

MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정을 이용한 광전반도체소자 제작과 그 특성 연구*

김형곤* · 김화택**

*조선대학교병설공업전문대학 전기과

**전남대학교 자연과학대학 물리학과

(1992년 12월 30일 접수)

Fabrication of Semiconductor Devices and Its Characteristics for MgGa_{2-x}In_xSe₄ Single Crystals

Hyung-Gon Kim* and Wha-Tek Kim**

*Department of Electrical Engineering, Chosun University
Technical Junior College, Kwangju 501-759, Korea

**Department of Physics, Chonnam National University,
Kwangju 500-757, Korea

(Received December 30, 1992)

요 약—MgGa_{2-x}In_xSe₄ single crystal을 bridgman technique로 성장시켰다. 성장된 단결정은 rhombohedral 구조를 가지고 있었으며, lattice constant는 $a=3.950\sim 4.070\text{ \AA}$, $c=38.89\sim 39.50\text{ \AA}$ 으로 주어졌고, 높은 photoconductivity를 가지고 있었다. 이 단결정의 energy gap은 2.20~1.90 eV이었고, photoconductivity spectrum에 peak의 energy는 2.31~2.01 eV로 주어졌으며, photoconductivity의 time constant는 0.24~0.34 sec로 주어졌다.

Abstract—MgGa_{2-x}In_xSe₄ single crystals grown by the bridgman technique. The crystal structure of these compounds determined by X-ray diffraction analysis was rhombohedral structure with lattice constants $a=3.950\sim 4.070\text{ \AA}$, $c=38.89\sim 39.50\text{ \AA}$ for MgGa_{2-x}In_xSe₄ single crystals. Also, these crystals have high photoconductivity. The direct band gaps of these compounds are found to be 2.20~1.90 eV at room temperature, and the peak energy of photoconductivity spectrum, 2.31~2.01 eV, and the time constants of photoconductivity, 0.24~0.34 sec.

1. 서 론

II-III₂-VI₄로 구성된 삼원층상화합물반도체는 넓은 광 energy 영역에서 높은 광전감도를 가지고 있어서, optoelectronic device에 응용이 기대되는 반도체의 한 group이다.

*이 연구는 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 지방대학육성 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

이들 반도체에 대한 연구는 Dotzel 등이[1] MgAl₂Se₄를 합성하여 결정구조를 해석한 이후, Gastaldi 등이[2] MgIn₂Se₄ 단결정을 화학수송법(Cheical Transport Reaction ; CTR)으로 성장시켜 광흡수특성을 규명하였으며, 필자에[3] 의해서 처음으로 MgGa₂Se₄ 화합물이 합성되고 Bridgman 방법으로 단결정이 성장되어 광흡수특성이 규명된 바 있다. 그러나 이들 화합물중 두 종류의 화합물로 solid solu-

tion을 구성할 때, 두 물질이 갖는 우수한 특성을 공유하고 조성의 변화에 따라서 임의의 특성을 갖는 물질을 구성할 수 있어서 응용상 흥미있는 연구의 하나이지만, solid solution 단결정 성장이 어렵기 때문에 아직까지는 연구 보고된 바 없다.

본 연구는 $MgGa_{2-x}In_xSe_4$ solid solution을 고순도(6N)의 Mg, Ga, In, Se 원소로부터 합성하고, 합성된 ingot를 사용하여 Bridgman 방법으로 단결정을 성장시켰다. 총상으로 성장된 단결정을 벽개하여 결정 구조를 구명했으며, 10 K에서 300 K까지의 온도영역에서 광흡수특성을 측정하여 energy gap을 환산하고, energy band 구조가 간접전이형임을 확인하였다. $MgGa_{2-x}In_xSe_4$ 단결정의 벽개면에 gap cell을 형성하여 수광소자를 만들고, 수광소자의 분광 spectrum, 입사광세기에 따른 광전류 특성, 시정수 등을 측정하여 광전소자로 사용가능성을 검토해 본 결과 양호한 광전소자의 특성을 가지고 있음이 확인되었으므로 보고하는 바이다.

2. 실험

2.1. $MgGa_{2-x}In_xSe_4$ Ingot 합성

고순도(6N)의 Mg, Ga, In, 그리고 Se의 원소로 조성이 $x=0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$, 그리고 2.0이 되도록 mole비로 칭량하여 내부에 탄소가 도포된 투명석영관(두께 2 mm, 직경 10 mm)내에 넣고, 2×10^{-6} torr의 진공상태에서 봉입하여 합성용 ampoule을 만들었다.

균일한 합성이 되도록 ampoule을 1 rpm의 속도로 좌우 7회전씩 회전할 수 있게 제작된 수평관상전기로의 중앙에 장치하였다. 전기로의 온도 상승속도를 $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 하여 300°C 까지 전기로의 온도를 상승시키고, 300°C 에서 selenium의 급격한 증기압 증가로 인한 ampoule의 파괴를 막기 위하여 24시간 유지한 다음, $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 승온속도로 600°C 까지 전기로의 온도를 승온시켰다. 600°C 의 온도를 전후로 하여 금속과 sulfur가 발열반응을 하게 되므로, 이 발열반응시에 온도상승으로 인한 ampoule의 파괴를 막기 위하여 24시간 유지한 후, $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 승온속도로 1000°C 까지 승온시켰다. 1000°C 에서 50시간 유지시켜 시료를 용융시킨 후 서냉하여 $MgGa_{2-x}In_xSe_4$ ingot를 합성하였다.

2.2. $MgGa_{2-x}In_xSe_4$ 단결정 성장

끝을 뾰족하게 세공한 후 내부에 탄소를 도포한 투명석영관 내부에 합성된 ingot를 넣고, 2×10^{-6} torr의 진공상태에서 봉입하여 단결정 성장용 ampoule을 만들었다. 이 ampoule을 결정성장부의 온도가 $25^\circ\text{C}/\text{cm}$ 가 되도록 제작한 수직 Bridgman 전기로의 중앙에 장치한 다음, 전기로의 온도를 상승시켜 1000°C 의 온도에서 10시간 동안 용융시킨 후 $3 \sim 2$ mm/hr의 하강속도로 ampoule을 하강시켜 $MgGa_{2-x}In_xSe_4$ 단결정을 성장시켰다. Ampoule 하강시 진동이 가지 않도록 세심한 주의를 기울였으며, 열충격에 의해서 ampoule이 파괴되지 않도록 하였다.

성장이 끝난 ampoule을 파괴하여 직경 1 cm, 길이 4 cm 정도의 단결정을 얻었다. 성장된 $MgGa_{2-x}In_xSe_4$ 단결정은 조성비 x 가 증가할 때 진붉은색에서 검붉은색으로 표면색이 변화되었으며, 두꺼운 층상으로 c 축에 평행하게 벽개되었다. 또한 성장된 단결정은

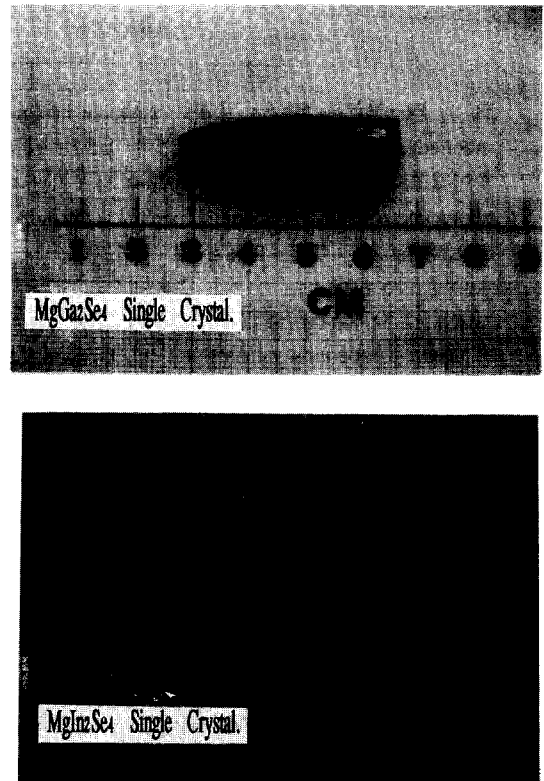


그림 1. 성장된 $MgGa_2Se_4$ 및 $MgIn_2Se_4$ 단결정 사진.

공기중에 장시간 방치할 경우, 습기를 흡수하여 표면이 검은색으로 변화되기 때문에 진공건조기내에 보관하였다. 성장된 단결정은 그림 1과 같으며, 단결정의 조성은 Energy Dispersive X-ray Micro Analysis (LINK AN10-85S, ENGLAND)로 분석하였다.

2.3. 특성측정 방법

2.3.1. 측정용 시편 제작

광흡수 측정용 시편은 두께 0.5 mm인 층상으로 벽개된 시료(가로 6 mm × 세로 6 mm)를 사용하였으며, 광전도도 측정용 소자는 벽개된 면에 1 mm 간격으로 Indium을 진공증착한 후 120°C의 진공열처리하여 ohmic 접촉을 만들고 Ag-paste로 전극을 연결하여 만들었다.

2.3.2. 광흡수 및 광전도도 특성측정

광흡수 특성은 광흡수 특성 측정장치에[4] 시료를 부착하여 측정하였다. 측정용 광원은 500 Watt tungsten halogen lamp의 광을 double monochromator (SPEX-1680)로 분광하여 사용하였으며 시료를 통과한 광은 Si photodetector(Hamamatsu, S1337-BQ)로 검출하였고, 시료의 온도는 cryogenerator(Air Products, CSA-202B)를 사용하여 10 K에서 300 K까지 영역에서 조절하였다.

광전도도 특성은 광흡수 특성장치를 변형하여 측정했으며, 광전류를 electrometer(Keithley, 610C)로 검출하여 recorder(YEW 3056)로 기록하는 방법으로 측정하였다.

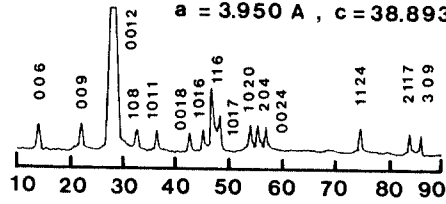
3. 실험결과와 고찰

3.1. MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정의 결정구조

MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정의 결정구조를 규명하기 위하여 Bridgman 방법으로 성장된 단결정을 분말로 만들어 X-ray diffractometer(Rigaku, Gigerflex, Japan)로 X-선 회절을 기록하여 해석하면 결정구조는 rhombohedral 구조(R3m)를 갖고, (0 0 6), (0 0 9), (0 0 12), (0 0 18), (10 0 20), (0 0 24) 등의 c축에 의한 반사면과 (1 0 8), (1 0 11), (1 0 16), (1 1 6), (2 0 4), (1 1 24), (2 1 17) 등의 면이 뚜렷이 나타난다. 대표적인 예로 MgGa₂Se₄, MgGa_{1.6}In_{0.4}Se₄, MgGa_{0.8}In_{1.2}Se₄ 단결정에서 X-선 회절무늬는 그림 2와 같다.

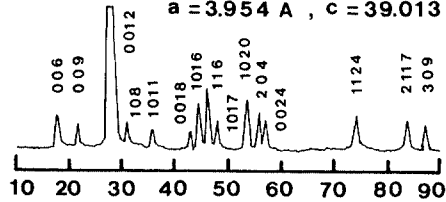
MgGa₂Se₄ SINGLE CRYSTAL (Rhombo.)

a = 3.950 Å, c = 38.893 Å



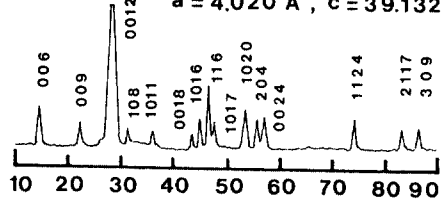
MgGa_{1.6}In_{0.4}Se₄ SINGLE CRYSTAL (Rhombo.)

a = 3.954 Å, c = 39.013 Å



MgGa_{0.8}In_{1.2}Se₄ SINGLE CRYSTAL (Rhombo.)

a = 4.020 Å, c = 39.132 Å



(2θ)

그림 2. 단결정분말의 X-선 회절무늬.

X-선 회절무늬의 면간격 d값과 2θ간의 관계로부터 격자상수를 구하고 그림 3과 같이 Nelson-Riley 보정[5]을 하여 격자상수를 보정하여 격자상수의 조성X에 의존성을 구하면 그림 4와 같다.

그림 4에서 보여준 것 같이 격자상수의 조성비 X의 의존성은 Vegard 법칙을 잘 만족하고 있다. 격자상수 a의 경우 x=0.0인 MgGa₂Se₄ 단결정의 경우 3.950 Å이며, x가 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0으로 증가될 때 각각 3.954 Å, 4.000 Å, 4.020 Å, 4.050 Å, 4.070 Å으로 증가되고 있다. 격자상수 c의 경우는 x=0.0인 MgGa₂Se₄ 단결정의 경우 38.89 Å이고, x가 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0으로 증가될 때 39.00 Å, 39.13 Å, 39.26 Å, 39.38 Å, 39.50 Å으로 각각 증가되고 있다. 이들 값은 동일한 결정구조를 갖는 MgIn₂Se₄ 단결정에서[2] a=4.07 Å, c=39.50 Å 과 MgAl₂Se₄ 단결정에서[1] a=3.88 Å, c=38.34 Å인 값과 위에서 언급한 x=0일 때 MgGa₂

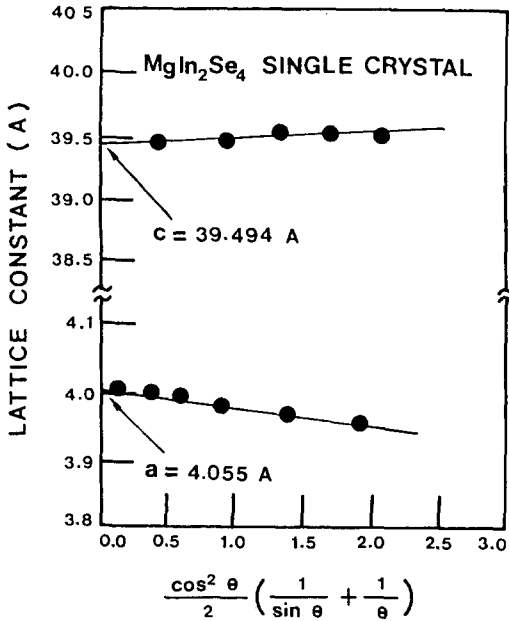


그림 3. MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정(x=2.0)의 격자상수 보정.

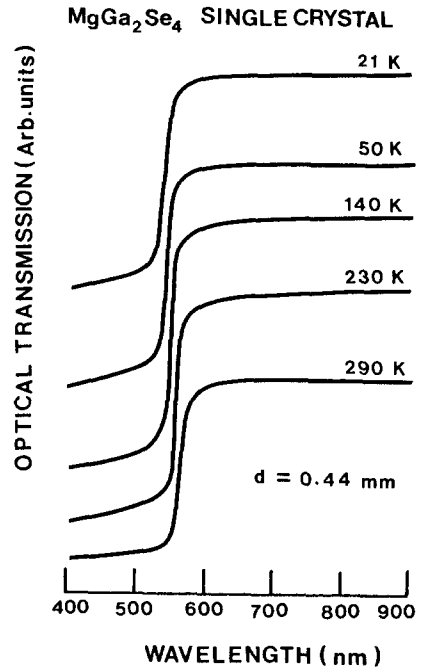


그림 5. MgGa_{2-x}In_xSe₄(x=0.0) 단결정의 광흡수 특성.

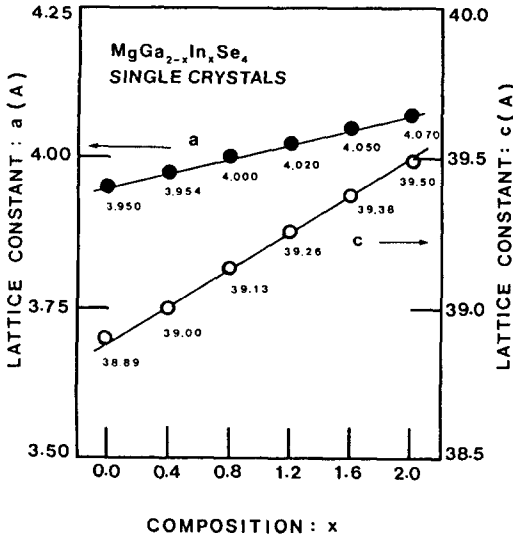


그림 4. MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정의 격자상수에 조성비 X의존성.

Se₄에서 a=3.95 Å, c=38.89 Å인 값과 비교해 보면 타당한 값을 알 수 있다.

3.2. MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정의 광흡수 특성

MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정의 광흡수 특성은 400 nm~900 nm의 광파장 영역에서, 10 K에서 300 K까지의 온도범위에서 측정하였다. 대표적인 예로, MgGa₂Se₄ (x=0.0) 단결정의 경우 그림 5에서 보여준 것 같이 기초흡수단 영역에서 광흡수가 급격히 증가하고, 시료의 온도가 낮아질 때 단파장 영역으로 기초흡수단이 이동되었다. 조성비 x가 증가할 때 기초흡수단은 장파장측으로 이동되었으며, 시편의 온도를 감소시킬 때는 단파장측으로 이동되었다.

Energy gap을 구하기 위하여 광흡수 계수 α와 energy gap E_g 사이의 관계를 그리면 그림 6과 같다. 여기서 h는 입사광 energy이다. 이 결과

$$(h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \tag{1}$$

로 부터 이 물질은 직접전이형 energy gap을 갖고 있음을 알 수 있다.[6]

(1) 식에서 (αhν)²=0일 때 hν=E_g가 되므로 x=0.4, x=1.2인 시료비 energy gap을 그림 6에서 외삽법으로 결정하면 각각 2.04 eV, 1.93 eV가 된다.

조성비 x에 따른 energy gap의 변화는 그림 7에서 보여준 것 같이 조성비 x가 증가할 때 감소하고 있다.

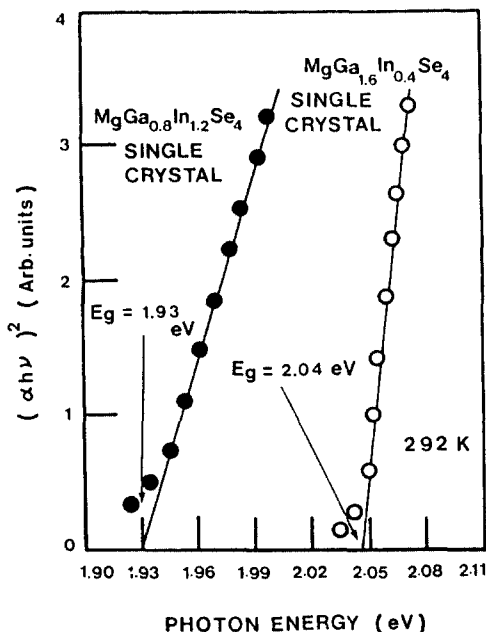


그림 6. MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정(x=0.4, x=1.2)의 energy gap.

Stoichiometric 조성인 경우 조성비 x가 0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0으로 증가할 때 각각 2.20 eV, 2.10 eV, 2.04 eV, 1.97 eV, 1.93 eV, 1.92 eV, 1.90 eV로 감소하였다. Magnesium과 selenium을 10%과잉으로 첨가한 경우에는 stoichiometric 조성인 경우에 비하여 energy gap이 감소하였으며, 조성비 x가 증가하는 경우 stoichiometric 조성인 경우에서와 같이 energy gap은 감소하였다.

3.3. MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정에 Energy Gap의 온도의존성

10 K에서 300 K의 온도영역에서 MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정의 energy gap을 측정하면 시편의 온도가 증가할 때 energy gap은 감소하게 된다. 이 때 energy gap의 온도의존성은 Varshni 방정식[7]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2)$$

으로 잘 만족하고 있다. 이 때 E_g(0)는 0K에서 energy gap이며, T는 절대온도, α와 β는 상수이다.

x=0.8과 x=2.0인 MgGa_{1.2}In_{0.8}Se₄와 MgIn₂Se₄ 단

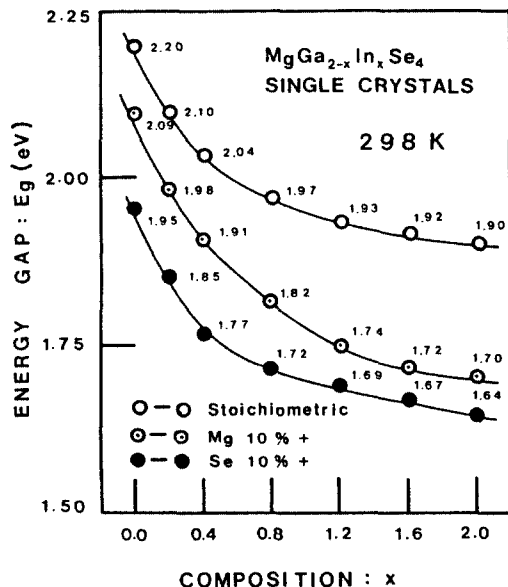


그림 7. MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정의 조성비 x에 따른 energy gap의 변화.

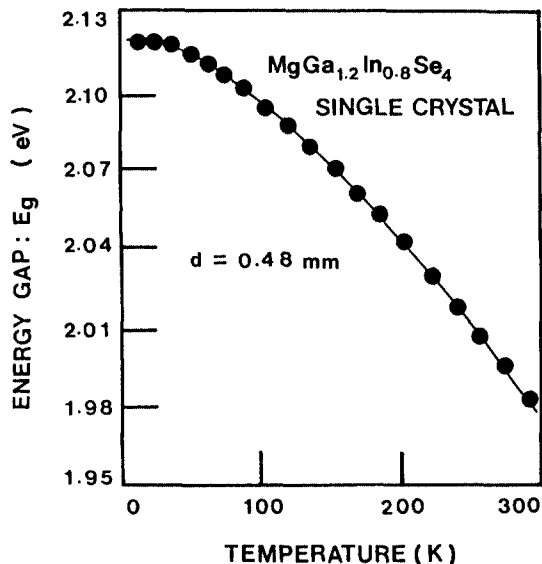


그림 8. MgGa_{2-x}In_xSe₄(x=0.8) 단결정에서 energy gap의 온도의존성.

결정의 경우, energy gap의 온도의존성은 그림 8, 그림 9와 같다. MgGa_{1.2}In_{0.8}Se₄ 단결정의 경우 그림 8에서 보여준 것 같이 100 K보다 낮은 저온영역에서는 온도상승에 따른 energy gap은 서서히 감소되고 있으나,

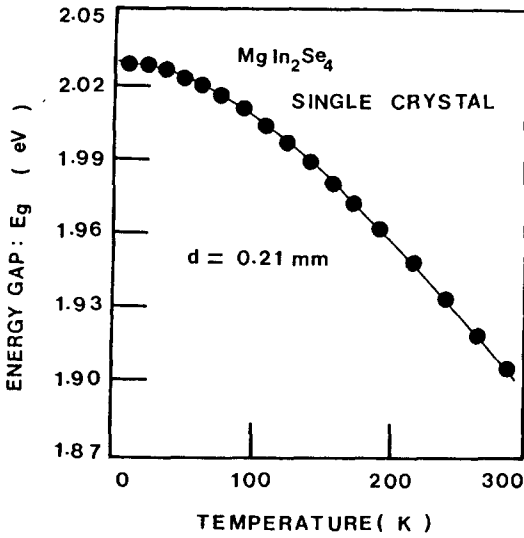


그림 9. $MgGa_{2-x}In_xSe_4$ ($x=2.0$) 단결정에서 energy gap의 온도의존성.

100 K보다 높은 온도영역에서는 급격히 감소되고 있다. $MgIn_2Se_4$ 단결정의 경우는 그림 9에서 나타난 것처럼 $MgGa_{1.2}In_{0.8}Se_4$ 단결정과 유사하게 감소되고 있다.

그림 8의 $MgGa_{1.2}In_{0.8}Se_4$ 단결정의 경우 Varshni 방정식의 상수는 $E_g(0)=2.12$ eV, $\alpha=9.03 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta=260$ K로 되고, 그림 9의 $MgIn_2Se_4$ 단결정의 경우에 Varshni 방정식의 상수는 $E_g(0)=2.03$ eV, $\alpha=9.08 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta=262$ K로 된다. $MgGa_{2-x}In_xSe_4$ 단결정에서는 $E_g(0)=2.34$ eV~2.03 eV, $\alpha=8.78$ eV~ 9.08×10^{-4} eV/K, $\beta=259$ K~262 K로 되며, $CdGa_2Se_4$ 화합물반도체에서 $\alpha \sim 10^{-4}$ eV/K인 값과[8] 비교해 보면 유사한 값이다.

3.4. $MgGa_{2-x}In_xSe_4$ 광전반도체소자의 광전도도 특성

$MgGa_{2-x}In_xSe_4$ 단결정의 벽개면에 In을 증착하여 gap cell로 만든 광전도도소자에 단색광을 조사하여 광전도도 spectrum을 측정하면 조성비 x가 증가함에 따라 spectrum peak의 위치는 이동되고 있다. $x=0.0$ 인 $MgGa_2Se_4$ 단결정의 경우는 그림 10과 같이 광전도도 spectrum의 peak는 2.31 eV에 있고, energy gap에 대응하는 점은 2.18 eV이다. 조성비 x가 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0으로 증가될 때 광전도도 peak는 2.13

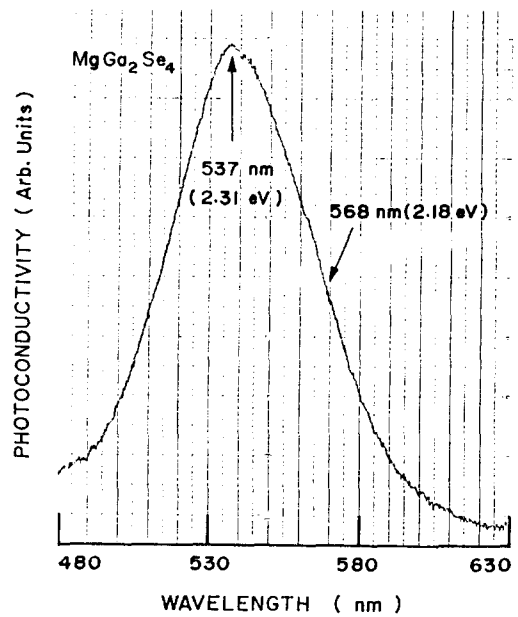


그림 10. $MgGa_{2-x}In_xSe_4$ ($x=0.0$) 단결정의 광전도도 spectrum.

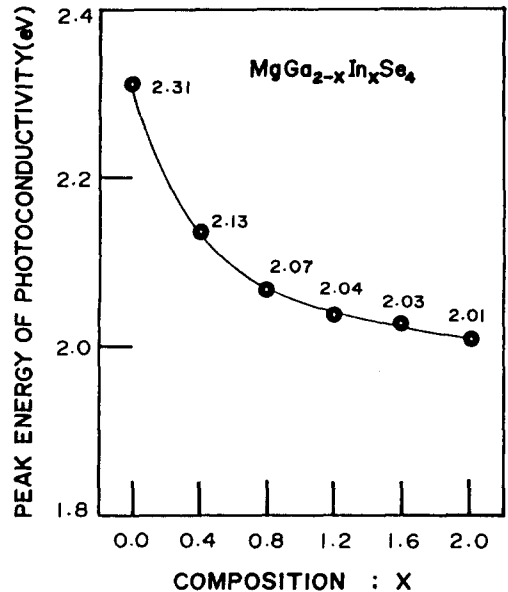


그림 11. $MgGa_{2-x}In_xSe_4$ 단결정소자의 광전도도 spectrum에 peaks의 조성비 x의존성.

eV, 2.07 eV, 2.04 eV, 2.03 eV, 2.01 eV로, 낮은 energy측으로 이동된다. 이때 광전도도 spectrum peak의 조성비 의존성은 그림 7의 energy gap의 조성비 의

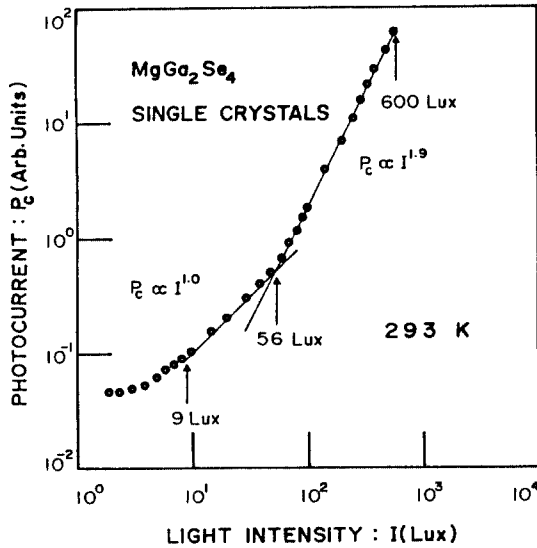


그림 12. MgGa_{2-x}In_xSe₄(x=0.0) 단결정소자에서 여기광의 조도와 광전류와의 관계.

조성과 유사하게 변화되고 있다.

3.5. MgGa_{2-x}In_xSe₄ 광전 반도체소자의 조도 - 광전류 특성

Tungsten halogen lamp의 광을 중성 filter로 광의 세기를 조절하여 MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정소자에 조사하면서 광전류를 측정하면 조사광의 조도가 증가할 때 광전류는 증가하였으며, 조사광의 조도 I와 광전류 P_c 사이에는

$$P_c \propto I^\gamma \quad (3)$$

의 관계가 나타났다. 그림 12에서 보여준 MgGa₂Se₄ 단결정소자의 경우 조사광의 세기가 9 Lux 일 때부터 56 Lux까지는 $\gamma=1$ 로 변화되었으나 56 Lux부터 600 Lux까지의 영역에서는 $\gamma=1.9$ 로 superlinearity 특성이[9] 나타났다.

MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정소자에서 superlinearity 특성은 그림 12의 MgGa₂Se₄ 단결정소자에서와 같이 나타났으며, 조성비 x가 증가할 때 superlinearity 특성이 나타나는 영역의 조도는 증가하는 경향으로 주어졌으나 본 실험에서는 규칙적인 특성은 나타나지 않았다.

3.6. MgGa_{2-x}In_xSe₄ 광전반도체소자의 시정수

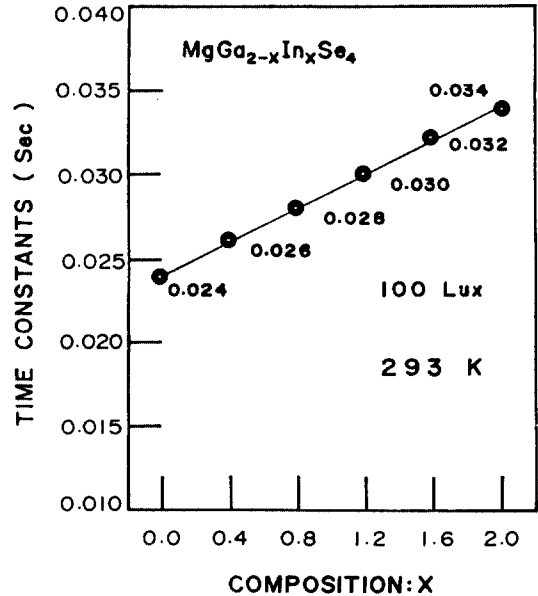


그림 13. MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정의 시정수.

특성

MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정 광전반도체소자에 백색광을 조사하면서 광전류의 증가 및 감소현상을 측정하고 시정수를 구하면[9] 그림 13과 같다. x=0.0인 MgGa₂Se₄ 단결정 소자의 경우 시정수는 0.024 sec이며, 조성비 x가 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0으로 증가할 때 시정수는 0.026sec, 0.028 sec, 0.030 sec, 0.032 sec, 0.034 sec로 선형으로 증가되었다.

4. 결 론

MgGa_{2-x}In_xSe₄ 화합물반도체를 고순도의 원소로부터 합성하고, Bridgman 방법으로 단결정을 성장시켰다. 성장된 단결정은 rhombohedral 구조를 갖고, 격자상수는 a=3.950~4.070 Å이었고 c=38.89~39.50 Å이 되었다.

MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정의 광흡수특성으로부터 구한 energy gap은 직접전이형 구조이며, 상온에서 조성비가 x=0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0으로 증가함에 따라 각각 2.20 eV, 2.04 eV, 1.97 eV, 1.93 eV, 1.92 eV, 1.90 eV로 되었다. Energy gap의 온도의존성을 측정할 결과 Varshni 방정식을 잘 만족하였으며, Varshni 계수 $\alpha \sim 10^{-4}$ eV/K을 얻었다.

MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정소자의 광전도도 spectrum의 peak는 조성이 x=0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0일 때 각각 2.31 eV, 2.13 eV, 2.07 eV, 2.04 eV, 2.03 eV, 2.01 eV로 되었다. MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정소자의 입사광의 세기와 광전류 사이에는 superlinearity 특성이 있으며, 조성비 x가 증가될 때 superlinearity 특성이 나타나는 조도는 증가하였다. MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정소자의 광전도도의 시정수는 조성비 x=0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0일 때 0.024 sec, 0.026 sec, 0.028 sec, 0.030 sec, 0.032 sec, 0.034 sec로 되었다.

이상의 결과로부터 MgGa_{2-x}In_xSe₄ 단결정소자는 가시광 영역에서 실용가능한 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. V.P. Dotzel, H. Schafer and G. Schön, *Z. Anorg. Allg.*

Chem. **426**, 260 (1976).

2. L. Gastaldi, A. Maltese, and S. Viticoli, *J. Cryst. Growth* **6**, 673 (1984).
3. Hyung-Gon Kim, Wha-Tek Kim, and Yong-Geun Kim, *Phys. Rev. B* **38**, 9469 (1988).
4. 김형곤, 박사학위논문(1989년 전남대학교) p.28.
5. J.B. Nelson and D.P. Riley, *Proc. Phys. Soc.(London)* **57**, 160 (1945).
6. J.I. Pankove, "Optical processes in Semiconductors" (Dover Press, New York, 1971) p.35.
7. Y.P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
8. Chang-Dae Kim, Tong-San Cho, Wha-Tek Kim and Hong-Lee Park, *Solid State Communications* **63**, 871 (1987).
9. R.H. Bube, "Photoconductivity of Solids" (John Wiley and Sons, New York, 1967) p.342.