

Erbium 첨가에 의한 GaSe 단결정의 광학적 특성

11-3-4

Optical Properties of Erbium-doped GaSe Single Crystals

이우선*, 김형곤**, 정용호*, 김남오*

(Woo-Sun Lee, Hyung-Gon Kim, Yong-Ho Chung, Nam-Oh Kim)

Abstract

The GaSe:Er³⁺(5mol%) single crystals grown by the Bridgman technique displayed a direct energy gap at 1.79 eV and an indirect energy gap of 1.62 eV at 300 °K. Also an optical absorption peak by impurity was found at 6505 cm⁻¹. The peak identified the origin of the electronic transitions to be between the energy levels of Er³⁺ ions.

Key Words(중요용어): GaSe:Er³⁺, Crystal structure(결정구조), Impurity(불순물), Optical absorption(광흡수), Electron transition(전자전이)

1. 서 론

GaSe는 결정내부에서 층상구조를 갖는 III-VI족 화합물로서 가시광선 영역에서 energy gap을 가지는 광전감도가 높은 광전 반도체로서 특이한 전기적·광학적 특성을 가질것이 예상되는 물질로 단결정 구조^{1,2)} 및 성장 방법에 대한 연구와 더불어 최근에 광전도 특성 밴드 구조³⁾, 광흡수, 전기전도도, 광기전력 특성 그리고 라만(Raman) 산란등의 전기적 및 광학적 특성^{4,5)}에 대한 연구가 이루어졌으나 아직까지는 충분한 연구가 이루어지지 못하여 많은 문제점을 남겨 놓고 있다.

GaSe 단결정의 구조적 결함은 성장과정에서 전위와 스택킹 폴트(stacking fault)로 인하여 생겨나며 전위는 층사이의 약한 결합력 때문에 형성되며 스택킹 폴트는 층사이의 불순물에 의해서 생겨난다. 이와 같은 구조결함은 결정내의 전위를 변화시키며 캐리어의 운동을 국소화 한다. 최근에 불순물에 의한 GaSe 단결정의 밴드갭내에 존재하는 구조적 결함의 에너지 준위는 에너지 준위의 수에 의한 광학적 전

이에 의하여 분류되고 또한 구조적 대칭과 형광물질의 전이로 인하여 흡수대의 위치가 결정된다고 보고되었다⁶⁾. 반도체의 광전특성은 결정결합과 불순물에 의해 영향을 받으며 이는 반도체 물성 규명⁷⁾에 중요한 요인이 된다. GaSe 단결정에 Fe, Ni, Mn, Co 그리고 Cr등의 전이금속 원소를 불순물로 첨가하면 광전도도가 증가하고 넓은 스펙트럼영역에서 발광 중심이 형성된다고 보고된 바 있으며⁸⁾ 결정결합이 광발광 및 광흡수 스펙트럼에 미치는 영향이 연구되었다. 그러나 아직까지 GaSe 단결정에 불순물로 Erbium를 첨가 할 때 결정내부에 형성된 구조적결함에 대한 특성이 규명되어 있지 않다. 또한 III-VI 화합물 반도체는 에너지 밴드 갭에 의한 스위칭 동작이 빠르므로 다양한 반도체 결정의 적층에 의해 초집적회로의 디바이스에 요구되는 처리속도를 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정을 Bridgman 방법으로 성장하여 결정구조를 분석하고자 하며 광흡수, X-회절 및 energy gap을 구하여 GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정의 광학적 특성을 규명하고자 한다.

* : 조선대학교 공대 전기공학과

** : 조선대학교 공업전문대학 전기과

(광주시 동구 서석동 375, Fax: 062-232-9218

E-mail: wslee@ic21a.chosun.ac.kr)

1997년 8월 25일 접수, 1997년 12월 26일 심사완료

2. 실험 및 측정 방법

GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 잉고트(ingot) 합성의 시료 합

성장치는 Fe-Al-Cr 발열체를 사용하여 만든 수평 전기로 내에 스테인레스 스틸관을 넣고 이 관내에 고진공 상태에서 봉입된 합성용 앰플(Ampoule)을 넣어 가열할 수 있게 만들었다. 전기로 중앙 부분 온도를 균일하게 유지하기 위하여 전기로 제작시 발열체선 사이 간격을 조절하였다. 시료합성에 사용한 직경 10 mm×길이 300 mm×두께 2 mm의 투명 석영관 내부를, 왕수와 HF용액으로 세척한후, 2×10^{-6} torr 진공에서 1000 °C로 열처리하여 내부에 남아있는 유기물을 분해하여 완전히 제거 되도록 하였다. 고순도(99.999 %)의 Ga(gallium), Se(selenium)을 화학 조성법으로 청량하고 회투류금속이온 불순물 Er(erbium)을 금속상태의 분말로 5 mol% 양을 합성시 넣고 2×10^{-6} torr 진공으로 봉입하여 합성용 앰플을 만들었다.

봉입된 합성용 앰플은 온도가 거의 일정한 수평관상 전기로에 넣고 전기로의 온도를 50 °C/hr의 속도로 300 °C까지 승온 시킨 후 증기압의 증가에 의한 앰플의 파괴를 막기 위하여 이 온도에서 24시간 동안 유지시켰다. 300 °C에서 반응시킨 후 증기압의 상승을 막기 위하여 50 °C/hr의 속도로 온도상승을 시켜 600 °C까지 승온시킨 후 24시간 반응 시킨 다음 50 °C/hr 속도로 900 °C로 승온시켜 이 온도에서 충분히 반응되도록 50시간 동안 유지시켰다. 이와 같이 900 °C에서 완전히 용융시킨 다음 실온까지 서냉하여 GaSe 및 불순물 Er을 첨가한 GaSe:Er³⁺ 인고트를 얻었다. 이 때 합성시 균일한 화합물이 만들어지도록 하기 위하여 앰플을 2.5 rpm의 속도로 좌·우로 회전시켜 주었다. 그리고 GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정 성장에 사용한 수직 브릿지만(bridgman) 전기로 Fe-Al-Cr 발열체를 직경 25 mm인 자기관에 감고 그 위에 알루미늄을 두께 100 mm로 쌓아서 전기적 열적 절연상태를 유지하여 만들었다.

전기로의 길이는 600 mm 정도이고 전기로의 온도 분포 조절은 자기관에 감은 열선 간격을 조절함으로써 이루어졌다. 합성된 시료의 인고트를 깨끗이 세척된 석영관에 각각 넣고 2×10^{-6} torr의 진공에서 진공 봉입하여 단결정 성장용 앰플을 만들었다. 이 결정 성장용 앰플 강하속도를 1~15 mm/hr까지 변화시킬 수 있도록 소형모터를 장치하여 만들었다. 단결정 성장용 앰플을 브릿지만 전기로의 최고 온도점에 위치하도록 하고 900 °C로 상승후 20시간 동안 용융시킨 후 2 mm/hr의 속도로 천천히 하강시켜 단결정을 성장시켰다. 또한 브릿지만 방법으로 성장된 GaSe와 GaSe:Er³⁺ 단결정의 결정구조는 분말 X-ray 회절 방법으로 구하였다. 측정장치로 X-ray

diffractometer(XRD, Rigaku, Gigerflex, Japan)를 사용하여 X-ray 회절무늬를 얻었다. 이때 X-ray 파장이 1.5405 Å인 Cu-K α 선을 사용하여 측정각 2 θ 를 10°~90°영역에서 X-ray 회절 피크를 기록하였다. X-ray 회절에 나타난 각각 회절 피크는 Bragg 식

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

를 만족하며 여기서 d는 두 면간의 간격, λ 는 X선 파장, θ 는 X선 반사각 n은 정수이다.

결정화된 GaSe와 GaSe:Er³⁺ 단결정은 육방구조를 가지므로 면간거리 d와 격자상수 a, b 그리고 c의 관계식은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

여기서 h.k.l은 Miller 지수이다. 격자상수 값은 식(1)에서 구한 d값과 면지수값을 식(2)에 대입하여 결정한다. 이 때 격자상수 값은 θ 값에 따라 보정해야 하며 다음과 같은 방법을 사용했다. 즉, 식(1)의 양변을 미분하면 다음과 같다.

$$\Delta \lambda = 2(\Delta d) \sin \theta + 2d \cos \theta (\Delta \theta) \quad (3)$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cot \theta (\Delta \theta) \quad (4)$$

사용된 X선 파장은 단일 파장이므로 $\Delta \lambda = 0$ 이고 식(4)는 다음과 같이 된다.

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta (\Delta \theta) \quad (5)$$

따라서, θ 가 90°에 가까워짐에 따라 $\cot \theta$ 가 0에 가까워지므로 $\Delta \theta/d$ 가 0에 근사되어 $\theta = 90^\circ$ 부근에서의 반사에 의해서 얻어진 피크들로부터 격자상수를 계산하면 오차를 줄일 수 있다. 그러나 실제로 $\theta = 90^\circ$ 에서 관측이 불가능하므로 θ 의 여러 값에 대하여 격자상수를 구하고 그 결과를 $\theta = 90^\circ$ 에 접근시키는 방법이 사용된다. Nelson-Riley의 보정식^[9]에 의하여 격자상수는 다음식과 같이 일차 비례함을 나타낸다.

$$f(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{2} \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right) \quad (6)$$

식(2)을 사용해 구한 격자상수 값들은 식(6)의 함수를 사용하여 외삽법으로 격자상수 값을 구한다. 그리고 광흡수 측정은 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3501)를 사용하였다. GaSe와

GaSe:Er³⁺ 단결정을 분말로 하여 2×2 cm의 크기로 시료를 제작하여 sample holder에 부착하고 cryogenic system을 장착한 광흡수 측정 장치를 사용하여 300 K의 상온에서 500 nm~2000 nm의 파장 영역까지 공기를 매개체로 하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

GaSe 및 GaSe:Er³⁺ (5 mol%) 단결정의 결정구조를 규명하기 위하여 전이금속을 불순물로 첨가하여 성장된 GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정 분말을 X-ray diffractometer를 사용하여 X-ray 회절선을 측정한 결과를 그림 1에 보였다.

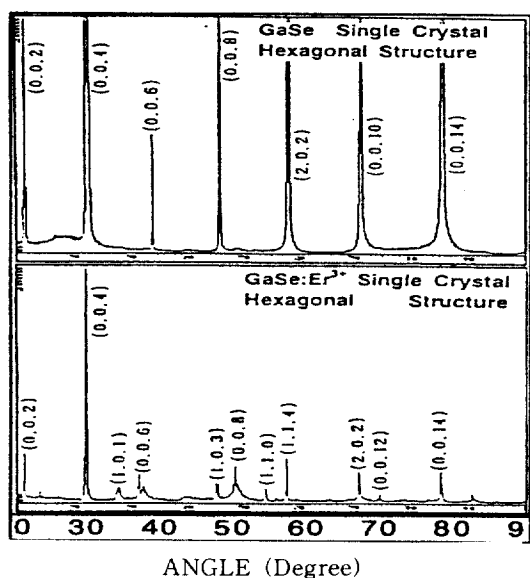


그림 1. GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정 분말의 X-ray 회절무늬.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of GaSe and GaSe:Er³⁺ single crystal powders.

GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정 분말에 대한 X-ray 회절선에서 GaSe 구조는 (002), (004), (006), (008), (202), (0010) 그리고 (0014)면에서 X-ray 회절선이 나타났으며 GaSe:Er³⁺ 구조는 (002), (004), (101), (006), (103), (008), (110), (114), (202), (0012) 그리고 (0014)면에서 X-ray 회절 피크가 나타나고 특히 (004)면에서 Peak가 뚜렷이 나타난것은 불순물이 첨가됨으로써 회절면과 회절면의 강도 및 위치의 변화

가 있음을 나타냈다. (006)면과 같이 강도가 적어지는 이유는 전이금속인 불순물을 첨가함으로써 다중인자와 구조인자에 의한 결정결함에 의한 탄성계수에 따른 간섭성 산란의 영향 때문으로 고려된다.

GaSe 및 GaSe:Er³⁺ (5 mol%) 단결정의 격자상수를 면지수 h, k, l 과 면간격 d 값을 측정한 회절각 θ 에 대하여 Nelson-Riley 보정식에 의해 외삽법으로 구하여 그림 2와 그림 3에 나타내었다. GaSe 단결정 격자상수는 a = 3.751 Å 과 c = 15.931 Å 이었으며 불순물을 첨가한 GaSe:Er³⁺ (5 mol%) 단결정 격자상수는 a = 3.752 Å 과 c = 16.179 Å 을 나타내었다.

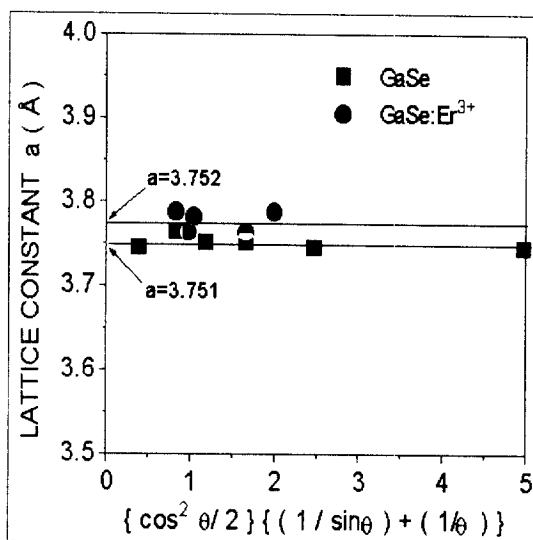


그림 2. GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정의 격자상수 a(Å).

Fig. 2. The lattice constants a's(Å) of GaSe and GaSe:Er³⁺ single crystals.

Nelson-Riley 보정식 값이 증가함에 따라서 GaSe 및 GaSe:Er³⁺ (5 mol%)의 단결정 격자상수 a, c가 변화됨을 나타내고 있다. 이 값을 분말시료 패턴의 국제적 기준 카드[Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card=JCPDS CARD(37-931)]의 GaSe에 격자상수값 a = 3.750 Å, c = 15.950 Å와 비교하면 조금씩 차이가 있으나 유사한 값을 나타내었다. 이 값의 차이는 전이금속 불순물이 Hexagonal 구조에 영향을 주기 때문에 나타나며 본 실험에서 성장된 단결정은 양질의 단결정임을 알 수 있다.

GaSe에 불순물 Er³⁺를 첨가한 경우의 광흡수 특성을 알기 위해 Hexagonal 구조인 GaSe 및 GaSe:Er³⁺

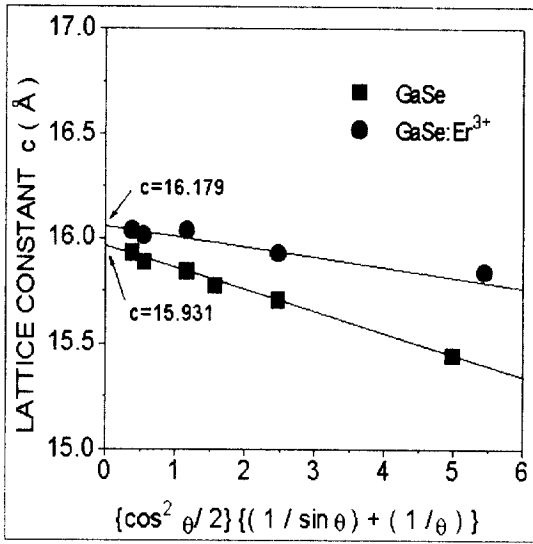


그림 3. GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정의 격자상수 c (Å).

Fig. 3. The lattice constants c's(Å) of GaSe and GaSe:Er³⁺ single crystals.

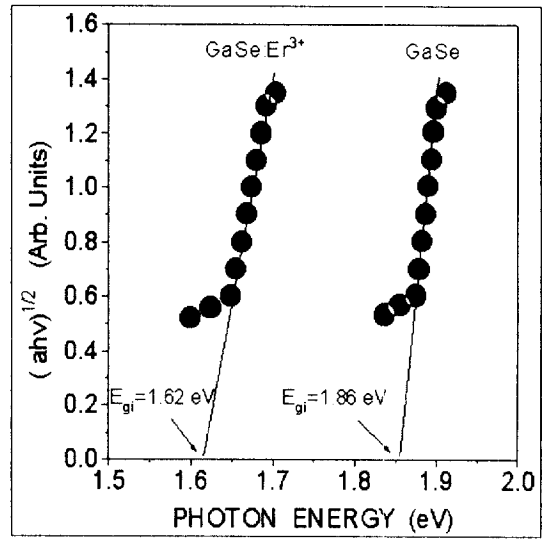


그림 5. GaSe와 GaSe:Er³⁺ 단결정의 입사광 에너지 $h\nu$ 대 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 관계

Fig. 5. Plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. the incident photon energy $h\nu$ in GaSe and GaSe:Er³⁺ single crystals.

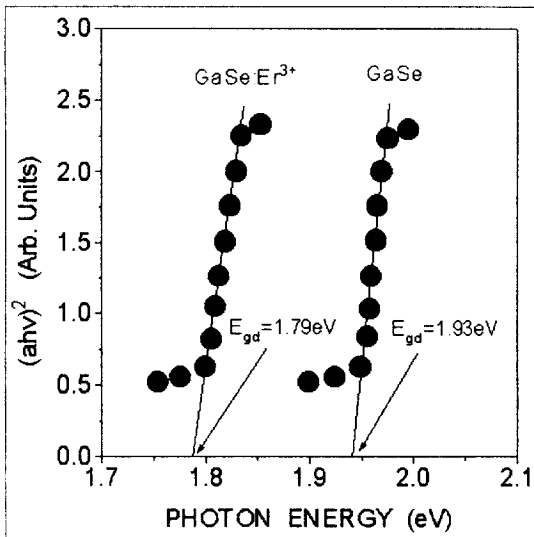


그림 4. GaSe와 GaSe:Er³⁺ 단결정의 입사광 에너지 $h\nu$ 대 $(\alpha h\nu)^2$ 의 관계.

Fig. 4. Plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs. the incident photon energy $h\nu$ in GaSe and GaSe:Er³⁺ single crystals.

단결정에 대한 포톤 에너지 ($h\nu$) 대 직접천이형 $(\alpha h\nu)^2$ 관계와 간접천이형 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 관계의 광밀도 스펙트럼을 측정하여 그림 4와 그림 5에 나타내었고, 그 결과로 GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정의 광학적 에너지 갭을 구하였다. 이 때 X축은 입사광 에너지를 나타내고 있으며 Y축은 흡수계수를 나타내고 있다. 그림 4는 GaSe와 GaSe:Er³⁺의 포톤에너지 증가에 따른 광흡수계수 데이터중의 선형데이터 부분의 직선을 그어서 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 점과 만나는 $h\nu = E_g$ 인 점에서 에너지 갭을 구하였다. 300 °C 인 경우 외삽법을 사용하여 구한 GaSe 단결정의 직접천이형 에너지 갭^[10]은 1.93 eV 이며 GaSe:Er³⁺ 단결정의 직접천이형 에너지 갭은 1.79 eV 임을 보였다.

그림 5은 GaSe와 GaSe:Er³⁺의 포톤에너지 증가에 따른 광흡수계수 데이터중의 선형데이터 부분의 직선을 그어서 $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ 점과 만나는 $h\nu = E_g$ 인 점에서 에너지 갭을 구하였다. 이 때 300 °C 인 경우 외삽법을 사용하여 구한 GaSe 단결정의 간접천이형 에너지 갭은 1.86 eV 이었고 GaSe:Er³⁺ 단결정의 간접천이형 에너지 갭^[10]은 1.62 eV를 나타내고 있으며 그림 4와 그림 5의 실험결과를 종합하여 보면 불순물을 첨가한 경우에 단결정의 에너지 갭이 조금

더 감소함을 보이고 있다. 이러한 현상은 에너지 갭이 적어짐으로 엑시톤 결합에너지가 적어지고 불순물을 첨가함으로써 기초 흡수단(fundamental absorption peak)이 장파장 영역으로 이동하기 때문으로 고려된다.

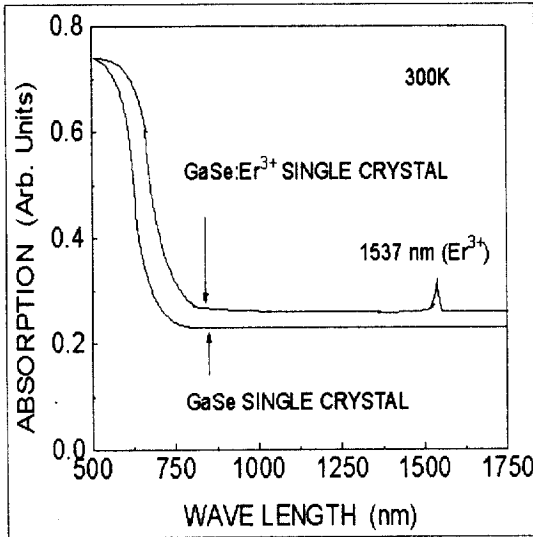


그림 6. GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정의 광흡수 스펙트럼.

Fig. 6. The optical absorption spectra of GaSe and GaSe:Er³⁺ single crystals.

300 K에서 광흡수 측정은 적분구를 사용하여 확산 반사법으로 측정하였는데 GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 분말의 분광 광밀도의 측정 결과는 그림 6과 같으며 X축은 파장을 나타냈으며 Y축은 흡수계수를 나타내고 있다. GaSe:Er³⁺의 기초 흡수단(fundamental absorption peak)는 장파장인 1537 nm 영역에 위치하며 첨가한 불순물에 의한 광흡수의 피크는 0.81 eV에 나타내고 있다. 첨가한 불순물의 종류에 따라서 피크는 다르게 나타날 것으로 생각된다. 이 때 Erbium을 첨가한 경우 상전이 온도영역에서 Er³⁺ 이온으로 불순물이 존재하여 이 이온의 에너지 레벨간의 전이에 의하여 불순물 광흡수 피크가 나타났고 불순물을 첨가함으로써 광 에너지가 낮은 장파장 영역으로 흡수 스펙트럼이 이동함을 보여주고 있다.

그림 7은 GaSe:Er³⁺ 단결정에서 Er³⁺ 이온의 4f¹¹ 상태간의 여기과정으로 에너지 준위를 나타내고 있다. 이 때 희토류금속인 Erbium 첨가에 의해 나타내는

불순물 광흡수 피크는 발광중심의 형광체로 Er³⁺ 이온의 기저준위인 4I_{15/2}에서 여기준위인 4I_{13/2} 전이로 6505 cm⁻¹ (1537 nm)에서 불순물 광흡수 피크가 나타나고 있음을 확인 할 수 있었다.

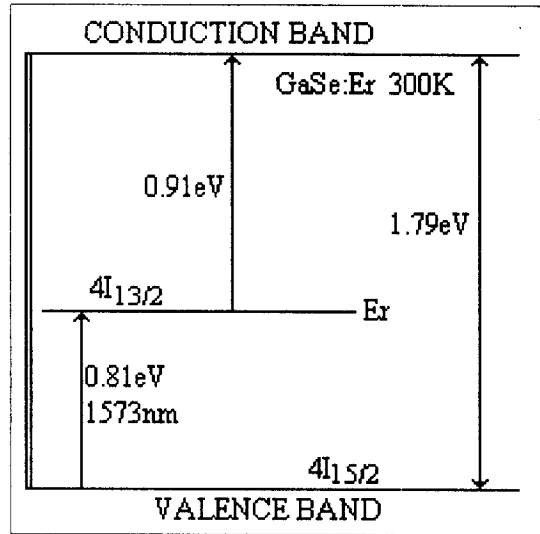


그림 7. GaSe:Er³⁺ 단결정의 Er³⁺ 에너지 준위.

Fig. 7. The energy band levels of Er³⁺ in GaSe:Er³⁺ single crystals.

GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정의 표면구조는 그림 8과 같다. 이 때 표면구조 사진은 SEM(JEOL, JSM5400)을 사용하여 분석하였다. 측정시 4×10⁻⁴ Torr 상태에서 시료를 코팅하여 1000배의 배율로 상온(299 K)에서 단색광을 조사하여 찍은 사진인데 그림 8(a)는 GaSe 단결정의 표면사진이고 그림 8(b)는 GaSe:Er³⁺ 단결정의 표면사진인데 900℃에서 용융시킨 단결정 앰플로 X-ray 회절에서 보는 바와 같이 육방구조로 불순물 Erbium이 규칙적인 배열을 나타내고 있음을 확인하였다.

Bridgman 방법으로 성장한 GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정의 성분 및 조성은 EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)를 분석하여 구하였다. GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정의 에너지 분산 X선 분광법(EDX) spectrum은 Gallium, Selenium 그리고 불순물인 Erbium의 L-선과 X-선 특성을 사용하였으며 99.999% 순도를 갖는 Gallium, Selenium 그리고 Erbium 원소에서 나오는 X-선 특성을 기준으로 하였다. GaSe 단결정의 경우에는 그림 9(a)와 같고,



그림 8. GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정의 표면구조.
 Fig. 8. SEM images of GaSe and GaSe:Er³⁺ single crystals.

GaSe:Er³⁺ 단결정의 경우에는 그림 9(b)와 같이 EDX spectrum을 나타내고 있으며 Gallium, Selenium 그리고 Erbium을 나타내는 뚜렷한 X-선 특성 피크를 나타내었으며 양질의 단결정임을 보였다.

4. 결 론

Bridgman 방법으로 성장한 GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정의 X-ray 회절 측정으로부터 성장된 단결정은 Hexagonal 구조를 나타내었으며 GaSe 격자상수는 a = 3.751 Å, c = 15.931 Å로 나타났고 Er³⁺ 을 불순물로 5 mol% 첨가한 경우 a = 3.752 Å와 c = 16.179 Å으로 되어서 불순물로 Erbium 첨가시 격자상수는 약간 증가함을 보였다. 상온에서 광흡수 측정으로부터 환산한 에너지 갭은 직접천이형인 경우 GaSe 단결정의 에너지 갭은 1.93 eV 이었으며 GaSe:Er³⁺ 단

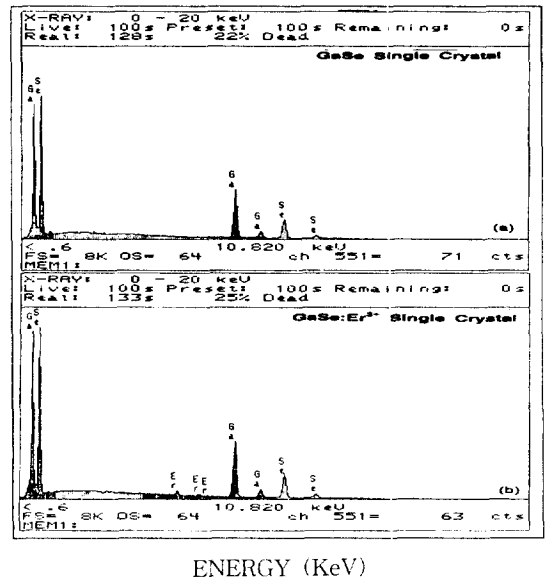


그림 9. GaSe 및 GaSe:Er³⁺ 단결정의 조성 분석 스펙트럼.
 Fig. 9. EDX spectra of GaSe and GaSe:Er³⁺ single crystals.

결정의 에너지 갭은 1.79 eV 이었고 또한 간접천이형일 때의 GaSe 단결정 에너지 갭은 1.86 eV 이었으며 GaSe:Er³⁺ 단결정 에너지 갭은 1.62 eV을 나타내어서 Erbium 첨가시 에너지 갭은 감소하는 경향을 보였다. 300 K 온도영역에서 광흡수 측정은 적분부를 사용하여 확산 반사법으로 GaSe:Er³⁺ 분말의 광흡수 피크는 0.81 eV 이었으며 장파장인 1537 nm 영역에 위치하였다. GaSe:Er³⁺ 단결정에서 불순물 첨가에 의한 Er³⁺ 이온의 기저준위인 4I_{15/2}에서 여기준위인 4I_{13/2} 전이로 6505cm⁻¹에서 불순물 광흡수 피크가 나타났다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

참 고 문 헌

1. M.Y.Khan and S.Z.Ali, "Journal of Crystal Growth 49", pp.303, 1980.

2. M.Y.Khan and S.Z.Ali, "Journal of Crystal Growth 10", pp.70, 1977.
3. J.L.Shay and J.H.Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductor: Growth, Electronic Properties, and Applications.(pergam on press, New York, 1975) pp.118).
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. W.A.Albers, Jr; Phys. Rev. Lett. 23 pp.410, 1969.
7. R.A.Smith, "Semiconductors", pp.46-51, 1986.
8. Yu.P.Gnatenko, Z.D.Kovalyuk. and P.A. Skubenko; Phys. Stat. Sol. (b)106, 621, 1981.
9. J.B.Nelson and D.P.Riley, Proc. Phys. Soc. London 57, pp.160, 1945.
10. J.I.Pankove, "Optical Process in Semiconductors", Dover Pub. New York, pp.35-37, 1971.