

GaSb 결정 성장과 특성에 관한 연구

A Study on the Characteristics and Crystal Growth of GaSb

한 문
9-9-1

이 재구*, 오 장섭, 정 성훈, 송 복식, 문 동찬, 김 선태**

(Jae-Goo Lee, Jang-Sub Oh, Sung-Hoon Chung, Bok-Sik Song, Dong-Chan Moon, Seon-Tai Kim)

Abstract

Undoped p-type and Te doped n-type GaSb crystals were grown by the vertical Bridgman method. The lattice constant of the GaSb crystals was $6.096 \pm 0.000373 \text{ \AA}$. The carrier concentration, the resistivity, and the carrier mobility measured by the van der Pauw method were $p \approx 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\rho \approx 0.20 \text{ } \Omega\text{-cm}$, $\mu_p \approx 400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ for p-type, $n \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\rho \approx 0.15 \text{ } \Omega\text{-cm}$, $\mu_n \approx 500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ for n-type at 300K. In case of treatment with metal ion of Ru^{3+} , Pt^{4+} , the carrier concentration, resistivity and carrier mobility of the GaSb crystals were $p \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\rho \approx 0.08 \text{ } \Omega\text{-cm}$, $\mu_p \approx 420 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ for p-type, $n \approx 2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\rho \approx 0.07 \text{ } \Omega\text{-cm}$, $\mu_n \approx 520 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ for n-type respectively. GaSb crystals had a tendency to lower resistivity and higher mobility, for surface treatment with metal ion effectively diminished surface recombination centers.

KEY WORD (중요용어) : Vertical Bridgman method (수직 브리지만 방법), GaSb crystal (갈륨 안티모나이드 결정), Van der Pauw method (반더포우 방법), Ru^{3+} , Pt^{4+} metal ion (루테튬 3가 금속이온, 플라티늄 4가 금속이온)

1. 서 론

GaSb는 1.3-1.7 μm 의 파장 범위에서 광통신에 유용한 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}/\text{GaSb}$ 소자의 기판물질로서 최근에 각광을 받고 있다.¹⁾ 이러한 경우 GaSb의 표면 특성이 적외선 검출기의 효율에 많은 영향을 준다는 것이 밝혀졌으며, 이러한 이유로 소자 제작 시 표면 특성을 개선하고자 금속 이온(Ru^{3+} , Pt^{4+}) 등을 통한 화학적인 처리가 시도되고 있다.²⁾

GaSb은 직접 천이형 밴드 갭($E_g=0.7 \text{ eV}$, 300K)³⁾을 가지는 III-V족 화합물 반도체로서 n형의 불순물 첨가가 용이하고, 낮은 용융점(712°C)과 낮은 증기압(10^{-5} torr)⁴⁾ 등의 유리한 성장조건을 갖추었으며, 또한 GaSb로 제작된 Schottky barrier photodiode는 1.6 μm 보다 짧은 적외선의 영역에서 35%의 외부 양자효율을 나타내므로 적외선 검출기 등 응용가능성도 타진되고 있다. GaSb는 Zinc blende의 결정 구조를 가지고 있고, Ga과 Sb의 몰

비율 1:1로 결정 성장을 하였을 경우, Ga과 Sb의 증기압의 차이로 인하여 p형의 GaSb가 생성이 된다. 결정 성장 과정에서 GaSb는 많은 결함이 발생되어서 이로 인하여 높은 전위밀도($10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)를 가진다. 그러나 금속이온의 표면처리를 통한 dangling bonds의 passivation으로 산란을 감소시킴으로서 표면 이동도를 증가시키고 이로 인해 전체 이동도를 증가시킬 수 있다.

본 논문에서는 성장률이 빠른 수직 브리지만 방법을 통하여, GaSb 벌크 결정을 성장시켰으며, XRD를 이용하여 결정학적인 특성을 조사하고자 하였으며, van der Pauw법을 이용하여 온도에 따른 전기적인 특성을 조사하였고, 금속 이온(Ru^{3+} , Pt^{4+})에 의한 표면 처리 후의 전기적인 특성의 변화를 관찰하고, 향상을 꾀하고자 하였다.

2. 실험 방법

알루미늄 튜브의 직경이 30 mm인 3단 수직 전기로를 사용하여 GaSb 결정을 성장하였다. 결정성장시에 고온부는 GaSb 결정의 녹는점보다 약 50°C 높은 763°C를 유지하였고, 저온부는 400°C를 유

* : 광운대학교 전자재료공학과 전기기술연구소

** : 대전산업대학교 재료공학과

접수일자 : 1996년 2월 28일

심사완료 : 1996년 7월 31일

지하였다. 온도구배는 Thermocouple로 실험 전에 보정하였으며 전기로내 성장부분의 온도구배는 3°C/cm였다.

결정 성장용 앰플을 만들기 위한 석영관 내경은 10mm 였으며, 석영관 내부의 세척을 위하여 석영관은 K₂Cr₂O₇:H₂SO₄=1:1 용액으로 24시간 이상 담근 후, 증류수로 십회 이상 세척하였다. 또한 삼염화에틸렌, 아세톤, 메탄올, 증류수의 4단계의 세척을 행하였다. p형 GaSb 결정을 성장시키기 위하여 1:1의 몰비로 Ga과 Sb을 준비하였고, n형의 경우 6족 원소인 Te을 0.05 mol%를 첨가하였다. 준비된 앰플은 10⁻⁵ torr의 진공도에서 진공봉입하여 전기로 내부에 장착을 하였다. 비교적 낮은 용융점을 가진 GaSb을 763°C의 위치에서 12시간 동안 용융을 시킨 뒤, 5mm/h의 속도로 하강시켰다.

이와 같은 GaSb 결정의 처리과정을 그림 1에 도시하였다.

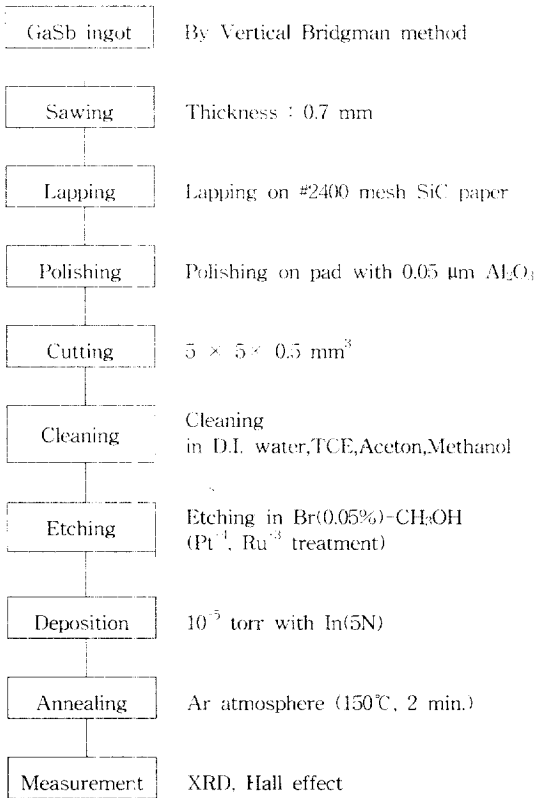


그림 1. GaSb결정의 처리 과정도
 Fig. 1. Flowchart for the sample preparation of the GaSb crystal

성장된 결정을 다이아몬드 커터로 0.7mm 두께

로 절단하였으며, #2400의 사포로 최종 두께가 0.5 mm 되도록 연마 하였고, 패드위에서 0.05μm Al₂O₃ 분말을 사용하여 거울면 처리를 한 후 Br₂-CH₃OH 용액 속에서 5초동안 에칭을 하였으며, 농축된 0.1M HCl에 0.01M RuCl₃와 0.1M HCl에 0.01M K₂PtCl₆용액에 1분동안 담가 금속이온 처리를 하였다. p형과 n형 GaSb의 용성점층¹⁾을 위하여 In(99.999%)을 10⁻⁵ torr에서 진공증착을 한다. 150°C Ar 분위기에서 2분 동안 열처리를 하였다. 시편의 농도와 이동도, 비저항을 구하기 위해, 직용장치에 액체전조를 사용하여 100~300K로 온도를 변화시키면서 van der Pauw 방법⁶⁾에 의해 Hall effect를 측정하였는데, 사용한 식은 아래와 같다.

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \left(\frac{R_{ABCD} + R_{BCDA}}{2} \right) \quad \dots(1)$$

$$f \left(\frac{R_{ABCD}}{R_{BCDA}} \right) [\Omega - cm]$$

$$\mu_H = \frac{d}{B} \cdot \frac{\Delta R}{\rho} \times 10^8 [cm^2/V-sec] \quad \dots(2)$$

$$R_H = \mu_H \cdot \rho [cm^3/V-sec] \quad \dots(3)$$

$$n = -\frac{1}{R_H \cdot e} \quad \dots(4)$$

여기서 R_{ABCD}는 시료의 A와 B사이의 전류를 흘렸을 때 C·D간의 전위차를 A·B사이의 전류로 나눈 값이다. 함수 f는 측정된 저항의 비에 따라 비저항을 보정해주는 값이다. 또한 ΔR은 Hall 이동도를 측정할 때 자장을 인가 했을때와 인가 하지 않았을 때의 R_{BDA} 값의 차이이고, d는 시료의 두께, B는 자장의 세기이다.

GaSb 결정을 결정화 정도를 알아 보기위해 powder법을 사용하여 측정하였다. X선 회절계의 구리표적(CuKα=1.54051Å)을 사용하여 회절각 2θ를 20도부터 80도사이에서 X-선 회절 pattern을 구하였으며, XRD 자료에 의해 최소자승법과 오차 보정법으로 격자상수를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

사진 1은 수직 브리지만법을 이용하여 성장된 GaSb결정을 나타내었다. 성장된 앞 부분은 양호하나 결정의 성장의 끝부분에서는 냉각 과정에서 발생한 열팽창률의 차이에 의해서 표면이 불량하게 나타났다.

본 실험의 경우 성장 동안의 고상과 액상의 계면은 성장이 시작되는 잉곳의 팁 부근(first-to-

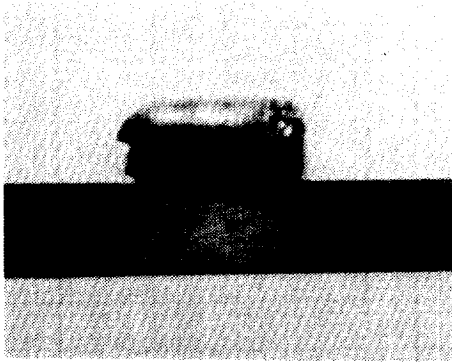


사진. 1. 수직 브리지만법으로 성장된 GaSb 결정
Photo. 1. GaSb crystal grown by vertical Bridgman method

freeze)에서 열순실에 의해서 다소 불복하게 된다. 그 후 고상-액상 계면은 열전도율 차이에 의해 옹골하게 된다. 이는 결정성장중에 열에 의한 영향을 받음으로서 결정의 끝부분에서는 다결정립이 존재하기 쉽다.⁷⁾ 따라서, 결정 계면의 형태를 관찰함으로써 어느 정도 결정의 질을 유추해 낼 수 있다.

성장된 GaSb 결정의 X선 회절선의 강도 및 변간 거리값을 GaSb의 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard)카드와 비교하였으며 GaSb 결정의 X선 회절도의 peak는 (111), (200), (220), (311), (331), (422)이 나타났다. 이는 GaSb의 결정구조가 Zinc blende이고 회절각 2θ가 20도~80도 범위에서 나타날 수 있는 peak와 일치하므로, GaSb 결정의 성장을 확인 할 수 있었고 또한 성장한 결과, GaSb 결정의 격자상수는 6.096 ± 0.000373Å 으로서 기준값⁸⁾ 6.095Å 과 거의 일치하므로 양호한 결정질을 지닌 결정임을 알수 있었다. GaSb 결정의 격자상수를 계산하기 위해 사용한 식⁹⁾은 다음과 같다.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \dots (5)$$

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \dots (6)$$

$$\rho = 0.708 \sqrt{\frac{(\sum di)^2}{N(N-1)}} \quad \dots (7)$$

여기서 λ는 사용한 X선의 파장이며, 사용한 X선은 CuKα선이고 파장은 1.54051Å 이고, θ는 각 peak에 해당하는 각도의 반값 그리고 hkl은 각 peak에 대한 2θ에 대응하는 miller 지수, 그리고 ρ는 편차이며, di는 각 측정치의 편차를 나타낸다. 이로서 구하고자 하는 격자 상수는 $a_0 \pm \rho$ 이다.

GaSb의 X선 회절도를 그림 2에 나타내었다.

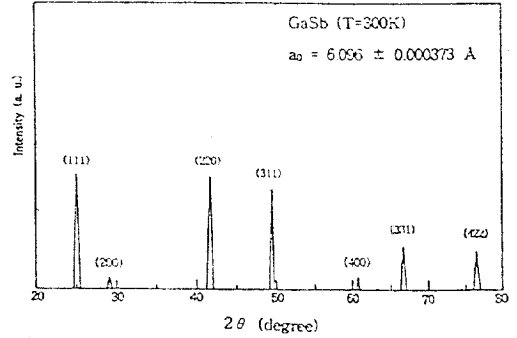
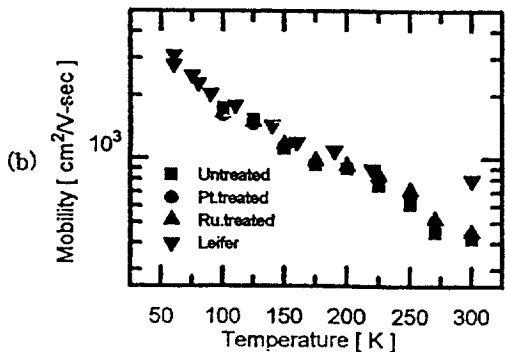
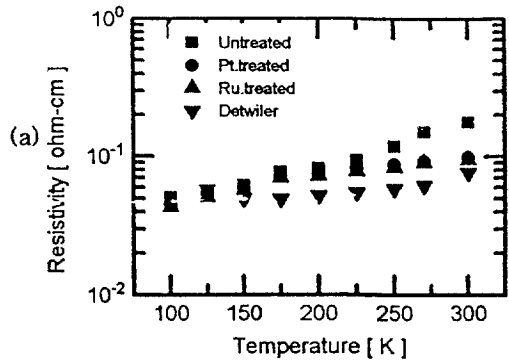


그림 2. GaSb의 X-선 회절도
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the GaSb

그림 3은 p형 GaSb 결정의 온도 변화에 따른 홀효과 측정결과를 나타내었다. Ga와Sb이 1:1 몰비로 성장된 GaSb 결정은 Ga와 Sb의 증기압의 차이로 인하여 Ga vacancy에 의하여 p형 GaSb결정이 성장되었다. 그림 3의(a)는 높은 온도 영역에서 비저항이 증가하는데, Detwiler¹⁰⁾의 실험의 결과와 같이 온도에 따라 상승하는 경향을 보이다가 고온으로 갈수록 증가함을 알수 있었다. 이는 intrinsic effect에 의한 산란의 영향에 의한 것이다. 여기에 금속 이온(Ru²⁺, Pt²⁺)으로 처리 해주었을 경우, 비저항은 낮아지며, 이동도는 증가하는데,



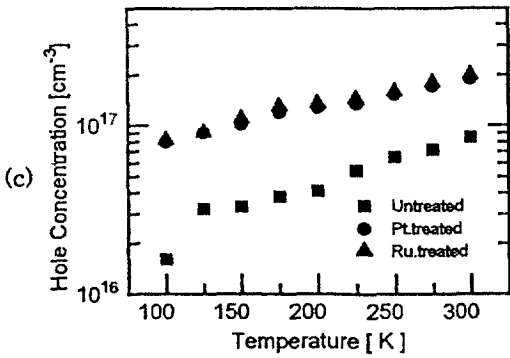


그림 3. (a) p-GaSb의 온도에 따른 비저항의 의존성 (b) p-GaSb의 온도에 따른 이동도의 의존성 (c) p-GaSb의 온도에 따른 농도의 의존성

Fig. 3. (a) The dependence of the resistivity of p-GaSb on the temperature (b) The dependence of the mobility of p-GaSb on the temperature (c) The dependence of the concentration of p-GaSb on the temperature

이는 표면의 재결합 중심이 감소하기 때문이다¹². H. N. Leifer¹⁰의 실험의 결과 그림 3의 (b)에서 p형 GaSb의 이동도는 100~300 K에서 2000~800 cm²/V-sec로 본 실험과 유사한 결과를 보이고 있다. 그림 3의 (c)는 금속 이온(Ru³⁺, Pt⁴⁺)으로 처리 해주었을 경우, 온도를 증가 시킴에 따라 처리해주지 않은 시편보다 캐리어 농도가 증가하였다.

그림 4는 n형 GaSb 결정의 온도 변화에 따른 홀효과 측정결과를 나타내었다. 그림 4의 (a)는 n형 GaSb의 비저항을 나타내는 그림으로 온도가 상승함에 따라 비저항이 증가 하는데 Te을 첨가함에 따라 결정질에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 그림 4의 (b)는 Detwiler의 data¹¹와 비교시 현저하게 이동도가 감소함을 알 수 있었는데, 이는 Te을 첨가함에 따라 결정질이 나빠지기 때문이다. 0.05 몰% Te을 첨가한 n형 GaSb결정에서도 금속 이온(Ru³⁺, Pt⁴⁺)으로 표면처리를 한 경우에 약간 높은 캐리어 농도값을 얻을 수 있었다. 또한 Pt⁴⁺보다는 Ru³⁺으로 표면을 처리해 준 경우 향상된 전기적 특성 효과를 얻을 수 있었다.

그림 5은 p형 GaSb결정의 정공농도 변화에 따른 이동도를 나타내었다. 정공농도가 증가함에 따라 이동도가 감소하였는데, 이는 캐리어 농도가 증가함에 따라 불순물산란의 영향이 커지는데 기인

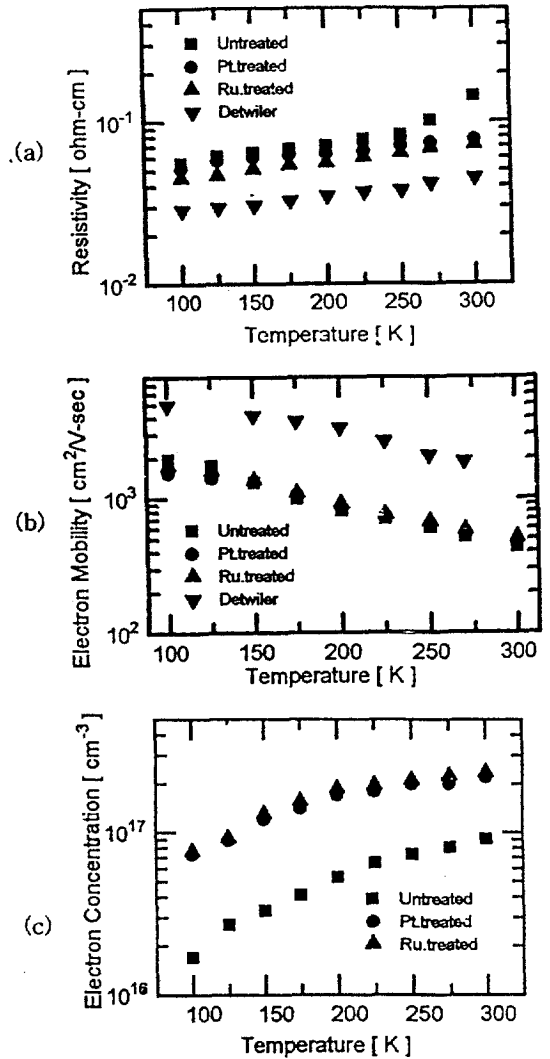


그림 4. (a) n-GaSb의 온도에 따른 비저항의 의존성 (b) n-GaSb의 온도에 따른 이동도의 의존성 (c) n-GaSb의 온도에 따른 농도의 의존성

Fig. 4. (a) The dependence of the resistivity of n-GaSb on the temperature (b) The dependence of the mobility of n-GaSb on the temperature (c) The dependence of the concentration of n-GaSb on the temperature

하기 때문이다. 금속이온(Ru³⁺, Pt⁴⁺)으로 처리한 GaSb의 경우 농도 변화에 따른 이동도는 크게 감소하였다.

그림 6은 n형 GaSb 결정의 전자농도 변화에 따

른 이동도 변화를 나타낸 것으로서 p형GaSb 결정의 경우와 유사한 특성을 보였는데, 이러한 특성은 Milnes 등¹¹⁾에 의한 결과와 일치 하였다. 이는 캐리어 농도가 증가함에 따라 불순물산란에 의한 영향과 Te의 첨가에 의한 영향이 증가하기 때문이다.

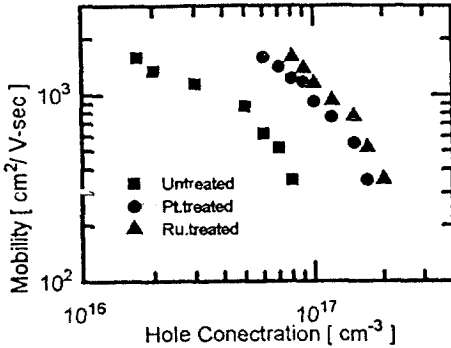


그림 5. p-GaSb의 정공 농도에 따른 이동도의 의존성

Fig. 5. The dependence of the hole mobility of p-GaSb on the hole concentration

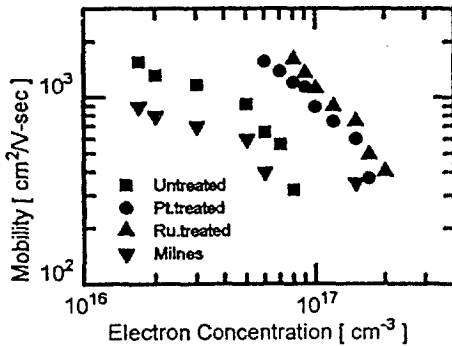


그림 6. n-GaSb의 전자 농도에 따른 이동도의 의존성

Fig. 6. The dependence of the electron mobility of n-GaSb on the electron concentration

4. 결 론

수직 브리지만법으로 p형, n형 GaSb 결정을 성장시켜 결정 구조 및 전기적 특성을 조사하였다. XRD를 통해 결정 구조를 조사해 본 결과, GaSb 결정의 X선 회절도의 peak는 (111), (200), (220), (311), (331), (422)이 나타났으며, 회절각 2θ가 20도~80도 범위에서 나타날 수 있는 peak와 일치

하므로, GaSb의 결정구조가 Zinc blende인 GaSb 결정의 성장을 확인 할 수 있었고, 격자 상수는 $6.096 \pm 0.000373 \text{ \AA}$ 이었다. van der Pauw법을 이용한 홀 효과 측정 결과는 불순물이 첨가되지 않은 경우, p형 GaSb결정이 성장되었다. 온도가 상승함에 따라 p형과 Te이 첨가된 n형은 비저항과 캐리어 농도는 증가하였고, 이동도는 감소하였다. 이로써 금속이온(Ru^{3+} , Pt^{4+})으로 처리해준 후 실온에서 p형과 n형 GaSb의 비저항이 각각 0.12 $\Omega\text{-cm}$, 0.07 $\Omega\text{-cm}$ 정도 감소 하였으며, 이동도는 80 $\text{cm}^2/\text{V}\text{-sec}$, 20 $\text{cm}^2/\text{V}\text{-sec}$ 정도 증가 하였고, 농도는 $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 정도 증가하는 등, 금속 이온(Ru^{3+} , Pt^{4+})으로 표면 처리를 해준 경우, 전체적으로 전기적인 특성이 향상되었는데, 이는 표면의 dangling bond와 표면의 재결합 중심이 감소하기 때문이라고 사료된다. 이상의 결과에 의해 수직 브리지만 방법에 의해 성장된 결정은 금속이온 처리시 비저항을 감소 시키고, 이동도를 증가시키는 특성을 보이므로 적외선 검출기의 기관으로서 응용이 가능하다고 할것이다.

참 고 문 헌

1. Y. Nagao, T. Hariu, and Y. Shibata, "GaSb Schottky Diodes for Infrared Detectors", IEEE Trans. Electron. Devices. Vol. ED-28, pp. 407 (1981)
2. S. Basu and P. Barman, "Chemical Modification and Characterization of Te-doped n-GaSb (111) Single Crystals for Device Application", J. Vac. Sci. Technol., Vol. B10, pp. 107, (1991)
3. B. G. Streetman, "Solid State Electronic Devices 3rd Edition", Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, pp. 439, (1990)
4. J. F. O'Hanlon, "A User's Guide to Vacuum Technology 2nd Edition", John Wiley & Sons Inc., pp. 449, (1989)
5. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices 2nd. edition", John Wiley & Sons Inc., pp. 307, (1981)
6. L. J. van der Pauw, "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape", Vol. 13, pp. 1, (1959)
7. Akiyoshi Watanabe, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa, "GaSb Solution Growth

- by the Solute Feeding Czochralski Method", J. Cryst. Growth, Vol. 128, pp. 462, (1993)
8. B. D. Cullity, "Element of X-ray Diffraction 3rd Edition", Addison-Wesley Publishing Company, Inc. pp. 325, (1967)
9. D. P. Detwiler, "Electrical Properties of Gallium Antimonide", Phys. Rev., Vol. 97, pp. 1575, (1955)
10. H. N. Leifer, W. C. Dunlap Jr., "Some Properties of p-type Gallium Antimonide between 15 K and 925 K", Phys. Rev., Vol. 95, pp. 51, (1954)
11. A. G. Milnes and A. Y. Polyakov, "Gallium Antimonide Device Related Properties", Solid State Electronics, Vol. 36, pp. 803, (1993)

저자소개



이재구

1968년 8월 29일생. 1995년 광운대학교 공대 전자재료공학과 졸업(공학사). 현재 광운대 화합물 반도체 연구실 근무.



송복식

1967년 12월 1일생. 1990년 광운대학교 공대 전자재료공학과 졸업. 1992년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 재료공학과 박사과정.



오장섭

1967년 11월 15일생. 1990년 2월 광운대학교 졸업. 1996년 2월 동 대학교 산업정보대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 세기문화사 근무.



문동찬

1935년 2월 25일생. 1957년 연세대 이공대 물리학과 졸업. 1965년 연세대 대학원 물리학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1982년 미국 라이트-페더슨 공군연구소 조빙과 학자. 현재 광운대학교 공대 전자재료공학과 교수.



정성훈

1965년 1월 22일생. 1991년 광운대학교 공대 전자재료공학과 졸업. 1993년 광운대 일반대학원 졸업(석사). 1993년-95년 LG전자부품연구소 주임연구원. 현재 광운대학교 전자재료공학과 박사과정.



김선태

1956년 9월 11일생. 1981년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1984년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1988년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(공학). 현재 대전산업대학 재료공학과 조교수.