

# Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정의 Energy Gap의 온도 의존성에 관한 연구

## (Temperature Dependence of the Energy Gap of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se Single Crystals)

金 化 澤\*, 尹 昌 先\*\*

(Wha Tek Kim and Chang Sun Yoon)

### 要 約

Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정을 X=0.0~0.1영역과 X=0.8~1.0영역에서 Bridgman 방법으로 성장시켰다. 성장된 Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정은 X=0.0~0.1영역에서는 hexagonal 구조, X=0.8~1.0영역에서는 rhombohedral 구조를 가지고 있었다.

GaInSe 단결정은 간접천이형 energy gap을 가지고 있었으며, 15°K에서 250°K로 시편의 온도가 상승할 때 energy gap은 감소되었고, 온도계수는  $(-2.4 \sim -4.3) \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 으로 주어졌다.

Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정의 energy gap에 온도 의존성은 Schmid의 electron-phonon 상호작용의 이론으로 설명할 수 있었다.

### Abstract

The Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se single crystals for  $0.0 < x < 0.1$  and  $0.8 < x < 1.0$  were grown by the Bridgman method. The crystal structure of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se is found to be hexagonal for  $0.0 < x < 0.1$ .

The Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se single crystals have indirect energy gap with a temperature coefficient  $dE_g/dT = (-2.4 - 4.3) \times 10^{-4} \text{ eV/K}$  in the range 60 - 250K. The temperature dependence of the energy gap can be explained by the electron-phonon interaction model.

### I. 序 論

층상화합물 반도체인 Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 결정은 GaSe와 InSe의 혼합결정으로 이들 GaSe와 InSe 각각에 대해

서는 전기적 광학적 특성에 대한 많은 연구가 이루어졌으나,<sup>1)</sup> 혼합결정 Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se에 대한 여러 X의 조성 영역에서는 Moschisky와 Pawlenko가<sup>2)</sup> phase diagram을 규명한 이후 단결정 성장이 용이한 X=0.0~0.1영역과 X=0.8~1.0영역에서 주로 광학적 특성에 대한 연구가 이루어졌다.<sup>3)</sup> 최근 이 층상반도체가 높은 광기전력을 발생하며,<sup>4)</sup> 태양 energy 분광분포 범위내에 energy gap이 존재하기 때문에 광전소자나 태양전지로의 사용가능성이 높아져서 광학적 전기적 기본물성 규명에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

특히 층상반도체에서 energy gap에 온도 의존성에 관한 연구는 삼차원 반도체에 적용되는 electron-

\*正會員, 全南大學校 自然大學 物理學科  
(Dept. of Phys., Chonnam National Univ.)

\*\*正會員, 群山大學校 物理學科  
(Dept. of Phys., Gunsan National Univ.)

接受日字: 1984年 1月 4日

(※ 本研究은 1982年度 韓國科學財團 學術研究費에  
依하여 이루어졌음.)

lattice 상호작용에 의한 이론에다<sup>5)</sup> self-energy를 고려하여 층상반도체에 확장한 Schmid의 이론이<sup>6)</sup> GaSe와 InSe의 실험결과를 잘 설명해 주고 있다.<sup>17,18)</sup> 그러나 삼원반도체인  $Ga_{1-x}In_xSe$  결정의 전영역에서 이 이론이 잘 적용되는지에 대해서는 아직까지 보고된 바 없다.

본 연구에서는  $Ga_{1-x}In_xSe$  결정의 기본물성을 규명하기 위한 기초 연구로,  $X=0.0\sim 0.1$ 영역과  $X=0.8\sim 1.0$ 영역에서 Bridgman 방법으로 GaInSe 단결정을 성장시키고 조성 X와 주위온도 변화에 따른 광흡수 특성 및 광전도 특성을 측정하여  $Ga_{1-x}In_xSe$  단결정의 energy gap의 온도 의존성을 얻고, Schmid의 이론을<sup>6)</sup> 적용하여 실험결과를 잘 설명할 수 있었다. 그러므로 electron-lattice 상호작용에 기초를 둔, Schmid의 energy gap의 온도 의존성에 관한 이론은 삼원 층상반도체인  $Ga_{1-x}In_xSe$  단결정에 적용해도 잘 성립된다는 결론에 도달했다.

## II. 실험

### 1. $Ga_{1-x}In_xSe$ 합성 및 단결정 성장

#### 1) $Ga_{1-x}In_xSe$ 합성

성분원소인 Ga (ESPI, K-2276, 6N), In (ESPI, K-2811, 6N), Se (ESPI, K-4662C, 5N)을 mole비로 조성 X에 따라 칭량한 뒤, 한쪽끝이 뾰족하게 세공되고 깨끗이 처리된 내경 1cm 두께 2mm의 석영관에 넣고 배기하여 진공도가  $4 \times 10^{-6}$  Torr. 이 될 때 진공봉입하여 합성용 석영 ampoule을 만들었다. 진공봉입시 성분원소의 분산으로 인한 조성의 변화를 막기 위하여 Se, Ga, In순으로 석영관에 시료를 충전시켰으며 배기 속도를 서서히 증가시켰다.

노심관이 1분마다 1회전 되도록 제작한 관상전기로의 중앙에 ampoule을 장치한 뒤 전기로의 온도를 1100°C까지 상승시켜 1100°C에서 48시간 용융시켰다. 온도 상승으로 인하여 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위하여 600°C까지는 50°C/hr, 600°C에서 1100°C까지는 100°C/hr의 속도로 전기로의 온도를 상승시켰다.

용융이 끝난 후 전기로를 서냉시켜 상온에 도달될 때 ampoule을 꺼내면  $X=0.0\sim 0.1$ 영역에서는 적갈색,  $X=0.8\sim 1.0$ 영역에서는 흑색의  $Ga_{1-x}In_xSe$  단결정이 합성되었다.

#### 2) $Ga_{1-x}In_xSe$ 단결정 성장

합성이 끝난 ampoule을 흔들어 약한 충격을 주어 ampoule내의 결정이 부서지도록 한 뒤, 뾰족하게 세공된 부분을 그림 1과 같은 구조와 온도구배를 갖는

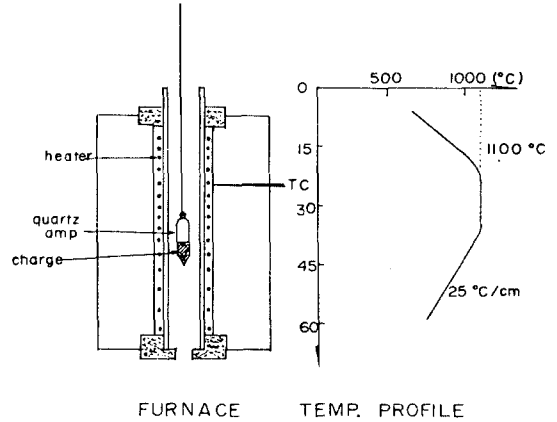


그림 1. Bridgman 전기로의 모형도와 온도분포도  
Fig. 1. Bridgman furnace and temperature profile.

수직 Bridgman 전기로의 하단으로 향하게하여 ampoule을 Bridgman 전기로의 중앙부분에 장치한다. 서서히 Bridgman 전기로의 온도를 상승시켜 ampoule의 온도가 1100°C에 이르면 이 상태에서 48시간동안 시료를 용융시켜 용액이 균질하게 반응하도록 하고 ampoule의 뾰족한 끝부분부터 용융체가 충전되도록 하였다. 이 ampoule을 1.5cm/hr의 속도로 Bridgman 전기로의 중앙부분에서 실온상태인 Bridgman 전기로의 하단끝까지 하강시킨다. ampoule의 하강이 끝난 뒤 실온까지 냉각된 ampoule을 Bridgman 전기로에서 꺼내 석영관을 제거하여 깨끗한  $Ga_{1-x}In_xSe$  단결정 덩어리를 얻었다.

#### 2. 측정용 시편제작

성장이 끝난 단결정 덩어리를 관찰하여 성장면을 확인하고, 성장된 층에 평행하게 약간의 힘을 가하여 주면 광택이 나는 C축에 수직인 면으로 벽개되었다. 본 실험에 사용한 시편은 예리한 면도칼날을 사용하여 벽개된 면에 평행하게 20 $\mu$ m, 30 $\mu$ m의 두께까지 층상분리를 하여 사용했으며, 10 $\mu$ m과 15 $\mu$ m의 두께를 갖는 시편은 scotch-tape method<sup>9)</sup>으로 분리하여 사용했다. 조성 X가 0.0에서 0.1로 증가될 때와 1.0에서 0.8로 감소될 때 분리강도는 증가되었으며 층상분리는 어려웠다. C축에 평행한 면은 시편 제작시 힘을 받아 미세한 층간분리가 일어남으로 사용하지 않고, 본 실험에서는 C축에 수직인 벽개면만을 사용했다.

#### 3. 특성측정 방법

##### 1) 조성 X 측정

$Ga_{1-x}In_xSe$  결정의 조성 X는 SEM (JEOL, JSM-

35C)의 electron microprobe를 사용하여 각 성분 원소의 특성 X선의 세기를 측정하여 환산했다. X-ray spectrometer에 사용한 결정은 Ga와 Se 분석시는 LiF 단결정(2d=4.0267Å)을 사용했고, In 분석시는 PET 단결정(2d=8.742Å)을 사용했다. 측정에 사용한 특성 X선은 Ga와 Se의 경우 K<sub>a1</sub>, K<sub>a2</sub> 선을 사용했고, In의 경우 L<sub>a1</sub>, L<sub>a2</sub> 선을 사용했다.

시료봉입시 칭량된 X값과 결정에서 electron microprobe를 사용하여 측정한 X값과의 관계는 그림 2와 같다. 그림 2로부터 본 실험 영역에서는 X값의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 현상은 본 실험에서는 회전전기로를 사용했기 때문에 합성된 ingot의 X에 변화가 작은 것으로 해석할 수 있으며, 회전전기로를 사용하지 않은 경우<sup>[3]</sup> 비하여 조성 X의 변화가 작은 양질의 단결정을 얻을 수 있음을 시사해주고 있다.

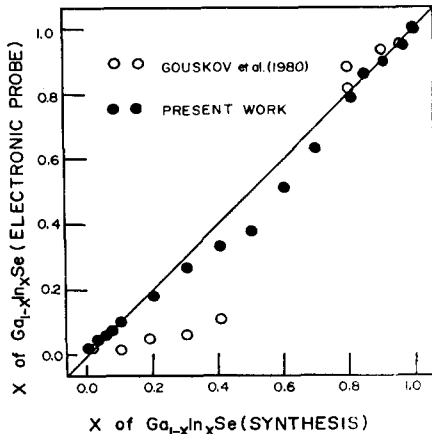


그림 2. 합성시 X와 단결정에서 X와의 관계  
Fig. 2. Relation between composition of synthesis and that of grown crystals.

2) 광흡수 특성 측정

일정한 두께로 분리된 시편을 중앙에 광투과창을 갖는 구리판에 열전도 grease인 CRY-CON(Air Products and Chemicals)으로 부착하여 Cryogenerator(Air Products, CSA-202B)의 cold finger에 장치한 다음, cryogenerator를 동작시켜 시편의 온도가 지정된 온도에 도달되면 monochromator(Jarrel Ash, f=0.5m)로 분광된 광을 시료에 조사하여, 시편을 투과한 광을 시편 반대편에 분광용 Si photocell(Hamamatsu, S1337-66BR)을 부착하여 Si photocell에 흐르는 광전류로 구했다.

흡수계수 α는 분광된 광의 세기 I<sub>0</sub>와 시편을 통과한 광의 세기 I<sub>d</sub>를 구하고

$$\alpha = 2.303 \frac{1}{d(\text{cm})} \log_{10} \frac{I_0}{I_d} (\text{cm}^{-1}) \quad (1)$$

의 식을<sup>[1]</sup> 사용하여 계산했다. 여기서 d는 시편의 두께이다.

측정장치는 그림 3과 같고, 측정시 시편의 온도는 15°K에서 320°K까지 변화시켰으며, 반사에 의한 손실은 측정영역에서 5% 미만이기 때문에<sup>[10]</sup> 고려하지 않았다.

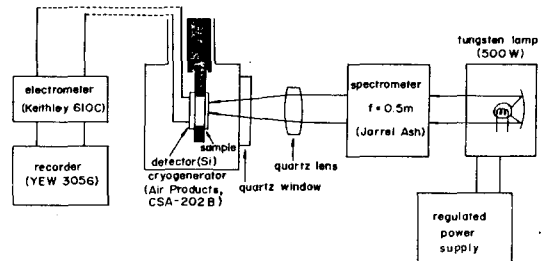


그림 3. 광투과 특성 측정 장치도  
Fig. 3. Experimental apparatus of optical transmittance.

3) 광전도도 측정

Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정 벽개면에 전극으로 indium을 증착하여 만든 광전도도 측정용 cell을 그림 3의 cryogenerator의 cold finger에 장치한후, cryogenerator를 동작시켜 시편이 지정된 온도에 도달되면 분광된 광을 조사하여 변화된 전도도를 electrometer(Keithley-610C)를 사용하여 상대적으로 측정했다. 측정 온도가 낮을 때 전선접착용 Ag paint와 Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정의 수축율이 다르므로 전극이 파괴되어 재현성 있는 결과를 얻을 수 없었으므로, 낮은 온도에서 측정된 data는 사용하지 않았다.

III. 실험결과와 고찰

1. Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정의 결정구조

성장된 Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정은 Laue 사진을 촬영한 결과 그림 4와 같이 단결정이 성장되었음을 보여주고 있었다. 그림 4는 X=0.0인 조성의 경우로 뚜렷한 hexagonal구조를 가지고 있음을 나타내고 있다. 단결정 벽개시 힘을 받아 단결정 내부에서 층상분리가 일어난 경우 그림 4에서 나타난 반사점은 나타나지 않았고, 직선으로 반사점이 중복하여 나타났다. 그러므로 단결정 내부에서 층간에 분리가 일어나지 않는 시료와

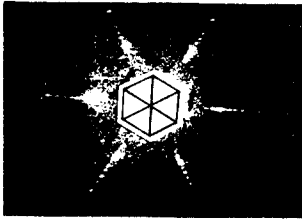


그림 4.  $Ga_{1-x}In_xSe$ 에서 조성  $X=0.0$ 인 GaSe 단결정의 Laue 사진

Fig. 4. Laue back-reflection X-ray photograph of a Bridgman grown GaSe single crystal.

층간분리가 일어난 시료는 Laue 사진으로 쉽게 식별할 수 있었다.

성장된  $Ga_{1-x}In_xSe$  결정의 구조를 X-ray 회절방법으로 구한 결과  $X=0.0\sim 0.1$ 영역에서는  $\epsilon$ -형 구조를 가지고 있었고,  $X=0.8\sim 1.0$ 영역에서는  $\gamma$ -형 구조를 가지고 있었으며,  $X=0.1\sim 0.8$ 영역에서는  $\beta$ -형,  $\epsilon$ -형,  $\gamma$ -형이 혼합되어 있어 다결정 형태를 이루고 있었다.

그림 5는  $X=0.0$ 와  $X=1.0$ 의 X-ray 회절도이다.  $X=0.0$ 일 때  $\epsilon$ -형 hexagonal 구조로  $a=3.74\text{A}$ ,  $c=15.9\text{A}$ 이며,  $X=1.0$ 일 때  $\gamma$ -형 rhombohedral 구조로  $a=4.023\text{A}$ ,  $c=24.84\text{A}$ 였다. 이들 값은 GaSe 에서  $a=3.75\text{A}$ ,  $c=15.95\text{A}$ 의 값과 비교해 보면 잘 일치하며 본 실험에서 성장된 단결정은 양질의 단결정임을 알 수 있다.

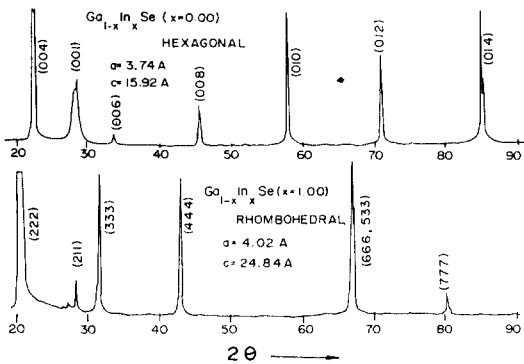


그림 5.  $Ga_{1-x}In_xSe$  단결정의 X-ray 회절 사진  
Fig. 5. X-ray diffraction patterns for  $Ga_{1-x}In_xSe$  single crystal powder.

X-ray 회절도로 부터 구한 조성 X의 변화에 따른 격자상수 a와 c의 변화는 그림 6과 같이 Vegard법칙

으로는 설명되지 않고 X가 증가할 때 곡선형으로 증가되고 있으며 Gousov 등의 실험결과와는<sup>1)</sup>  $X=0.0\sim 0.1$ 영역에서는 차이를 보이고 있다. 이것은  $\epsilon$ -형에서는 2개층,  $\gamma$ -형에서는 3개층으로 되어있는데  $\epsilon$ -형과  $\gamma$ -형을 비교하기 위해서 Gousov 등은<sup>1)</sup>  $\epsilon$ -형을 3개층으로 환산했고, 본 실험에서는 2개층으로 된  $\epsilon$ -형으로 보았기 때문이다.

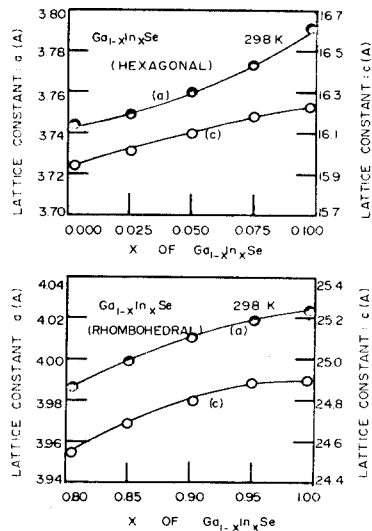


그림 6.  $Ga_{1-x}In_xSe$  단결정의 격자상수 a와 c의 조성 X의존성  
Fig. 6. Variation of lattice constant C and A in  $Ga_{1-x}In_xSe$  single crystals.

2. 광흡수 특성

1)  $Ga_{1-x}In_xSe$ 의  $X=1.0$ 인 경우 광흡수 특성

그림 3의 광투과 특성 측정장치를 사용하여  $Ga_{1-x}In_xSe$  단결정의 조성  $X=1.0$ 인 경우 측정된 광투과 특성은 두께가  $30\mu m$ 일 때 그림 7,  $20\mu m$ 일 때 그림 8과 같다.

두께가  $30\mu m$ 일 때 광투과 특성은 그림 7에서 보여준 것같이 시편의 온도가 상승할 때 흡수단은 장파장 측으로 이동되고 있으며, 고온에서는 광투과율이 감소되고 있다.

두께가  $20\mu m$ 일 때 광투과율은 그림 8과 같이 흡수단 부근에 exciton에 의한 peak가 나타나고 있으며 그림 7에서와 같이 고온에서는 광투과율이 감소되고 있다.

Exciton spectrum을 상세히 규명하기 위하여 두께 d가  $10\mu m$ 일 때 광투과 특성으로 구한 광흡수 특성은 그림 9와 같이 뚜렷한 exciton peak가 나타나고 있으며, 그림 8과 같이 두께가  $20\mu m$ 일 때 광투과 특성으

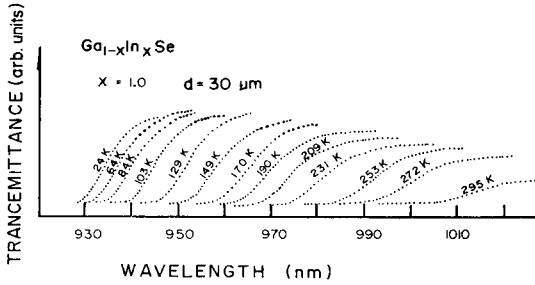


그림 7. Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se의 X=1.0인 단결정의 광투과 특성의 온도 의존성 (d=30 μm)

Fig. 7. Temperature dependence of the optical transmittance in Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se single crystals (d=30 μm).

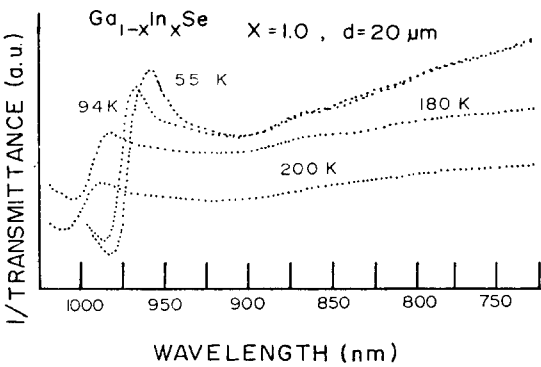


그림 8. Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se의 X=1.0인 단결정의 광투과 특성의 온도 의존성 (d=20 μm)

Fig. 8. Temperature dependence of the optical transmittance in Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se single crystals (d=20 μm).

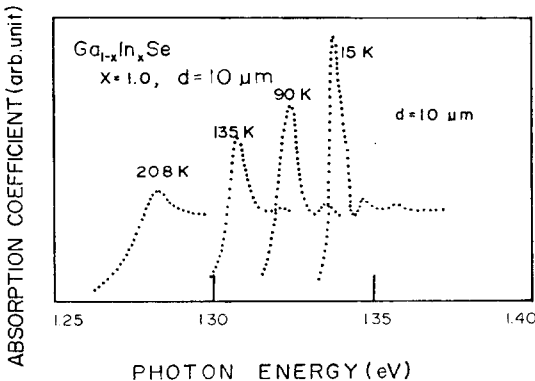


그림 9. 두께 10 μm 시편에서 exciton spectrum의 온도 의존성

Fig. 9. Temperature dependence of the exciton spectrum.

로부터 구한 광흡수 특성의 온도 의존성은 그림10과 같이 시편의 온도가 낮을 때 exciton의 peak가 뚜렷이 나타났으며, 이때 exciton peak의 broadening parameter는 그림11과 같이 시편의 온도가 150°K 이상일 때 Camassel등의 결과와<sup>[8]</sup> 같이 선형으로 증가되었으나 15°K에서 150°K까지의 영역에서는 선형특성에서 벗어나는 값을 가지고 있어 앞으로 좀더 상세한 연구가 필요하다.

그림 9, 그림10의 exciton spectrum과 absorption spectrum의 온도 의존성은 Piacentini등의 결과와<sup>[9]</sup> Camassel등의 결과와<sup>[8]</sup> 비슷한 현상을 나타내고 있다.

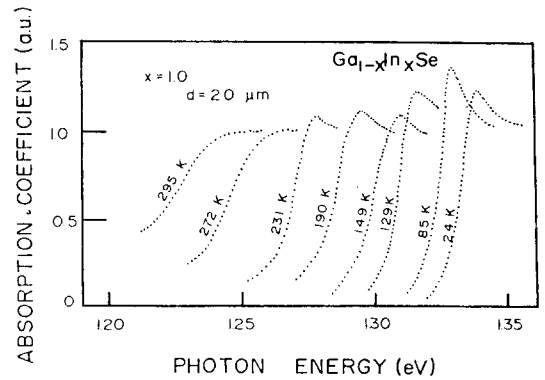


그림10. 두께 10 μm의 시편에서 absorption spectrum의 온도 의존성

Fig. 10. Temperature dependence of the optical absorption spectrum (d=20 μm).

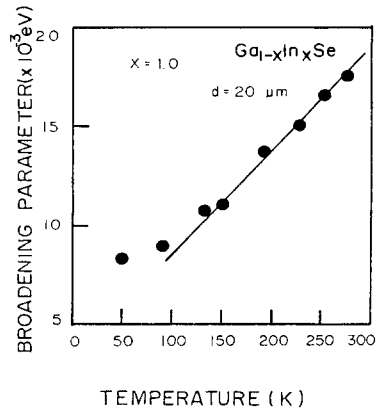


그림11. 그림10의 저온에서 나타나는 exciton spectrum으로부터 구한 broadening parameter의 온도 의존성

Fig. 11. Temperature dependence of the broadening parameters for Fig.10 exciton spectrum datas.

두께  $30\mu\text{m}$ 의  $\text{InSe}$  단결정에서 광투과율의 온도의존성을 정밀히 측정해 보면  $25^\circ\text{K}$ 에서  $60^\circ\text{K}$ 까지는 온도가 증가할 때 광투과율은 증가하고,  $60^\circ\text{K}$ 에서  $300^\circ\text{K}$ 까지에서는 온도가 증가할 때 감소되고 있으며, 이러한 변화는 그림12에서 보여 주고 있다.

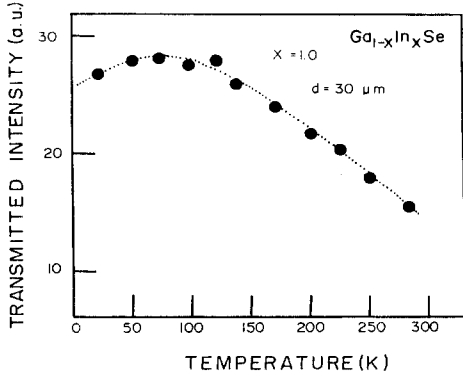


그림12.  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$  단결정의  $X=1.0$ 에서 광투과율의 시편에 온도 의존성  
Fig. 12. Temperature dependence of the optical transmittance in  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$  single crystals.

이러한 현상은 동일계열의 층상반도체인  $\text{GaTe}$  에서 exciton of the 최대치가 온도에 따라 변화된 현상과는<sup>[13]</sup> 반대되는 현상이며,  $\text{CdS}$  of the exciton emission에 온도의존성에서 관측된  $20^\circ\text{K}$ 부근에서 exciton emission의 peak를 갖는 현상과<sup>[14]</sup> 비슷하다. 또한 chalcopyrite 다결정에서도 이러한 현상이 관측되었다.<sup>[15]</sup>

그러나 아직까지 그 이유를 명백히 설명할 수 없으므로 위 현상과 관련지어 앞으로 좀더 심도 깊은 연구가 필요하다.

2)  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$ 의  $0.0 < X < 1.0$ 인 경우 광흡수 특성  
조성  $X$ 가  $0.0 < X < 0.1$ 의 영역에서 광투과 특성으로부터 구한 광흡수 특성의 조성의존성은 그림13과 같이 조성  $X$ 가 증가하면 낮은 광 energy측으로 흡수단이 이동되었으며, 두께가  $15\mu\text{m}$ 로 줄어지고 측정온도가  $79^\circ\text{K}$ 로 저온이기때문에 exciton peak가 뚜렷이 나타나고 있다.

그림12로부터 구한  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$  단결정의 exciton energy of the 조성  $X$ 의존성은 그림13과 같다. 조성  $X$ 가 증가하면 exciton peak of the energy는 그림14와 같이 감소되고 있다. 이러한 현상은 조성  $X$ 가 증가될 때 energy-gap이 감소되기 때문이다.

이 조성영역에서 두께를  $30\mu\text{m}$ 로 증가시키고 측정온도를  $300^\circ\text{K}$ 로 상승시켜 주면 광흡수 특성에서 exciton

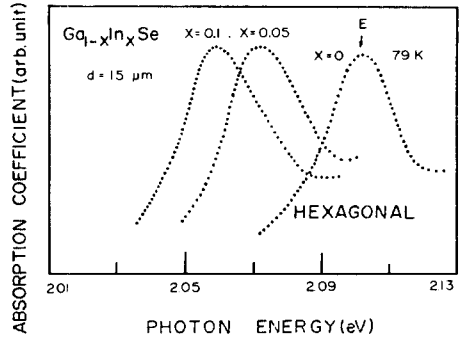


그림13.  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$  단결정 ( $0.0 < X < 0.1$ )의 exciton 흡수 spectrum의 조성의존성  
Fig. 13. Composition dependence of the exciton absorption spectrum in  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$  single crystals.

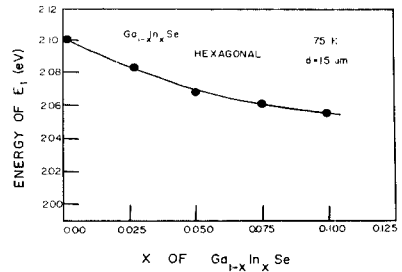


그림14.  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$  단결정 ( $0.0 < X < 0.1$ )의 exciton peak의 energy의 조성  $X$ 의존성  
Fig. 14. Composition dependence of the exciton peak energy in  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$  single crystals ( $0.0 < X < 0.1$ ).

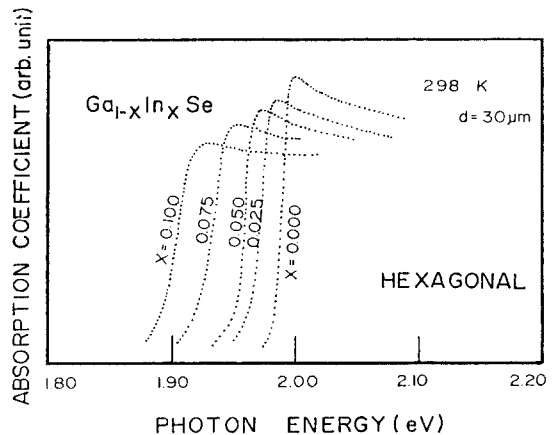


그림15.  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$  단결정 ( $0.0 < X < 0.1$ )의 광흡수 spectrum의 조성  $X$ 의존성  
Fig. 15. Composition dependence of the optical absorption in  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$  single crystals ( $0.0 < X < 0.1$ ).

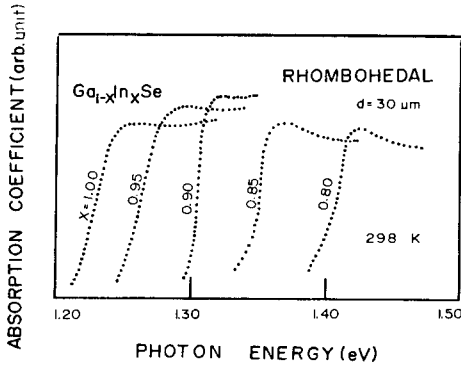


그림 16. Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정 (0.8 < X < 1.0) 의 광흡수 spectrum의 조성 X의존성

Fig. 16. Composition dependence of the optical absorption in Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se single crystals (0.8 < X < 1.0).

peak가 뚜렷이 감소되며, 조성 X가 증가하여 X=0.1 인 경우에는 그림15와 같이 exciton peak가 나타나지 않고 있다. 이러한 현상은 energy gap이 적어짐으로 exciton 결합 energy가 적어지고, 시편의 온도가 높아 밴드 이온화됨으로서 나타나는 현상이라고 생각할 수 있다.

조성 X가 0.8 < X < 1.0인 영역에서 광투과 특성으로 부터 구한 광흡수 특성의 조성 X의존성은 그림16과 같이 조성 X가 증가하면 낮은 energy영역으로 광 흡수단이 이동되고 있다. 이러한 현상은 그림13, 그림 15에서와 같이 시편의 energy gap이 조성 X가 증가 할 때 감소되기 때문이다.

3. 광전도 특성

Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정의 광전도도의 분광특성은 298°K

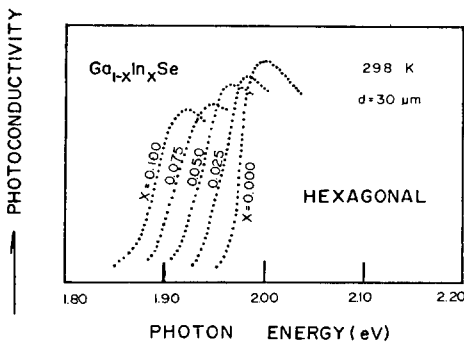


그림 17. Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정 (0.0 < X < 0.1) 의 광전도도 spectrum의 조성 X의존성

Fig. 17. Composition dependence of the photoconduction spectrum in Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se single crystals (0.0 < X < 0.1).

에서 0.0 < X < 0.1영역의 경우 그림17과 같이 나타나며, 0.8 < X < 1.0영역의 경우 그림18과 같다. 0.0 < X < 0.1영역에서는 조성 X가 증가하면 광전도도의 peak와 흡수 spectrum은 입사광의 energy가 낮은 쪽으로 이동했으며, 0.8 < X < 1.0영역에서도 조성 X가 증가하면 입사광의 energy가 낮은 쪽으로 이동했다.

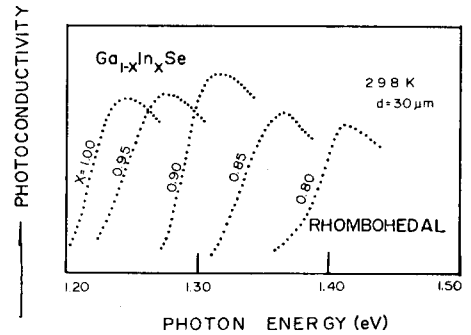


그림 18. Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정 (0.8 < X < 1.0) 의 광전도도 spectrum의 조성 X의존성

Fig. 18. Composition dependence of the photoconduction spectrum Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se single crystals (0.8 < X < 1.0).

4. Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정에 대한 energy gap이 조성 의존성

Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정이 성장되는 조성영역 0.0 < X <

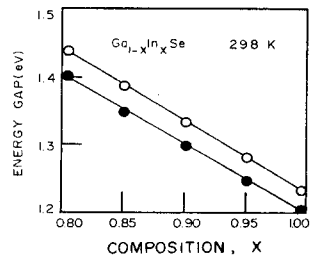
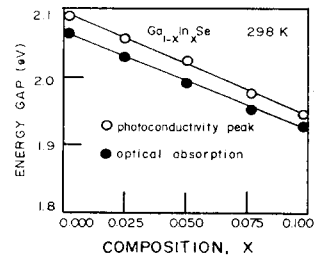


그림 19. Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정의 energy gap 및 광전도도 peak energy의 조성 X의존성

Fig. 19. Composition dependence of the energy gap and photoconduction peak energy in Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se single crystals.

1.0영역에서 298°K에서의 광흡수 특성과 광전도도 특성으로 부터 구한 energy gap의 조성 의존성은 그림 19와 같다.

0.0 < X < 0.1과 0.8 < X < 1.0영역에서 조성비 X가 증가하면 energy gap과 광전도도의 peak는 다같이 선형으로 감소된다. 조성 X=0.0인 경우, GaSe에 해당되는 energy gap은 2.093eV로 Bube등이<sup>16)</sup> 광흡수 특성으로부터 구한 1.97eV보다는 약간 큰 값을 가지고 있다.

조성 X=1.0인 경우, InSe에 해당되는 energy gap은 1.202eV로 Segura의<sup>17)</sup> 결과인 1.187eV와 Camassel등의<sup>11)</sup> 결과인 1.263eV와 비교해 보면 실험오차 범위내에서 잘 일치한다.

그림19에서 광전도도의 peak가 energy gap보다 약간씩 큰 것은 광전도도 spectrum의 장파장 영역에서 광전도도 세기의 1/2에 해당되는 점이 energy gap으로 볼 수 있기 때문이며,<sup>17)</sup> 그러므로 광전도도 spectrum의 peak의 energy는 언제나 energy gap보다 큰 영역에서 나타난다.

5. Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정의 energy gap의 온도의존성

Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정은 그림20의 X=1.0(InSe)와<sup>18)</sup> X=0.0(GaSe)에서와<sup>19)</sup> 같이 간접천이형 energy gap을 갖고 있기때문에 흡수계수 α는

$$\alpha \sim (h\nu - E_g^d \pm \hbar\omega_p)^2 \tag{2}$$

으로 표시할 수 있다.<sup>20)</sup> 여기서  $\hbar\omega_p$ 는 phonon의 energy이며, E<sub>g</sub><sup>d</sup>는 간접천이형 energy gap이고, hν는 입사된 photon의 energy이다.

광전도도는 입사광의 흡수정도에 따라 다르기때문에 광전도도(pc)는 흡수계수 α에 직접 비례하여, 입사광의 흡수단 영역에서 광전도도는

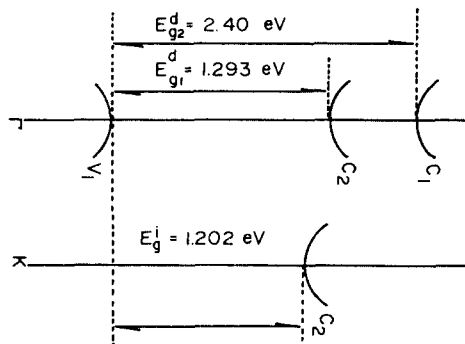


그림20. Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정의 X=1.0(InSe)의 상온에서 energy band 구조  
Fig. 20. Energy band structure of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se (X=1.0) single crystals.

$$PC \sim \alpha \sim (h\nu - E_g^d \pm \hbar\omega_p)^2 \tag{3}$$

의 관계가 성립한다.<sup>(21)</sup> 그러므로 hν와 (pc)<sup>1/2</sup>의 곡선을 그리면 phonon energy를 얻을 수 있다.

대표적인 경우로 Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정의 조성 X=0.0, X=1.0인 경우 298°K에서 (pc)<sup>1/2</sup>과 hν의 관계를 표시하면 그림21과 같다.

동일한 시료에서 구한 energy gap은 그림19로부터 X=0.0인 경우 2.093eV이고, X=1.0인 경우 1.202eV이기 때문에 그림21로부터 phonon energy를 구하면 P<sub>I</sub> phonon과 P<sub>II</sub> phonon으로 구별되며

X=0.0인 경우

$$E_g^d + P_I = 2.107\text{eV}$$

$$E_g^d - P_I = 2.073\text{eV} \quad P_I = 17.5\text{meV}$$

$$E_g^d + P_{II} = 2.123\text{eV}$$

$$E_g^d - P_{II} = 2.055\text{eV} \quad P_{II} = 34.5\text{meV}$$

X=1.0인 경우

$$E_g^i + P_I = 1.214\text{eV}$$

$$E_g^i - P_I = 1.185\text{eV} \quad P_I = 14.5\text{meV}$$

$$E_g^i + P_{II} = 1.234\text{eV}$$

$$E_g^i - P_{II} = 1.162\text{eV} \quad P_{II} = 36.0\text{meV}$$

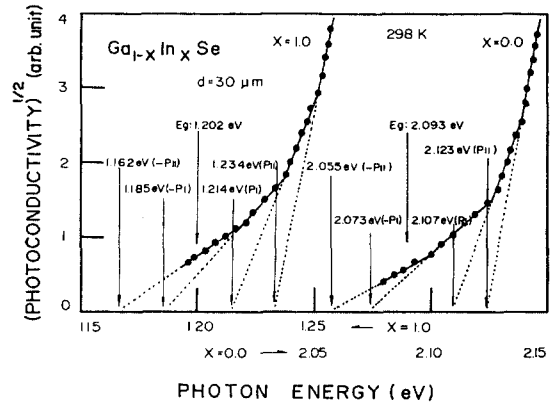


그림21. GaSe와 InSe 단결정의 (pc)<sup>1/2</sup>과 hν와의 관계  
Fig. 21. (PC)<sup>1/2</sup> versus radiation energy hν for GaSe and InSe single crystals at 298°K.

으로 주어진다. 본 실험결과는 문헌21에 제시된 InSe의 phonon energy (14±1)meV, (35±1)meV와 GaSe의 phonon energy 16.5meV, 38.5meV를 비교해 보면 매우 근사한 결과임을 알 수 있다.

298°K에서 구한 간접천이형 energy gap과 (E<sub>g</sub><sup>i</sup>, P<sub>I</sub>, P<sub>II</sub>)의 phonon energy를 (3)식을 사용해서 구하면, Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정에서의 값은 표 1과 같다. 표 1의 P<sub>I</sub>, P<sub>II</sub> phonon energy를 그림표로 작도하면 그림22



와 같다. 그림22에서 보면 0.0 < X < 0.1 영역과 0.8 < X < 1.0 영역에서 각각 조성 X에 따라 phonon energy가 연속적으로 변화되고 있음을 알 수 있다.

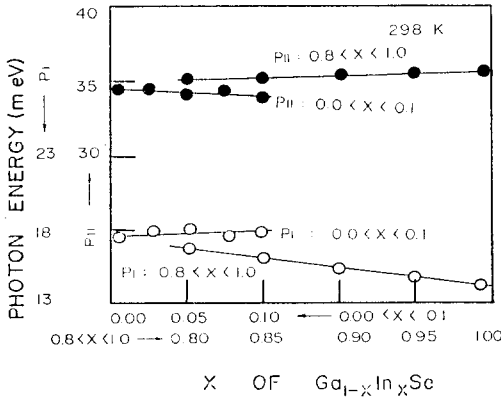


그림22. Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정에서 P<sub>1</sub>, P<sub>11</sub> phonon energy의 조성 X의존성

Fig. 22. Composition dependence of the phonon energy in Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se single crystals.

표 1. Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정에서 E<sub>g</sub><sup>i</sup>, P<sub>1</sub>, P<sub>11</sub>의 값  
Table 1. Value of E<sub>g</sub><sup>i</sup>, P<sub>1</sub>, and P<sub>11</sub> in Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se single crystals.

조성	E <sub>g</sub> <sup>i</sup> (eV)	P <sub>1</sub> (meV)	P <sub>11</sub> (meV)
1.000	1.202	14.5	36.0
0.950	1.278	14.8	35.0
0.900	1.333	15.5	35.5
0.850	1.385	16.0	35.2
0.800	1.436	16.3	35.0
0.100	1.945	18.0	33.5
0.075	1.978	17.5	34.0
0.050	2.024	18.0	33.6
0.025	2.054	18.0	34.2
0.000	2.093	17.5	34.5

Electron-lattice 상호작용에 self energy를 고려한 Schmid의 이론에<sup>6)</sup> 의하면 energy gap이 시편의 온도에 의해 변화된 양

$$\Delta E = -\frac{4 \ln^2}{\pi} g^2 (2n+1) (\hbar \omega_p)^{1/2} (\hbar^2 Q^2 / 2m^*)^{1/2} \quad (4)$$

으로 주어진다. 여기서 g는 electron-phonon coupling constant이며, m\*는 유효질량, Q는 유효 Brillouin-Zone의 반경이다. n는 전자를 덮고 있는 virtual phonon의 수로 고온에서 kT > (ħω<sub>p</sub>)<sub>max</sub>인 경우

$$n = \frac{1}{(\exp(\hbar \omega_p / kT) - 1)} \quad (5)$$

로 주어지므로<sup>12)</sup>

$$B = \left( \frac{8 |n_2|}{\pi} \right) g^2 (\hbar^2 Q^2 / 2m^*)^{1/2} \quad (2)$$

로 쓰면 (4) 식은

$$\Delta E = -B (\hbar \omega_p)^{1/2} (e^{\hbar \omega_p / kT} - 1) \quad (7)$$

로 근사적으로 쓸 수 있으며, 0°K에서 energy gap을 E라 하고, 각 온도 T에서 energy gap을 E<sub>T</sub> 라면

$$E_T (\text{meV}) = E - B (\hbar \omega_p)^{1/2} (e^{\hbar \omega_p / kT} - 1) \quad (8)$$

로 쓸 수 있다.

298°K에서 kT = 25 meV이므로 kT > (ħω<sub>p</sub>)<sub>max</sub>의 조건을 만족하는 phonon은 표 1로부터 P<sub>1</sub> phonon임을 알 수 있다. Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정의 조성 X=0.0에 해당하는 GaSe와 X=1.0에 해당하는 InSe에서

$$B = 17.0 \pm 0.2 \text{ meV}^{1/2} \quad (9)$$

이므로<sup>18)</sup> Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정에 이 값을 적용할 수 있다. 298°K에서 energy gap(표 1에서)을 (8)식에 대입하여 0°K때 energy gap E를 구하면 각 조성에서 (8)식은 다음과 같이 표현된다.

$$X=1.000 \quad E_T (\text{meV}) = 1287.4 - 64.7 / (e^{166/T} - 1) \quad (10)$$

$$X=0.950 \quad E_T (\text{meV}) = 1262.3 - 65.4 / (e^{171/T} - 1) \quad (11)$$

$$X=0.900 \quad E_T (\text{meV}) = 1413.6 - 66.9 / (e^{180/T} - 1) \quad (12)$$

$$X=0.850 \quad E_T (\text{meV}) = 1464.0 - 68.0 / (e^{185/T} - 1) \quad (13)$$

$$X=0.800 \quad E_T (\text{meV}) = 1513.4 - 68.6 / (e^{189/T} - 1) \quad (14)$$

$$X=0.100 \quad E_T (\text{meV}) = 2015.9 - 72.1 / (e^{209/T} - 1) \quad (15)$$

$$X=0.075 \quad E_T (\text{meV}) = 2050.8 - 71.1 / (e^{203/T} - 1) \quad (16)$$

$$X=0.050 \quad E_T (\text{meV}) = 2094.9 - 72.1 / (e^{209/T} - 1) \quad (17)$$

$$X=0.025 \quad E_T (\text{meV}) = 2124.9 - 72.1 / (e^{209/T} - 1) \quad (18)$$

$$X=0.000 \quad E_T (\text{meV}) = 2165.8 - 71.1 / (e^{203/T} - 1) \quad (19)$$

그림23, 그림24에서 검은점은 실측치이고, 곡선은 식(10)으로 부터 식(19)까지의 이론적 곡선이다.

그림23, 그림24으로부터 Schmid의 이론식인<sup>6)</sup> 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 그러므로 층상반도체인 Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se 단결정의 energy gap의 온도 의존성은 electron-phonon 상호작용에 의해 지배된다고 볼 수

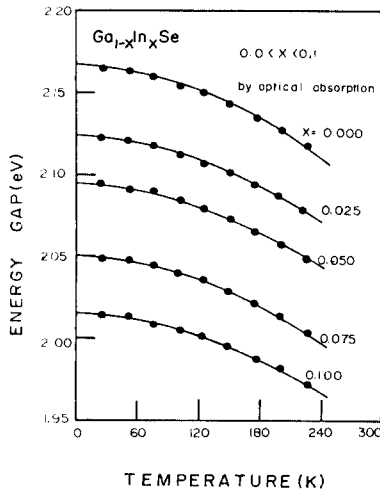


그림23.  $Ga_{1-x}In_xSe$  ( $0.0 < X < 0.1$ ) 단결정의 energy gap의 온도 의존성

Fig. 23. Temperature dependence of the energy gap in  $Ga_{1-x}In_xSe$  ( $0.0 < X < 0.1$ ) single crystals.

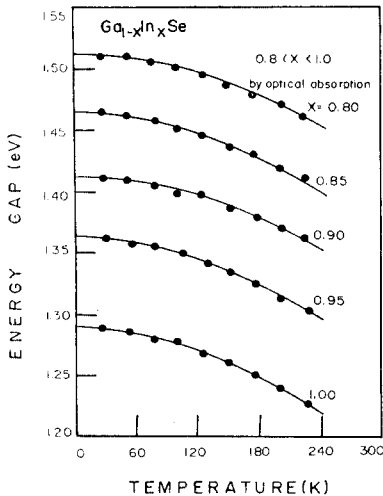


그림24.  $Ga_{1-x}In_xSe$  ( $0.8 < X < 1.0$ ) 단결정의 energy gap의 온도 의존성

Fig. 24. Temperature dependence of the energy gap in  $Ga_{1-x}In_xSe$  ( $0.8 < X < 1.0$ ) single crystals.

있으며, Schmid의 이론은 삼원층상반도체에 확장했을 때 적용될 수 있다고 볼 수 있다.

그림23과 그림24로부터  $Ga_{1-x}In_xSe$  단결정의 energy gap은 150°K에서 90°K까지는 온도가 증가함에 따라 극히 적게 감소되고 있으며, 90°K에서 250°K 까지

의 영역에서는  $-2.4 \times 10^{-4} eV/K$ 에서  $-4.3 \times 10^{-4} eV/K$ 까지의 온도계수를 갖고 감소되고 있다. 이 온도계수와 값은 Camassel등이<sup>8)</sup> InSe에서 구한  $-3.7 \times 10^{-4} eV/K$ 와 거의 같은 값을 알 수 있다.

#### IV. 結 論

Bridgman방법으로 성장시킨  $Ga_{1-x}In_xSe$  단결정의 광학적 특성과 energy gap의 온도의존성을 요약하면 다음과 같다.

- 1)  $Ga_{1-x}In_xSe$  단결정은  $0.0 < X < 0.1$ 의 조성 영역에서는 Hexagonal구조를 갖고,  $0.8 < X < 1.0$ 의 조성영역에서는 Rhombohedral구조를 가지고 있었다.
- 2)  $Ga_{1-x}In_xSe$  단결정의 광흡수단은 조성 X가 증가할 때 energy가 낮은 쪽으로 이동한다. 시편의 온도가 증가할 60°K까지는 작은 폭으로, 60°K에서 250°K까지의 영역에서는 온도의 증가에 따라 흡수단이 큰 폭으로 energy가 낮은 쪽으로 이동했다.
- 3)  $Ga_{1-x}In_xSe$  단결정의 광전도 특성으로 부터 구한 phonon은  $P_1$  phonon (14.5~18.0meV)과  $P_{11}$  phonon (33.5~36.0meV)이다.
- 4) Energy gap의 온도계수는  $-2.4 \times 10^{-4} eV/K \sim -4.3 \times 10^{-4} eV/K$ 이다.
- 5) Energy gap의 온도의존성은 Schmid의<sup>6)</sup> electron-phonon 상호작용에 기인되는 이론으로 잘 설명된다.

#### 參 考 文 獻

- [1] A. Gouksov, J. Camassel, and L. Gouksov, Prog. Cryst. Growth and Charact. 5, 323, 1982.
- [2] W.P. Muschinsky and N.M. Pawelenko, kristall und technik 4, K5, 1969.
- [3] L. Gouksov, A.Gouksov, M. Hajjar, L. Soonckindt, and C. Linares, Physica 99B, 291, 1980.
- [4] A. Segura, J.P. Guesdon, J.M. Besson, and A. Chevy, J. Appl. Phys. 54, 876, 1983.
- [5] M.L. Cohen and D.J. Chadi, Handbook on Semiconductor, 2, 155, 1980.
- [6] P.E. Schmid, IL NUOVO CIMENTO 21B, 258, 1974.
- [7] R.C. Fivaz and P.E. Schmid, Physics and Chemistry of Materials with Layered Structure 4, 343, 1976.
- [8] J. Camassel, P. Merle, and H. Mathieu, Phys. Rev. B. 17,4718, 1978.
- [9] 今村, 伝田, 山番, 半導体物性測定法(日刊工業,

- 日本東京, 1965) p. 232.
- [10] M. Piacentini, E. Doni, R. Girlanda, V. Grasso, and A. Balzarotti, *IL NUOVO CIMENTO* 54B, 269, 1979.
- [11] M.R. Anis and F.M. Nazar, *J. Mat. Sci. Lett.* 2, 471, 1983.
- [12] K.C. Nagpal and S.Z. Ali, *Indian J. Pure and Appl. Phys.* 14, 434, 1976.
- [13] L.N. Kurabatov, A.I. Dirochka, and V.A. Sosin, *Sov. Phys.-Semicond.* 13, 43, 1979.
- [14] C.E. Bleil and I. Broser, *Proc. 7th intern. Conf. Phys. of Semiconductor Paris*, pp. 57, 1964.
- [15] 한석룡, 석사학위논문, 전남대학교, 1982.  
Suk-Ryong Hahn and Wha-Tek Kim, *Phys. Rev. B*, 27, 5129, 1983.
- [16] R.H. Bube and E.L. Lind, *Phys. Rev.* 115, 1159, 1959.
- [17] T.S. Moss, *Photoconductivity in the Elements*, Butterworths, London, pp. 32, 1952.
- [18] A. Segura, Ph.D. Thesis, University of Paris VI, 1977.
- [19] J.L. Staehli and A. Frova, *Physica* 99B, 299, 1979.
- [20] 工藤, 光物性の基礎オーム社, 日本東京, pp. 183, 1977.
- [21] A. Segura, J.M. Besson, A. Chevy, and M.S. Martin, *IL NUOVO CIMENTO* 388, 345, 1951.
- [22] H.Y. Fan, *Phys. Rev.* 82, 900, 1951.
-