

# MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 및 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정 성장의 광학적 특성에 관한 연구

論 文
48C-1-2

## Optical Properties of Undoped and Ni<sup>2+</sup>-doped MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> Single Crystals

金亨坤\* · 金柄哲\*\* · 申碩斗\*\* · 金德泰\*\*\* · 崔榮鎰<sup>§</sup> · 金南伍<sup>§§</sup>

(Hyung-Gon Kim · Byung-Chul Kim · Suck-Doo Shin  
Duck-Tae Kim · Young-Il Choi · Nam-Oh Kim)

**Abstract** - MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> and MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> single crystals were grown in the rhombohedral structure by the chemical transport reaction (C.T.R.) method using iodine as a transport agent. The optical absorption measured near the fundamental band edge showed that the optical energy band structure of these compounds had a direct band gap. The fundamental absorption band edge of these single crystals shift to a shorter wavelength region by decreasing temperature and the temperature dependence of the optical energy gaps in these compounds satisfy Varshni equation. The impurity optical absorption peaks due to nickel are observed in MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> single crystal. These impurity optical absorption peaks can be attributed to the electronic transitions between the split energy levels of Ni<sup>2+</sup> ions located at T<sub>d</sub> symmetry site of MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> host lattice. In the photoluminescence spectrum of the single crystal at 10 K, a blue emission with a peak at 687 nm and a green emission with a peak at 815 nm for the MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal were observed.

**Key Words** : MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> and MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup>, Crystal structure( 결정구조 ), Optical absorption( 광흡수 )  
Photoluminescence( 광발광 )

### 1. 서 론

MgSe 화합물반도체의 광학적 에너지 갭은 4.8 eV [1]로 주어지며, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 화합물반도체의 광학적 에너지 갭은 1.36 eV(300 K)로 [2] 주어지기 때문에 MgSe-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>의 화합물인 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>와 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 화합물반도체는 고용체 전극과 근적외선 검출기로서의 활용 가능성이 크나 아직까지 많은 연구가 되어 있지 않은 물질중의 하나이다. [3, 4] 그러나 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>와 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정 성장시 구성원소인 마그네슘과 석영관과의 환원반응때문에 고순도의 안정한 단결정을 성장시키기가 대단히 어렵다. MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>와 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정에 대한 결정구조는 마름모꼴 구조이며, MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 격자상수가 a = 4.05 ± 0.01 Å 및 c = 39.46 ± 0.05 Å 이므로 c/a = 9.74 Å로 주어졌으며, MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정의 경우도 마름모꼴 구조를 갖고, 격자상수는 a = 4.02 ± 0.01 Å 및 c = 38.80 ± 0.05 Å 이므로 c/a = 9.65로 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정에

비하여 약간 줄어들었다. V. P. Dotzel et al. [5]이 결정구조를 규명하고, 격자상수를 측정하여 보고한 연구를 제외하고는 아직까지 다른 분야의 연구는 발표된 바 없다.

본 연구는 지금까지 규명되지 않은 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>와 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정의 광학적 특성을 규명하기 위한 기초연구로 요오드를 수송물질로 사용한 화학수송방법으로 단결정을 성장시켰다. [6, 7] 성장된 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>와 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정에서 결정구조를 규명하고, 본인의 연구실에서 처음으로 광흡수를 측정하고, 빨간 방출 기구를 규명하였다.

### 2. 실험

II<sub>A</sub>-III<sub>B</sub>-VI<sub>B</sub> 족 삼원 화합물 반도체인 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 및 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정은 고순도의 MgSe 및 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>으로 합성하여 출발물질로 사용하고, 요오드를 수송물질로 사용하여 화학수송(C.T.R.) 방법으로 단결정을 성장시켰다. 투명석영관내에 물비로 칭량한 시료와 수송물질인 요오드(8 mg/cc)을 넣고, 1 × 10<sup>-6</sup> torr의 진공상태에서 봉입하여 성장용 앰풀을 제작하였다. 이 때 화학양론 조성을 갖는 시료를 얻기 위하여 10 mole %의 유탕을 과잉으로 첨가하였고, 성분원소와 석영관과의 반응을 막기 위하여 시료 증발부쪽을 고순도 탄소피막을 하였다. 단결정 성장용 앰풀은 그림 1과 같이 자체 제작한 2 Zone 전기로의 중앙에 장치하고, 1100°C에서 48시간 동안 시료를 합성한 후, 결정성장 부분을 깨끗하게 세척하여 [6] 결정성장이 용이하도록 시료 증발부의 온도를

\* 正 會 員 : 朝鮮理工大學 電氣科 教授 · 理博

\*\* 正 會 員 : 朝鮮理工大學 電氣科 教授

\*\*\* 正 會 員 : 朝鮮理工大學 電子科 教授 · 工博

§ 正 會 員 : 東亞人才大學 電子科 教授 · 理博

§§ 正 會 員 : 朝鮮大 工大 電氣工學科 博士課程

接受日字 : 1998年 7月 31日

最終完了 : 1998年 11月 6日

1070°C, 결정성장부의 온도를 950°C로 10일간 유지한 후 2 mm×5 mm×6 mm 크기의 얇은 판형 단결정이 성장되었다.

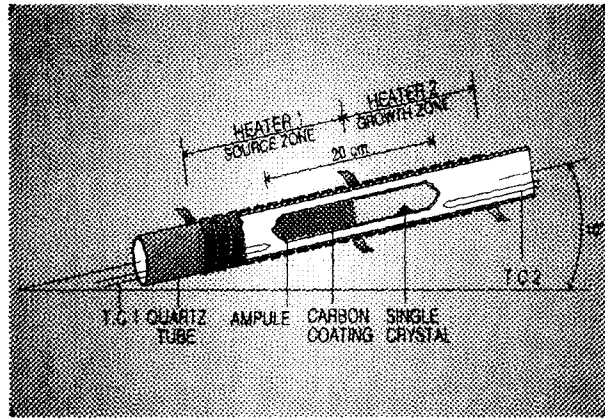


그림 1 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 및 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정의 성장 장치도.  
Fig. 1 The scheme of growing apparatus for the MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> and MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> single crystals.

성장된 단결정은 무색투명하였으며, 공기나 습기중에 노출 시킬 때 공기 및 습기와 반응하여 검은색으로 변화되어 결정형태가 부스러졌다. 측정용 시료는 진공중에서 유지하거나 고순도의 파라핀 용액내에서 처리하여 만들었다. II<sub>A</sub>-III<sub>B</sub>-VI<sub>B</sub> 족 삼원 화합물 반도체의 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>와 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정의 결정구조는 X-ray 회절무늬들을 해석하여 격자상수를 규명하였으며, 광흡수는 저온장치를 장착한 UV-VIS-NIR 분광광도계(Hitachi, U-3501)를 사용하여 10~300 K의 온도범위내에서 관측하였다. 또한, 광발광 스펙트럼은 그림 2와 같이 1200 흡수(grooves)/mm의 에돌이발(grating), 2중 단색광장치(f = 0.85 m, Spex - 1403), PM 관(RCA, C31034)와 저온장치로 구성된 광발광 측정 시스템을 사용하여 광발광을 측정하였다. 광발광 스펙트럼 측정시 여기광원으로는 Cd-He Laser (Liconix)의 325 nm-선을 사용하였다.

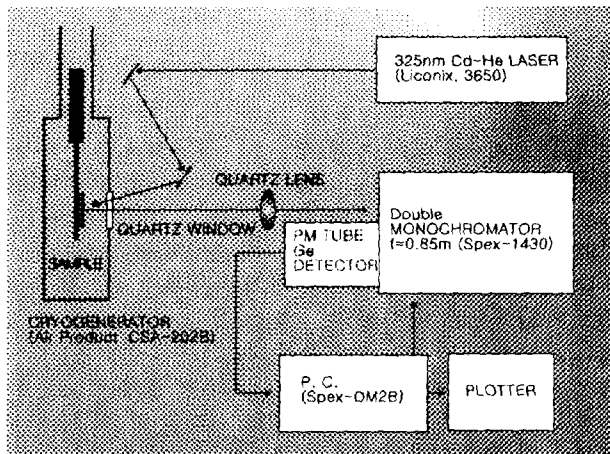


그림 2 광발광 측정장치의 블럭선도.  
Fig. 2 Block diagram of photoluminescence measurement system.

### 3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 분말로부터 구한 X-ray 회절 무늬를 나타내었다. 이들 단결정의 경우는 마름모꼴 구조의 (003), (006), (009), (012), (104), (107), (018), (110), 그리고 (122)면에서 뚜렷한 회절무늬 피크가 나타나고 있으며, X-ray 회절무늬 값과 JCPDS(30-791)과 비교해 보면 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 및 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정은 마름모꼴의 결정구조를 갖고 있음을 알 수 있다. Nelson-Riley의 보정식[8]을 사용하여 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 격자상수를 구하면 a = 4.05 ± 0.01 Å 및 c = 39.46 ± 0.05 Å으로 c/a = 9.74로 주어졌다. 또한 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정의 격자상수는 a = 4.02 ± 0.01 Å 및 c = 38.80 ± 0.05 Å으로 c/a = 9.65로 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정에 비하여 약간 줄어들었으며, V. P. Dotzel et al.[5]이 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정에서 구한 격자상수 a = 4.07 ± 0.01 Å 및 c = 39.50 ± 0.05 Å으로 c/a = 9.71과 비교해 보면 잘 일치한 값이다.

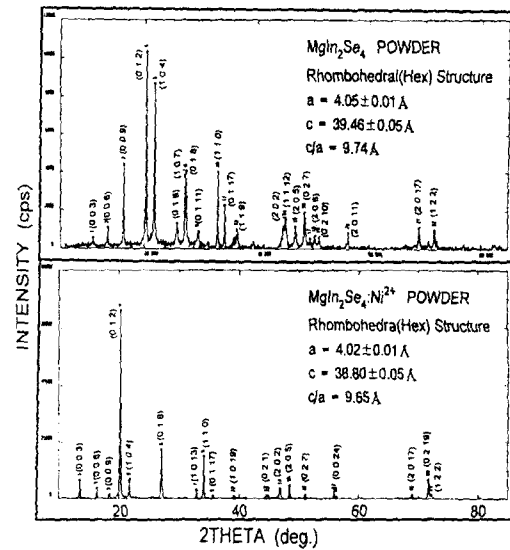


그림 3 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 및 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정 분말의 X-ray 회절무늬.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> and MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> single crystal powders.

MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 및 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정의 광흡수 스펙트럼을 기본흡수 영역에서 구하면 그림 4와 같다. 그림 4에서 광흡수 스펙트럼은 직접전이형 에너지 띠 구조의 특징인 기초흡수단 부근의 급격한 광흡수를 보인다. 이 광흡수 스펙트럼으로부터 광흡수 계수 α와 투과광의 세기 I에 대한 다음 관계식을 이용하여 광흡수 계수 α를 구하였다.

$$\alpha = 2.303 \frac{1}{d} \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (cm^{-1}) \quad (1)$$

여기서, d는 시료의 두께를 나타낸다. 직접전이형 에너지 띠 구조를 갖는 반도체의 광학적 에너지 띠 간격 E<sub>g</sub>는 (1) 식을 사용하여 구한 광흡수 계수 α와 입사광 에너지 hν로부터 다음과 같은 관계식을 이용하여 구할 수 있다.[9]

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

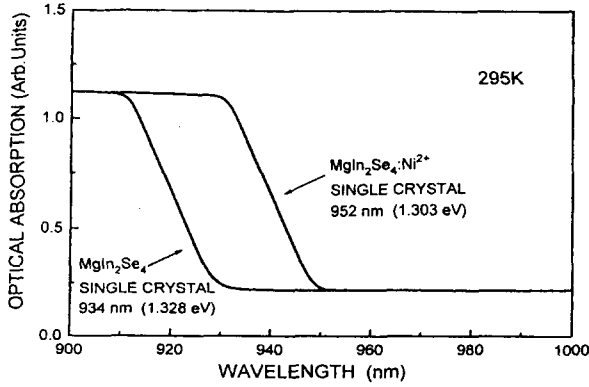


그림 4 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 및 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정의 광흡수 스펙트럼.  
Fig. 4 Optical absorption spectra of MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> and MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> single crystals.

그림 4와 같이 밴드 모서리 영역에서 급격히 흡수가 증가하고 있어 직접밴드갭을 갖고 있음을 알 수 있다. (2)식을 사용하여 광학적 에너지 갭을 구하기 위하여 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 및 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2 \sim h\nu$  사이의 관계를 구하면 그림 5와 같다. 그림 5에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점을 외삽법으로 구하면 광학적 에너지 갭이 되며, 295 K에서 구한 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 및 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정의 광학적 에너지 갭은 각각 1.56 eV와 1.52 eV로 주어졌다. 13 K ~ 295 K 까지의 온도영역에서 (2)식을 사용하여 구한 광학적 에너지 갭의 온도의존성을 구하면 Varshni 방정식[10]

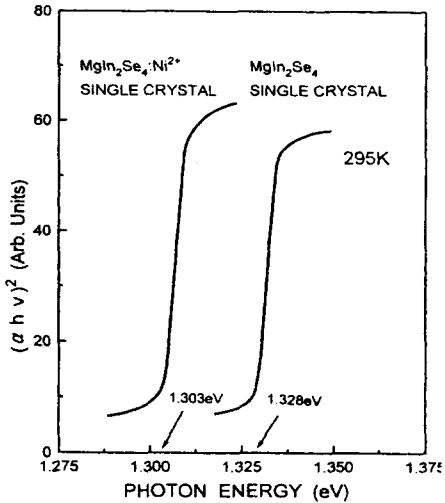


그림 5 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 및 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정의 입사광 에너지  $h\nu$ 에 대한  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 의 작도.  
Fig. 5 Plot of the  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  vs the incident photon energy  $h\nu$  in MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> and MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> single crystals.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (3)$$

으로 잘 표현되었다. 여기서,  $E_g(T)$ 는 T °K에서 에너지 갭,  $E_g(0)$ 는 0 °K에서 에너지 갭이고,  $\alpha \cdot \beta$ 는 상수이다. MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 및 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정에서 광학적 에너지 갭의 온도의존성을 구하면 그림 6과 같다. 그림 6의 실험 자료로부터 (3)식을 사용하여  $E_g(0)$ 를 구하면 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 경우는  $E_g(0) = 1.640$  eV로 주어지고, MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정에서는  $E_g(0) = 1.608$  eV로 주어진다.

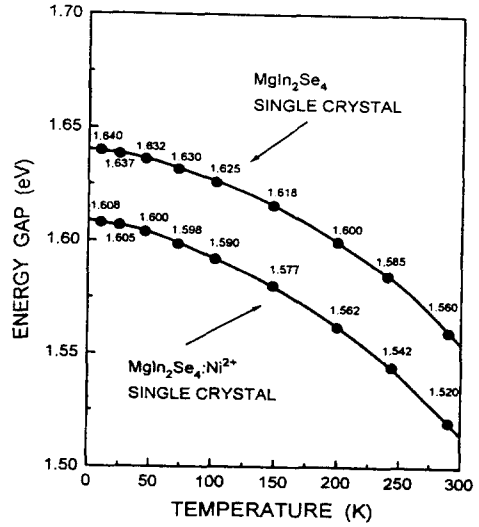


그림 6 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 및 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정의 광학적 에너지 갭의 온도의존성.

Fig. 6 Temperature dependence of optical energy gaps in MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> and MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> single crystals.

그림 6에서 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 실험적 자료로부터  $\alpha = 5.83 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta = 242.8$  K 이고, 또한 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정에서는  $\alpha = 8.89 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta = 260.6$  K이며, 50 K 이상에서의 온도 에너지 갭은 직선적으로 변화되었으며 에너지 밴드 갭의 온도계수는  $4.17 \times 10^{-4}$  eV/K 임을 알 수 있다. MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정에 불순물로 전이금속인 니켈을 2 mole % 첨가된 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정의 광흡수 특성은 그림 7과 같다. 그림 7에서 보여준 500 ~ 2600 nm 파장영역에서 측정된 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정의 광흡수 스펙트럼에서 보면 295 K에서 840 nm(11905 cm<sup>-1</sup>, 1.476 eV), 845 nm(11834 cm<sup>-1</sup>, 1.467 eV), 1140 nm(8772 cm<sup>-1</sup>, 1.088 eV), 그리고 2180 nm(4587 cm<sup>-1</sup>, 0.569 eV) 영역에서 니켈 불순물에 기인하는 불순물 광흡수 피크가 나타났다. 결정장 이론에 의하면 3d<sup>8</sup>의 전자구조를 갖는 Ni<sup>2+</sup> 이온은 자유공간에서 <sup>3</sup>F, <sup>3</sup>P, <sup>1</sup>D, <sup>1</sup>G, 그리고 <sup>1</sup>S의 L-S 항들을 갖는다. 그러나 이들 이온들이 자유공간이 아닌 결정내에 있게 되면 이웃 원자나 이온들에 의한 자유공간의 등방성을 파괴하는 여러 가지 비균질한 결정장을 받게 되어 이로 인한 자유이온들의 에너지 준위가 분리하게 된다.

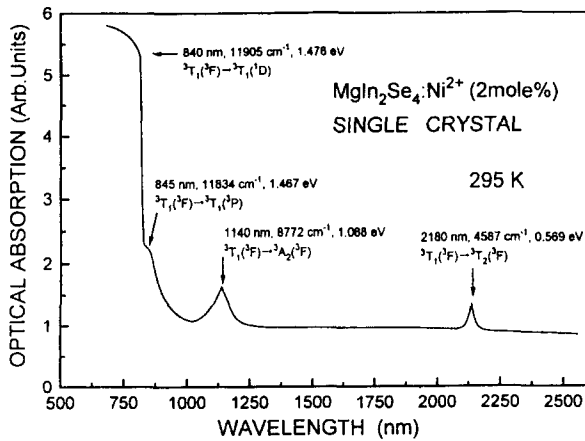


그림 7 295 K에서 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정의 광흡수 스펙트럼.  
Fig. 7 Optical absorption spectrum of MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> single crystals at 295 K.

그림 7의 불순물 광흡수 피크들에 결정장 이론을[11] 적용하여 해석하면 광흡수 측정결과와 T<sub>d</sub> 대칭을 갖는 화합물반도체에서 Ni<sup>2+</sup> 이온의 에너지 준위를 [12~16] 비교하면 4587 cm<sup>-1</sup> 부근의 약한 흡수 피크와 8772 cm<sup>-1</sup> 부근의 강한 흡수 피크는 Ni<sup>2+</sup> 이온의 바닥상태 <sup>3</sup>T<sub>1</sub>(<sup>3</sup>F)로부터 들뜬상태 <sup>3</sup>T<sub>2</sub>(<sup>3</sup>F), <sup>3</sup>A<sub>2</sub>(<sup>3</sup>F) 준위로의 전자전이에 해당되며, 11834 cm<sup>-1</sup> 부근의 피크는 Ni<sup>2+</sup> 이온의 바닥상태 <sup>3</sup>T<sub>1</sub>(<sup>3</sup>F) 준위와 들뜬상태 <sup>3</sup>T<sub>1</sub>(<sup>3</sup>P) 준위 사이의 전자전이에 의해 불순물 광흡수 피크들이 나타나기 때문이다. 이들 피크들과 Rhombohedral 구조를 갖는 MgGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정과[17] 결합 황동광 구조를 갖는 ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 및 ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정에서[18] 니켈 불순물에 의한 불순물 광흡수 피크들과 비교해 보면 그림 7의 불순물 광흡수 피크들은 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정내의 T<sub>d</sub> 대칭 자리에 위치한 Ni<sup>2+</sup> 이온의 에너지 준위간의 전자전이에 의해 나타남을 알 수 있다.

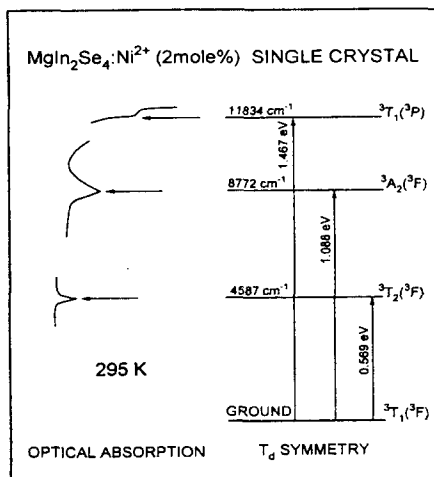


그림 8 295 K에서 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정내의 Ni<sup>2+</sup> 이온의 에너지 준위 분리와 전이.  
Fig. 8 Energy level splitting and transition of the Ni<sup>2+</sup> ion in MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> single crystal at 295 K.

그림 7의 <sup>3</sup>T<sub>1</sub>(<sup>3</sup>F) → <sup>3</sup>A<sub>2</sub>(<sup>3</sup>F) 전이로부터 구한 결정장 매개변수 D<sub>q</sub> = 350 cm<sup>-1</sup>이고, 1차 스핀레도 결합 매개변수 λ = -180 cm<sup>-1</sup>이며, Racah 매개변수 B = 635 cm<sup>-1</sup>로 주어진다. 이들 값과 MgGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정에서[17] 구한 D<sub>q</sub> = 336 cm<sup>-1</sup>, λ = -176 cm<sup>-1</sup>, B = 658 cm<sup>-1</sup>의 값과 비교해 보면 본 실험결과가 타당한 값을 알 수 있다. 295 K 온도영역에서 MgGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni<sup>2+</sup> 단결정에서 Ni<sup>2+</sup>(T<sub>d</sub>) 이온의 에너지 준위 사이의 전자전이의 모형도는 그림 8과 같다.

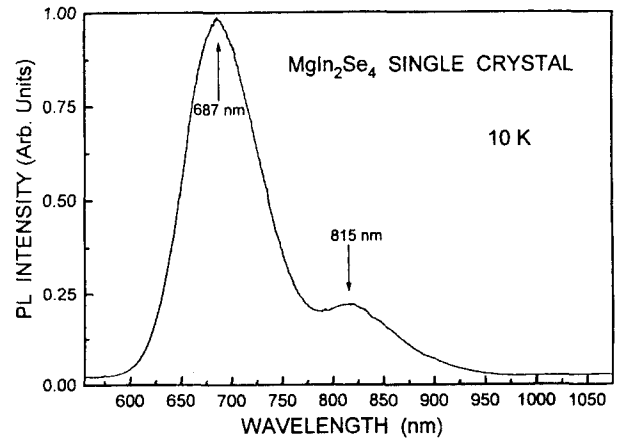


그림 9 10 K에서 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 광발광 스펙트럼.  
Fig. 9 Photoluminescence spectrum of MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal at 10 K.

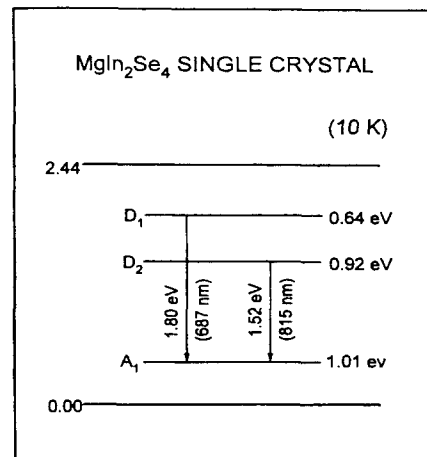


그림 10 10 K에서 MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 광발광 기구.  
Fig. 10 Photoluminescence mechanism of MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystal at 10 K.

MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정 성장시 셀레늄을 과잉으로 15 mole % 첨가한 경우 그림 9와 같이 광발광 스펙트럼이 관측되었다. MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정의 경우 10 K 온도영역에서 그림 9에 보여준 것 같이 687 nm 및 815 nm 방출이 관측되었다. MgIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> 단결정에서 빨간 방출이 관측된 경우는 유황을 15 mole % 정도 과잉으로 첨가하여 성장시킨 깨끗하고 투명한 단결정

에서 나타났고, 과잉으로 첨가된 유황의 량이 적고 불투명한 단결정에서는 검붉은 방출이 관측되었다.

열발광 등의 방법으로[19]  $MgIn_2Se_4$  단결정에서 구한 깊은 준위는 10 K 온도영역에서 0.64 eV ( $D_1$ ), 0.92 eV ( $D_2$ ), 그리고 1.01 eV ( $A_1$ )으로 주어진다. 이들 깊은 준위에서  $A_1$  깊은 준위는 Sulfide 화합물에서 금속 빈자리에 의한 깊은 준위에 해당되며,  $D_1$ ,  $D_2$ 의 깊은 준위는 유황 빈자리에 의한 깊은 준위에 해당된다[20]. 이들 깊은 준위와 그림 9의 광발광 피크들로부터  $MgIn_2Se_4$  단결정의 광발광 기구를 구할 수 있다. 그림 9의  $MgIn_2Se_4$  단결정에서 687 nm (1.80 eV)의 빨간 방출은  $D_1$  준위로부터  $A_1$  준위로의 복사재결합에 해당되며, 815 nm (1.52 eV)의 검붉은 방출은  $D_2$  준위로부터  $A_1$  준위로의 복사재결합에 해당된다.  $MgIn_2Se_4$  단결정에서 빨간과 검붉은 방출의 전이기구는 그림 10과 같다.

### 3. 결 론

- (1) Bridgman 방법으로 합성하여 화학수송 방법으로 성장시킨  $MgIn_2Se_4$  및  $MgIn_2Se_4:Ni^{2+}$  단결정의 결정구조는 마름모꼴 구조로  $MgIn_2Se_4$  단결정의 격자상수가  $a = 4.05 \pm 0.01 \text{ \AA}$  및  $c = 39.46 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 으로  $c/a = 9.74$ 로 주어졌으며,  $MgIn_2Se_4:Ni^{2+}$  단결정의 경우도 마름모꼴 구조를 갖고, 격자상수는  $a = 4.02 \pm 0.01 \text{ \AA}$  및  $c = 38.80 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 으로  $c/a = 9.65$ 로  $MgIn_2Se_4$  단결정에 비하여 약간 줄어들었다.
- (2) 광학적 에너지 갭은 10 K에서  $MgIn_2Se_4$  및  $MgIn_2Se_4:Ni^{2+}$  단결정에서 각각 1.638 eV와 1.606 eV로 주어졌고, 상온인 295 K에서는  $MgIn_2Se_4$  및  $MgIn_2Se_4:Ni^{2+}$  단결정에서 각각 1.328 eV와 1.303 eV로 주어졌다.
- (3) 295 K에서  $MgIn_2Se_4:Ni^{2+}$  단결정에서 불순물 광흡수 스펙트럼은 840 nm, 845 nm, 1140 nm, 그리고 2180 nm 영역에서 관측들이 각각 관측되었다.
- (4)  $MgIn_2Se_4$  단결정에서  $Ni^{2+}$  이온의 여러개 매개변수들로부터 구한 결정장 매개변수  $D_0 = 350 \text{ cm}^{-1}$ 이고, 1차 스펙트럼도 결합 매개변수  $\lambda = -180 \text{ cm}^{-1}$ 이며, Racah 매개변수  $B = 635 \text{ cm}^{-1}$ 로 주어진다.
- (5) 10 K에서  $MgIn_2Se_4$  단결정의 광발광 스펙트럼은 687 nm 및 815 nm 영역에서 예리한 광발광 피크를 관찰하였다.
- (6)  $MgIn_2Se_4:Ni^{2+}$  단결정에서 불순물 광흡수 피크를 관측하였으며, 이 불순물 광흡수 피크들은  $T_d$  대칭 자리에 위치한  $Ni^{2+}$  이온에 에너지 준위간의 전자전이에 의해  $MgIn_2Se_4:Ni^{2+}$  단결정에서 불순물 광흡수가 나타남을 결정장 이론을 적용하여 규명하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 1998년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소 과제에 의하여 이루어진 연구로서, 관계 부처에 감사 드립니다.

### 참 고 문 헌

- [1]. R. Pandey and S. Sivaraman, "Spectroscopic properties of defects in alkaline-earth sulfides", J. Phys. Chem. Solids 54, 211, 1991.
- [2]. V. P. Mushinskii, V. I. Kobolev, and I. Ya. Andronik, "Optical absorption of  $In_2Se_3$  single crystals", Soviet Physics - Semiconductors Vol. 5, No. 6, pp. 1104-1106, 1971.
- [3]. B. Eisenmann, M. Jakowski, W. Klee and H. schfer, "Die Strukturen von  $CaAl_2S_4$ ,  $CaGa_2S_4$ ,  $SrAl_2S_4$ ,  $SrGa_2S_4$  und  $BaIn_2S_4$ ", Revue de chimie minerale 20, 255, 1989.
- [4]. B. Eisenmann, M. Jakowski, W. Klee and H. schfer, "Die Strukturen des  $MgAl_2S_4$  und  $Mg_{0.83}In_{2.13}S_4$ ", Mat. Research Bull. 19, 77, 1984.
- [5]. Von Peter Dotzel, Herbert Schfer und Günter Schön, "Zur Darstellung und Strukturchemie Ternärer Selenide des Magnesiums mit Indium und Aluminium", Z. anorg. allg. Chem. 426, pp. 260-268, 1976.
- [6]. C. Paorici, L. Zanotti and G. Zuccalli, "A temperature variation method for the growth of chalcopyrite crystals by iodine vapour transport", J. Crystal Growth 43, 705, 1978.
- [7]. R. Nitsche, H. U. Bölsterli and M. Lichtensteiger, "Binary, Ternary, and Mixed-crystal chalcogenides", J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press Vol. 21, No. 34, pp. 199-205, 1961.
- [8]. J. B. Nelson and D. P. Riley, "An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals", Proc. Phys. Soc(London) 57, 160, 1945.
- [9]. Jacques I. Pankove, "Optical processes in semiconductors", Dover Publications, Inc., New York, pp. 35, 1971.
- [10]. Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors", Physica 34, 149, 1967.
- [11]. S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, "Multiplets of transition-metal ions in crystals", Academic Press., New York, pp. 106, 1970.
- [12]. R. Pappalardo and R. E. Dietz, "Absorption spectra of transition ions in CdS crystals", Phys. Rev. B 123, 1188, 1961.
- [13]. E. M. Wray and J. W. Allen, "Crystal field spectra of  $3d^n$  impurities in Zinc selenide", J. Physics C: Solid State Physics 4, 512, 1971.
- [14]. G. Roussos and H. J. Schulz, "A new infrared luminescence of nickel-doped ZnS and its interpretation by means of absorption spectroscopy with  $Ni^{2+}$  ions", Phys. Stat. Sol. (b) 100, 577, 1980.
- [15]. A. Fazio, M. J. Caldas, and Zunger, "Many-electron multiplet effects in the spectra of  $3d$  impurities in heteropolar semiconductors", Physical Review B 30, 3430, 1984.
- [16]. B. Nestler, A. Hoffmann, L. B. Xu, U. Scherz, and I.

Broser, "Crystal field spectra of 3d<sup>n</sup> impurities in Zinc selenide", J. Physics C: Solid State Physics 20, 4613, 1987.

- [17]. Hyung-Gon Kim, Chang-Dae Kim, Wha-Tek Kim, Hong-Lee Park, and Hyun-Nam Kim, "Optical absorption of MgGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Ni single crystals", Solid State Communications 72, 905, 1989.
- [18]. Hong-Lee Park, Hyung-Gon Kim, Wha-Tek Kim, and Tae-Whan Kim, "Transition Behavior of Mn<sup>2+</sup> - and Ni<sup>2+</sup> - Doped ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> Crystals", Phys. stat. sol. (b) 180, K 69, 1993.
- [19]. M. S. Jin, C. S. Yoon, S. H. Choe, S. K. Oh, S. A. Park, and W. T. Kim, "Photoluminescence and deep level in CuAl<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> single crystals", Journal of the Korean Physical Society, 29-6, 796, 1996.
- [20]. R. H. Bube, "Photoconductivity of Solids", John Wiley and Sons, New York, pp. 160, 172, 1960.



**최영일(崔榮鎔)**

1983년 조선대학교 전자공학과 졸업. 1986년 조선대학교 대학원 전자공학과 졸업(석사). 1995년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 조선이공대학 전자과 부교수



**김남오(金南伍)**

1967년 2월 9일생. 1994년 조선대학교 전기과 졸업. 1996년 조선대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업예정(공학) 현재 조선이공대학 겸임교수

저 자 소 개



**김형근(金亨坤)**

1950년 2월 5일생. 1974년 조선대학교 물리학과 졸업. 1978년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1989년 전남대학교 대학원 물리학과 졸업(이박). 현재 조선이공대학 전기과 교수



**김병철(金炳哲)**

1952년 7월 15일생. 1976년 조선대학교 전기공학과 졸업. 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998년 전남대학교 대학원 전기공학과 박사과정. 현재 조선이공대학 전기과 교수.



**신석두(申碩斗)**

1946년 6월 10일생. 1974년 조선대학교 전기과 졸업. 조선대학교 대학원 산업공학과(전기·전자) 졸업(석사). 현재 조선이공대학 전기과 교수



**김덕태(金德泰)**

1953년 6월 5일생. 1976년 조선대학교 물리학과 졸업. 1982년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1998년 원광대학교 대학원 물리학과 졸업(이박). 현재 동아인재대학 전자과 조교수