

부유대역법을 이용한 단결정Ga₂O₃의 광학적 특성

김진기*·김종수*·김광철**†

*부경대학교 융합디스플레이공학과, **†한국기술교육대학교 교양학부 물리학과

Optical Properties of Ga₂O₃ Single Crystal by Floating Zone Method

JinGi Gim*, Jongsu Kim* and Gwangchul Kim**†

*Department of Display Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea,

**†Physics Department, School of Liberal Arts, KOREATECH Cheonan 31253, Republic of Korea

ABSTRACT

The Ga₂O₃ single crystal was grown through a floating zone method, and its structural and optical properties were investigated. It has a monoclinic crystal structure with a (100) crystal orientation and an optical band gap energy of 4.6 eV. It showed an average transmittance of 70% in the visible region. At room temperature, its photoluminescent spectrum showed three different peaks: the ultraviolet at 360 nm, the blue-green at 500 nm, and the red peaks at 700 nm. Especially, at liquid nitrogen temperature, the ultraviolet peak was optically active while the others were quenched.

Key Words : Ga₂O₃, Single crystal, Floating zone, Image furnace, Photoluminescence, Transmittance, Raman

1. 서 론

Ga₂O₃는 bandgap energy가 약 4.8~4.9 eV로 wide gap 반도체로서 광 검출기, 쇼트키 다이오드 등 전력 소자로 흔히 쓰인다. 또한 Ga₂O₃는 내부결함 및 불순물에 의한 전자전이에 기인한 발광 특성이 나타나는 물질이다. Ga₂O₃는 도핑 되지 않았을 때 Band to Band Transition 과정에서 Self trapped Hole(STH)에 기인한 자외선, Vo(Oxygen Vacancies), V_{Ga}(Gallium Vacancies)에 의한 청색, 녹색 영역의 다양한 발광 스펙트럼이 관찰되었고 광발광(Photoluminescence) 소자로 연구되어 왔다. 또한 Ga₂O₃는 화학적, 열적 안정성으로 황화물 기반을 대신해서 박막 전계 발광(TFEL) 디스플레이에 적용할 형광체 물질로 주목받고 있다. 특히 희토류로 도핑 된 Ga₂O₃는 양자 효율과 다양한 발광 색상으로 광발광(Photoluminescence) 및 전계발광 (Electroluminescence)

소자의 발광물질로 연구되어 왔다. Ga₂O₃는 Eu³⁺ 도핑 시 Eu³⁺의 ⁵D₀-⁷F₂ 천이에 기인하는 612 nm의 적색 발광, Ga₂O₃는 Tb³⁺ 도핑 시 Tb³⁺의 ⁵D₄-⁷F₃, ⁷F₄, ⁷F₅, ⁷F₆천이에 기인하는 490 nm, 546 nm, 587 nm, 624 nm의 발광 스펙트럼이 관측되었다.[1] 또한 Ga₂O₃는 Er³⁺ 도핑 시 적외선 영역의 발광도 보고되었다.[2]

본 연구에서는 Infrared image furnace를 통한Floating zone(FZ) 방법을 이용하여 도핑되지 않은 Ga₂O₃ 성장을 진행하고 (400) 결정면에서 우수한 Ga₂O₃ 단결정 성장에 성공했다. 제작된 Ga₂O₃ 단결정의 투과도 및 상온과 저온에서 광발광 (Photoluminescence) 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 원료봉 제작

Ga₂O₃ 단결정은 Floating Zone 방식으로 성장하였다. 고순도 Powder Ga₂O₃ (99.999%)를 원료로 사용했으며 2000

†E-mail: kim@koreatech.ac.kr

kgf/cm²의 압력으로 10 cm(L) × 1 cm(W) × 1 cm(H) 몰드에 일축 성형하여 제작하였다. 원료봉은 공기 중에서 2시간 동안 1300°C에서 소결했다. 원료봉의 휘어짐을 방지하기 위해 소결 시 원료봉 상부에 압력을 주며 소결을 진행했다. 하지만 Ga₂O₃ Feed는 적외선 흡수율이 낮아 Infra-red Image Furnace에서는 용융되지 않는다. 따라서 고순도 Powder Ga₂O₃ (99.999%) 99% 와 Eu₂O₃ (99.9%) Powder 1%를 막자사발에서 혼합하였다. 혼합 분말은 2000 kgf/cm²의 압력으로 10 cm(L) × 1 cm(W) × 1 cm(H) 몰드에 일축 성형하여 제작하였다. 원료봉은 공기 중에서 2시간 동안 1300°C에서 소결했다.

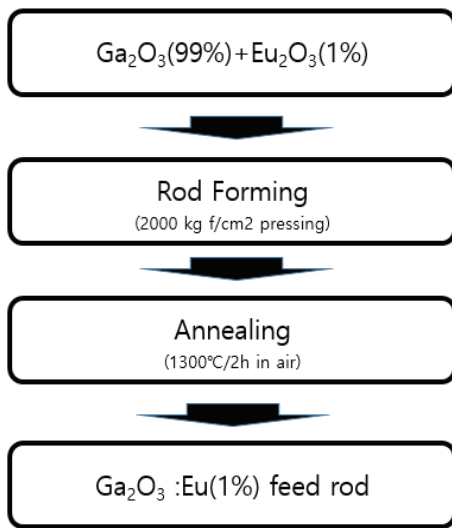


Fig. 1. The experimental procedure of Ga₂O₃ feed fabrication and crystal growth.

2.2 단결정 성장

단결정 성장은 Infrared image furnace에서 진행되었다. 원료봉은 Seed-free로 단결정 feed의 증앙을 녹이는 방법으로 진행하였으며, feed를 고정시키기 위해 열에 강한 Pt(Platinum) wire를 사용하였다. 가열원으로는 적외선 Halogen lamp를 사용하였고 타원체 반사경을 이용해 적외선을 feed 증앙에 집광시켜 용융 시키는 방법을 기반으로 하였다. Feed의 증앙을 초점 부위에 위치시키고 회전하면서 가열하여 용융시켜서 melten zone을 형성했다. melten zone을 형성한 후 하부 축은 상부 축의 반대 방향으로 회전시키며 melten zone을 유지시켰다. 회전 수는 상부 축, 하부 축을 동일하게 30 RPM으로 유지시키고 결정 성장은 공기 중에서 0.2 mm/h의 속도로 이루어졌다.[3-6]

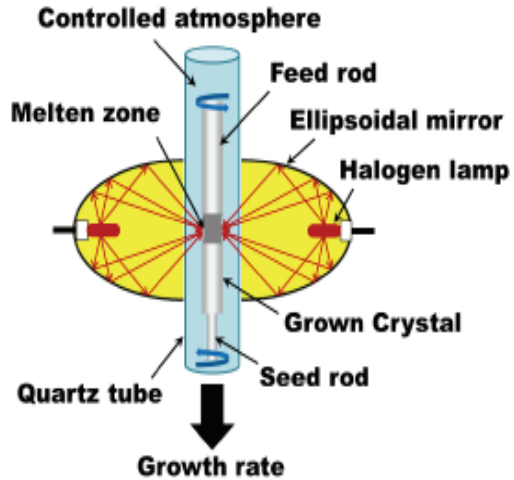


Fig. 2. Schematic diagram of infrared image furnace.

3. 결과

3.1 XRD

Fig. 3은 Floating Zone(FZ) 방법으로 성장한 bulk 상태 단결정의 XRD 패턴이다. JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction standards)#43-1012의 monoclinic 구조의 공간군 C2/m(#12) Ga₂O₃ XRD 패턴의 결과와 비교했을 때, 우리가 만든 단결정 샘플은 (400) 과 (600) 반사에 해당하는 명확한 피크를 보여주며 결정성이 우수하다는 것을 알 수 있다. (400) 결정면에서 우수한 품질을 가진 Ga₂O₃ 단결정 성장에 성공했지만 아주 적은 양의 불순물이 존재한다.[7-8]

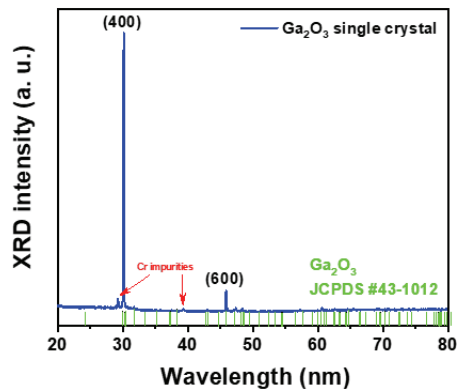


Fig. 3. XRD patterns of Ga₂O₃ single crystal.

3.2 투과도

Fig. 4는 UV-vis spectrophotometer를 통해 200 nm-800 nm의 영역에서 측정된 Ga_2O_3 단결정의 투과도를 보여준다. Ga_2O_3 단결정은 350nm이하의 파장 대에서 투과율이 급격히 감소하고 250nm에서는 투과율이 0에 가깝다. 이는 Ga_2O_3 의 band to band transition에 필요한 bandgap energy 크기의 에너지 흡수에 기인한다. 반면 가시광선 영역에서는 70% 이상의 투과도를 가지므로 불순물이 적은 단결정 성장에 성공했다는 것을 보여준다. [9-10].

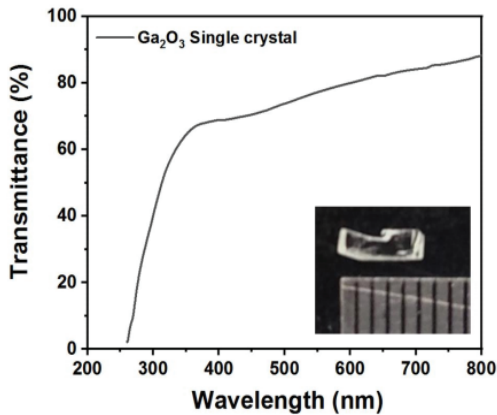


Fig. 4. Transmittance of Ga_2O_3 single crystal.

3.3 Raman Spectrum

Fig. 5은 $\lambda=532$ nm 에서 측정된 Ga_2O_3 단결정의 라만 스펙트럼이다. 우리가 만든 Ga_2O_3 단결정은 203, 322, 350, 418, 478, 633 그리고 658 cm^{-1} 총 7개의 라만 진동 피크가 관측되었다. 이들 피크는 $A_g^{(3)}$, $A_g^{(4)}$, $A_g^{(5)}$, $A_g^{(6)}$, $A_g^{(7)}$, $A_g^{(8)}$, $A_g^{(9)}$ Phonon

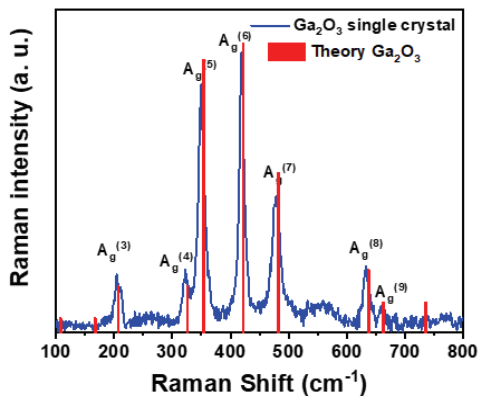


Fig. 5. Experimental Raman spectra of Ga_2O_3 single crystal excited at $\lambda=532$ nm.

mode에서 나타나는 표준 Ga_2O_3 의 라만 진동 피크이다. 이는 우수한 품질의 Ga_2O_3 단결정 성장에 성공하였다는 것을 나타낸다. [11]

3.4 PL(Photoluminescence) Spectrum

Ga_2O_3 의 발광 피크는 대부분 defect energy levels 또는 impurities energy level에 의해 야기된 전자 전이로 발생한다. Ga_2O_3 단결정의 PL 스펙트럼은 UVC LED 280 nm 로 측정되었다. Fig. 6은 상온과 저온에서 UVC LED 280 nm 로 측정된 Ga_2O_3 단결정의 PL 스펙트럼이다. Ga_2O_3 단결정은 상온에서 U-VA(340 nm), Blue(460 nm), Green(510 nm), Red(680 nm), Near Infrared(750 nm) 다양한 영역에서 발광한다는 것을 확인할 수 있고 저온에서는 UVA(340 nm) 영역에서의 발광만 관측할 수 있었다. [12]

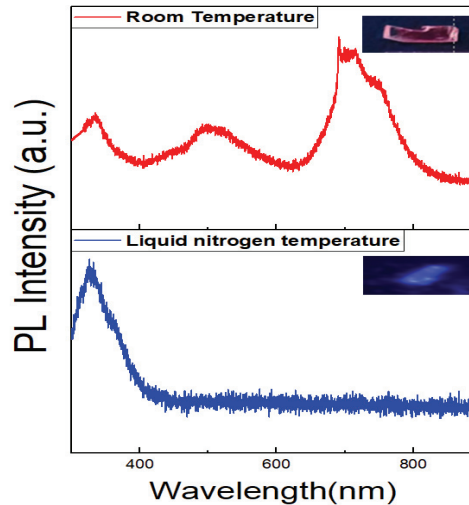


Fig. 6. PL spectra of Ga_2O_3 single crystal excited using UVC LED($\lambda=280$ nm).

Ga_2O_3 의 자외선 발광은 전자(정공)과 self trapped hole(electron)의 재결합(recombination)에 기인한다. Blue & Green 영역의 넓은 스펙트럼은 Ga_2O_3 결함으로 생성된 V_o (Oxygen Vacancies), V_{Ga} (Gallium Vacancies)의 전자-정공 쌍의 재결합(recombination)에 기인한다. Red & NIR 영역의 스펙트럼은 의도치 않게 도핑 된 UID (Unintentional doping) Cr^{3+} 의 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 전이에 기인한다. [13-18] 반면에 Eu_2O_3 powder를 1% 도핑 했지만 Eu^{3+} 이온의 f-f 전이에 기인하는 PL 스펙트럼은 관측되지 않았다. PL 스펙트럼을 바탕으로 완성된 Ga_2O_3 단결정의 발광 메커니즘은 Fig 7에서 보여준다.

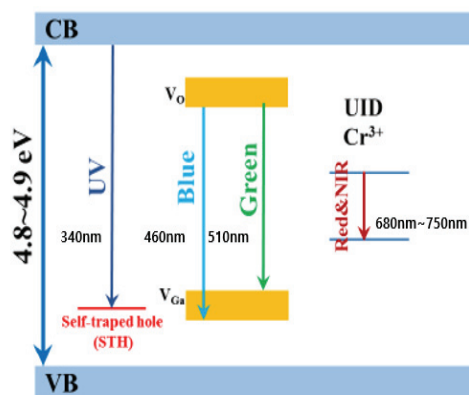


Fig. 7. Schematic band diagram representing emission mechanisms in Ga₂O₃ single crystal.

4. 결 론

본 연구에서는 Floating Zone(FZ) 방법으로 공기 중에서 0.2 mm/h의 속도로 Ga₂O₃ 단결정을 성장시켰다. 성장시킨 단결정 Ga₂O₃에 대한 XRD분석 결과는 (400) 결정면에서 결정성이 우수하였으며, Raman spectrum의 분석 결과에서는 Ga₂O₃ 표준 라만 진동 피크와 일치함을 확인할 수 있었다. Ga₂O₃ 단결정은 가시광선 영역에서 70%의 투과도를 가져 불순물이 거의 없이 성장되었음을 보여주고, 250nm에서 투과도가 0에 가까워 Bandgap Energy 또한 예측할 수 있다. Ga₂O₃ 단결정은 상온에서는 self trapped hole의 재결합에 기인한 UVA(340nm), V_O(Oxygen Vacancies), V_{Ga}(Gallium Vacancies)의 전자-정공 쌍의 재결합에 기인한 Blue(4-60nm) Green(510nm), Cr³⁺이온의 4T₂-4A₂천이에 기인하는 Red(680nm), NIR(750nm)이 관측되었고 저온에서는 UVA(340nm)영역만 관측되었다. Floating Zone방법으로 성장된 Ga₂O₃ 단결정은 UV, Blue & Green, Red & NIR(Near Infrared)와 같은 다양한 영역의 광 발광 특성을 나타내어 광학적 응용 가능성을 제기하였다. 또한 Seed-free로 성장된 (400)방면이 우수한 Ga₂O₃ 단결정으로 그리고 다결정 feed로만 우수한 품질의 단결정 성장을 가능하게 했다. 원료봉 소결 조건 및 결정 성장 조건을 다르게 하여 UID 제거, 투과율 향상을 할 수 있는 지속적인 연구가 필요할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2021년도 한국기술교육대학교 교수교육연구진흥과제 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- Godhuli Sinha, Amitava Patra C., "Generation of green, red and white light from rare-earth doped Ga₂O₃ nanoparticles", Chem. Phys. Lett, Vol.473, pp.151-154, 2009.
- E. Nogales, J. A. Garcia., et al. "Visible and infrared luminescence study of Er doped β-Ga₂O₃ and Er₃Ga₅O₁₂", J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.41, pp.5, 2008.
- Nuotian He, Huili Tang, et al. "Ultra-fast scintillation properties of β-Ga₂O₃ single crystals grown by Floating Zone method." Nuclear Inst. Methods Phys. Res. A, Vol.888, pp. 9-12, 2018.
- Y. Tomm, P Reiche, D. Klimm, T. Fukuda, "Czochralski grown Ga₂O₃ crystals", J. of Cryst. Growth, Vol.220, pp. 510-514, 2000.
- Encarnacion G. Villora, Kiyoshi Shimamura, et al. "Large-size β-Ga₂O₃ single crystals and wafers", J. of Cryst. Growth, Vol.270, pp. 420-426, 2004.
- Satoshi Watauchi, Isao Tanaka, et al, "Crystal growth of Ca₁₂Al₁₄O₃₃ by the floating zone method." J. of Cryst. Growth, Vol.237, pp.801-805, 2002.
- Emroj Hossain, Ruta Kulkarni, et al, "Optimization of Gas Ambient for High quality β-Ga₂O₃ Single crystals Grown by the Optical Floating Zone Technique", ECS J of Solid State Sci. and Technol., Vol.8(7), pp. 3144-3148, 2019.
- Jungang Zhang, Bin Li et al, "Growth and spectral characterization of β-Ga₂O₃ single crystals", J. of Physics and Chemistry of Solids, Vol.67, pp. 2448-2451, 2006.
- Zbigniew Galazka, Steffen Ganschow, et al, "Bulk single crystals of β-Ga₂O₃ and Ga-based spinels as ultra-wide band gap transparent semiconducting oxides", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, Vol.67, pp. 100511, 2021.
- N. Suzuki, S. Ohira, et al., "Fabrication and characterization of transparent conductive Sn-doped β-Ga₂O₃ single crystal", Phys. Status Solidi C, Vol.4, pp. 2310-2313, 2007.
- T. Onuma, S. Fujioka, et al, "Polarized Raman spectra in β-Ga₂O₃ single crystals", J. of Cryst. Growth, Vol.401, pp. 330-333, 2014.
- T. Onuma, S. Fujioka, et al, "Correlation between blue luminescence intensity and resistivity in β-Ga₂O₃ single crystals", Appl. Phys. Lett, Vol.103, pp. 041910, 2013.
- X.H. Wang, F.B. Zhang, et al, "Electrical properties and emission mechanisms of Zn-doped β-Ga₂O₃ Films", J. of Phys. Chem. Solids, Vol.75, pp.1201-1204, 2014.
- Kun Zhang, Zongwei Xu, et al, "Raman and photoluminescence properties of un-ion doped β-Ga₂O₃ single-crystals prepared by edge-defined film-fed growth method", Physica B: Physics of Condensed

- Matter, Vol.20, pp. 30616, 2020.
15. Laurent Binet, Didier Gourier “Origin of the blue luminescence of β -Ga₂O₃”, J. Phys. Chem. Solids, Vol.59, pp. 1241-1249, 1998.
 16. Encarnacion G. Villora, et al, “Optical spectroscopy Study on β -Ga₂O₃”, Jpn. J. Appl. Phys, Vol.41, pp. 622-625, 2002.
 17. T. Onuma, Y. Nakata, et al, “Modeling and interpretation of UV and blue luminescence intensity in β -Ga₂O₃ by silicon and nitrogen doping”, J. of Appl. Phys, 124, pp. 075103-075106, 2018.
 18. G. Naresh Kumar, H. Macintyre, et al, “Origin of Red Emission in β -Ga₂O₃ Analyzed by Cathodoluminescence and Photo-luminescence Spectroscopy”, J. of Phys. Status Solidi B, Vol.258, pp.6-8, 2021.
-
- 접수일: 2021년 11월 9일, 심사일: 2021년 12월 8일,
게재확정일: 2021년 12월 14일