

# Ru<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>로 표면 처리한 GaSb 의 결정 성장과 특성 Study on the Crystal Growth and Characterization of GaSb treated with Ru<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>

이 재구\*, 오 상진, 송 복식, 정 심훈, 문 동찬, 김 신태<sup>†</sup>  
광운대학교 전자재료공학과  
<sup>†</sup>대전산업대학교 재료공학과

J. G. Lee, J. S. Oh, B. S. Song, S. H. Jung, D. C. Moon, S. T. Kim<sup>†</sup>  
Dept. of Electronic Materials Eng. Kwangwoon University  
<sup>†</sup>Dept. of Materials Eng. Taejon National University of Technology

## Abstract

GaSb crystals were grown by the vertical Bridgman method. P-type GaSb crystals were grown with Ga:Sb=1:1 at. % ratio without dopants and with Te, respectively. Also, GaSb:Te crystals were investigated. Lattice constants were 6.117Å for p-type. The carrier concentration, the resistivity, and the carrier mobility measured by the van der Pauw method<sup>4)</sup> were  $p \cong 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\rho \cong 0.20 \Omega\text{-cm}$ ;  $\mu_p \cong 400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$  for p-type,  $n \cong 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\rho \cong 0.15 \Omega\text{-cm}$ ,  $\mu_n \cong 500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$  for n-type at 300K. In case of treating with metal ion of Ru<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>,  $p \cong 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\rho \cong 0.08 \Omega\text{-cm}$ ,  $\mu_p \cong 420 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$  for p-type,  $n \cong 2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\rho \cong 0.07 \Omega\text{-cm}$ ,  $\mu_n \cong 520 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$  for n-type were obtained.

## 1. 서 론

GaSb는 파장의 범위가 1.3-1.7 μm의 파장 범위에서 광통신에 유용한 Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Sb/GaSb 소자의 기판물질로서 최근에 각광을 받고 있다.<sup>1)</sup> 이

러한 경우 GaSb는 표면 특성이 적외선 검출기의 효율에 많이 영향을 준다는 것이 밝혀지고, 이러한 이유로 소자 제작시 표면 특성을 개선하고자 금속 이온(Ru<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>)을 통한 화학적인 처리를 하여 주었다.<sup>2)</sup>

GaSb은 직접 천이형 밴드 갭( $E_g=0.7 \text{ eV}$ , 300K)을 가지는 III-V족 화합물 반도체로서 n-형과 p-형으로 도핑이 용이하고, 낮은 용융점(712°C)과 낮은 증기압( $10^{-6} \text{ torr}$ )등으로, 성장이 용이하기 때문에 적외선 검출기등 소자로의 응용 가능성이 타진되고 있다. 이러한 GaSb Schottky barrier photodiode는 1.6 μm 보다 짧은 적외선의 영역에서 35%의 높은 양자 효율을 보여준다. 이러한 GaSb는 Zinc blende의 결정 구조를 가지고 있고, Ga과 Sb의 몰 비를 1:1로 결정 성장을 하였을 경우, Ga과 Sb의 증기압의 차이로 인하여 p-형의 GaSb가 생성이 된다. P-type의 물질의 경우 전기전도도에 대한 1/T의 그래프는 intrinsic 물질의 경우와 비교할 수 있는데 이러한 것은 선택되어진 온도의 범위(25~300K)에 의존하게 된다. 그 이유는 전자의 수가 intrinsic material에서의 전자의 수 보다 적기 때문이다.<sup>3)</sup> 그리고, 결정 성장되는 과정에서 GaSb는 많은 결함이 발생되어서 이로 인한 아주 전위밀도를 ( $10^5\text{-}10^6 \text{ cm}^{-2}$ )을 가지고 있다. 그래서

금속 이온의 표면 처리를 통하여 이러한 결합 밀도를 줄이고자 하였다. 이로 인하여 dangling bonds를 passivation하여 산란을 감소시킴으로써 표면 이동도를 증가시키고 이로 인해 전체 이동도를 증가시킬수 있다. 그러나 GaSb의 낮은 기계적 경도로 인한 lapping과 polishing의 어려움, 많은 Vacancy의 발생, 그리고 twin으로 인해 대구경 단결정을 성장시키는데 많은 어려움이 있다.

본 논문에서는 성장률이 빠른 수직 브리지만 방법을 통하여, GaSb 벌크 단결정을 성장시켜 XRD를 이용하여 결정 화학적인 특성을 조사하였다. 또한 van der Pauw법을 이용하여 온도에 따른 전기적인 특성을 조사하였다. 금속 이온( $Ru^{3+}$ ,  $Pt^{4+}$ )을 가지고 표면 처리를 한 후 전기적인 특성의 변화를 보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

결정 성장에 사용된 전기로의 내경은 30mm이며 내부의 열대류를 막고 앰플의 깨어짐에 대비하기 위한 내부 장치로써 알루미늄 튜브를 사용하였다. 결정성장시에 고온부는 GaSb의 녹는점보다 50°C 정도 높은 763°C를 유지하였고, 저온부는 400°C를 유지하였다. 온도구배는 Pt-13%RhPt로 실험 중에 보정하였으며 전기로 내의 온도구배는 3-10°C/cm였다.

결정 성장용 앰플을 만들기 위한 석영관 내경의 직경은 10mm에서 12mm까지 변화시켰다. 석영관 내부의 세척을 위하여 석영관은  $K_2Cr_2O_7:H_2SO_4=1:1$  용액으로 24시간 이상 에칭하였으며, 증류수로 십회이상 세척하였다. 삼염화에틸렌, 아세톤, 메탄올, 증류수의 4단계의 세척을 행하였다. 그러한 후  $10^{-5}$  torr에서 습기를 제거한 후 p-type결정을 성장시키기 위하여 1:1의 몰비로 Ga과 Sb을 준비하였고, n-type의 경우 1:1의 몰 비로 준비한 앰플에 VI족 원소인 Te을 0.01, 0.05, 0.08, 0.15 mol%를 첨가하여 준비하였다. 이렇게 준비되어진 앰플은  $10^{-6}$  torr의 진공도에서 진공봉입하여 전기로 내부에 장착을 하였다. 비교적 낮은 용융점을 가진 GaSb을 763°C에서 12시간 동안 놓아두어 완전히 용융을 시킨뒤, 결정성장을 위하여 앰플이 저온부에 도달할 때까지 5mm/h의 속도로 하강시켰다. 저온부에 도달하면 직류 모터를 꺼 준 뒤, 저온부에서

50°C/h로 200°C까지 냉각시켰으며, 그후에 공기 중에 냉각시켰다. 실험 과정은 그림. 1과 같다.

성장된 결정을 다이아몬드 커터를 이용하여 잉곳을 0.7mm두께로 절단하였으며,  $0.05\mu m$   $Al_2O_3$  파우더를 사용하여 최종 두께가 0.5mm되도록 연마하였다. 연마된 웨이퍼는 4단계 세척을 거쳐, mirror표면을 얻기 위하여  $Br_2-CH_3OH$  용액 속에서 5초동안 에칭을 하였다. 음성접촉을 위하여  $1n(5N)$ 을  $10^{-5}$  torr에서 진공증착을 한 뒤, 150°C Ar 분위기 하에서 2분 동안 열처리를 하였다. Au wiring을 한 뒤 시편들의 농도와 이동도, 비저항 구하기 위해, 저온장치에 의해 100-300K로 온도를 변화시키면서 van der Pauw 방법에 의한 Hall effect를 측정하였다. XRD에 의해 결정을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림2에 수직 브리지만법을 이용하여 성장된 GaSb결정을 나타내었다. 성장 초기에는 성장이 잘 양호하나 결정의 성장이 종료되는 끝부분에서는 냉각 과정에서 발생한 열팽창률의 차이에 의해서 grain의 크기가 감소하였다.

성장 동안의 고상과 액상의 계면은 성장이 시작되는 잉곳의 텀 부근(first-to-freeze)에서 열손실에 의해서 다소 불룩하게 된다. 그 후 고상-액상 계면은 열전도율 차이에 의해 오목하게 된다. 결정 성장이 종결되는 끝부분(last-to-freeze)에서는 낮은 열전달과 열손실에 의해서 계면의 형태가 점진적으로 불룩하게 된다. 이렇게 결정성장중에 열에 의한 영향을 받기 때문에 결정의 텀부분과 끝부분에서는 다결정립이 존재하기 쉽게 된다. 따라서, 결정 계면의 형태를 관찰함으로써 어느 정도 결정의 질을 유추해 낼수 있다.<sup>5)</sup>

그림 3.는 수직 브리지만 법으로 성장된 GaSb의 XRD 패턴이다. 최소자승법으로 구한 격자상수는  $6.117\text{\AA}$  이었다.

그림. 4의 경우에는 p형과 n형의 GaSb의 온도 변화에 따른 농도의 변화를 나타내었다. P형의 경우 100K~300K범위에서 농도는  $1.5 \times 10^{16} \sim 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , n형의 경우에는  $7 \times 10^{16} \sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  이었다.

그림. 5의 경우는 Ga:Sb=1:1의 화학양론적으로 결정을 성장시켰을 경우, Ga과 Sb의 증기압의 차이로 인하여 Ga vacancy에 의하여 p-형

GaSb결정이 성장이 된다. 여기에 금속 이온으로 처리를 해주는 경우에 있어서는 표면의 dangling bond를 감소시켜주어 전기적인 특성의 많은 향상을 가져왔다. 그리고 이동도의 경우에 있어서는 온도가 증가함에 따라 격자 산란이 주를 이루어 온도에 대해  $T^{-3/2}$ 에 비례하여 감소한다.

그림. 6의 경우에는 n형의 GaSb를 성장시키기 위하여 VI족 원소인 Te을 0.05 mol%를 첨가하였다. 이 경우에 있어서도 금속 이온으로 표면을 처리해 준 경우 전기적인 특성에 많은 향상을 가져왔다. 특히  $Pt^{+4}$ 보다는  $Ru^{+3}$  으로 표면을 처리해 준 경우 전기적인 특성향상을 얻을수 있었다.

#### 4. 결론

수직 브리지만 법으로 p형, n형 GaSb를 성장시켜, 결정 구조, 전기적 특성을 조사하였다. XRD를 통해 결정 구조를 조사해 본 결과 전형적인 Zinc blende 구조를 나타내었으며, 격자 상수는  $6.117\text{\AA}$ 이었다. Van der Pauw법을 이용한 홀 효과 측정 결과는 불순물이 첨가되지 않은 경우, 증기압의 차에 의해 p형으로 성장이 되었고, n형을 얻기 위해서 VI족 원소인 Te을 도핑을 하였다. Te을 도핑 하였을 경우 전체적인 이동도의 감소를 가져오게 되었고, 여기에 금속 이온( $Ru^{+3}$ ,  $Pt^{+4}$ )으로 표면을 처리하여, 표면의 dangling bond를 감소시켜 전체적인 전기적인 특성을 향상을 도모하여, 이동도와 캐리어 농도는 증가하게 되고, 비저항은 감소하였다. p형 GaSb에 있어서는  $100\text{K} \sim 300\text{K}$ 범위에서 비저항, 이동도, 농도는  $0.05 \sim 0.2 \text{ }\Omega\text{-cm}$ ,  $2000 \sim 400 \text{ cm}^2/\text{V-sec}$ ,  $1 \times 10^{16} \sim 9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , n형의 경우에는 각각  $0.06 \sim 0.18 \text{ }\Omega\text{-cm}$ ,  $2000 \sim 500 \text{ cm}^2/\text{V-sec}$ ,  $2 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이었다. 금속 이온( $Ru^{+3}$ ,  $Pt^{+4}$ )을 가지고 표면 처리를 해준 경우,  $100\text{K} \sim 300\text{K}$  범위에서 p형에 비저항, 이동도, 농도는 각각  $0.03 \sim 0.08 \text{ }\Omega\text{-cm}$ ,  $2000 \sim 420 \text{ cm}^2/\text{V-sec}$ ,  $1 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  이고, n형의 경우, 각각  $0.03 \sim 0.07 \text{ }\Omega\text{-cm}$ ,  $2000 \sim 520 \text{ cm}^2/\text{V-sec}$ ,  $1 \times 10^{17} \sim 2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  이었다. 이로써 향후  $Al_xGa_{1-x}Sb/GaSb$ ,  $In_{1-x}Ga_xSb/GaSb$ 의 검출기의 기판재료로서 연구 가능성을 보여주었다.

#### Reference

1. Y. Nagao, T. Hariu, and Y. Shibata, IEEE Trans. Electron.Devices, ED-28, 407 (1981)
2. S. Basu and P. Barman, J. Vac. Sci. Technol. B 10, 107 (1991)
3. H. N. Leifer and W. C. Dunlap, Jr., Physical Review, 95, 51, (1954)
4. I. J. van der Pauw, Philips Res. Reports, 13, 1, (1958)
5. M. Pfeiffer and M. Mühlberg, J. Cryst. Growth, 118, 269, (1992)

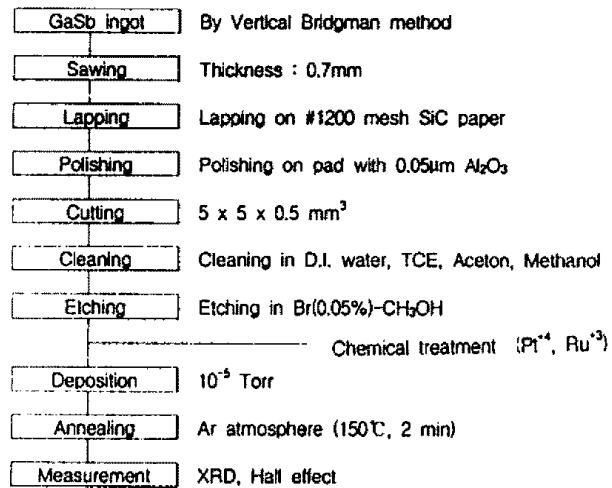


그림. 1 GaSb 결정의 처리 과정도

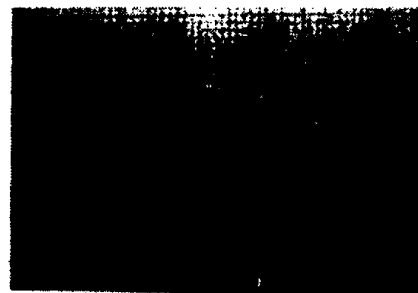


그림. 2 Vertical Bridgman법으로 성장된 GaSb의 결정

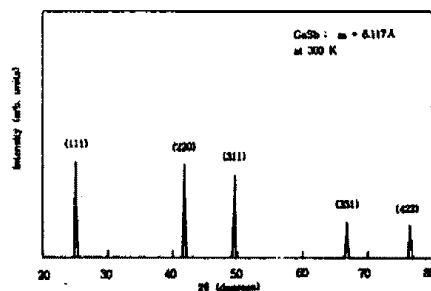


그림. 3 GaSb결정의 XRD선 회절도

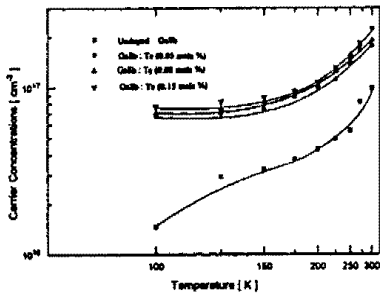
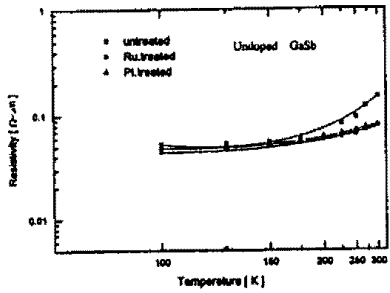
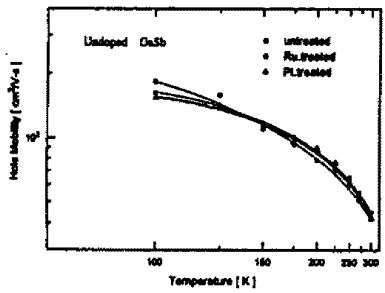


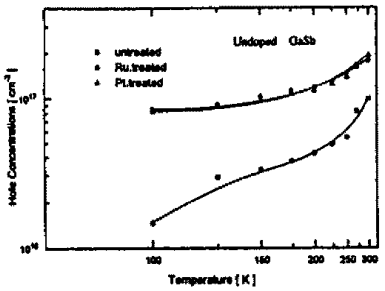
그림. 4 GaSb 온도변화에 따른 농도의 변화



(a)



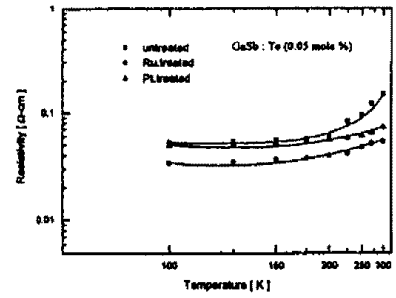
(b)



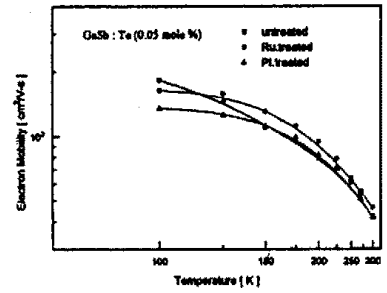
(c)

그림. 5

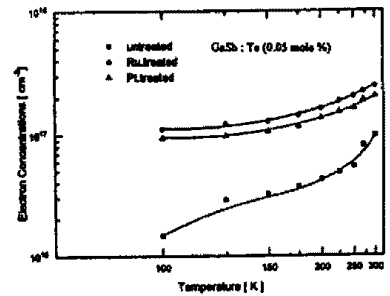
- (a) 금속이온으로 처리한 p-GaSb의 온도변화에 따른 비저항
- (b) 금속이온으로 처리한 p-GaSb의 온도변화에 따른 이동도
- (c) 금속이온으로 처리한 p-GaSb의 온도변화에 따른 농도



(a)



(b)



(c)

그림. 6

- (a) 금속이온으로 처리한 n-GaSb의 온도변화에 따른 비저항
- (b) 금속이온으로 처리한 n-GaSb의 온도변화에 따른 이동도
- (c) 금속이온으로 처리한 n-GaSb의 온도변화에 따른 농도