

# HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 불순물 광흡수

## Impurity optical absorption of HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals

김형근\*, 김남오\*, 김병철\*, 최영일\*\*, 김덕태\*\*\*, 현승철\*\*\*\*, 방태환\*\*\*\*, 이경섭&, 구할본&&  
H. G. Kim\*, N. O. Kim\*, B. C. Kim\*, Y. I. Choi\*\*, D. T. Kim\*\*\*, S. C. Hyun\*\*\*\*,  
T. H. Bang\*\*\*\*, K. S. Lee&, H. B. Gu&&

### Abstract

HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal were grown by the chemical transport reaction(CTR) method. In the optical absorption spectrum of the HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal measured at 298K, three groups of impurity optical absorption peaks consisting of three peaks, respectively, were observed at 673nm, 734nm, and 760nm, 1621nm, 1654nm, and 1734nm, and 2544nm, 2650nm, and 2678nm. At 10K, the three peaks(673nm, 734nm, and 760nm) of the first group were split to be twelve peaks. These impurity optical absorption peaks are assigned to be due to the electronic transitions between the split energy levels of Co<sup>2+</sup> sited in the S<sub>4</sub> symmetry point.

**Key Words** : Chemical transport reaction, Optical absorption, Electronic transitions, HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>, Symmetry point

### 1. 서 론<sup>1)</sup>

Ternary chalcopyrite 화합물인 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정은 공간군(space group)이 I $\bar{4}$ 이고, 에너지 띠 간격(energy gap)이 E<sub>gd</sub> = 2.85 eV, E<sub>gi</sub> = 2.80 eV인 결함(defect) 반도체로써 광전자공학 소자에 응용성 높은 물질이다[1]. 화학조성비(stoichiometric)를 만족하는 단결정 성장이 어렵기 때문에[2] 아직까지 많은 연구가 이루어지지 못했다. 최근 mid-IR영역(4~12 μm)에서 femtosecond 광학소자[3,4]에 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 응용성이 높아감에 따라 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 기본물성에 대한 연구에 요구가 높아가고 있다. 특히, 3d 전이물질을 불순물로 첨가했을 때[5,6,7] 기본물성의 변화와 femtosecond

광학소자에 대한 특성 변화 등에 대한 연구는 아직까지 보고된 바 없다.

본 연구에서는 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정에 3d 전이물질인 cobalt를 불순물로 첨가할 때 광흡수 특성의 변화를 규명하기 위하여 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정을 화학수송법(CTR)으로 성장시켰다.

성장된 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 광흡수 특성을 측정하여 cobalt 불순물에 의한 광흡수 피크들을 구하고, 결정장 이론[8]을 도입하여 불순물 광흡수 피크의 근원이 S<sub>4</sub> 대칭점에 위치한 Co<sup>2+</sup>(S<sub>4</sub>) 이온의 에너지 준위 사이의 전자전이에 의한 것을 규명하였다.

### 2. 실험

깨끗이 세척된 투명석영관(내경 10 mm, 두께 2 mm)내에 출발물질로 Ga(6N), S(5N), HgCl<sub>2</sub>(5N), 그리고 HgS(4N)를 칭량하여 넣은 후, ~10<sup>-6</sup> torr의 진공으로 봉입하여 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. Cobalt 불순물은 CoCl<sub>2</sub> 형태로 cobalt량이 0.2 mole %가 되도록 첨가했으며,

\* : 조선이공대학 전기학과

E-mail : hgkim@mail.chosun-c.ac.kr

\*\* : 조선이공대학

\*\*\* : 동아인재대학

\*\*\*\* : 성화대학

& : 동신대학교

&& : 전남대학교

수송매체로 iodine을 4 mg/cc 첨가하였다. 성장용 ampoule을 2영역 수평전기로의 중앙에 장치하고, 시료 증발부의 온도를 900±10 °C로 하고 결정성장부의 온도를 800±10 °C로 하여 240시간 유지하여 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 약한 갈색을 띤 투명한 단결정으로 크기는 2.5 mm × 5 mm × 6 mm 정도이었다.

성장된 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 조성은 주사선 전자현미경(Hitachi, S-4700)에 부착된 EDXA를 사용하여 측정하여, ±5%이내에서 화학조성비를 만족하고, cobalt 첨가량이 0.21 mol% 이하인 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정을 측정에 사용하였다. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 결정구조는 X-ray diffractometer(Rigaku, D/Max-2400)로 회절선을 기록하고 해석하여, defect chalcopyrite 구조를 갖고 있음을 확인하였고, a = 5.712 Å, c = 10.543 Å의 격자상수 값을 갖고 있음을 확인하였다. 광흡수 스펙트럼과 불순물 광흡수 스펙트럼은 저온장치(APD, CSA-202B)를 부착한 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여, 200 ~ 3200 nm까지의 입사광 파장 영역과 10~300 K의 온도영역에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 에너지 띠 간격

HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 기초흡수단 영역에서 광흡수 스펙트럼을 구하면 그림 1과 같이 기초흡수단 영역에서 급격히 광흡수가 증가되고 있다.

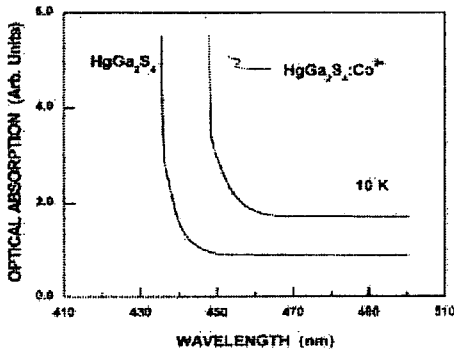


그림 1. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 및 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 기초 흡수단 영역에서 광흡수 특성

Fig. 1. Optical absorption spectra of HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystals in

fundamental absorption edge.

그림 1의 광흡수 스펙트럼으로부터 광흡수계수  $\alpha$ 를 구하고, 광흡수계수  $\alpha$ 와 입사광 에너지 사이의 관계식[9]

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

으로부터 에너지 띠 간격을 구하기 위하여,  $(\alpha h\nu)^n$  과 입사광 에너지  $h\nu$  사이의 관계를 그리면 그림 2와 같다. 그림 2에서  $(\alpha h\nu)^n = 0$  인 점의 입사광 에너지를 구하면 (1)식에 의해 에너지 띠 간격이 된다. 10 K에서 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 단결정의 직접전이형 에너지 띠 간격은  $n = 2$ 인 경우로 2.84

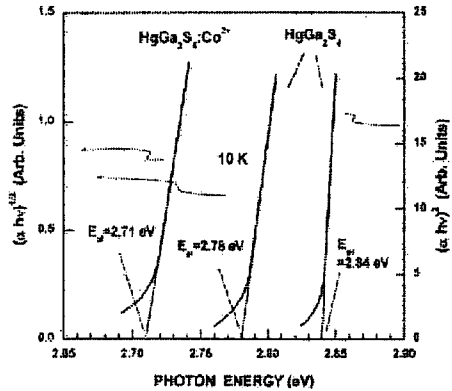


그림 2. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  및  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  관계

Fig. 2. Plots of  $(\alpha h\nu)^2$  versus the incident  $h\nu$  and of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus the incident  $h\nu$  for HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal.

eV이며, 간접전이형 에너지 띠 간격은  $n = 1/2$ 인 경우로 2.78 eV가 된다. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 경우 직접전이형 에너지 띠 간격은 나타나지 않았으며 간접전이형 에너지 띠 간격은 2.71 eV로 주어졌다.

#### 3.2 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 광흡수 특성

HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 피크들을 구하면 그림 3과 같다. 그림 3에서 보여주는 것과 같이 3개의 피크 그룹으

로 불순물 광흡수 피크들이 나타났다. 673 nm( $14,844 \text{ cm}^{-1}$ ), 734 nm( $13,615 \text{ cm}^{-1}$ ), 그리고 760 nm( $13,144 \text{ cm}^{-1}$ )의 3개의 피크로 구성된 그룹과 1621 nm( $6166 \text{ cm}^{-1}$ ), 1654 nm( $6045 \text{ cm}^{-1}$ ), 그리고 1734 nm( $5764 \text{ cm}^{-1}$ )의 3개의 피크들로 구성된 그룹, 2544 nm( $3930 \text{ cm}^{-1}$ ), 2650 nm( $3733 \text{ cm}^{-1}$ ), 2698 nm( $3706 \text{ cm}^{-1}$ )의 3개의 피크로 구성된 그룹으로 되어 있다. 이들 피크들을 결정장 이론을[8] 적용하여 해석하여 보면, 그림 4에서 보여주는 것과 같이 해석할 수 있다. 즉,  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  단결정내의  $\text{S}_4$  대칭점에  $\text{Co}^{2+}$  이온이 위치하고,  $\text{Co}^{2+}(\text{S}_4)$  이온은 결정장을 받아 에너지 준위가 그림 4에서 보여주는 것과 같이 분리된다. 따라서, 673 nm, 734 nm, 그리고 760 nm로 구성된 불순물 광흡수 피크 그룹은  $\text{Co}^{2+}(\text{S}_4)$  이온의 기저준위인  ${}^4\text{B}({}^4\text{B}_1)$  준위에서 여기준위인  ${}^4\text{A}({}^4\text{A}_2)$  준위,  ${}^4\text{E}({}^4\text{E})$  준위,  ${}^4\text{E}({}^4\text{E})$  준위로의 전자전이에 의한 불순물 광흡수 피크 그룹이다. 1621 nm, 1654 nm, 1734 nm로 구성된 불순물 피크 그룹은  $\text{Co}^{2+}(\text{S}_4)$  이온의 기저준위인  ${}^4\text{B}({}^4\text{B}_1)$  준위에

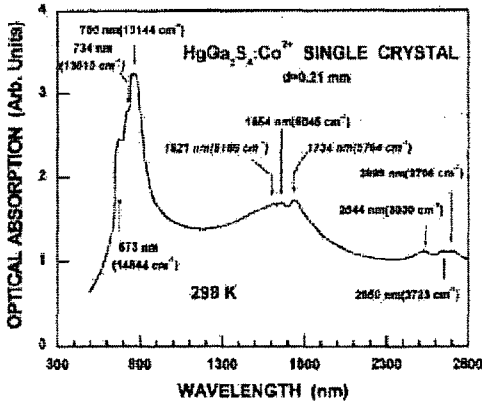


그림 3.  $\text{HgGa}_2\text{S}_4:\text{Co}^{2+}$  단결정의 불순물 광흡수 스펙트럼(298 K)

Fig. 3. Impurity optical absorption spectra of  $\text{HgGa}_2\text{S}_4:\text{Co}^{2+}$  single crystal(298K).

서 여기준위인  ${}^4\text{A}({}^4\text{A}_2)$  준위,  ${}^4\text{E}({}^4\text{E})$  준위,  ${}^4\text{E}({}^4\text{E})$  준위로의 전자전이에 의한 불순물 광흡수 피크 그룹이다. 2544 nm, 2650 nm, 2698 nm로 구성된 피크 그룹은  $\text{Co}^{2+}(\text{S}_4)$  이온의 기저준위인  ${}^4\text{B}({}^4\text{B}_1)$  준위에서  ${}^4\text{B}({}^4\text{B}_2)$  준위,  ${}^4\text{E}({}^4\text{E})$  준위,  ${}^4\text{E}({}^4\text{E})$  준위로의 전자전이에 의한 불순물 광흡수 피크 그룹이다.

$\text{HgGa}_2\text{S}_4:\text{Co}^{2+}$  단결정 시편의 온도를 10 K로 낮추어서 불순물 광흡수 피크를 측정하면, 673 nm,

734 nm, 760 nm의 피크 그룹은 그림 5에서 보여준 것 같이 미세 피크들로 분리되었다. 그러나 1621 nm, 1654 nm, 그리고 1734 nm의 피크 그룹과 2544 nm, 2650 nm, 그리고 2698 nm의 피크 그룹은 미세한 피크들로 분리된 피크를 구할 수 없었다. 그림 5에서 보여주는 것처럼 673 nm의 불순물 광흡수 피크는  ${}^669 \text{ nm} (14,933 \text{ cm}^{-1})$ ,  ${}^671 \text{ nm} (14,894 \text{ cm}^{-1})$ ,  ${}^689 \text{ nm} (14,496 \text{ cm}^{-1})$ , 그리고  ${}^691 \text{ nm} (14,457 \text{ cm}^{-1})$ 의 4개의 미세 피크들로 분리되고, 734 nm의 불순물 광흡수 피크는  ${}^727 \text{ nm} (13,748 \text{ cm}^{-1})$ ,  ${}^729 \text{ nm} (13,709 \text{ cm}^{-1})$ ,  ${}^739 \text{ nm} (13,524 \text{ cm}^{-1})$ ,  ${}^741 \text{ nm} (13,485 \text{ cm}^{-1})$ 의 4개의 미세 피크로 분리되며, 760 nm의 불순물 광흡수 피크는  ${}^755 \text{ nm} (13,238 \text{ cm}^{-1})$ ,  ${}^757 \text{ nm} (13,199 \text{ cm}^{-1})$ ,  ${}^763 \text{ nm} (13,090 \text{ cm}^{-1})$ ,  ${}^766 \text{ nm} (13,051 \text{ cm}^{-1})$ 의 4개의 미세 피크들로 분리된다.

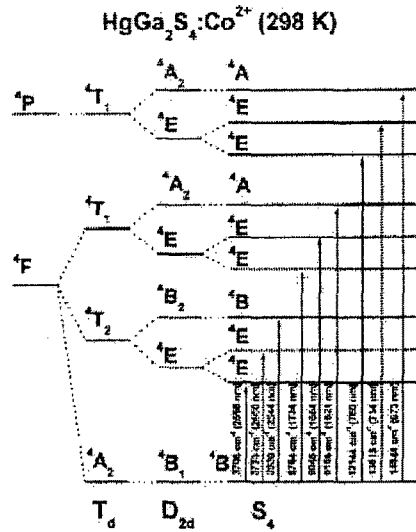


그림 4.  $\text{HgGa}_2\text{S}_4:\text{Co}^{2+}$  단결정에서  $\text{Co}^{2+}(\text{S}_4)$  이온의 에너지 준위 분리와 전자전이 모형(298 K)

Fig. 4. Energy-level splitting and transition energy of  $\text{Co}^{2+}(\text{S}_4)$  ions in  $\text{HgGa}_2\text{S}_4:\text{Co}^{2+}$  single crystal(289K).

$\text{HgGa}_2\text{S}_4:\text{Co}^{2+}$  단결정 시편을 10 K의 저온으로 냉각시키면,  $\text{Co}^{2+}(\text{S}_4)$  이온은  $\text{S}_4$  결정장을 받고, 1차 스핀 궤도 결합 효과를 거쳐 2차 스핀 궤도 결합 효과에 의하여  $\text{Co}^{2+}(\text{S}_4)$  이온의 기저준위인  ${}^4\text{B}({}^4\text{B}_1)$  준위는  $T_7 + T_8$  준위와  $T_5 + T_6$  준위로 분리되고,

여기준위인  ${}^4A({}^4A_2)$  준위는  $\Gamma_7 + \Gamma_8$  준위와  $\Gamma_5 + \Gamma_6$  로 분리되고, 여기준위인  ${}^4E({}^4E)$  준위는  $\Gamma_7 + \Gamma_8$  준위와  $\Gamma_5 + \Gamma_6$  준위로 분리되며,  ${}^4E({}^4E)$  여기 준위는  $\Gamma_7 + \Gamma_8$  준위와  $\Gamma_5 + \Gamma_6$  준위로 분리된다.

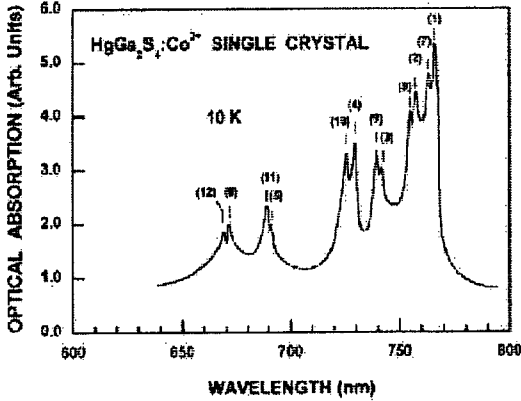


그림 5. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 불순물 스펙트럼 (10 K)

Fig. 5. Impurity optical absorption spectra of HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal (10K).

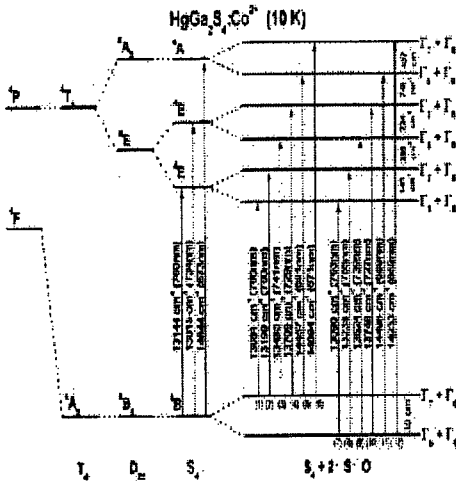


그림 6. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 Co<sup>2+</sup>(S<sub>4</sub>) 이온의 에너지 준위 분리와 전자전이 모형(10K)

Fig. 6. Energy-level splitting and transition energy of Co<sup>2+</sup>(S<sub>4</sub>) ions in HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> single crystal(10K).

그러므로 기저준위는 2개준위로 분리된 기저 준위

로부터 6개로 분리된 기저준위로의 전자전이에 의한 불순물 광흡수 피크는 12개로 나타난다. 그림 5의 미세 불순물 광흡수 피크에 대응하는 Co<sup>2+</sup>(S<sub>4</sub>) 이온의 에너지 준위와 전자전이는 그림 6과 같다. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서 Co<sup>2+</sup>에 의하여 나타나는 불순물 광흡수 피크에 대한 이러한 해석은 CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정에서[10] S<sub>4</sub> 대칭점에 위치한 Co<sup>2+</sup>(S<sub>4</sub>) 이온의 불순물 광흡수 피크들과 비교해 보면 타당한 결과이다.

#### 4. 결 론

화학수송법으로 HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정을 성장시켜 cobalt 불순물에 의한 불순물 광흡수 피크들을 관측하고 결정장 이론을 도입하여 불순물 광흡수 피크의 근원을 규명하였다.

1. HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정의 간접전이형 에너지 띠 간격은 2.71 eV이며, cobalt 불순물에 의한 광흡수 피크들은 673 nm, 734 nm, 그리고 760 nm 피크 그룹과 1621 nm, 1654 nm, 그리고 1734 nm 피크 그룹 및 2544 nm, 2650 nm, 그리고 2698 nm 의 피크 그룹으로 나타났다.
2. 10 K의 저온에서는 1차 및 2차 스핀 궤도 결합 효과(2nd-order spin orbit coupling effect)에 673 nm, 734 nm, 그리고 760 nm의 피크 그룹은 12개의 미세구조로 분리되었다.
3. 이들 cobalt 불순물 광흡수 피크에 결정장 이론을 적용하여 해석하면, HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> 단결정 내의 S<sub>4</sub> 대칭점에 불순물로 첨가한 cobalt가 Co<sup>2+</sup> 이온으로 위치하여, Co<sup>2+</sup>(S<sub>4</sub>) 이온이 되고, Co<sup>2+</sup>(S<sub>4</sub>) 이온이 결정장의 영향으로 Co<sup>2+</sup>(S<sub>4</sub>) 이온의 에너지 준위가 분리되며, 이들 분리된 에너지 준위 사이의 전자전이에 의해 나타남을 규명하였다.

#### 참고 문헌

- [1] J. A. Beun, R. Nitsche, and M. Lichtens-teiger, "Optical and electrical properties of ternary chalcogenides", Physica, Vol. 27, p. 448, 1961.
- [2] P. G. Schunemann and T. M. Pollak, "Synthesis and growth of HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> crystals", J. Cryst. Growth, Vol. 174, p. 278, 1997.
- [3] F. Rotermund and V. Petrov, "Mercury thiosgallate mid-infrared femtosecond optical

parametric generator pumped at  $1.25\mu\text{m}$  by a Cr : forsterite regenerative amplifier”, Opt. Lett., Vol. 25, p. 746, 2000.

- [4] F. Rotermond, V. Petrov, and F. Noack, “Mercury thiogallate mid-infrared femto-second optical parametric generator pumped at  $1.25\mu\text{m}$  by a Cr:forsterite regenerative amplifier”, Opt. Comm., vol. 185, p. 177, 2000.
- [5] 김덕태, “ $\text{Zn}_4\text{GeSe}_6$  및  $\text{Co}^{2+}$ 를 첨가한  $\text{Zn}_4\text{GeSe}_6:\text{Co}^{2+}$  단결정의 광학적 특성”, 전기전자재료학회논문지, 10권, 2호, p. 105, 1997.
- [6] 김덕태, “코발트를 첨가한  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$  단결정에서 에너지갭의 온도의존성 및 열역학적 함수추정”, 전기전자재료학회논문지, 11권, 9호, p. 693, 1998.
- [7] Hyung-Gon Kim, Nam-Oh Kim, Moon-Seog Jin, Seok-Kyun Oh, and Wha-Tek Kim, “Optical properties of  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  and  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3:\text{Co}^{2+}$  Thin Films”, Trans. on EEM, Vol. 2, No. 1, p. 27, 2001.
- [8] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, “Multiplets of Transition-metal Ions in crystals”, Academic, New York, p. 66, 1970.
- [9] J. I. Pankove, “Optical process in semiconductors”, Dover Pub., New York, 1971.
- [10] Chang-Dae Kim, Tong-San Cho, Jae-Kuen Kim, Wha-Tek Kim, and Hong-Lee Park, “Spin-orbit coupling effects in  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4:\text{Co}^{2+}$  single crystal”, Phys. Rev. B., Vol. 36, p. 9283, 1987.