

MgGa₂Se₄ 신반도체 단결정을 사용한 광전도도
소자 제작에 관한 연구

正會員 金 亨 坤* 正會員 金 亨 潤** 正會員 李 光 錫* 正會員 李 基 亨***

A Study on the Photoconductive Cell Production of
New Semiconductor Using MgGa₂Se₄
Single Crystals

Hyung Gon KIM*, Hyoung Yun KIM**, Kwang Suck LEE*, Ki Hyung LEE*** *Regular Members*

요 약

MgGa₂Se₄ 및 MgGa₂Se₄: Co²⁺ 단결정을 Bridgman 방법으로 성장하여 광흡수와 광발광을 가시광 영역과 근적외선 영역에서 조사하였다. 광흡수 스펙트럼은 MgGa₂Se₄ 단결정의 Td Symmetry를 갖는 host lattice에 점유하여 바닥상태와 여기상태사이의 Co²⁺ ion 에너지 level간 전자전이에 의해서 760nm, 1640nm, 그리고 2500nm에서 3개의 흡수피크를 관측하였다. 광발광스펙트럼에서 이 단결정은 가시광 발광띠들을 관찰하였다.

가시영역의 발광 band들은 에너지준위도에서 제안된 바와 같이 자전자대의 우의 꼭대기 acceptor 준위에서 전도대 아래의 밑에 분포된 trap으로 부터 끊임없이 전자전에 의한다고 볼 수 있다. 한편, 이들은 적외선 발광 band가 deep level에서 acceptor level로 부터 전자전이에 기인한다고 고려할 수 있다. 광전이의 mechanism은 MgGa₂Se₄ 결정의 에너지 diagram의 향으로 잘 설명되고 있다.

ABSTRACT

Optical absorption and photoluminescences(PL) of MgGa₂Se₄ and MgGa₂Se₄: Co²⁺ single crystals were grown by the Bridgman method have been investigated in the visible and near-infrared regions. The optical absorption spectrum showed three absorption peaks at 760 nm(13158 cm⁻¹, 1.63 eV), 1640 nm(6097 cm⁻¹, 0.75 eV), and 2500 nm(4000 cm⁻¹, 0.49 eV) which are assigned the electronic transitions between the ground state and excited states of Co²⁺ ions with Td symmetry in MgGa₂Se₄ host lattice. In PL spectrum, the visible emission bands as well as the infrared emission bands in these single crystals are observed.

The visible emission bands are explained due to the radiative transitions of electrons from quasi-continuously distributed traps below the bottom of the conduction band to acceptor levels

* 朝鮮大學校 併設 工業專門大學 電氣科 教授
 ** 朝鮮大學校 併設 工業專門大學 化工科 教授
 *** 朝鮮大學校 併設 工業專門大學 電子科 副教授
 論文番號 : 92-7 (接受1991. 9. 27)

above the top of the valence band in the proposed energy level scheme. At the same time, it is considered that the infrared emission bands are attributed to electron transitions from the deep levels to the acceptor levels. The mechanism of the optical transition is well explained in terms of the energy diagram of MgGa₂Se₄.

I. 서 론

Magnesium과 Selenium을 포함한 ternary layer compound의 합성과 물성연구에 대한 연구는 MgIn₂Se₄, MgAl₂Se₄ 화합물에서 결정구조가 rhombohedral space group(R3m)임을 규명한 Dotzel 등의 연구와 Iodine을 수송매체로 사용한 chemical transport reaction 방법으로 성장시킨 MgIn₂Se₄ 단결정에서 광흡수 특성에 대한 Gastaldi 등의 연구, MgIn₂Se₄, HgIn₂Se₄ 화합물 반도체의 photoluminescence의 특성, 그리고 가장 잘 알려진 CdIn₂Se₄ 및 ZnIn₂Se₄ 단결정은 광학적 광전자적 성질 연구 등에 대하여 광범위하게 연구 보고 되어지고 있다.

최근에 양질의 삼원화합물 반도체 박막이 MBE, CVD, 및 MOCVD 방법으로 성장될 수 있음으로 삼원화합물이 device의 재료로 이용될 수 있음이 입증되고 있다. 그러나 아직까지 삼원화합물 반도체의 물리학적 화학적 기본물성에 대한 정보의 축적이 완벽하지 못하여, 기본물성에 대한 정보의 축적이 시급히 요구되고 있다.

본 연구는 삼원화합물 반도체의 기본물성을 규명하려는 연구의 하나로 A^mBⁿX₄ 화합물 반도체인 MgGa₂Se₄ 화합물 반도체 단결정과 MgGa₂Se₄:Co²⁺ 단결정을 Bridgman 방법으로 성장시켜서 광흡수를 20~30°K의 온도범위에서 측정하여 광학적 에너지 갭, 광학적 에너지 갭의 온도의 준성을 측정하고 성장된 단결정의 결정구조를 알아내며 photoluminescence 특성을 측정하고 발광기구를 규명했다. 또한 MgGa₂Se₄:Co²⁺ 단결정에서 cobalt 불순물에 의한 불순물 광학적 흡수피크를 관측하고, 이 피크를 crystal field theory을 적용하여 해석함으로써, 불순물로 첨가된 cobalt가 Co-doped MgIn₂Se₄ 단결정에서와 같은 Td symmetry site에 Co²⁺ ion의 상태로 들어가며, Co²⁺ ion의 T₁(P) energy level은 spin-orbit coupling effect에 의하여 3개로 splitting됨을 규명하였다.

II. 실험

2.1 MgGa₂Se₄ 및 MgGa₂Se₄:Co²⁺ ingot 합성

합성용 ampoule은 깨끗이 세척된 두께 2mm의 투명石英관내에 고순도(6N)의 Magnesium, Gallium, 그리고 Selenium shot를 조성비로 칭량하여 넣고 2×10⁻⁵ torr의 진공으로 봉입하여 만들었다. 이때 cobalt는 ingot 합성시 금속형태로 2 mole %를 첨가했다. 합성용 ampoule을 수평진기기로 장치한 다음, 진기로의 온도를 100°C/hr의 속도로 승온하였다. 진기로의 온도가 300°C~650°C가 될때 12시간 동안 유지하여 급격한 selenium-증기압의 증가 및 금속과 selenium의 합성시 나타나는 발열반응으로 인한 ampoule의 파괴를 방지하였다. 1000°C 까지 승온한 다음 50시간 동안 유지하였다. 50시간 동안 용융한 후 시냉시키 MgGa₂Se₄ ingot 및 MgGa₂Se₄:Co²⁺ ingot 을 합성하였다. 균일한 조성이 되도록 합성시 ampoule을 좌우로 7회씩 1rpm의 속도로 계속하여 회전시켰다. 합성이 끝난 합성용 ampoule을 냉각속도 200°C/hr로 시냉시킨 후, ampoule을 꺼내었다.

2.2 MgGa₂Se₄ 및 MgGa₂Se₄:Co²⁺ 단결정 성장

합성된 MgGa₂Se₄ 및 MgGa₂Se₄:Co²⁺ ingot를 균일하게 세척된 투명石英관(두께 2 mm, 직경 10 mm)내에 넣고 2×10⁻⁵ torr의 진공으로 봉입하여 단결정 성장용 15 cm 길이의 ampoule을 만들었다. 이 단결정 성장용 ampoule을 Bridgman진기로의 중앙에 장치하고, 1000°C로 12시간 용융 시킨 후 2 mm/hr의 하강속도로 하강시켜서 붉은색의 MgGa₂Se₄ 단결정과 검붉은색의 MgGa₂Se₄:Co²⁺ 단결정을 성장시켰다. 측정용 시편은 ampoule의 길이 방향에 수평하게 절단하면 층상반도체이므로 자연면을 얻을 수 있다. 그러나 이 결정을 공기중에 방치한 경우 습기를 흡수하여 검은색으로 표면이 변화되기 때문에 진공 desiccator 속에 잘 보관하였다.

2.3 특성측정방법

MgGa₂Se₄ 및 MgGa₂Se₄:Co 단결정의 결정구조

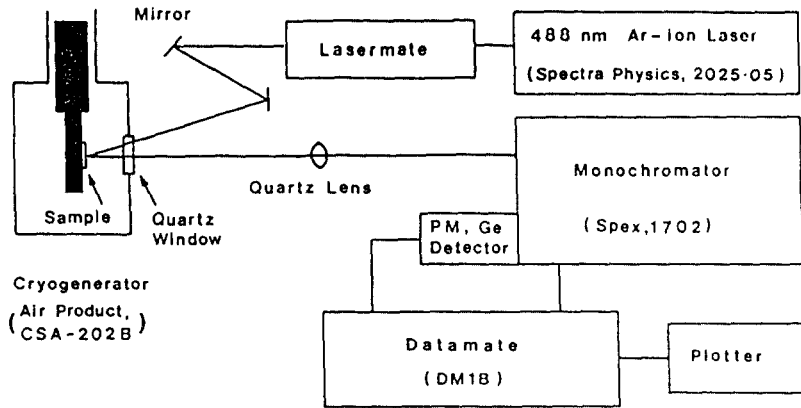


Fig. 1. Block diagram of photoluminescence measurement system.

는 단결정 분말을 시료로 사용하여 분말 X선 회절법으로 측정하였으며, 광흡수 특성은 layer로 박제된 시료를 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3400)를 사용하여 측정 했다.

Photoluminescence 측정 장치의 개통도는 그림 1과 같다. 측정용 시편은 cryogenerator(Air products, CSA-202B)의 cold finger에 부착시켜서 시편의 온도를 조절했으며, 시편의 냉각이 잘 되도록 저온용 cryoconductor를 도입했다. 여기광으로는 Ar-ion laser(Spectra physics, 2025-05, 5 Watt)의 488 nm 단색광을 lasermate(Spex-1640)를 통과시켜 laser 여기광의 방진선을 제거하여 사용했다. 광광의 spectra 측정은 $f=0.75$ meter의 monochromator(Spex-1702)와 Photomultiplier tube(C31034, 600-850 nm) 및 Ge 소자(North coast EO-817, 500-1800 nm)를 사용하여 얻은 방광신호를 datamate(Spex-DM1B)로 처리하여 plotter로 기록 했다. Photoluminescence 측정시 사용한 수광용 detector와 분광용 Grating의 사용영역과 종류는 그림 2에 도시 하였다.

III. 실험결과와 고찰

3.1 $MgGa_2Se_4$ 및 $MgGa_2Se_4 : Co^{2+}$ 단결정의 결정구조

$MgGa_2Se_4$ 와 $MgGa_2Se_4 : Co^{2+}$ 단결정의 구조를 규명하기 위하여 Bridgman방법으로 성장시킨 $MgGa_2Se_4$ 및 $MgGa_2Se_4 : Co^{2+}$ 단결정 분말에서 구한 X

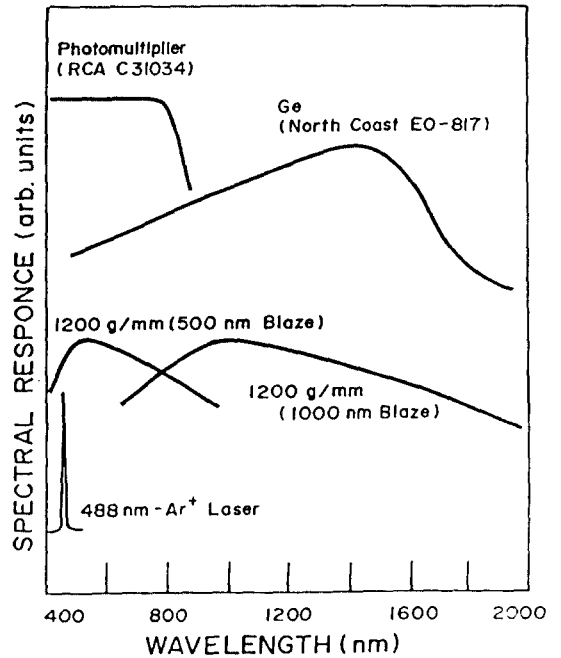


Fig. 2. Spectral response of detectors and gratings.

선 회절분리는 그림 3과 같다. 그림 3의 X선 회절분리를 해석하면 결정구조는 rhombohedral structure(R3m)임을 알 수 있으며, 그림 3으로부터 구한 격자상수는 $a=3.950\text{\AA}$, $c=38.893\text{\AA}$ 으로 주이치서 2 mole %의 cobalt 첨가에 의한 격자상수변화는 관측

되지 않았다. 이 값은 MgIn₂Se₄ compound¹⁾에서 구한 a=3.88Å, c=38.34Å와 비교해 보면 타당한 값이다.

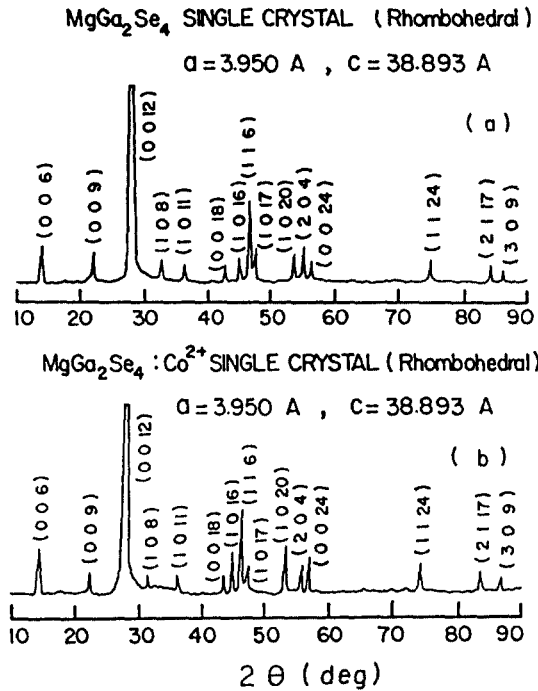


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of MgGa₂Se₄ and MgGa₂Se₄:Co²⁺ crystal powder.

3.2 MgGa₂Se₄ 및 MgGa₂Se₄:Co²⁺ 단결정의 광학적 흡수

400-900nm 영역에서 MgGa₂Se₄ 단결정의 optical absorption spectra에 온도의존성은 그림 4와 같다.

그림 4의 optical absorption edge로부터 MgGa₂Se₄ 단결정은 직접 band gap을 갖고 저온도로 시편으로 온도가 내려 갈수록 absorption edge가 단파장쪽으로 이동됨을 알 수 있다. MgGa₂Se₄:Co²⁺ 단결정의 경우 optical absorption spectra는 그림 5와 같이 absorption edge가 cobalt 첨가로 인하여 장파장쪽으로 이동되었으며 670-850 nm 영역에서 cobalt 첨가에 의한 불순물 흡수 피크가 뚜렷히 나타났다. 이 불순물 흡수 피크들은 첨가한 cobalt량이 증가하면 intensity가 증가되었으며, 3개의 피크로 분리되었고, 저온으로 온도를 감소시켜도 다른 불순물 흡수 피크의 splitting은 일어나지 않았다.

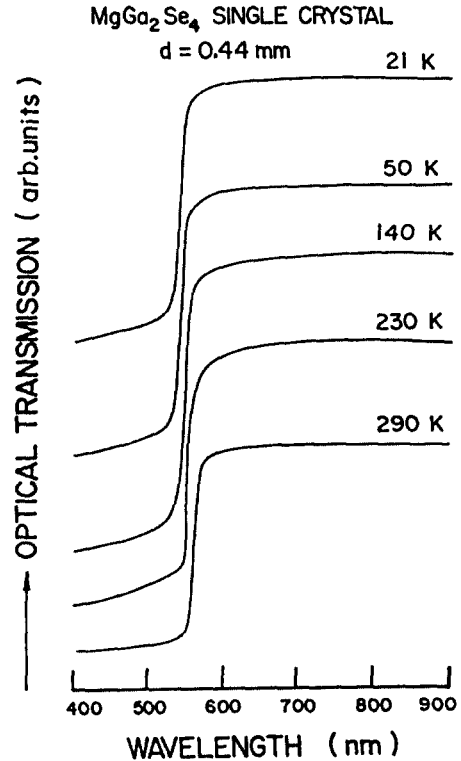


Fig. 4. Temperature dependence of optical absorption spectra of MgGa₂Se₄ single crystals.

Cobalt 첨가에 의한 불순물 흡수 피크의 원인을 규명하기 위하여 292 K에서 700-2600nm까지의 영역에서 광흡수를 측정하면 그림 6과 같다.

그림 6으로 부터 MgGa₂Se₄:Co²⁺ 단결정에서 불순물 흡수 피크들은 13158 cm⁻¹, 6067 cm⁻¹, 그리고 4000 cm⁻¹의 3개 영역으로 나타남을 알 수 있다.

Co²⁺ ion이 Td symmetry에 위치할 때¹⁰⁻¹¹⁾ 불순물 흡수 피크와 보면 이들 피크들은 MgGa₂Se₄ 단결정내의 Td symmetry를 갖는 host lattice에 Co²⁺ ion이 들어감으로써 나타나는 불순물 광흡수 피크를 임을 알 수 있다. 그러므로 불순물 흡수 피크는 각각 Co²⁺ ion의 에너지 level인 ¹A₂(⁴F)→⁴T₁(⁴F), ¹A₂(⁴F)→⁴T₁(⁴F), ¹A₂(⁴F)→⁴T₂(⁴F)간의 전자전이에 의한 흡수 피크들이다. 그림 6의 불순물 흡수 피크로부터 무한 crystal field parameter Dq=400cm⁻¹이며, Racah parameter B=483cm⁻¹으로 주어진다. 이 값은 ZnGa₂Se₄:Co²⁺ 단결정에서¹⁰⁾ Co²⁺ ion이 Td symmetry에 위치할 때 값인 Dq=400cm⁻¹, B=

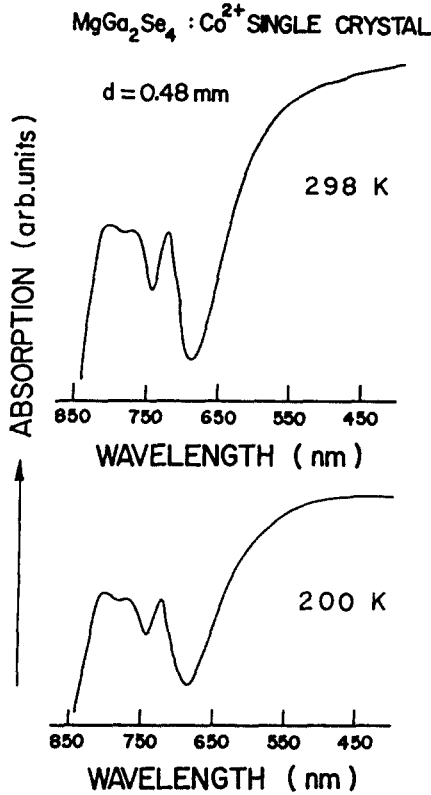


Fig. 5. Temperature dependence of optical absorption spectra of $MgGa_2Se_4:Co^{2+}$ single crystals.

469 cm^{-1} 과 비교해 보면 타당한 값이다.

3.3 $MgGa_2Se_4$ 및 $MgGa_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정에서 energy gap의 온도의존성

그림 7의 $MgGa_2Se_4$ 단결정의 optical absorption spectra에서 예리한 optical absorption edge를 관찰하는데, 이러한 경우 direct optical process에 의하기 때문에 direct energy gap을 갖는다. Photon energy ($h\nu$) 광흡수 계수(α)와 energy gap(E_g)사이의 관계는 direct energy gap일 경우

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

으로 주어지므로 그림 7과 그림 8의 광흡수 spectra로 부터 $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$ 관계를 plotted하면, $MgGa_2Se_4$ 단결정의 경우 그림 7, $MgGa_2Se_4:Co^{2+}$ 단결정의 경우는 그림 8과 같다.

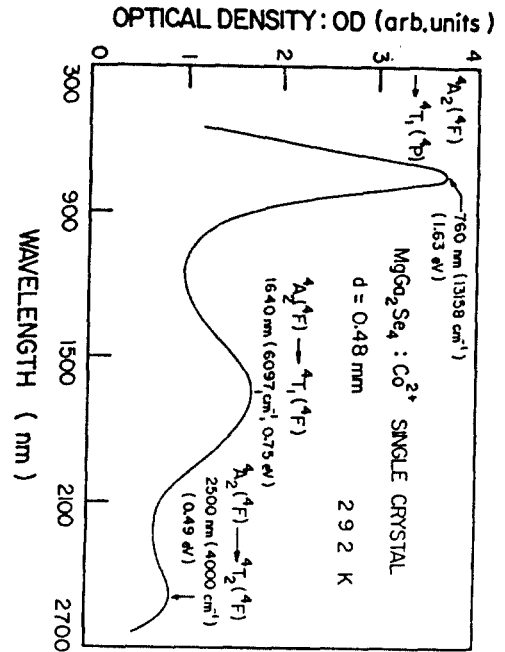


Fig. 6. Optical absorption spectrum of $MgGa_2Se_4:Co^{2+}$ single crystal in the near infrared region.

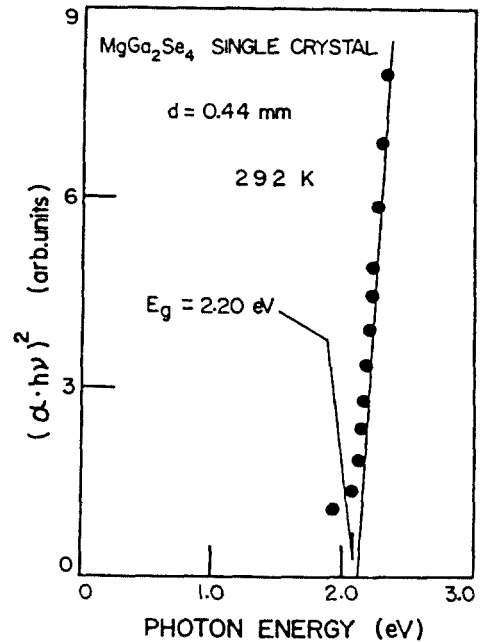


Fig. 7. Plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus the incident photon energy $h\nu$ in the $MgGa_2Se_4$ single crystals.

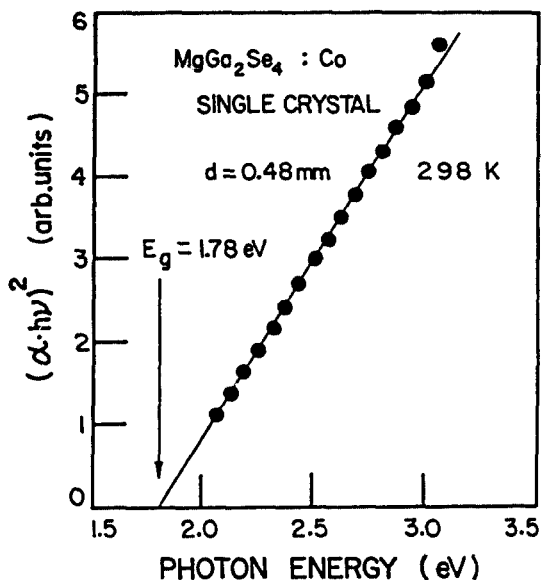


Fig. 8. Plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus the incident photon energy $h\nu$ in the $\text{MgGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ single crystals.

그림 7로부터 292 K에서 구한 MgGa_2Se_4 단결정의 energy gap은 2.20 eV이고, 그림 8로부터 298 K에서 구한 $\text{MgGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ 단결정의 energy gap은 1.78 eV로 주어진다. 이와 같이 energy gap이 cobalt를 첨가할 때 감소하는 것은 $\text{CdGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ 단결정에서와^[13] 같은 첨가된 cobalt가 CoSe 로 존재하여 MgGa_2Se_4 와 solid solution을 형성하기 때문이라고 생각할 수 있다.

(1)식을 사용하여 구한 MgGa_2Se_4 단결정과 $\text{MgGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ 단결정의 direct energy gap의 온도의존성은 그림 9 및 그림 10과 같다.

그림 9 및 그림 10의 MgGa_2Se_4 단결정과 $\text{MgGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ 단결정의 energy gap의 온도의존성은 Varshni equation^[14]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2)$$

을 잘 만족하고 있다. 여기서 $E_g(T)$ 는 온도 T °K에서 energy gap, $E_g(0)$ 는 절대온도 0 °K에서 energy gap, α 와 β 는 상수이다. 그림 9의 MgGa_2Se_4 의 경우, $E_g(0) = 2.34$ eV이고, $\alpha = 8.79 \times 10^{-4}$ eV/K이며, $\beta = 250$ °K로 주어진다. 그림 10의 $\text{MgGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ 단결정의 경우, $E_g(0) = 1.92$ eV이고, $\alpha = 9$.

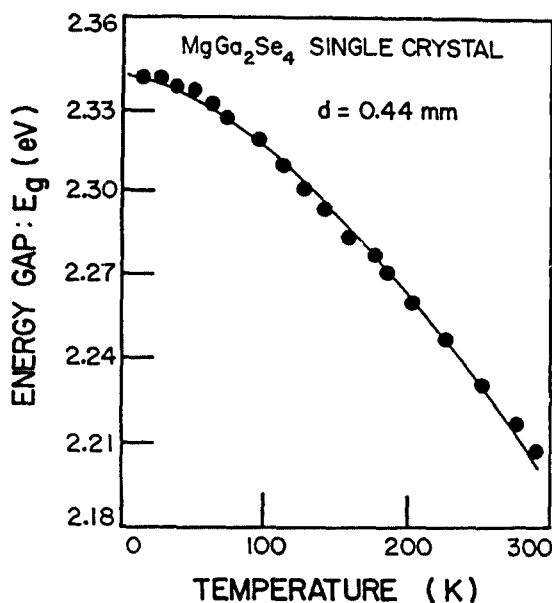


Fig. 9. Temperature dependence of the energy gaps in MgGa_2Se_4 single crystals.

The solid line represent the fit to the Varshni equation.

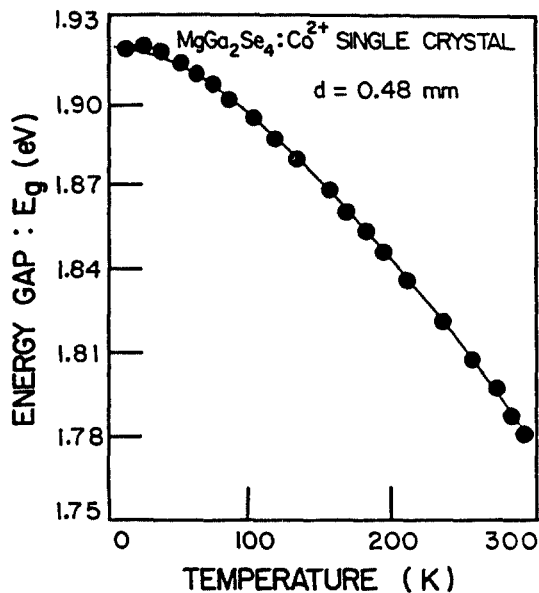


Fig. 10. Temperature dependence of the energy gaps in $\text{MgGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ single crystals.

$07 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 이며, $\beta = 261 \text{ }^\circ\text{K}$ 로 주어진다.

3.4 $\text{MgGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ 단결정에서 spin orbit coupling effects.

$\text{MgGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ 단결정에서 Co^{2+} ion에 의한 불순물 광흡수 피크가 670~850nm 영역에서 3개로 분리된 현상을 규명하기 위하여 그림 5에서 보여준 것 같이 이들 피크들을 확대하여 Co^{2+} ion의 Td symmetry에서 energy level과 비교해 보면 그림 11의 불순물 흡수 피크들은 Co^{2+} 이온의 ground state인 ${}^4A_2({}^4F)$ 에서 ${}^4T_2({}^4F)$, ${}^4T_1({}^4F)$, 그리고 ${}^4T_1({}^4P)$ 상태에서의 전자전이에 해당된다. 670~850 nm 영역에서 분리된 3개의 불순물 흡수 피크는 Td symmetry에 점유한 Co^{2+} ion의 ${}^4T_1({}^4P)$ energy level이 1st order spin orbit coupling 효과에 의해 $\Gamma_8 + \Gamma_7$, Γ_8 , Γ_6 의 3중상태로 splitting 됨으로써, ground state인 ${}^4A_2({}^4F)$ 상태에서 이들 3개의 splitting된 상태로의 전자 전이에 의해 12500 cm^{-1} , 13123 cm^{-1} , 그리고 13908 cm^{-1} 에 나타나는 불순물 흡수 피크이다.

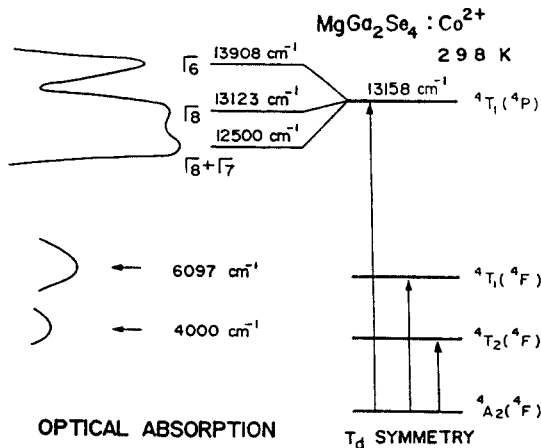


Fig. 11. Impurity absorption spectrum and spin-orbit coupling effects for $\text{MgGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ single crystals.

1st order spin-orbit coupling effect에 의해 splitting된 ${}^4T_1({}^4P)$ level의 total splitting $\Delta\nu = 1408 \text{ cm}^{-1}$ 이다. Static crystal field theory에 의하면 total splitting $\Delta\nu$ 는 λ 에 해당됨으로 $\text{MgGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ 단결정내에서 Co^{2+} ion의 spin orbit coupling parameter $\lambda = -352 \text{ cm}^{-1}$ 가 된다. 이 값은 free

Co^{2+} ion의 spin orbit coupling parameter $\lambda = -178 \text{ cm}^{-1}$ 의 2배가 되는 값이며 $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4 : \text{Co}^{2+}$ 에서 $\lambda = -363 \text{ cm}^{-1}$ 과 $\text{CdSe} : \text{Co}^{2+}$ 에서 $\lambda = -350 \text{ cm}^{-1}$ 의 값과 비교해 보면 타당한 값이다.

3.5 MgGa_2Se_4 단결정의 Photoluminescence spectrum의 온도의존성.

488 nm의 Ar ion laser 광(400 mW)을 여기광으로

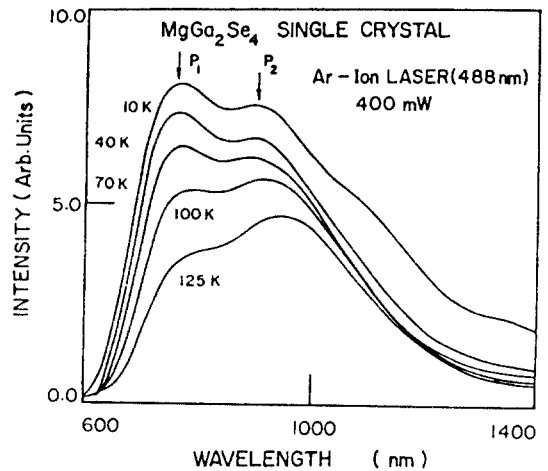


Fig. 12. Temperature dependence of Photoluminescence spectrum of MgGa_2Se_4 single crystals in the region 600 - 1400 nm.

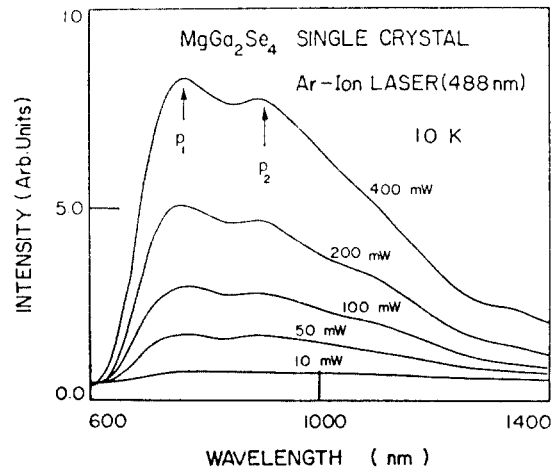


Fig. 13. Temperature dependence of photoluminescence spectrum of MgGa_2Se_4 single crystals in the region 600 - 1400 nm.

사용할 때 MgGa₂Se₄ 단결정의 photoluminescence spectra에 온도의존성은 그림 12, 그림 13과 같다. 그림 12는 600-1400 nm 영역에서 1200 g/mm(1000 nm blaze)의 grating과 North Coast EO-817의 Germanium detector를 77 K의 액체질소로 냉각해서 측정할 결과이다. 그림 12의 저온(10 K)에서 보면 MgGa₂Se₄ 단결정에서 관측되는 donor-acceptor pair emission에 PL peak P₁이 765 nm(1.621 eV) 영역에서 관측되며, 900 nm(1.379 eV) 영역에서 새로운 PL peak P₂가 관측된다. 이 donor-acceptor pair emission에 의한 PL peak P₁은 온도가 증가함에 따라 PL intensity가 거의 소멸되며, 이와 반면 900 nm(1.379 eV) 영역의 PL peak P₂는 peak P₁에 비해 intensity가 상대적으로 증가하고 있으며, P₁ 및 P₂ peak 모두 온도가 증가할 때 장파장 쪽으로 이동됨을 나타내고 있다.

그림 13은 10 mW에서 400 mW까지 여기강도를 변화시키면서 측정할 때 P₁ peak인 765 nm 및 P₂ peak인 900 nm는 뚜렷하게 나타나고 있으나 여기강도를 낮게하면 함수록 P₁ 및 P₂ peak의 intensity가 감소하여 10 mW로 하면 photoluminescence intensity가 낮은 peak가 거의 적절적으로 나타난다.

그림 12의 P₁ 및 P₂ peak들의 온도의존성을 조사

해 보면 energy gap의 온도의존성의 (2)식인 Vars-hni 방정식(1)의 형으로 그림 14에서 보여준 것 같이 잘 표현된다.

P₁ peak의 경우 E(O)=765 nm(1.621 eV), $\alpha=8.86 \times 10^{-4}$ eV/K, 그리고 $\beta=100$ K이고, P₂ peak의 경우 E(O)=900 nm(1.379 eV), $\alpha=9.50 \times 10^{-4}$ eV/K, 그리고 $\beta=90$ K로 주어진다. 이들 peak는 broad한 peak들로 donor-acceptor pair에 의한 발광 피크들로 볼 수 있다.

3.6 MgGa₂Se₄ 단결정의 Photoluminescence의 세기에 온도의존성.

그림 12에서 MgGa₂Se₄ 단결정의 photoluminescence spectrum에서 P₁ 및 P₂ peak의 세기에 온도의존성을 구하면 그림 15와 같이 PL peak의 세기는 PL 측정온도가 저온에서 부터 15 K부근까지 이르는 동안 큰 변화는 없으나 그 이상의 온도가 되면서 부터는 급속한 감소를 보이고 있다. 이 적절적으로 변화하는 기울기를 이용하면 다음식으로 부터 발광 중심의 열적 Quenching에 의한 활성화 energy ΔE 를 구할 수 있다.^{17, 18}

$$I(T) = A \exp(\Delta E/kT) \quad (3)$$

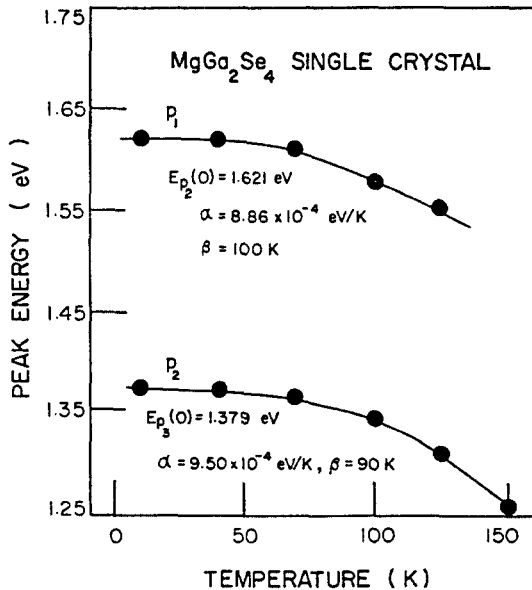


Fig. 14. Temperature dependence of the peak energy (P₁, P₂) in MgGa₂Se₄ single crystals.

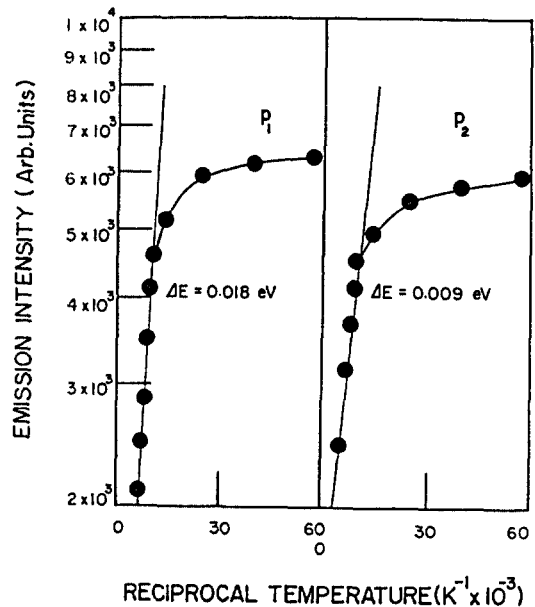


Fig. 15. Temperature dependence of the photoluminescence intensity of MgGa₂Se₄ single crystals.

으로 주어진다. 여기서 A는 상수, k는 Boltzmann 상수, ΔE 는 활성화 energy이다.

그림 15로부터 photoluminescence peak들의 활성화 energy를 구하면 P₁ peak의 경우 $\Delta E_{p1}=0.009$ eV, P₂ peak의 경우 $\Delta E_{p2}=0.018$ eV로 주어진다. 이들 활성화 energy에 대응하는 energy 준위는 MgGa₂Se₄ 단결정이 n형이기 때문에 MgGa₂Se₄ 단결정의 전도대 아래에 존재한다.

3.7 MgGa₂Se₄ 단결정에서 광학적 발광기구.

그림 12의 10 K에서 MgGa₂Se₄ 단결정에 photoluminescence peak인 P₁ 및 P₂ peak들의 발광기구를 그림 15로부터 구한 활성화 energy와 10 K에서 구한 MgGa₂Se₄ 단결정의 energy gap으로 부터 고려해 보면 그림 16과 같이 나타낼 수 있다.

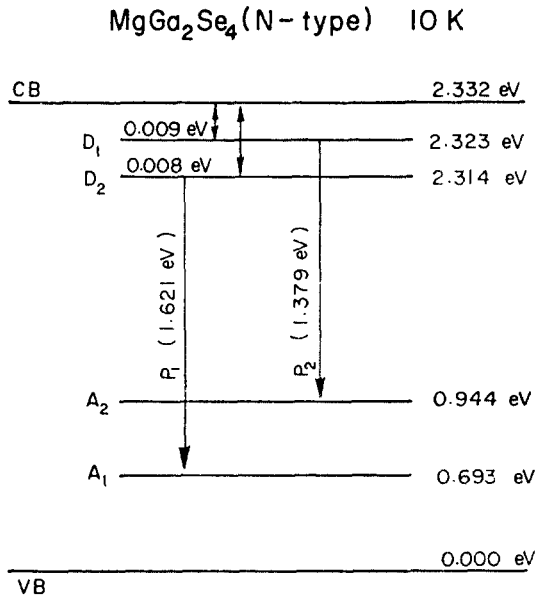


Fig. 16. Photoluminescence mechanism of MgGa₂Se₄ single crystals (at 10 K).

그림 16의 P₁(1.621 eV) 및 P₂(1.379 eV) peak들은 MgGa₂Se₄ 단결정의 전도대 및 0.009 eV, 0.018 eV의 donor 준위로부터 각각 MgGa₂Se₄ 단결정의 중립대 위 0.693 eV, 0.944 eV에 위치하는 acceptor level 사이의 Donor-Acceptor pair에 의한 emission peak로 볼 수 있다.

그림 16에서 제외한 MgGa₂Se₄ 단결정의 중립대

위에 0.693 eV와 0.944 eV의 acceptor 준위는 A^{II}B^{III}X^{IV} 화합물인 CdIn₂Se₄, ZnIn₂Se₄, MgIn₂Se₄, 그리고 HgIn₂Se₄에서 주어지는 0.6~0.7 eV의 acceptor 준위로 II족과 III족의 vacancy에 의해 주어지는 준위로 생각된다. 그러나 band gap의 온도 의존성과 photoluminescence peak의 온도 의존성으로부터 acceptor 및 donor 준위들의 전도대나 중립대에 pinning 여부는 차후 연구해야 될 과제이다.

IV. 결 론

Bridgman 방법으로 MgGa₂Se₄ 및 MgGa₂Se₄:Co²⁺ 단결정을 성장시켜 길쭉고 소자 rhombohedral (R3m)임을 규명하고 hexagonal축으로 환산한 격자 상수가 a=3.950 Å, c=38.893 Å임을 규명하였다. 실온에서 광학적 energy gap은 MgGa₂Se₄ 단결정의 경우 2.20 eV이며, MgGa₂Se₄:Co²⁺ 단결정의 경우 1.78 eV로 주어졌으며, 광학적 energy gap의 온도의 종속은 Varshni equation으로 산출되었다.

MgGa₂Se₄:Co²⁺ 단결정에서 Co²⁺ ion이 MgGa₂Se₄ 단결정의 Td symmetry를 갖는 host lattice에 위치하고, Co²⁺ ion의 T₁(P) energy 준위는 1st order-spin coupling effect에 의해 3개 energy 준위로 splitting됨으로써 3개의 분출물 광흡수 peak가 관측되었다.

10 K에서 photoluminescence peak는 1.621 eV, 1.379 eV에서 Donor-Acceptor pair에 의한 peak가 나타났으며, photoluminescence spectra의 해석으로부터 MgGa₂Se₄ 단결정대에는 0.009 eV, 0.018 eV의 donor 준위와 0.693 eV, 0.944 eV의 acceptor 준위가 존재함을 규명하였다.

《알 림》

본 연구는 1990년도 교육부 한국학술진흥재단 대학부설연구소 연구비 지원에 의한 연구임

참 고 문 헌

1. V.P.Dotzel, H.Schafer, and Schon, "Zur darstellung und strukturchemie ternarer selenide des magnesiums mit indium und aluminium"Z. anorg.allg.chem., Vol.426, 260(1976).
2. L.Gastaldi, A.Maitese and S.Viticoli, "Crystal

growth of the layered MgIn₂Se₃ compound" J. Crystal Growth, Vol.66, 673(1984).

3. E.Fortin, S.Fafard, A. Anedda, F.Ledda, and A.Charlebois, "Photoluminescence of MgIn₂Se₃ and HgIn₂Se₃," Solid State Communications, Vol.77-2, 165(1991).
4. E.Grilli, M.Guzzi, Nuovo Cimento 2D, 1927 (1983).
5. E.Fortin, J.Beauvais, J. Lumin. Vol. 40, 531 (1988).
6. A.Serpi, J. Physics D9, 1881(1976).
7. A. Anedda, L.Cugusti, E.Grilli, M.Guzzi, F.Raga, and A.Spiga, Solid State Communications, 29, 829(1979).
8. V.F.Zhitar, N.A.Moldoyan, S.I.Radautsan, Nuovo Cimento 2D, 1919(1983).
9. K.Sato : 한국물리학회 회보 9, 68-Dc19(1991).
10. Wha-Tek Kim, Chang Sub Chung, Yong-Geun Kim, Moon-Seog Jin, and Hyung-Gon Kim,

- Physical Review B, 38, 2166(1988).
11. Hyung Gon Kim and Wha-Tek Kim, J. Appl. Physics, 66, 2000(1987).
12. C.Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6th edition(John Wiley and Sons, New York, 1986).P.185.
13. Chang-Dae Kim, Tong-San Cho, Wha-Tek Kim, and Hong Lee Park, Solid State Communications, 63, 871(1987).
14. Y.P.Varshni, Physica 34, 149(1967).
15. D.Buhmann, H.J.Schulz, and M.Thiede, Physical Review B, 24, 6221(1981).
16. T.G.Kerimova, Sh.S.Mamedov, and E.Yu.Salayevev, Solid State Communications, 48, 597 (1983).
17. P.W.Yu, D.C.Look and W.Ford, J.Applied Physics, 62, 2960(1987).
18. E.W.Williams, Physical Review B, 168, 922 (1968).



金亨坤 (Hyung Gon KIM) 正會員
 1950年 2月 5日生
 1974年 2月 : 朝鮮大學校物理學科 卒業(理學士)
 1978年 2月 : 朝鮮大學校 大學院 物理學科 卒業(理學 碩士)
 1989年 8月 : 全南大學校 大學院 物理學科 卒業(理學 博士)

1992年現在 : 朝鮮大學校 併設工業專門大學 電氣科 副教授



金亨潤 (Hyung Yun KIM) 正會員
 1941年 5月 15日生
 1964年 2月 : 朝鮮大學校 工科大學 化學工科學業(工學士)
 1984年 8月 : 朝鮮大學校 大學院 化學工科學業(工學碩士)
 1991年 3月 : 朝鮮大學校 工科大學 化學工科學業(工學碩士)

1992年現在 : 朝鮮大學校 併設工業專門大學 化學工科學業(工學碩士) 教授



李光錫 (Kwang Suck LEE) 正會員
 1942年 3月 17日生
 1967年 2月 : 朝鮮大學校 工科大學 電氣工科學業(工學士)
 1984年 2月 : 朝鮮大學校 大學院 電氣工科學業(工學碩士)

1992年現在 : 朝鮮大學校 併設工業專門大學 電氣科 教授



李基亨 (Ki Hyung LEE) 正會員
 1951年 3月 13日生
 1975年 2月 : 朝鮮大學校 工科大學 電子工科學業(工學士)
 1981年 2月 : 明知大學校 大學院 電子工科學業(工學碩士)

1992年現在 : 朝鮮大學校 併設工業專門大學 電子科 副教授