

<연구논문>

## $I^B\text{-Al-VI}^B_2$ 및 $I^B\text{-Al-VI}^B_2 : \text{Co}^{2+}$ 결정의 광학적 특성연구†

김화택 · 김창대\* · 윤창선\*\* · 진문석\*\*\* · 최성휴\*\*\*\*

전남대학교 자연과학대학 물리학과, \*목포대학교 자연과학대학 물리학과  
\*\*군산대학교 자연과학대학 물리학과, \*\*\*동신대학교 자연과학대학 물리학과  
\*\*\*\*조선대학교 자연과학대학 물리학과  
(1995년 5월 11일 접수)

## Optical Properties of $I^B\text{-Al-VI}^B_2$ and $I^B\text{-Al-VI}^B_2 : \text{Co}^{2+}$ Crystals

Wha-Tek Kim, Chang-Dae Kim\*, Chang-Sun Yum\*\*,  
Moon-Seog Jin\*\*\* and Sung-Hyu Choi\*\*\*\*

Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

\*Department of Physics, Mokpo National University, Mokpo 534-729, Korea

\*\*Department of Physics, Kunsan National University, Kunsan 573-800, Korea

\*\*\*Department of Physics, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

\*\*\*\*Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received May 11, 1995)

**요 약** -  $I^B\text{-Al-VI}^B_2$  및  $I^B\text{-Al-VI}^B_2 : \text{Co}^{2+}$  결정을 고순도 원소를 출발 물질로 하고 iodine을 수송 매체로 사용하여 chemical transport reaction method로 성장시켰다. 성장된 결정의 결정구조는 chalcopyrite 구조였으며, energy gap은 direct band gap으로 3.514~1.813 eV 정도로 주어졌으며, cobalt를 불순물로 첨가할 때 energy gap은 감소하였다.  $I^B\text{-Al-VI}^B_2 : \text{Co}^{2+}$  결정에서 첨가된 cobalt가 모체 결정의  $T_d$  symmetry site에  $\text{Co}^{2+}$  ion으로 위치하여,  $\text{Co}^{2+}$  ion의 energy 준위 사이의 전자전이에 기인하는 불순물 광흡수 peaks가 나타났다. 이 불순물 광흡수 peaks에 결정장 이론을 적용하여 구한 1st-order spin-orbit coupling parameter( $\lambda$ )는 -183~-189  $\text{cm}^{-1}$  정도였고, 2nd-order spin-orbit coupling parameter( $P$ )는 225~239  $\text{cm}^{-1}$  정도였으며, crystal field parameter( $D_0$ )는 328~385  $\text{cm}^{-1}$ , Racah parameter( $B$ )는 531~552  $\text{cm}^{-1}$  정도였다.

**Abstract** - Crystals of  $I^B\text{-Al-VI}^B_2$  and  $I^B\text{-Al-VI}^B_2 : \text{Co}^{2+}$  were prepared by the chemical transport reaction method using iodine as a transporting agent from high-purity constituent elements as starting materials. It has been found that these crystals have a chalcopyrite structure and the direct band gaps are ranging from 1.813 to 3.514 eV. When a cobalt is introduced as an impurity, it has been observed that the direct band gap decreases. We observed impurity optical absorption peaks due to the electronic transitions of  $\text{Co}^{2+}$  ions with  $T_d$  symmetry sites of  $I^B\text{-Al-VI}^B_2$  host lattices. On the basis of our experimental results, we calculated various parameters using crystal-field theory. The values are given by -183~-189  $\text{cm}^{-1}$  for the 1st-order spin-orbit coupling parameter, 225~239  $\text{cm}^{-1}$  for the 2nd-order spin-orbit coupling parameter, 328~385  $\text{cm}^{-1}$  for the crystal-field parameter, and 531~552  $\text{cm}^{-1}$  for the Racah parameter, respectively.

### 1. 서 론

Wide band gap을 갖고 있는  $I^B\text{-Al-VI}^B_2$ 형 chalcopyrite

†본 연구는 1994년도 교육부 기초과학연구소 육성 연구비 (BARI-94-2431)의 지원에 의한 것임.

화합물 반도체는 energy band gap의 구조가 직접 전이 형이기 때문에, 청색과 녹색광 영역에서 높은 광전감도와 발광 특성을 소유하고 있어서, optoelectronic 분야에 응용이 크게 기대되는 반도체 재료의 하나이다[1].  $I^B\text{-Al-VI}^B_2$ 형 화합물 반도체는 구성 원소의 하나인 Alu-

minium은 고온에서 쉽게 산화되고 석영관과 환원 반응을 하기 때문에 ingot 합성이 어렵고, VI<sup>2</sup>족 원소와 Aluminium이 반응하여 만드는 물질은 심한 악취가 나고 상온에서 증발하는 현상이 나타남으로 결정 합성과 단결정 성장이 어려워서 많은 연구가 이루어지지 못하였다. 그러나 Aluminium을 포함하는 경우 wide band gap을 형성하고, 전기저항이 낮아지며, 전기 전도형의 제어가 용이하여 p형과 n형 반도체 제조가 용이함으로, II<sup>3</sup>-VI<sup>2</sup> 화합물 반도체의 약점을 보완하는 신재료로 실용 가능성이 점점 높아지고 있다[2].

이러한 흥미있는 물성과 실용 가능성 때문에 I<sup>3</sup>-Al-VI<sup>2</sup>형의 chalcopyrite 반도체 중에서 비교적 합성이 쉬운 CuAlS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub> 및 CuAlTe<sub>2</sub> 등에 대한 연구가 최근에 이루어지고 있으나[3], AgAlS<sub>2</sub>, AgAlSe<sub>2</sub> 및 AgAlTe<sub>2</sub> 등에 대한 연구는 Honeyman과 Wilkinson의 연구[4] 이후 보고된 결과는 찾아보기 어렵다.

본 연구는 I<sup>3</sup>-Al-VI<sup>2</sup>형 chalcopyrite 반도체의 합성과 단결정 성장 및 광학적 특성 규명을 위하여, CuAlS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuAlTe<sub>2</sub> 및 AgAlS<sub>2</sub>, AgAlSe<sub>2</sub>, AgAlTe<sub>2</sub> ingot를 성분 원소로부터 합성하고 화학 수송 방법으로 결정을 성장시켰다. 또한 cobalt 불순물을 첨가했을 때 불순물에 의한 광학적 특성의 변화와 불순물 광흡수 특성을 규명하기 위하여 cobalt 금속을 2 mole% 첨가하여 CuAlS<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup>, CuAlSe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup>, CuAlTe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup>, AgAlS<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup>, AgAlSe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup>, AgAlTe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정을 성장시켰다. 성장된 이들 결정과 단결정에서 결정 구조를 규명하고, 광흡수 특성을 측정하여 energy gap을 환산하였으며, cobalt를 불순물로 첨가한 시료에서 불순물 광흡수 특성을 측정하여 불순물 광흡수의 원인을 규명하였다.

## 2. 실험

### 2.1. I<sup>3</sup>-Al-VI<sup>2</sup> 및 I<sup>3</sup>-Al-VI<sup>2</sup>: Co<sup>2+</sup> Ingot 합성과 결정 성장

I<sup>3</sup>-Al-VI<sup>2</sup> 및 I<sup>3</sup>-Al-VI<sup>2</sup>: Co<sup>2+</sup> ingot는 내부를 탄소막으로 도포시킨 투명 석영관(직경 10 mm×두께 2 mm) 내에 고순도(99.9999%)의 Copper, Silver, Aluminium, Sulfur, Selenium, Tellurium을 합성물질의 mole 비로 칭량하여 넣고, iodine을 6 mg/cc씩 첨가한 후, 1×10<sup>-6</sup> torr의 진공으로 봉입하여, ingot 합성 및 결정 성장용 ampoule을 만들었다. 합성용 ampoule을 두개의 zone으로 구성된 투명 전기로의 중앙에 장치하고, 전기로의 한

zone은 결정성장부, 다른 한 zone은 시료증발부가 되도록 하였다.

시료증발부에 합성용 원소를 넣고 950℃로 48시간 가열하여 ingot가 합성되도록 한 후, 시료증발부의 온도를 500℃로 강하시키고 결정성장부의 온도를 850℃로 가열하여 결정성장부의 석영관 내벽을 깨끗이 cleaning했다. 결정성장부의 cleaning이 끝난 후에 시료증발부의 온도를 950~1050℃까지 승온시켜서 합성용 원소의 iodide가 합성된 후 증발하여 결정성장부로 이동되어서 결정이 성장되도록 하였다. 약 7일에서부터 14일까지 성장시킬 때 결정이 성장되었으며, CuAlTe<sub>2</sub> 및 AgAlTe<sub>2</sub> 결정은 결정성장부에는 극소량의 결정이 성장되었고 시료증발부에서 결정이 합성되었다. CuAlS<sub>2</sub> 및 CuAlSe<sub>2</sub>는 단결정 형태로 결정이 성장되었으며 AgAlS<sub>2</sub> 및 AgAlSe<sub>2</sub>는 결정 입자가 극히 작은 다결정 형태로 결정이 성장되었다.

### 2.2. 특성 측정 방법

합성된 ingot, 성장된 결정 및 단결정을 주의깊게 처리하여 광흡수 측정용 cell을 만들었다. 합성된 이들 화합물이 공기나 습기 분위기에서 급격히 변화됨으로 무색 투명한 silicon 유속에서 처리하여 공기나 습기와 반응 최소화한 억제하였다. 시료의 조성분석은 원자 흡광법으로 분석하여 5%의 오차 범위에서 stoichiometric ratio를 만족하는 시료만을 불성측정용 시편으로 사용했다. Ingot, 결정 및 단결정의 구조는 powder X-ray diffraction patterns를 해석하여 구하였다. 광흡수와 불순물 광흡수 특성은 cryogenic system을 장치한 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여, 10 K에서 300 K까지의 온도 범위에서, 200~3200 nm의 광 energy 영역에서 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. I<sup>3</sup>-Al-VI<sup>2</sup> 및 I<sup>3</sup>-Al-VI<sup>2</sup>: Co<sup>2+</sup> 결정의 결정구조와 Energy Gap

Cu-Al-VI<sup>2</sup>, Cu-Al-VI<sup>2</sup>: Co<sup>2+</sup>, Ag-Al-VI<sup>2</sup> 및 Ag-Al-VI<sup>2</sup>: Co<sup>2+</sup> 결정의 결정구조는 이들 결정에서 X-ray 회절무늬를 구하고, 해석하여 구하였다. 이들 결정의 결정 구조는 chalcopyrite 결정구조를 갖고 있었다. 격자상수는 CuAlS<sub>2</sub> 결정의 경우  $a=5.318\text{Å}$ ,  $c=10.432\text{Å}$ 였고, CuAlSe<sub>2</sub> 결정과 CuAlTe<sub>2</sub> 결정에서는 각각  $a=5.601\text{Å}$ ,

$c=10.912\text{\AA}$  및  $a=5.928\text{\AA}$ ,  $c=11.913\text{\AA}$ 으로 주어졌다. Cobalt를 불순물로 첨가할 경우는 약간씩 격자 상수가 변화되었으나 결정구조는 변화되지 않았다.  $\text{AgAlS}_2$ ,  $\text{AgAlSe}_2$  및  $\text{AgAlTe}_2$  결정에서 격자상수는 각각  $a=5.701\text{\AA}$ ,  $c=10.432\text{\AA}$ ;  $a=5.958\text{\AA}$ ,  $c=10.731\text{\AA}$ ;  $a=6.305\text{\AA}$ ,  $c=11.879\text{\AA}$ 으로 주어졌고, Cu-Al-VI $_2$  결정에서와 같이 cobalt를 첨가할 때 약간씩 변화하였으나 결정구조는 변화되지 않았다. 본 연구에서 구한 격자상수에 값은 타연구자들이 구한 값[1]과 비교해 볼 때 잘 일치하고 있다.

직접전이형 energy band gap을 갖는 반도체에서 energy gap( $E_g$ )와 입사광의 energy( $h\nu$ ) 및 광흡수계수( $\alpha$ ) 사이에는

$$(\alpha h\nu)^2 = A^*(h\nu - E_g) \quad (1)$$

의 관계가 성립한다[5]. 여기서  $A^*$ 는 상수이다.

I $^{\text{B}}$ -Al-VI $_2$  및 I $^{\text{B}}$ -Al-VI $_2$ : Co $^{2+}$  결정에서 광학적 energy gap을 구하기 위하여, band edge 영역에서 광흡수계수  $\alpha$ 를 구하고,  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과  $h\nu$ 의 관계를 구하면 Cu-Al-VI $_2$  결정의 경우 그림 1과 같다. 그림 1에서 외사법으로  $(\alpha \cdot h\nu)^2=0$ 인 점을 구하면 (1)식에 의하여 energy gap이 된다. (1)식을 그림 1에 도입하여 구한 energy gap은 298 K에서 CuAlS $_2$ 의 경우 3.514 eV, CuAlSe $_2$ 의 경우 2.693 eV, CuAlTe $_2$ 의 경우 2.073 eV로 주어진다. Ag-Al-VI $_2$  결정의 경우는 그림 2와 같으며 energy gap

은 AgAlS $_2$ 의 경우 3.135 eV, AgAlSe $_2$ 의 경우 2.554 eV, AgAlTe $_2$ 의 경우 1.813 eV로 주어진다. CuAlVI $_2$ : Co $^{2+}$  및 AgAlVI $_2$ : Co $^{2+}$  결정의 경우 그림 3 및 4와 같이 주어진다.

CuAlVI $_2$ : Co $^{2+}$  결정의 경우 energy gap은 2.272 eV에서 1.475 eV까지 주어지고, AgAlVI $_2$ : Co $^{2+}$  결정의 경우는 2.242 eV에서 1.213 eV로 주어지며 이들 energy gap의 값은 표 1에 수록하였다. 이들 energy gap의 값과

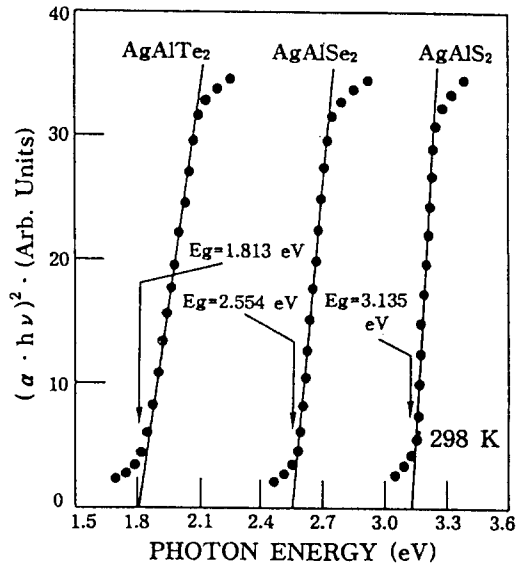


그림 2. Ag-Al-VI $_2$  결정에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과  $h\nu$ 의 관계.

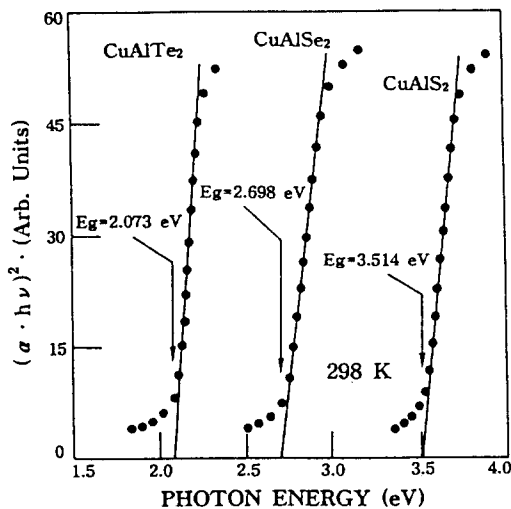


그림 1. Cu-Al-VI $_2$  결정에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과  $h\nu$ 의 관계.

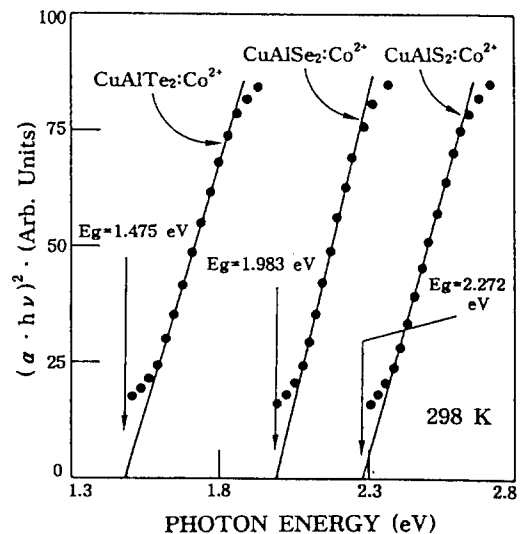


그림 3. Cu-Al-VI $_2$ : Co $^{2+}$  결정에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 과  $h\nu$ 의 관계.

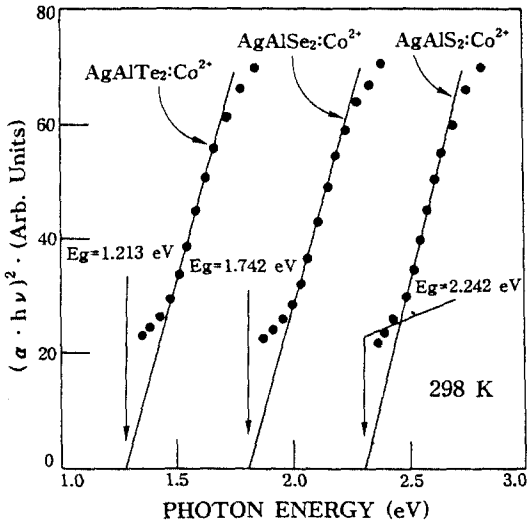


그림 4. Ag-Al-VI<sup>B</sup><sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정에서  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 와  $h\nu$ 의 관계.

CuAlS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub> 등에서 구한 energy gap의 값인 3.50 eV 및 2.70 eV와[1] 비교해 보면 잘 일치한 값으로 본 연구에서 구한 energy gap의 값이 타당한 값을 알 수 있다.

Cobalt를 불순물로 첨가한 I<sup>B</sup>-Al-VI<sup>B</sup><sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정에서 광학적 energy gap은 순수한 결정에서 구한 energy gap의 값에 비하여 I<sup>B</sup>-Al-S<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정의 경우 1.242 eV에서 0.893 eV까지 energy gap이 감소하였고, I<sup>B</sup>-Al-Se<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정의 경우는 0.716 eV에서 0.812 eV까지 energy gap이 감소하였으며, I<sup>B</sup>-Al-Te<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정의 경우는 0.598 eV에서 0.600 eV까지 energy gap이 감소하고 있다. 이와 같이 cobalt를 첨가할 때 energy gap이 감소하고 있는 현상은 다른 chalcopyrite 화합물 반도체[6]나 defect chalcopyrite 화합물 반도체[7]에서도 나타나는 현상이다.

**3.2. I<sup>B</sup>-Al-VI<sup>B</sup><sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정에서 불순물 광흡수 특성**

I<sup>B</sup>-Al-VI<sup>B</sup><sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정에서 불순물로 첨가한 cobalt에 의한 불순물 광흡수 peaks를 298 K에서 측정하면 그림 5에서 보여준 것 같이 3 부분에 뚜렷이 나타난다. 대표적인 경우로 CuAlS<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정과 AgAlSe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정에서 측정 결과는 그림 5에서와 같이 13230 cm<sup>-1</sup>와 12735 cm<sup>-1</sup> 영역, 6930 cm<sup>-1</sup>와 6210 cm<sup>-1</sup> 영역 및 3860 cm<sup>-1</sup>와 3460 cm<sup>-1</sup> 영역에서 불순물 광흡수 peaks가 나타났다. 이들 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수

**Table 1.** Energy gaps of pure and Co-doped chalcopyrite materials

Pure Materials	E <sub>g</sub> (eV)	Co-doped Materials	E <sub>g</sub> (eV)
CuAlS <sub>2</sub>	3.514	CuAlS <sub>2</sub> : Co <sup>2+</sup>	2.272
CuAlSe <sub>2</sub>	2.698	CuAlSe <sub>2</sub> : Co <sup>2+</sup>	1.983
CuAlTe <sub>2</sub>	2.073	CuAlTe <sub>2</sub> : Co <sup>2+</sup>	1.475
AgAlS <sub>2</sub>	3.135	AgAlS <sub>2</sub> : Co <sup>2+</sup>	2.242
AgAlSe <sub>2</sub>	2.554	AgAlSe <sub>2</sub> : Co <sup>2+</sup>	1.742
AgAlTe <sub>2</sub>	1.813	AgAlTe <sub>2</sub> : Co <sup>2+</sup>	1.213

peaks는 첨가한 cobalt 량이 증가할 때 peaks의 세기가 증가했으며, peaks의 폭도 증가되는 현상이 나타났다. 이들 불순물 광흡수 peaks와 cobalt 불순물 광흡수 peaks를 crystal field theory[8]를 적용하여 해석한 결과들[7]과 비교해 보면 잘 일치한다. 그러므로 이들 불순물 광흡수 peaks는 첨가된 cobalt metal이 모결정의 T<sub>2</sub> symmetry 점에 Co<sup>2+</sup> ion으로 위치하고, 이 Co<sup>2+</sup> ion의 energy 준위간의 전자전이에 의해서 나타남을 알 수 있다.

그림 5의 불순물 광흡수 peaks에 crystal field theory [8]를 적용하여 해석하면 13230 cm<sup>-1</sup>와 12735 cm<sup>-1</sup> 영역의 peaks는 Co<sup>2+</sup>(T<sub>2</sub>) ion의 기저준위인 'A<sub>2</sub>(F) 준위에서 여기준위인 'T<sub>1</sub>(P) 준위로의 전자전이에 해당되고, 6930 cm<sup>-1</sup>와 6210 cm<sup>-1</sup> 영역의 peaks는 Co<sup>2+</sup>(T<sub>2</sub>) ion의 기저준위인 'A<sub>2</sub>(F) 준위에서 여기준위인 'T<sub>2</sub>(F) 준위로의 전자전이에 해당되며, 3860 cm<sup>-1</sup>와 3460 cm<sup>-1</sup> 영역의 peaks는 Co<sup>2+</sup>(T<sub>2</sub>) ion의 기저준위인 'A<sub>2</sub>(F) 준위에서 여기준위인 'T<sub>2</sub>(F) 준위로의 전자전이에 해당된다. CuAlSe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정, CuAlTe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정, AgAlS<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정 및 AgAlTe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정에서도 동일한 cobalt 불순물 광흡수 peaks가 나타났다.

그림 5의 CuAlS<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정 및 AgAlSe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정을 80 K의 저온으로 냉각시킬 때 'A<sub>2</sub>(F)→'T<sub>1</sub>(P) 전이에 의한 불순물 광흡수 peaks는 298 K에서 1st-order spin-orbit coupling effect에 의해 3개로 분리된 peaks가 2nd-order spin-orbit coupling effect를 받아서 4개의 peaks로 그림 6, 7에서와 같이 분리되었다. CuAlS<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정의 경우 그림 6에서 보여준 것 같이 12371, 12912, 13322 및 14260 cm<sup>-1</sup>로 peaks의 분리가 일어났으며, AgAlSe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정의 경우 그림 7에서 보여준 것 같이 11921, 12463, 12787 및 13682 cm<sup>-1</sup>로 peaks의

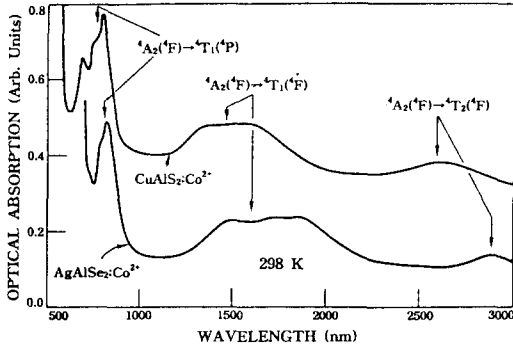


그림 5. CuAlS<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 및 AgAlSe<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정에서 불순물 광흡수 특성(298 K).

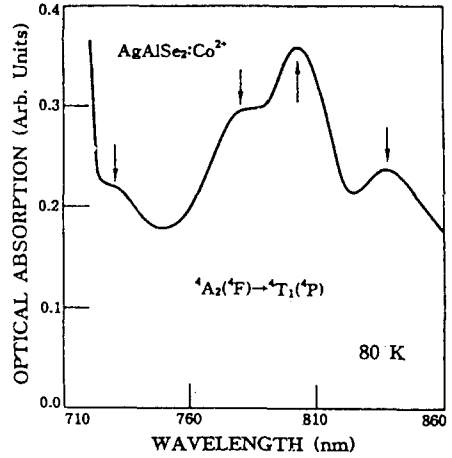


그림 7. AgAlSe<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정에서 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) 전이(80 K).

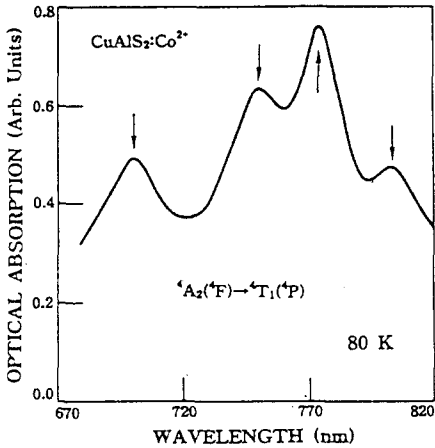


그림 6. CuAlS<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정에서 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) 전이(80 K).

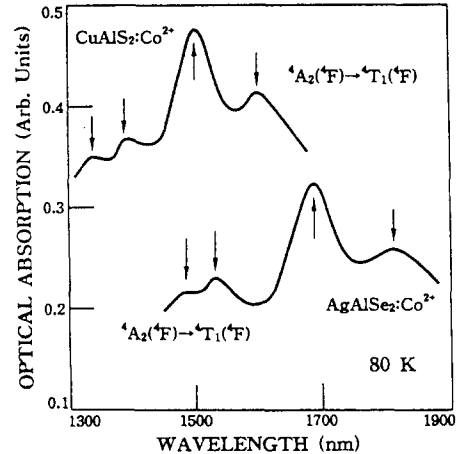


그림 8. CuAlS<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 및 AgAlSe<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정에서 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F) 전이(80 K).

분리가 일어났다. 이들 불순물 광흡수 peaks에 crystal field theory[8]를 적용하여 해석하면 Co<sup>2+</sup>(T<sub>d</sub>) ion의 여기 준위인 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) 준위가 1st-order spin-orbit coupling effect(1.SO)에 의해 Γ<sub>7</sub>+Γ<sub>8</sub>, Γ<sub>8</sub>, Γ<sub>6</sub> 준위로 분리되고, 80 K의 저온에서는 2nd-order spin-orbit coupling effect (2.SO)의 영향을 받아서 Γ<sub>8</sub>+Γ<sub>7</sub> 준위가 Γ<sub>8</sub>, Γ<sub>7</sub> 준위로 분리되어서, <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) 준위가 Γ<sub>8</sub>, Γ<sub>7</sub>, Γ<sub>8</sub>, Γ<sub>6</sub> 준위로 분리되고, Co<sup>2+</sup>(T<sub>d</sub>) ion의 기저준위인 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) 준위에서 이들 4개의 여기준위로의 전자전이에 의해서 나타나는 peaks로 해석된다.

80 K에서 그림 5의 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) 전이는 그림 8에서 보여준 것 같이 CuAlS<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정과 AgAlSe<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정에서 각각 6245, 6659, 7227, 7462 cm<sup>-1</sup>와 5508, 5931, 6524, 6748 cm<sup>-1</sup>의 4개의 peaks로 분리된다. 80 K에서 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F) 여기준위가 1st-order spin-orbit

coupling effect와 2nd-order spin-orbit coupling effect에 의해서 Γ<sub>6</sub>, Γ<sub>8</sub>, Γ<sub>7</sub>, Γ<sub>8</sub> 등의 4개의 준위로 분리되고 Co<sup>2+</sup>(T<sub>d</sub>) ion의 기저준위인 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) 준위에서 이들 4개의 여기준위로의 전자전이에 의해서 나타나는 peaks이다.

그림 5의 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) 전이는 80 K의 저온에서 그림 9와 같이 CuAlS<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정과 AgAlSe<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정에서 3개의 peaks로 분리되고 있다. CuAlS<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정과 AgAlSe<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정에서 각각 3707, 3984, 4123와 3289, 3592, 3748 cm<sup>-1</sup>로 분리되었다. 이들 peaks는 <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) 여기준위가 1st-order spin-orbit coupling effect에 의해 Γ<sub>6</sub>+Γ<sub>8</sub>, Γ<sub>8</sub>, Γ<sub>7</sub> 준위로 분리되고, Co<sup>2+</sup>(T<sub>d</sub>) ion의 기저준위인 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) 준위에서 이들 여기준위로의 전자전이에

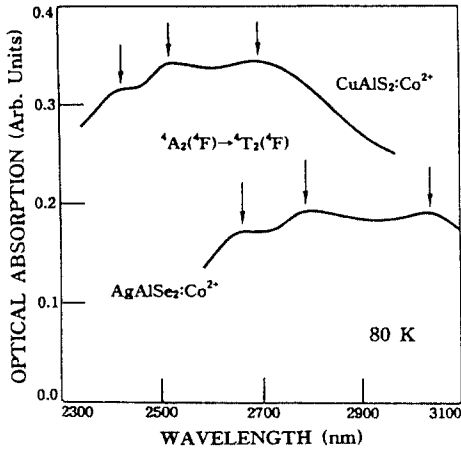


그림 9. CuAlS<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 및 AgAlSe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정에서 <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>F</sup>) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>F</sup>) 전이(80 K).

의해서 나타나는 불순물 광흡수 peaks로 해석된다.

CuAlSe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정, CuAlTe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정, AgAlS<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정 및 AgAlTe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정에서도 80 K의 저온에서 동일한 불순물 광흡수 peaks의 분리가 나타났다. Co<sup>2+</sup>(T<sub>d</sub>) ion의 energy level간의 전자전이에 대응되는 fine structure[5]와 I<sup>B</sup>-Al-VI<sup>B</sup><sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정에서 측정된 불순물 광흡수 peaks의 값 및 fine structure로부터 계산한

값을 표 2에 수록했다. Co<sup>2+</sup>(T<sub>d</sub>) ion에서 free ion의 energy 준위, cubic T<sub>d</sub> 결정장을 받았을 때 energy 준위의 분리, cubic T<sub>d</sub> 결정장과 1st-order spin-orbit coupling effect를 받았을 때 energy 준위의 분리, cubic T<sub>d</sub> 결정장과 2nd-order spin-orbit coupling effect를 받았을 때 energy 준위의 분리와 energy 준위간의 전자전이 모형도는 그림 10과 같다.

그림 6~9와 같은 방법으로 구한 I<sup>B</sup>-Al-VI<sup>B</sup><sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정에서 불순물 광흡수 peaks의 값인 표 2의 값과 이들 값에 대응되는 fine structure를 이용하여, <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>F</sup>) → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>F</sup>) 전이에서 1st-order spin-orbit coupling parameter(λ<sub>1</sub>)를 구하면, CuAlS<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정, CuAlSe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정, CuAlTe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정에서 각각 -183, -185, -186 cm<sup>-1</sup>로 주어지고, AgAlS<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정, AgAlSe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정, AgAlTe<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 결정에서 각각 -187, -188, -189 cm<sup>-1</sup>로 주어진다. 2nd-order spin-orbit coupling parameter(P<sub>2</sub>)는 각각 239, 235, 232, 228, 225, 223 cm<sup>-1</sup>로 주어진다. Crystal field parameter(D<sub>q</sub>) 값은 각각 385, 355, 343, 368, 345, 328 cm<sup>-1</sup>로 주어진다. 본 연구에서 구한 이들 값과 CuAlS<sub>2</sub>: Co<sup>2+</sup> 단결정에서[3] 구한 λ<sub>2</sub> = -185 cm<sup>-1</sup>, P<sub>2</sub> = 240 cm<sup>-1</sup>, D<sub>q</sub> = 390 cm<sup>-1</sup>인 값과 ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>: Co<sup>2+</sup> 단결정에서[10] 구한 λ<sub>2</sub> = -181 cm<sup>-1</sup>, P<sub>2</sub> =

Table 2. Peak positions of the absorption bands observed in Co-doped chalcopyrite materials at 80 K (Units : cm<sup>-1</sup>)

Band	Co-doped chalcopyrite materials												Fine Structure	Assignment
	CuAlS <sub>2</sub>		CuAlSe <sub>2</sub>		CuAlTe <sub>2</sub>		AgAlS <sub>2</sub>		AgAlSe <sub>2</sub>		AgAlTe <sub>2</sub>			
	THE	EXP	THE	EXP	THE	EXP	THE	EXP	THE	EXP	THE	EXP		
F10	3860	3860	3570	3570	3450	3450	3680	3680	3460	3460	3310	3310	10 D <sub>q</sub>	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> ( <sup>F</sup> ) → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>F</sup> )
F11	3702	3707	3408	3412	3282	3287	3512	3515	3289	3293	3134	3139	10 D <sub>q</sub> - (9/12)λ <sub>1</sub>	
F12	3965	3984	3677	3694	3561	3583	3791	3812	3574	3592	3427	3448	10 D <sub>q</sub> + (3/6)λ <sub>1</sub>	→Γ <sub>8</sub>
F13	4122	4123	3838	3839	3728	3728	3958	3959	3745	3748	3602	3607	10 D <sub>q</sub> + (15/12)λ <sub>1</sub>	→Γ <sub>7</sub>
F21													10 D <sub>q</sub> - (9/12)λ <sub>1</sub> + (1/2)P <sub>1</sub>	→Γ <sub>8</sub>
F22													10 D <sub>q</sub> - (9/12)λ <sub>1</sub> + (1/2)P <sub>1</sub>	→Γ <sub>7</sub>
S10	6930	6930	6390	6390	6174	6174	6624	6624	6210	6210	5904	5904	18 D <sub>q</sub>	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> ( <sup>F</sup> ) → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>F</sup> )
S11	6243	6245	5696	5699	5476	5478	5922	5925	5505	5508	5195	5198	18 D <sub>q</sub> - (15/4)λ <sub>2</sub>	
S12	6655	6659	6112	6118	5895	5897	6343	6346	5928	5931	5620	5629	18 D <sub>q</sub> - (3/2)λ <sub>2</sub>	→Γ <sub>8</sub>
S13	7341	7342	6806	6807	6592	6593	7044	7049	6633	6638	6329	6335	18 D <sub>q</sub> + (9/4)λ <sub>2</sub>	→Γ <sub>7</sub> + Γ <sub>8</sub>
S21	7222	7227	6689	6683	6476	6472	6930	6926	6521	6524	6218	6223	18 D <sub>q</sub> + (9/4)λ <sub>2</sub> - (1/2)P <sub>2</sub>	→Γ <sub>7</sub>
S22	7461	7462	6924	6924	6708	6708	7158	7158	6746	6748	6441	6443	18 D <sub>q</sub> + (9/4)λ <sub>2</sub> + (1/2)P <sub>2</sub>	→Γ <sub>8</sub>
P10	13230	13230	13035	13035			12891	12891	12735	12735			15B + 12 D <sub>q</sub>	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> ( <sup>F</sup> ) → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>P</sup> )
P11	12642	12643	12477	12478			12318	12319	12192	12203			15B + 12 D <sub>q</sub> - (3/2)λ <sub>1</sub>	
P12	13622	13322	13407	13101			13273	12953	13097	12787			15B + 12 D <sub>q</sub> + λ <sub>1</sub>	→Γ <sub>8</sub>
P13	14210	14260	13965	13985			13846	13896	13640	13682			15B + 12 D <sub>q</sub> + (5/2)λ <sub>1</sub>	→Γ <sub>6</sub>
P21	12371	12371	12201	12201			12053	15053	11921	11921			15B + 12D <sub>q</sub> - (3/2)λ <sub>1</sub> - (1/2)P <sub>2</sub>	→Γ <sub>8</sub>
P22	12912	12912	12753	12753			12583	12583	12464	12463			15B + 12D <sub>q</sub> - (3/2)λ <sub>1</sub> + (1/2)	→Γ <sub>7</sub>

\*THE : Theory, EXP : Experimental.

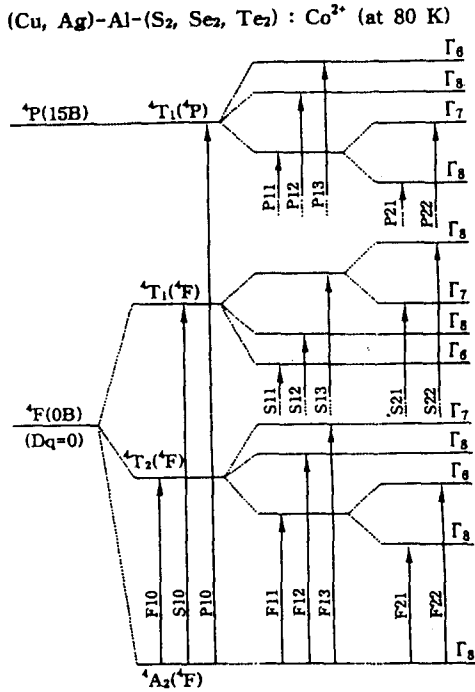


그림 10. I<sup>b</sup>-Al-VI<sup>b</sup><sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정에서 Co<sup>2+</sup>(T<sub>d</sub>) ion의 energy 준위 분리 모형.

242 cm<sup>-1</sup>, D<sub>q</sub>=343 cm<sup>-1</sup>인 값 및 HgGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> : Co<sup>2+</sup> 단결정에서[11] 구한 λ<sub>2</sub>= -184 cm<sup>-1</sup>, P<sub>2</sub>=244 cm<sup>-1</sup>, D<sub>q</sub>=

342 cm<sup>-1</sup>인 값과 비교해 보면 잘 일치하는 값들이다. <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F)→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) 전이로부터 구한 Racah parameter(B)는 CuAlS<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정과 CuAlSe<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정에서 각각 574 cm<sup>-1</sup>, 585 cm<sup>-1</sup>로 주어지고, AgAlS<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정과 AgAlSe<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정에서는 각각 565 cm<sup>-1</sup>, 573 cm<sup>-1</sup>로 주어지며, 이들 값도 CuAlS<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 단결정에서 575 cm<sup>-1</sup>[5], CuAlSe<sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 단결정에서 588 cm<sup>-1</sup>[9], ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> : Co<sup>2+</sup> 단결정에서 583 cm<sup>-1</sup>[10], HgGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> : Co<sup>2+</sup> 단결정에서 590 cm<sup>-1</sup>[11], ZnS : Co<sup>2+</sup> 단결정에서 610 cm<sup>-1</sup>[12]인 값과 비교해 보면 잘 일치하는 값이다. 본 연구에서 구한 이들 각종 parameter의 값은 표 3에 수록했다.

### 4. 결 론

고순도(99.9999%)의 원소를 출발 물질로 하고, iodine을 수송 매체로 하여 화학 수송법으로 I<sup>b</sup>-Al-VI<sup>b</sup><sub>2</sub> 결정 및 I<sup>b</sup>-Al-VI<sup>b</sup><sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정을 성장시켰다. 성장된 결정은 chalcopyrite 구조였고, energy gap은 direct band gap 구조였으며, 298 K에서 I<sup>b</sup>-Al-VI<sup>b</sup><sub>2</sub> 결정의 energy gap은 3.514~1.813 eV 정도였다. Cobalt metal을 불순물로 첨가할 때 energy gap은 순수한 결정에 비하여 감소하였다.

I<sup>b</sup>-Al-VI<sup>b</sup><sub>2</sub> : Co<sup>2+</sup> 결정에서 불순물 광흡수 peaks가 관

Table 3. Values of D<sub>q</sub>, B, λ, P and optical transition energies of Co<sup>2+</sup> ion at 80 K (Units : cm<sup>-1</sup>)

Compounds	Co-doped chalcopyrite materials						Other works (References)					Free ion
	CuAlS <sub>2</sub>	CuAlSe <sub>2</sub>	CuAlTe <sub>2</sub>	AgAlS <sub>2</sub>	AgAlSe <sub>2</sub>	AgAlTe <sub>2</sub>	CuAlS <sub>2</sub> <sup>a</sup>	CuAlSe <sub>2</sub> <sup>b</sup>	ZnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> <sup>c</sup>	HgGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> <sup>d</sup>	ZnS <sup>e</sup>	
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> F)→ <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> F)	3860	3570	3450	3680	3460	3310			4322			
D <sub>q</sub> <sup>*</sup>	386	357	345	368	346	331			432			
λ <sub>1</sub>	-210	-215	-223	-223	-228	-234			-209			
P <sub>1</sub>												
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> F)→ <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> F)	6930	6390	6174	6624	6210	5904	6940	6120	6166	6156	6750	
D <sub>q</sub>	385	355	343	368	345	328	390	340	343	342	375	
λ <sub>2</sub>	-183	-185	-186	-187	-188	-189	-185		-181	-184	-198	-178
P <sub>2</sub>	239	235	232	228	225	223	240		242	244		
A <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> F)→ <sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> P)	13230	13035		12891	12735		12845	12600	12914	12953	13650	
B	574	585		565	573		575	588	583	590	610	997
λ <sub>1</sub>	-392	-372		-382	-362		-396	-367	-359	-344		
P <sub>1</sub>	541	552		531	542		547		562	546		

<sup>a</sup>Ref. 3, <sup>b</sup>Ref. 9, <sup>c</sup>Ref. 10, <sup>d</sup>Ref. 11, <sup>e</sup>Ref. 12.

측되었다. 이 불순물 광흡수 peaks에 결정장 이론을 적용하여 해석하면, 첨가한 cobalt 불순물이 모체 결정 내부의  $T_d$  symmetry 점에 Co<sup>2+</sup> ion으로 위치하고, 이 Co<sup>2+</sup> ( $T_d$ ) ion의 energy 준위간의 전자전이에 의해서 불순물 광흡수 peaks가 나타난다.

### 참고문헌

1. 遠藤三郎, Physics Monthly. **10**, 438 (1981).
2. L. Garbato, F. Ledda and A. Rucci, Prog. Crystal Growth and Charact. **15**, 1 (1987).
3. I. Aksenov, T. Kai, N. Nishikawa and K. Sato, Jap. J. Appl. Phys. **32**, L516 (1993).
4. W. N. Honeyman and K. H. Wilkinson, J. Phys. D : Appl. Phys. **4**, 1182 (1971)
5. J. I. Pankov, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub., New York, 1971), p. 36.
6. Moon-Seog Jin, Wha-Tek Kim and Chang-Sun Yun, J. Phys. Chem. Solids. **11**, 1509 (1993).
7. Yang-Lae Lee and Wha-Tek Kim, Phys. Rev. **B50**, 10672 (1994).
8. S. Sugano, Y. Tanabe and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-metal ions in Crystals* (Academic Press, New York, 1970), p. 106.
9. Hong-Lee Park, Moon-Seog Jin and Wha-Tek Kim, Solid State Comm. **72**, 821 (1989).
10. Wha-Tek Kim, Chang-Sun Yun, Yong-Geun Kim, Moon-Seog Jin and Hyung-Gon Kim, Phys. Rev. **B 38**, 2166 (1988).
11. Wha-Tek Kim, Gi-Jun Cho, Chang-Sub Kim and Chang-Dea Kim, Phys. Rev. **B43**, 14265 (1991).
12. H. A. Weakliem, J. Chem. Phys. **36**, 2117 (1962).