

2000년도 대한전기학회 전문대학교육연구회 하계학술대회 논문집 2000. 7. 7-8

다원화합물 반도체 $ZnGaInS_4 : Er^{3+}$ 단결정의 광발광 특성

°김남오*, 김형곤*, 방태환**, 현승철** · 김덕태***

°조선이공대학 전기과*, 성화대학 전기과**, 동아인재대학 전기전자계열***

Photoluminescence of Multinary-compound Semiconductor $ZnGaInS_4 : Er^{3+}$ Single Crystals

°Nam-Oh Kim*, Hyung-Gon Kim*, Tae-Hwan Bang**, Seung-Cheol Hyun**, Duck-Tae Kim***

°Chosun College of Science & Technology, Dept. of Electrical Engineering, Sunghwa College**
Dept. of Electronics, Dong-A College***

Abstract - $ZnIn_2S_4$ and $ZnIn_2S_4 : Er^{3+}$ single crystals crystallized in the rhombohedral (hexagonal) space group $C_{3v}^5(R\bar{3}m)$, with lattice constants $a = 3.852 \text{ \AA}$, $c = 37.215 \text{ \AA}$ for $ZnIn_2S_4$, and $a = 3.823 \text{ \AA}$ and $c = 36.975 \text{ \AA}$ for $ZnIn_2S_4 : Er^{3+}$. The optical absorption measured near the fundamental band edge showed that the optical energy band structure of these compounds had a direct and indirect band gap, the direct and indirect energy gaps are found to be 2.778 and 2.682 eV for $ZnIn_2S_4$, and 2.725 and 2.651 eV for $ZnIn_2S_4 : Er^{3+}$ at 293 K. The photoluminescence spectra of $ZnIn_2S_4 : Er^{3+}$ measured in the wavelength ranges of 500 nm ~ 900 nm at 10 K. Eight sharp emission peaks due to Er^{3+} ion are observed in the regions of 549.5 ~ 560.0 nm, 661.3 ~ 676.5 nm, and 811.1 ~ 834.1 nm, and 1528.2 ~ 1556.0 nm in $CdGaInS_4 : Er^{3+}$ single crystal. These PL peaks were attributed to the radiative transitions between the split electron energy levels of the Er^{3+} ions occupied at C_{2v} symmetry of the $ZnIn_2S_4$ single crystals host lattice.

1. 서 론

삼원 화합물 반도체인 $ZnIn_2S_4$ 는 공간군이 $C_{3v}^5(R\bar{3}m)$ 에 속한 rhombohedral (hexagonal) 구조로 결정화 되고, 격자상수는 $a = 3.858 \text{ \AA}$ 과 $c = 37.02 \text{ \AA}$ 을 갖는다[1,2]. 상온에서 $ZnIn_2S_4$ 화합물 반도체의 직접전이형 에너지 간격은 2.62 eV[3]로 가시광에서 극적외선 영역까지의 넓은 광 에너지 영역에서 높은 광전감도를 갖고 있기 때문에 optoelectronic device에 응용성이 기대되는 물질의 하나이다. $ZnIn_2S_4$ 화합물 반도체에 대한 연구는 결정구조와 격자상수[1,2,4~8], 반사 spectrum에 의한 에너지 전이 및 준위 특성[9], photoluminescence 특성[10], Raman spectrum에 관한 특성[11,12,13], 광학적 특성[13,14,15,16], electro band structure[17]에 대한 연구들이 보고되고 있지만, 순수한 $ZnIn_2S_4$ 결정에 4f 전이원소인 erbium을 첨가하여 성장시킨 물질들의 물성 연구는 아직까지 보고된 바 없다.

$ZnIn_2S_4$ 화합물 반도체를 optoelectronic device에 이용하기 위해서는, $ZnIn_2S_4$ 단결정 성장과 전기적 광학적 기본물성 규명 및 불순물 첨가에 의한 기본물성 재이에 대한 연구가 필요하고 $A^{II}-B_2^{III}-X_4^{VI}$ 화합물 반도체에 전기저항을 변화시키고, 넓은 광 에너지 영역에서 광전감도를 갖도록 하기 위해서, 4f 전이원소를 불순물로 첨가할 때 나타나는 특성재이에 대한 연구가 요구된다.

본 연구는 삼원화합물 반도체의 광학적 특성을 규명하기 위한 연구의 하나로 $ZnIn_2S_4$ 단결정과 이 단결정에 erbium을 불순물로 첨가한 $ZnIn_2S_4 : Er^{3+}$ 단결정을 Bridgman 방법으로 성장시키고, 성장된 단결정의 X-선 회절무늬를 측정하여 단결정의 결정구조 격자상수를 구하였으며, 광흡수 spectrum을 측정하여 이 결정들의 광학적 에너지 간격을 구하였다. 또한 10 K 온도영역에서 $ZnIn_2S_4 : Er^{3+}$ 단결정의 광발광 특성을 측정하여 첨가한 erbium 불순물에 의한 광발광 피크들의 원인을 규명하였다.

2. 실 험

Ingot 합성용 ampoule은 투명석영관내에 고순도(99.9999%)의 zinc, indium, sulphur 금속을 조성비로 청량하여 넣고, 합성시 증기압이 크기 때문에 부족한 sulfer를 보충하기 위하여 5 mole %의 sulfer를 과잉으로 첨가한 후 2×10^{-6} torr의 진공속에서 봉입하여 만들었다. 이때 평량한 시료 전체의 양은 20 gram, 첨가된 erbium는 2 mole % 가 되도록 하였다. 합성용 ampoule은 균일한 온도를 갖는 수평판상 전기로의 중앙에 장치하고 50 °C/hr의 속도로 1200 °C까지 승온시켜서 240시간을 유지하여 내부 합성물이 완전이 용융되도록 하였다. 이 때 ampoule을 좌우로 1분당 7회전씩 회전하도록 하여 균일한 합성이 되도록 하였다. 합성된 ingot를 단결정 성장용 투명 석영판에 넣고 2×10^{-6} torr의 진공속에서 진공봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이 단결정 성장용 ampoule을 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 장치한 후, 1100 °C로 용융시킨 다음 2 ~ 3 mm/hr의 하강속도로 Bridgman 전기로의 하단까지 하강시켜서 $ZnIn_2S_4$ 및 $ZnIn_2S_4 : Er^{3+}$ 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정을 절단하여 역학적 연마와 화학적 연마를 하여 광흡수 측정용 시편으로 사용하였으며, X-ray 회절무늬 측정용 시료는 결정 분말을 사용했다. 성장된 $ZnIn_2S_4$ 및 $ZnIn_2S_4 : Er^{3+}$ 단결정의 결정구조는 X-ray diffractometer(Rigaku Gigerflex, D/Max γA)를 사용하여 회절무늬를 기록하고, 이 회절무늬를 해석하여 결정구조와 격자상수를 구하였다.

광흡수 측정은 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여 400 ~ 3200 nm 까지의 영역에서 측정했다. 이 광흡수 spectrum으로부터 광흡수계수(α)를 구하고 광학적 에너지 간격을 계산하였다. 또한 광발광(Photoluminescence, PL)특성 측정은 double spectrometer(Spex, 1403, USA), PM-tube(R943-02, GaAs), Ge-detector(North Coast Science Corp. E0-817L), 그리고 cryogenic system으로 구성된 PL 측정장치를 사용하여 측정했다. 300 nm ~ 900 nm 파장영역의 분광을 위하여 500 nm에서 blazed된 1200 grooves/mm의 grating을 사용하였으며, 800 ~ 1800 nm 파장영역의 분광을 위하여 1500 nm에서 blazed된 600 grooves/mm의 grating을 사용하였다. PL 측정시 여기광원으로 He-Cd laser(Liconix, 3650N, USA)의 325 nm선을 사용했다.

3. 실험결과 및 검토

X-ray 회절무늬 해석으로부터 성장된 $ZnIn_2S_4$ 및 $ZnIn_2S_4 : Er^{3+}$ 단결정의 결정구조는 그림 1과 같이 공간군 $C_{3v}^5(R\bar{3}m)$ 에 속한 rhombohedral(hexagonal) 구조로 (009)면의 layer structure로 성장되었다. c축으로 성장된 hexagonal로 계산한 이들 단결정의 격자상수는 $ZnIn_2S_4$ 경우 $a = 3.852 \text{ \AA}$ 및 $c = 37.215 \text{ \AA}$ 으로 Raduthsan[1]등이 $ZnIn_2S_4$ 단결정에서 구한 격자상수 $a = 3.850 \text{ \AA}$, $c = 37.020 \text{ \AA}$ 과 비교해 보면 잘 일치한 값이다. 또한 $ZnInS_4$:

Er^{3+} 단결정의 격자상수는 $a = 3.823 \text{ \AA}$ 와 $c = 36.975 \text{ \AA}$ 으로 각각 주어졌다.

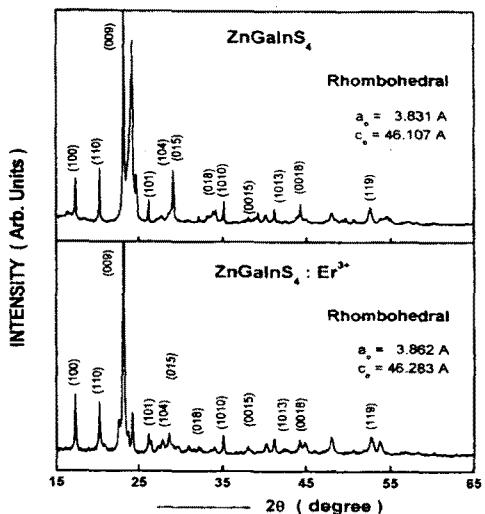


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ZnIn_2S_4 and $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ single crystals.

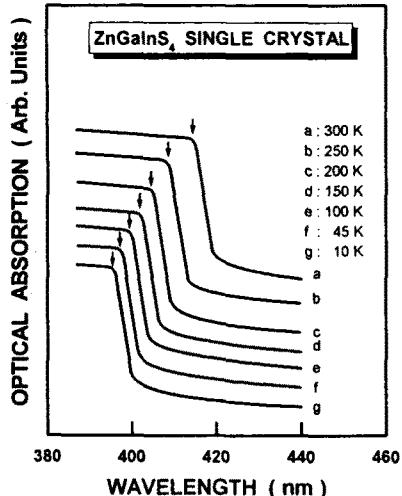


Fig. 2 Optical absorption spectra of ZnIn_2S_4 single crystal between 10 K to 300 K

ZnIn_2S_4 단결정의 기초흡수단 영역인 380 ~ 480 nm 부근에서 측정한 광흡수 스펙트럼(spectrum)은 그림 2와 같다. 293 K에서 측정된 광흡수 스펙트럼에서는 445 nm 영역 부근에서 광흡수 증가가 일어나고 있음을 알았다. $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ 단결정의 광흡수 스펙트럼에서도 그림 3에서와 같이 463 nm 영역 부근에서 광흡수 증가가 일어난다. Erbium 불순물을 첨가한 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ 단결정의 기초흡수단 영역이 순수한 ZnIn_2S_4 단결정의 기초흡수단 보다 장파장 영역으로 이동되었다. 광흡수 계수(α)와 입사광의 energy($h\nu$)와의 관계를 구하면(18) 관계의 식 $(\alpha \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_F)$ 을 사용하여 $n = 2$ 일 때 직접전이 에너지 간격을 구하였고, $n = 1/2$ 일 때 간접전이 에너지 간격을 구하였다. ZnIn_2S_4 단결정에서 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 와 $h\nu$ 의 관계와 $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ 와 $h\nu$ 의 관계를 구하여 그림 4와 그림 5에 나타내었다. 외삽법으로 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점과 $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = 0$ 인 점을 구하면 직접전이형 에너지 및 간접전이 에너지 간격이 되며, 10 K에서 직접전이형 에너지 간격(E_{gd})은 2.725 eV, 간접전이형 에너지 간격(E_{gi})은 2.651 eV로 각각 주어졌다.

(E_{gd})은 2.782 eV, 간접전이형 에너지 간격(E_{gi})은 2.682 V로 각각 주어졌다. 이들 에너지 간격의 값은 Paloss 등[3]이 ZnIn_2S_4 단결정에서 구한 $E_{gd} = 2.73$, $E_{gi} = 2.67$ eV와 비교해 보면 타당한 값이다. 같은 방법으로 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ 단결정에서 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 와 $h\nu$ 의 관계 및 $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ 와 $h\nu$ 의 관계를 구하여 그림 6과 그림 7과 같다.

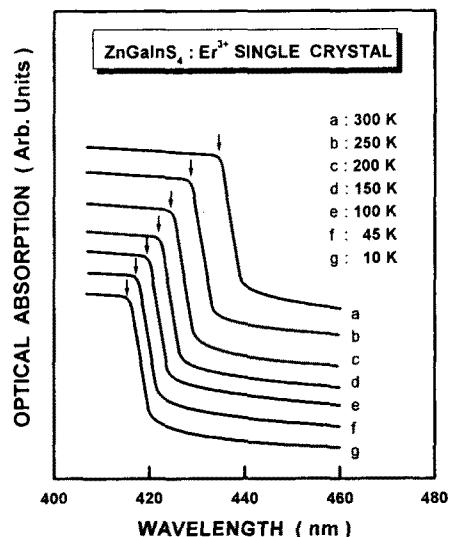


Fig. 3 Optical absorption spectra of $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ single crystal between 10 K to 300 K.

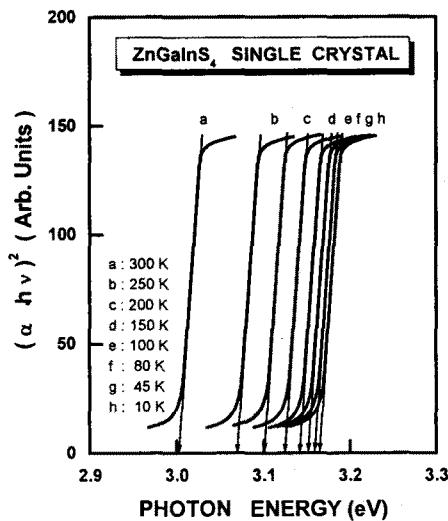


Fig. 4 Plot of $(\alpha \cdot h\nu)^2$ vs. the incident photon energy $h\nu$ in ZnIn_2S_4 single crystal between 10K to 300 K.

그림 6과 그림 7에서 외삽법으로 $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ 인 점과 $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = 0$ 인 점을 구하면 식에 의해서 직접전이 에너지 및 간접전이 에너지 간격이 되며, 10 K에서 직접전이형 에너지 간격(E_{gd})은 2.725 eV, 간접전이형 에너지 간격(E_{gi})은 2.651 eV로 각각 주어졌다. 불순물로 4f 전이금속인 erbium를 첨가하면 ZnIn_2S_4 단결정의 에너지 간격인 valance band와 conduction band 사이에 erbium 불순물 에너지가 위치하게 되어 광학적 에너지 간격이 감소하게 된다.

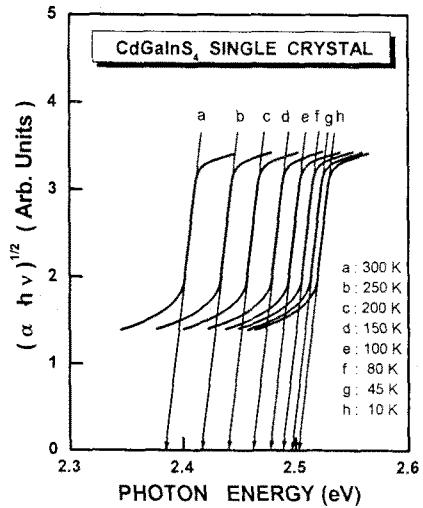


Fig. 5 Plot of $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ vs. the incident photon energy $h\nu$ in ZnIn₂S₄ single crystal between 10 K to 300 K.

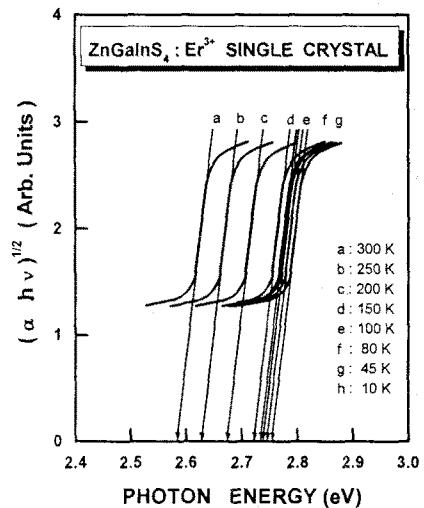


Fig. 7 Plot of $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ vs. the incident photon energy $h\nu$ in ZnIn₂S₄: Er³⁺ single crystal between 10 K to 300 K.

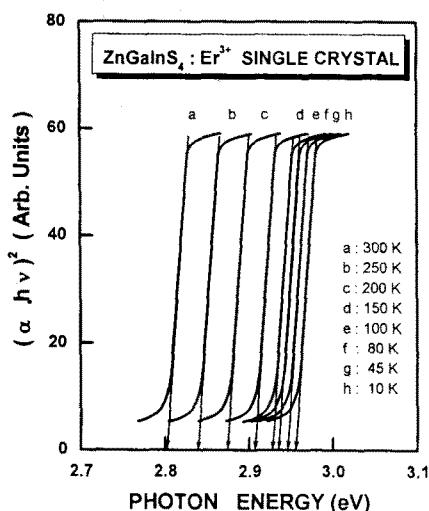


Fig. 6 Plot of $(\alpha \cdot h\nu)^2$ vs. the incident photon energy $h\nu$ in ZnIn₂S₄: Er³⁺ single crystal between 10 K to 300 K.

ZnIn₂S₄: Er³⁺ 단결정은 ZnIn₂S₄ 단결정은 공간군이 C_{3v}^6 ($R\bar{3}m$)이며, 양이온과 음이온의 대칭점은 C_{3v} 대칭이다. Erbium을 불순물로 첨가하면 주격자점이 C_{3v} 대칭점인 Zn, In과 치환된 erbium이 C_{3v} 대칭점에 위치한다고 볼 수 있지만 Zn²⁺ 이온 자리에 치환된 Er³⁺ 이온과는 이온반경이 약간 차이가 있으므로 격자변형이 발생하여 Zn자리에 치환된 Er은 C_{3v} 대칭점에서 C_{2v} 대칭점에 Er³⁺ 이온으로 위치하게 된다. ZnIn₂S₄: Er³⁺ 단결정에서 Er³⁺ 이온이 자유이온 상태의 기저준위는 ${}^4I_{15/2}$, 여기준위 ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{9/2}$, 그리고 ${}^4S_{3/2}$ 로 분리된다. C_{2v} 결정장에 대한 결정장 이론을^[16] 도입하면 Er³⁺ 이온이 재차 분리되어 기저준위인 ${}^4I_{15/2}$ 상태는 $8\Gamma_5$, 여기준위인 ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{9/2}$ 그리고 ${}^4S_{3/2}$ 상태는 $7\Gamma_5$, $7\Gamma_5$, $7\Gamma_5$, $6\Gamma_5$, $5\Gamma_4$, $2\Gamma_5$ 로 각각 분리된다.

그림 8은 500~900 nm 파장영역과 10 K에서 측정된 CdGaInS₄: Er³⁺ 단결정의 PL 스펙트럼으로 결합에 의한 broad한 PL 피크가 597.5 nm 영역에서 나타났으며, 불순물로 첨가한 erbium에 기인한 폭이 좁고 예리한 3 group의 PL 피크가 549.5~560.0 nm 영역, 661.3 nm ~ 676.5 nm 영역, 그리고 811.1 nm ~ 834.1 nm 영역에서 각각 8개의 피크가 관측되었다. 이를 3 group의 PL 피크는 Er³⁺ 이온의 4f 에너지 준위 사이의 radiative decay에 의한 피크들로 해석된다.

3 group의 PL 피크에서 549.5 nm (18198 cm^{-1}) ~ 560.0 nm (17857 cm^{-1}) 영역의 PL 피크는 주격자점의 대치하여 들어간 Er³⁺ 이온의 여기상태인 ${}^4S_{3/2}$ 준위에서 기저상태인 ${}^4I_{15/2}$ 준위로, 661.3 nm (15122 cm^{-1}) ~ 676.5 nm (14782 cm^{-1}) 영역의 PL 피크는 여기상태인 ${}^4F_{9/2}$ 준위에서 기저상태인 ${}^4I_{15/2}$ 준위로, 그리고 811.1 nm (12329 cm^{-1}) ~ 834.1 nm (11989 cm^{-1}) 영역의 PL 피크는 여기상태인 ${}^4I_{9/2}$ 준위에서 기저상태인 ${}^4I_{15/2}$ 준위로의 radiative decay에 의한 전자전이에 의해 나타난 피크로 해석할 수 있다.

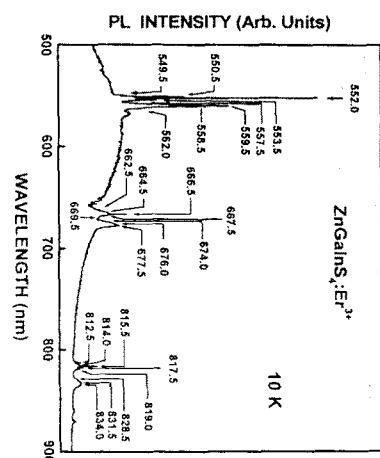


그림 9는 970~1040 nm 파장영역과 10 K에서 측정된 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ 단결정의 PL 스펙트럼으로 erbium에 기인한 8개의 PL 피크가 977.5~1010.5 nm 부근에서 관측되었다. 이 PL 피크는 Er^{3+} 이온의 분리된 전자 에너지 준위간의 전자전이에 의한 피크들로 해석된다. 977.5 nm(10230 cm^{-1})~1010.5 nm(9896 cm^{-1}) 영역의 PL 피크는 Er^{3+} 이온의 여기상태인 $^4\text{I}_{11/2}$ 준위에서 기저준위 $^4\text{I}_{15/2}$ 준위로의 방사봉괴에 의한 전자전이에 해당된다.

그림 10은 1500~1600 nm 파장영역과 10 K에서 측정된 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ 단결정의 PL 스펙트럼으로 불순물에 기인한 8개의 피크가 1531.5 nm~1557.5 nm 영역에서 관측되었다. 이 피크는 불순물 Er^{3+} 이온의 분리된 전자 에너지 준위간의 전자전이에 의한 피크들로 해석된다. 1531.5 nm(6530 cm^{-1})~1557.5 nm(6421 cm^{-1}) 부근의 피크는 Er^{3+} 이온의 여기상태인 $^4\text{I}_{13/2}$ 준위에서 기저준위상태인 $^4\text{I}_{15/2}$ 준위로의 방사봉괴에 의한 전자전이로 해석할 수 있다.

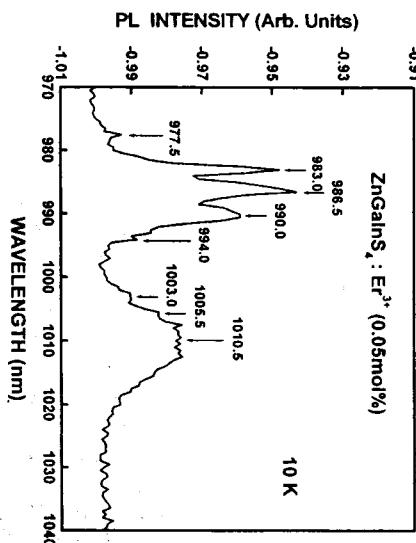


Fig. 9 Photoluminescence spectra of $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ single crystal in the wavelength range 970~1040 nm between 10 K.

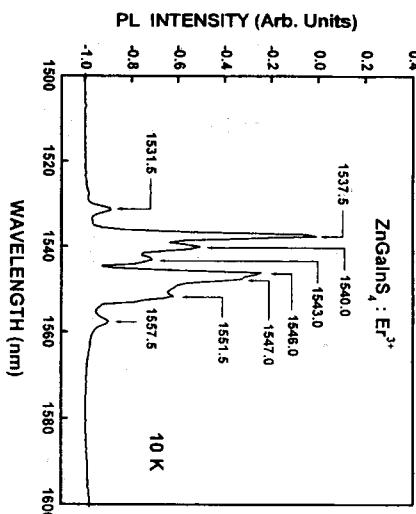


Fig. 10 Photoluminescence spectra of $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ single crystal in the wavelength range 1500~1600 nm between 10 K.

PL 측정 실험결과로부터 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ 단결정에서 측정된 PL 피크들은 불순물로 첨가한 erbium이 주격 자점에 C_{2v} 대칭점에 Er^{3+} 이온으로 위치하여 Er^{3+} 이온의 4f 에너지 준위 사이의 전자전이에 의한 피크로 해석할 수 있다. $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ 단결정 주격자점의 C_{2v} 대칭점에 위치한 Er^{3+} 이온의 분리된 전자 에너지 준위 사이의 전자전이 기구 모형은 그림 11과 같다.

$\text{ZnGaInS}_4 : \text{Er}^{3+}$ (C_{2v} Symmetry) (10K)

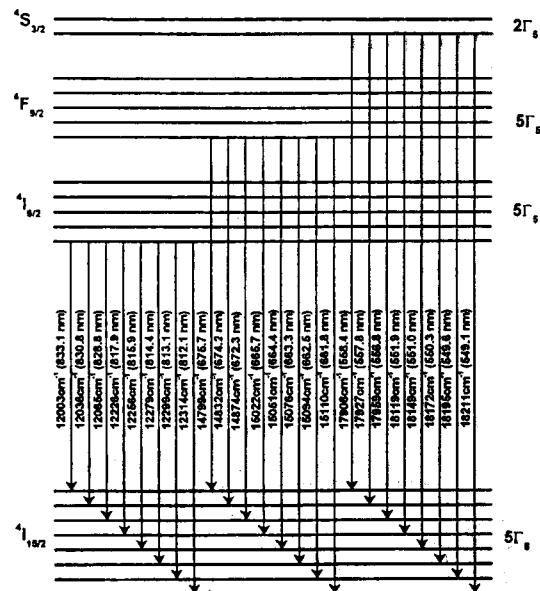


Fig. 11 Energy level splitting and photoluminescence transitions of Er^{3+} ion in the $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ single crystal at 10 K.

4. 결 과

수직 Bridgman 방법으로 성장시킨 ZnIn_2S_4 및 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{2+}$ 단결정의 공간군이 $C_{3v}^5(R3m)$ 에 속한 rhombohedral (hexagonal) 구조로 성장되었다. 성장된 단결정의 직접전이형 및 간접전이형 에너지 간격은 ZnIn_2S_4 인 경우 10 K에서 2.782 및 2.575 eV 이고, $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{2+}$ 단결정의 경우 2.675 및 2.574 eV로 각각 주어졌다. $\text{ZnIn}_2\text{S}_4 : \text{Er}^{3+}$ 단결정에서 zinc, cadmium 대신에 erbium이 치환하여 들어갈 때 erbium에 기인한 폭이 좁고 예리한 피크가 549.5~562.0 nm, 662.5~677.5 nm, 812.5~834.0 nm 영역에서 나타났으며 이들 PL 피크는 결정장 이론에 의하면 C_{2v} 대칭점에 위치한 Er^{3+} 이온의 에너지 준위간의 전자전이로 해석된다.

(참 고 문 헌)

- [1] S. I. Radautsan, F. G. Donika, G. A. Kyosse, I. G. Mustya, "Polytypism of Ternary Phases in the System Zn-In-S," *phys. stat. sol.* 37:K123~K127, (1970).
- [2] W. A. Shand, *J. Crystal Growth* 5, 503 (1969).
- [3] A. Anagnostopoulos, K. Kambas, and B. Paloss *phys. stat. sol. (b)* 122, K155 (1984).
- [4] R. S. Boorman, J. K. Sutherland, *J. Mat. Sci.* 4, 658, (1969)
- [5] S. Las. Pol. Ins. Kishinev. Mold. *J. Non-Cry.*

- Sol. 4. 370, (1970)
- [6] I. Abbati, L.Braicovich and P.Picco, Inst. Phys. Conf. Ser. 43, Chp:31, (1979).
- [7] Neorg. Mater. Vol:28 No:5 PP:228-35 (1992).
- [8] C.Razzetti , L. Zanotti, G. Attolini, T.Besagni and M. Curtti. Materia Reserach Society:307, (1987).
- [9] M. Turowski, A. Kisiel, and W. Giriak, J. Phys.C: Solid State Phys. 17, L661(1984).
- [10] E. Grilli, M. Guzzi, E. Camerlenghi, and F. Pioticoli, phys. stat sol. (a) 92, 213(1984).
- [11] C. Razzetti and P. P. Lottici, phys. stat sol. (b) 100, K23 (1980).
- [12] E. A. Vinogradov, G. N. Zhizhin, N. N. Melnik, S. I. Subbotin, V. V. Panfilov, K. R. Allakhverdiev, S. S. Babaev, and V. F. Zhitar, phys. stat sol.(b) 99, 215(1980).
- [13] C. Razzetti, P.P.Lottici and L.Zanotti, J. Mol. stru. 115, 153, (1984).
- [14] F. Cerrina, I. Abbati, L. Braicovich, F. Levy and G. Margaritondo, Solide State Com. Vol. 26, pp. 99-102, (1978)
- [15] U. Giorgianni, V. Grasso, G. Mondio and G. Saitta, lume 68A, number 2, (1978)
- [16] A. Bosacchi, B. Bosacchi, S. Franchi and L. Hernansez, Sol. Com. Vol. 13, pp.1805(1973)
- [17] G. Margaritondo, N. G Stoffel and F. Levy, J. Phys. C:Sol St. Phys. 277(1980)
- [18] F. Aymerich, F. Meloni and G. Mula, Sol. Com. Vol. 29, pp.235(1979).