

ZnSe, ZnSe:Ho³⁺, Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se 및 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se:Ho³⁺ 단결정의 광발광 특성에 관한 연구

論 文

50C-9-2

Photoluminescence of Undoped and Ho³⁺-Doped ZnSe, Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se Single Crystals

金南伍* · 金亨坤** · 吳金坤***

(Nam-Oh Kim · Hyung-Gon Kim · Gum-Kon Oh)

Abstract - ZnSe, ZnSe:Ho³⁺, Mg_xZn_{1-x}Se and Mg_xZn_{1-x}Se:Ho³⁺ single crystals were grown by the chemical transport reaction method. The crystal structures and optical energy band gaps of the single crystals were investigated. Their photoluminescence(PL) spectra were measured at 10 [K]. Sharp emission peaks in the blue-green wavelength range and broad emission peaks in the yellow-red wavelength range were observed. The single crystals doped with 1.0 [mol%] of holmium did not show the sharp emission peaks because of defects which were thought to be originated to the holmium dopant.

Key Words : Photoluminescence, Emission, Chemical transport reaction, Light-emitting devices, Optoelectronics devices

1. 서 론

II-VI족 반도체 화합물인 ZnSe는 에너지 띠 간격(energy gap)이 약 2.8 [eV]이며 [1] 강한 발광 특성을 갖는 물질로서 알려져 있다. ZnSe와 에너지 띠 간격이 3.6 [eV] [2]인 MgSe의 고용체인 Mg_xZn_{1-x}Se 화합물을 만들면, 조성비 x를 증가시켜줄 때 에너지 띠 간격이 증가하며, 청색 및 자외선 영역에서 발광을 보여 주어서 자외-청색 영역의 광전소자(optoelectronics devices) 및 광방출 소자(light-emitting devices)에 유용한 재료가 되기 때문에 많은 연구가 이루어졌다. Lozykowski 등 [3]이 Mg_xZn_{1-x}Se에서 청색발광을 보고한 후, Firszt 등 [1, 4]은 청색-자외선 전계발광 및 결정구조에 대한 연구 결과를 보고하였으며, Ferreira 등 [5]은 엑시톤 및 깊은 준위(deep level)에 기인한 발광을 보고하였고 Huang 등 [6]은 Mg_xZn_{1-x}Se에서 포논 특성에 대한 연구 결과를 보고하였다. 또한, Mg_xZn_{1-x}Se 단결정은 조성비 x가 0.185 이하인 경우에 결정구조가 zincblende 구조를 갖고 있으며 0.185보다 큰 경우에는 wurtzite 구조를 갖는다 [1].

본 연구에서는 4f 전이금속원소인 Ho를 첨가하였을 때 광발광(photoluminescence, PL) 특성의 변화를 규명하기 위하여 zincblende 구조를 갖는 ZnSe와 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se 단결정과 holmium를 0.01 [mol%] 및 0.10 [mol%]를 첨가한 단결정을 화학수송법(chemical transport reaction method)으로 성장시켰다.

성장된 단결정의 X-선 회절무늬를 측정하여 결정구조를 구하고, 기초흡수단 영역에서 광흡수(optical absorption) 스펙트럼을 측정하여 에너지 띠 간격을 구하였으며, PL 스펙트럼을 측정하여 이들 단결정의 광학적 전이구조를 규명하였다.

2. 실험

ZnSe, Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se, ZnSe:Ho³⁺ (Ho : 0.10 [mol%]), Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se:Ho³⁺ (Ho : 0.01 [mol%]) 단결정을 iodine(6 [mg/cm³])을 수송매체로 하는 화학수송법으로 성장시켰다. 출발물질로서 Mg(순도 99.9999%), Zn(순도 99.9999%), Se(순도 99.999%), HoI₃(순도 99.95%)를 조성비에 따라 칭량하여 사용하였으며, 단결정 성장시 다른 원소보다 낮은 용융점을 갖는 Se의 부족을 보충하기 위하여 5 [mol%] 과잉의 Se를 출발물질에 첨가하였다. 직경 10 [mm], 두께 2 [mm]의 석영관을 사용하여 제작된 앰플(ampule)의 길이는 150 [mm]로서 5 × 10⁻⁶ torr의 진공에서 출발물질을 봉입하여 제작하였다. 이때, 시료로 사용된 Mg과 석영관이 반응하여 앰플이 파괴되는 것을 막기 위하여 앰플 내부 시료 영역에 탄소 피막을 입혀 사용하였다. 이와 같이 제작된 성장용 앰플은 그림 1과 같이 2-영역 전기로의 중앙에 장치한 후 성장 영역의 불순물을 제거하기 위하여 시료영역의 온도를 700 [°C], 성장영역의 온도를 820 [°C]로 1일간 유지하였다. 단결정 성장을 위하여 시료영역의 온도를 950 [°C], 성장영역의 온도를 820 [°C]로 10일간 유지하였으며, 그림 2에서 보여주는 것과 같이 약 7 [mm] × 5 [mm] × 4 [mm] 크기의 맑고 투명한 노란색의 단결정을 얻었다. 성장된 단결정의 결정구조를 X-선 회절분석기(Japan, Rigaku, DMAX-2000)를 사용하여 측정된 X-선 회절무늬를 분석하여 확인하였다. 광학적 에너지

* 正 會 員 : 朝鮮理工大 電氣學科 專任講師

** 正 會 員 : 朝鮮理工大 電氣學科 教授

*** 正 會 員 : 朝鮮大 電氣工學科 教授

接受日字 : 2001年 4月 20日

最終完了 : 2001年 6月 8日

띠 간격을 구하기 위하여 기초흡수단 영역에서 광흡수 스펙트럼을 저온장치(USA, Air Products, SH-4)를 장치한 UV-VIS-NIR Spectrophotometer(Japan, Hitachi, U-3501)를 사용하여 10 [K]에서 측정하였다. PL 스펙트럼 측정은 이중분광기(USA, Spex 1403, $f = 0.85$ [m]), 광증배관(USA, RCA, C31034), 저온장치(USA, Air Products, SH-4) 등으로 구성된 PL 측정장치를 사용하여 10 [K]에서 측정하였다. PL 측정시 He-Cd 레이저(USA, LiConix, 3650)의 325 nm-선을 사용하여 단결정을 여기 시켰다.

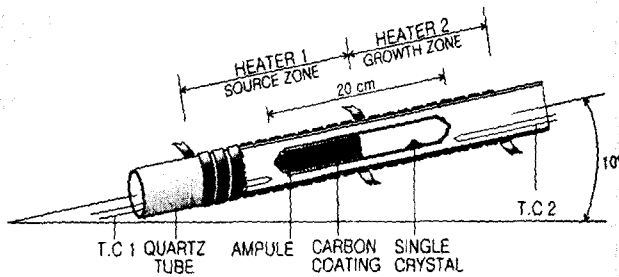


그림 1 단결정 성장장치의 개략도.
Fig. 1 The scheme of growing apparatus for single crystals.



그림 2 ZnSe:Ho³⁺(Ho:0.01 [mol%]) 단결정의 사진
Fig. 2 A photograph of ZnSe:Ho³⁺(Ho:0.01 [mol%]) single crystals.

3. 실험결과 및 토의

성장된 ZnSe, Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se, ZnSe:Ho³⁺(Ho:0.10 [mol%]), Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se:Ho³⁺(Ho:0.01 [mol%]) 단결정은 모두 zincblende 구조를 갖고 있었으며, 이러한 결과는 Firszt 등 [1]의 실험 결과와도 잘 일치한다. 성장된 단결정의 광학적 에너지 띠 간격은 10 [K]에서 기초흡수단 영역에서 측정된 광흡

수 스펙트럼으로부터 구하였다. ZnSe는 직접전이형 에너지 띠 간격을 갖고 있으며 [7], 따라서 직접전이 에너지 띠 간격을 갖는 반도체에서 에너지 띠 간격 E_g와 광흡수 스펙트럼 측정시 입사광 에너지 hν 사이의 관계식 [8],

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \quad (1)$$

을 사용하여 성장된 단결정의 광학적 에너지 띠 간격을 외삽법으로 구하였다. 여기에서 α는 광흡수 스펙트럼으로 구한 광흡수 계수이다. 이와 같이 구한 ZnSe, Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se, ZnSe:Ho³⁺(Ho:0.10 [mol%]), Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se:Ho³⁺(Ho:0.01 [mol%]) 단결정의 에너지 띠 간격은 10 [K]에서 각각 2.845 [eV], 2.913 [eV], 2.774 [eV], 2.841 [eV]로 주어졌다. 본 연구에서 얻어진 이러한 광학적 에너지 띠 간격은 Firszt 등 [1]이 Mg_xZn_{1-x}Se 단결정에서 얻은 광학적 에너지 띠 간격과 비교하면 타당한 값이다.

그림 3은 10 [K]에서 측정된 ZnSe 및 ZnSe:Ho³⁺(Ho:1.0 [mol%]) 단결정의 PL 스펙트럼이다. 그림에서 보여주는 것처럼 ZnSe 단결정에서 442.5 [nm]에 피크가 위치하는 예리한 발광과 461.1 [nm], 465.6 [nm], 469.8 [nm], 476.1 [nm], 482.1 [nm]에 피크가 위치하는 예리한 발광이 단파장 영역에서 관측되었으며, 612.3 [nm]에 피크를 갖는 폭이 넓은 발광이 장파장 영역에서 관측되었다. ZnSe:Ho³⁺(Ho:1.0 [mol%]) 단결정에서는 단파장 영역의 예리한 발광은 관측되지 않았으며, 541.2 [nm]와 611.5 [nm]에 피크를 갖는 폭이 넓은 발광이 관측되었다. 그림 3에서 보여주는 것과 같이 ZnSe에서 관측된 442.5 [nm]에 피크를 갖는 발광(I₀)은 중심주계에 속박된 엑시톤에 의하여 나타나는 것으로 해석되며 [9-11], 461.1 [nm]에 피크를 갖는 발광(I₀)은 주계-발계 쌍 재결합에 의하여 나타나는 것으로 해석된다 [11]. 또한, 465.6 [nm], 469.8 [nm], 476.1 [nm], 482.1 [nm]에 피크를 갖는 발광은 ZnSe에서 LO 포논의 에너지 값이 0.0314 [eV]인 [9] 점을 고려하면, 각각 I₀-LO, I₀-2LO, I₀-3LO, I₀-4LO에 의하여 나타나는 것으로 해석된다. 장파장 영역인 612.3 [nm]에 피크를 갖는 발광은 Zn 공공과 주계에 관련된 Self-Activated(SA) 발광으로 해석된다 [12]. ZnSe:Ho³⁺(Ho:1.0 [mol%]) 단결정에서는 holmium 불순물을 1.0 [mol%]과량으로 첨가함에 따라 단결정 내에 결함이 발생하고, 따라서 양질의 단결정에서 나타나는 것으로 보고되고 있는 I₂ 및 I₀, I₀-LO, I₀-2LO, I₀-3LO, I₀-4LO와 같은 예리한 발광이 나타나지 않고 장파장 영역의 폭이 넓은 발광만 나타난 것으로 생각되어지며, 541.2 [nm]에 피크가 위치하는 발광은 이러한 결함에 의하여 나타나는 것으로 해석되고 [13], 611.5 [nm]에 피크가 위치하는 발광은 ZnSe 단결정에서와 마찬가지로 Zn 공공과 주계에 의한 SA 발광으로 해석된다. 그림 3에서 보여주는 것과 같이 ZnSe:Ho³⁺(Ho:1.0 [mol%]) 단결정에서 불순물과 관련된

발광의 강도가 크게 나타나고 있는 사실은 Ho를 1.0 [mol%] 과량으로 첨가하였을 때 첨가된 Ho이 ZnSe 단결정 내에 결함을 만드는 것과 관련이 있는 것으로 생각할 수 있다.

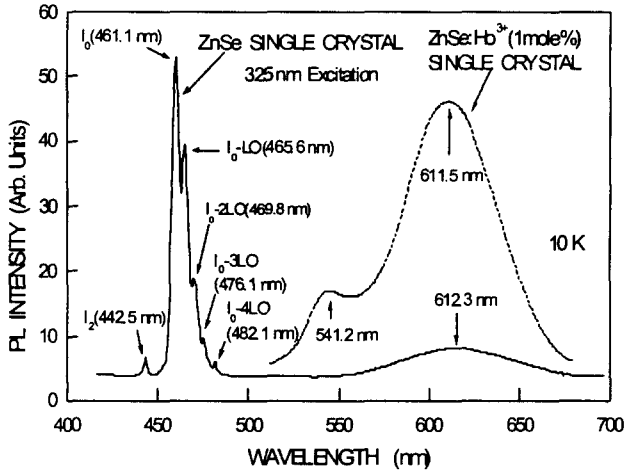


그림 3 파장영역(400 ~ 700 [nm])에서 ZnSe과 ZnSe:Ho³⁺ (Ho:1.0 [mol%])의 PL 스펙트럼 [10 K].
 Fig. 3 A photoluminescence spectrum of ZnSe and ZnSe:Ho³⁺ (Ho:1.0 [mol%]) single crystals in the wavelength range 400 ~ 700 [nm] at 10 [K].

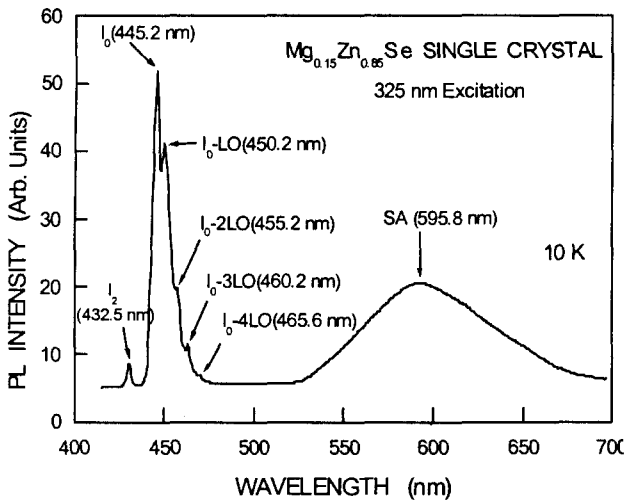


그림 4 파장영역(400 ~ 700 [nm])에서 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se의 PL 스펙트럼 [10 K].
 Fig. 4 A photoluminescence spectrum of the Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se single crystal in the wavelength range 400 ~ 700 [nm] at 10 [K].

그림 4와 그림 5는 10 [K]에서 측정된 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se 및 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se:Ho³⁺ (Ho:0.01 [mol%]) 단결정의 PL 스펙트럼이다. 그림에서 보여주는 것과 같이, 이들 단결정에서는 ZnSe 단결정과 유사한 발광 피크가 관측되었으며, 발광 피크 위치를 표 1에 나타내었다. Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se 단결정의 경우에는

ZnSe 단결정보다도 단파장 영역으로 발광 피크가 이동하였으며, 이러한 사실은 표 1에서 보여주는 바와 같이 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se 단결정의 에너지 띠 간격이 ZnSe 단결정의 에너지 띠 간격보다 0.068 [eV] 단파장 영역에 위치한다는 사실로부터 타당한 결과임을 알 수 있다. 그림 4에서 보여주는 바와 같이 Ho를 0.01 [mol%] 첨가한 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se:Ho³⁺ 단결정의 PL 스펙트럼에서는 holmium을 1.0 [mol%] 첨가한 ZnSe:Ho³⁺ 단결정과 다르게 단파장 영역의 예리한 발광이 나타났으며, 따라서 이와 같이 Ho를 소량 첨가하면 ZnSe 및 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se 단결정의 광발광 매커니즘에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

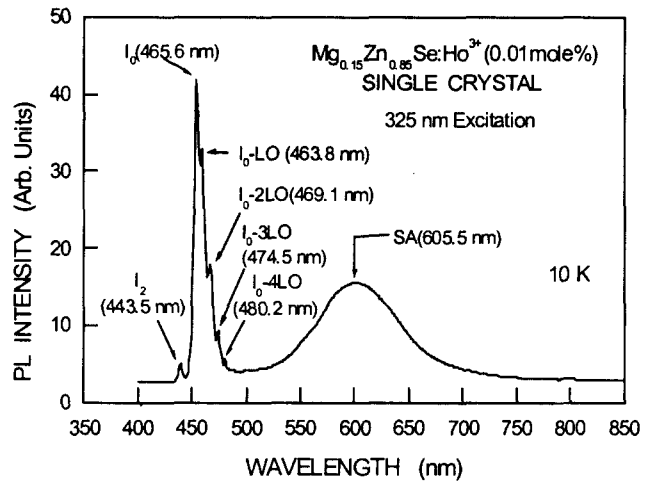


그림 5 파장영역(400 ~ 700 [nm])에서 Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se:Ho³⁺ (Ho:0.01 [mol%])의 PL 스펙트럼 [10 K].
 Fig. 5 A photoluminescence spectrum of the Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se:Ho³⁺ (Ho:0.01 [mol%]) single crystal in the wavelength range 400 ~ 700 [nm] at 10 [K].

표 1 10 [K]에서 ZnSe, ZnSe:Ho³⁺, Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se, Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se:Ho³⁺ 단결정의 광학적 에너지 띠 간격과 방출 에너지.

Table 1 Optical energy band gap and emission peak energies of undoped and Ho³⁺-doped ZnSe and Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se single crystals at 10 [K] (units: eV).

Material	EG ^a	Emission Peaks							other
		I ₂	I ₀	I ₀ -LO	I ₀ -2LO	I ₀ -3LO	I ₀ -4LO	SA ^b	
ZnSe	2.845	2.802	2.689	2.659	2.628	2.598	2.568	2.025	-
ZnSe:Ho ³⁺ (Ho: 1.0 mol%)	2.774	-	-	-	-	-	-	2.027	2.291
Mg _{0.15} Zn _{0.85} Se	2.913	2.867	2.785	2.754	2.724	2.694	2.663	2.081	-
Mg _{0.15} Zn _{0.85} Se:Ho ³⁺ (Ho: 0.01 mol%)	2.841	2.795	2.704	2.673	2.643	2.613	2.582	2.049	-

a: EG(Optical Energy Band Gap, E_g), b: SA(Self-Activated)

4. 결 론

성장된 ZnSe, Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se, ZnSe:Ho³⁺(Ho:0.10 [mol%]), Mg_{0.15}Zn_{0.85}Se:Ho³⁺(Ho:0.01 [mol%]) 단결정을 iodine(6 [mg/cm³])을 수송매체로 하는 화학수송법으로 성장시켜 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 성장된 단결정은 zincblende 결정구조를 갖고 있었으며, 광학적 에너지 띠 간격은 각각 2.845 [eV], 2.913 [eV], 2.774 [eV], 2.841 [eV]로 주어졌다.
- (2) 단결정의 PL 스펙트럼 측정 결과, 단파장 영역에서 예리한 발광 피크가 장파장 영역에서 폭이 넓은 발광 피크가 관측되었으며, 단파장 영역의 예리한 발광 피크는 I₂ 및 I₀, I₀-LO, I₀-2LO, I₀-3LO, I₀-4LO에 의하여 나타나는 것으로, 장파장 영역의 발광 피크는 SA에 의하여 나타나는 것으로 해석된다.
- (3) 불순물인 holmium를 1.0 [mol%] 다량 첨가한 경우에 장파장 영역의 발광 피크가 크게 나타났으며, 이러한 결과는 첨가된 holmium에 의하여 단결정 내에 결함이 만들어져서 발광 메커니즘에 관계하고 있음을 의미한다.

참 고 문 헌

- [1] F. Firszt, H. Meczynska, B. Sekuska, J. Szatkowski, W. Paszkowicz, and J. Kachniarz, *Semicond. Sci. Technol.* **10**, 197 (1995).
- [2] R. L. Gunshor and A. V. Nurmikko, *II-VI Blue/Green Light Emitters: Device Physics and Epitaxial Growth* (Academic press, CA, 1997), ch. 6.
- [3] H. J. Lozykowsky, P. O. Holtz, and B. Monemar, *J. Electronic Mat.* **12**, 653 (1983).
- [4] F. Firszt, *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 712 (1993).
- [5] S. O. Ferreira, H. Sitter, and W. Fashinger, *Appl. Phys. Letts.* **66**, 1518 (1995).
- [6] D. Huang, C. Jin, D. Wang, X. Liu, J. Wang, and X. Wang, *Appl. Phys. Letts.* **67**, 3611 (1995).
- [7] B. Ray, *II-VI Compounds* (Pergamon press, NY, 1969), ch. 3.
- [8] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Pub. Inc., NY, 1971), ch. 3.
- [9] M. Aven and J. S. Prener, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds* (John Wiley & Sons, Inc., NY, 1967), ch. 8.
- [10] D. L. Gunshor and A. V. Nurmikko, *II-VI Blue/Green Light Emitters: Device Physics and Epitaxial Growth* (Academic press, CA, 1997), ch. 2.
- [11] C. H. Lee, G. N. Jeon, S. C. Yu, and S. Y. Ko, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 1951 (1995).
- [12] N. Mutsukura and Y. Machi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 233 (1979).

[13] C. H. Chung and C. H. Tai, *J. Lumin.* **12-13**, 917 (1976).

저 자 소 개



김 남 오 (金南伍)

1967년 2월 9일 생. 1994년 조선대 공대 전기공학과 졸업. 1996년 조선대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 조선이공대학 전기과 전임강사

Tel : 062-230-8388

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



김 형 군 (金亨坤)

1950년 2월 5일 생. 1974년 조선대 물리학과 졸업. 1978년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1989년 전남대 대학원 물리학과 졸업(이박). 현재 조선이공대학 전기과 교수

Tel : 062-230-8383

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



오 금 곤 (吳金坤)

1946년 1월 17일 생. 1968년 조선대 전기공학과 졸업. 1994년 동신대 전기공학과 졸업(석사). 1998년 동 대학원 전기전자공학부 졸업(공학). 현재 조선대 전기제어공학부 교수

Tel : 062-230-7033

E-mail : gkOh@mail.chosun.ac.kr