

# ZnTe-InSb Heterojunction의 電氣的 特性

## (Electrical Properties of ZnTe-InSb Heterojunctions)

金 化 澤\*

(Kim, Wha Tek)

### 요 약

ZnTe-InSb Heterojunction을 계면합금법으로 제작했다. InSb의 In이 ZnTe결정에 확산되어 계면에 고저항 ZnTe층을 성장시켜 p-i-n구조를 갖고 있으며 전류수송기구는 p형 ZnTe 가진자대로부터 고저항 ZnTe층에 주입된 Hole의 SCLC기구에 의존된다. 순방향과 역방향 전압을 인가할때 실온에서 오렌지색 전장발광이 관측되었다.

### Abstract

The ZnTe-InSb heterojunctions was prepared by interface alloying technique. The structure of this heterojunction had p-i-n which semi-insulating ZnTe layer at interface of this heterojunction was formed by diffusing In of InSb into ZnTe crystal. The current transport mechanism of this heterojunction was Space-Charge-Limited-Current(SCLC) mechanism by hole at semi-insulating ZnTe layer. The hole was injected from valence band of p-type ZnTe crystal. Orange color electroluminescence was observed at this heterojunction when forward and reversed bias voltage applied.

### I. 서 론

ZnTe결정은 Zinc Belende구조를 갖고 있고 안정상태에서 Zn Vacancy가 존재하여 acceptor로 작용하기 때문에 p형 전기전도를 갖고 있다. Donor불순물을 첨가할 경우 자기보상효과<sup>1)</sup>가 일어나 고저항으로 변하나 Zn Vacancy가 자동적으로 증가하여 n형 ZnTe결정을 만들기가 어렵다.

ZnTe결정은 다른 II-VI족 반도체와 같은 실온에서 energy gap이 가시광영역에 상당한 2.3eV이며 직접 천이형 반도체이기 때문에 가시 LED의 유망한 재료의 하나이다. n형 ZnTe를 만들기가 어려워 ZnTe p-n homojunction을 만들기 보다는 다른 n형 반도체를 선택하여 Heterojunction을 만드는것이 유리하여 ZnTe-CdS<sup>2)</sup>, ZnTe-GaSb<sup>3)</sup>, ZnTe-ZnSe<sup>4)</sup>, ZnTe-Si<sup>5)</sup>, ZnTe-InAs<sup>6)</sup>, ZnTe-CdSe<sup>7)</sup>등의 heterojunction에서 전기적 특성 및 광전특성과 발광특성이 연구보고 되었으

며 제작방법을 개선한 연구가 계속되고 있다.

ZnTe를 기판결정으로 사용하여 n형 InAs, GaAs, InSb 등, IIIA-VA족 반도체층을 ZnTe결정위에 성장시킬때 III족 Ga, In은 ZnTe결정에서 Donor불순물이 되어 확산되므로 고저항 ZnTe층이 계면에 성장된다<sup>8)9)</sup>.

계면에 성장된 고저항 ZnTe층의 양상이나 계면의 합금양상에 따라 Graded Gap Heterojunction<sup>8)10)</sup>이나 p-i-n Heterojunction이 될수 있다<sup>11)</sup>.

ZnTe결정위에 계면합금법으로 InSb를 성장시켜 만든 ZnTe-InSb Heterojunction(Lattice Mismatch 5.5%)이 p-i-n구조를 갖으며 V-I특성상 SCLC특성을 나타내고 순방향이나 역방향전압을 인가할때 실온에서 orange색 발광이 관측됨을 Takahashi<sup>12)</sup>에 의해 보고된바 있으나 energy band profile이나 발광특성 및 계면에 성장된 고저항 ZnTe층의 물성은 상세히 보고된바 없기 때문에 필자는 carbon heater를 사용한 Takahashi의 방법을 개선하여 Heater의 온도상승과 강하를 빠르게 하는 방법으로 5mil의 molybdenum판을 Heater로 사용하여 계면합금법으로 ZnTe-InSb Heterojunction을 제작하여 특성을 특징 검토하여 전류수송기구를 밝히고 계면에 성장한 고저항 ZnTe층의 물성을

\* 正會員, 全南大學校文理科大學 物理學科 Member, Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju, Korea.  
接受日字: 1975年 7月 31日

해명하였으며 발광특성을 구명하였으므로 보고하는 바이다.

## II. 실험

### 2-1 시료제작

Bridgman방법으로 성장하여 (111)면으로 절단된 ZnTe단결정(Eagle picher제)을 3HNO<sub>3</sub>-4HF용액으로 Etching하여 표면의 불순물을 제거하였다. 세제처리를 한후 ~10<sup>-5</sup>mmHg진공에서 gas불꽃으로 열처리하여 깨끗한 직경 1cm의 석영관속에 Zn분말과 As분말을 처리된 ZnTe단결정과 함께 넣어 ~10<sup>-6</sup>mmHg로 진공을 입혔다. 봉입된 석영관을 전기로에 넣고 850°C로 96시간 열처리하여 As를 확산시켰으며 이때 As증기압이 1기압이 되도록 As량을 조절했다.

As가 dope된 4×5×0.6mm<sup>3</sup>의 ZnTe단결정을 얼마 Etching한후 5HNO<sub>3</sub>-3HF-3CHOOCH용액으로 Etching하여 표면의 불순물을 제거한 InSb단결정 wafer를 ZnTe단결정 (111)면위에 접촉시켰다. 진공 Belljar내의 molybdenum가열판위에 ZnTe-InSb를 접촉시키고 배가하여 ~10<sup>-5</sup>mmHg가 된후 N<sub>2</sub>gas을 도입하여 진공도가 ~10<sup>-2</sup>mmHg가 될때 molybdenum을 1,000°C로 가열하여 InSb를 용융시킨후 온도를 내려 ZnTe(111)단결정위에 InSb층을 재결정시켜 성장시켰다. 이때 사용한 ZnTe단결정과 InSb단결정의 물성은 표 1과 같다. 전체가열시간은 ~10초 정도였으며 전극은 ZnTe측은 Ag를 진공증착 열처리하여 ohmic접촉을 만들었으며 InSb측은 Ga-In합금을 사용하여 ohmic접촉을 만들었다.

표 1. ZnTe와 InSb의 물성정수

	P(ohm, cm)	Porn(cm <sup>3</sup> )	μ(cm <sup>2</sup> /V, S)	비고
ZnTe	1.4×10 <sup>3</sup>	3.7×10 <sup>14</sup>	12	미처리
ZnTe(As)	15	4.4×10 <sup>15</sup>	94	Zn-분위기*
InSb	6.4×10 <sup>2</sup>	1.6×10 <sup>17</sup>	25,000	n-type.

\* Bridgmann방법으로 성장한 ZnTe 단결정을 Zn분위기 속에서 As를 doping.

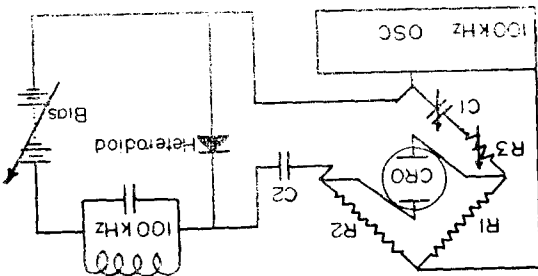


그림 1. Junction capacitance 측정회로

### 2-2. 특성측정 방법

전압-전류 특성은 electrometer와 oscilloscope를 사용했으며 전장발광시 발광량 측정은 Si photodiode를 사용하여 상대적으로 측정했다. Junction capacitance은 그림 1과 같은 회로를 사용하여 100KHz로 측정했으며 모든 측정은 실온에서 했다.

## III. 실험결과와 고찰

### 3-1 전압-전류 특성

ZnTe-InSb Heterojunction은 사진 1과 같이 양호한

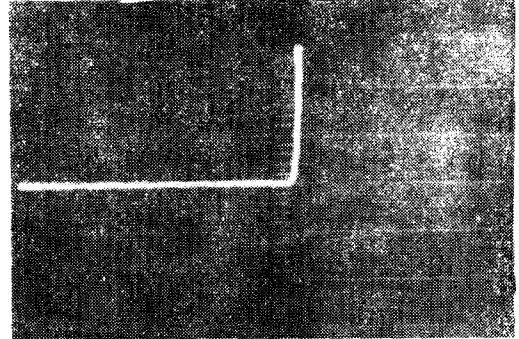


사진 1. Oscilloscope로 직사한 ZnTe-InSb Heterojunction의 V-I 특성  
Ver. 0.1mA/div, Hor. 0.2volt/div

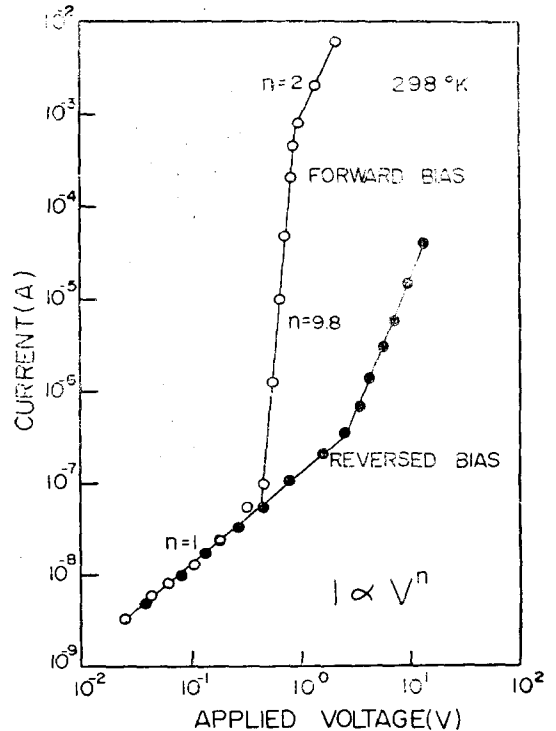


그림 2. ZnTe-InSb heterojunction의 V-I특성

정류성 junction이며 forward bias경우 그림 2의 전류-전압 특성에서 보여준 것 같이 전형적인 단일전하주입 공간전하제한전류(SCLC)특성을 나타내고 있다. Forward bias가 0.60volt에서 전류는 급격히 증가하며 reversed bias경우 2volt에서 break down이 일어나고 있다.

3-2. 전압-용량 특성

그림 1의 회로를 사용하여 100KHz로 측정한 전압용량 특성은 그림 3과 같이 forward bias나 reversed bias의 경우 junction capacitance는 변화되지 않고 일정한 값을 갖고 있다. 이러한 현상은 계면에 고저항층

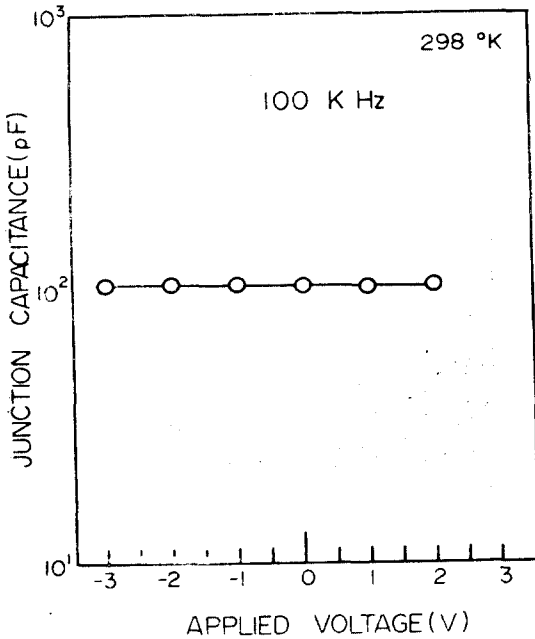


그림 3. ZnTe-InSb Heterojunction의 V-C특성

이 있음을 의미하고 전류수송기구를 고저항층에 주입된 Carrier의 SCLC기구로 설명할수 있음을 보여주고 있다. Aven과 Segall<sup>12)</sup>이 지적한 것과 같이 합금과정

중 ZnTe에 InSb중의 In이 확산되어 고저항 ZnTe층이 성장된 것이라고 생각되며 Tubot<sup>13)</sup>에 의해 보고된것 같이 ZnTe에 In이 확산될 때 In은 Donor준위를 만들어 Zn Vacancy에 의해 만들어진 acceptor와 전하보상을 함으로써 ZnTe의 전기저항이 10<sup>6</sup>ohm cm이상 증가한 것이라고 볼수 있다.

ZnTe의 유전율을 10.7로하여 Capacitance측정치로부터 bias전압을 인가하지 안할때 확산한 고저항층의 두께는 3.6μ로부터 4.5μ까지 었다. Yokozawa<sup>9)</sup>등의 ZnTe결정중에서 In의 확산계수  $D = 4 \exp(-45,000/kT)$ 를 사용하여 Fick의 법칙에 합금온도 1,000°C와 합금시간 10초를 대입하여 ZnTe의 결정층에 In의 확산층을 계산하면 4.1μ이다. Junction capacitance로부터 계산한 결과와 비교하면 잘 일치하여 ZnTe에 In을 450~800°C에서 10초간 확산시킬때 0.2~1μ의 고저항층이 성장되었던 Watanabe<sup>14)</sup>의 결과와 큰 실험결과와 비교할때 잘 일치한다.

계면합금법으로 만든 ZnTe-InAs heterojunction의 junction capacitance로부터 계산한 Takahashi<sup>15)</sup>의 결과인 3.3μ와 비교할때 약간 큰값을 갖고있다. Takahashi의 경우 체적이 큰 carbon heater를 사용하여 가열했기 때문에 heater의 온도상승이 늦어짐으로 합금온도인 1000°C를 유지하는 시간이 짧아 ZnTe결정층에 In의 확산두께가 적은 것이며 본 실험의 경우 체적이 작은 molybdenum(두께 5mil) heater를 사용했기 때문에 heater의 온도상승이 빨라 합금온도인 1,000°C를 유지하는 시간이 길어 In의 확산 두께가 증가한 것이라고 생각된다.

3-3. 전류수송기구

Junction capacitance의 bias전압의존성으로부터 계면합금법으로 제작한 ZnTe-InSb heterojunction은 계면의 고저항 ZnTe층의 성장으로 p-i-n Heterojunction의 구조를 갖고있고 forward bias시 전압-전류특성이 전형적인 단일전하주입 공간전하제한전류특성을 갖

표 2. 고저항 ZnTe층의 물성정수

Sample No	K-5	K-8	K-9	K-12	K-15
L(μm)	3.8	4.0	3.5	4.2	4.5
P(cm <sup>-3</sup> )	3.0×10 <sup>11</sup>	6.3×10 <sup>11</sup>	8.7×10 <sup>10</sup>	9.2×10 <sup>10</sup>	3.7×10 <sup>11</sup>
N <sub>t</sub> (cm <sup>-3</sup> )	4.0×10 <sup>13</sup>	7.2×10 <sup>13</sup>	1.2×10 <sup>14</sup>	5.1×10 <sup>13</sup>	4.7×10 <sup>13</sup>
ρ(ohm, cm)	3.2×10 <sup>6</sup>	1.8×10 <sup>6</sup>	9.7×10 <sup>6</sup>	9.5×10 <sup>6</sup>	2.7×10 <sup>6</sup>
μ(cm <sup>2</sup> /V.S)	6.5	5.5	7.4	7.1	6.1
E <sub>t</sub> (eV)	0.38	0.43	0.40	0.43	0.36
E <sub>p</sub> (eV)*	0.44	0.43	0.48	0.48	0.44

\* Hole Fermi Level.

고 있기 때문에 Lampert<sup>15)</sup>의 이론을 적용하여 부록 1 식~부록 8식까지를 사용하여 고저항 ZnTe층의 물성 정수를 측정하면 표 2와 같다.

ZnTe결정위에 정상으로부터 InAs층을 성장시킨 ZnTe-InAs heterojunction<sup>10)</sup>과 계면함균법으로 성장시킨 ZnTe-InAs heterojunction<sup>11)</sup>에서의 고저항 ZnTe층의 물성과 표 2의 결과와 비교할때 잘 일치하며 trap준위는 가전자대에 위 0.36~0.43eV되는점에 위치하며 현재까지 고저항층에 발생한 trap의 원인은 구명되어 있지 않다. n형 InSb의 전자전화도는 4.59eV이고 p형 ZnTe는 3.5eV<sup>16)</sup>이기 때문에 확산전위는 0.57eV이며 No. K-5에서 energy band modal은 그림 4와 같다.

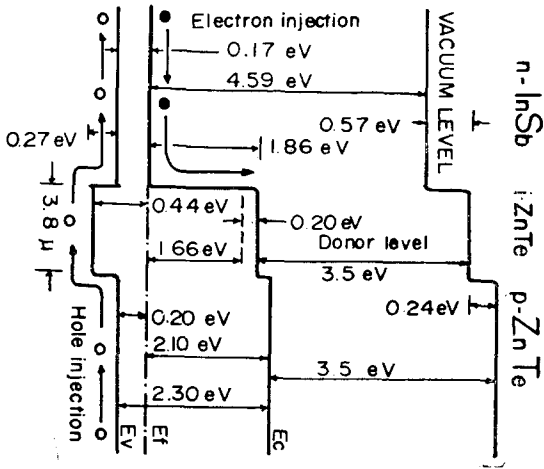


그림 4. ZnTe-InSb p-i-n heterojunction의 energy band profile.

그림 4의 energy band model로부터 forward bias시 n형 InSb의 전도대에 주입된 전자는 n형 InSb와 고저항 ZnTe층의 계면에 존재하는 1.86eV라는 높은 potential barrier때문에 고저항 ZnTe층에 주입이 대단히 어렵고 인가전압이 1.86volt이상이 되어야 주입 가능하다. 그림 2의 전압-전류 특성에서 SCLC는 forward bias시 0.60volt에서 시작됨으로 n형 InSb의 전도대에 주입된 전자전류에 의한 SCLC특성이라 볼수 없다. p형 ZnTe의 가전자대에 주입된 hole은 p형 ZnTe와 고저항 ZnTe층의 계면에 0.24eV라는 낮은 potential barrier가 존재하기 때문에 고저항 ZnTe층에 주입이 용이하여 ZnTe-InSb p-i-n heterojunction의 forward bias경우 전류수송기구들은 p형 ZnTe가전자대에 주입된 hole이 고저항 ZnTe에 주입되어 이르는 SCLC기구에 의한함을 알수 있다.

Reversed bias경우 급격히 break-down이 일어난것으로 보아 avalanche break-down 및 zener break-down이 중첩된 기구에 의하여 break-down이 일어나

며 그림 2의 reversed bias 특성으로부터 forward bias시와 같이 역방향 전류수송기구도 SCLC가 지배적임을 알수 있다.

3-4 전장발광과 발광기구

ZnTe-InSb heterojunction의 양단에 forward bias나 reversed bias전압을 인가할때 실온에서 옅은 orange색 발광이 나타났다. 순방향의 경우 낮은 전압에서 orange색 발광을 볼수 있었으나 역방향의 경우 높은 전압을 인가할때 발광이 시작되었으며 순방향의 경우 발광강도와 전류와의 관계는  $BaI^n$ 의 관계가 ZnTe-InAs heterojunction<sup>9)</sup>에서와 같이 성립했으며 ZnTe-InAs heterojunction에 비하여 큰전류인 10mA이상에서 명확한 발광이 관측되었다. 이러한 현상도 ZnTe-InAs heterojunction에 비하여 계면에 성장된 고저항 ZnTe층이 두꺼워 계면저항이 크기 때문이라고 생각된다.

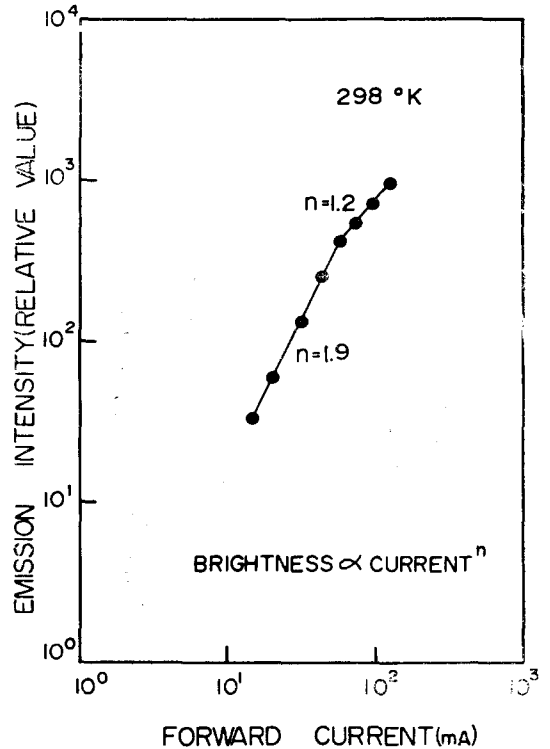


그림 5. 순방향 전류와 발광강도 관계

ZnTe-InSb heterojunction에서 orange색 전장발광 기구는 두가지 기구로 생각할수 있다. 하나는 2volt이상의 순방향 전압을 인가할때 고저항 ZnTe층의 전도대에 주입된 전자가 고저항층에 인가된 높은 국소전계에 가속되어 충돌 ion화되어 만들어진 자유전자가 p형 ZnTe가전자대로부터 주입된 자유 hole과 복사 재결합을 함으로써 전장발광이 일어나는 ZnTe-InAs hete-

rojunction<sup>11)</sup>과 동일한 기구로 생각할 수 있으며 자유전자와 자유 hole의 존재는 In을 dope한 ZnTe결정을 사용한 M-Si-Sc 구조<sup>12)</sup>에서 전장발광 특성으로 부터 구명할 바 있고 break-down효과에서 Croder<sup>13)</sup>에 의해 관측되었다.

다른 하나의 가능한 기구는 2volt이상 순방향 전압을 인가할 때 n형 InSb의 전도대로 부터 1.86eV의 높은 potential barrier을 넘어 고저항 ZnTe층의 전도대에 주입된 전자가 전도대 밑 0.2eV<sup>13)</sup>에 존재하는 donor level에 포획되고 포획된 다음 고저항 ZnTe층의 가전자대의 자유 hole과 복사재결합함으로써 전장발광이 일어난다고 볼 수 있다. 그림 4의 energy band model로 부터 in donor level과 가전자대의 energy의 차는 2.1eV로 주어지며 orange색 전장발광의 energy와 비교해 볼때 잘 일치하며 n형 InSb와 고저항 ZnTe층의 potential barrier보다 높은 전압에서 전장발광이 시작되며 소수 carrier인 전자의 주입농도가 증가하는 영역에서 발광강도가 증가하는 그림 5의 발광특성과 비교해 볼때 이 기구는 잘 일치한다.

IV. 결 론

제면합금법으로 제작한 ZnTe-InSb heterojunction은 p-i-n heterojunction 구조를 갖으며 전류수송기구는 In의 확산으로 고저항층이 된 ZnTe(In)층에 p형 ZnTe 가전자대로 부터 주입된 hole의 SCLC기구에 따르며 forward bias시 orange색의 전장발광기구는 자유전자와 자유홀의 복사 재결합기구와 in donor level의 전자와 가전자대의 hole의 복사재결합기구로 설명된다.

체적이 큰 carbon heater를 사용한 Takahashi의 방법에 비하여 체적이 적은 molybdenum heater를 사용한 본실험 방법은 heater의 온도상승이 빨라 합금온도인 1000°C를 유지하는 시간이 길어짐으로써 고저항층의 두께가 증가되었고 6~7초동안 합금시킬때 Takahashi의 결과인 3.3μ 정도의 고저항층이 발생하였으며 합금시간을 조절하므로써 고저항층의 두께를 조절할 수 있었다.

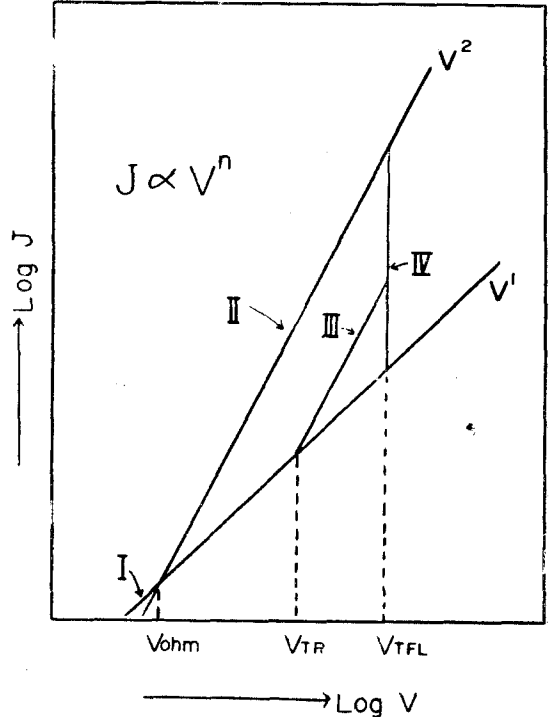
끝으로 본 연구에 필요한 귀중한 자료를 보내주신 Tokyo Institute of Technology의 Dr. Kiyoshi Takahashi에게 감사사를 드리며 미비한점을 지적해 주신 심사 위원께 감사사를 드린다.

부 록

단일전하주입 공간전하제한전류

고체 절연체에 전압을 인가하면 공간전하제한전류(SCLC)가 흐르게 되며 SCLC의 이론적 해석은 Mott와 Curney 및 Rose에 의해 이루어졌고 Lampert에 이

러리 이론적 통일이 제시되었다. 전극이 이상적 ohmic 접촉이라 가정하여 확산전류를 무시하고 lampert의 일차원 model을 도입하면 절연체내의 trap이 단일집합체로 되어 있으며 주입된 carrier가 단일 carrier일 때 전류밀도 J와 인가전압 V사이에는 그림과 같은 관계가 나타난다.



부록그림. 전형적인 단일전하주입 SCLC특성곡선  
곡선 I는 Ohm's law가 적용되는 영역으로 전류밀도 J ohm은

$$J_{ohm} = q\mu pV/L \tag{부1}$$

로 주어진다. q는 carrier의 전하, μ는 carrier의 mobility, p는 carrier의 농도, L는 시료의 길이로 주워진다. 인가전압을 증가시켜 carrier의 농도를 높이며 Trap이 없는 완전절연체에서는 hild's law라 부르는 곡선 II로 이동되나 절연체에 shallow trap이 존재할 경우 곡선 III으로 이동되며 Poisson의 방정식은

$$\frac{\epsilon}{q} \frac{dE}{dx} = \left( \frac{1}{\theta} + 1 \right) (p - p_0) \tag{부2}$$

로 주워진다. E(0)=0, p=0라는 조건을 주면 SCLC 특성으로 이동되는 전압 V<sub>TR</sub>점에서 전류밀도 I<sub>TR</sub>는

$$I_{TR} = \frac{9}{8} \theta \mu \epsilon \frac{V^2}{L^3} \tag{부3}$$

으로 주어지고

$$V_{TR} = \frac{8}{9} \frac{qPL^2}{\epsilon \theta} \tag{부4}$$

으로 된다. θ는 자유 carrier와 trapped carrier의 농

도비로

$$\theta \cong \frac{N_v}{gN_t} \exp(-E_t/kT) \quad (\text{부5})$$

으로 주어지며 여기서  $E$ 는 전장의 세기,  $\epsilon$ 는 유전상수,  $p_0$ 는 열여기된 자유전자밀도  $N_v$ 는 가전자대의 실효상태밀도,  $N_t$ 는 trap의 농도,  $g$ 는 축회계수,  $E_t$ 는 trap의 energy준위,  $k$ 는 boltzmann의 상수,  $T$ 는 절대온도이다.

주입된 carrier의 농도 증가로 shallow trap이 다 채워지고 deep trap이 채워지기 시작할때 전류밀도는 급격히 증가하여

$$J_{TFL} \cong q\mu N_v \left( \frac{\epsilon}{q p_0 k T_c} \right)^l \frac{V^{l+1}}{L^{l+1}} \quad (\text{부6})$$

으로 주워진다.  $T_c$ 는 특성온도,  $l$ 는 상수이다. Deep trap이 주입된 carrier가 충분이 많아서 다 채워지면 절연체는 trap이 없는 완전절연체처럼 되어 child's law가 적용된다. 이때 전류밀도

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \frac{V^2}{L^3} \quad (\text{부7})$$

으로 주어지고 곡선이 등점의 전압은

$$V_{TFL} = \frac{8}{9} \frac{q N_t L^2}{\epsilon} \quad (\text{부8})$$

이 된다.  $V_{TR}$ ,  $V_{TFL}$ 을 전압-전류 특성으로부터 측정하면 절연체내의  $N_t$ ,  $E_t$ ,  $p_0$ ,  $\mu$ 등을 부 1식으로부터 부 8식까지 사용하여 산출해 낼수 있다.

### 參 考 文 獻

1. G. Mandel: Phys. Rev. 134, A1073(1964).
2. M. Aven, et al: J. Electrochem. Soc. 110, 401 (1967).
3. H. Serreze, et al: J. Appl. Phys. 39, 5530(1968).
4. Y. Tsujimoto, et al: Jap. J. Appl. Phys. 6, 1024(1967).
5. M.V. Kat, et al: Soviet Physics-Solid State 8, 155(1967).
6. K. Takahashi, et al: Int. J. Electronics. 27, 383(1969).
7. Ya. A. Fedotov, et al: Soviet Physics-Semicondudors 5, 1530(1972).
8. S. Kamuro, et al: Solid State Electronics 14, 1183(1971).
9. M. Yokozawa, et at: Jap. Electrochem. 36, 282 (1968).
10. T. Tamura, et al: Jap. J. Appl. Phys. 11, 1024(1972).
11. K. Takahashi: Balletin of the Tokyo Institute of Technology 100, 91(1970).
12. M. Aven and B. Segall: Phys. Rev. 130, 81 (1963).
13. H. Tuboto: Jap. J. Appl. Phys. 2, 259(1963).
14. N. Watanabe: Jap. J. Appl. Phys. 5, 12(1966).
15. M. A. Lampert and P. Mark: Current Injection in Solid(Academic Press, New York 1970).
16. A.G. Milnes and D.L. Feucht: Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junction, 8page(Academic press, New York 1972)
17. Chung, Choong Hyun et al: Yonsei-Nonchong. vol.7, 418(1970).
18. B.L. Crowder, et al: Appl. Phys. Letters 8, 148(1966).
19. R.E. Halsted, et al: J. Electrochem. Soc. 112, 177(1965).