

분무합성법으로 제작한 α -Ga₂S₃ 및 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 광학적 특성

Optical Properties of Undoped and Co²⁺-doped α -Ga₂S₃ Thin Films by Spray Pyrolysis

김형곤*, 김남오*, 박태형**, 진문석***, 김미향****, 오석균****, 김화택****

(Hyung Gon Kim*, Nam Oh Kim*, Tae Young Park**, Moon Seog Jin***, Mi Yang Kim****, Seok Kyun Oh****, Wha Tek Kim****)

Abstract

Undoped and Co²⁺-doped α -Ga₂S₃ thin films were grown by spray pyrolysis method. It has been found that these thin film have a monoclinic structure and direct optical energy gap and indirect were located to 3.477 eV and 3.123 eV at 10 K respectively. In the photoluminescence due to a D-A(donor-acceptor) pair recombination were observed at 502 nm and 671 nm for the α -Ga₂S₃ thin film, where is excited by the 325 nm-line of He-Cd laser. These peaks are identified to be corresponding to the electron transition between the energy levels of Co²⁺ ion sited at the T_d symmetry point in the α -Ga₂S₃:Co²⁺ thin film.

Key Words : spray pyrolysis method, photoluminescence, electron transition, optical energy gap, optical absorption

1. 서 론

폭넓은 에너지 갭을 갖는 Ga₂S₃ 화합물반도체는 광학적 에너지 갭(optical energy gap)이 3.40 eV이고 [1], 결정구조가 monoclinic 구조인 α -Ga₂S₃, wurtzite 구조인 β -Ga₂S₃, zinc blende 구조를 갖인

γ -Ga₂S₃가 보고되고 있다[2]. α -Ga₂S₃ 단결정에 대한 연구는 광학적 특성연구[1], 포논(phonon) 특성연구[3], 광발광(photoluminescence) 특성연구[4], 불순물 첨가에 의한 광학적 특성연구[5]등이 보고되고 있다. 그러나 α -Ga₂S₃ 박막에 대한 연구는 분무합성법에 의한 α -Ga₂S₃ 박막의 광학적 에너지 갭이 3.31 eV인 연구를[6] 제외하고는 찾아보기 어렵다. α -Ga₂S₃ 단결정 성장시 gallium에 비하여 sulfur 증기압이 크기 때문에 화학량론(stoichiometric)한 단결정 성장이 어렵다. 그러나 분무합성법의 경우, sulfur의 공급을 증가시켜 줌으로서, 화학량론 조성을 만족하고, 에너지 갭이 큰 양질의 α -Ga₂S₃ 박막을 성장시킬 수 있다. 이러한 분무합성법으로 성장시킨 α -Ga₂S₃ 박막은 자외선영역에서 광흡수 특성을 갖고 있기 때문에, 자외선 및 청색영역에서 유용한 광

* : 조선이공대학 전기과
(광주광역시 동구 서석동 744
Fax : 062-233-1135
E-mail : hgkim@mail.chosun-c.ac.kr

** : 원광대학교 물리학과

*** : 동신대학교 전자공학과

**** : 전남대학교 물리학과, 기초과학지원연구소
2001년 2월 27일 접수, 2001년 4월 6일 1차심사완료
2001년 5월 7일 2차심사완료, 2001년 5월 14일 3차심사완료

전자(optoelectronic) 물질이다. 이 α -Ga₂S₃ 박막에 가시광영역에서 근적외선 영역까지 광흡수(absorption) 특성을 갖는 Co²⁺ 이온을 불순물로 첨가할 경우, 자외선영역에서 근적외선 영역까지 광흡수 특성을 갖는 광전자 재료를 만들 수 있다.

본 연구에서는 이러한 넓은 광에너지 영역에서 감도를 갖는 물질을 만들기 위하여 분무합성법으로 α -Ga₂S₃ 박막과 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막을 성장 시켜서, 결정구조를 규명하고, 광학적 특성을 규명했다. 또한 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막에서 cobalt 불순물 첨가에 의해서 나타나는 불순물 광흡수 특성을 측정하고, 불순물 광흡수 특성의 원인을 결정장 이론을[7] 도입하여 규명했다. 분무합성법으로 성장시킨 α -Ga₂S₃ 박막과 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막에서 측정된 광학적 특성으로부터 가시광영역에서 근적외선 영역까지 광흡수 특성을 갖는 양질의 박막이 성장되었음을 확인하였으므로 보고하는 바이다.

2. 실험

2.1 α -Ga₂S₃ 및 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막 성장

α -Ga₂S₃ 및 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막은 ethanol에 녹인 0.2 mole의 GaCl₃(99.999%)용액과 0.2 mole의 thiourea(pure)용액을 2:3.9 비율로 혼합한 용액을 450 °C로 가열된 유리기판(slide glass, Corning - 2948)에 분무하여 성장 시켰다. α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 경우 불순물로 0.2 mol%의 cobalt를 CoCl₂ (99.99%)로 첨가하여 성장 시켰다. 용액분무법으로 성장된 박막의 두께는 분무회수에 따라 조절할 수 있었으며, 1000 nm 전후의 두께를 갖는 박막을 실험에 사용하였다. α -Ga₂S₃ 박막은 투명한 박막이 성장되었으며, α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막은 황적색의 색깔을 띠고 있었다.

2.2 특성 측정방법

α -Ga₂S₃ 및 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 조성은 EDXA로 측정했으며, ±3%의 오차범위 내에서 화학량론 조성을 만족한 시료만 측정에 사용했다. 결정구조는 X-ray 회절기(Rigaku, DMAX, 2000)로 회절무늬를 기록하고, 이 회절무늬를 해석하여 구하였다. 광흡수 특성과 불순물 광흡수 피크는 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)에 극저온 냉동기(Air Product, CSA-202B)를 장착하여 측정했다. 광학적 에너지 갭은 기초흡수단 영역의 광흡수 특성으로부터 환산했다. 광발광 스펙트럼은 double grating monochromator(SPEX, 1702), PM

tube(RCA, C31034), 극저온냉동기(Air Product, CSA-202B)로 구성된 광발광 스펙트럼 측정장치를 사용하여 측정했으며, 여기광원으로는 He-Cd laser (LiConix-3650N)의 325 nm 선을 사용했다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 α -Ga₂S₃ 및 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 광흡수 특성과 광학적 에너지 갭

성장된 α -Ga₂S₃ 및 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 x-선 회절무늬를 JCPDS(30-577)의 회절무늬와 비교하여 보면 단사정계(monoclinic) 결정구조를 갖고 있음을 알 수 있었다. x-선 회절무늬 분석으로부터 구한 α -Ga₂S₃ 박막의 격자상수는 a = 11.095 Å, b = 6.401 Å, c = 7.128 Å, β = 122.32° 로 주어졌고, α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 격자상수는 a = 11.692 Å, b = 6.795 Å, c = 7.825 Å, β = 123.31° 로 주어졌다. 이들 실험치는 Goodyear와 Steigman 등이[8] 구한 a = 11.140 Å, b = 6.411 Å, c = 7.038 Å, β = 121.22° 와 비교해 보면 타당한 값이다.

본 논문에서 성장시킨 α -Ga₂S₃ 및 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 광흡수 특성을 측정하면 그림 1과 같다. 순도 α -Ga₂S₃ 박막의 경우 기초흡수단에서 급격한 흡수가 증가되고 있고, 515 nm(DF2)와 3061 nm(DF1)에서 구조결함에 의한 흡수 피크가 나타나고 있다.

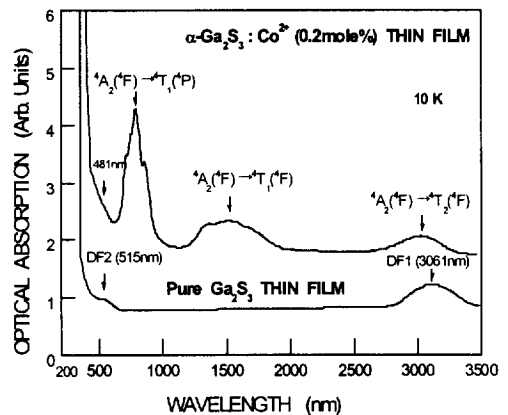


그림 1. 200~3500 nm의 영역에서 α -Ga₂S₃와 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 단결정의 광흡수 스펙트럼(10 K).

Fig. 1. Optical absorption spectra in the range 200 ~ 3500 nm of α -Ga₂S₃ and α -Ga₂S₃:Co²⁺ thin films at 10 K.

α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 경우 481 nm에서 DF2에 해당되는 결합 흡수 피크가 나타났고, 645 nm ~ 850 nm 영역에서 Co²⁺ (T_d) 이온의 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴P) 전이에 해당되는 피크가 나타났으며, 1150 nm ~ 1950 nm 영역에서 Co²⁺ (T_d) 이온의 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F) 전이에 해당되는 피크가 나타났고, 2650 nm ~ 3200 nm 영역에서 Co²⁺ (T_d) 이온의 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₂(⁴F) 전이에 해당되는 피크와 DF1 피크가 혼합되어서 나타나고 있다.

α -Ga₂S₃ 및 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 기초흡수단 영역에서 광흡수 계수 α 를 구하고, 입사광 에너지($h\nu$)와 광흡수 계수(α) 및 직접전이형 에너지 갭(E_g) 사이의 관계식[9]

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

을 사용하여, 직접전이형 광학적 에너지 갭을 구하기 위하여 $(\alpha \cdot h\nu)^2 \sim h\nu$ 관계를 그리면 그림 2와 같다. 그림 2에서 외삽법으로 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 구하면 (1)식에 의해서 광학적 에너지 갭이 된다. 그림 2로부터 구한 광학적 에너지 갭은 α -Ga₂S₃ 박

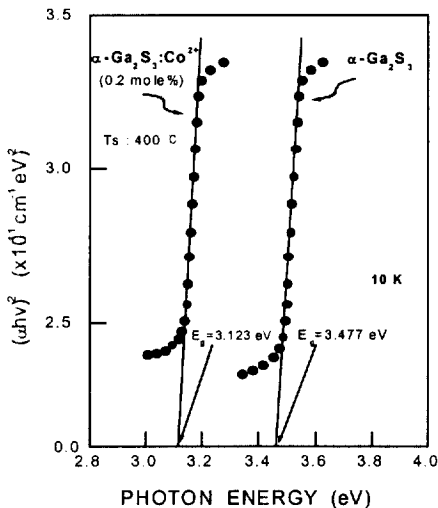


그림 2. 10 K에서 α -Ga₂S₃와 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 입사광 에너지와 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 의 관계.

Fig. 2. Plot of the $(\alpha \cdot h\nu)^2$ versus the incident photon energy $h\nu$ in α -Ga₂S₃ and α -Ga₂S₃:Co²⁺ thin films at 10 K.

막의 경우 3.477 eV이고 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 경우 3.123 eV로 주어지고, 이 값은 α -Ga₂S₃ 단결정에서 광학적 에너지 갭이 3.437 eV인 점을[1] 고려하면 양질의 박막이 성장되었음을 알 수 있다.

Co²⁺ 이온을 첨가시 에너지 갭이 약 10% 정도 감소한 이유는 코발트를 첨가할 때 CoS 화합물을 형성하고, 이 CoS와 Ga₂S₃가 고체 고용체를 형성하기 때문이다. α -Ga₂S₃ 및 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막에서 직접전이형 광학적 에너지 갭에 온도의존성은 Varshni 방정식[10]

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

으로 잘 표현되었다. 여기서, T °K에서 광학적 에너지 갭은 $E_g(T)$ 이고, $E_g(0)$ 는 0 °K에서 광학적 에너지 갭이며, α 와 β 는 상수이다. α -Ga₂S₃ 박막의 경우 $E_g(0) = 3.477$ eV, $\alpha = 8.7 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 846$ K로 주어졌고, α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 경우 $E_g(0) = 3.124$ eV, $\alpha = 1.35 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 975$ K로 주어졌다.

3.2 α -Ga₂S₃ 박막의 광발광 특성

α -Ga₂S₃ 박막을 He-Cd laser 325 nm 선으로 여기시킬 때 그림 3과 같이 502 nm(2.470 eV)와 671 nm(1.847 eV)에서 방출 피크들이 나타났다. α -Ga₂S₃ 박막의 열발광(thermoluminescence)으로부터 그림 1의 DF1 피크인 0.405 eV(3061 nm) 피크를

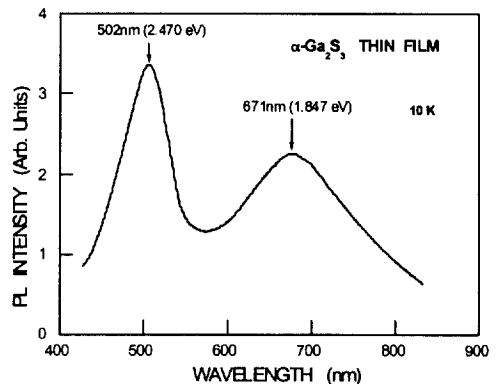


그림 3. 10 K에서 α -Ga₂S₃와 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 광발광 스펙트럼.

Fig. 3. Photoluminescence spectrum of α -Ga₂S₃ and α -Ga₂S₃:Co²⁺ thin films at 10 K.

확인하였으며, 이 피크는 Ga 빈자리(vacancy)에 의한 도우너 준위에 해당된다[11]. 열자극 전류측정 방법(Thermal stimulated current method)[12]로 α -Ga₂S₃ 박막에서 깊은 준위(deep level)를 측정하면 1.028 eV의 깊은 억셉터 준위(deep acceptor level)와 0.602 eV 깊은 도우너 준위(deep donor level)가 관측된다. α -Ga₂S₃ 박막의 전기전도도(electrical conductivity)의 온도의존성으로부터 구한 활성화 에너지(activation energy)는 0.042 eV로 주어 졌으며 [13], 이 얇은 도우너 준위(shallow donor level)는 과잉으로 첨가된 황에 기인하는 것으로 생각된다.

그림 3의 α -Ga₂S₃ 박막의 방출(emission) 피크인 2.470 eV와 1.847 eV의 피크들과 위에서 측정된 0.042 eV, 0.602 eV의 도우너 준위와 0.405 eV 및 1.028 eV의 억셉터 준위를 고려하여 에너지 띠 (energy band) 모형을 그리면 그림 4와 같다. 그림 4로부터 그림 1에서 나타난 DF1 피크인 0.405 eV 피크는 α -Ga₂S₃ 박막의 가전자대(valence band)에서 DF1 준위까지의 전자전이(electron transition)이며, DF2 피크인 2.407 eV 피크는 DA 준위에서 SD 준위까지의 전자전이이다. 또한, 2.470 eV의 방출 피크는 DD 준위에서 DF1 준위로의 방사 재결합(radiation recombination)에 의한 D-A 짝 방출(donor-acceptor pair emission)로 주어진다.

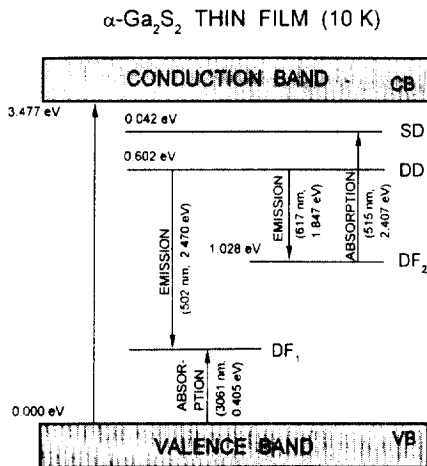


그림 4. α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 광발광과 광흡수의 에너지 준위 모형도.

Fig. 4. Energy level diagram of optical absorption and Photoluminescence in α -Ga₂S₃ thin films.

3.3 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 불순물 광흡수 특성

α -Ga₂S₃ 박막에 코발트를 첨가한 경우 갈륨 이온과 대치하게 된다. 그림 1의 α -Ga₂S₃ 박막의 불순물 광흡수 특성을 Zn_{1-x}Cd_xGa₂Se₄:Co²⁺ 단결정에서 불순물 광흡수 특성[13] 비교해 보면, 유사한 특성으로 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러므로 α -Ga₂S₃ 박막에 첨가된 코발트는 Co²⁺ 이온으로 T_d 대칭점(symmetry)에 위치한다고 볼 수 있다.

그림 1의 645 nm ~ 850 nm 영역은 Co²⁺(T_d) 이온의 기저준위인 ⁴A₂(⁴F) 준위에서 여기준위인 ⁴T₁(⁴P) 준위로의 전자전이로 볼 수 있다. ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴P) 전이를 확대하면 그림 5와 같이 665 nm(15031 cm⁻¹), 713 nm(14015 cm⁻¹), 756 nm(13223 cm⁻¹), 806 nm(12399 cm⁻¹)에서 불순물 광흡수 피크가 나타나고 있다. α -Ga₂S₃ 박막에 첨가된 코발트 이온 상태를 근사적으로 T_d 대칭으로 생각하면, 이들 피크들은 Co²⁺(T_d) 이온이 1차 스핀궤도 결합(1st-order spin-orbit coupling) 효과와 2차 스핀궤도 결합(2nd-order spin-orbit coupling) 효과에 의해서 여기 준위인 ⁴T₁(⁴P) 준위가 Γ_6 준위, Γ_8 준위, Γ_7 준위 Γ_8 준위로 분리되고, 기저준위인 ⁴A₂(⁴F) 준위에서 이들 여기준위로의 전자전이로 볼 수 있다.

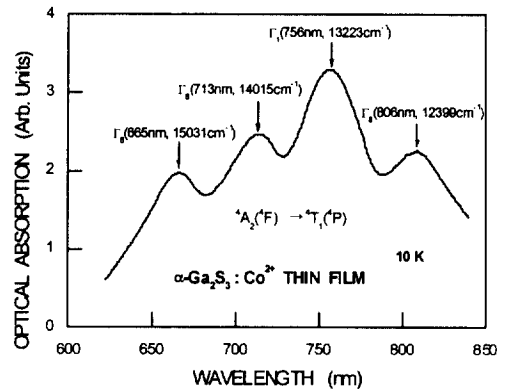


그림 5. 600 ~ 850 nm의 영역에서 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 단결정의 광흡수 스펙트럼(10 K).

Fig. 5. Optical absorption spectra in the range 600 ~ 850 nm of α -Ga₂S₃:Co²⁺ single crystal at 10 K.

그림 6은 Co²⁺(T_d) 이온의 ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴P) 전이에 의한 불순물 광흡수 피크들을 확대한 그림이다. 이 때도 그림 5에서와 같이 스핀궤도 결합 효과에 의해

서 여기준위인 ${}^4T_1({}^4F)$ 준위가 Γ_8 준위, Γ_7 준위, Γ_8 준위, Γ_6 준위로 분리되고, 기저준위인 ${}^4A_2({}^4F)$ 준위에서 이들 여기준위로의 전자전이에 의해 1326 nm(7537 cm^{-1}), 1468 nm(6811 cm^{-1}), 1648 nm(6065 cm^{-1}), 1765 nm(5664 cm^{-1})의 피크들이 나타난다. 그림 1의 ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ 전이는 그림 7과 같이 스

핀케도 결합 효과에 의해, 여기준위인 ${}^4T_2({}^4F)$ 준위가 2788 nm(3586 cm^{-1}), 2861 nm(3495 cm^{-1}), 2948 nm(3392 cm^{-1}) 그리고 3071 nm(3256 cm^{-1})로 분리되고, 이들 피크들은 ${}^4T_2({}^4F)$ 준위가 Γ_7 준위, Γ_8 준위, Γ_6 준위, Γ_8 준위로 분리되고, 기저준위인 ${}^4A_2({}^4F)$ 준위에서 이들 준위로의 전자전이에 의해 나타나는 피크들이다. 특히 DF1 준위와 Γ_8 준위의 분리는 불순물 흡수 피크를 2차 미분을 하여 구하였다. 그림 5, 그림 6, 그림 7에서 구한 불순물 광흡수 피크들의 값과 결정장 이론을[7] 도입하여 계산한 미세구조와 $\text{Co}^{2+}(\text{T}_d)$ 이온의 전자전이의 구간은 표 1에 수록하였다.

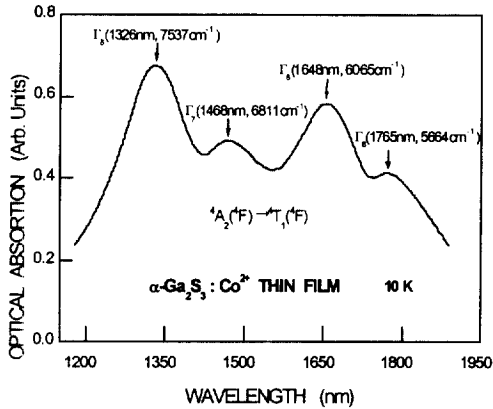


그림 6. 1150 ~ 1950 nm의 영역에서 $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 광흡수 스펙트럼(10 K).

Fig. 6. Optical absorption spectra in the range 1150 ~ 1950 nm of $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ single crystal at 10 K.

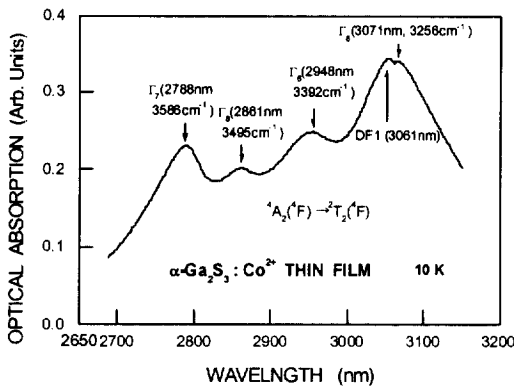


그림 7. 2650 ~ 3200 nm의 영역에서 $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 단결정의 광흡수 스펙트럼(10 K).

Fig. 7. Optical absorption spectra in the range 2650 ~ 3200 nm of $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ single crystal at 10 K.

표 1. $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ 박막에서 광흡수의 피크의 위치.
Table 1. Peak position of the absorption bands observed in $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$ thin films at 10 K (Units : cm^{-1}).

BAND	$\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$	Fine structure	Assignment
F10	3423	10Dq	${}^4A_2({}^4F)$ $\rightarrow {}^4T_2({}^4F)$
F11	3324	$10Dq - \frac{3}{2}\lambda_1$	$\rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_8$
F12	3495	$10Dq + \lambda_1$	$\rightarrow \Gamma_8$
F13	3586	$10Dq + \frac{5}{2}\lambda_1$	$\rightarrow \Gamma_7$
F21	3256	$10Dq - \frac{3}{2}\lambda_1 - \frac{1}{2}P_1$	$\rightarrow \Gamma_8$
F22	3392	$10Dq - \frac{3}{2}\lambda_1 + \frac{1}{2}P_1$	$\rightarrow \Gamma_6$
S10	6606	18Dq	${}^4A_2({}^4F)$ $\rightarrow {}^4T_1({}^4F)$
S11	5664	$18Dq - \frac{5}{2}\lambda_2$	$\rightarrow \Gamma_6$
S12	6065	$18Dq - \lambda_2$	$\rightarrow \Gamma_8$
S13	7174	$18Dq + \frac{3}{2}\lambda_2$	$\rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8$
S21	6811	$18Dq + \frac{3}{2}\lambda_2 - \frac{1}{2}P_2$	$\rightarrow \Gamma_7$
S22	7537	$18Dq + \frac{3}{2}\lambda_2 + \frac{1}{2}P_2$	$\rightarrow \Gamma_8$
P10	13643	$15B + 12Dq$	${}^4A_2({}^4F)$ $\rightarrow {}^4T_1({}^4P)$
P11	12811	$15B + 12Dq - \frac{3}{2}\lambda_3$	$\rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_7$
P12	14015	$15B + 12Dq + \lambda_3$	$\rightarrow \Gamma_8$
P13	15031	$15B + 12Dq + \frac{5}{2}\lambda_3$	$\rightarrow \Gamma_6$
P21	12399	$15B + 12Dq - \frac{3}{2}\lambda_3 - \frac{1}{2}P_3$	$\rightarrow \Gamma_8$
P22	13223	$15B + 12Dq - \frac{3}{2}\lambda_3 + \frac{1}{2}P_3$	$\rightarrow \Gamma_7$

표 2. α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막에서 Co²⁺ 이온의 Dq, B, λ , P 값과 광학적 전이에너지(10K).

Table 2. Values of Dq, B, λ , P and Optical transition energies of Co²⁺ ion in α -Ga₂S₃:Co²⁺ thin films at 10 K (Units: cm⁻¹).

Item	Ga ₂ S ₃ :Co ²⁺	Other Works	
		ZnAl ₂ O ₄ :Co ²⁺ [14]	CuAlS ₂ :Co ²⁺ [15]
$^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_2(^4F)$	3423	4102	
Dq	342	410	
λ_1	-66	-152	
P ₁	136	92	
$^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$	6606	7248	6940
Dq*	367	402	390
λ_2	-377	-264	-186
P ₂	726	74	240
$^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$	13643	16108	12845
B	616	752	575
λ_3	-555	-164	-393
P ₃	824	415	547

표 1의 측정값에 결정장 이론을 도입하여 구한 결정장 상수 Dq 값, 스핀궤도 결합 상수 λ_1 및 λ_2 의 값, Racah 상수 B의 값은 표 2에 수록하였다. 본 연구에서 구한 Dq = 367 cm⁻¹, $\lambda = 377$ cm⁻¹, p = 726 cm⁻¹, B = 616 cm⁻¹인 값과 ZnAl₂O₄:Co²⁺[14], CuAlS₂:Co²⁺[15]에서 구한 값인 Dq = 402 cm⁻¹ ~ 390 cm⁻¹, $\lambda = 264$ cm⁻¹ ~ 186 cm⁻¹, p = 726 cm⁻¹ ~ 240 cm⁻¹, B = 616 cm⁻¹ ~ 575 cm⁻¹ 값과 비교해 보면, 본 연구에서 구한 값은 타당한 값임을 알 수 있다.

본 연구에서 구한 측정값과 ZnAl₂O₄:Co²⁺ 및 CuAlS₂:Co²⁺ 단결정에서 구한 값을 비교하여 표 2에 수록하였다. 또한 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막에서 불순물 광흡수 피크들에 대응하는 광학적 전이과정은 그림 8과 같이 Co²⁺(T_d) 이온의 기저준위인 $^4A_2(^4F)$ 준위에서 여기준위로의 전자전이이다.

α -Ga₂S₃:Co²⁺ THIN FILM (10K)

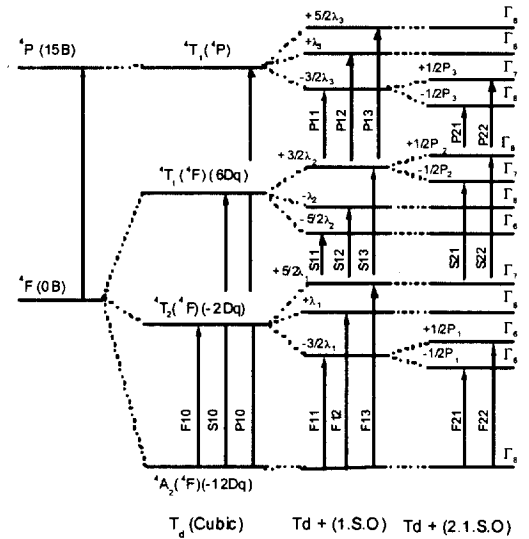


그림 8. α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막에서 Co²⁺ 이온의 에너지 준위 분리와 전자전이.

Fig. 8. Energy-level splitting and electron transitions of Co²⁺ ion in α -Ga₂S₃:Co²⁺ thin films.

4. 결론

분무합성법으로 α -Ga₂S₃ 및 α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막을 성장시켰다. 성장된 박막은 단사정계 구조였으며, 직접전이형과 간접전이형 광학적 에너지 갭은 10K에서 각각 3.477 eV와 3.123 eV로 주어졌다. α -Ga₂S₃:Co²⁺ 박막의 경우, 첨가한 코발트 불순물에 의한 불순물 광흡수 피크가 나타났으며, 이들 불순물 광흡수 피크들에 결정장 이론을 도입하여 해석하면, T_d 대칭점에 위치한 Co²⁺ 이온이 결정장과 스핀궤도 결합 효과에 의해 에너지 준위가 분리되어, 이들 에너지 준위간의 전자전이에 의해 불순물 광흡수 피크들이 나타난다. α -Ga₂S₃ 박막의 경우, He-Cd laser의 325 nm로 여기 시킬 때 502 nm와 671 nm에서 방출 피크들이 나타났으며, 이들 방출 피크들은 도우너-엑셉터 짝 재결합에 의해 나타난 피크로 해석되었다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 연구되었음. (KRF-99-042-D00053-D2008)

참고 문헌

- [1] V. P. Mushinskii, L. I. Palaki, and V. V. Chebotaru, "Optical absorption in α -Ga₂S₃ single crystals", Phys. Stat. Sol. (b) 83, K149 (1977).
- [2] M. Guymont, A. Tomas, M. P. Pardo, and M. Guittard, "Electron microscopy study of γ -Ga₂S₃" Phys. Stat. Sol. (a) 113, K5 (1989).
- [3] E. Finkman, J. Tauc, R. Kershaw, and A. Wold, "Lattice dynamics of tetrahedral banded semiconductors containing ordered vacant sites", Phys. Rev. B11, 3785 (1975).
- [4] T. Ando, and K. Kase, "Green photoemission of α -Ga₂S₃ crystals", Solid State Comm., 81, 303 (1992).
- [5] J. S. Lee, Y. H. Won, H. N. Kim, C. D. Kim, and W. T. Kim, "Photoluminescence of Ga₂S₃ and Ga₂S₃:Mn single crystals", Solid State Comm., 97, 1101 (1996).
- [6] W. T. Kim, H. S. Kim, Y. G. Kim, and S. R. Hahn, "Optical energy gaps of In_{2-x}Ga_xS₃ thin films prepared by spray pyrolysis", J. Mat. Sci. Lett., 6, 479 (1987).
- [7] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, "Multiplets of transition-metal ions in crystals", (Academic Press, New York, 1970). p.66.
- [8] J. Goodyear, and G. A. Steigman, "The crystal structure of α -Ga₂S₃", Acta Cryst. 16, 946 (1963).
- [9] J. I. Pankove, "Optical processes in semiconductors", (Dover, New York, 1971). p.36.
- [10] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gaps in semiconductors", Physical 34, 149 (1967).
- [11] T. Ando, and K. Kase, "Green photoemission of α -Ga₂S₃ crystals", Solid State Comm., 303 (1992).
- [12] H. J. Song, S. H. Yun, and W. T. Kim, "Deep levels in TiGaS₂ single crystals", Solid State Comm., 94, 225 (1995).
- [13] Y. L. Lee, and W. T. Kim, "Structural and optical properties of Zn_{1-x}Cd_xGa₂Se₄ and Zn_{1-x}Cd_xGa₂Se₄:Co²⁺ single crystal", Phys. Rev. B50, 10672 (1994).
- [14] J. Ferguson, D. L. Wood, and L. G. Van Uitert, "Crystal-field spectra of d^{3,7} ions. V. Td Co²⁺ in ZnAl₂O₄ spinel", J. Chem. Phys., 51, 2904 (1969).
- [15] I. Aksenov, T. Kai, N. Nishikawa, and K. Sato, "Optical absorption of Co²⁺ in CuAlS₂" Jpn., J. Appl. Phys., 32, L516 (1993).