

수직 Bridgman법에 의한 InSe 단결정의 성장 및 Sn 도핑에 따른 전기·광학적 특성에 관한 연구

A study on the growth and electrical-optical characteristics of undoped-InSe and Sn-doped InSe single crystals by vertical bridgman method

정희준*, 송필근*, 문동찬*, 김선태**

(Hei-Jun Chung*, Pil-Geun Song*, Dong-Chan Moon*, Sun-Tae Kim**)

Abstract

The undoped-InSe and Sn-doped InSe single crystals were grown by vertical Bridgman method and their properties were investigated. These crystals were obtained by lowering the quartz ampoule for growth in the furnace and growth rate at optimum condition is 0.4mm/hr. The orientations and the crystallinities of these crystals were identified by X-ray diffraction(XRD), double crystal rocking curve(DCRC) and etch-pit density(EPD) measurements. From the Raman spectrum at room temperature, TO, LO modes and together with their overtones and combinations were observed. Optical properties were investigated by photoluminescence at 12K and direct band gap of these crystals obtained from optical absorption spectrum. Compared with undoped-InSe, electrical properties of Sn-doped InSe were increased and the electrical conductivity type were n-type. But electrical properties along growth direction of crystals and radial direction of wafer showed nearly uniform distribution.

Key Words(중요용어) : undoped-InSe, Sn-doped InSe, vertical Bridgman method(수직 브리지만법) DCRC(이중 결정 X-선 회절), overtones(배음), combinations(결합)

1. 서론

InSe는 GaSe, GaS등을 포함하는 III-VI족 층상 화합물 반도체로서 태양 에너지 스펙트럼 영역에서 광전 변환에 적합한 에너지 갭(1.3eV)을 가지고 있으

며 In-Se의 높은 캐리어 이동도 및 높은 광전 감도는 태양전지로서 적합한 물질로 밝혀져 있다.¹⁾⁻²⁾ 특히 InSe의 기본 구조는 Se-In-In-Se 원자면들의 연속으로 구성된 4겹의 층으로 Se 원자는 3개의 In 원자와 배위결합 되어있고, In-In 원자들은 층에 수직으로 공유결합을 형성하며 층 사이의 결합은 결합력이 약한 van der Waals interaction을 형성하기 때문에 결정성장이 어려운 물질로 보고되어 있다.³⁾

InSe의 상태도에 따르면 In과 Se의 몰비가 1:1인 경우 비교적 넓은 온도 범위에서 고상 InSe의 안정 영역이 존재하며, 특히 용융점 근처에서는 이 안정 영역이 In쪽으로 치우쳐 있다. 이 때문에 일반적인 브리지만법으로 성장된 InSe 단결정은 In 과다의 비

* : 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax : 02-917-7745 E-mail : compl@explore.kwangwoon.ac.kr)

** : 대전산업대학교 재료공학과

화학양론적 조성을 갖게 된다. 이는 성장된 결정내에 In 석출물 또는 높은 농도의 Se vacancy를 유발하는 요인이 되기도 한다.⁴⁾

따라서 본 연구는 매우 낮은 계면 상태밀도를 갖는 이중접합소자 제작을 위한 양질의 InSe 단결정을 수직 브리지만법에 의해서 성장시키고, microbattery와 같은 새로운 미세소자의 제작 가능성에 대해 알아보기 위하여 구조적, 광학적, 전기적 특성을 조사함으로써 기본적인 물성을 규명하고 IV족 원소인 Sn을 불순물로 첨가하여 그에 따른 특성 변화를 조사하는 데 목적이 있다.

2. 실험

2. 1. 결정 성장

그림 1은 수직 브리지만법으로 undoped-InSe와 Sn-doped InSe 단결정을 성장시키기 위한 전기로의 온도구배와 성장용 앰플의 위치를 함께 보인 것이다. 전기로는 내경은 40mm이며 내부의 열대류를 막고 앰플의 깨어짐에 대비하기 위한 알루미늄(Al₂O₃)관에 지름이 각각 3mm와 1.2mm인 칸탈선 발열체를 균일하게 감아 고온부와 저온부의 2단 구조로 제작하였다. 고온부와 저온부는 각각 Pt-PtRh(13%) 열전대와 C-A(Chromel-Alumel) 열전대를 비례온도 조절기에 연결하여 특정 온도에서 ±1.0℃의 편차범위로 조절하였고, 결정 성장시에 고온부는 InSe의 녹는점보다 40℃ 정도 높은 700℃로, 저온부는 450℃로 유지하였으며, 온도구배는 Pt-PtRh(13%) 열전대로 실험중에 보정하였다.

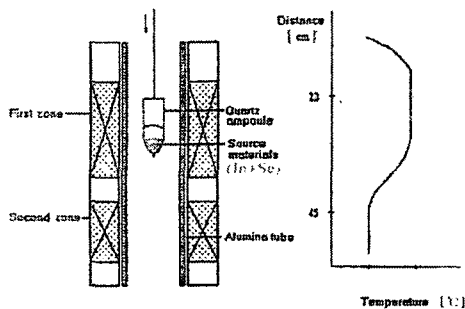


그림 1. InSe 결정성장용 수직 브리지만 전기로와 온도구배의 개략도

Fig 1. Schematic diagram of vertical Bridgman furnace for InSe crystal growth and temperature gradient profile

결정 성장에 사용된 내경 10mm인 석영관은 밀부분을 뾰족하게 하여 가장 작은 체적에서 상호작용하여 seed가 성장하도록 하였고, 내부의 세척을 위해 K₂Cr₂O₇ : H₂SO₄ = 1 : 1 용액속에 24시간 담근 후 이온정제수로 세척하고, 진공분위기에서 건조시켰다. 1 : 1 물비로 평량된 In(6N)과 Se(5N)을 삼염화에틸렌, 아세톤, 이소프로판올, 이온정제수의 4단계 세척과 산화막 제거를 위한 HNO₃ : HCl=1 : 3 용액에서의 1분간 에칭 후에 석영관에 장입하였고, Sn 도핑의 경우에는 In과 Se 그리고 Sn(5N)을 동시에 장입하여 10⁻⁵Torr의 진공도로 배기한 후 봉입하여 전기로에 설치하였다. 성장 시 급격한 기화에 의한 앰플의 부담을 줄이기 위해 처음 12시간 동안은 200℃로 유지하였고, InSe와 InSe:Sn의 합성을 위해 500℃에서 4시간 동안 가열하였다. 합성된 시료의 용융은 700℃에서 12시간 동안 유지함으로써 이루어졌고, 그 후 직류모터를 이용해 앰플이 저온부에 도달할 때까지 천천히 하강시켜 단결정을 성장시켰다.

2. 2. 측정용 시편 제작 및 분석

성장된 ingot의 middle 부분을 분말로 하여 X-선 회절을 측정하였고, 결정축에 수직인 두께 2mm로 절단한 웨이퍼를 기계적 연마를 거쳐 1% Br-Methanol 용액에 1분 동안의 화학적 경면 연마를 하여 3mm×3mm×0.5mm의 웨이퍼를 만들어서 (110)면 대한 이중 결정 X-선 회절기(DCRC : 2025B4, Rigaku)에 의한 로킹 커브 반치폭을 알아보았다. 그리고 광학현미경(Echenbach, M3355)을 통해 EPD를 분석하였고, 라만 산란을 상온에서 측정하였으며, 광학적 특성은 광루미네선스와 UV-VIS-NIR 분광광도계(Shimadzu, UV-240)를 사용한 광 흡수 스펙트럼으로 확인하였다. 마지막으로 상온에서 van der Pauw법으로 홀-효과를 측정하여 전기적 특성을 조사하였다. 그림 2에 실험 과정의 순서도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

그림 3(a)에 수직 브리지만법으로 성장시킨 InSe ingot을 나타내었다. 성장된 결정의 대부분이 단결정이었으나 결정이 종료되는 끝부분에선 냉각과정에서 발생한 열팽창을 차이에 의해서 다결정으로 성장하였다. 그림 3(b)에 Sn 도핑한 경우의 에치피트를 볼

Installation Quartz tube cleaning - ($K_2Cr_2O_7:H_2SO_4=1:1$, 24hr) Vacuum drying - under 0.0001Torr
Sample preparation - In(6N), Se(5N) Cleaning - TCE, Acetone, Isopropanol, DI water Etching - $HNO_3:HCl=1:3$, 1min
Growing of InSe and InSe:Sn(1%) In : 5.20g, Se : 3.58g - 1:1, Sn : 0.03g Evacuated quartz ampoule - 0.00001Torr InSe ingot growing - by vertical Bridgman method
Wafer preparation Sawing - thickness : 2mm, Lapping, Polishing Cutting - 3mmX3mmX0.6mm Etching - 1% Br-Methanol, 1min
Analysis Structural properties - XRD, DCRC, EPD, Raman Optical properties - Absorbance, PL Electrical properties - Hall effect

그림 2. 실험 과정의 순서도

Fig 2. Flow chart of experimental process

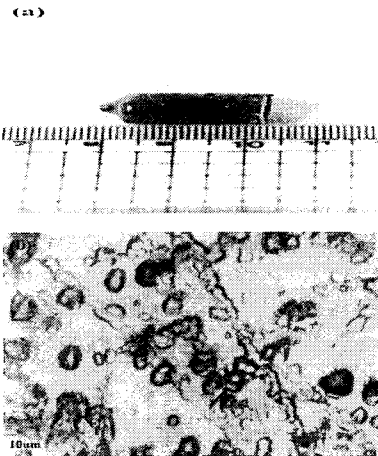


그림 3. (a)수직브리지만법에 의해 성장된 InSe결정
(b)InSe:Sn (110) 면에 나타난 에치피트 ($\times 400$)

Fig 3. (a)InSe crystal grown by vertical Bridgman method
(b)Etch pits revealed on (110) InSe:Sn surface ($\times 400$)

수 있는 데, 도핑 유무에 상관없이 $4\sim 7 \times 10^5 \text{cm}^2$ 의 EPD값을 보이고 있다. 앰플 하강 속도를 변화시킴에 따라 최적의 결정성장속도를 구하였는데, 그 결과는 표 1과 같다.

표 1. 결정 성장용 석영관 앰플 하강 속도에 따른 결정의 상태

Table 1. The feature of grown crystals with

lowering speed of ampoules in the furnace

하강 속도 (mm/hr)	결정 상태
4.0	결정 성장이 안됨
3.0	Tip 부분에서 약간 성장
2.5	약간 성장되나 결정질이 나쁨
1.0	Tip 부분에서 좋은 결정 성장
0.4	양질의 결정 성장

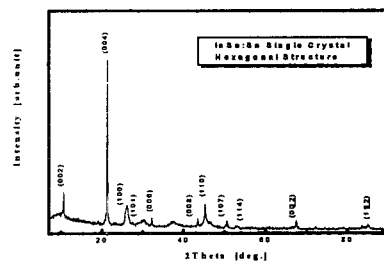


그림 4. InSe:Sn 결정의 X-선 회절 패턴

Fig 4. X-ray diffraction pattern of InSe:Sn

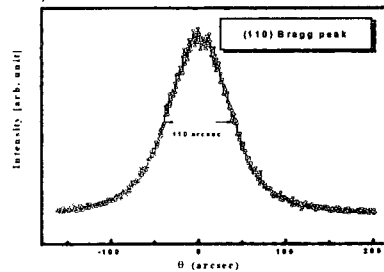


그림 5. InSe:Sn 결정의 이중 결정 X-선 로킹커브

Fig 5. The rocking curve of double crystal X-ray diffraction of InSe:Sn

그림 4에서 XRD 측정 결과를 볼 수 있으며, 결정 구조는 hexagonal 구조이고 최소자승법과 외삽법으로 구한 격자상수 $a=4.0289\text{\AA}$, $c=16.6465\text{\AA}$ 이었다. 그림 5의 DCRC 측정 결과, InSe와 InSe:Sn의 두 경우 모두 반폭치(FWHM)은 평균 100 arcsec의 값을 보였고, EPD와 DCRC의 측정 결과로부터 성장된 InSe와 InSe:Sn 단결정의 결정성은 거의 비슷함을 알 수 있었다.

그림 6의 300K에서의 라만 스펙트럼은 InSe의 경

우 201.50cm⁻¹과 212.66cm⁻¹에서 각각 E'(TO)와 E'(LO) 포논모드, 그리고 강도가 더 큰 second order overtone A₁'+E'과 A₁+E' 포논모드를 각각 423.39cm⁻¹과 401.76cm⁻¹에서 확인할 수 있었고, InSe:Sn의 경우에는 second order 라만 스펙트럼의 강도가 현저히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

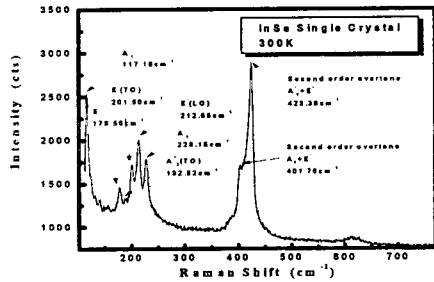


그림 6. 300K에서의 InSe 라만 스펙트럼
Fig 6. Raman spectrum of InSe at 300K

광흡수 측정으로부터 InSe 단결정의 광자에너지 $h\nu$ 대 흡수계수 α^2 관계에 대한 광학적 에너지갭을 외삽법으로 구한 결과, 1.276eV의 직접전이형 에너지갭임을 알 수 있었고, InSe:Sn 단결정도 큰 차이가 없는 거의 유사한 값을 가지고 있었다. 12K에서의 PL 측정 결과를 그림 7에 나타내었는데, InSe의 경우에는 1.311eV에서 복사 재결합 또는 격자 결합 bound exciton에 의한 얇은 도너 준위 대 가전자대 방출과 1.271eV에서 결정성장용 석영관으로부터 오염된 Si이 양성 불순물로 작용하여 형성한 Si_{in} 도너 준위 대 Si_{se} 억셉터 방출, 그리고 1.183eV에서 D-A pair 대 LO 포논 복제 방출 피크를 확인하였다.

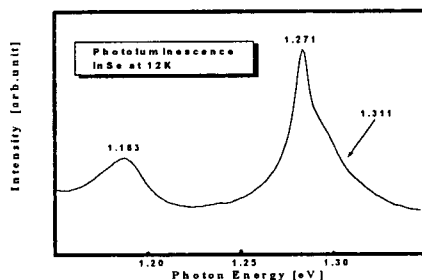


그림 7. InSe 단결정의 광루미네선스 스펙트럼
Fig 7. Photoluminescence spectrum of InSe single crystal at 12K

홀 효과를 통한 InSe와 InSe:Sn의 전기적 특성 결과를 표 2에 나타내었는데, 도핑하지 않은 경우에 전도형이 항상 모두 n형을 나타내는 이유는 얇은 도너 준위가 Si이 불순물로 작용하지 않더라도 interstitial In 원자와 Se vacancy에 의해 형성되기 때문이라고 사료된다.

표 2. InSe와 InSe:Sn 단결정의 전기적 특성
Table 2. The electrical properties of InSe and InSe:Sn single crystal

InSe, InSe:Sn	Tip	Middle	End
Resistivity ($\times 10^{-1} \Omega \text{cm}$)	4.12, 7.52	6.17, 8.63	7.29, 9.28
Mobility (cm^2/Vsec)	283.64, 590.46	270.38, 523.30	251.24, 495.12
Concentration ($\times 10^{16} \text{cm}^{-3}$)	3.41, 57	3.75, 66	5.76, 75

Sn을 도핑한 경우에 측정값들이 약간씩 증가함을 보였으나, 두 경우 모두 결정성장방향과 웨이퍼의 동경 분포에 상관없이 전체적으로는 전기적 특성이 균일함을 알 수 있었다.

4. 결론

InSe 단결정을 수직 브리지만법으로 성장하고, 기본 물성 규명을 위해 구조적, 광학적, 전기적 특성을 조사하였으며, IV족 원소인 Sn을 1%(mol) 불순물로 첨가하여 그에 따른 특성 변화를 살펴보았다. 양질의 단결정이 성장되었고, 그에 따라 microbattery와 같은 새로운 미세소자 제작 가능성이 기대된다.

참고문헌

- [1] A. Segura, B. Mari, J. Martinez-Pastor and A. Chevy, Physical Review B, Vol.43, p.4953, 1991.
- [2] P. I. Savitskii, I. V. Mintyanskii and Z. D. Kovalyuk, Phys. Stat. Sol. (a), Vol.155, p.451, 1996.
- [3] A. R. Goni, A. Cantarero, U. Schwarz, K. Syassen and A. Chevy, Physical Review B, Vol.45, No.8, p.4221, 1992.
- [4] K. Imai, K. Suzuki, T. Haga, Y. Hasegawa and Y. Abe, Journal of Crystal Growth, Vol.54, p.502, 1981.