

## Bridgman 방법 의해서 성장된 GaSe 단결정의 광학적인 특성

이우선 정용호 김남오\* 김형곤\*\*  
 조선대학교 전기공학과, 조선대병설공업전문대 전기과\*\*

## OPTICAL PROPERTIES OF GaSe SINGLE CRYSTALS by BRIDGMAN TECHNIQUE

Woo-sun Lee, Yong-Ho Chung, Nam-Oh Kim\*, Hyung-Gon Kim\*\*  
 Chosun University Dept of Electrical Eng., Chosun College Dept of Electric\*\*

## Abstract

The energy gap of GaSe:Er<sup>3+</sup>(5mol%) single crystals grown by the Bridgman technique displaced a direct energy gap at 1.79 eV and an indirect energy gap at 1.62 eV at 300 °K with the addition of Erbium. Also, an impurity optical absorption peak was found to have occurred at 6505 cm<sup>-1</sup>. The peak identified the origin of the electronic transitions between the energy levels of Er<sup>3+</sup> ions when the addition of dopant.

## 1. 서론

GaSe는 결정내부에서 층상구조를 갖는 III-VI족 화합물로서 상온에서 에너지 갭이<sup>[1]</sup> 2.0eV 으로 가시광선 영역에서 광전감도가 높은 광전 반도체로써 특이한 전기적 광학적 특성을 가질것이 예상되는 물질로 단결정 구조<sup>[2,3]</sup> 및 성장 방법에 대한 연구와 더불어 최근에 광전도 특성 band structure, 광흡수, 전기전도도, 광기전력 특성, Raman 산란 그리고 Electoreflectance 등의 전기적 및 광학적 특성<sup>[4,5]</sup>에 대한 연구가 이루어 졌으나 아직까지는 충분한 연구가 이루어지지 못하여 많은 문제점을 남겨 놓고 있다.

GaSe 단결정의 구조적 결함은 성장과정에서 전위와 stacking fault로 인하여 생겨나며 전위는 층사이의 약한 결합력 때문에 형성되며 stacking fault는 층사이의 불순물에 의해서 생겨난다. 이와 같은 구조 결함은 결정내의 전위를 변화시키며 캐리어의 운동을 국소화 한다. 최근에 GaSe 단결정의 band gap내에 존재한 구조결함 준위는 전기적 광학적 특성에 의해 영향이 있다고 보고 되었다. 반도체의 광전특성은 결정 결함과 불순물에 의해 영향을 받으며 이는 반도체 물성 규명<sup>[6]</sup>에 중요한 요인이 된다. GaSe 단결정에 Fe, Ni, Mn, Co 그리고 Cr등의 전이 금속원소를 GaSe에 불순물을 첨가하면 광전도도가 증가하고 넓은 spectrum 영역에서 발광 중심이 형성된다고 보고 된바 있으며 결정 결함이 광발광 및 광흡수 spectrum에 미치는 영향이 연구 되었다. 그러나 아직까지 GaSe 단결정에 불순물로 Erbium를 첨가 할때 결정 내부에 형성된 구조적 결함에 대한 특성이 규명되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정을 Bridgman 방법으로 성장하여 결정구조를 분석하고자 하며 광흡수, X-회절 및 에너지 Gap를 구하여 GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 광학적 특성을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> ingot 합성의 시료 합성 장치는 Fe-Al-Cr 발열체를 사용하여 만든 수평 전기로 내에 stainless steel 관을 넣고 이 관내에 고 진공 상태에서 봉입된 합성용 Ampoule을 넣어 가열할수 있게 만들었다. 전기로 중앙 부분 온도를 균일하게 유지하기 위하여 전기로 제작시 발열체선 사이 간격을 조절하였다. 시료합성에 사용한 투명한 석영관 직경 10mm×길이 300mm×두께 2mm의 내부를 왕수와 HF용액으로 세척한후, 2×10<sup>-6</sup> torr 진공에서 1000℃로 열처리 하여 내부에 남아있는 유기물을 분해하여 완전히 제거 되도록 하였다. 고순도(99.999 %)의 Ga(gallium), Se(selenium)을 화학 조성법으로 칭량하고 회토류금속이온 불순물 Er(erbium)를 금속상태의 분말로 5mol% 양을 합성시 넣고 2×10<sup>-6</sup> torr 진공으로 봉입하여 합성용 ampoule 을 만들었다. 봉입된 합성용 ampoule은 온도 구배가 거의 일정한 수평 관상 전기로에 넣고 전기로의 온도를 50℃/hr 의 속도로 300℃ 까지 승온 시킨후 증기압의 증가에 의한 ampoule의 파괴를 막기위하여 이 온도에서 24시간 동안 유지 시켰다. 300℃ 에서 반응과 증기압을 감소시킨후 다시 50℃/hr 의 속도로 600℃ 까지 승온 시킨후 24시간 반응 시킨 다음 50℃/hr 속도로 900℃로 승온시켜 이 온도에서 충분히 반응되도록 50시간 동안 유지시켰다. 이와 같이 900℃ 에서 완전히 용융시킨 다음 실온까지 서냉하여 GaSe 및 불순물 Er를 첨가한 GaSe:Er<sup>3+</sup> ingot를 얻었다. 이때 합성시 균일한 화합물이 만들어 지도록 하기 위하여 ampoule를 2.5rpm의 속도로 좌우로 회전시켜 주었다. 그리고 GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정 성장에 사용한 수직 bridgman 전기로 Fe-Al-Cr 발열체를 직경 25mm인 자기관에 감고 그 위에 알루미늄을 두께 100mm로 쌓아서 전기적 열적 절연상태를 유지하여 만들었다. 전기로의 길이는 600mm 정도이고 전기로의 온도 분포 조절은 자기관에 감은 열선 간격을 조절하였다. 합성된 시료의 ingot를 깨끗이 세척된 석영관에 각각 넣고 2×10<sup>-6</sup> torr의 진공에서 진공 봉입하여 단결정 성장용 ampoule 을 만들었다. 이 결정 성장용 ampoule 강하 속도를 1~15mm/hr 까지 변화시킬수 있도록 소형 모터를 장치하여 만들었다. 단결정 성장용 ampoule을 Bridgman 전기로의 최고 온도점에 위치하도록 하고 900℃로 상승후 20시간 동안 용융시킨후 2mm/hr의 속도로 천천히 하강시켜 단결정을 성장시켰다. 또한 Bridgman 방법으로 성장된 GaSe와 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 결정구조는 분말 X-ray 회절 방법

으로 구하였다. 측정장치는 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku, Gigerflex, Japan)를 사용하여 X-ray 회절무늬를 얻었다. 이때 X-ray 파장이 1.5405Å인 Cu-K $\alpha$ 선을 사용하여 측정각 2 $\theta$ 를 10°~90°영역에서 X-ray 회절 피크를 기록하였다. 그리고 광흡수 측정은 UV-VIS-NIR spectro photometer(Hitachi,U-3501)에 GaSe와 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정을 분말로 하여 2×2cm의 크기로 시료를 제작하여 sample holder에 부착하고 cryogenic system을 장착한 광흡수 측정 장치를 사용하여 300K의 상온에서 500nm~2000nm의 파장영역까지 공기를 매개체로 하여 측정 하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup>(5mol%) 단결정의 결정구조를 규명하기 위하여 전이금속을 불순물로 첨가하여 성장된 GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정 분말을 X-ray diffractometer를 사용하여 X-ray 회절선을 측정한 결과를 그림1에 보였다.

GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정 분말에 대한 X-ray 회절선에서 GaSe 구조는 (002), (004), (006), (008), (202) 그리고 (0014)면에서 X-ray 회절선이 나타났으며 GaSe:Er<sup>3+</sup> 구조는 (002), (004), (101), (006), (103), (008), (110), (114), (202), (0012) 그리고 (0014)면에서 X-ray 회절 peak가 나타나고 특히 (004)면에서 Peak가 뚜렷이 나타난것은 불순물이 첨가됨으로써, 회절면과 회절면의 강도 및 위치의 변화가 있음을 나타냈다. (006)면과 같이 강도가 적어지는 이유는 전이금속인 불순물을 첨가함으로써 다중인자와 구조인자 인자에 의한 결정의 결합에 의한 탄성계수에 따른 간섭성 산란의 영향 때문으로 생각된다.

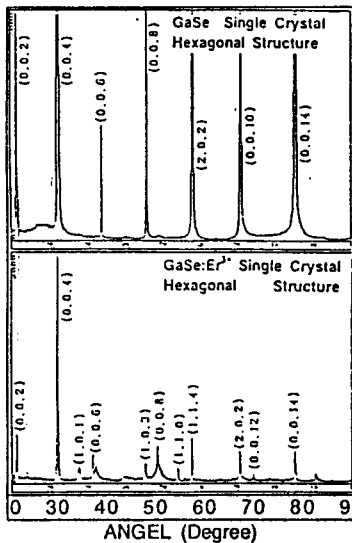


그림1. GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정 분말의 X-ray 회절무늬.

GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup>(5mol%) 단결정에 대하여 면지수 h, k, l 과 면간격 d값을 측정한 회절각  $\theta$ 에 대하여 Nelson-Riley 보정식에 의해 외삽법으로 구하여 그림2와 그림3에 나타내었다. GaSe 단결정 격자 상수는 a=3.751와 c=15.942 이었으며 불순물을 첨가한 GaSe:Er<sup>3+</sup> (5mol%) 단결정의 격자상수는 a=3.752와 c=16.179 을 나타내었다.

Nelson-Riley 보정식 값이 증가함에 따라서 GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup>(5mol%)의 단결정 격자 상수 a, c가 변화됨을 나타 내고 있다. 이 값을 JCPDS CARD(37-931)의 GaSe에 a=3.750, c=15.950 격자 상수값과 비교하면 조금씩 차이가 있으나 유사한 값을 나타내었다. 이 값의 차이는 전이 금속 불순물이 Hexagonal 구조에 영향을 주기 때문에 나타나 며 본 실험에서 성장된 단결정은 양질의 단결정임을 알수 있다.

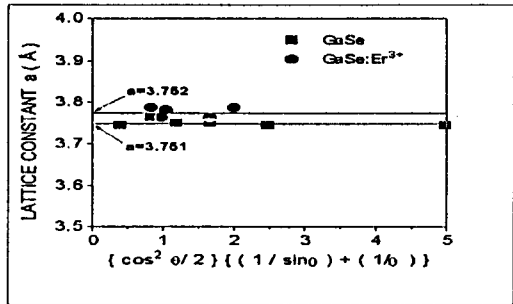


그림2. GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 격자상수 a(Å).

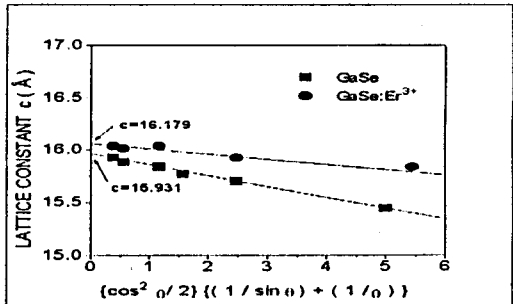


그림3. GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 격자상수 c(Å).

GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 광학적 에너지 갭은 GaSe에 불순물 Er<sup>3+</sup>를 첨가한 경우 광흡수 특성을 알기위한 Hexagonal band 구조인 직접천이형의 GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결 정에 대한 포논 에너지  $h\nu$  대  $(a h \nu)^2$  관계의 광발도 스펙트럼을 그림4에 나타냈다. 이때 X축은 입사광 에너지를 나타내고 있으며 Y축은 흡수계수인데 GaSe와 GaSe:Er<sup>3+</sup>의 포논에너지 증가에 따른 광흡수계수 데이터중의 선형대이 타 부분의 직선을 그어서  $(a h \nu)^2 = 0$  점과 만나는  $h\nu = E_g$ 인 점에서 구하였다. 이 외삽법을 사용하여 구한 GaSe 단결정의 직접천이형 에너지 gap<sup>[1]</sup>은 300℃ 일때 1.93eV 이며 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 직접천이형 에너지 gap은 300℃ 일때 1.79eV 임을 보였다. 간접천이형 GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정에 대한 포논 에너지  $h\nu$  대 광흡수율인  $(a h \nu)^{1/2}$  관계는 그림5에 나타내었다. 즉 GaSe 와 GaSe:Er<sup>3+</sup>의 포논 에너지 증가에 따른 흡수율 변화 관계로 부터 에너지 gap 을 구하기 위해 선형대이타 부분의 직선을 그어서  $(a h \nu)^{1/2} = 0$  점과 만나는  $h\nu = E_g$ 인 점에서 에너지 gap을 구하였다. 외삽법을 사용하여 GaSe 단결정의 간접천이형 에너지 gap은 300℃ 일때 1.86eV 이며 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 간접천이형 에너지 gap<sup>[1]</sup>은 300℃ 일때 1.62eV를 나타내고

있으며 그림4와 그림5에서 실험결과를 종합하여 보면 불순물을 첨가한 경우에 단결정의 에너지 gap이 조금더 감소함을 보이고 있다.

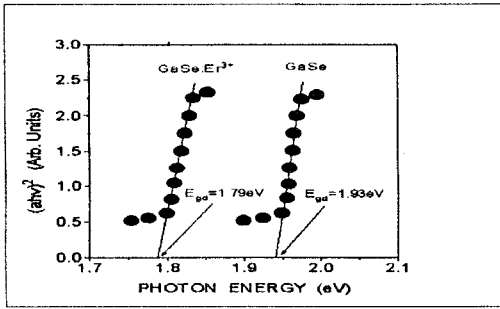


그림4. GaSe and GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 입사광 에너지  $h\nu$  대  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ .

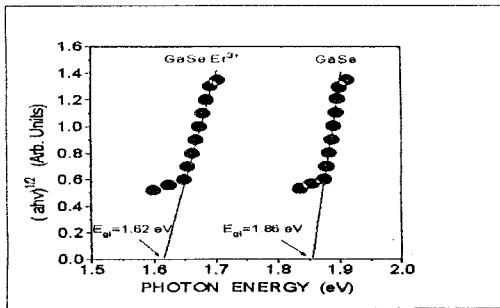


그림5. GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 입사광 에너지  $h\nu$  대  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ .

이러한 현상은 에너지 gap이 적어짐으로 엑시톤 결합 에너지가 적어지고 불순물을 첨가함으로써 기초흡수단이 장파장 영역으로 이동하기 때문으로 생각된다. GaSe 단결정과 불순물을 첨가한 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정에서 Er<sup>3+</sup>에 의한 불순물 광흡수는 값이며 X축은 파장을 나타냈으며 Y축은 흡수 계수를 나타내고 있다.

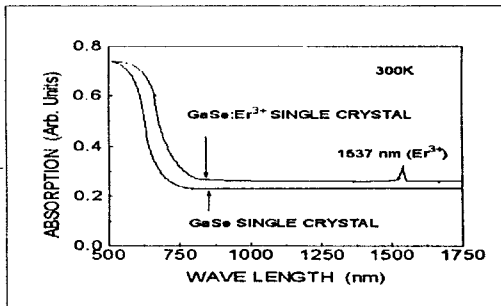


그림6. GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 광흡수 스펙트럼.

300K에서 광흡수 측정은 적분구를 사용하여 확산 반사법으로 측정하였는데 GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 분말의 분광 광밀도의 측정 결과 그림6과 같다. GaSe:Er<sup>3+</sup>의 기초 흡수단

(fundamental absorption edge)는 장파장인 1537nm 영역에 위치하며 첨가한 불순물에 의한 광흡수의 peak는 0.82eV에 나타났으며 첨가한 불순물의 종류에 따라서 peak는 다르게 나타났으며 첨가한 불순물의 종류에 따라서 피크는 다르게 나타날 것으로 생각된다. 이때 erbium를 첨가한 경우 상전이 온도 영역에서 Er<sup>3+</sup> 이온으로 불순물이 존재하여 이 이온의 energy level간의 전이에 의하여 불순물 광흡수 peak가 나타났고 불순물을 첨가함으로써 광 에너지가 낮은 장파장 영역으로 흡수스펙트럼은 이동함을 보이고 있다.

#### 4. 결론

1. Bridgman 방법으로 성장한 GaSe 및 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 X-ray 회절 측정으로 부터 성장된 단결정은 Hexagonal 구조를 가지고 있으며 GaSe 격자상수는  $a=3.751\text{\AA}$ 와  $c=15.942\text{\AA}$ 로 나타났고 Er<sup>3+</sup>를 불순물로 5mol% 첨가한 경우  $a=3.752\text{\AA}$ 와  $c=16.179\text{\AA}$ 으로 불순물을 첨가할때 약간 변화되었다.

2. 상온에서 광흡수 측정으로 부터 환산한 에너지 gap은 간접 전이형의 band gap과 직접 전이형 band gap으로 주어졌으며 직접전이형 일때의 GaSe 단결정의 에너지 gap은 1.93eV 이었으며 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 에너지 gap은 1.79eV 이었다. 또한 간접 전이형 일때의 GaSe 단결정의 에너지 gap은 1.86eV 이었으며 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 에너지 gap은 1.62eV을 나타냈다.

3. 300K 온도 영역에서 광흡수 측정은 적분구를 사용하여 확산 반사법으로 GaSe:Er<sup>3+</sup> 분말의 optical density spectrum으로 부터 GaSe:Er<sup>3+</sup>의 fundamental absorption edge는 장파장인 1537nm 영역에 위치하며 불순물에 의한 광흡수 peak는 0.82eV에 나타났다.

4. GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정에서 불순물 첨가에 의한 Er<sup>3+</sup>이온의 기저준위인 4I<sub>15/2</sub>에서 여기준위인 4I<sub>13/2</sub> 전이로 전자 전이 값이 6505cm<sup>-1</sup>에서 불순물 광흡수 피크가 나타났다.

#### 참고문헌

- [1] C.Kittel, "Introduction to Solid State Physics", M.G.Hill, New York, 1976, Chapter2.
- [2] M.Y.Khan and S.Z.Ali, "Journal of Crystal Growth 49", pp.303, 1980.
- [3] M.Y.Khan and S.Z.Ali, "Journal of Crystal Growth 10", pp.70, 1977.
- [4] P.P.Rymkevich, P.G.Maslov, N.M.Zaitsev, K.V.Paok and V.S.Ban, sov, phys, semiconductor 9, pp.1411, 1976.
- [5] R.c. Fivaz and P.E Schmid, "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure 4", 343, 1978.
- [6] Edward S.Yang, "半導體工學" 三友出版社, pp.161, 1986.
- [7] J.B.Nelson and D.P.Riley, Proc. Phys. Soc. London 57, pp.160, 1945.
- [8] J.I.Pankove, "Optical Process in Semiconductors", Dover Pub. New York, pp.37, 1931.
- [9] J.I.Pankove, "Optical Process in Semiconductors", Dover Pub. New York, pp.35, 1971.