

Ga₂S₃:Er 단결정의 Photoluminescence 특성 연구

진문석 · 김화택*

동신대학교 물리학과, *전남대학교 물리학과
(1997년 10월 23일 접수)

Photoluminescence of Ga₂S₃:Er Single Crystals

Moon-Seog Jin and Wha-Tek Kim*

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

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

(Received October 23, 1997)

요 약 - 두가지 종류의 Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정을 iodine을 수송매체로 사용하는 화학수송법으로 성장시켰다. 성장된 단결정은 모두 단사정계 결정구조를 갖고 있었다. 광흡수 측정으로부터 구한 광학적 에너지 띠 간격은 13 K에서 A형 단결정이 3.375±0.001 eV, B형 단결정이 3.365±0.001 eV로 주어졌다. 이들 Ga₂S₃:Er 단결정을 Cd-He 레이저의 325 nm-선으로 여기하여 측정된 photoluminescence 스펙트럼에서, A형 단결정은 444 nm에 피크가 위치하는 강한 청색발광띠가 나타났으며 518 nm과 690 nm에 피크가 위치하는 녹색발광띠 및 적색발광띠가 나타났다. B형 단결정은 513 nm과 695 nm에 피크가 위치하는 녹색발광띠 및 적색발광띠만이 나타났다. 두가지 종류의 단결정 모두에서 525 nm, 553 nm, 664 nm, 812 nm, 986 nm, 1540 nm 파장 영역 부근에 위치하는 예리한 발광피크들이 나타났으며, 이들 예리한 발광피크는 Er³⁺ 이온의 에너지 준위 사이의 전자전이에 의하여 나타나는 것으로 해석된다.

Abstract - Two kinds of Ga₂S₃:Er (type A and type B) single crystals were grown by the chemical transport reaction method using iodine as a transport agent. The single crystals were crystallized into a monoclinic structure. The optical energy band gaps were found to be 3.375 eV for the Ga₂S₃:Er (type A) single crystal and 3.365 eV for the Ga₂S₃:Er (type B) single crystal at 13 K. When the Ga₂S₃:Er (type A and type B) single crystals were excited by the 325 nm-line of a Cd-He laser, photoluminescence spectra of the Ga₂S₃:Er (type A) single crystal exhibited blue emission band peaked at 444 nm and green and red emission bands peaked at 518 nm and 690 nm. Photoluminescence spectra of the Ga₂S₃:Er (type B) single crystal showed green and red emission bands peaked at 513 nm and 695 nm. Sharp emission peaks in the two kinds of Ga₂S₃:Er single crystals were observed near 525 nm, 553 nm, 664 nm, 812 nm, 986 nm, and 1540 nm and analysed as originating from the electron transitions between the energy levels of Er³⁺ ion.

1. 서 론

III₂ VI₃형 이원화합물반도체인 α-Ga₂S₃ 단결정은 직접전이형 에너지 띠 구조를 갖으며 에너지 띠 간격이 ~3.40 eV[1]로서 청색발광기구에 응용이 가능한 반도체로 생각되어져왔다. 따라서 이러한 α-Ga₂S₃ 단결정의 발광 특성에 대하여 많은 연구가 수행되어 왔으나[2-4], 아직까지 α-Ga₂S₃ 단결정에서 청색발광에 대한 연구 결

과는 보고되어지지 않았다.

α-Ga₂S₃ 단결정은 고유의 Ga 공극에 의한 구조적 결함을 갖고 있다[5]. Aono 등[2]은 iodine을 수송매체로 사용하여 성장시킨 α-Ga₂S₃ 단결정에서 520 nm에 피크가 위치하는 녹색발광과 629 nm 및 725 nm에 피크가 위치하는 적색발광을 관측하고, 단결정 성장시 수송매체로 사용되는 iodine에 의한 주계준위와 Ga 공극에 의한 받게준위 사이의 주계-받계 쌍 발광(donor-acceptor

pair emission)에 의하여 녹색발광이 나타나는 것으로 설명하였다. 또 다른 연구에서, Aono 등[3]은 α -Ga₂S₃ 단결정에 반계의 역할을 하는 Cu 및 Ag, 주계의 역할을 하는 Ge를 불순물로 첨가한 단결정을 각각 성장시켰을 때, 이들 단결정으로부터 각각 514 nm, 496 nm, 590 nm에 피크가 위치하는 녹색발광이 나타남을 보고하였다.

본 연구에서는 출발물질로서 Ga, S, ErCl₃(A형) 및 Ga, S, ErI₃(B형)를 각각 사용하여 iodine을 수송매체로 사용하는 화학수송법으로 Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정의 결정구조 및 광학적 에너지 띠 간격을 조사하였으며, photoluminescence(PL) 스펙트럼 측정으로부터 Ga₂S₃:Er(A형) 단결정에 대하여 444 nm에 피크가 위치하는 강한 청색발광이 나타남을 확인하였다. Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정 모두에서 예리한 발광피크들을 관측하고 이들이 Er³⁺ 이온의 에너지 준위들 사이의 전자전이에 의하여 나타나는 것으로 해석하였다.

2. 실험

두가지 종류의 Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정을 iodine을 수송매체로 사용하는 화학수송법으로 성장시켰다. Ga₂S₃:Er(A형) 단결정 성장시에는 화학조성비에 따른 Ga(순도 99.9999%), S(순도 99.9999%)와 20 mol% 과잉의 S 및 10 mol%의 ErCl₃(순도 99.95%)를 출발물질로 사용하였으며, Ga₂S₃:Er(B형) 단결정 성장시에는 화학조성비에 따른 Ga(순도 99.9999%), ErI₃(순도 99.99%)(Ga:Er=1.8:0.2의 mole 비율), S(순도 99.9999%)와 20 mol% 과잉의 S를 출발물질로 사용하였다.

내부를 깨끗이 세척한 투명석영관에 출발물질과 수송매체로서 사용되는 iodine(6 mg/cm³)을 넣고 1×10⁻⁶ Torr의 진공으로 봉입하여 단결정 성장용 앰플을 만들었다. 이와 같이 준비된 단결정 성장용 앰플을 2-영역 전기로의 중앙에 위치시키고, 단결정 성장영역의 온도를 820°C로 시료영역의 온도를 700°C로 24시간 동안 유지하여 단결정 성장영역을 깨끗이 세척하였다[6]. 이때 시료영역의 온도를 970°C로 승온하고 7일 동안 유지하여 1.2 mm×5 mm×7 mm 크기의 단결정을 얻었다. 성장된 단결정의 조성을 ICPMS(Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy)로 분석하였으며, 성장된 Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정에서 Er의 양은 A형 및 B형 단결정에 대하여 각각 0.004 mol% 및 0.032 mol%로 주어

졌다.

성장된 Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정의 결정구조는 X-선 회절무늬를 해석하여 구하였다. 광흡수는 저온장치(Air Products, CSA-202B)를 장치한 u.v.-vis-n.i.r. spectrophotometer(Hitachi, U-3501)을 사용하여 측정하였다. PL 스펙트럼은 double monochromator(Spex, 1403, f=0.85 m), gratings(1200 grooves/mm blazed at 500 nm, 600 grooves/mm blazed at 1500 nm), PM tube(RCA, C31034), Ge-검출기(North Coast Science Corp., E0-817L), 저온장치(Air Products, CSA-202)로 구성된 PL 측정 장치를 사용하여 측정하였다. PL 스펙트럼 측정시 여기광원으로 Cd-He 레이저(LiConix, 3650 N)의 325 nm-선을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ga₂S₃:Er(A형) 단결정의 분말 X-선 회절무늬이다. 이와 같은 Ga₂S₃:Er(A형) 단결정의 X-선 회절무늬를 단사정계 결정구조를 갖고 있는 Ga₂S₃ 단결정의 X-선 회절무늬를 나타내는 JCPDS 30-577와 비교하여 보면 성장된 Ga₂S₃:Er(A형) 단결정이 단사정계 결정구조를 하고 있음을 알 수 있다. 이러한 X-선 회절 무늬로부터 Cohen의 방법[7]을 사용하여 구한 격자상수는 a=11.109 Å, b=6.395 Å, c=9.587 Å, β=141.25°로 주어진다. Ga₂S₃:Er(B형) 단결정에서도 그림 1과 유사한 X-선 회절 무늬가 관측되었으며, 성장된 단결정이 단사정계 구조를 갖고 있음을 알 수 있었다.

Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정에 대하여 기초흡수단 영역 부근의 광흡수 스펙트럼을 13 K에서 측정하였다. 측정된 광흡수 스펙트럼으로부터 광흡수계수 α를 구하고, 직접전이형 에너지 띠 구조를 갖는 반도체에서 광학

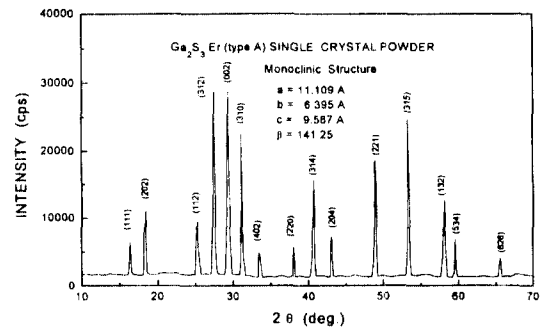


그림 1. Ga₂S₃:Er(A형) 단결정의 분말 X-선 회절무늬.

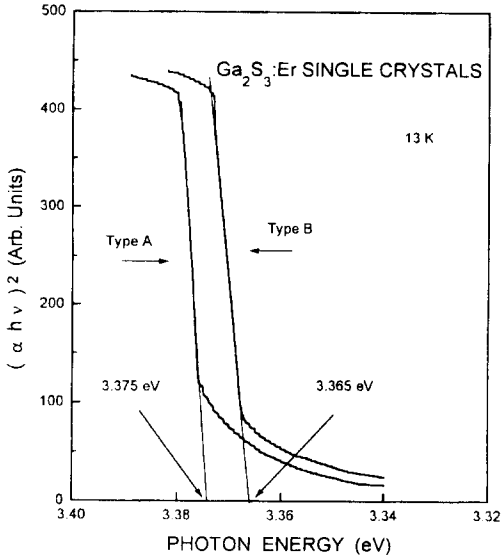


그림 2. Ga₂S₃:Er(A형) 및 Ga₂S₃:Er(B형) 단결정에서 $(\alpha \cdot hv)^2$ 와 입사광 에너지 hv 사이의 관계.

적 에너지띠간격(E_g)과 입사광에너지(hv)의 관계식[8] $(\alpha \cdot hv)^2 \sim (hv - E_g)$ 를 사용하여 광학적 에너지띠간격을 구하였다. 그림 2에 Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정에 대하여 입사광 에너지 hv 의 함수로 $(\alpha \cdot hv)^2$ 를 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이 $(\alpha \cdot hv)^2=0$ 인 점을 외삽법으로 구하면 광학적 에너지띠간격이 된다. 13 K에서 구한 Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정의 광학적 에너지띠간격은 Ga₂S₃:Er(A형) 단결정에서 3.375 ± 0.001 eV, Ga₂S₃:Er(B형) 단결정에서 3.365 ± 0.001 eV로 주어졌다. 이들 Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정의 광학적 에너지띠간격을 Ga₂S₃ 단결정에서의 에너지띠간격 ~ 3.40 eV[1]와 비교

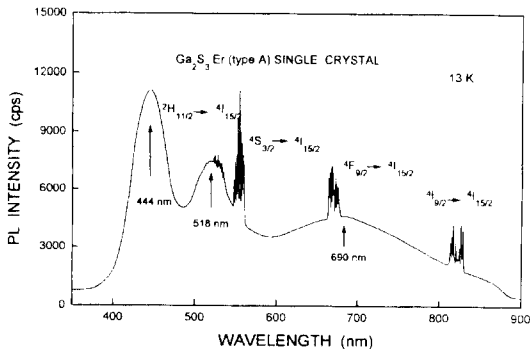


그림 3. Ga₂S₃:Er(A형) 단결정에서 photoluminescence 스펙트럼(300 nm~900 nm).

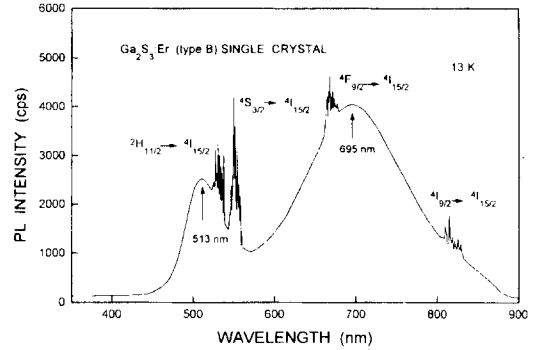


그림 4. Ga₂S₃:Er(B형) 단결정에서 photoluminescence 스펙트럼(300 nm~900 nm).

해 보면 타당한 값임을 알 수 있다.

그림 3과 그림 4는 각각 Ga₂S₃:Er(A형) 단결정과 Ga₂S₃:Er(B형) 단결정에 대하여 13 K에서 350 nm~900 nm의 파장영역에서 측정된 PL 스펙트럼이다. 그림 3에서 보여주는 바와 같이 단결정 성장시 출발물질에 ErCl₃가 사용된 A형 단결정의 경우에는 444 nm에 피크가 위치하는 폭이 넓은 강한 청색발광이 관측되었으며, 518 nm와 690 nm에 각각 피크가 위치하는 폭이 넓은 녹색발광과 적색발광 및 Er³⁺ 이온에 의한 다수의 예리한 발광 피크가 나타났다. 그러나, 그림 4에서 보여주는 바와 같이, 출발물질에 ErI₃가 사용된 B형 단결정에서는 513 nm와 695 nm에 각각 피크가 위치하는 폭이 넓은 녹색발광과 적색발광 및 Er³⁺ 이온에 의한 다수의 예리한 발광 피크가 관측되었다.

이러한 Ga₂S₃:Er 단결정에서 관측된 폭이 넓은 발광띠들 중에서, 출발물질에 ErCl₃가 사용되어진 A형 단결정에서 얻어진 444 nm에 피크가 위치하는 강한 청색발광띠는 Ga₂S₃ 단결정에서는 지금까지 보고되어진 바 없는 새로운 발광띠이다. A형 및 B형 단결정에서 관측된 녹색발광띠 및 적색발광띠는 iodine을 수송매체로 사용하여 성장시킨 Ga₂S₃ 단결정에서 일반적으로 나타나는 발광띠들이다. Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정에서 얻어진 이러한 녹색발광 및 적색발광은 Aono 등[2,3]이 Ga₂S₃ 단결정에서 관측하였던 녹색발광 및 적색발광과 동일한 PL 전이 메커니즘에 의하여 나타나는 것으로 생각되며, 주계-발계 쌍 발광에 의하여 나타나는 것으로 해석된다.

한편, Ga₂S₃:Er(A형) 단결정에서 관측된 444 nm에 피크가 위치하는 청색발광띠의 PL 전이 메커니즘은 다음과 같이 설명되어질 수 있다. A형 단결정 성장시 출발

물질로 사용되어진 ErCl₃가 단결정 성장시 고온에서 erbium과 chlorine으로 분해되어지고, 이와 같이 분해된 chlorine이 단결정 성장시 iodine과 함께 수송매체로서 작용하여 성장된 단결정 내부에 불순물로서 포함되어지면, iodine처럼 VII^B족 원소인 chlorine이 iodine과 유사하게 Ga₂S₃:Er(A형) 단결정 내에 주계준위를 만드는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 이와 같은 chlorine에 의한 주계준위와 Ga 공극(V_{Ga})이 만드는 반계준위 사이의 주계-반계 쌍 발광에 의하여 444 nm에 피크가 위치하는 강한 청색발광이 나타나는 것으로 해석되어질 수 있다. 여기에서 Ga₂S₃:Er(A형) 단결정의 에너지 띠 간격이 3.375 eV이고 V_{Ga}에 의한 반계준위의 에너지가 0.4 eV [2]인 점을 고려하면, chlorine에 의하여 형성되는 주계준위는 Ga₂S₃:Er(A형) 단결정의 전도대 아래 ~0.16 eV 되는 점에 위치하는 것으로 여겨진다.

그림 3~6에서 보여주는 바와 같이 Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정에서 예리한 발광 피크들이 나타났다. 그림 3과 그림 4는 각각 A형 및 B형 단결정에 대하여 350 nm~900 nm 파장영역에서 PM tube을 검출기로 사용하여 측정하였으며, 그림 5와 그림 6은 Ge 검출기를 사용하여 900 nm~1800 nm 파장영역에서 측정한 PL 스펙트럼이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 527 nm, 550 nm, 664 nm, 813 nm, 981 nm, 1506 nm 부근에서 나타난 이들 6개 그룹의 발광 피크들을 Er³⁺ 이온에 의한 흡수 피크[9]와 비교하여 보면, 이들 6개 그룹의 예리한 발광 피크들은 각각 Er³⁺ 이온의 여기상태들인 ⁴H_{11/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{13/2}로부터 기저상태인 ⁴I_{15/2}로의 f-f 전자전이에 해당된다. 이들 6개 그룹의 예리한 발광 피크 에너지를 A형 및 B형 결정에 대하여 표 1에 수록하였다.

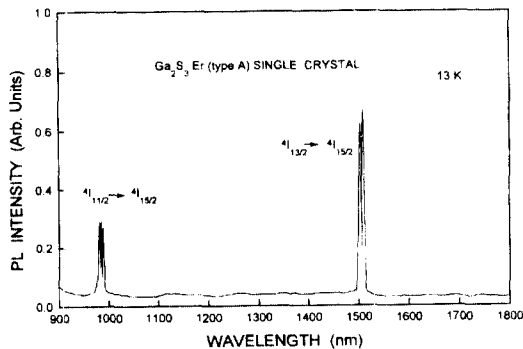


그림 5. Ga₂S₃:Er(A형) 단결정에서 photoluminescence 스펙트럼(900 nm~1800 nm).

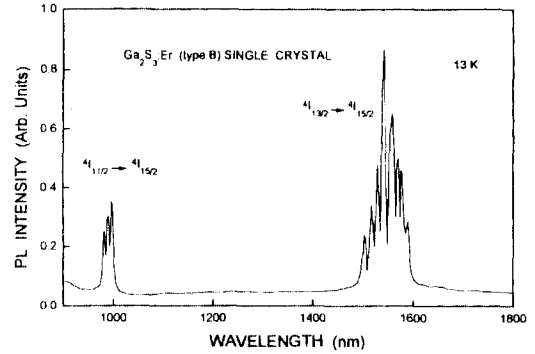


그림 6. Ga₂S₃:Er(B형) 단결정에서 photoluminescence 스펙트럼(900 nm~1800 nm).

Ga₂S₃:Er 단결정에서 Er³⁺ 이온은 양이온이 되는 Ga 원자의 위치에 대치되어지며, 이러한 Ga 원자는 Ga₂S₃ 단결정 내에서 C_s 대칭점에 위치하고 있다[10]. 군론을 기초로 고려해 보면[11], 단사정계 구조를 갖는 Ga₂S₃ 단결정에서 C_s 대칭을 갖는 Ga 원자의 위치에 Er³⁺ 이온이 위치하는 경우에, Er³⁺ 이온은 C_s 대칭장의 영향에 의하여 에너지 준위의 분리가 일어나게 된다. 이때 기저상태인 ⁴I_{15/2}는 E₀, E₁, E₂, E₃, E₄, E₅, E₆, E₇의 8개 Stark 준위로 분리되고 여기상태인 ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴H_{11/2}는 각각 7, 6, 5, 2, 6개의 Stark 준위로 분리가 일어나게 된다. 저온에서는 여기상태의 가장 낮은 준위로부터 기저상태의 분리된 각 준위들로의 발광전이를 하기 때문에, C_s 대칭장 내에 있는 Er³⁺ 이온에 의한 발광 피크는 각 피크 그룹당 8개씩의 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 그러므로, Ga₂S₃:Er 단결정에서 Er³⁺ 이온에 의하여 나타나는 예리한 발광 피크는 여기상태인 ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴H_{11/2}의 가장 낮은 Stark 준위로부터 기저상태인 ⁴I_{15/2}의 분리된 8개 Stark 준위로의 전자전이에 의하여 나타나는 것으로 해석된다.

4. 결 론

수송매체로서 iodine을 사용하는 화학수송법으로 출발물질을 Ga, S, ErCl₃(A형) 및 Ga, S, ErI₃(B형)로 달리 사용하여 두가지 종류의 Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정을 성장시켰다. 성장된 Ga₂S₃:Er 단결정은 모두 단사정계 결정구조를 갖고 있었으며, 광학적 에너지 띠 간격이 A형 단결정의 경우에 3.375±0.001 eV, B형 단결정의 경우에 3.365±0.001 eV로 주어졌다. ErCl₃을 출발물질

표 1. Ga₂S₃:Er(A형 및 B형) 단결정으로부터 13 K에서 측정된 photoluminescence 스펙트럼에서 나타난 Er³⁺ 이온에 의한 발광 피크 에너지

peaks of Ga ₂ S ₃ :Er ³⁺ (type A)		peaks of Ga ₂ S ₃ :Er ³⁺ (type B)		Assignment
Energy (cm ⁻¹)	λ (nm)	Energy (cm ⁻¹)	λ (nm)	
-	-	6289	1590.0	⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}
-	-	6337	1578.0	
-	-	6369	1570.0	
-	-	6418	1558.0	
-	-	6485	1542.0	
-	-	6518	1534.0	
6608	1513.0	6587	1518.0	
6640	1506.0	6657	1502.0	
-	-	-	-	⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}
-	-	-	-	
-	-	-	-	
-	-	-	-	
-	-	-	-	
10122	988.0	10060	994.0	
10162	984.0	10141	986.0	
10193	981.0	10204	980.0	
12035	830.9	11983	834.5	⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}
12069	828.5	12033	831.0	
12099	826.5	12062	829.0	
12126	824.6	12113	825.5	
12191	820.2	12180	821.0	
12226	817.9	12217	818.5	
12271	814.9	12285	814.0	
12300	813.0	12353	809.5	
14792	676.0	14695	680.5	⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}
14825	674.5	14738	678.5	
14858	673.0	14771	677.0	
14880	672.0	14825	674.5	
14947	669.0	14891	671.5	
14981	667.5	14924	670.0	
15026	665.5	14992	667.0	
15060	664.0	15060	664.0	
17889	559.0	17905	558.5	⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}
17921	558.0	17953	557.0	
17954	556.9	17985	556.0	
17979	556.2	18034	554.5	
18043	554.2	18099	552.5	
18076	553.2	18132	551.5	
18125	551.7	18198	549.5	
18155	550.8	18264	547.5	
18709	534.5	18587	538.0	² H _{11/2} → ⁴ I _{15/2}
18739	533.6	18639	536.5	
18775	532.6	18674	535.5	
18795	532.0	18726	534.0	
18859	530.2	18796	532.0	
18895	529.2	18831	531.0	
18942	527.9	18903	529.0	
18975	527.0	18795	527.0	

로 사용한 A형 단결정에서 444 nm에 피크가 위치하는 강한 청색발광이 나타났다. 두가지 종류의 Ga₂S₃:Er 단결정 모두로부터 Ga₂S₃ 단결정에서 C_s 대칭을 갖는 Ga 원자의 위치에 대치되는 Er³⁺ 이온에 의하여 예리한 발광 피크가 나타남을 규명하였다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. V.P. Mushinskii, L.I. Palaki and V.V. Chebotaru, *phys. status solidi(b)* **19**, K149 (1977).
2. T. Aono and K. Kase, *Solid State Comm.* **81**, 303 (1992).
3. T. Aono and K. Kase, *Solid State Comm.* **83**, 749 (1992).
4. Y. Iwamura, K. Hokakubo and M. Moriyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 987 (1988).
5. J. Goodyear and G.A. Steigmann, *Acta Cryst.* **16**, 946 (1963).
6. C. Paorici, L. Zanotti and G. Zuccalli, *J. Cryst. Growth* **43**, 705 (1978).
7. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, (Addison-Wesley Pub., London, 1978), ch. 11.
8. J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub., NY, 1971), p. 35.
9. G. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience Pub., 1968. NY), p. 298.
10. J. Goodyear and G.A. Steigmann, *Acta Cryst.* **16**, 946 (1963).
11. G.F. Koster, J.O. Dimmack, R.G. Wheeler and H. Statg, *Properties of 32 Point Groups* (MIT, Combrdge, MA, 1963).