

Erbium 도핑된 p-GaSe 단결정의 홀 효과 특성

이우선\* · 오금곤\* · 정용호\*\* · 정창수\*\*\* · 손경춘\* · 김남오\*  
 \*조선대학교 전기공학과 · \*\*서강정보대학 열냉동과 · \*\*\*한국전력공사

Hall-effect properties of single crystal semiconductor p-GaSe dopes with Er<sup>3+</sup>

Woo-Sun Lee\* · Guem-Kon Oh\* · Young-Ho Chung\*\* · Chang-Soo Jung\*\*\* · Kyeong-Choon Son\* · Nam-Oh Kim\*  
 \*Chosun Univ. Electric eng. · \*\*Seogang Coll. · \*\*\*Korea Electric Power co.

**Abstract** - Optical and electrical properties of GaSe:Er<sup>3+</sup> single crystals grown by the Bridgeman technique was investigated by using optical absorption and Hall-effect measurements. The Hall coefficients were measured by using a high impedance electrometer in the temperature range from 360K to 150K. The temperature dependence of hole concentration shows the characteristic of a partially compensated p-type semiconductor. carrier density(N<sub>H</sub>) of GaSe doped with Erbium was measured about 3.25×10<sup>16</sup> [cm<sup>-3</sup>] at temperature 300K, which was high than undoped specimen. Photon energy gap (E<sub>g</sub>) was measured about 1.79eV.

까지 서냉하여 ingot를 얻었다. 합성된 시료의 ingot를 깨끗이 세척된 석영관에 각각 넣고 2×10<sup>-6</sup>torr의 진공에서 ampoule을 제작하여, Bridgeman 전기로의 최고 온도점에 위치하도록 하고 900℃로 상승 후 20시간동안 용융시킨 후 2mm/hr의 속도로 하강시켜 그림 1과 같은 단면사진을 가진 단결정을 성장시켰다.

단결정을 쪼개고 연마하여 3×3×0.2mm인 단결정 샘플을 준비하여, Hall 농도(N<sub>H</sub>), Hall 이동도(μ<sub>H</sub>)를 측정하는데 일반적으로 사용되는 VDP(Van der Pauw)법을 이용하였다. Hall 계수는 360K~150K의 온도범위에서 DC법과 고저항 전위계를 사용하여 Hall 전압과 Hall 계수를 측정하였다. 표본은 다양한 형태를 취할 수 있다. 표본의 형태 중 제작이 용이하고 오차도 최소화 할 수 있는 샘플을 그림 1과 같이 제작하였다. 접점은 둘레 길이의 1/20보다 충분히 작고 경계선에 가깝게 위치시켰으며, 샘플은 두께는 둘레의 1/15보다 작고 ±1%로 일정하도록 연마하였다. 측정기는 HL5500PC (Bio-Rad)를 이용하였고 자극의 간격은 33.4mm를 유지하면서 이루어졌다. 전류는 z축에 수직으로 흘렸고, 0.3T의 자장을 샘플에 수평 방향으로 가하였다. 저항접점은 낮은 온도에서 쉽게 녹는 Indium을 사용하였고 그림 1과 같은 위치에 메탈 마스크를 통하여 진공증착 하였으며, N<sub>2</sub>가스를 공급하며 합금노(RC2400)에서 3분 동안 250℃로 어닐링하였다. VDP 샘플의 기하학적 인 불균형을 최소화하기 위해 자극(N,S)의 방향과 접점을 접점의 위치를 번갈아 가며 측정하였으며 이 값들을 평균화하여 Data를 산출하였다.

1. 서 론

III-VI족 화합물 반도체인 GaSe는 상온에서 2.0eV 정도의 비교적 넓은 밴드갭을 가지고 있어 가시범위에서 광전자 소자로 응용하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있으며, [1] 도펀트로서 Er<sup>3+</sup>이온은 4족에 있어서 4<sup>1</sup>I<sub>3/2</sub> → 4<sup>1</sup>I<sub>5/2</sub>로 전이되는 Erbium은 1.54μm에서 발광하는 특성을 갖고며, 주재료보다는 반도체의 밴드갭 에너지와 온도에 의존한다고 밝혀졌다. [4] III-VI족 화합물 GaSe에 I, II, VII(Zn, Cd, Mn)족 원소를 도핑한 p-GaSe의 광학적 및 전기적 특성은 이미 연구되었으나, [2], [3] GaSe에 Erbium 이온을 도핑한 p-GaSe의 특성은 아직 명확히 규명되지 않았다. 따라서 본 논문에서는 Erbium이 도핑된 GaSe 단결정을 성장하고 광학적 특성을 측정하기 위해 에너지 갭, XRD 그리고 표면분석을 하였으며, 전기적인 특성은 Hall-effect를 이용하여 Hall 계수와 홀 농도 그리고 Hall 이동도를 GaSe와 GaSe:Er<sup>3+</sup>를 비교하여 연구하였다.

2. 실험

GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정은 Bridgeman법으로 성장시켰다. 고순도(99.999%)의 Gallium, Selliium을 화학 조성법으로 칭량하고 회토류 금속이온 불순물 Erbium을 금속상태의 분말로 5mole%를 합성시 넣고 2×10<sup>-6</sup>torr 진공으로 봉입하여 합성용 ampoule을 만들었다. 봉입된 합성용 ampoule은 온도 구배가 거의 일정한 수평관 상전기로에 넣고 전기로의 온도를 50℃/hr의 속도로 300℃까지 승온시킨 후 증기압의 증가에 의한 ampoule의 파괴를 막기 위하여 이 온도에서 24시간 동안 유지시켰다. 300℃에서 반응과 증기압을 감소시킨 후 다시 50℃/hr의 속도로 600℃까지 승온시킨 후 24시간 반응시킨 다음 50/hr 속도로 900℃로 승온시켜 이 온도에서 충분히 반응되도록 50시간동안 유지시켰다. 이와 같이 900℃에서 완전히 용융시킨 다음 실온

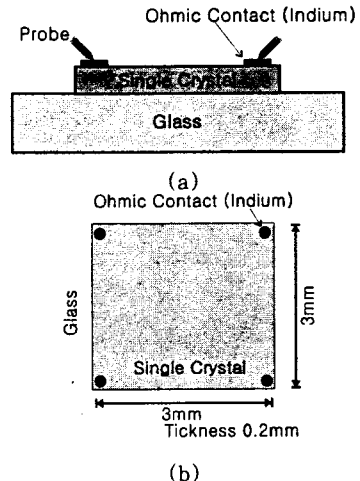
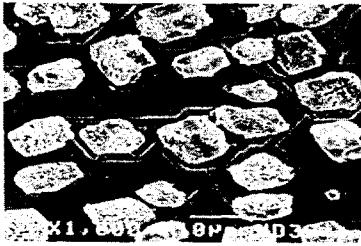
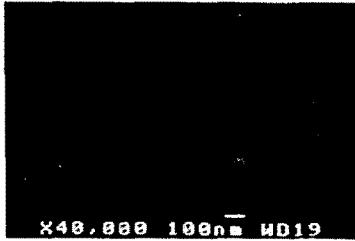


Fig. 1 The schematics of sample for measurement in the Hall measurement system (a) Cross-sectional view, (b)Top view



(a)



(b)

Fig. 2 SEM image of GaSe:Er<sup>3+</sup> (a) single crystal, (b) thin film

### 3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 SEM을 사용하여 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정상태와 박막시료의 표면사진을 나타낸 것이다.  $4 \times 10^{-4}$  torr 상태에서 시료를 코팅하여 1,000배의 배율로 상온(300K)에서 단색광을 조사하여 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정을 찍은 사진이다. 단결정상태와 박막상태의 입자들의 크기와 구조의 변화를 본 SEM 사진으로 그림 (a)는 900°C에서 용융시킨 단결정은 육방구조로, 불순물인 Erbium이 규칙적인 배열을 보이고 있다. 그러나 그림 (b)는 GaSe:Er<sup>3+</sup>로 진공증착된 박막으로 (a)의 단결정상태와 비교하여 보면 분상의 구조가 다르고 불규칙한 모양의 부정형 입자들의 장거리질서가 없고 결정입계가 없으며 무질서한 격자구조를 이루고 있는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 이유는 비정질 성분계인 Se의 영향으로 인한 구조상의 결함과 증착시의 기판온도가 낮은 온도에서 승화되어서 단결정상태로 되지 못하고 비정질상태의 구조를 갖는다고 생각된다.

그림 3은 300K에서 단결정 GaSe와 GaSe:Er<sup>3+</sup>의 PL(Photo luminescence 스펙트럼을 나타내고 있다.  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 의 관계를 식 (1)로부터 외삽을 사용하여 입사광 에너지  $h\nu$ 의 축상에서 =0인 점을 구하여 GaSe 및 GaSe에 불순물 Er<sup>3+</sup>을 첨가한 경우 광흡수 특성의 포톤 에너지  $h\nu$ 대  $(\alpha h\nu)^2$ 인 관계를 나타내고 있으며 GaSe 단결정의 직접전이형 에너지 갭은 1.93eV를 나타내고 있으며 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정은 1.79eV를 나타내고 있다. 이 결과로부터 불순물을 첨가한 경우에 단결정의 에너지 갭이 조금 감소함을 알 수 있었다.

$$(\alpha h\nu)^2 = A_{10}(h\nu - E_{gd}) \quad (1)$$

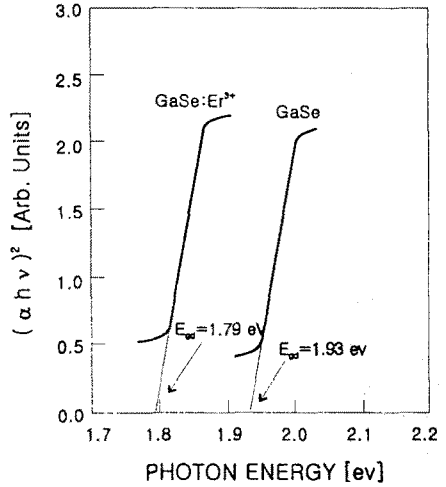
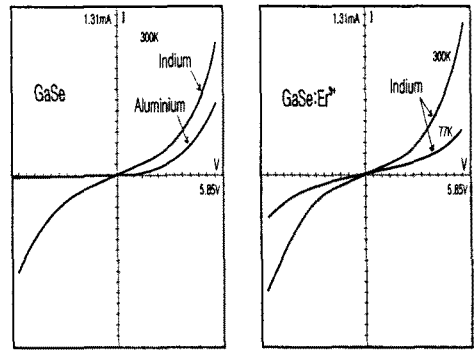


Fig. 3 Plot of  $(\alpha h\nu)^2$  vs. the incident photon energy  $h\nu$  in GaSe and GaSe:Er<sup>3+</sup> single crystal



(a)

(b)

Fig. 4 The I-V characteristics the semiconductive GaSe:Er<sup>3+</sup> single crystal in the Ohmic contact

GaSe:Er<sup>3+</sup>에 Indium을 증착한 시편의 전기적인 특성을 측정하기 위해 먼저 반도체와 금속간의 최적의 저항 접촉을 만들었다. 같은 조건의 시편에 전극으로 인듐과 알루미늄을 증착한 결과 알루미늄 접점에서는 그림 4 (a)에서 나타난 것처럼 알루미늄의 경우 역방향 전류의 흐름이 없는 쇼트키 현상이 발생하였으며, 이는 접점 사이에서 전하 공핍과 표면의 불순물 영향으로 생겨 나타난 결과라고 생각된다. 반면 GaSe:Er<sup>3+</sup>의 경우 인듐을 증착한 접점에서는 그림 4 (b)와 같이 전하 축적으로 인하여 3상한 영역에서도 역방향 전류가 흐르는 저항 접촉이 나타났다. 300K에서는 I-V특성이 비선형이나 선형에 가까운 비교적 양호한 저항 특성을 보였으며, 77K일 때도 저항 접촉이 나타났으나 소수캐리어 주입, 신호왜곡, 입력 오프셋과 같은 영향이 실험의 결과에 약간의 오차로 작용할 것으로 생각된다. 접점의 크기와 어닐링시간은 지름이 1mm, 3분으로 하여 실험하였다.

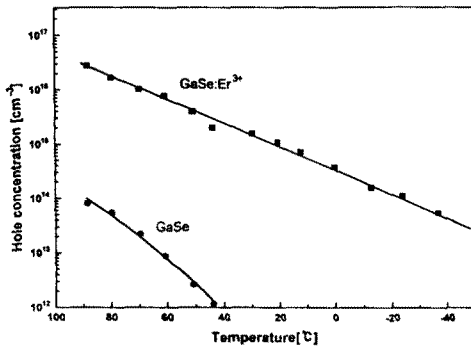


Fig. 5 Hole concentrations of reciprocal temperature for GaSe and GaSe:Er<sup>3+</sup> single crystal

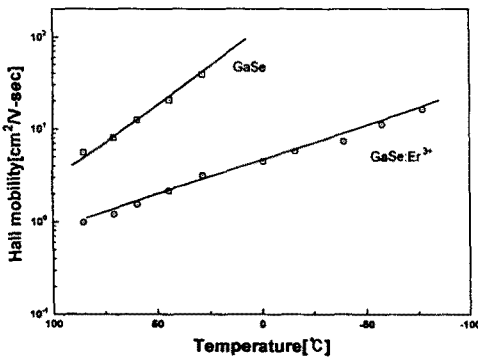


Fig. 6 The temperature dependence of mobility in GaSe:Er<sup>3+</sup> single crystal

성장한 단결정의 온도 의존성을 알아보기 위해 LN<sub>2</sub> cryostat를 이용하여 온도를 가변하면서 Hall 계수와 비저항을 측정하였고 이를 이용하여 홀 농도와 이동도를 구하였다. 그림 5, 6은 그 측정 결과를 나타낸 것이다. 그림 5에서 GaSe(2)의 홀 농도의 온도 의존성은 온도가 감소함에 따라 급격한 감소를 보이는 반면 Erbium이 도핑된 결정에서는 도핑되지 않은 샘플에 비하여 안정한 값을 보이고 있다. 320K에서 GaSe:Er<sup>3+</sup>의 비저항이  $5.26 \times 10^2 (\Omega \text{cm})$ , 이동도는  $5.87 (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S})$ 이며 농도는  $3.25 \times 10^{16} (\text{cm}^{-3})$ 를 나타내었으며, GaSe는  $2.83 \times 10^{13} (\text{cm}^{-3})$ 를 나타내었다.

그림 6은 GaSe와 GaSe:Er<sup>3+</sup>에서 Hall-effect 측정으로부터 얻어진 Hall 이동도를 나타내었다. 320K에서 GaSe 단결정의 경우는  $5.87 (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S})$ 를 나타냈으며 GaSe에 불순물 Er<sup>3+</sup>을 첨가한 경우는  $0.725 (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S})$ 의 값이 측정되었다. GaSe의 경우가 GaSe:Er<sup>3+</sup>보다도 Hall 이동도가 높게 나타났는데 GaSe에 Erbium 도핑으로 캐리어의 수가 증가하기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 GaSe 및 GaSe에 불순물 Er<sup>3+</sup>을 첨가한 단결정의 특성을 평가하기 위해 에너지 갭, XRD 그리고 표면분석을 하였으며, 연마한 단결정에 인듐을 증착하여 I-V 특성을 조사하였으며, Hall 계수와 비저항

를 측정하여 홀 농도와 이동도를 구하였다. 그 결과는 다음과 같다.

- 1) GaSe 및 GaSe에 불순물 Er<sup>3+</sup>을 첨가한 경우 광흡수 특성의 포톤 에너지  $h\nu$ 대  $(ah\nu)^2$  관계를 나타내고 있으며 GaSe 단결정의 직접전이형 에너지 갭은 1.79eV를 나타내고 있다. 불순물을 첨가한 경우에 단결정의 에너지 갭이 조금 감소함을 보였다.
- 2) GaSe:Er<sup>3+</sup>의 저항 접촉에 알루미늄보다 인듐이 더 적합하였고 Hall 효과를 측정시 그 결과 값에 영향이 적었다.
- 3) GaSe의 홀 농도는 온도가 감소함에 따라 급격히 감소를 보이는 반면 Erbium이 도핑된 결정에서는 온도의 영향이 적어 안정한 값을 보였다.
- 4) GaSe 및 GaSe에 불순물 Er<sup>3+</sup>을 첨가한 경우, 300K일 때 홀 농도는 각각  $3.25 \times 10^{16} (\text{cm}^{-3})$ ,  $2.83 \times 10^{13} (\text{cm}^{-3})$ 이었으며, Hall 이동도는 각각  $5.87 (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S})$ ,  $0.725 (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S})$ 의 값이 측정되었다.

#### (참고 문헌)

- [1] A. G. Kyazym-zade, R. N. Mekhtieva, and A. A. Akhmedov, Sov. Phys. Semicond. 25, 840 (1991)
- [2] S. Shigetomi, T. Ikari, H. Nakashima, J. Appl. Phys. 74(6)
- [3] S. I. Lee, S. R. Hahn, C. H. Chung, S. H. Yun, and W. T. Kim, Solid State Commun. 60, 453 (1986)
- [4] P. N. Favennec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonner and Y. Le Guillou, Electron. Lett., 25, 718 (1989)
- [5] L. J. van der pauw, Philips Res. Rept., 13 (1958)
- [6] Ph. Schmid, J.P. Voitchovsky, and A. Mercier, Phys. Status Solidi