

변형된 SSD법에 의한 InP 단결정 성장에 관한 연구

송복식*, 문동찬 (광운대)*, 김선태 (대전공업대)

A study on the InP single crystal growth by modified SSD method

Bok sik Song*, Dong Chan Moon (Kwang woon Univ.)*, Seon Tae Kim
(Dae Jeon National Univ. of Technology)

ABSTRACT

The InP single crystals were grown by Modified Synthesis Solute Diffusion (SSD) method and its properties were investigated. The crystal growth rate and lattice constant a_0 of the grown crystals were 1.8mm/day, 5.867 \AA respectively. Etch pits density along growth direction of crystal had nearly uniformity about $(2-6) \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ from first freeze part to last freeze part. The carrier concentration, mobility and resistivity varied from $6.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $4218 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ and $1.38 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ at the first freeze part to $8.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, $4012 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ and $1.43 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ at the last freeze part. In the photoluminescence at 10K, the radiation transitions were observed by the near band edge recombination, D-A pair recombination and its phonon replica in the undoped InP.

1. 서론

II - V족 화합물 반도체인 InP는 LD, LED와 같은 장파장의 광전자소자, 고주파용 HBT, HBT에 사용되는 중요한 반도체 재료이다. InP는 용점(1067°C)에서 분해압 (27.5 bar)이 높아 양질의 단결정 성장이 곤란하다. 통상적으로 InP는 LEC법¹⁾으로 성장시키나 성장시 B_2O_3 와 InP사이에서 생기는 기포 때문에 쌍경과같은 결함이 발생하는 문제가 있어 Marshall은²⁾ GaP단결정 성장에 이용된바 있는 합성용질 확산(SSD)법으로 에치피트밀도가 $(1-5) \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 인 InP결정을 성장하였다. 또한 Moravec는³⁾ 온도 구배 조절을 위하여 열스크린법을 이용하여 개선된 SSD법으로 반경 35mm, 길이 30mm인 결정을 성장하였다. Kubta는⁴⁾ 성장율이 제어 가능한 GRC-SSD법으로 반경34mm, 길이 89mm의 대구경 InP를 10mm/day의 속도로 성장하였다.

본 논문에서는 기존의 SSD법을 변형하여 내경 20mm의 InP단결정을 성장시켜 성장된 결정의 XRD, 에치피트밀도, 홀효과, 광루미네선스 등을 조사하여 전기 광학적 특성을 조사하고 이로부터 광전자소자 제작을 위한 기관재료의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

SSD법은 용융된 In에 기화되어 날아온 P가 반응하여 1:1 몰 비로서 InP가 합성(Synthesis)된 후 용융된 In의 내부를 용질(Solute)의 형태로 온도구배와 농도구배에 따라 확

산(Diffusion)하여 끝이 표층한 도가니의 하부로부터 결정이 성장되게 하는 방법이다. 그림 1에 나타낸것과같이 용융된 In의 표면 온도(T_H)와 온도 구배(δT)는 각각 920°C , $17^\circ\text{C}/\text{cm}$ 로 유지시켰고 저온부인 P의 온도는 증기압이 약 1기압이되는 425°C 로 유지하면서 성장용석영관에 분리하여 넣고, 10^{-5}Torr 의 진공으로 배기한 후 봉입하여 결정성장용 전기로에 설치하여 결정 성장속도와 같은 속도인 1.8mm/day로 결정성장용 석영관을 하강시키면서 100-300시간 동안 결정을 성장하였다.

성장된 InP의 결정구조를 조사하기 위하여 InP를 고온 분말로 만들어 X선 회절계(Rigaku Co., Geigerflex 3A)의 구리 표적($\text{CuK}\alpha_1, \text{K}\alpha_2$)을 사용하여 X선 패턴을 얻었다. InP결정의 에치피트밀도는 벽제면 (110)에 평행하게 절단된 면을 경면처리하고 $\text{HNO}_3:\text{HBr}=3:1$ (vol%)의 용액으로 20-30초간 부식시켜 금속현미경으로 조사하였다. 전기적성질을 조사하기 위하여 van der Pauw법⁵⁾으로 홀효과를 조사하였다. 홀효과 측정을 위하여 크기가 $3 \times 3 \times 0.35 \text{ mm}^3$ 인 시료의 네모서리에 In을 직경 0.5mm의 크기로 진공 증착하고, 0.025mm의 금줄을 연결하여 시료에 인가하는 전압과 전류를 일렉트로미터(Keithley, 610C)로 측정하였다. 또한 광루미네선스 측정을 위하여 온도 변화영역이 10-300K인 저온 장치의 지지대에 부착하여 2W의 Ar-ion레이저로 광여기시켜 조사하였다.

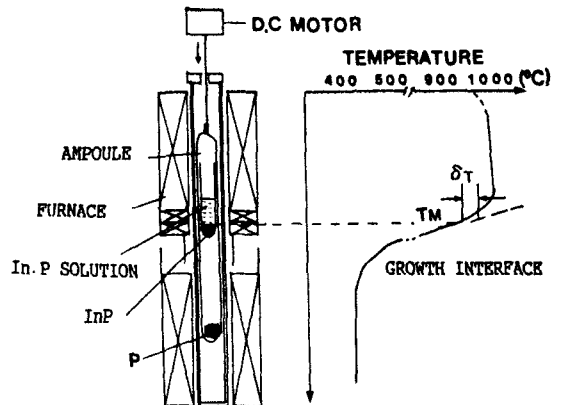


그림 1. 결정 성장용 전기로의 온도구배 및 구조

3. 결과 및 고찰

변형된 SSD법으로 성장된 InP결정은 도가니의 형태를 그대로 유지 하였으며 성장속도는 기존의 SSD법 보다 0.5mm/day 빠른 1.8mm/day의 속도로 성장시킬 수 있었다. 성장된 결정의 대부분은 단결정이었으며, 결정의 윗부분의 중심은 가장 자리보다 약 1mm 높은 불투명한 형태의 다결정립이 존재하였고 이러한 윗부분의 수 mm는 결정성장이 종료된 후 냉각과정에 응고된 관계로 나타난것으로 사료된다. 변형된 SSD법으로 성장된 InP결정의 X선 회절도를 그림 2에 나타냈으며, 2θ 의 값에서 Znincblende형 밀러지수인 (111), (220), (200), (311), (222), (400)등의 회절 피크가 나타났고, 피크들의 상대강도와 d값들은 JCPDS카드에 주어진 값들과 비교하여 성장된 결정이 양호한 삼아연판 구조임을 확인 하였다. 이 회절로부터 최소 좌승법과 외삽법으로 구한 격자상수 a_0 는 $5.867 \pm 0.003 \text{ \AA}$ 이므로서 성장된 결정은 양호한 InP 화합물임을 알 수 있었다.

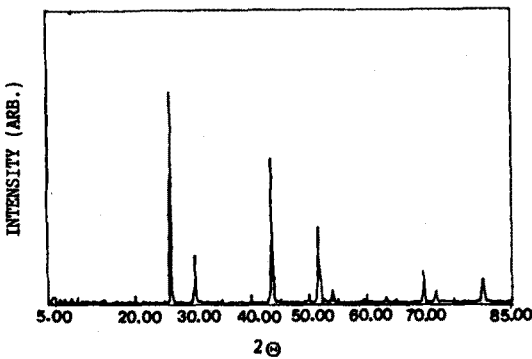


그림 2. InP 결정의 X-선 회절도.

성장된 결정에 대한 성장속 방향의 에치피트밀도 분포는 그림 3에 나타낸것과 같이 $(2-6) \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 정도로 성장길이에 따라 많은 차이가 없는 것으로 나타났다. 이것은 기존의 SSD법을 개선하였을 때 결정 성장속 방향으로 결정 성장속도와 비슷한 속도로 성장용 석영판을 하강시킴으로서 결정이 성장되는 solid/liquid 계면이 항상 같은 온도로 유지되므로 결정성장 초기부분의 전위밀도를 그대로 유지함을 알 수 있다.

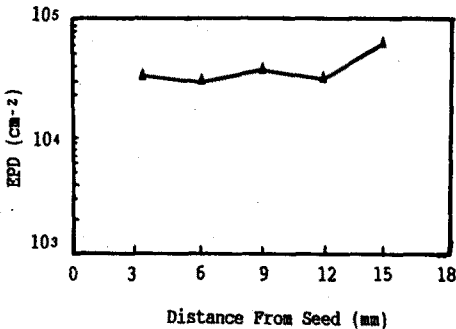
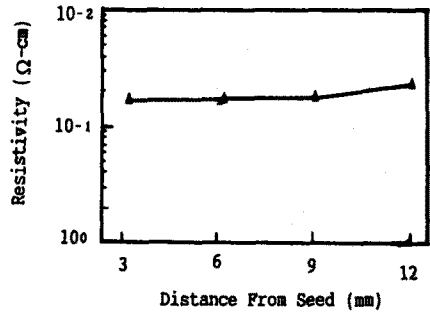
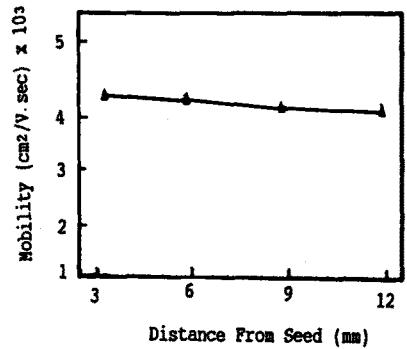


그림 3. 결정 성장속 방향의 에치피트밀도 분포.

성장된 InP의 전기전도성은 n형 이었으며, 그림 4에 상에서 측정된 결과를 나타냈으며 전체적으로 전기적 특성은 결정성장 방향에 따라 변화가 거의 없음을 알 수 있다.



(a)



(b)

그림 4. 결정 성장속 방향에 따른 InP의 전기적 특성.

(a)비저항 (b)이동도

그림 5는 10K의 온도에서 불순물을 첨가하지 않은 InP에 대하여 측정된 광투미센스 스펙트럼을 나타냈다. 그림에서 A 피크의 경우 에너지밴드 갭 부근에서 일어나는 천이(near band gap transition)로서 전도대의 전자 또는 얇은 도너 준위에 구속된 전자와 가전자대에 있는 자유 정공 사이의 재결합이다. 이 피크보다 37.7meV 아래에 위치한 주 피크인 B는 결정성장용 석영판으로부터 오염된 Si이 형성한 얇은 준위에 구속된 전자와 InP내에서 잔여 불순물로서 자주 나타나는 Zn가 형성한 역센터 준위에 구속된 정공사이의 도너-역센터상 재결합이다. 주 피크보다 약 75meV 아래에 위치한 C 피크는 근원은 알려지지 않았으나 주피크의 LO포는 복제(replica)로 알려져 있다.

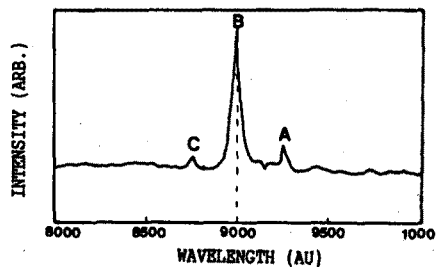


그림 5. 10K에서 InP의 광투미센스

4. 결론

InP단결정을 변형된 합성용질 확산(Modified SSD)법으로 성장하고, XRD, 에치피트밀도분포, 전기적성질 및 광학적성질을 조사하였다. 지름이 20mm인 결정의 성장속도는 1.8mm/day였고, 격자상수 a_0 는 5.867 Å이었다. 에치피트밀도는 결정의 성장속 방향으로 초기성장부분에서의 분포와 마지막 성장 부분에서의 에치피트밀도 분포는 변화가 거의 없는 $(4-8) \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 의 값을 나타냈다. 또한 성장된 InP결정의 초기 성장부분에서의 비저항, 이동도, 캐리어 농도는 상온에서 $1.38 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$, 4218 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, $6.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 으로 마지막 성장 부분의 값인 $1.40 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$, 4012 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, $8.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 과 거의 유사한 결정성장속 방향에 균일한 전기적 특성을 가졌다. 불순물을 첨가하지 않은 InP단결정의 광루미네선스 스펙트럼은 에너지 밴드 갭 부근의 천이와 Si이 형성한 얇은 도너 준위에 구속된 전자와 잔여 불순물인 Zn억셉터 준위 사이에서의 재결합 및 이에 의한 LO포는 복제봉 3개의 피크가 관찰되었다.

참고문헌

1. K.J.Bachmann, E.Buehler., J.Electron. Mater., vol.4, p.389, 1975
2. K.Gillessen, A.J.Marshell., J.Cryst.Growth., vol.33 p.356, 1977
3. F.Moravec, J.Novotny., J.Cryst.Growth, vol.52, p.679, 1981
4. Eish.Kubota., J.Cryst.Growth., vol.68, p.639, 1984
5. S.N.G.Chu, L.M.Jodlauk., J.Electrochem.Soc., vol.129, No.2, p.352, 1982
6. L.J.van der Pauw., Philips Reaserch Report., vol.13, p.1, 1959
7. T.Kato, T.Matsumoto & T.Ishida., Jpn, J.Appl.Phys., vol.15, p.2265, 1976
8. C.Y.Chang, M.C.Wu., J.Appl.Phys., vol.58, p.3907, 1985