

Doping 된 III-V 族 化合物 半導體 界面에서 空間電荷效果

(Space Charge Effects at Doped III-V Compound Semiconductor Interfaces)

千 長 鎬*

(Jang Ho Chun)

要 約

도핑된 半導體 界面의 界面電荷 近似式과 構造를 提案하였다. III-V 族 化合物 半導體인 p-GaP, p-InP, n-GaAs와 CsNO₃ 水性 電解質 界面에서 整流現象은 循環電流-電壓特性으로 定性的 解析을 하였다. 半導體 界面의 電流-電壓 特性曲線, 이온 吸着과 電位障壁 過程은 連續循環電壓方法으로 實證하였다. 도핑된 半導體-電解質 界面에서 pn 또는 np 接合構造와 그에 따른 整流形은 空間電荷에 의하여 決定된다.

Abstract

Interfacial charge approximations and structures at doped semiconductor interfaces were proposed. Rectifying phenomena at the III-V compound semiconductor (p-GaP, p-InP, n-GaAs)/CsNO₃ aqueous electrolyte interfaces were qualitatively analyzed in terms of their cyclic current-voltage characteristics. The current-voltage characteristic curves, the ion adsorption and potential barrier processes at the semiconductor interfaces were verified using continuous cyclic voltammetric methods. The pn or np junction structures and the related rectifying types at the doped semiconductor-electrolyte interfaces are determined by the space charges.

I. 序 論

半導體-電解質 界面의 電氣物理的 現象을 解析하는 데 가장 基本的인 것은 界面 構造와 그에 따른 界面 電荷 關係이다. 일반적으로 金屬에 비하여 半導體가 갖는 有用한 電氣物理的 現象의 하나는 半導體-電解質 界面에서도^{(1),(2)} Shockley 電流-電壓 方程

式으로 表示되는 半導體-半導體 pn 接合다이오드와⁽¹⁾ 類似한 整流特性이다. 이러한 電流-電壓 特性으로부터 界面構造, 즉 空間電荷層(空乏層), 表面準位(surface states), 電氣二重層인 Helmholtz(密集) 二重層과 擴散(diffuse) 二重層을 定性的으로 解析할 수 있다. 물론, 半導體-半導體 pn 接合 다이오드 또는 半導體-金屬 Schottky 다이오드와는 달리 半導體-電解質 界面에서는 電解質로부터 이온吸着과 이에 따른 緩行表面準位(slow surface states) 形成과 活性化(activation) 過程으로 界面構造, 分布電荷, 電位變化가 있게 되어 定量的인 模型과 解析은 아직도 이

*正會員, 光云大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Kwangwoon Univ.)
接受日字: 1989年 11月 30日

루워지고 있지 못하다.^[4] 그러나 넓은 에너지 밴드갭 (bandgap) 을 갖는 p형 III-V族 化合物 半導體-眞空 界面에서는 alkali 金屬인 Cs의 表面吸着과 活性化 過程에 따른 일函数(work function) 減少와 NEA(Negative Electron Affinity) 效果가 光電子 放出과 光陰極에 有用하게 利用되고 있다.^[5]

本 論文에서는 넓은 에너지 밴드갭을 갖는 도핑된 III-V族 化合物半導體 (p-GaP, p-InP, n-GaAs)와 Cs No₃ 水性 電解質 界面에서 整流現象에 미치는 空間電荷 役割과 效果를 研究하기 위하여 간단하게 解析할 수 있는 界面電荷 近似式과 模型을 提案하였다. 提案된 界面模型과 電荷近似式에 相應하는 整流現象은 連續循環電壓(continuous cyclic voltammetric) 方法에 의한 電流-電壓 特性曲線과 그 變化로 定性的 解析을 하였다.

II. 界面 電荷 近似式과 模型

도핑된 半導體-電解質 界面構造는 半導體內的 多數 搬送子 空乏과 이온화된 不純物(dopant)에 의한 空間電荷層(空乏層), 表面結晶格子 原子의 不規則的인 配列 또는 缺陷에 起因한 急行表面準位(fast surface states), 電解質로부터 半導體 表面에 吸着된 이온에 起因한 緩行表面準位(slow surface states), 半導體 表面에 吸着 또는 蓄積된 이온에 의한 Helmholtz 二重層, 擴散分布된 이온에 의한 擴散二重層으로 이루어져 있다.^[6] 따라서 平衡狀態 또는 小電流時의 非平衡狀態일때, 空間電荷層內的 空間電荷(Q_{sc}), 表面準位內的 表面電荷(Q_{ss}), 電氣二重層內的 이온電荷(Q_{el})로부터 다음과 같이 界面의 電氣의 中性 條件을 滿足시키는 界面電荷 關係式을 構成할 수 있다.

$$Q_{sc} + Q_{ss} + Q_{el} = 0 \quad (1)$$

$$Q_{ss} = Q_{ssf} + Q_{sss} \quad (2)$$

$$Q_{el} = Q_{elh} + Q_{ela} \quad (3)$$

$$Q_{elh} = Q_{ihp} + Q_{ohp} \quad (4)$$

여기서 Q_{ssf}는 急行表面準位內的 表面電荷, Q_{sss}는 緩行表面準位內的 表面電荷, Q_{elh}는 Helmholtz二重層內에 分布된 이온, Q_{ihp}는 Helmholtz二重層內側에 吸着된 이온, Q_{ohp}는 Helmholtz二重層外側에 蓄積된 이온, Q_{ela}는 擴散二重層內에 靜電氣의으로 誘導된 이온을 各各 나타낸다. 이제 界面電荷關係式(1)로부터 定性的인 解析을 통한 界面電荷 近似式과 模型을 구하여 보자. 正常的으로 急行表面準位密度($\leq 10^9$ /cm²)는 緩行表面準位密度($\geq 10^{13}$ /cm²)보다 매우

적으므로 無視할 수 있다.^[7] 따라서 式(2)는 Q_{ss}≃Q_{sss}로 쓸 수 있다. 物理的 吸着觀點에서 볼때, 緩行表面準位는 Helmholtz二重層內側에 吸着된 이온에 의하여 決定되므로 充分한 緩行表面準位 弛緩時間(relaxation time: 數分-時間)이 經過했을 경우, Q_{sss}는 Q_{ihp}에 의하여 電氣的인 遮蔽가 되었다고 假定할 수 있다. 電氣의 中性條件觀點에서 보면, 緩行表面準位內的 表面電荷(Q_{sss})는 Helmholtz二重層內側에 吸着된 이온(Q_{ihp})과 크기가 같으며 反對符號, 即 Q_{sss}= -Q_{ihp}이다. 換言하면, 相應하는 各個의 表面電荷와 吸着된 이온의 構造形態는 分極化된 電氣雙極子로 解析하기보다는 電氣的으로 中性인 各個의 原子 또는 結合으로 解析하는 것이 보다 簡便하며 界面電荷 關係式의 近似化와 電氣의 中性條件觀點에서도 無理가 없다. 吸着過程에서 表面傳導도가 減少하는 界面現象은^[8] 이러한 解析과 假定에 充分한 論據가 된다고 생각한다. 따라서 一部 空間電荷와 Q_{ohp}는 分極化된 電氣雙極子로 解析하는 것이 보다 論理的이다. 勿論, 이러한 半導體 界面構造의 再編成은 搬送子の 界面通過時 Schottky 電位障壁과 같은 새로운(追加된) 界面 電位障壁으로 作用하게 되어 특히 順方向電流를 減少 變化시키는 要因이 될 것임을 豫測할 수 있다. 따라서 最終段階일 때 式(1)은 다음과 같은 近似式으로 쓸 수 있다.

$$Q_{sc} + Q_{ohp} + Q_{ela} \approx 0 \quad \text{또는} \quad Q_{sc} \approx -(Q_{ohp} + Q_{ela}) \quad (5)$$

反面에 緩行表面準位の 긴 弛緩時間,^[7] 도핑된 半導體의 空間電荷密度($\sim 10^{16} - 10^{18}$ /cm³)보다 적은 急行表面準位密度($\leq 10^9$ /cm²)등을 考慮하면 初期段階일 때 急行表面準位, Helmholtz二重層內에 吸着 및 蓄積된 이온에 따른 緩行表面準位등은 無視할 수 있으므로 式(1)과 (3)은 各各 다음과 같은 近似式으로 나타낼 수 있다.

$$Q_{sc} + Q_{el} \approx 0 \quad (6)$$

$$Q_{el} \approx Q_{ela} \quad (7)$$

따라서, 初期段階일때 界面電荷 近似式은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$Q_{sc} + Q_{ela} \approx 0 \quad \text{또는} \quad Q_{sc} \approx -Q_{ela} \quad (8)$$

式(8)은 典型的인 pn接合의 空間電荷 關係로서 界面의 整流現象을 쉽게 豫測할 수 있다. 界面電荷 近似式(8)과 (5)에 相應하는 界面模型은 그림 1의 (a) (b) 예와 같으며 空間電荷는 全 物理的 吸着過程에서 界面構造와 整流現象에 決定的 役割을 함을 알 수

있다. 그림 1에서 E_c 는 傳導帶內的 가장 낮은 에너지 準位, E_f 는 Fermi準位, E_v 는 價電帶內的 가장 높은 에너지 準位를 나타낸다. 또한 緩行表面準位는 酸化膜의 有無에 關係없이 形成되므로^[9] 그림 1에서 豫想될 수 있는 半導體 酸化膜은 圖示하지 않았다.

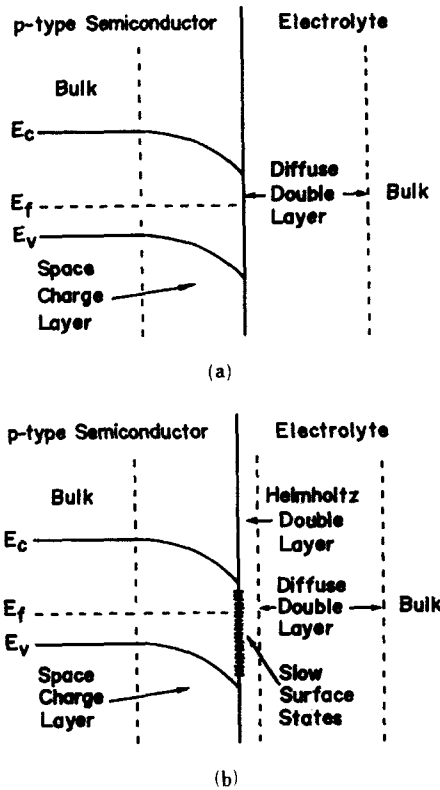


그림 1. p형 半導體 - 電解質 界面에서 電氣二重層과 에너지 밴드 概略圖

(a) 初期段階 (b) 最終段階

Fig. 1. Schematic energy band diagrams and electrical double layers at p-type semiconductor-electrolyte interfaces.

(a) the initial stage. (b) the final stage.

III. 實驗 및 結果考察

1. 半導體 電極

Acceptor 不純物 ($Zn : 2.5 \times 10^{14}/cm^3$)로 도핑된 p형 GaP單結晶(111), acceptor 不純物 ($Zn : 1.0 \times 10^{18}/cm^3$)로 도핑된 p형 InP單結晶(100), donor 不純物 ($S : 1.0 \times 10^{18}/cm^3$)로 도핑된 n형 GaAs單結晶(100)

을 III-V族 化合物 半導體 電極試料로 各各 使用하였다. p-GaP試料는 常溫의 王水 ($1HNO_3 : 3HCl$)內에서 5分間 蝕刻(etching)하였다. 反面에 p-InP와 n-GaAs試料는 10% Br_2/CH_3OH 溶液內에서 3-5分間 各各 蝕刻하였다. 蝕刻後, 모든 試料는 蒸溜水로 잘 洗滌한 後, p-GaP와 p-InP試料는 In-Zn合金(2 wt% Zn)을, n-GaAs試料는 純粹한 Sn을 各各 使用하여 抵抗性(ohmic)接觸을 하였다.

2. 實驗 方法

모든 實驗은 常溫의 暗室內에서 外部負荷없이 그림 2와 같은 標準三電極配置構造를 따랐다. 配置된 半導體電極(p-GaP, p-InP, n-GaAs)은 各各 일電極(WE: Working Electrode)으로, SCE(Saturated Calomel Electrode)는^[10] 基準電極(RE: Reference Electrode)으로, 白金은 相對電極(CE: Counter Electrode)으로 使用하였다. 半導體 일電極의 連續循環電位는 美國 PINE사의 RDE4 電位計를, 連續循環電流-電壓 特性曲線은 美國 Houston社의 Omnigraphic 2000 X-Y 記錄計를 各各 使用하였다.

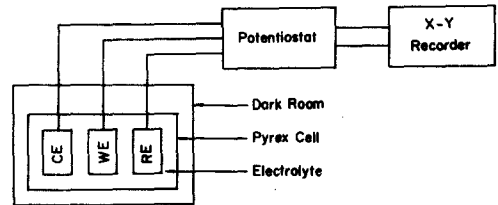


그림 2. 標準三電極 配置 概略圖

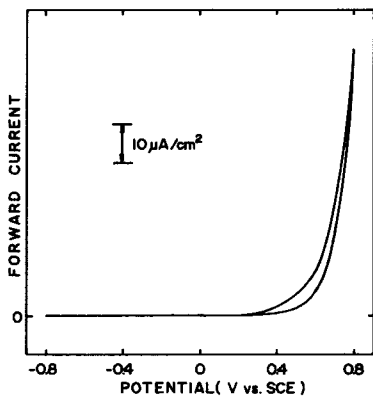
Fig. 2. Schematic diagram of a standard 3-electrode configuration.

3. 實驗 結果 및 考察

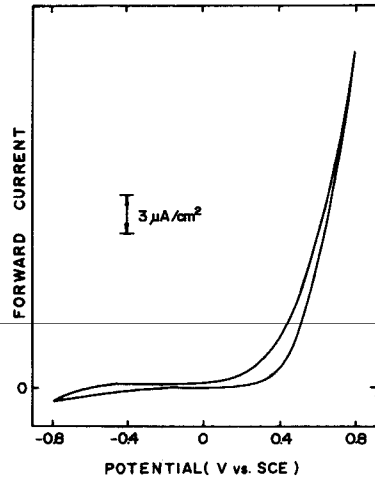
p-GaP와 $10^{-1} M CsNO_3$ 電解質 界面의 循環電流-電壓曲線은 그림 3(a)와 같이 豫測한대로 pn接合 整流現象, 即 順bias時(正電壓 vs, SCE) 順方向電流가 흐렸으며 逆bias時(負電壓 vs, SCE) 電流가 遮斷되었다. p-InP와 $10^{-5} M CsNO_3$ 電解質 界面에서도 비슷한 pn接合 整流特性이 있음은 그림 3(b)에 잘 나타나 있다. 反面에 그림 3(c)는 n-GaAs와 $10^{-1} M CsNO_3$ 電解質 界面의 np接合 整流特性을 보여준다. 即 順bias時(負電壓 vs. SCE) 順方向電流가 흐르며 逆bias時(正電壓 vs, SCE)는 電流가 遮斷되어 逆飽和電流(reverse saturation current)만이 있게 되므로, 그림 3(a)(b)와는 달리 反轉된 電流-電壓特性曲線이 된다.

앞에서 誘導한 界面電荷 近似式(5)와(8), 實驗結果인 그림 3 으로부터 도핑된 III-V族 化合物 半導體와 C_5NO_3 電解質 界面의 電荷分布, 構造, 특히 pn 또는 np 接合 整流形은 電氣二重層內的 Cs^+ 또는 NO_3^- 이온이 아닌 도핑된 半導體의 傳導度를 決定 짓는 多數搬送子, 即 空間電荷層(空乏層)內的 空間電荷 種類에 따라 決定된다. 도핑된 半導體-電解質 界面의 pn 또는 np 接合 整流形이 도핑된 半導體의 空間電荷에 의하여 決定되는 電流-電壓 特性은 도핑된 半導體-金屬 接合 Schottky 다이오드와 類似하다. 이러한 pn 또는 np 接合 界面現象과 空間電荷의 役割은 極小電氣泳動(microelectrophoresis) 測定 方法에 의한 zeta 電位로써는^[11] 解析하기 어려우며 界面 構造가 吸着된 이온에 依하여 決定되는 colloid 半導體 界面特性과도 相異하다.^[12, 13] 또한 pn 또는 np 接合 構造와 整流現象은 電氣的으로 中性인 bulk 內에서는 發生되지 않음을 考慮하면 電氣二重層內에서 이온의 水化作用(hydration)과 Debye 遮蔽效果는^[14] 無視할 수 있다.

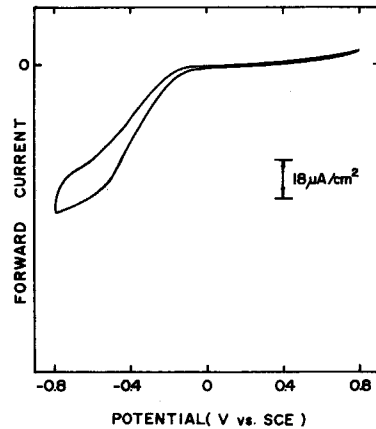
그림 4 는 同一條件下에서 連續循環 scan 時間에 따른 最大 順方向 電流變化를 보여준다. scan 時間에 따른 最大 順方向 電流의 減少現象은 Helmholtz 二重層內에 吸着 및 蓄積된 이온에 의한 緩行表面準位 形成과 帶電에 따른 電位障壁의 增加에 起因한다고 解析된다. 換言하면, 첫번째 循環電流-電壓 特性 測定(scan)時 이미 最低 電位障壁值를 넘었기 때문에 p形 III-V族 化合物 半導體 界面의 活性化 過程에서^[15] 觀測 되었던 電位障壁 減少效果에 따른 界面 電流 增加現象은 觀測할 수 없었다. 그 理由는 實驗準備 過程에서 半導體 電極이 不可避하게 空氣 및 電解質등에 露出되어 실제 測定時에는 界面電荷



(a)



(b)



(c)

그림 3. 循環電壓圖

- (a) p-GaP/ $10^{-1}M$ C_5NO_3 電解質 界面 (스캔率: 100mV/s, 連續스캔時間: 5分)
- (b) p-InP/ $10^{-5}M$ C_5NO_3 電解質 界面 (스캔率: 100mV/s, 連續스캔時間: 6分)
- (c) n-GaAs/ $10^{-1}M$ C_5NO_3 電解質 界面 (스캔率: 100mV/s, 連續스캔時間: 5分)

Fig. 3. Cyclic voltammograms at the

- (a) p-GaP/ $10^{-1}M$ C_5NO_3 electrolyte interface (scan rate: 100mV/s, continuous scan time: 5 minutes).
- (b) p-InP/ $10^{-5}M$ C_5NO_3 electrolyte interface (scan rate: 100 mV/s, continuous scan time: 6 minutes).
- (c) n-GaAs/ $10^{-1}M$ C_5NO_3 electrolyte interface (scan rate: 100 mV/s, continuous scan time: 5 minutes).

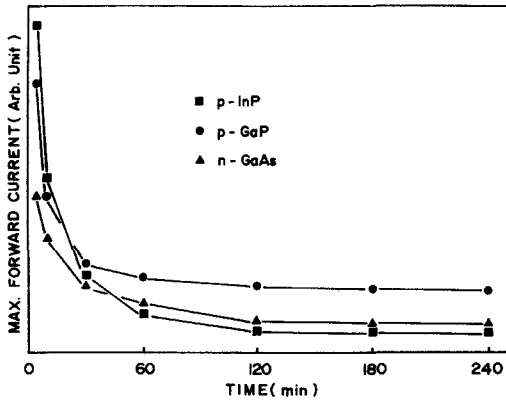


그림 4. $10^{-1}M$ $CsNO_3$ 電解質內에서 最大順方向 電流變化 (스캔電壓: $-0.8 - +0.8V$ vs. SCE, 스캔率: $100mV/s$)

Fig. 4. Variations of maximum forward currents in the $10^{-1}M$ $CsNO_3$ electrolytes (scan potential: $-0.8 - +0.8V$ vs. SCE, scan rate: $100mV/s$).

近以式(5)와 그림 1(b)에 相應하는 電位障壁은 이미 最低 電位障壁值를 넘었기 때문이라고 解析할 수 있다.

IV. 結 論

도핑된 半導體와 電解質界面의 pn 또는 np 接合 整流形은 半導體의 傳導度(多數搬送子), 即 空間電荷層(空乏層)內의 空間電荷에 의하여 決定된다. 도핑된 半導體 界面에서 이온의 水化作用과 Debye 遮蔽效果는 無視할 수 있다. 界面通過 電流는 Helmholtz 二重層內의 이온 吸着, 緩行表面 準位形成과 帶電에 起因한 界面 電位障壁의 影響을 크게 받는다. 界面 構造는 初期段階의 空間電荷層/擴散二重層에서 空間電荷層/緩行表面準位와 Helmholtz 二重層/擴散二重層의 最終段階로 變한다.

感謝의 글

本 研究에 使用된 半導體 單結晶을 提供하여준 美國 Stevens Inst. of Tech. 金屬-材料工學科의 정진현氏와 研究支援을 하여준 韓國科學財團에 깊은 感謝를 드립니다.

參 考 文 獻

- [1] V.A. Myamlin and Y.V. Pleskov, "Electrochemistry of semiconductors," Plenum, New York, pp. 172-177, 1967.
- [2] H.O. Finklea, Ed., "Semiconductor electrodes," Elsevier Amsterdam, 1988.
- [3] S.M. Sze, "Physics of semiconductor devices," 2nd Ed., Wiley, New York, pp. 84-89, 1981.
- [4] V.F. Kiselev and O.V. Krylov, "Electronic phenomena in adsorption and catalysis on semiconductors and dielectrics," Springer-Verlag, Berlin, pp. 1-3, 1987.
- [5] J.E. Escher, in "Semiconductors and semimetals," R.K. Willardson and A.C. Beer, Eds., Academic Press, New York, vol. 15, pp. 197-300, 1981.
- [6] S.R. Morrison, "Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes," Plenum, New York, pp. 49-78, 1980.
- [7] P.J. Holmes, Ed., "The electrochemistry of semiconductors," Academic Press, London, pp. 72-77, 1961.
- [8] V.F. Kiselev and O.V. Krylov, "Electronic phenomena in adsorption and catalysis on semiconductors and dielectrics," Springer-Verlag, Berlin, pp. 113-114, 1987.
- [9] V.F. Kiselev and O.V. Krylov, "Electronic phenomena in adsorption and catalysis on semiconductors and dielectrics," Springer-Verlag, Berlin, pp. 45-56, 1987.
- [10] A.J. Bard and L.R. Faulkner, "Electrochemical methods," Wiley, New York, p. 3, 1980.
- [11] R.J. Hunter, "Zeta potential in colloid science," Academic Press, London, 1981.
- [12] J.H. Chun, J. Colloid Interface Sci., 113, 292, 1986.
- [13] J.H. Chun, J. Electrochem. Soc., 134, 3201, 1987.
- [14] J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, "Modern electrochemistry," Plenum, New York, pp. 212-243, 738-745, 1970.
- [15] 千長鎬, 電子工學會論文誌, 第26卷 第10號, 67, 1989.

著 者 紹 介

千 長 鎬 (正會員) 第25卷 第10號 參照
현재 광운대학교 전자공학과 부교수