

MgGa₂Se₄ 단결정의 성장과 광학적 특성

(The Growth and Optical Properties of MgGa₂Se₄ Single Crystal)

金亨坤*, 李光錫*, 李基亨*

(Hyung Gon Kim, Gwang Suck Lee and Ki Hyung Lee)

要約

MgGa₂Se₄ 단결정을 Bridgman 방법에 의해 처음으로 성장시켰다. MgGa₂Se₄ 단결정의 결정구조는 Rhombohedral 구조(R3m)이었으며, Hexagonal 구조로 환산한 격자상수는 a=3.950Å, c=38.893Å 이었다. MgGa₂Se₄ 단결정의 에너지 밴드 구조는 직접 밴드갭이었으며, 광학적 에너지 갭은 측정 결과 290K 에서 2.20eV로 나타났다. 에너지 갭의 온도의존성은 Varshni 방정식인 E_g(T) = E_g(0) - aT² / (B+T) 식을 이용하여 구하면, 여기서 E_g(0) = 2.34eV, a = 8.79 × 10⁻⁴ eV/K 그리고 B = 250K로 각각 주어졌다.

Abstract

The MgGa₂Se₄ single crystal for study of optical properties is for the first time grown by Bridgman method. The crystal structure of grown MgGa₂Se₄ single crystal has the Rhombohedral structure (R3m) and its lattice constant are a = 3.950 Å, c = 38.893 Å in Hexagonal structure. The energy band structure of grown MgGa₂Se₄ single crystal structure has direct band gap and the optical energy gap measured from optical absorption in this crystal is 2.20 eV at 290 K. The temperature dependence of energy gap was given E_g(T) = E_g(0) - aT² / (B+T), from Varshni equation, where E_g(0) = 2.34 eV, a = 8.79 × 10⁻⁴ eV/K and B = 250 K.

I. 서론

마그네슘과 셀레늄을 포함한 삼원층상 반도체의 합성과 물성규명에 대한 연구는 MgIn₂Se₄, MgAl₂Se₄에서 결정구조가 rhombohedral space group (R3m)임을 규명한 Dotzel 등의 연구와,^{1) 요드를 수송매체로 사}

용한 화학수송법으로 성장시킨 MgIn₂Se₄ 단결정에서 광흡수 특성에 대한 Gastaldi 등의 연구가^{2) 보고되고 있다.}

본 연구에서는 마그네슘과 셀레늄을 포함한 삼원층상반도체 화합물에 대한 기초연구의 하나로써 아직까지 합성연구 보고된 바가 없는 MgGa₂Se₄ 층상 화합물을 합성하고, Bridgman 방법으로 MgGa₂Se₄ 층상 반도체 단결정을 성장시켜서, MgGa₂Se₄ 단결정의 결정구조와 광학적 에너지 갭 및 에너지 갭의 온도의존성을 21K에서 290K까지의 온도 범위에서 측정하여 보고한다.

*正會員, 朝鮮大學校併設工業專門大學 電氣科 (Dept. of Elec., Chosun Univ. Tech. Junior College)

接受日字: 1987年 11月 12日

(※ 本研究은 1987年度 文教部 學術研究造成費의 支援에 依한 研究의 一部임.)

II. 실험

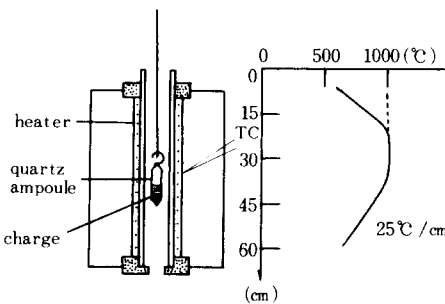
1. MgGa₂Se₄ 합성

99.999%의 순도를 갖는 마그네슘, 갈륨 및 셀레늄 shot(일본 Furuwitch 화학제)를 mole비로 칭량한 뒤, 왕수, 불화수소 용액 그리고 증류수를 사용하여 투명석영관(내경 1cm×길이 1m×두께 2mm)의 내부를 깨끗이 씻고 길이 33cm의 석영관을 한쪽 끝이 뾰족하게 세공하여 압력이 1×10^{-6} Torr이 될 때 1000°C로 열처리하여 석영관 내부의 불순물을 분해 제거한 후 깨끗이 세척된 석영관내에 시료를 넣고 배기하여 압력이 1×10^{-6} Torr이 될 때 진공봉입하여 합성용 앰플을 약 18cm로 만들었다.

진공봉입된 합성용앰플을 자체제작한 수평 관상전기로에 넣고, 전기로의 온도를 100°C/hr의 속도로 400°C까지 승온시킨후, 셀레늄증기압의 증가로 인한 앰플의 파괴를 막기위하여 400°C에서 15시간 유지시킨후, 다시 100°C/hr의 속도로 1000°C까지 승온시켜 시료를 용융시켰다. 시료의 완전한 합성을 위하여 1000°C에서 50시간 유지했으며, 합성중 시료의 균일도를 높이기 위하여 합성용앰플을 좌우로 5회씩 1rpm의 속도로 회전시켰다. 합성이 끝난 합성용앰플을 냉각속도 200°C/hr로 서냉시킨 후, 앰플을 꺼내었다.

2. MgGa₂Se₄ 단결정 성장

합성이 끝난 앰플에 약한 충격을 주어서, 앰플내의 합성된 시료가 부서지도록 한 후, 그림 1과 같은 온도구배를 갖는 수직 Bridgman 전기로의 중앙부분에 끝이 뾰족한 부분이 아래로 향하도록 앰플을 장치하였다. 서서히 Bridgman 전기로의 온도를 상승시켜 앰플의 온도가 1000°C에 이르면, 이 상태에서 10



FURNACE TEMPERATURE PROFILE

그림 1. Bridgman 전기로와 온도구배

Fig. 1. Bridgman furnace and temperature profile.

시간 동안 시료를 용융시킨 후 3mm/hr의 속도로 앰플을 하강시켜 앰플이 상온에 도달되면, 앰플을 Bridgman 전기로에서 분리시킨다.

분리된 앰플의 석영관을 성장된 결정이 파괴되지 않도록 주의깊게 제거하여 직경 1cm, 길이 5cm의 MgGa₂Se₄ 단결정 덩어리를 얻었다. 공기중에 방치할 경우 습기를 흡수하여 성장시 붉은색 결정이 검은색으로 변화되기 때문에 진공건조기속에 보관하였다.

3. 특성측정 방법

결정구조는 MgGa₂Se₄ 층상 단결정을 분쇄하여 분말 x-ray 회절분석기로 x-ray 회절무늬를 측정하여 구하였다.

광흡수측정용 시료는 층상으로 벽개된 시료를 실리콘오일을 사용하여 경면으로 연마한 후 중앙에 광투과 창을 갖는 구리관에 부착하여 만들었다. 이때 검은색을 띤 시료는 사용하지 않았으며 적색으로 된 시료만 측정하는데 사용하였다.

측정장치는 그림 2에 보여준것 같이 저온발생기(CSA-220, Air products), 단색광장치(Jarrel ash, f=0.5m), 500W 텅스텐램프, Electrometer(Keithley, 610C) 그리고 x-t 레코더(YEW, 3056)로 구성된 광흡수 측정장치를 사용했으며 수광소자는 실리콘-포토셀(Hamamatsu, S1337-66BR분광측정용)을 사용하였다. 측정온도 영역은 21K에서 290K까지였다.

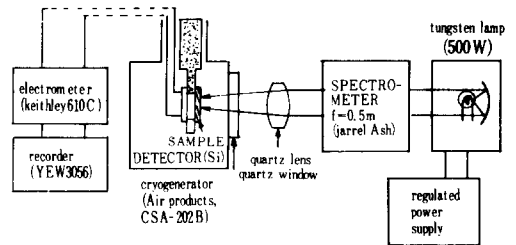


그림 2. 광학적 투과 실험장치

Fig. 2. Experimental apparatus of optical transmittance.

III. 실험결과와 고찰

1. MgGa₂Se₄ 단결정의 결정구조

MgGa₂Se₄ 단결정은 이제까지 합성되어 발표된 바가 없기 때문에 결정구조나 격자상수등이 밝혀져 있지 않다. MgGa₂Se₄ 단결정의 결정구조를 규명하기 위하여 Bridgman 방법으로 성장시킨 MgGa₂Se₄ 단결정 분말에서 얻은 x-ray 회절무늬는 그림 3과 같다.

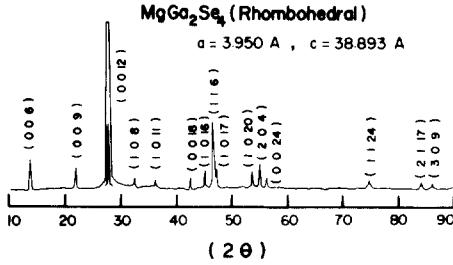


그림 3. MgGa₂Se₄ 단결정 분말에 x-ray 회절무늬
 Fig. 3. x-ray diffraction patterns for MgGa₂Se₄ single crystal powder.

MgGa₂Se₄의 단결정 결정구조는 MgIn₂Se₄ 단결정과 유사할 것으로 생각되어, Dotzel 등이¹¹⁾ 구한 MgIn₂Se₄의 구조와 비교해 본 결과 MgIn₂Se₄와 같은 Rhombohedral 구조(R3m)임을 확인할 수 있었다.

그림 3의 x-ray 회절무늬는 Rhombohedral 구조를 Hexagonal 구조로 변환시켜 구한 (006), (009), (0012) 그리고 (116) 면 등의 크기가 뚜렷히 나타나고 있다.

그림 3의 x-ray 회절무늬에서 구한 회절무늬의 d₀ 값 및 MgGa₂Se₄ 단결정을 Rhombohedral 구조로 보고 Hexagonal 구조로 변환시켜 계산한 d_c 값과 면지수 (hkl)와의 관계를 표 1에 나타내었다.

표 1. MgGa₂Se₄ 단결정 분말의 x-ray 회절무늬 자료

Table 1. X-ray diffraction patterns data of MgGa₂Se₄ single crystal powder.

d ₀ (Å)	d _c (Å)	I/I ₀	h	k	l
6.589	6.583	5.058	0	0	6
4.349	4.388	4.960	0	0	9
3.296	3.291	100	0	0	12
2.863	2.868	2.768	1	0	8
2.519	2.515	2.621	1	0	11
2.198	2.194	2.217	0	0	18
2.024	2.022	3.454	1	0	16
1.953	1.944	13.619	1	1	6
1.933	1.939	3.797	1	0	17
1.728	1.722	3.442	1	0	20
1.646	1.645	3.956	2	0	4
1.606	1.609	1.996	0	0	24
1.269	1.262	2.486	2	1	10
1.551	1.555	1.666	2	1	17
1.138	1.134	1.470	3	0	9

a = 3.950 Å , c = 38.893 Å

표 1로부터 x-ray 회절무늬의 값과 계산값이 잘 일치하여 MgGa₂Se₄ 단결정의 결정구조는 Rhombohedral 구조임을 알 수 있다.

MgGa₂Se₄ 단결정의 Rhombohedral 구조를 Hexagonal 구조로 변환시켜 구한 그림 3 및 표 1의 결과를 사용하여, 격자상수 a와 c를 구하기 위하여 Nelson의 보정식

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

을 이용하여, $\theta = 90^\circ$ 에서 외삽법으로 구한 값은 $a = 3.950 \text{ \AA}$, $c = 38.893 \text{ \AA}$ 이며, 그림 4와 그림 5에 나타내고 있다.

MgGa₂Se₄ 단결정에서 구한 a와 c 값은 Rhombohedral 구조(R3m)를 갖는 층상반도체에서 Dotzel 등이¹¹⁾ 구한 MgIn₂Se₄에서 $a = 4.07 \text{ \AA}$, $c = 39.50 \text{ \AA}$ 보다 적은 값이나, MgAl₂Se₄에서 $a = 3.88 \text{ \AA}$, $c = 38.34 \text{ \AA}$ 과 비슷한 값으로 본 실험 결과의 타당성을 입증해 주고 있다.

2. MgGa₂Se₄ 단결정의 광투과 특성

Bridgman 방법으로 본 실험에서 성장시킨 MgGa₂Se₄ 단결정은 투과광으로 관찰하면 진한 붉은색을 띠고 있다. 그러나 습기가 많은 공기중에 장시간 방치하면 습기를 흡수하여 표면이 검은색으로 변화되었다. 이 검은색의 MgGa₂Se₄ 분말의 x-ray 회절무늬를 조사한 결과 습기를 흡수하지 않는 붉은색의 MgGa₂Se₄ 분말과의 차이를 발견할 수 없었으며, 광투과

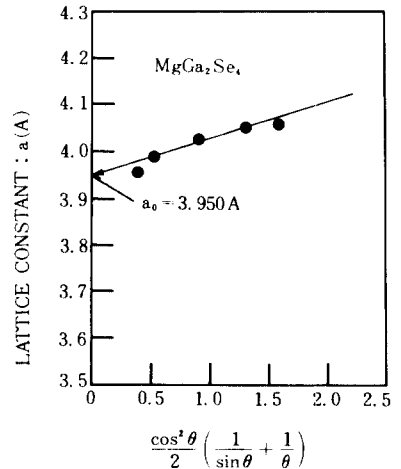


그림 4. MgGa₂Se₄ 단결정의 a 값 격자상수
 Fig. 4. Lattice constant : a (Å) of MgGa₂Se₄ single crystal.

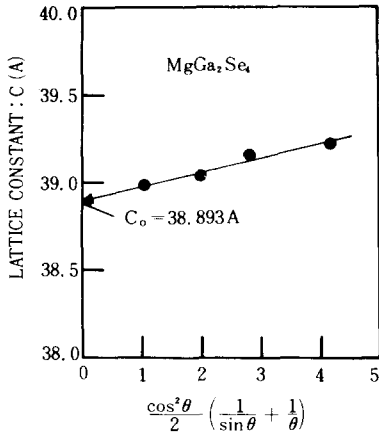


그림 5. MgGa₂Se₄ 단결정의 c 값 격자상수
 Fig. 5. Lattice constant : c (A) of MgGa₂Se₄ single crystal.

를 조사해 보면 장파장측으로 약간 흡수단이 이동되고 있는 흥미있는 현상을 발견했으나 아직까지 구체적인 원인을 명백히 규명하지 못하고 있다.

광흡수 특성을 규명하기 위하여 광검지 소자로 실리콘 포토셀(Hamatsu, S1337-66BR)을 사용한 그림 2의 장치를 사용하여 구한 광흡수 특성의 입사광에 파장의존성과 온도의존성은 그림 6 과 같다.

그림 6으로 부터 MgGa₂Se₄ 단결정 시편의 온도가 감소하면 광흡수단이 단파장 쪽으로 이동하며, 520~560nm 영역에서 광흡수가 급격히 증가되어 직접천이형 에너지 밴드 갭을 가지고 있음을 알 수 있다.⁴⁾

3. MgGa₂Se₄ 단결정의 에너지 갭에 온도의존성

그림 2의 측정장치를 사용하여 구한 실리콘 포토셀의 분광감도곡선을 표준으로 하여 그림 6의 광흡수 특성으로부터 흡수계수 α(cm⁻¹)를 구하고, 직접천이형 반도체에서 성립하는

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \quad (2)$$

의 식¹⁵⁾을 사용하여 에너지 갭을 구하기 위하여 (α · hν)² 대 hν의 그림표를 그리면 그림 7 과 같다.

그림 7 은 290K에서 얻은 대표적인 것으로, (αhν)² = 0 인 점에서 직선과 만나는 점이 2.20eV로, MgGa₂Se₄ 단결정의 에너지 갭이 직접천이형이며, 290 K에서 에너지 갭이 2.20eV임을 나타내고 있다.

에너지 갭의 온도의존성을 측정하기 위하여 그림 6의 측정온도 간격보다 측정온도 간격을 축소시켜 MgGa₂Se₄ 단결정의 광흡수 특성을 측정하고, 그림 7

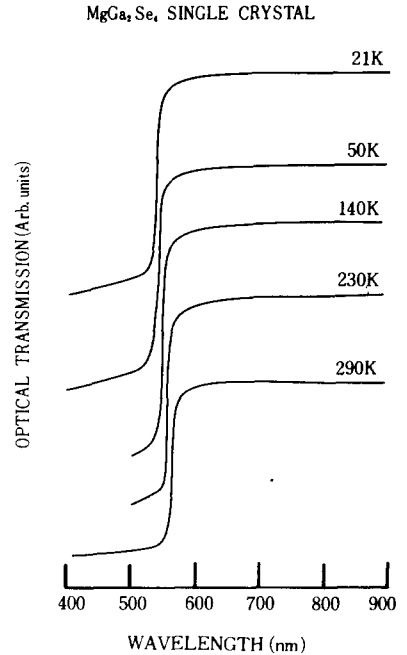


그림 6. MgGa₂Se₄ 단결정 온도함수로서 광학적 분광 스펙트럼의 변화
 Fig. 6. Variation of optical transmission spectrum of MgGa₂Se₄ single crystal as a function of temperature.

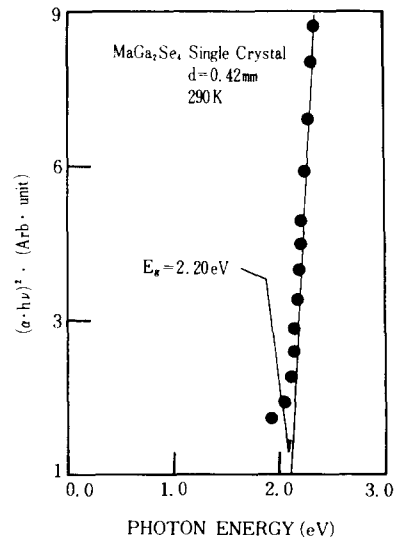


그림 7. MgGa₂Se₄ 단결정의 광학적 흡수로부터 얻어진 에너지gap의 결정
 Fig. 7. Determination of energy gap obtained from optical absorption of MgGa₂Se₄ single crystal.

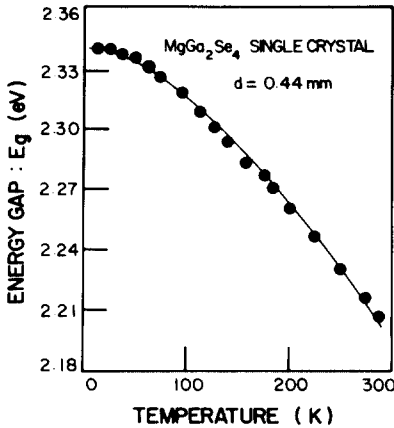


그림 8. MgGa₂Se₄ 단결정에서 에너지 gap의 온도의 존성

Fig. 8. Temperature dependence of energy gap in MgGa₂Se₄ single crystal.

에서 에너지 갭을 구하는 방법과 동일하게 각 측정 온도에서 에너지 갭을 구하면 그림 8 과 같다.

그림 8 의 MgGa₂Se₄ 단결정의 에너지 갭에 온도의 존성은 거의 모든 반도체에서 성립하는 Varshi 방정식⁶⁾

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT^2}{B+T} \quad (3)$$

으로 잘 설명된다. 여기서 $E_g(T)$ 는 시료의 온도가 $T^\circ K$ 일 때의 에너지 갭이며, $E_g(0)$ 는 $0^\circ K$ 에서 에너지 갭으로 MgGa₂Se₄ 단결정에서는 2.34eV로 주어진다. a 는 에너지 갭의 온도계수이며, B 는 상수이고, MgGa₂Se₄ 단결정의 경우 $a = 8.79 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ 이고 $B = 250^\circ K$ 로 주어진다. 또한 T 는 MgGa₂Se₄ 단결정 시료의 온도를 나타낸다.

그림 8에서 보여준것 같이 MgGa₂Se₄ 단결정의 에너지 갭의 온도의존성이 저온측으로 가면 변화가 적고 에너지 갭이 커진 반면, 고온측으로 가면 에너지 갭이 감소되는 현상은 전자-포논 상호작용으로 잘 설명되고 있다.⁷⁾

IV. 결 론

MgGa₂Se₄ 단결정을 Bridgman 방법으로 성장시켰다. MgGa₂Se₄ 단결정은 Rhombohedral 구조(R3m)을

갖고, Hexagonal 구조로 환산한 격자상수는 $a = 3.950 \text{ \AA}$, $c = 38.893 \text{ \AA}$ 이었다. 광학적 에너지 갭은 $290^\circ K$ 에서 2.20eV이었고, 에너지 갭의 온도의존성은 Varshni 방정식으로 잘 설명되었다. 또한 MgGa₂Se₄ 단결정의 에너지 갭은 직접천이형 밴드 구조로 설명되었다.

參 考 文 獻

- [1] V.P Dotzel, H. Schafer und G. Schon, "Zur darstellung und strukturchemie ternarer Selenide des magnesiums mit indium und aluminium," Z. anorg. allg chem., vol. 426, pp. 260-268, 1976.
- [2] L. Gastaldi, A. Maltese and S. Viticoli, "Crystal growth of the layered MgIn₂Se₄ compound J. crys. growth," vol. 66, pp. 673-675, 1984.
- [3] J.B. Nelson and D.P. Riley, "An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals," *proc. phys. Soc.* (London), vol. 57, pp. 160-175, 1945.
- [4] C. Kittel, "Introduction to solid state physics (5th edition)," (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1976), pp. 209.
- [5] J.I. Pankove, "Optical processes in semiconductors," (Dover Publication, Inc., New York, 1971), pp. 36.
- [6] Y.P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors physica," vol. 34, pp. 149-154, 1967.
- [7] T.S. Moss ed: "Handbook of semiconductors, vol. 2. optical properties," M.L. Cohen and D.J. Chadi, "Temperature dependence of semiconductor band states," (North-Holland Pub. com., Amsterdam, 1980) pp. 157-222.

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 실험장치와 자료분석에 지도편달을 하여 주신 전남대학교 물리학과 고체물리실 김화택 박사님께 진심으로 감사를 드립니다.