

CdGaInS₄:Er³⁺ 단결정의 광발광 특성

Photoluminescence Properties of CdGaInS₄:Er³⁺ Single Crystal

최성휴*, 김요완*, 강종욱*, 이봉주*, 방태환**, 현승철**, 김남오***, 김형곤***

* 조선대학교 물리학과, ** 성화대학 전기과, *** 조선이공대학 전기과

Sung-Hyu Choe*, Yo-Wan Kim*, Jong-Wook kang*, Bong-Ju Lee*, Tae-Hwan Bang**, Seung-Cheol Hyun**,
Nam-Oh Kim***, Hyung-Gon Kim***

* Chosun University, Dept. of Phys., ** Sunghwa College, Dept. of Electrical Engineering,

*** Chosun College of Science & Technology, Dept. of Electrical Engineering

Abstract

CdGaInS₄:Er³⁺ single crystal crystallized in the rhombohedral, with lattice constants $a = 3.899 \text{ \AA}$ and $c = 36.970 \text{ \AA}$ for CdGaInS₄:Er³⁺. The optical absorption measured near the fundamental band edge showed that the optical energy band structure of this compound had a direct and indirect band gaps, the direct and indirect energy gaps are found to be 2.665 and 2.479 eV for CdGaInS₄:Er³⁺ at 10 K. The photoluminescence spectra of CdGaInS₄:Er³⁺ measured in the wavelength ranges of 500 nm ~ 900 nm and 1500~1600 nm at 10 K. Eight sharp emission peaks due to Er³⁺ ion are observed in the regions of 549.5 ~ 560.0 nm, 661.3 ~ 676.5 nm, 811.1 ~ 834.1 nm and 1528.2 ~ 1556.0 nm in CdGaInS₄:Er³⁺ single crystal. These PL peaks were attributed to the radiative transitions between the split electron energy levels of the Er³⁺ ions occupied at C_{2v} symmetry of the CdGaInS₄ single crystals host lattice.

Key Words : PL, Lattice constants, single crystal, Optical absorption

1. 서 론¹⁾

CdGaInS₄ 화합물 반도체는 Shand⁽¹⁾ 등이 단결정을 성장하였으며, 성장된 단결정은 ZnIn₂S₄와 같은 rhombohedral 구조이고, 공간군이 C_{3v}(R3m)인 층상 구조로 결정화 된다^(2, 3).

CdGaInS₄ 화합물 반도체의 20 K에서 간접전이 에너지갭은 2.58 eV이며, 77 K에서 직접전이 에너지갭은 2.85 eV⁽⁴⁾이기 때문에 가시광 영역에서 근적외광 영역까지의 광에너지 영역에서 높은 광전감도를 갖고 있어서

광전소자에 응용성이 기대되는 물질의 하나이다. CdGaInS₄ 화합물 반도체에 대한 연구는 여러 가지 방법으로 성장시킨 단결정에서의 결정구조⁽⁵⁻⁷⁾, 광학적 에너지 갭^(8, 9), 전기적 특성^(10, 11), 광발광특성^(12, 13) 등의 연구가 보고되고 있지만, 순수한 CdGaInS₄ 화합물 반도체에 4f 전이원소인 erbium를 첨가하여 성장시킨 물질들의 물성 연구는 아직까지 미흡한 형편이다.

CdGaInS₄ 화합물 반도체를 optoelectronic device에 이용하기 위해서는, CdGaInS₄ 단결정 성장과 전기적 광학적 기본물성 규명 및 불순물 첨가에 의한 기본물성 제어에 대한 연구가 필요하고, A^{III}-B^{III}-C^{III}-X₄^{VI} 화합물 반도체에 전기저항을 변화시키고, 넓은 광 에너지 영역에서 광전감도를 갖도록 하기 위해서, 4f 전이원소 불순물로 첨가할 때 나타나는 특성제어에 대한 연구가

조선대학교 물리학과
광주광역시 동구 서석동 375,
Fax: 062-233-6634
E-mail : shchoe@chosun.ac.kr

요구된다.

본 연구는 사원화합물 반도체의 광학적 특성을 규명하기 위한 연구의 하나로 CdGaInS₄ 단결정과 이 단결정에 erbium을 불순물로 첨가한 CdGaInS₄:Er³⁺ 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 CdGaInS₄:Er³⁺ 단결정의 광발광 특성을 측정하여 첨가한 erbium 불순물에 의한 광발광 피크들의 원인을 규명하였다.

2. 실험

Ingot 합성용 ampoule은 투명석영관내에 고순도(99.9999%)의 cadmium, gallium, indium, sulfur 금속을 조성비로 칭량하여 넣고, 합성시 증기압이 크기 때문에 부족한 sulfur를 보충하기 위하여 5 mole%의 sulfur를 과잉으로 첨가한 후 2×10^{-6} torr의 진공속에서 봉입하여 만들었다. 이때 평량한 시료 전체의 양은 20 gram, 첨가된 erbium는 0.1 mole % 가 되도록 하였다. 합성용 ampoule은 균일한 온도를 갖는 수평관상 전기로의 중앙에 장치하고 50 °C/hr의 속도로 1150 °C까지 승온시켜서 240시간을 유지하여 내부 합성물이 완전히 용융되도록 하였다. 이때 ampoule을 좌우로 1분당 7회전씩 회전하도록 하여 균일한 합성이 되도록 하였다. 합성된 ingot를 단결정 성장용 투명 석영관에 넣고 2×10^{-6} torr의 진공속에서 진공봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이 단결정 성장용 ampoule을 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 장치한 후, 1150 °C로 용융시킨 다음 2~3 mm/hr의 하강속도로 Bridgman 전기로의 하단까지 하강시켜서 CdGaInS₄:Er³⁺ 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정을 c축으로 벽개하여 광흡수 측정용 시편으로 사용하였으며, X-ray 회절무늬 측정용 시료는 결정 분말을 사용했다. 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 사용하였으며, 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. PL 측정시 여기광원으로 He-Cd laser(3650N, USA)의 325nm 선을 사용했다.

3. 실험결과 및 검토

X-ray 회절무늬 해석으로부터 성장된 CdGaInS₄:Er³⁺ 단결정의 결정구조는 rhombohedral 구조로 (009)면의 layer structure로 성장되었다. c축으로 성장된 hexagonal로 계산한 이들 단결정의 격자상수 a = 3.899 Å와 c = 36.970 Å로 각각 주어졌다.

Erbium 불순물을 첨가한 CdGaInS₄:Er³⁺ 단결정의 광학적 에너지 갭은 기초흡수단 영역인 440~520 nm 부근에서 광흡수 스펙트럼 측정으로부터 구한 광흡수 계수(a)와 입사광의 energy(hν)와의 관계식^[14]

$$(a \cdot h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

을 사용하여 10 K에서 n=2일 때 직접전이 에너지 간격은 2.665 eV이고, n=½일 때 간접전이 에너지 간격은 2.479 eV 로 각각 주어졌다.

CdGaInS₄:Er³⁺ 단결정은 공간군이 C_{3v}(R3m)이며, 양이온과 음이온의 대칭점은 C_{3v} 대칭이다. Erbium을 불순물로 첨가하면 주격자점인 C_{3v} 대칭점인 Cd, Ga, In과 치환된 erbium이 C_{3v} 대칭점에 위치한다고 볼 수 있지만 Cd²⁺ 이온 자리에 치환된 Er³⁺ 이온과는 이온반경이 약간 차이가 있으므로 격자변형이 발생하여 Cd자리에 치환된 Er는 C_{3v} 대칭점에서 C_{2v} 대칭점에 Er³⁺ 이온으로 위치하게 된다. CdGaInS₄: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 도입하면 Er³⁺ 이온이 재차 분리되어 기저준위인 ⁴I_{15/2} 상태는 8Γ₅, 여기준위인 ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴F_{9/2} 그리고 ⁴S_{3/2} 상태는 7Γ₅, 7Γ₅, 7Γ₅, 6Γ₅, 5Γ₄, 2Γ₅로 각각 분리된다.

그림 1.은 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. 이들 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 주격자점에 대체하여 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.

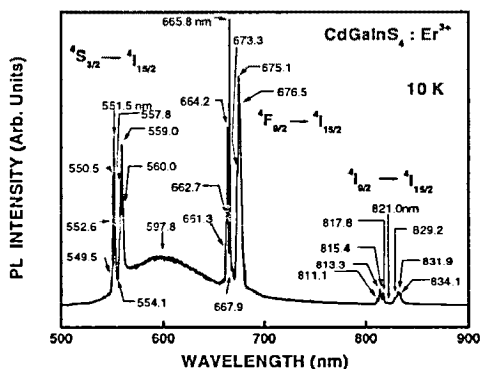


그림 1. 10 K, 540 ~ 570 nm 파장영역에서 측정된 CdGaInS₄:Er³⁺ 단결정의 광발광 스펙트럼

Fig. 1. Photoluminescence spectrum of CdGaInS₄:Er³⁺ single crystal in the wavelength range 500 ~ 900 nm at 10 K

그림 2는 1500 ~ 1600 nm 파장영역과 10 K에서 측정된 CdGaInS₄:Er³⁺ 단결정의 PL 스펙트럼으로 erbium에 기인한 8개의 PL 피크가 1528.2 ~ 1556.0 nm 부근에서 관측되었다. 이 PL 피크는 Er³⁺ 이온의 분리된 전자 에너지 준위간의 전자전이에 의한 피크들로 해석된다.

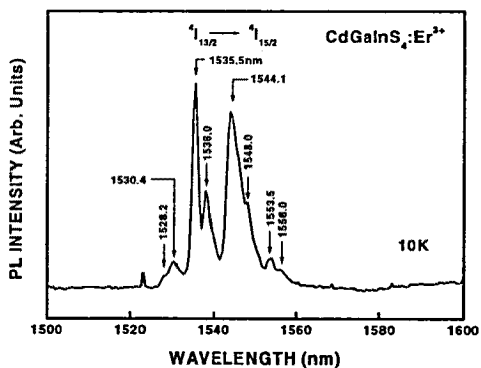


그림 2. 10 K, 1500 ~ 1600 nm 파장영역에서 측정된 CdGaInS₄:Er³⁺ 단결정의 광발광 스펙트럼

Fig. 1. Photoluminescence spectrum of CdGaInS₄:Er³⁺ single crystal in the wavelength range 500 ~ 900 nm at 10 K

1528.2 nm(6544 cm⁻¹) ~ 1556.0 nm(6427 cm⁻¹) 영

역의 PL 피크는 Er³⁺ 이온의 여기상태인 $^4I_{13/2}$ 준위에서 기저준위 $^4I_{15/2}$ 준위로의 방사붕괴에 의한 전자전이에 해당된다.

PL Peaks in CdGaInS ₄ :Er ³⁺	Free Ion ^[15]	Assignment
18198		
18165		
18132		
18096		
18047	18299	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
17928		
17899		
17857		
15122		
15090		
15056		
15020	15182	$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
14972		
14852		
14813		
14782		
12329		
12296		
12264		
12227	12345	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
12180		
12060		
12021		
11989		
6544		
6534		
6513		
6502		$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
6476		
6460		
6437		
6427		

표 1. 10 K에서 CdGaInS₄:Er³⁺ 단결정의 Er³⁺ 이온 방출 피크 에너지

Table 1. Emission peak energies of the Er³⁺ ion in CdGaInS₄:Er³⁺ single crystal at 10 K. (Units: cm⁻¹)

PL 측정 실험결과로부터 CdGaInS₄:Er³⁺ 단결정에서 측정된 PL 피크들은 불순물로 첨가한 erbium이 주격자점에 C_{2v} 대칭점에 Er³⁺ 이온으로 위치하여 Er³⁺ 이온의 4f 에너지 준위 사이의 전자전이에 의한 피크로 해석할 수 있다. Er³⁺ 이온의 기저상태와 여기상태 사이의 radiative decay에 의한 방출 피크 에너지를 표 1.에 수록하였으며, CdGaInS₄:Er³⁺ 단결정 주격자점의 C_{2v} 대칭점에 위치한 Er³⁺ 이온의 분리된 전자 에너지 준위 사이의 전자전이 기구 모형은 그림 3.과 같다.

