

<연구논문>

Photoferroelectric 반도체의 광학적 특성 연구 V.†
(SbSBr, BiSBr, SbSBr : Co, BiSBr : Co, SbSBr : Ni 및 BiSBr : Ni
단결정의 광학적 특성에 관한 연구)

김화택 · 윤상현 · 현승철 · 김미양 · 김용근* · 김형곤**
최성휴*** · 윤창선**** · 정해문*****

전남대학교 자연과학대학 물리학과, *동신전문대학 안경과
조선대학교 공업전문대학 전기과, *조선대학교 자연과학대학 물리학과
****군산대학교 자연과학대학 물리학과, *****목포대학교 자연과학대학 물리학과
(1993년 2월 21일 접수)

Optical Properties of Photoferroelectric Semiconductors V.
(Optical properties of SbSBr, BiSBr, SbSBr : Co, BiSBr : Co, SbSBr : Ni
and BiSBr : Ni single Crystals)

Wha-Tek Kim, Sang-Hyun Yun, Seung-Cheol Hyun, Mi-Yang Kim,
Yong-Geun Kim*, Hyung-Gon Kim**, Sung-Hyu Choe***,
Chang-Sun Yoon**** and Hae-Mun Jeong*****

Department of Chonnam National University, Kwangju 505-757
**Department of Ocular Optics, Dongshin Junior Collage, Kwangju 500-714*
***Department of Electricity, TJC, Chosun University, Kwangju 501-759*
****Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759*
*****Department of Physics, Kunsan National University, Kunsan 573-800*
******Department of Physics, Mokpo National University, Mokpo 534-729*
(Received February 21, 1993)

요 약 - SbSBr, BiSBr, SbSBr : Co, BiSBr : Co, SbSBr : Ni 및 BiSBr : Ni 단결정을 수직 Bridgman 방법으로 성장시켰다. 성장된 단결정의 구조는 orthorhombic 구조이며, 광학적 energy band gap 구조는 간접전이형이었고, energy gap의 온도의존성은 일차 및 이차 상전이점에서 anomalous한 특성이 나타났다. 불순물로 첨가한 cobalt와 nickel은 T_d 대칭점에 Co^{2+} ion, Co^{3+} ion 및 Ni^{2+} ion으로 위치하며, 이들 ion의 energy 준위간의 전자전이에 의하여 불순물 광흡수 peak들이 나타난다.

Abstract - SbSBr, BiSBr, SbSBr : Co, BiSBr : Co, SbSBr : Ni and BiSBr : Ni single crystals were grown by the vertical Bridgman technique. The grown single crystals were crystallized in orthorhombic. The optical energy band gap of them was the indirect structure, and the temperature dependence of the energy gap showed anomalous properties at the first order phase transition and the second order one. Cobalt and nickel doped with a impurity are sited at the T_d symmetry points as the states of Co^{2+} or Co^{3+} and Ni^{2+} ions.

† 본 연구는 1993년도 교육부 기초과학연구소 육성연구비의 지원에 의한 것임.

1. 서 론

광전감도와 강유전성을 공유하고 있는 photoferroelectric 반도체인 SbSbBr 및 BiSbBr 단결정은 orthorhombic 구조를 갖고, 상온에서 energy gap이 각각 2.20 eV 및 1.95 eV로 주어져서, 가시광 및 근적외광 영역의 광을 조사할 때 높은 광전감도를 갖고 있어서 흥미있는 photonic 재료의 하나이다[1].

SbSbBr 및 BiSbBr 단결정은 각각 91 K와 108 K에서 일차상전이를 하고 178 K와 133 K에서 이차상전이 가 나타나며, 이들 상전이 온도는 시료의 순도, 단결정 성장시 불순물 혼입, 측정용 시료의 가공방법에 따라 변화된다[2]. 순수한 SbSbBr 및 BiSbBr 단결정에 불순물을 첨가하는 경우, 불순물 원자가 이들 결정의 원자와 치환되어서 나타나는 결정 내부의 변화와 원자간의 결합상태의 변화로 인하여 상전이 온도가 변화되기 때문에, 불순물 첨가에 의한 특성제어에 대한 연구와 시료제작에 대한 방법은 중요한 연구대상의 하나이다[3].

V^A - VI^A - VII^A 단결정에 3d 원소인 cobalt나 nickel을 불순물로 첨가한 경우, 가시광 영역과 근적외광 영역에서 불순물 광흡수 특성이 나타나고, 강유전성 특성도 변화될 것이 예상되고 있으나, 3d 원소인 cobalt 및 nickel의 용점이 높아서 결정 성장시 유리되어 모체 결정내에 균일하게 분포되지 못하므로 양질의 결정성장이 어렵워 아직까지 조직적인 연구가 이루어지지 못하고 있다. 그러므로 3d 원소를 불순물로 첨가한 V^A - VI^A - VII^A 단결정 성장과 기본 물성 규명에 대한 조직적인 연구가 이루어져야 할 필요가 있다.

본 연구는 V^A - VI^A - VII^A 단결정 성장과 3d 원소를 불순물로 첨가했을 때 나타나는 기본 물성 규명을 위한 기초연구의 하나로 순수한 SbSbBr 및 BiSbBr 단결정과 불순물로 cobalt와 nickel을 첨가한 단결정을 Bridgman 방법으로 성장시켰다. 성장된 단결정에서 광흡수 특성을 10~300 K까지의 온도영역에서 측정하고, 광흡수 data를 해석하여 energy gap의 온도의존성을 구하였으며, 이 energy gap의 온도의존성과 상전이점과의 관계를 규명하였다. 또한 cobalt 및 nickel을 SbSbBr 및 BiSbBr 단결정에 불순물로 첨가했을 때 나타나는 불순물 광흡수 특성을 결정장 이론[4]을 도입하여 해석하였다.

2. 실험

2.1. SbSbBr, BiSbBr, SbSbBr:Co, BiSbBr:Co, SbSbBr: Ni 및 BiSbBr: Ni 단결정 성장

내부를 깨끗이 세척한 투명석영관(내경 10 mm, 길이 150 mm, 두께 2 mm)내에 고순도(99.9999%)의 iodine(I), sulfur(S)와 고순도(99.999%)의 $SbBr_3$ 및 $BiBr_3$ 를 SbSbBr 및 BiSbBr의 조성이 되도록 mole비로 칭량하여 넣고, 1×10^{-6} mmHg의 진공이 될 때까지 배기한 후 봉입하여 합성용 ampoule을 만들었다. 첨가한 3d 불순물은 금속(99.99%) 상태의 분말로 2 mole%의 양을 첨가했으며, 합성시료의 양은 20 g 정도로 하였다. 이 ampoule을 500°C에서 50시간 용융시킨 후 서냉시켜서 ingot를 합성하였다.

끝을 뾰족하게 세공하여 단결정 성장용으로 만든 투명석영관내에 합성된 ingot를 넣고, 1×10^{-6} mmHg 진공으로 봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이 ampoule을 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 장치한 후 가열하여, 500°C에서 ingot를 용융시킨 후, 3 mm/hr의 하강속도로 하강시켜서 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 c축 방향으로 성장되었으며, 단결정 표면에 전형적인 침상 및 나뭇잎 형상의 무늬가 나타났다. 광흡수 특성 측정용 시료는 c축 방향으로 두께 1 mm로 절단한 원형판 시료의 표면을 역학적인 연마와 화학적 etching을 하여 경면으로 만든 시편을 사용하였다. 구조 및 조성 분석용 시료는 단결정을 분쇄하여 만든 분말 시료를 사용했다.

2.2. 특성 측정방법

단결정의 조성은 원자흡광법으로 조사했으며, 단결정의 결정구조는 X-ray 회절선을 X-ray diffractometer로 측정하고 회절선을 해석하여 구하였다. 광흡수 특성은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer(Hitachi, U-3400)에 cryogenic system(Air products, CSA-202B)을 장치하여 만든 측정장치를 사용하여 10 K에서 300 K의 온도영역에서 측정하였다. 3d 불순물을 첨가할 때 나타나는 불순물 광흡수 특성은, reference로 3d 불순물을 첨가하지 않은 순수한 단결정을 사용하여 측정함으로써 3d 불순물에 의한 광흡수 특성만 나타나도록 하였다.

3. 실험결과와 고찰

3.1. SbSBr, BiSBr, SbSBr:Co, BiSBr:Co, SbSBr: Ni 및 BiSBr: Ni 단결정의 결정구조와 광투과 Spectrum

성장된 단결정을 분말로 만들어서 X-ray 회절법으로 X-ray 회절선을 구하고, X-ray 회절선을 해석하면 SbSBr, BiSBr, SbSBr:Co, BiSBr:Co, SbSBr: Ni 및 BiSBr: Ni 단결정의 결정구조는 orthorhombic 구조로 주어진다. SbSBr, SbSBr:Co 및 SbSBr: Ni 단결정에서 격자상수는 SbSBr의 경우는 $a=0.820 \text{ \AA}$, $b=0.970 \text{ \AA}$, $c=0.375 \text{ \AA}$ 로 주어지며, SbSBr:Co의 경우는 $a=0.821 \text{ \AA}$, $b=0.976 \text{ \AA}$, $c=0.373 \text{ \AA}$ 로 주어지고, SbSBr: Ni의 경우는 $a=0.819 \text{ \AA}$, $b=0.973 \text{ \AA}$, $c=0.371 \text{ \AA}$ 로 주어진다. BiSBr, BiSBr:Co 및 BiSBr: Ni 단

결정에서 격자상수는 BiSBr의 경우는 $a=0.802 \text{ \AA}$, $b=0.970 \text{ \AA}$, $c=0.401 \text{ \AA}$ 로 주어지고, BiSBr:Co의 경우는 $a=0.805 \text{ \AA}$, $b=0.976 \text{ \AA}$, $c=0.405 \text{ \AA}$ 로 주어지고, BiSBr: Ni의 경우는 $a=0.801 \text{ \AA}$, $b=0.975 \text{ \AA}$, $c=0.403 \text{ \AA}$ 로 주어진다. 이상과 같은 이들 단결정의 격자상수는 SbSBr 및 BiSBr 단결정에서 보고된 값[5]과 잘 일치하고 있다.

SbSBr 단결정에서 광투과 특성을 구하면 그림 1과 같이 band edge 영역에서 광투과율이 급격히 증가되며, 시료의 온도가 감소할 때 흡수단의 energy는 증가되고 있다. 293 K에서 흡수단은 563 nm이며 200 K에서 553 nm, 150 K에서 547 nm, 100 K에서 544 nm로 주어지고 50 K에서는 537 nm로 주어진다. SbSBr:Co 및 SbSBr: Ni 단결정에서 광흡수 특성은 그림 2 및 그림 3과 같으며 순수한 SbSBr 단결정에서 광투과 특성인 그림 1과 비교해 보면 광흡수단은 장파장측으로 이동되고 있다. 293 K에서 SbSBr 단결정의 흡수단은 그림 1에서 보여준 것과 같이 563 nm 였으나 불순물로 cobalt를 첨가할 때는 614 nm로 증가되었으며, Nickel을 불순물로 첨가할 때는 584 nm로 증가되었다. 시료의 온도가 감소될 때 SbSBr 단결정에서와 같이 단파장측으로 흡수단이 이동되었다.

BiSBr 단결정에서 광투과 spectrum은 그림 4와 같으며, 그림 1의 SbSBr 단결정에서와 같이 band edge 영역에서 광투과율이 증가되었고, 시료의 온도가 감소할 때 흡수단은 단파장측으로 이동되었다. 293 K에서 흡수단은 616 nm이며 150 K에서 605 nm, 50 K에서는 583 nm로 주어졌다. 불순물로 cobalt와 nic-

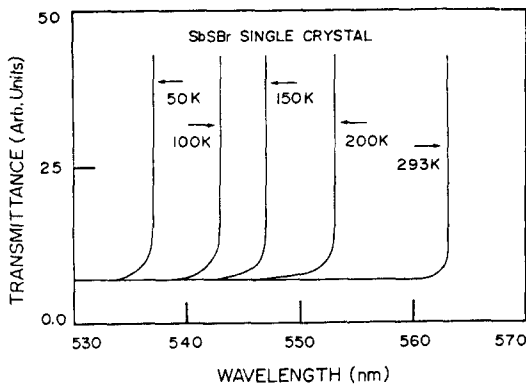


그림 1. 각 온도에서 SbSBr 단결정의 광투과 spectrum.

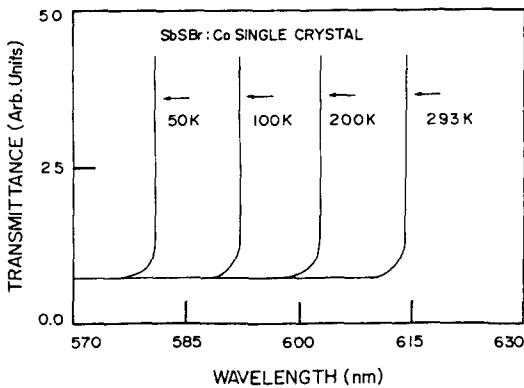


그림 2. 각 온도에서 SbSBr:Co 단결정의 광투과 spectrum.

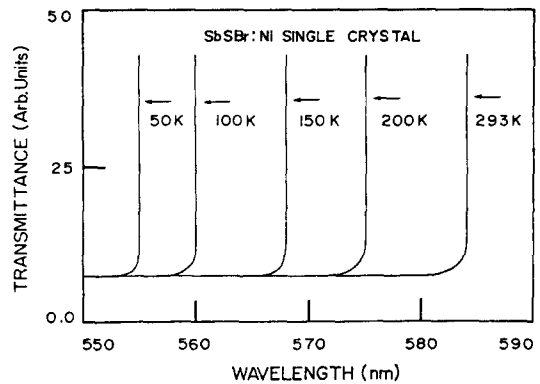


그림 3. 각 온도에서 SbSBr: Ni 단결정의 광투과 spectrum.

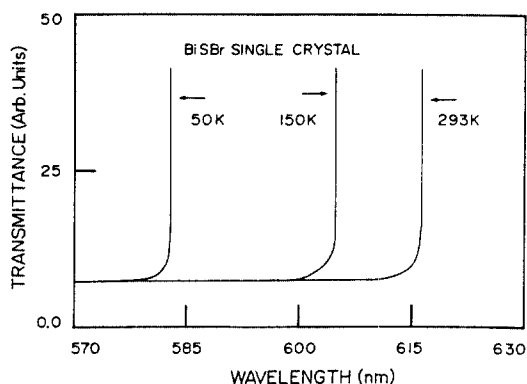


그림 4. 각 온도에서 BiSBr 단결정의 광투과 spectrum.

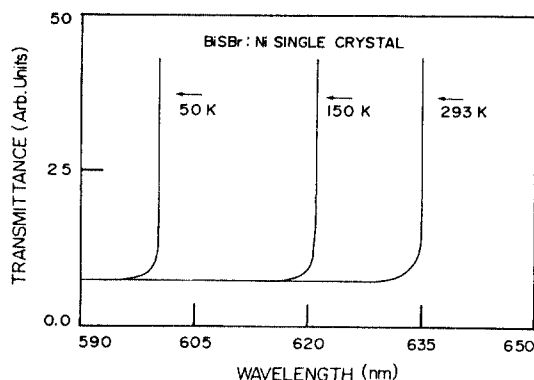


그림 6. 각 온도에서 BiSBr:Ni 단결정의 광투과 spectrum.

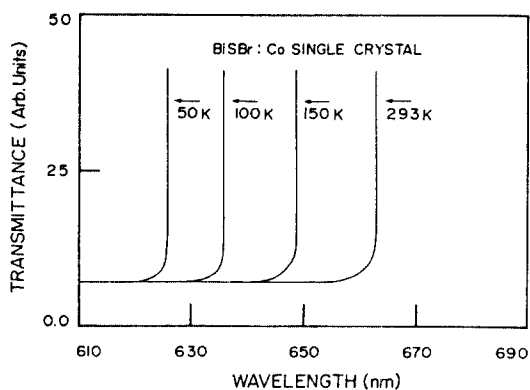


그림 5. 각 온도에서 BiSBr:Co 단결정의 광투과 spectrum.

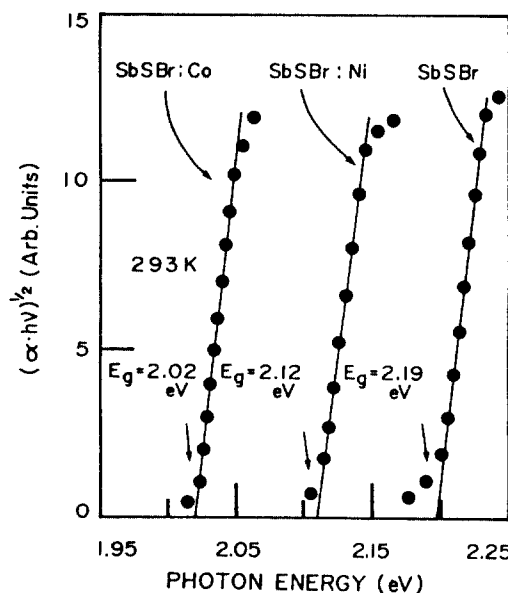


그림 7. SbSBr, SbSBr:Co 및 SbSBr:Ni 단결정에서 $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ 과 hv 의 관계.

$$(\alpha \cdot hv)^{1/2} \sim (hv - E_g) \quad (1)$$

의 관계가 성립한다[7].

SbSBr, SbSBr:Co 및 SbSBr:Ni 단결정에서 $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ 과 hv 의 관계를 그리면 그림 7과 같다. 그림 7에서 외삽법으로 $(\alpha \cdot hv)^{1/2} = 0$ 인 점을 구하면 (1)식으로부터 optical energy gap이 얻어진다.

293 K에서 그림 7로부터 구한 SbSBr 단결정의 energy gap은 2.19 eV이고, SbSBr:Co 단결정의 energy gap은 2.02 eV이며, SbSBr:Ni 단결정의 energy

gap을 BiSBr에 첨가한 BiSBr:Co, BiSBr:Ni 단결정에서 광투과 spectrum은 그림 5 및 그림 6과 같다. Cobalt를 불순물로 첨가하는 경우 663 nm로, nickel을 불순물로 첨가하는 경우는 635 nm로 흡수단이 장파장측으로 이동되는 현상이 나타났다. BiSBr:Co 및 BiSBr:Ni 단결정의 흡수단의 온도의존성은 SbSBr:Co 및 SbSBr:Ni 단결정에서와 같이 시료의 온도가 감소될 때 단파장측으로 이동되었다.

3.2. SbSBr, BiSBr, SbSBr:Co, BiSBr:Co, SbSBr:Ni 및 BiSBr:Ni 단결정의 energy gap의 온도의존성

그림 1에서 그림 6까지의 광투과 spectrum으로부터 광흡수계수 α 를 구하고 α 와 입사광 energy hv 및 energy gap E_g 사이의 관계를 구하면, 이들 단결정이 간접전이형 energy band 구조를 갖고 있기 때문에[6]

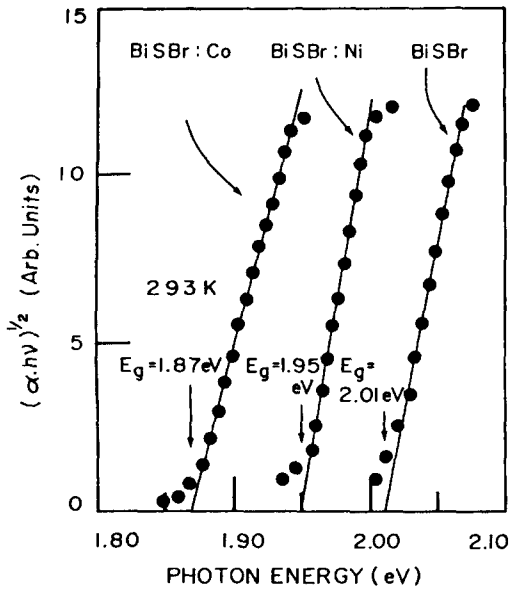


그림 8. BiSBr, BiSBr : Co 및 BiSBr : Ni 단결정에서 $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ 과 hv 의 관계.

gap은 2.12 eV로 주어진다. BiSBr, BiSBr : Co 및 BiSBr : Ni 단결정에서 $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ 과 hv 의 관계는 그림 8로 주어진다.

293 K에서 그림 8로부터 구한 BiSBr 단결정의 energy gap은 2.01 eV이고, BiSBr : Co 단결정의 energy gap은 1.87 eV이며, BiSBr : Ni 단결정의 energy gap은 1.95 eV이다. 이들 optical energy gap과 SbSBr 및 BiSBr 단결정에서 optical energy gap인 2.20 eV, 1.97 eV[5]와 비교해 보면 타당한 값을 알 수 있다.

SbSBr, BiSBr, SbSBr : Co, BiSBr : Co, SbSBr : Ni 및 BiSBr : Ni 단결정의 광투과 spectrum을 10 K에서 293 K까지의 온도영역에서 측정하여, 이 광투과 spectrum에서 광흡수계수 α 를 구하고 그림 7, 그림 8에서와 같은 방법으로 energy gap을 구하여, energy gap의 온도의존성을 구하면, SbSBr 단결정의 경우는 그림 9와 같으며 SbSBr : Co 및 SbSBr : Ni 단결정의 경우는 각각 그림 10, 그림 11과 같다. BiSBr 단결정의 경우는 그림 12와 같으며 BiSBr : Co 및 BiSBr : Ni 단결정의 경우는 각각 그림 13, 그림 14와 같다. 그림 9에서 그림 14까지의 energy gap의 온도의존성은 대부분의 반도체에서처럼, 온도가 상승하면 energy gap이 감소하고 있으며, energy gap이 급격히 떨어지는 영역과 energy gap의 온도의존성 기울기가 변

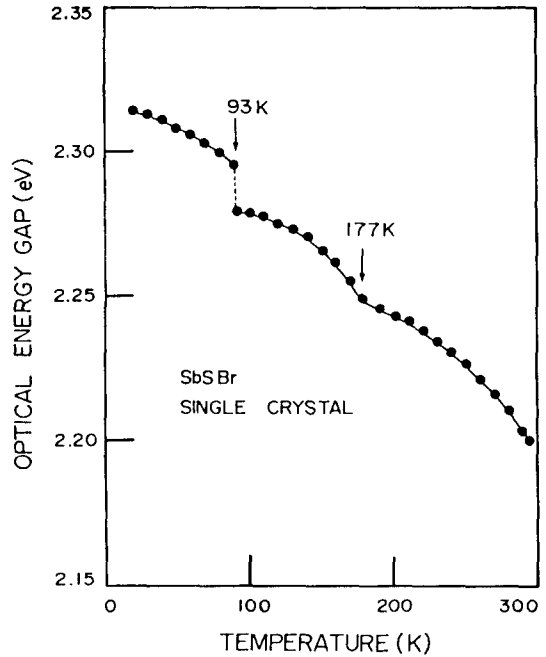


그림 9. SbSBr 단결정에서 energy gap의 온도의존성.

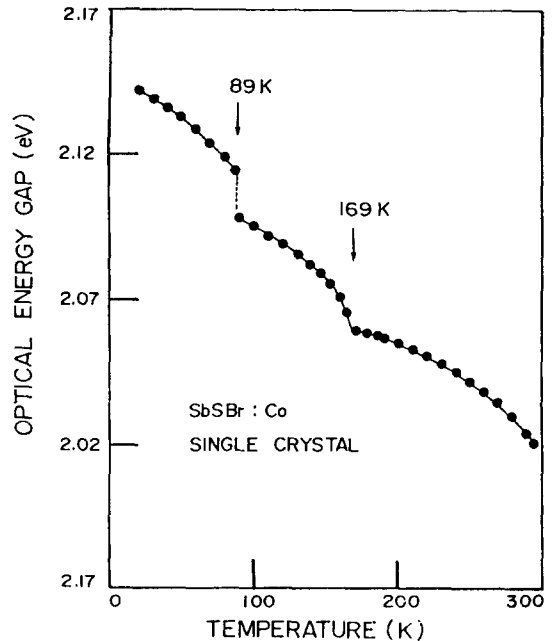


그림 10. SbSBr : Co 단결정에서 energy gap의 온도의존성.

화되는 변곡점이 나타나고 있다.

SbSBr 단결정의 경우, 그림 9에서 나타난 것과 같이

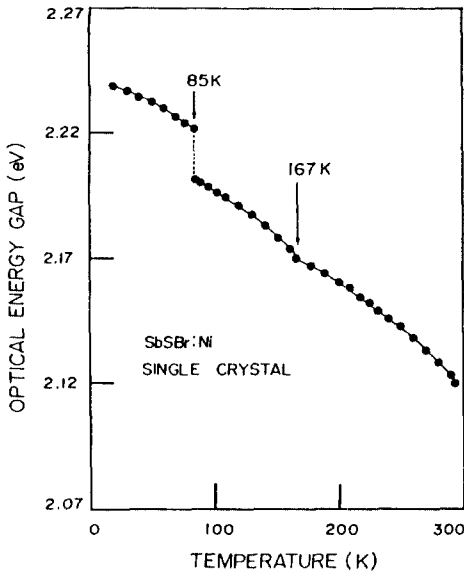


그림 11. SbSBr : Ni 단결정에서 energy gap의 온도의존성.

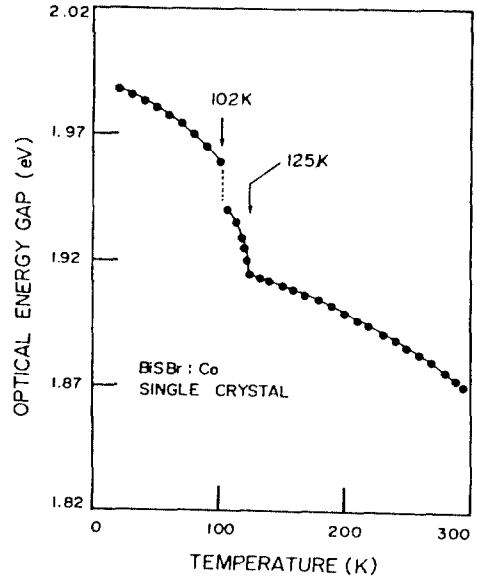


그림 13. BiSBr : Co 단결정에서 energy gap의 온도의존성.

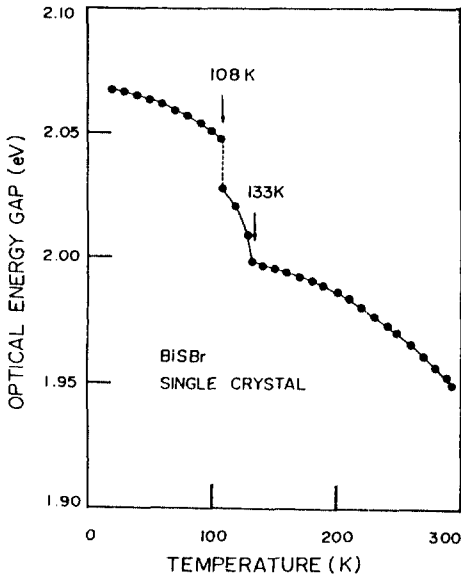


그림 12. BiSBr 단결정에서 energy gap의 온도의존성.

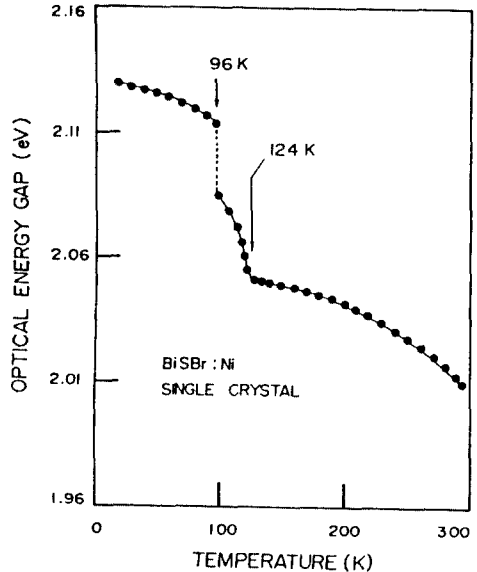


그림 14. BiSBr : Ni 단결정에서 energy gap의 온도의존성.

93 K에서 0.015 eV의 energy gap이 감소되고 177 K에서 energy gap의 온도의존성 기울기가 변화되는 변곡점이 나타났다. SbSBr : Co 단결정의 경우는 그림 10에서 보여준 것과 같이 89 K에서 0.015 eV의 energy gap이 감소되고 169 K에서 변곡점이 나타났으며, SbSBr : Ni 단결정의 경우는 그림 11에서와 같이 85 K

에서 0.02 eV의 energy gap의 감소가 나타났으며 167 K에서 변곡점이 나타났다. BiSBr 단결정의 경우 그림 12에서 보여준 것과 같이 108 K에서 0.02 eV의 energy gap의 감소와 133 K에서 변곡점이 나타났으며, BiSBr : Co 단결정의 경우는 그림 13에서와 같이 102

K에서 0.018 eV의 energy gap의 감소와 125 K에서 변곡점이 나타났고, BiSBr : Ni 단결정에서는 그림 14에 나타난 것과 같이 96 K에서 0.03 eV의 energy gap의 감소와 124 K에서 변곡점이 나타났다.

그림 9에서 그림 14까지의 각 결정의 energy gap의 온도의존성에서 나타나는 energy gap의 감소현상과 변곡점을 SbSBr 및 BiSBr 단결정에서 일차상전이 온도인 91 K, 108 K에서 energy gap이 0.02 eV 감소되는 현상과 이차상전이 온도인 178 K, 133 K에서 이상현상이 나타나는 결과[8]와 비교해 보면, energy gap이 감소되는 온도는 일차상전이 온도에 대응되고 변곡점이 나타나는 온도는 이차상전이 온도에 대응된다. 그러므로 SbSBr 단결정에서 0.015 eV의 energy gap이 감소되는 93 K는 일차상전이 온도로 SbSBr 단결정에서 일차상전이 온도가 91 K인 결과 잘 일치하며 BiSBr 단결정에서 0.02 eV의 energy gap의 감소가 나타나는 108 K는 일차상전이 온도로 BiSBr 단결정에서 일차상전이 온도가 108 K인 결과[5]와 잘 일치한다. SbSBr 단결정에 불순물로 cobalt와 nickel을 첨가했을 때 energy gap의 감소가 나타나는 온도가 89 K 및 85 K로 순수한 SbSBr 단결정에 비하여 상전이 온도가 감소되고 있고 BiSBr 단결정에 cobalt와 nickel을 불순물로 첨가하는 경우는 각각 102 K와 96 K에서 energy gap의 감소가 나타나서 순수한 BiSBr 단결정의 일차상전이 온도에 비하여 상전이 온도가 SbSBr계 단결정에서와 같이 감소되고 있다. 또한 이차상전이 온도에 대응되는 변곡점의 온도도 순수한 단결정에 비하여 불순물을 첨가한 단결정에서 감소되고 있다. 이러한 현상은 BaTiO₃ : Co 단결정에서 cobalt의 첨가로 인하여 상전이 온도가 감소되는 현상[8]과 유사한 현상으로, 불순물을 첨가함으로써 상전이가 용이하게 일어날 수 있음을 의미하고 있다.

3.3. SbSBr : Co 및 BiSBr : Co 단결정에서 불순물 광흡수 특성

Cobalt를 불순물로 2 mole% 첨가한 SbSBr : Co 및 BiSBr : Co 단결정에서 불순물에 의한 불순물 광흡수 peak들을 구하기 위하여 순수한 단결정을 reference로 사용하여 측정된 불순물 광흡수 peak들은 그림 15와 같이 P₂₁, P₂₂, P₂₃ peak들과 P₃₁, P₃₂, P₃₃ peak들이 나타났다. SbSBr : Co 단결정의 경우 P₂₁, P₂₂, P₂₃ peak들은 4,485, 6,084, 13,265 cm⁻¹에서 나타나고, P₃₁,

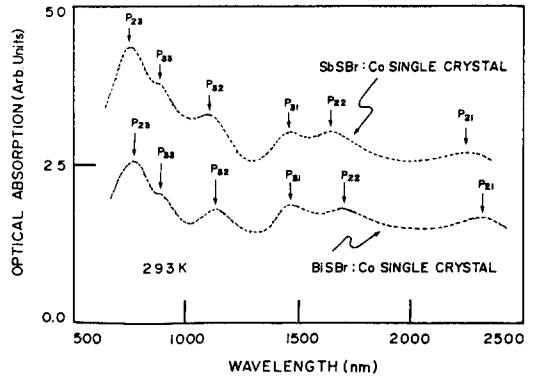


그림 15. SbSBr : Co 및 BiSBr : Co 단결정의 불순물 광흡수 spectrum.

표 1. Observed absorption bands of Co²⁺ ion, Co³⁺ ion, and Ni²⁺ ion in SbSBr and BiSBr single crystals

Item	Mat.	Transition	SbSBr (cm ⁻¹)	BiSBr (cm ⁻¹)	No. of peaks
Co ²⁺ (T _d)		⁴ A ₂ (⁴ F) → ⁴ T ₂ (⁴ F)	4,485	4,323	P ₂₁
		→ ⁴ T ₁ (⁴ F)	6,084	5,872	P ₂₂
		→ ⁴ T ₁ (⁴ P)	13,265	12,914	P ₂₃
Co ³⁺ (T _d)		⁵ E(⁵ D) → ⁵ T ₂ (⁵ D)	6,895	6,825	P ₃₁
		→ ³ T ₁ (³ H)	9,044	8,876	P ₃₂
		→ ³ E(³ H)	11,235	11,246	P ₃₃
Ni ²⁺ (T _d)		³ T ₁ (³ F) → ³ T ₂ (³ F)	4,495	4,245	N ₂₁
		→ ³ A ₂ (³ F)	7,750	7,742	N ₂₂
		→ ¹ T ₂ (¹ D)	8,895	8,813	N ₂₃
		→ ¹ E(¹ D)	9,085	8,910	N ₂₄
		→ ³ T ₁ (³ P)	12,170	12,105	N ₂₅
		→ ¹ T ₂ (¹ G)	14,150		N ₂₆

P₃₂, P₃₃ peak들은 6,895, 9,044, 11,235 cm⁻¹에서 나타났다. BiSBr : Co 단결정의 경우 P₂₁, P₂₂, P₂₃ peak들은 4,323, 5,872, 12,914 cm⁻¹에서 나타나고, P₃₁, P₃₂, P₃₃ peak들은 6,825, 8,876, 11,246 cm⁻¹에서 나타나고 있다.

이들 cobalt 불순물에 의한 peak들을 SbSI : Co[9] 및 BiSI : Co[3] 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 peak들과 비교하고 결정장이론[4]을 적용하면 P₂₁, P₂₂, P₂₃ peak들은 T_d 대칭점에 위치한 Co²⁺ ion의 기저준위인 ⁴A₂(⁴F) 준위로부터 여기준위인 ⁴T₂(⁴F) 준위, ⁴T₁(⁴F) 준위 및 ⁴T₁(⁴P) 준위로의 전자전이에 해당된다. P₃₁, P₃₂ 및 P₃₃ peak들은 T_d 대칭점에 위치한 Co³⁺ ion의 기저준위인 ⁵E(⁵D) 준

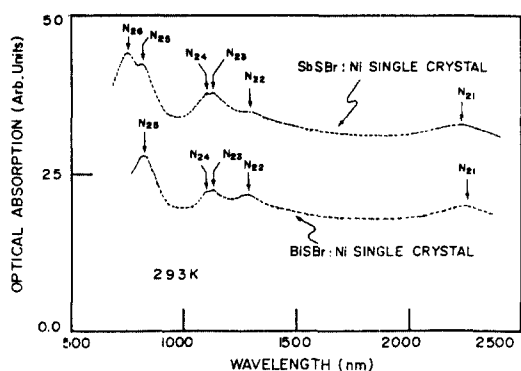


그림 16. SbSbBr : Ni 및 BiSbBr : Ni 단결정의 불순물 광 흡수 spectrum.

위에서 여기준위인 $^5T_2(^3D)$ 준위, $^3T_1(^3H)$ 준위 및 $^3E(^3H)$ 준위로의 전자전이에 해당됨을 알 수 있다. 이들 peak들 값과 전이과정을 표 1에 수록했다.

3.4. SbSbBr : Ni 및 BiSbBr : Ni 단결정에서 불순물 광흡수 특성

불순물로 2 mole% nickel을 첨가한 SbSbBr : Ni 및 BiSbBr : Ni 단결정에서 nickel 불순물에 의한 불순물 광흡수 특성은 그림 16과 같다. SbSbBr : Ni 단결정의 경우 N_{21} , N_{22} , N_{23} , N_{24} , N_{25} , N_{26} peak들이 나타났으며 BiSbBr : Ni 단결정의 경우 N_{21} , N_{22} , N_{23} , N_{24} , N_{25} peak들이 나타났다. SbSbBr : Ni 단결정의 경우 N_{21} 에서 N_{26} 까지의 peak들의 값은 각각 4,495, 7,750, 8,895, 9,085, 12,170 및 14,150 cm^{-1} 로 주어지며, BiSbBr : Ni 단결정의 경우 N_{21} 에서 N_{25} 까지의 peak들의 값은 각각 4,245, 7,742, 8,813, 8,910, 1,2105 cm^{-1} 로 주어진다. 이들 nickel에 의한 불순물 peak들은 SbSi : Ni 및 BiSi : Ni 단결정[10]에서 nickel에 의한 불순물 광흡수 peak들과 ZnS : Ni^{2-} 및 ZnSe : Ni^{2+} 단결정[11]에서 nickel에 의한 불순물 광흡수 peak들과 비교하고 결정장이론[4]을 적용하면, T_d 대칭점에 위치한 Ni^{2+} ion의 기저준위인 $^3T_1(^3F)$ 준위에서 여기준위인 $^3T_2(^3F)$, $^3A_2(^3F)$ 준위, $^1T_2(^1D)$ 준위, $^1E(^1D)$ 준위, $^3T_1(^3P)$ 준위 및 $^1T_2(^1G)$ 준위로의 전자전이에 해당된다. Nickel 불순물 광흡수 peak들 값과 이에 대응되는 전이 과정은 표 1에 수록하였다.

4. 결 론

고순도(99.9999%)의 원소와 고순도(99.999%)의

SbBr₃ 및 BiBr₃ 화합물로부터 합성한 SbSbBr, BiSbBr, SbSbBr : Co, BiSbBr : Co, SbSbBr : Ni 및 BiSbBr : Ni ingot를 사용하여 수직 Bridgman 방법으로 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정의 결정구조는 orthorhombic 구조였으며, 간접전이형 energy band를 갖고, 293 K에서 energy gap은 SbSbBr 단결정이 2.19 eV, SbSbBr : Ni 단결정이 2.12 eV, SbSbBr : Co 단결정은 2.02 eV로 주어졌으며, BiSbBr 단결정은 2.01 eV이고, BiSbBr : Ni 단결정은 1.95 eV이며 BiSbBr : Co 단결정은 1.87 eV로 주어졌다. Energy gap의 온도의존성은 일차 상전이점에서 0.015 eV에서 0.03 eV까지의 energy gap의 감소가 나타났으며 이차 상전이점에서 변곡점이 나타났다. 첨가한 cobalt 및 nickel은 모결정의 T_d 대칭점에 위치하며, cobalt의 경우 Co^{2+} ion과 Co^{3+} ion으로 존재하고 nickel의 경우 Ni^{2+} ion으로 존재한다. Cobalt 및 nickel 첨가에 의한 불순물 광흡수 peak들은 이들 ion의 energy 준위간의 전자전이에 의해 나타남을 알 수 있다.

참고문헌

1. E. Kaldis, Current Topics in Material Science (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1982), Vol. 10, pp. 55-192.
2. 권영대, 권숙일, 과학기술처연구보고서 (E67-G24R-09, 1967).
3. 고재모, 윤상현, 김화택, 최성휴, 김형곤, 김창대, 권숙일, 한국진공학회지 1, 244(1992).
4. S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (Academic Press, New York and London, 1970).
5. E. Kaldis, Current Topics in Material Science (North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1982), Vol. 10, pp. 117-118.
6. T. A. Pikka and V. M. Frikin, *Fiz. Tverd. Tela.* 10, 3378(1968).
7. J. J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub. Co., New York, 1971), pp. 36-37.
8. L. Benguigui and Y. Beaucamps, *Phys. Rev. B.* 223, 5866(1981).
9. S. Jeon, G. Cho, Wha-Tek Kim and S. I. Kwun, *Solid State Comm.* 69, 1195(1989).
10. 오석균, 현승철, 윤상현, 김화택, 김형곤, 최성휴, 윤창선, 권숙일, 한국진공학회지 2, 236(1993).
11. A. Fazzio, M. J. Caldas and A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 30, 3430(1984).