

## TlGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정의 Photoluminescence 특성 연구

송호준 · 윤상현 · 김화택

전남대학교 자연과학대학 물리학과  
(1993년 8월 3일 접수)

### Photoluminescence Properties of TlGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> Single Crystal

Ho-Jun Song, Sang-Hyun Yun and Wha-Tek Kim

Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757  
(Received August 3, 1993)

**요 약** - Erbium metal을 불순물로서 2 mol% 첨가한 TlGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정을 수평전기로서 합성한 ingot를 사용하여 수직 Bridgman 방법으로 성장시켰다. 성장된 결정은 층상으로 이루어진 monoclinic 구조였으며, 10 K에서 간접전이형 및 직접전이형 energy band gap은 각각 2.55 eV, 2.57 eV이었고, Er<sup>3+</sup> 이온에 의한 두 개의 불순물 광흡수 peak가 524.9 nm와 656.4 nm에서 관측되었다. Thermally stimulated current(TSC)를 측정하여 0.21 eV와 0.38 eV의 donor 준위와 0.71 eV의 acceptor 준위를 구하였다. 10 K에서 측정된 photoluminescence(PL) spectrum에서는 632 nm와 759 nm에서 D-A pair에 의한 broad한 peak와 552, 559, 666, 813, 816, 827 nm에서 Er<sup>3+</sup> 이온에 의한 sharp한 peak들이 나타났다.

**Abstract** - TlGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> single crystal doped the erbium metal of 2 mol% was grown by the Bridgman technique using the ingots synthesized in horizontal furnace. The crystal structure of the grown crystal is layered-monoclinic. Indirect and direct optical energy band gaps ( $E_g$ ) are 2.55 eV and 2.57 eV, respectively, at 10 K. The two optical absorption peaks due to impurity of Er<sup>3+</sup> ions are observed at 524.9 nm and 656.4 nm. From the thermally stimulated current (TSC) measurement, one donor level located at 0.21 eV and two acceptor levels located at 0.38 eV and 0.64 eV are observed. The PL spectrum shows the broad peaks due to D-A pair recombination at 632 nm, 759 nm and the sharp peaks due to impurity of Er<sup>3+</sup> ions at 552, 559, 666, 813, 816 and 827 nm.

### 1. 서 론

TlGaS<sub>2</sub> 단결정은 층상의 monoclinic 구조를 가진 삼원화합물 반도체로서 (A<sup>III</sup>B<sup>III</sup>C<sup>IV</sup>) 비교적 넓은 energy band gap을 가지고 있고, 광전감도가 우수하기 때문에 optoelectronic device 등에 응용성이 기대되어지는 물질이다. 또한 이러한 반도체에 희토류 금속을 불순물로서 첨가하면 부분적으로 채워진 4f 전자에 의한 광방출이 가시광과 근적외선 영역에서 폭이 좁은 많은 energy band를 형성하여 나타나기 때문에 고체상태 레이저와 형광체 등에 그 응용성이 대단히

크다[1, 2].

지금까지 TlGaS<sub>2</sub>에 대한 연구는 광전도도[3], exciton 흡수[4], photoluminescence 특성[5], Raman spectrum[6] 등이 보고되어 있고, 4f족의 희토류 금속을 불순물을 첨가시킨 연구로는 Zolin 등이 Nd를 불순물로 첨가하여 측정된 photoluminescence 현상과 [7], Dzhafarova 등이 Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>를 불순물로 첨가하여 측정된 광흡수 특성, Raman spectrum, EPR에 대한 연구가 보고되어 있다[8].

그러나 아직까지 적색발광의 활성제(activator)로서 이용되어지고 있는 희토류금속인 erbium(Er)을 첨가

시켜 수행되어진 연구는 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 erbium metal을  $\text{TlGaS}_2$ 에 불순물로 첨가시켜 단결정을 성장시키고, TSC 실험에 의하여 성장된 단결정의 deep level을 측정하였으며, 광흡수와 photoluminescence 측정에 의하여 불순물로 첨가된  $\text{Er}^{3+}$  이온에 의한 광흡수 및 PL mechanism을 규명하였다.

## 2. 실험

### 2.1. $\text{TlGaS}_2 : \text{Er}^{3+}$ 단결정 성장

$\text{TlGaS}_2 : \text{Er}^{3+}$  단결정을 성장시키기 위하여 고순도 (5 N)의 thallium(Tl), gallium(Ga), sulfur(S)를 mol% 비로 칭량하고, 여기에 2 mol%의 erbium metal을 불순물로 첨가한 다음에 석영관에 넣고 진공도가  $2 \times 10^{-6}$  mmHg 이하의 진공으로 될 때 봉입하여 합성용 ampoule을 만들었다. 이 ampoule을 온도분포가 균일한 수평 관상진기조에 넣어  $1050^\circ\text{C}$ 까지 시간당  $5^\circ\text{C}$  간격으로 승온시켰다. 이때 시료의 합성을 돕기 위하여 ampoule을 1 rpm의 속도로 7회전씩 좌우로 회전을 시켰으며, sulfur의 증기압으로 인하여 ampoule이 파괴되는 것을 막기 위하여  $400^\circ\text{C}$ 에서 12 시간 이상 유지를 하였고,  $1050^\circ\text{C}$ 에서는 균일한 화합물이 되도록 50시간 이상 유지시켰다.

이렇게 합성된 ingot를 seed 성장이 용이하게 만든 결정성장용 석영관에 넣고 다시 진공봉입하여 수직 Bridgman 진기조에서 완전히 용융시킨 다음 ampoule을 3 mm/hr의 속도로 하강시켜 단결정을 성장시켰다.

성장된 단결정은 붉은색을 띠는 노란색 단결정으로 쉽게 벽개되어지는 층상구조를 이루고 있는 결정이었다. 이 단결정의 결정구조를 알아보기 위하여 결정분말과 0.5 mm의 두께로 벽개한 시료를 이용하여 X-ray 회절실험(Rigaku, Gigerflex)을 하여본 결과, c 축 방향으로 잘 성장된 monoclinic 구조를 이루고 있었으며, 최소자승법을 적용한 Cohen's 방법[9]으로 구한 격자상수값은 각각  $a = 10.232 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.581 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.343 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.402^\circ$ 이었다.

### 2.2. $\text{TlGaS}_2 : \text{Er}^{3+}$ 의 광흡수 측정방법

성장된 결정의 광흡수 spectrum은  $5 \times 5 \times 0.3 \text{ mm}^3$ 의 크기로 벽개한 sample을 저온장치(LEYBOLD, RW

3)에 부착한 다음에 UV-VIS-NIR spectrometer(Hitachi, U3400)을 사용하여 10 K의 온도에서 측정하였다.

### 2.3. $\text{TlGaS}_2 : \text{Er}^{3+}$ 의 TSC 특성 측정방법

TSC 측정용 sample은  $3 \times 3 \times 0.3 \text{ mm}^3$  크기의 단결정을 전기장이 결정의 c축에 평행하게 인가되도록 sandwich type으로 제작하였다. 이 sample을 저온 장치에 장치한 후에 광을 조사시키면서 액체질소 온도까지 냉각시킨 다음 다시 광을 차단하고 온도를 승온시키는 방법으로 TSC를 측정하였다. 여기광원은 500 W의 tungsten-halogen Lamp를 사용하였고, 온도상승은  $0.2 \text{ K/sec}$ 의 일정한 heating rate를 유지하도록 하였으며, 이때 나타나는 열자극 전류는 electrometer(Keithley, 617 Programable Electrometer)를 통하여 컴퓨터에 데이터를 입력시켜 분석하였다. 또한 광이 조사되는 결정면에 인가되는 전장의 극성을 바꾸어 TSC를 측정함으로써 deep level이 donor인가 acceptor인가를 알아낼 수 있었다[10].

### 2.4. $\text{TlGaS}_2 : \text{Er}^{3+}$ 의 Photoluminescence 특성 측정방법

PL 측정용 sample은  $4 \times 4 \times 2.5 \text{ mm}^3$  크기의 결정을 사용하여 제작하였으며, 이 sample을 저온장치(Air Products, CAS-202B)에 장치한 다음 10 K 온도에서 PL spectrum을 측정하였다. 여기광원은 337 nm 파장의  $\text{N}_2$  gas laser(LASERPHOTONICS, UV14)를 사용하였고, 발광 spectrum의 측정은  $f = 0.75 \text{ nm}$ 의 monochrometer(Spex-1702)와 PM-tube(RCA C31034)로 검출하였으며, 검출된 데이터는 datamater(Spex-DM1 B)로 처리하여 plotter로 출력하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. $\text{TlGaS}_2 : \text{Er}^{3+}$ 단결정의 광흡수 특성과 Optical Energy Band Gaps

그림 1은  $\text{TlGaS}_2 : \text{Er}^{3+}$  단결정을 450~700 nm 영역에서 측정한 광흡수 spectrum으로서 485 nm 부근에서 기초흡수단에 의한 급격한 흡수가 일어나고, 546.9 nm와 656.4 nm의 파장에서 불순물에 의한 peak가 나타나고 있다.

광흡수 계수  $\alpha$ 와 입사광에너지  $h\nu$  그리고 optical energy band gap  $E_g$  사이에는 다음과 같은 관계가

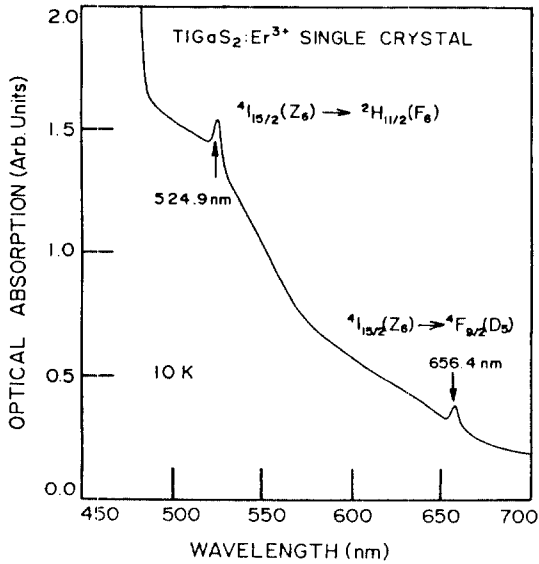


그림 1. TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정의 광흡수 spectrum.

성립한다[11].

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

여기서  $n$ 이 1/2일 때는 간접전이형,  $n$ 이 2일 때는 직접전이형의 optical energy band gap을 표현한다. 그림 2와 3은 측정된 광흡수 spectrum을 입사광 에너지에 대한 간접전이형과 직접전이형 energy로 환산하여 나타낸 그래프이다. 그림 2와 3에서 외삽법을 사용하면, 식 (1)의 관계에 의하여  $x$ 축 절편으로부터 간접전이형과 직접전이형의 optical energy band gap을 계산할 수 있는데, 그 값은 각각 2.55 eV와 2.57 eV로서 불순물을 첨가하지 않은 TiGaS<sub>2</sub> 단결정의 optical energy band gap인 2.62 eV보다 더 적었다 [12].

546.9 nm와 656.4 nm의 파장에서 측정된 선폭이 좁은 두 개의 peak는 TiGaS<sub>2</sub> 단결정의 경우에는 측정되지 않은 peak들로서 불순물로 첨가시킨 Er<sup>3+</sup> 이온에 의해서 나타난 peak로 해석된다. 따라서 Er<sup>3+</sup> 이온의 에너지준위를 기초[1, 13]로 하여 각 peak들을 살펴보면, 524.9 nm에서 관측된 peak는 Er<sup>3+</sup> 이온의 기저준위인 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(Z<sub>6</sub>)에서 여기준위인 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>(F<sub>6</sub>)로, 그리고 656.4 nm의 경우는 기저준위인 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(Z<sub>6</sub>)에서 여기준위인 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>(D<sub>5</sub>)로의 전자전이에 해당되었다. 표 1에 TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정의 경우에 관측된 Er<sup>3+</sup>에 의한

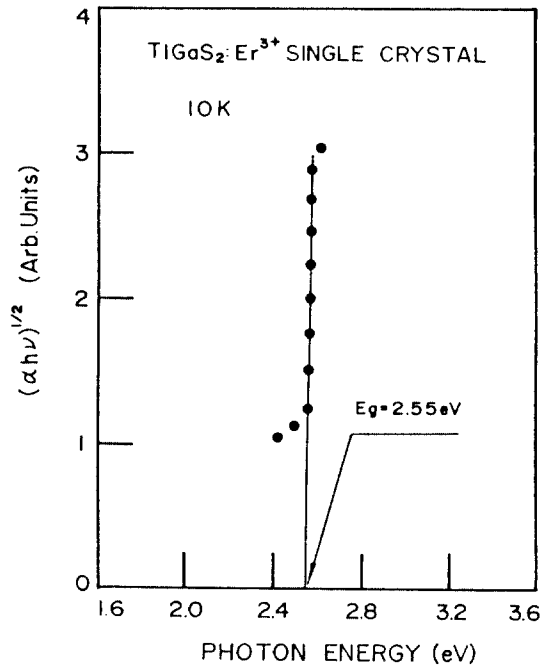


그림 2. TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정에서  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 와  $h\nu$ 의 관계.

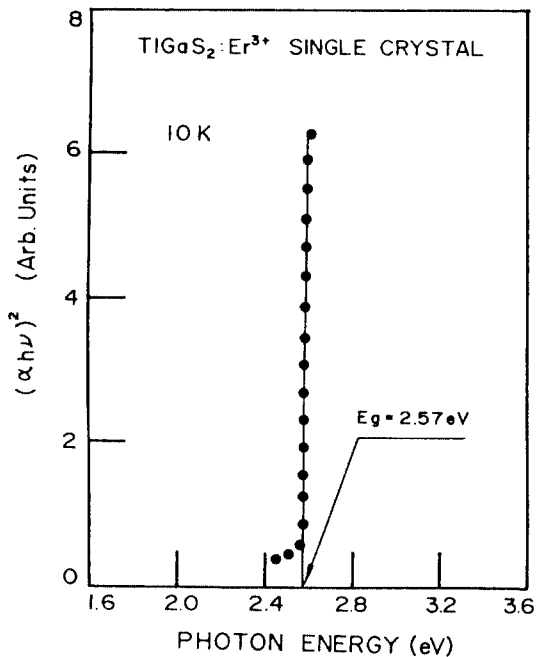


그림 3. TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정에서  $(\alpha h\nu)^2$ 와  $h\nu$ 의 관계.

전자전이를 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>의 경우에서 관측되어진 Er<sup>3+</sup> 이온의 전자전이와 비교하여 나타내었는데 두 데이

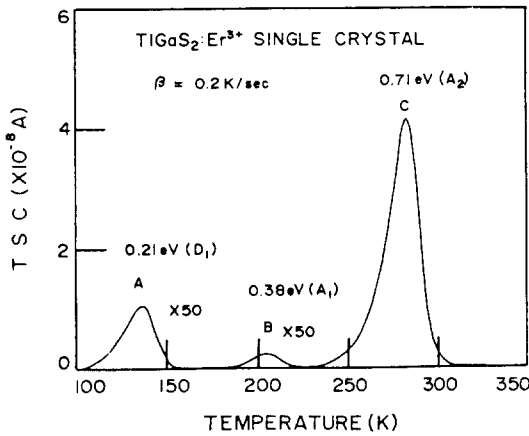


그림 4. TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정의 TSC spectrum.

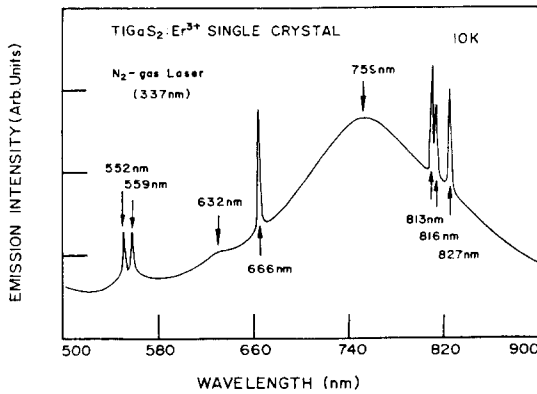


그림 5. TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정의 PL spectrum.

타가 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 실제로 고체에 첨가된 희토류 금속들은 대부분 +3가의 이온상태로 존재하며, 이러한 4f전자계는 고체의 전자계에 직접적으로 관여하고 있지 않기 때문에, 그 에너지준위는 모결정에 의하여 크게 변하지 않는 것으로 발표되고 있다[1, 2].

### 3.2. TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정의 Deep Level

그림 4는 TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정에서 heating rate가 0.2 K/sec일 때 측정되어진 TSC 곡선으로서 130 K(A), 208 K(B) 그리고 283 K(C)에서 극대값을 갖는 3개의 peak가 측정되었다. 각 peak들은 초기상승법과 반쪽 치법[14]을 이용하여 deep level의 활성화에너지 값을 계산한 결과 각각 0.21 eV, 0.38 eV 그리고 0.71 eV였고, 광이 조사되는 결정면의 전극을 바꾸어 측

표 1. TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>에서 Er<sup>3+</sup> 이온에 의한 전자전이 비교

| Peak No. | TiGaS <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup> |       | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup> [13] |       | Transition  |
|----------|--------------------------------------|-------|--|-------|---|
|          | δ(nm)                                | E(eV) | λ(nm)  | E(eV) |   |
| 1        | 552                                  | 2.24  | 553.7  | 2.24  | <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> (E <sub>2</sub> ) → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> (Z <sub>6</sub> )  |
| 2        | 559                                  | 2.21  | 560.9  | 2.21  | <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> (E <sub>2</sub> ) → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> (Z <sub>7</sub> )  |
| 3        | 666                                  | 1.86  | 665.7  | 1.86  | <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> (D <sub>3</sub> ) → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> (Z <sub>6</sub> )  |
| 4        | 813                                  | 1.53  | 811.8  | 2.53  | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> (B <sub>4</sub> ) → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> (Z <sub>6</sub> )  |
| 5        | 816                                  | 1.52  | 816.1  | 1.52  | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> (B <sub>3</sub> ) → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> (Z <sub>7</sub> )  |
| 6        | 825                                  | 1.50  | 827.4  | 1.50  | <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> (B <sub>4</sub> ) → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> (Z <sub>7</sub> )  |
| 1'       | 524.9                                | 2.36  | 526.7  | 2.35  | <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> (F <sub>6</sub> ) ← <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> (Z <sub>6</sub> ) |
| 2'       | 656.4                                | 1.88  | 658.8  | 1.88  | <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> (D <sub>3</sub> ) ← <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> (Z <sub>6</sub> )  |

정하는 방법에 의하여[10] A와 B peak는 donor level이고 C peak는 acceptor level에 해당됨을 확인하였다. 이들 준위들은 TiGaS<sub>2</sub> 단결정의 TSC 측정에서도 유사하게 발견되어졌던 peak들로서 격자결함에 의한 deep level로 해석된다[12].

### 3.3. TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정의 Photoluminescence 특성

그림 5는 10 K에서 측정되어진 TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정의 PL spectrum으로서 632 nm와 759 nm에서 두 개의 선폭이 넓은 peak와 552, 559, 666, 813, 816, 827 nm에서 선폭이 좁은 peak들이 함께 측정되었다.

이 peak들 중에 선폭이 넓은 두 개의 peak는 TSC에서 관측되었던 deep level에 기인하는 D-A pair에 의한 peak들로서, 632 nm의 peak는 D<sub>1</sub>의 donor level에서 A<sub>1</sub>의 acceptor level로, 759 nm의 peak는 D<sub>1</sub>의 donor level로부터 A<sub>2</sub>의 acceptor level로의 전자전이이다.

선폭이 좁은 peak들은 불순물로서 첨가된 Er<sup>3+</sup> 이온들에 의해서 나타난 peak들로서, 552 nm와 559 nm의 두 개의 peak는 Er<sup>3+</sup> 이온의 여기준위인 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>(E<sub>2</sub>)로부터 기저준위인 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(Z<sub>6</sub>)와 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(Z<sub>7</sub>)로의 전이이고, 666 nm의 경우에는 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>(D<sub>3</sub>)로부터 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(Z<sub>6</sub>)로의 전이에 해당되며, 813 nm, 816 nm, 827 nm의 경우에는 각각 <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>(B<sub>4</sub>) → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(Z<sub>6</sub>), <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>(B<sub>3</sub>) → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(Z<sub>7</sub>), <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>(B<sub>4</sub>) → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>(Z<sub>7</sub>)로의 전자전이를 나타낸다. 표 1에 TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정과 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>의 경우에서 관측되어진 Er<sup>3+</sup> 이온의 전자전이와 비교하여 나타내었는데 광흡수의 경우와 마찬가지로 PL spectrum에서도 두 데이터가 잘 일치하고 있다.

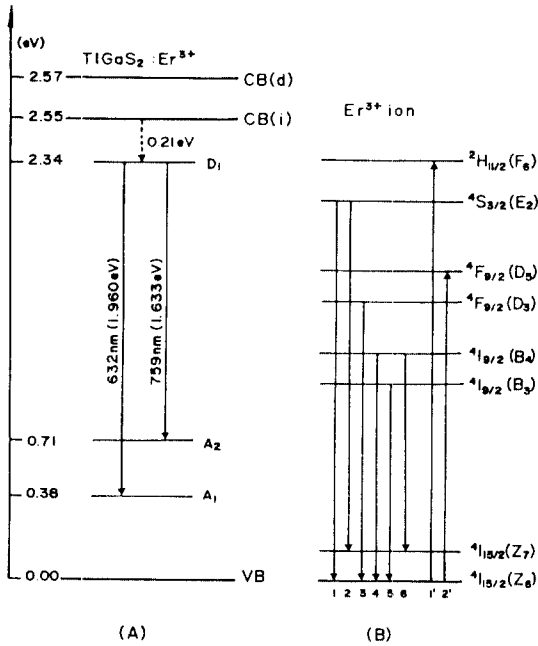


그림 6. TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정에서의 에너지준위와 전자전이 모형도. (A) deep level에 의한 PL mechanism, (B) Er<sup>3+</sup> 이온에 의한 광흡수(1', 2') 및 PL(1, 2, 3, 4, 5, 6) mechanisms.

이상의 실험결과를 기초로 하여 그림 6에 TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정에서의 D-A pair에 의한 PL mechanism과 Er<sup>3+</sup> 이온에 의한 광흡수 및 PL mechanism을 나타내었다.

#### 4. 결 론

TiGaS<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> 단결정을 Bridgman 방법으로 성장시켰다. 성장된 결정은 격자상수값이 각각  $a=10.232 \text{ \AA}$ ,  $b=10.581 \text{ \AA}$ ,  $c=15.343 \text{ \AA}$ ,  $\beta=100.402^\circ$ 인 층상의 monoclinic 구조였고, 10 K에서 간접전이형 및 직접전이형 optical energy band gap( $E_g$ )은 각각 2.55 eV와 2.57 eV이었다.

TSC 실험결과 0.21 eV와 0.38 eV의 donor와 0.71 eV의 acceptor인 deep level이 측정되었고, PL spectrum에서 이들 deep level에 의한 D-A pair peak가

524.9 nm와 656.4 nm에서 발견되었다.

광흡수 측정과 PL 측정으로부터 불순물로 첨가된 erbium은 TiGaS<sub>2</sub>에서 Er<sup>3+</sup> 이온으로 존재하는 것이 확인되었고, Er<sup>3+</sup> 이온에 기인한 전자전이는 광흡수 spectrum에서 524.9 nm와 656.4 nm의 peak로, PL spectrum에서 552, 559, 666, 813, 816, 827 nm의 peak로 측정되었다.

#### 참고문헌

1. R. Boyn, *Phys. Stat. Sol. (b)* **148**, 11 (1988).
2. 高幣謙一郎, *應用物理* **60**(2), 120 (1991).
3. A. E. Bakhyshev, A. A. Ledev, Z. D. Khalafov and M. H. Yakobson, *Sov. Phys. Semicond.* **12**(3), 320 (1978).
4. S. G. Guseinov, G. D. Guseinov, N. Z. Gasanov and S. B. Kyazimov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **133**, K25 (1986).
5. S. G. Abdullafva, N. T. Mamedov, F. A. Mustafaev and E. Yu. Salaev, *Phys. Stat. Sol. (a)* **82**, K75 (1984).
6. N. N. Syrbu, V. E. L'vin, I. B. Zadnirpu, H. Neumann, H. Sobotta and V. Riede, *Sov. Phys. Semicond.* **26**(12), 130 (1992).
7. V. F. Zolin, V. M. Markashev, M. A. Popov, R. A. Alive, G. D. Guseinov and R. M. Sararly, *Phys. Stat. Sol. (b)* **124**, K69 (1984).
8. S. Z. Dzhafarova, N. A. Raginova and G. I. Abultalyba, *Phys. Stat. Sol. (a)* **126**, 151 (1991).
9. B. D. Gullity, *Elements of X-ray Diffraction* (Addison-Wesely Publishing Company, Inc., London, 1978), pp. 363.
10. G. Micocci, A. Rizzo and A. Tepore, *J. Appl. Phys.* **54**(4), 1924 (1982).
11. J.J. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub. Co., New York, 1971), pp. 36-42.
12. H. J. Song, S. H. Yun, W. T. Kim and C. S. Yoon, *Journal of the Korean Physical Society* (to be publish).
13. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience Pub., New York, 1968), pp. 298.
14. R. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1254 (1969).