

InSb 결정 성장과 Zn 확산에 관한 연구

김백년^o, 송복식, 문동찬(광운대)^o, 김선태(대전공업대)

A study on the InSb crystal growth and the Zn diffusion

Back Nyoum Kim^o, Bok Sik Song, Dong Chan Moon(Kwang woon Univ.)^o,

Seon Tae Kim(Dae Jeon National Univ.of Technology)

Abstract

Binary compound semiconductor InSb crystal which has direct-transition energy gap (0.17 eV) grown by vertical Bridgman method, then the electric-magnetic and optical properties of InSb crystal were surveyed. The growth rate of the crystals was 1mm/hr and the lattice constant a_0 of the grown crystal was 6.4863 Å. The electrical properties were examined by the Hall effect measurement with the van der Pauw method in the temperature range of 70~300K, magnetic field range of 500~10000 gauss. The undoped InSb crystal was n-type, the concentration and the electron mobility were $2\sim 6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ and carrier mobility was $6\sim 2 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$ at 300K, respectively. The carrier mobility was decreased with $T^{-1/2}$ due to the lattice scattering above 100K, and decreased by impurity scattering below 100K. The magnetoresistance was increased 190% at 9000 gauss as compared with non-applied magnetic field and the magnetoresistance was increased with increasing the magnetic field. Also, the Hall voltage was increased with increasing the magnetic field and decreasing the thickness of sample. The optical energy band gap of InSb at room temperature determined using the IR spectrometer was 0.167eV. The diffusion depth of Zn into InSb proportionally increased with the square root of diffusion time and the activation energy for Zn diffusion was 0.67eV. The temperature dependence of diffusion coefficient was $D=4.25 \times 10^{-3} \exp(-0.67/K_B T)$.

1. 서론

II-V족 화합물 반도체인 InSb는 Si 및 그밖의 다른 화합물 반도체에 비해 월등히 큰 전하이동도($7.8 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$)를 가지며 직접천이형이고 좁은 에너지갭 (0.17eV)를 가지므로 3-5 μm 의 영역을 갖는 적외선 검출기 및 빠른 전하이동도를 이용한 홀소자로 사용되고 있다. 홀소자는 홀효과를 이용하여 모터에서 회전하는 자계의 위치를 검출하거나, 자장내에서의 자계의 세기를 측정할수 있는 자기센서로서, 최근 VTR, 오디오, 정밀통신기계의 소형정밀모터나 직류브러시리스(DC brushless)모터의 속도감시 및 제어용으로 사용되며 gauss meter 등의 자체 측정장비에도 사용된다.

홀 소자의 기초가 되는 홀 효과는 1879년 미국 John Hopkins대학의 E.H.Hall에 의해 발견되고, 1952년에 H.Welker에 의해 InSb의 성질이 발표 되었고, 곧이어 50년대 후반에는 작은 에너지 밴드갭을 응용한 적외선 검출기에 대한 논문이 발표 되었다.

1960년대에 들어와서 Gatos가 브리지만법으로 InSb 결정을 성장 하였고 Clawson 이 InSb의 전류자계저항에 대한 논문을 발표 하였다. InSb의 높은 캐리어 이동도특성을 이용하여 광 센서, 자체 센서에 응용되어 왔고 최근에는 MBE법에 의한 제작 방법이 발표 되고 있다.

본 연구에서는 수직 브리지만 방법(Vertical Bridgman method)으로 InSb 결정용 성장하여 X선 분말 회절법으로 격자 상수를 구하였고, van der Pauw법에 의한 홀 효과 측정에 의해 InSb의 전기-자기적 성질, 광 투과도 측정에 의해 광학적 성질 및 InSb 내의 Zn의 확산 성질을 조사 하였다.

2. 실험

2-1. InSb 결정 성장

수직 브리지만 법에 의한 InSb의 결정은 성장온도에서 용융된 In과 Sb이 담긴 도가니(crucible)가 step motor에 의해 1mm/hr의 속도로 전기로내에서 하강함에 따라 핵(seed)역할을 하는 표측한 도가니 아랫부분에서부터 성장 된다.

InSb 결정을 브리지만법으로 성장하기 위하여 끝이 표측하게 만들어진 내경 11mm의 석영 도가니에 In을 넣고 900 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 3시간동안 10 $^{-5}$ Torr의 진공을 유지하며 열처리(baking) 하였다. 그후 1:1의 원자량비로 평탄한 Sb을 도가니에 넣고, 10 $^{-5}$ Torr로 배기시킨후 봉입하여 전기로상의 온도구배가 InSb의 용융점에 해당하는 곳에 위치시켜 약 3시간동안 용융시킨후 하강을 시작했다. 성장된 결정의 중앙 부분에서 떼어낸 시료를 고온 분말로 만들어 X선 회절장치를 사용하여 X선 회절도를 기록 하였다.

2-2. 홀효과에 의한 전기자기적 특성 측정

성장된 결정용 웨이퍼로 만들기 위하여 다이아몬드 절단기를 사용하여 0.5mm의 두께로 절단하고, 1200메쉬의 사포에 갈아 면을 고르게 한후 임금이 0.05 μm 인 Al_2O_3 분말을 사용하여 경면처리 하였다. 이와같이 준비된 웨이퍼를 삼염화에틸렌, 아세톤, 메탄올 순으로 세척하고, 탈이온수로 세척하여 건조시킨 후 $4\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$ (vol) 용액에 평균 후 10 μm 에서 30 μm 동안 에칭 하였다. 홀 효과 측정하기 위하여 크기가 $5 \times 5 \times 0.45 \text{mm}^3$ 인 시료의 네 모서리에 In을 10 $^{-5}$ Torr의 진공상태에서 증착 시켰다. 진공 증착 중에 시료를 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열하였으며, 음 접촉을 형성하기 위해 증착된 시료를 알곤가스 분위기에서 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 1분동안 열처리 하였다. 이와같이 형성된 전극에 Al wire를 In으로 연결한후, 온도가변용 저온장치(cryostat)의 시료지지대에 부착 하였다. 시료의 온도를 77K에서 300K까지, 자계를 500 - 10,000 gauss까지 변화시키면서 시료에 흐르는 전류와 전압강하를 일렉트로미터(Keithley, 610C)로 측정하였다. 직류 전원 장치로부터 시료에 주입되는 전류의 크기는 1000 Ω 의 표준저항(R_s)에서 강하되는 전압으로부터

알수 있었다. van der Pauw법에 의하여 InSb의 비저항, 캐리어 이동도, 홀 계수 및 캐리어 농도를 구하였고, 자계의 변화에 따른 시료의 저항의 변화를 측정하여 자계저항과 홀 전압의 자계 의존성을 조사 하였다.

2-3. 광학적 특성 측정

앞에서 언급한 방법으로 시료를 처리한후 두께 0.45mm의 InSb 웨이퍼를 적외선 분광기 (IR-Spectrometer: Shimadzu Co. IR-435)의 홀더에 부착하고 서터를 열고 백색 광을 시료에 투과 시켰다. 2000cm⁻¹에서 400cm⁻¹ 범위에서 시료의 광 투과도 및 광학적 에너지를 조사 하였다.

2-4. Zn의 확산

Zn를 InSb에 확산시키기 위해 크기가 5×5×0.45mm³인 시료를 앞의 과정으로 처리한 후 Zn 2mg, 1.6mg의 Sb를 내경이 6mm인 석영관에 넣고 10⁻⁵ Torr로 진공 봉입 하였다. 이때 석영관 내부의 용적은 약 1cm³가 되도록 하였다. Zn의 확산온도는 350℃, 400℃, 450℃로 변화시켰고, 특정온도에서 Zn의 확산시간은 1, 4, 9 시간으로 고정시켰다. 확산이 끝난후 확산용 석영관을 전기로에서 끌어낸 즉시 InSb기판이 놓여있는 확산용석영관의 반대부분을 수냉시켜 시료표면에 Zn가 용출 되는 것을 방지 하였다. 세척한 웨이퍼를 벽계면 (110) 으로 조개어 8gK₃Fe(CN)₆ + 12gKOH + 100mlH₂O 용액에 넣고 할로겐 램프의 강한 빛을 30초 동안 조사하여 착색 시킨 후 금속현미경을 사용하여 Zn의 확산깊이(X_d)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 브리지만법으로 성장된 InSb 결정의 특성.

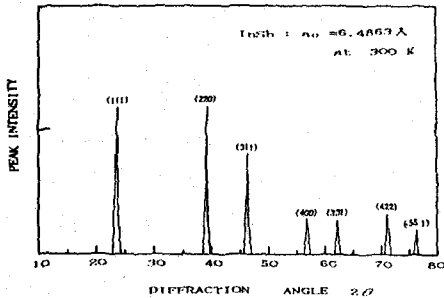


그림 1. InSb의 X선 회절도
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the InSb

In과 Sb이 담긴 도가니는 525℃의 온도를 지나는 동안 도가니의 뾰족한 끝에서 부터 성장되며 성장속도는 1mm/hour 이었다. 성장된 결정은 샘플의 길이에 따라 캐리어 농도가 불균일한 (2~6×10¹⁶cm⁻³) 결정체로서 지름은 11mm, 길이가 약 20mm였다. InSb는 unit cell에 4개의 분자를 가지는 ZnS 구조로 구성 된다. 본 실험에서 성장된 결정에 대하여 측정되어진 X선 회절도의 강도 및 d-value를 InSb의 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard)카드와 비교하여 성장된 결정이 섬 아연광구조임을 확인하였고, 성장된 InSb의 X선 회절도를 최소자승법과 외삽법으로 구한 격자상수 a₀는 6.4836 Å이었다.

3-2. InSb의 전기 자기적 특성

브리지만법으로 성장된 InSb는 van der Pauw법으로 홀 효과 측정한 결과 n형 반도체였으며, 300K의 온도에서 측정된 캐리어 농도는 2~6×10¹⁶cm⁻³이었고, 온도가 내려감에 따라 캐리어 농도는 7×10¹⁵cm⁻³~1×10¹⁶cm⁻³로 감소하였다. 이와같은 캐리어 농도의 온도의존성을 상온에서 전자의 이동도 및 농도가 각각 5.0×10⁴cm²/V.sec, 3.0×10¹⁶cm⁻³, 6.2×10⁴cm²/V.sec, 2.8×10¹⁶cm⁻³인 시료 1과 2에 대하여 그

림 2에 도시하였고, 그림 3에 전기전도도의 온도의존성을 나타내었다.

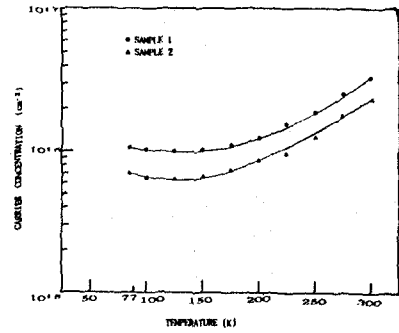


그림 2. InSb의 캐리어 농도의 온도의존성
Fig. 2. Temperature dependence of carrier concentration of InSb

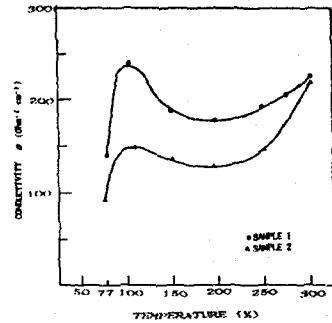


그림 3. 전기전도도의 온도의존성
Fig. 3. Temperature dependence of the electric conductivity

그림 4는 홀계수의 온도의존성을 나타내는 그림으로서 100K 이상의 온도영역에서는 열적에너지에 의해 전자와 정공 모두 전도에 참여하는 진성전도 영역으로서 온도가 증가함에 따라 홀계수는 감소한다. 그림 5는 전자농도가 약 10¹⁶cm⁻³인 InSb의 이동도를 나타내고 있다. 성장된 InSb 결정의 전자이동도는 100K에서 최대값을 나타내었으며 100K 이하에서는 불순물 산란이 지배적이고, 그 이상의 온도에서는 격자산란에 의해 이동도가 T^{-1/2}에 비례하여 감소되는 것으로 나타났다.

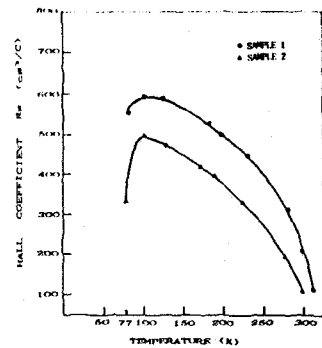


그림 4. InSb의 홀계수의 온도의존성
Fig. 4. Temperature dependence of the Hall coefficient R_H of InSb

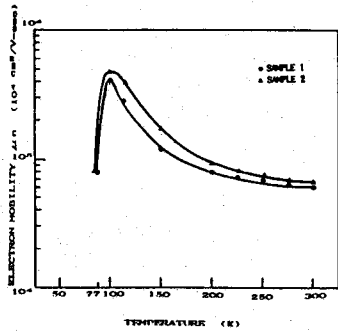


그림 5. InSb의 캐리어 이동도의 온도의존성
Fig. 5. Temperature dependence of the carrier mobility of InSb

그림 6은 홀전압과 자계의 관계를 나타낸다. 홀전압은 자계와 홀계수에 비례하고 두께에 반비례함을 알 수 있다. 따라서 큰 홀전압을 얻기 위해서는 이동도가 커야함을 알 수 있다. 그림 7은 자기저항의 자계의존성을 나타내는 그림이다.

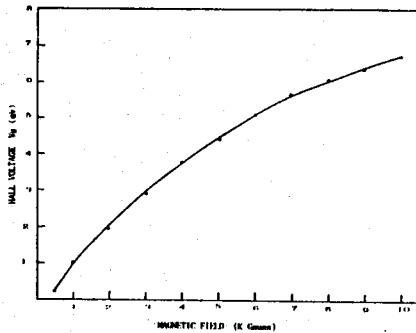


그림 6. 홀전압의 자계의존성
Fig. 6. Dependence of the Hall voltage on magnetic field

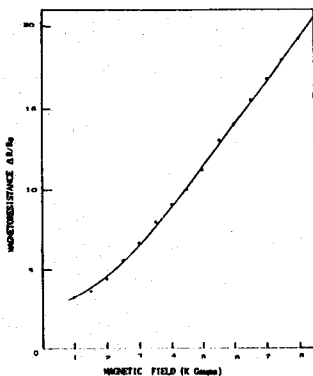


그림 7. 자기저항의 자계의존성
Fig. 7. Dependence of the magnetoresistance on magnetic field

3-3. InSb의 광학적 특성

수직브리지만 법으로 성장된 InSb 겹층에 대하여 300K에서 측정한 광투과도 곡선을 그림 8에 나타 내었다. 그림에서 1350cm⁻¹의 파수 보다 큰 광 에너지에 대하여 완전한 흡수가 일어 났으며, 약 800cm⁻¹의 파수 이하의 작은 광 에너지에 대해서는 60(%)의 투과율을 나타냈다. 그림에서 완

전한 흡수가 일어났 곳의 파수는 광 에너지로 환산하면 0.167eV 로써 300K 에서 InSb의 에너지갭에 해당된다.

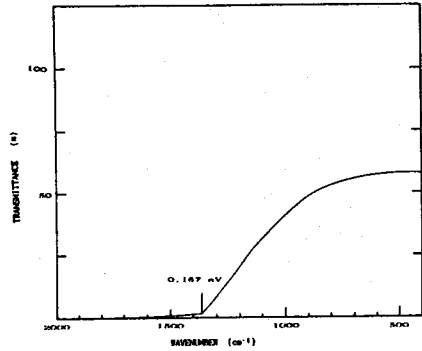


그림 8. InSb의 광투과도(300K)
Fig. 8. Optical transmittance of the InSb at 300K

3-4. InSb 내에서 Zn의 확산

InSb 내에 2mg의 Zn과 Sb 1.6mg을 함께 넣고 온도 범위를 350°C에서 450°C까지 변화 시키고 시간을 1, 4, 9 시간으로 변화시켰을때 Zn의 확산 깊이를 사진 1에 나타 내었고, 이 사진에서 보듯이 온도가 증가함에 따라 확산 깊이가 증가 하였다. 시간을 고정 시키고 확산 시간을 변화 시켰을 경우의 확산 깊이는 그림 9에 도시하였고 확산 깊이는 시간의 제곱근에 비례함을 알 수 있었다.

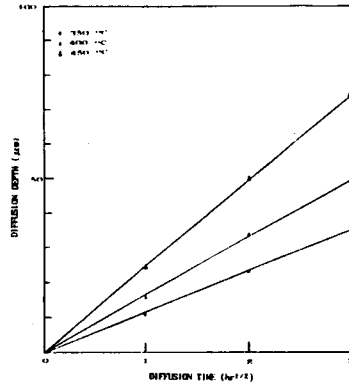


그림 9. InSb에서 확산 시간의 제곱근에 따른 Zn의 확산 깊이
Fig. 9. The Zn diffusion depth with (diffusion time)^{1/2} in InSb

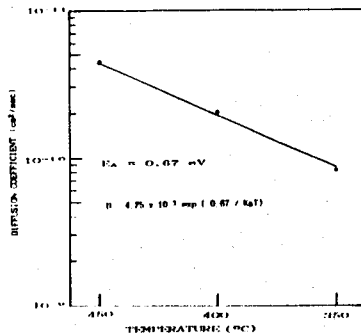


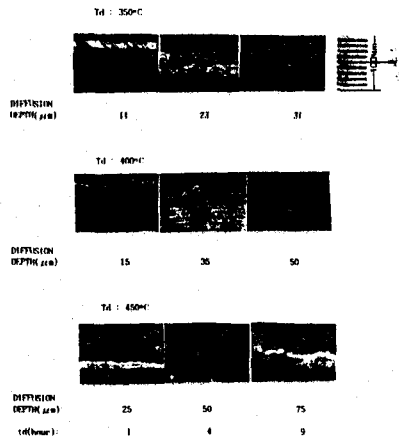
그림 10. InSb내에서 Zn확산계수의 온도 의존성
Fig. 10. Temperature dependence of the diffusion coefficient of the Zn in InSb

InSb내에서 Zn 확산 시간을 4시간으로 하고 각 온도에서 측정된 확산 길이 X_j 로 부터 확산 계수 $D = X_j^2/4t$ 를 계산 하고 온도에 대하여 나타내면 그림 10에서와 같이 확산계수는 온도에 대하여 지수함수적으로 증가하였다. 고체내에서 불순물 원자의 확산계수는 $D = D_0 \exp(-E_A/K_B T)$ [cm^2/sec] 로 표시 된다. 여기서 D 와 D_0 는 각각 절대온도 T 와 $1/T = 0$ 인 온도에서 확산 계수이며, E_A 는 불순물 원소 확산에 필요한 활성화 에너지로서 $\ln D$ 와 $1/T$ 의 관계에서 얻어진다. 따라서 그림 4-10의 기울기로부터 계산된 활성화 에너지는 온도에 대하여 0.67eV이었고, 이 확산계수의 온도의존성은 $D = 4.25 \times 10^{-3} \exp(-0.67/K_B T)$ [cm^2/sec] 로 계산 되었다.

이상의 결론으로부터 불순물을 첨가하지 않고 수직 브리지만법으로 양질의 InSb결정을 성장시킨후, 높은 이동도를 이용한 고속소자의 응용 및 자체저항 특성을 이용한 자체 변환 소자등으로 응용 가능할것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. O.Sugiura, J.Elec. Mat., Vol.17, P.11 (1988)
2. P.W. Kruse, J.Appl. Phys., Vol.30, P.770 (1959)
3. D.W.Goodwin, J.Sci. Instr., Vol.34, P367 (1957)
4. Masaaki. Isa et al, J.Appl. Phys., Vol.55(4), P.15 (1984)
5. H.Welker, Z.Naturforsch, 7a, 744 (1952)
6. M.E.Lasser, P. Cholet and E.C.Wrust, J.Opt. Soc. Am., Vol.48, P.468 (1958)
7. Gatos, H.C., Moody, P.L, Lavine, M.C., J.Appl. Phys., Vol. 31, P.312 (1960)
8. A.R.Clawson and H.H.Wieder, Solid State Electronics, Vol.10, PP.57-67 (1967)
9. J.L.Davis, Appl. Phys. Lett., Vol.54, P2235 (1990)
10. R.Nanavati, Semiconductor device., P88, (1975)



사 진 1. InSb 내에서 Zn 확산깊이
Photo 1. The Zn diffusion depth in the InSb

5. 결 론

본 논문에서는 InSb 결정을 수직 브리지만법(Vertical Bridgman method)으로 성장시켰다. X선 회절법으로 InSb결정의 격자상수를 구하고, 전기자기적 성질을 규명하고자 77-100K에서 Van der Pauw방법으로 비저항, 전자기동도, 전자농도 및 홀계수등을 조사하였으며, 광학적 성질을 조사하기 위하여 광투과도를 측정하였다. 한편, InSb 결정내에서 Zn를 확산원으로 하여 확산조건에 따른 Zn의 확산 성질을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. InSb의 용점인 525°C에서 성장용 도가니를 1mm/hr의 속도로 하강시키며 지름 11mm, 길이 25mm인 InSb 결지정용 얻었다.
2. 성장된 InSb결정의 캐리어 농도는 300 K에서 $2 - 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 이었고 캐리어 이동도는 $6 - 2 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 이었다.
3. 상온에서 일정한 정전류인가시 홀전압은 양호한 직진성을 보였고, 홀전압 V_H 는 10,000 gauss에서 6.9mV되었다.
4. 자체저항소자로서 자체저항계수 ($\Delta R/R_0$)은 저자계영역에서 B2에 비례하는 비선형성을 나타내었고 고자계에서는 B에 비례하는 선형성을 나타내었다.
5. 상온에서 측정된 에너지값은 0.167eV로서 이론값과 거의 일치하였다.
6. InSb결정내에서 불순물인 Zn의 확산 길이는 확산시간의 제곱근에 비례하였으며, 확산계수의 온도의존성은 $D = 4.25 \times 10^{-3} \exp[-0.167/K_B T]$ [cm^2/sec]이었고, 확산에 필요한 활성화 에너지는 0.67eV 이다.