur 단결정의 광발광 스펙트럼.

Fig. 3. Photoluminescence spectrum of α -sulfur single crystal

관측되었다. 이 peak들은 광이 조사되어지는 시료면의 전극을 positive와 negative로 바꾸어서 측정함으로써 D₁과 D₂는 electron trap, A는 hole trap임을 확인 할 수 있었다.¹⁵⁾ 또한 peak들이 겹치는 부분은 thermal cleaning 방법으로 분리시켰다.¹⁷⁾ 측정된 열자극 전류 스펙트럼으로부터 각 peak들의 활성화 에너지 값을 초기 상승법과 peak shape 법을 이용하여 구하였다.¹⁷⁾ 전형적인 열자극전류 스펙트럼은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$J_{TSC} = A^* e^{-\frac{E_t}{kT}} e^{-\frac{v_n}{\beta} \int e^{-\frac{t}{\tau}} dt} \quad (2)$$

여기서 J_{TSC} : 열자극 전류 밀도, A^* : 상수, E_t : trap의 에너지 준위, k : 볼츠만 상수, T : 온도, β : 온도 상승률, v_n : 이탈진동수이다. 열자극 전류가 초기상승하는 영역만을 고려하면 (2)식은 다음과 같이 표현된다.

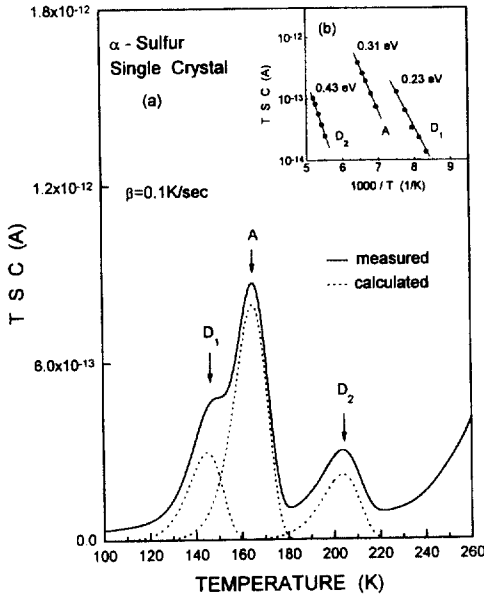


그림 4.(a) α -sulfur 단결정의 TSC 스펙트럼.
그림 4.(b) 트랩의 활성화 에너지 값 계산
위한 플롯

Fig. 4.(a) TSC spectrum of α -sulfur single crystal

Fig. 4.(b) Plot in order to calculate the activation energy of traps.

$$J_{TSC} \approx B^* e^{-E_t/kT} \quad (3)$$

여기서 B^* 는 상수이다. 따라서 식(3)을 이용하여 그림 4(b)에서와 같이 $\ln J_{TSC}$ vs. $1/T$ 로 plot하면 기울기로부터 활성화 에너지 E_t 를 구할 수 있다. 이러한 방법으로 계산되어진 D₁, A 및 D₂ peak들의 활성화 에너지 값은 각각 0.23, 0.31 및 0.43 eV이었다. 그림 4(a)에서 점선은 측정되어진 값들을 (2) 식에 대입하여 계산된 결과이다.

그림 5는 위에서 측정되어진 10 K에서의 energy band gap 값과 photoluminescence 그리고 열자극 전류로부터 측정되어진 깊은 준위들에 대한 결과들을 종합하여 나타낸 α -sulfur 단결정의 energy diagram이다. 열자극 전류 측정으로부터 관측된 D₁, D₂의 electron trap 준위들은 그림에서와 같이 전도대 아래에 위치하고, hole trap 준위인 A는 가전자대 위에 위치하게 된다. 따라서 PL 측정으로 나타난 두 개의 D-A pair PL peak들 중에 543 nm의 peak는 D₁준위로부터 A 준위로의 전이에 해당하고, 596 nm의 peak는 D₂ 준위로부터 A 준위로의 전이에 해당된다.

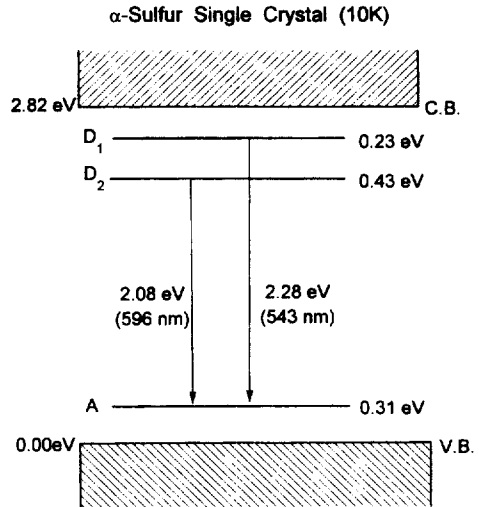


그림 5. α -sulfur 단결정의 energy diagram (10 K)

Fig. 5. Energy diagram of α -sulfur single crystal (10 K)

4. 결 론

본 연구에서는 α -sulfur 단결정의 광학적 특성을 규명하기 위하여 Bridgman 방법으로 orthorhombic 구조를 갖는 α -sulfur 단결정을 성장시킨 다음, 광흡수, PL, TSC 측정을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 광학적 energy band gap은 간접전이형으로 300 K에서 2.65 eV, 10 K에서 2.82 eV였다.
2. TSC 측정을 통하여 0.23 eV와 0.43 eV의 활성화 에너지 값을 갖는 두 개의 electron trap과 0.31 eV의 값을 갖는 hole trap이 관측되었다.
3. PL 스펙트럼에서 관측된 543 nm와 596nm의 파장을 갖는 peak들은 TSC 측정에서 관측된 trap들에 기인한 D-A pair PL peak에 해당하였다.

감사의 글

본 연구는 기초과학지원연구소 '96 자체연구개발사업에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Beat Meyer, "Solid Allotropes of Sulfur", Chem. Rev., 64, pp. 429-451, 1964
2. Shinya Hosokawa, Tadashi Matsuoka and Kozaburo Tamura, "Optical absorption spectra of liquid sulphur over wide absorption range", J. Phys.: Condens. Matter 6, pp. 5273-5282, 1994
3. A. D. Alvarenga, M. Grimsditch, S. Susman, and S. C. Rowland, " λ Transition in Liquid Sulfur Studied by Brillouin Scattering", J. Phys. Chem, 100, pp. 11456-11459, 1996
5. A. K. ABASS and N. H. AHMAD, "Indirect band gap investigation of orthorhombic single crystals of sulfur", J. Phys. Chem. Solids 47(2), pp. 143-145, 1985
6. W. E. SPEAR and A. R. ADAMS, "Photogeneration of charge carriers and related optical properties in orthorhombic sulfur", J. Phys. Chem. Solids, 27, pp. 281-290, 1966
7. Paul Nielsen, "Photoemission studies of

- sulfur", Phys. Rev. B, 10(4), pp. 1673-1683, 1974
8. A. T. Ward, "Crystal-field splitting of fundamentals in the Raman spectrum of rhombic sulfur", J. Phys. Chem., 72(2), pp.744-746, 1968
9. Richard Zallen, "Pressure-Raman effects and vibrational scaling laws in molecular crystals: S₈ and As₂S₃" Phys. Rev. B, 9(10), pp. 4485-4496, 1973
10. A. K. Abass, A. K. Hasen, and R. H. Misho, "Investigation of optically allowed transitions of α -sulfur thin film", J. Appl. Phys. 58(4), pp. 1640-1642, 1985
11. R. A. Street, I. G. Austin and T. M. Searle, "Photoluminescence in chalcogenide crystals showing small polaron conduction; orthorhombic sulphur and As₄S₄" J. Phys. C:Solid State Phys., 8, pp. 1293-1300, 1975
12. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley Pub. Co. Inc., pp. 363, 1977
13. Caron A. and Donohue, "The lattice constants of orthorhombic sulfur and revision of the interatomic distances", J. Acta Crystallogr. 14, pp.548-550, 1961
14. J. I. Pankov, "Optical process in semiconductors", Dover Pub., New York, pp. 36, 1971
15. P. L. Kelley, B. Lax and P. E. Tammenwald, "Physics of quantum electronics", McGraw-Hill, pp. 478, 1966
16. G. Micocci, A. Rizzo and Tepore, "Trapping center parameters in indium selenide single crystals by thermally stimulated current measurements" J. Appl. Phys. 54(4), pp. 1924-1930, 1982
17. P. Bräunlich, "Thermally Stimulated Relaxation in Solids", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, p. 69, 1979
18. Shigeyoshi Maeta and Kiyokazu Sakagucui, "A new method for determining the trap depth from thermally stimulated current", Jpn. J. Appl. Phys., 19(4), pp. 597-606, 1980