

# Erbium 도핑된 p-GaSe 단결정의 홀 효과 특성

논문  
13-1-1

## Hall-effect Properties of Single Crystal Semiconductor p-GaSe Dopes with Er<sup>3+</sup>

이우선\*, 김남오\*, 손경춘\*

(Woo-Sun Lee\*, Nam-Oh Kim\*, Kyeong-Choon Son\*)

### Abstract

Optical and electrical properties of GaSe:Er<sup>3+</sup> single crystals grown by the Bridgeman technique have been investigated by using optical absorption and Hall-effect measurement system. 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 higher than undoped specimen. Photon energy gap (E<sub>gd</sub>) of GaSe:Er<sup>3+</sup> specimen was measured about 1.79eV.

**Key Words(중요용어)** : GaSe, Erbium, SEM, VDP(Van der Pauw), Hall-effect(홀효과), Concentration(농도), Mobility(이동도)

### 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<sup>1)</sup>, GaSe 단결정에 희토류 원소를 불순물로 첨가하였을 때 전기적 광학적 특성에 미치는 영향은 희토류 금속이온에 의해 단결정의 밴드갭내에 존재한 구조결함 준위는 광학적 전이로 에너지 준위가 분류되고 에너지 준위의 수 및 흡수대의 위치로 구조적 대칭과 형광물질의 전이로 인하여 결정된다고 보고되었다. 특히 GaSe에 불순물을 첨가하면 광전도도가 증가하고 넓은 스펙트럼 영역에서 발광중심이 형성된다<sup>2)</sup>. 도펀트로서 Er<sup>3+</sup> 이온은 4족으로써 <sup>4</sup>I<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>5/2</sub>로 전이되고 1.54μm에서 발광하는 특성을 가지며, 주재료보다는 반도체의 밴드갭 에너지와 온도에 의존한다고 밝혀졌다<sup>3)</sup>. Ⅲ-Ⅵ족 화합물 GaSe에 I, II, VII(Zn, Cd, Mn)족 원소를 도핑한 p-GaSe

의 광학적 및 전기적 특성은 이미 연구되었으나<sup>4)-5)</sup>, GaSe에 Erbium 이온을 도핑한 p-GaSe의 특성은 아직 명확히 규명되지는 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 브릿지방법으로 성장시켰다. 고순도(99.999%)의 Gallium, Selliium을 화학 조성법으로 칭량하고 희토류 금속이온 불순물 Erbium을 금속상태의 분말로 5mole%를 합성시 넣고 2×10<sup>-6</sup> torr 진공으로 봉입하여 합성용 앰플을 만들었다. 봉입된 합성용 앰플은 온도 구배가 거의 일정한 수평관상 전기로에 넣고 전기로의 온도를 50℃/hr의 속도로 300℃까지 승온 시킨 후 증기압의 증가에 의한 앰플의 파괴를 막기 위하여 이 온도에서 24시간 동안 유지 시켰다. 300℃에서 반응과 증기압을 감소시킨 후 다시 50℃/hr의 속도로 600℃까지 승온 시킨 후 24시간 반응시킨 다음 50/hr 속도로 900℃로 승온시켜 이 온도에서 충분히 반응되도록 50시간동안 유

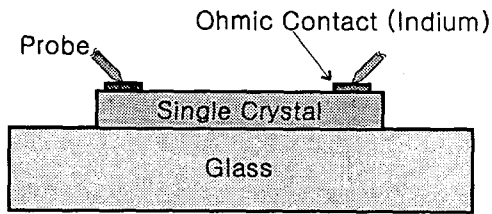
\* : 조선대학교 공과대학 전기공학과  
(광주광역시 동구 서석동 375, Fax : 062-230-7020 E-mail : wslee@mail.chosun.ac.kr)  
1999년 8월 16일 접수, 1999년 11월 25일 심사완료

지시켰다. 이와 같이 900℃에서 완전히 용융시킨 다음 실온까지 서냉하여 잉고트(ingot)를 얻었다. 합성된 시료의 잉고트를 깨끗이 세척된 석영관에 각각 넣고  $2 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 앰플을 제작하여, 브릿지만 전기로의 최고 온도점에 위치하도록 하고 900℃로 상승 후 20시간동안 용융시킨 후 2mm/hr의 속도로 하강시켜 그림 2(a)와 같은 단면사진을 가진 단결정을 성장시켰다.

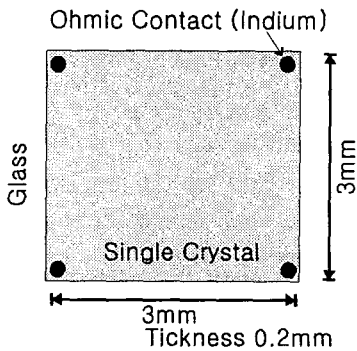
단결정을 쪼개고 연마하여  $3 \times 3 \times 0.2$ mm인 단결정 샘플을 준비하여, 홀 농도( $N_H$ ), 홀 이동도( $\mu_H$ )를 측정하는데 일반적으로 사용되는 VDP(Van der Pauw)법을 이용하였다. 홀 계수는 360K~150K의 온도범위에서 DC법과 고저항 전위계를 사용하여 홀 전압과 홀 계수를 측정하였다. 표본은 다양한 형태를 취할 수 있다. 표본의 형태 중 제작이 용이하고 오차도 최소화 할 수 있는 샘플을 그림 1과 같이 제작하였다. 접점은 둘레 길이의 1/20보다 충분히 작고 경계선에 가깝게 위치시켰으며, 샘플은 두께는 둘레

의 1/15보다 작고  $\pm 1\%$ 로 일정하도록 연마하였다.

홀 효과 측정기는 HL5500PC(Bio-Rad)를 이용하였고 자극의 간격은 33.4mm를 유지하면서 측정하였다. 전류는 자장에 수직으로 흘렸고, 0.3T의 자장을 샘플의 수직 방향에서 가하였다. 저항접점은 낮은 온도에서 쉽게 녹는 인듐을 사용하였고 그림 1과 같은 위치에 메탈 마스크를 통하여 진공증착하였으며, N<sub>2</sub>가스를 공급하며 합금로(RC2400)에서 3분 동안 250℃로 어닐링 하였다. VDP 샘플의 기하학적인 불균형을 최소화하기 위해 자극(N,S)의 방향과 접점을 접점의 위치를 번갈아 가며 측정하였으며 이 값들을 평균화하여 Data를 산출하였다.



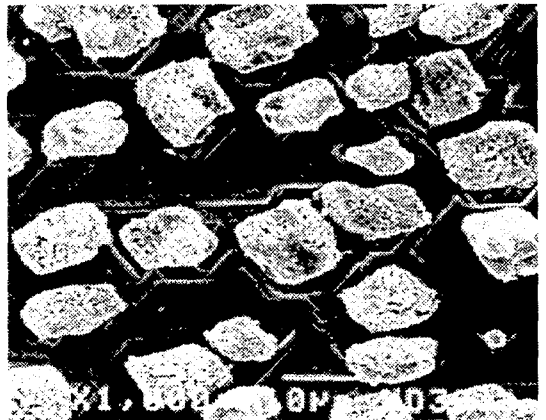
(a)



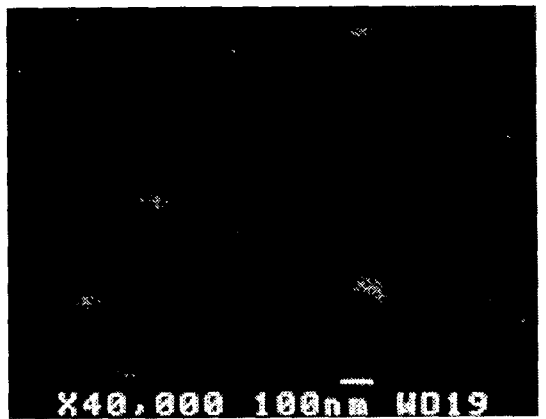
(b)

그림 1. 홀 효과 측정장치에 사용된 측정시료의 개략도 (a) 단면도 (b) 평면도

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



(a)



(b)

그림 2. GaSe:Er<sup>3+</sup>의 SEM 사진 (a) 단결정, (b) 박막

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. 4×10<sup>-6</sup> torr상태에서 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 2(a)는 900℃에서 용융시킨 단결정은 육방구조로, 불순물인 Erbium이 규칙적인 배열을 보이고 있다. 그러나 그림 2(b)는 GaSe:Er<sup>3+</sup>로 진공증착된 박막으로 그림 2(a)의 단결정 상태와 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 셀레늄의 영향으로 인한 구조상의 결합과 증착시의 기판온도가 낮은 온도에서 승화되어서 단결정상태로 되지 못하고 비정질상태의 구조를 갖는다고 생각된다.

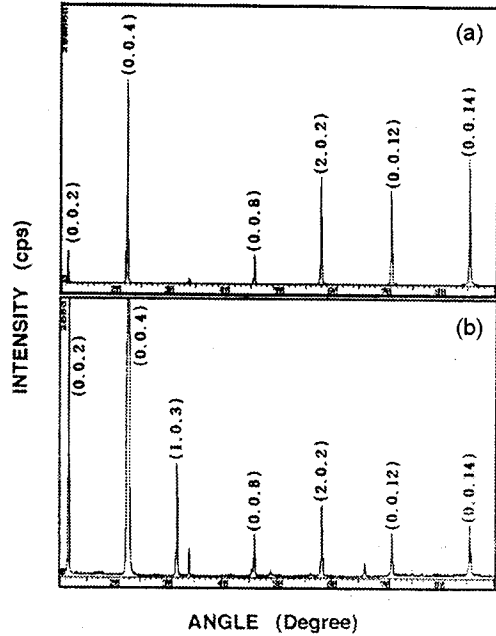


그림 3. GaSe (a) GaSe:Er<sup>3+</sup> (b) 단결정의 X-선 회절 분석 곡선  
Fig. 3. The X-ray diffraction patterns GaSe (a) and GaSe:Er<sup>3+</sup> single crystal

단결정 GaSe와 GaSe:Er<sup>3+</sup>를 X-ray diffractometer를 사용하여 X-ray 회절선을 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다. GaSe와 GaSe:Er<sup>3+</sup> 잉고트에 대한 X-ray 회절선은 그림 3에서 육방구조를 보였으며 GaSe 구조의 면지수는 (002), (004), (008), (202), (0012) 그리고 (0014) 면에서 X-ray 회절피크가 뚜렷이 나타났으며 GaSe:Er<sup>3+</sup> 구조의 면지수는 (002), (004), (103), (008), (202), (0012) 그리고 (0014) 면에서 X-ray 회절피크가 뚜렷이 나타나고 있다. 불순물을 첨가함으로써 회절면과 회절면의 강도 및 위치의 변화가 있음을 볼 수 있었다. 한편 성장한 단결정의 격자상수를 면지수 h, k, l과 면간격 d 값을 측정된 회절각  $\theta$ 에 대하여 Nelson-Riley 보정식에 의해 외삽법으로 구하면, GaSe 단결정 격자상수 a=3.751Å과 c=15.931Å이었으며 불순물을 첨가한 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정 격자상수 a=3.752Å과 c=16.179Å을 나타내었다.

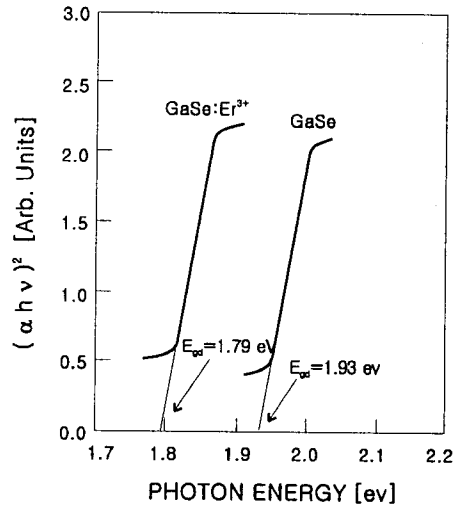


그림 4. GaSe GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 포톤 에너지와  $(\alpha h\nu)^2$ 의 분석 곡선  
Fig. 4. Plot of  $(\alpha h\nu)^2$  vs. the incident photon energy  $h\nu$  in GaSe and GaSe:Er<sup>3+</sup> single crystal

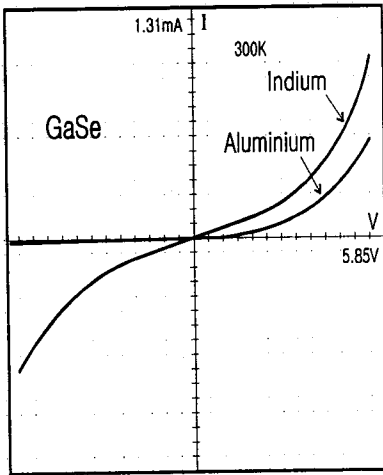
그림 4는 300K에서 단결정 GaSe와 GaSe:Er<sup>3+</sup>의 광흡수 특성을 나타내고 있다. 광흡수 계수 $\alpha$ , 입사광 에너지 $h\nu$ 라 할 때,  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 의 관계를 아래 식 (1)로부터 외삽을 사용하여 입사광 에너지  $h\nu$ 의 축상에서 0인 점을 구하여, GaSe 및 GaSe에 불순물 Er<sup>3+</sup>을 첨가한 경우 광흡수 특성의 입사광 에너지  $h\nu$ 대  $(\alpha h\nu)^2$ 인 관계를 나타내고 있다. GaSe 단결정의 직접전이형 에너지 갭은 1.93eV를 나타내었으며 GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정은 1.79eV를 나타내었다.

이 결과로부터 불순물을 첨가한 경우에 단결정의 에너지 갭이 조금 감소함을 알 수 있었다.

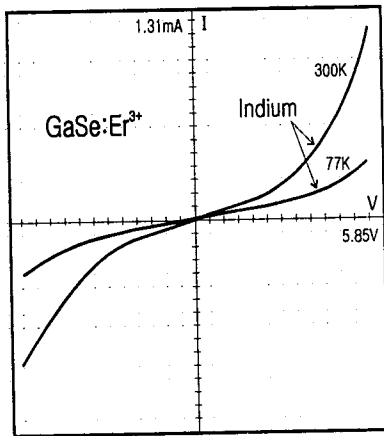
$$(ah\nu)^2 = A_{10}(h\nu - E_{gd}) \quad (1)$$

GaSe:Er<sup>3+</sup>에 Indium을 증착한 시편의 전기적인 특성을 측정하기 위해 먼저 반도체와 금속간의 최적

의 저항 접촉(ohmic contact)을 만들었다. 같은 조건의 시편에 전극으로 인듐과 알루미늄을 증착한 결과 알루미늄 접점에서는 그림 5 (a)에서 나타난 것처럼 역방향 전류의 흐름이 거의 없는 쇼트키 현상이 발생하였으며, 이는 접점사이에서 전하 공핍과 표면의 불순물 영향으로 생겨 나타난 결과라고 생각된다. 반면 GaSe:Er<sup>3+</sup>의 경우 인듐을 증착한 접점에서는 그림 5 (b)와 같이 전하 축적으로 인하여 3상한 영역에서도 역방향 전류가 흐르는 저항 접촉이 나타났다. 300K에서는 I-V특성이 비선형이나 선형에 가까운



(a)



(b)

그림 5. GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 저항 접촉에서의 I-V 특성

Fig. 5. The I-V characteristics the semiconductive GaSe:Er<sup>3+</sup> single crystal in the Ohmic contact

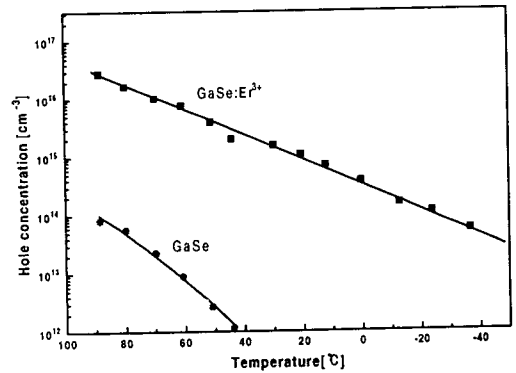


그림 6. GaSe GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 온도에 따른 홀 농도

Fig. 6. Hole concentrations of reciprocal temperature for GaSe and GaSe:Er<sup>3+</sup> single crystal

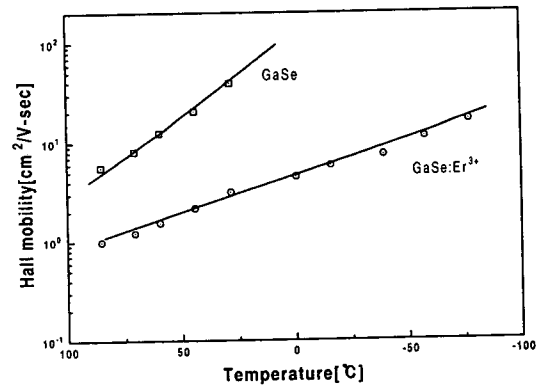


그림 7. GaSe:Er<sup>3+</sup> 단결정의 이동도의 온도 의존 특성

Fig. 7. The temperature dependence of mobility in GaSe:Er<sup>3+</sup> single crystal

비교적 양호한 저항 특성을 보였으며, 77K일 때도 저항 접촉이 나타났으나 소수캐리어 주입, 신호왜곡, 입력 오프셋과 같은 영향이 실험의 결과에 약간의 오차로 작용한 것으로 생각되며 접점의 크기와 어닐링은 지름이 1mm, 200℃에서 3분으로 하여 실험하였다.

성장한 단결정의 온도 의존성을 알아보기 위해 LN<sub>2</sub> 클라이오스테이트(cryostat)를 이용하여 온도를 가변하면서 홀 계수와 비저항을 측정하였고 이를 이용하여 홀 농도와 이동도를 구하였다. 또한 시료에 투입한 입력전류는 20mA였으며 그림 6, 7은 그 측정 결과를 나타낸 것이다. 그림 6에서 GaSe의 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 5.26×10<sup>2</sup> [Ωcm], 이동도는 5.87[cm<sup>2</sup>/V·S]이며 농도는 3.25×10<sup>16</sup> [cm<sup>-3</sup>]를 나타내었으며, GaSe는 2.83×10<sup>18</sup> [cm<sup>-3</sup>]를 나타내었다.

그림 7은 GaSe와 GaSe:Er<sup>3+</sup>에서 홀 효과 측정으로부터 얻어진 홀 이동도를 나타내었다. 320K에서 GaSe 단결정의 경우는 5.87[cm<sup>2</sup>/V·S]를 나타냈으며 GaSe에 불순물 Er<sup>3+</sup>을 첨가한 경우는 0.725[cm<sup>2</sup>/V·S]의 값이 측정되었다. GaSe의 경우가 GaSe:Er<sup>3+</sup> 보다도 홀 이동도가 높게 나타났는데 GaSe에 Erbium 도핑으로 캐리어의 수가 증가하기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

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-V특성을 조사하였으며, 홀 계수와 비저항을 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 ( $ah\nu$ )<sup>2</sup>관계를 나타내고 있으며 GaSe 단결정의 직접전이형 에너지 갭은 1.79eV를 나타내고 있다. 불순물을 첨가한 경우에 단결정의 에너지 갭이 조금 감소하였다.
- 2) GaSe:Er<sup>3+</sup>의 저항 접촉에 알루미늄보다 인듐이 더 적합하였고 홀 효과를 측정시 그 결과 값에 인듐의 영향이 더 적었다.
- 3) GaSe의 홀 농도는 온도가 감소함에 따라 급격

히 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 3.25×10<sup>17</sup>[cm<sup>-3</sup>], 2.83×10<sup>18</sup>[cm<sup>-3</sup>]이었으며, 홀 이동도는 각각 5.87[cm<sup>2</sup>/V·S], 0.725[cm<sup>2</sup>/V·S]의 값이 측정되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1998년도 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학 공동연구소 주관으로 수행되었음(과제번호 98-지-07).

#### 참 고 문 헌

1. S. Shigetomi, T. Ikari and H. Nakashima, "Impurity levels in layer semiconductor p-GaSe doped with Mn", J. Appl. Phys. 76(1), pp. 310-314, 1994.
2. K. Y. Liu, K. Ueno, Y. Fujikawa, K. Saiki and A. Koma, "Heteroepitaxial Growth of layered semiconductor GaSe on a Hydrogen-terminated Si(111) surface", Jpn. J. Appl. Phys. Letter, 32, pp. 434-437, 1993.
3. S. Shigetomi, T. Ikari and H. Nakashima, "Optical and electrical properties of layer semiconductor p-GaSe doped with Zn", J. Appl. Phys. 74(6), pp. 4125-4129, 1993.
4. S. Shigetomi, T. Ikari and H. Nakashima, "Electrical characteristics of layer semiconductor p-GaSe doped with Cd", J. Appl. Phys. 73(9), pp. 4686-4688, 1993.
5. J. F. Sanchez-Royo, D. Errandonea, R. Segura, L. Roa and A. Chevy, "Tin-related double acceptor in gallium selenium single crystals", J. Appl. Phys. 83(9), pp. 4750-4755, 1998.
6. H. G. Kim, K. H. Park, B. N. Park, H. J. Lim, S. K. Min, H. L. Park and W. T. Kim, "Photoluminescence of MgGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> single crystals", Jpn. J. Appl. Phys. 32, pp. 476-478, 1993.
7. W. S. Lee and N. H. Kim, "Optical properties of GaSe:Er<sup>3+</sup> single crystal", J. Mat. Sci. Letter 15, pp. 1644-1645, 1996.