

III-V족 화합물 반도체 InSb 나노와이어의 전기화학적 합성 및 특성 평가

이관희[†] · 이종욱 · 박호동 · 정원용^{††} · 이종엽^{*}

한국과학기술연구원 재료연구부, ^{*}(주)우리정도

(2005년 6월 7일 접수 : 2005년 7월 11일 채택)

Electrochemical Formation and Characterization of III-V Compound Semiconductor InSb Nanowires

Kwan Hyi Lee[†], Jong Wook Lee, Ho Dong Park, Won Young Jeung^{††}, and Jong Yup Lee^{*}

Materials Science and Technology Division, KIST, Seoul 130-650, Korea

^{*}R&D Division, URi Fine Plating, Chung-buk 361-111, Korea

(Received June 7, 2005 : Accepted July 11, 2005)

초 록

본 연구에서는 그동안 전기화학적으로 합성되지 못했던 III-V족 화합물 반도체 InSb를 구연산 용액으로부터 합성하였으며, 자체 제조한 AAO를 나노템플릿으로 이용하여 정전압 도금을 실시하여 InSb 나노와이어를 제조하였다. 제조된 InSb 나노와이어는 X선 회절분석 결과 단결정의 나노와이어는 아니었으나 정확하게 화학양론을 만족시키는 화합물임을 확인하였고, 평판 박막 상태의 InSb와는 달리 나노와이어의 길이방향으로 [220] 방향의 결정이 주로 성장하는 우선결정방위를 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한 집합적으로 배열된 상태에서 측정된 I-V 특성 곡선에서는 n형 반도체의 특성을 보이되 밴드갭이 좁고, 전자이동도가 큰 InSb 고유의 특성상 반금속과 유사한 전기적 특성을 보유하고 있음을 확인하였다.

Abstract: To the best knowledge, the formation and characterization of InSb nanowires have not been reported yet in spite of its good characteristics as a III-V compound semiconductor. The nanowire arrays were potentiostatically electrodeposited in a mixing solution of indium chloride, antimony chloride, citric acid, and potassium citrate according to our previous work on the electrodeposition of the stoichiometric InSb films. The electrical properties of nanowire arrays were measured by semiconductor parameter analyzer, and the microstructural analysis of the nanowires was conducted by employing XRD. Our experimental results indicate that the InSb nanowires have a highly preferred orientation of [220] direction and also exhibit electrical characteristics of n-type semiconductors which are, however, similar to semi-metals mainly due to their narrow band-gap and high electron mobility.

Keywords : InSb, Nanowire, Electrodeposition, Characterization.

1. 서 론

박막 형태의 InSb는 이미 알려진 바와 같이 적외선 검출과 자기저항(Magneto Resistance) 센서 등으로 많이 적용 되고 있으며, 열전소자 및 홀소자 등으로 다양하게 이용되고 있다.^{1-7,13-}

¹⁷⁾ 최근에는 금속 나노와이어나 반도체 나노와이어와 이를 이용한 나노소자에 대한 관심이 급격히 증가하고 있으며,⁸⁻¹²⁾ 특히 InSb는 상온에서 전자의 이동도(electron mobility)가 수만 cm/

Vs로서 다른 반도체 물질에 비해 월등히 높고, 좁은 밴드 갭 (band gap)과 유효질량이 적은 독특한 특성을 보유하고 있는 III-V족 화합물 반도체이기 때문에 나노와이어 형태로 제조될 수 있다면 그 물성에 대한 학문적인 관심 외에도 잠재적으로 스핀트로닉스 분야 등 나노소자로서의 응용가능성은 무궁무진하다고 할 수 있다. 그러나 아직 정확한 화학양론을 만족하는 InSb 박막의 제조 기술도 안정화되지 못한 상태이며, InSb 나노와이어 제조에 대해서는 아직까지 보고된 바 없는 실정이다.

InSb 박막의 경우 기존에는 열 증착법(Thermal evaporation), 분자선 에피택시법(MBE: Molecular Beam Epitaxy), 화학기상 증착법(CVD: Chemical Vapor Deposition) 등의 방법이 사용

[†]Current address : Johns Hopkins University , kwanhyi@jhu.edu

^{††}E-mail: wyjeung@kist.re.kr

되고 있다.¹⁻⁷⁾ 그러나 이런 방법을 통해 InSb박막을 제조하면 초고진공 분위기에서 수행을 하다보니 고가의 비용은 물론이고, 구현할 수 있는 면적이 제한되며, 열에 의한 상변이가 일어나기 쉽고, 소자 제조 공정에 적용하는데 어려움이 많이 따른다. 전기도금 방식은 상온·상압·공정으로서 기존 공정의 문제점을 해결할 수 있으나 아직까지 정확한 화학양론을 만족하는 InSb의 제조에 대해 아직 보고된 바가 없으며 본 연구팀의 연구결과가 유일하다.¹³⁻¹⁷⁾

본 연구에서는 화학양론을 만족하는 III-V 화합물 반도체 InSb 박막의 전기화학적 합성 조건^{16,17)}을 바탕으로 AAO를 나노템플릿으로 활용하여 구연산 용액에서 정전압 도금을 실시하여 InSb 나노와이어를 제조하였고, XRD와 반도체 파라미터 분석기를 이용하여 나노와이어의 결정학적 특성과 I-V 특성 곡선을 측정하여 반도체 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1에는 III-V 족 화합물 반도체 InSb 나노와이어를 제조하기 위하여 본 연구에 사용된 3-전극 전기화학셀과 전극의 개략도 및 AAO의 평면과 단면 SEM 이미지를 나타내었다. 상대전극과 기준전극으로는 각각 고순도 graphite(99.9%) 판재와 포화칼로멜(SCE) 전극을 사용하였고, 작업 전극으로는 자체 제작한 AAO (Anodic Aluminum Oxide, ϕ 25 nm, $t=10 \mu\text{m}$)의 한쪽 면에 Au를 스퍼터링한 후 자체 제작한 홀더에 장착하였다. AAO 제조에 관한 자세한 조건은 이미 본 연구팀의 다른 문헌들에서 밝힌 바 있다. 도금액은 0.04 M의 염화안티몬, 0.06 M의 염화인듐과 0.6 M 구연산을 넣어 제조하였다. 이 때 pH는 2, 온도는 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였으며, -0.8에서 -1.1 V vs. SCE를 인가하여 정전압 조건에서 나노와이어를 제조하였다. 또한 제조된 InSb 나노와이어의 화학조성은 환경주사전자현미경 (ESEM: Environmental Scanning Electron Microscopy, FEI XL-30 FEG, 30 kV)과 투과전자현미경(TEM, Philips CM30, the Netherlands, 200 kV)관찰과 동시에 EDS 분석을 실시하여 확인하였으며, X-선 회절분석(XRD, Bruker D8 advance, Germany, 25°C)을 통해 InSb 나노와이어의 결정구조와 상(phase)을 분석하였다. 또한, InSb 나노와이어의 반도체로서의 전기적 특성은 자체 제작한 챔버와 홀더에 장착한 후 아르곤(Ar)

분위기에서 반도체 파라미터 분석기(S/C parameter analyzer, Agilent E5273A, USA, 25°C)를 이용하여 I-V 곡선을 통해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

In과 Sb는 열역학적으로 환원전위의 차이가 많이 나고, 속도론적으로도 안티몬의 환원 속도가 인듐보다 월등히 크기 때문에 전기도금 방법을 사용하여 정확하게 화학양론을 만족시키는 InSb를 제조하는 것은 박막이나 나노와이어 모두 성공했다는 보고가 거의 없다. 그러나 본 연구에서는 고순도의 알루미늄 박판을 양극산화 시켜 평균직경 25 nm, 평균길이 10 μm 의 나노기공을 갖는 AAO 나노템플릿을 자체 제조하였고 이를 이용하여 평판 박막에서 성공한 선행 연구결과^{16,17)}를 바탕으로 Fig. 1과 같은 전기화학셀에서 정전압 도금을 실시하여 InSb 나노와이어를 제조하였다.

Fig. 2에는 -0.85 V vs. SCE에서 10분간 정전압 도금한 후 작업전극으로 사용되었던 AAO의 단면에서 측정된 ESEM 이미지를 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 AAO에 증착시킨 Au 전극이 치밀한 고체 형태로 하단부에서 위치하고 있으며, 그 윗부분에 수직으로 배열된 나노홀 때문에 수직방향으로 결이 보

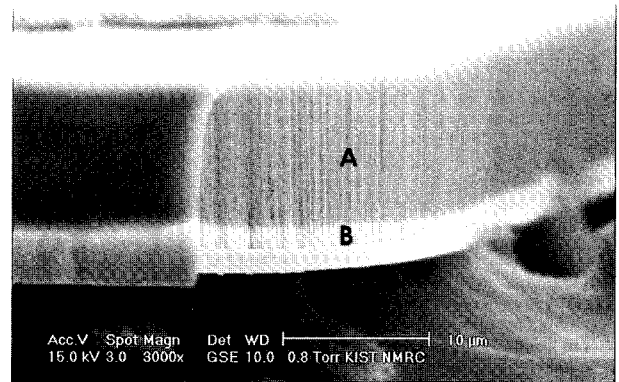


Fig. 2. A SEM image of AAO nano-template filled partly with InSb nanowires.

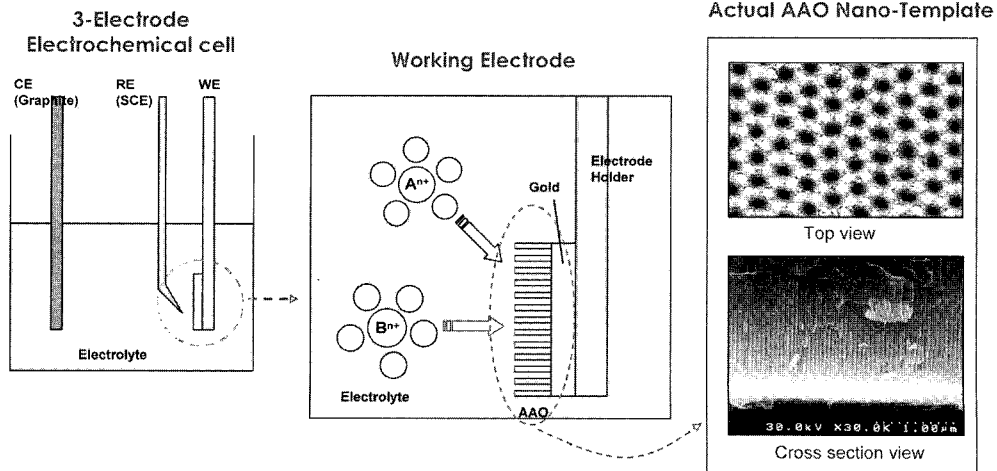


Fig. 1. Schematic diagrams of the electrochemical cell and the working electrode in this study and SEM images of the AAO nano-templates.

이는 AAO가 관찰된다. 특히 Fig. 2에서 AAO가 명암의 차이가 확연한 두 부분으로 나누어지는 것을 알 수 있다. 상부의 상대적으로 명암이 어두운 A 부분과 더 밝은 B 부분으로 나뉘어진다. B 부분에 InSb 나노와이어의 생성 여부를 확인하기 위하여 A 부분과 B 부분에서 각각 EDS 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 아직 InSb 나노와이어가 채워지지 않은 A 부분에서는 AAO로만 이루어져 있기 때문에 Fig. 3a에서와 같이 In과 Sb는 관찰되지 않으며 Al과 O 피크만이 나타났으며, InSb 나노와이어가 채워진 B 부분에서는 Fig. 3b에서 알 수 있는 바와 같이 Al과 O 피크는 물론이고 In과 Sb 피크가 함께 관찰되는 것으로 보아 InSb가 Au 전극으로부터 잘 성장하고 있음을 알 수 있었다. 특히 Fig. 3b의 EDS 피크의 비율을 보면 In과 Sb의 비율이 52:48로서 정확하게 화학량론에서

요구하는 비율임을 확인하였다. Fig. 4에는 3 M NaOH 용액으로 AAO를 녹여 AAO로부터 나노와이어를 분리시킨 후 ESEM으로 관찰한 InSb의 전자현미경 이미지를 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 AAO를 기판으로 사용하여 만든 InSb 나노와이어는 직경이 거의 균일한 것을 알 수 있으며, 중간에 결합이 거의 없이 곧게 뻗은 형상으로 생성되어있다. 이는 나노템플릿으로 사용한 AAO의 나노홀 내벽이 매끈한 상태이며 나노홀의 크기가 균일하고 나노홀이 생성되는 중간에 서로 병합되거나 교차하지 않고 서로 평행한 상태로 곧게 생성되었음을 반증한다고 할 수 있다. Fig. 5에는 Fig. 4의 InSb에서 측정된 EDS 결과를 나타내었다. Fig. 3에서 InSb 나노와이어를 2 μm 의 길이로 성장시킨 후 측정했을 때와 마찬가지로 평균 7 μm 로 성장시키고 AAO를 에칭한 후 측정한 EDS 결과 역시 Fig. 5에

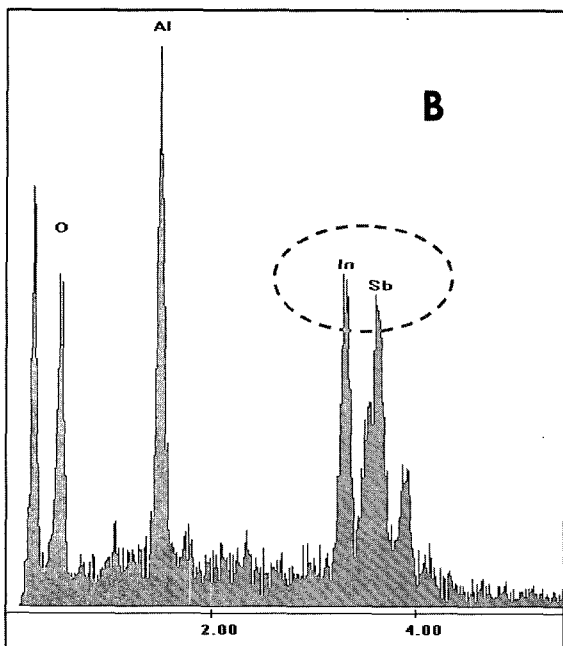
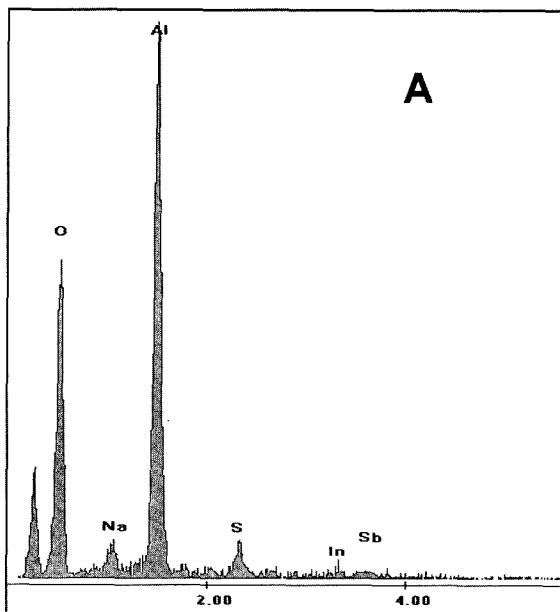


Fig. 3. EDS results measured from the "A" and "B" part in Fig. 2.

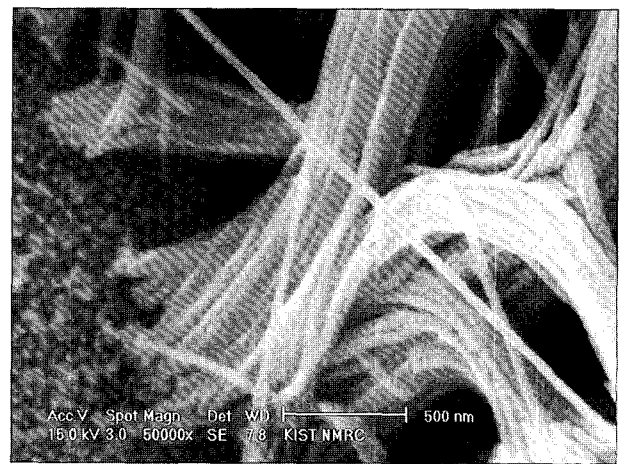


Fig. 4. An ESEM image of InSb nanowires liberated from AAO nano-templates.

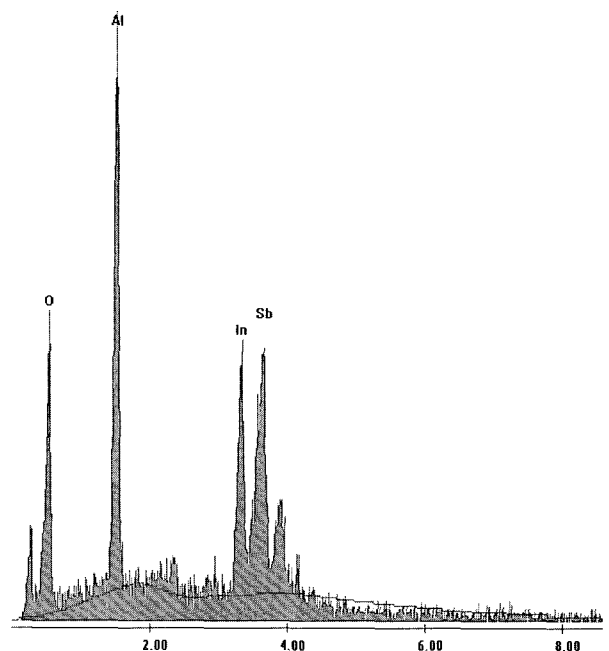


Fig. 5. An EDS result of the InSb nanowires in Fig. 4.

서 볼 수 있듯이 In과 Sb의 조성비가 51.3 대 48.7로 측정되었으며, 본 연구에서 전기화학적으로 합성된 InSb 나노와이어의 조성비는 정확한 화학량론에 도달했음을 확인하였다.

InSb 나노와이어의 형상과 조성을 확인한 후 XRD 측정을 통하여 화학양론을 만족하는 정확한 III-V족 화합물의 생성여부를 확인하였다. EDS의 측정결과는 단순한 조성비에 불과하며, 구성물질인 인듐과 안티몬이 정확한 화학양론을 만족시키는 화합물을 형성했는지 여부는 결정구조를 확인하여야한다. AAO에 채워진 상태로 XRD를 측정할 경우 상대적으로 AAO 피크의 강도(intensity)가 커서 나노와이어의 피크 강도가 약할 수 있지만, 나노와이어를 AAO에서 분리할 경우 나노와이어가 랜덤하게 흩어져 제대로 결정방위를 결정할 수 없게 된다. 본 연구에서는 InSb 나노와이어의 결정구조를 분석하기 위하여 Fig. 6과 같이 시편을 준비하여 XRD 측정을 실시하였다. 즉, InSb 나노와이어가 AAO에 채워진 상태에서 AAO의 한쪽 면에 증착시킨 Au 전극을 제거한 후 XRD 홀더에 장착하여 X선 빔이 나노와이어의 길이방향에 수직하게 입사하도록 위치시켰다. Fig. 7의 InSb 나노와이어의 XRD 측정결과에서는 크게 세 가지 물질이 관찰되었다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 분석하고자 하는 InSb 나노와이어의 피크 뿐 아니라 기지 물질인 AAO가 특정한 피크없이 전형적인 비정질 구조의 형태로 전체적인 배경으로 나타나며, 동시에 전극으로 사용되기 위해 AAO의 한쪽 면에 증착된 후 완벽하게 제거되지 못한 Au 전극의 피크가 함께 관찰

되었다. 그러나 InSb 나노와이어는 금속 상태의 인듐이나 안티몬이 전혀 관찰되지 않는 사실로부터 조성뿐 아니라 정확한 화합물이 생성되었음을 확인할 수 있었고, 특히 나노 스케일의 재료임에도 불구하고 (111), (220), (311) 결정면이 동시에 관찰되어 다결정구조로 분석되었다. 이는 VLS(vapor liquid solid)법 등 기존의 박막 증착법을 응용하여 다른 반도체 나노와이어를 제조하였을 때 단결정에 가까운 결정 구조를 보였던 것과는 다른 경향이었다. 그러나 다결정구조이긴 해도 JCPDS 카드에 표시된 상대 강도와 달리 (111)과 (311) 결정면에서의 회절 피크의 강도가 매우 약하고, (220) 결정면의 강도가 매우 강하게 나타나는 사실을 통해 나노와이어의 길이방향으로 [220]의 우선결정방위를 갖는 다결정구조의 물질임을 확인할 수 있었다.

반도체 물질에 있어서 전기적 특성을 나타내는 I-V 곡선은 반도체의 종류(n형, p형)와 특성을 나타내는 매우 중요한 물성이며, III-V족 화합물 반도체로서 InSb 나노와이어가 어떠한 전기적 특성을 나타내는지 측정하기 위하여 Fig. 8과 같이 시편을 제조하였다. InSb 나노와이어를 AAO 나노템플릿에 꼭 채워 제조한 후 AAO의 다른 한 면에도 Au를 스퍼터링하여 전극을 제조함으로써 Fig. 8에서처럼 AAO 속에 위치하여 수직으로 배열되어 있는 InSb 나노와이어의 양끝 위, 아래에 각각 Au 전극이 연결된 구조를 갖도록 만들었다. Fig. 8과 같은 구조에서 양쪽 Au 전극을 도선으로 반도체 파라미터 분석기에 연결한 후 I-V 특성을 측정하였다. Fig. 9에는 Fig. 8의 상태로 InSb 나노와이어의 전기적 특성을 측정한 결과를 나타내었다. Fig. 9는 순방향 전류(forward current)가 크게 나타나고 역방향 전류(reverse current)가 매우 작게 나타나며 약 -1.2 V 부근에서 역방향 항복(reverse breakdown) 현상이 유사하게 관찰되는 것으로부터 본 연구에서 제조된 InSb 나노와이어가 n형 반도체임을 시사한다. 그러나 이미 알려진 바와 같이 InSb는 III-V족 반도체임과 동시에 전하이동도(electron mobility)는 매우 크고, 밴드갭(band gap)이 가장 작은 반도체 재료이며, 이러한 재료의 물성이 InSb 나노와이어의 I-V 곡선에서도 반영되기 때문에 Fig. 9의 InSb 나노와이어의 I-V 특성곡선은 이상적인(ideal) n형 반도체의 I-V 곡선에서 약간 일탈하는 경향을 보인다. 즉, 높은 전하이동도와 작은 밴드갭 특성으로 인해 일반적인 n형 반도체처럼 순방향 전류의 증가가 급격하지 않으며, 역방향 전류도 거의 0에 가깝게 포화되다가 항복되는 것이 아니라 적은 양이지만 일정량의 전류가 증가하면서 흐르다가 항복되는 물성상 반금속(semi-

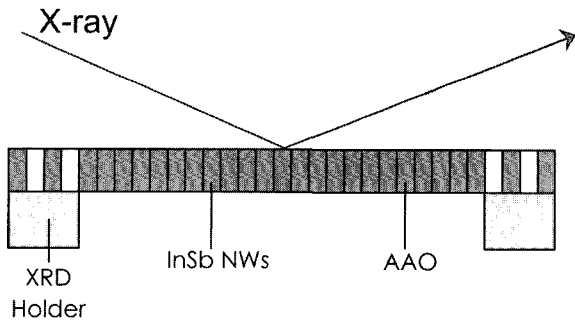


Fig. 6. A method measuring the X-ray diffraction patterns of InSb nanowires embedded in an AAO nano-template.

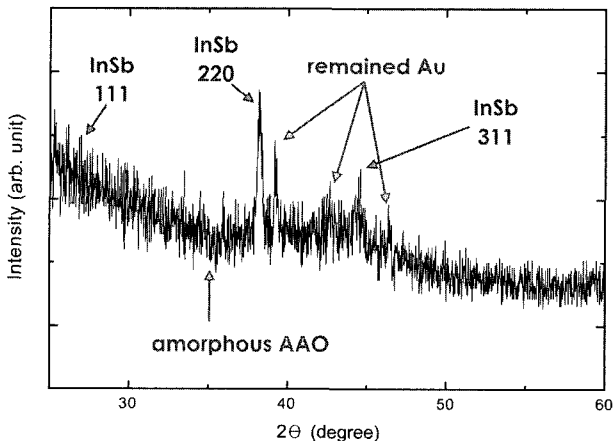


Fig. 7. X-ray diffraction patterns measured at the InSb nanowires of Fig. 6.

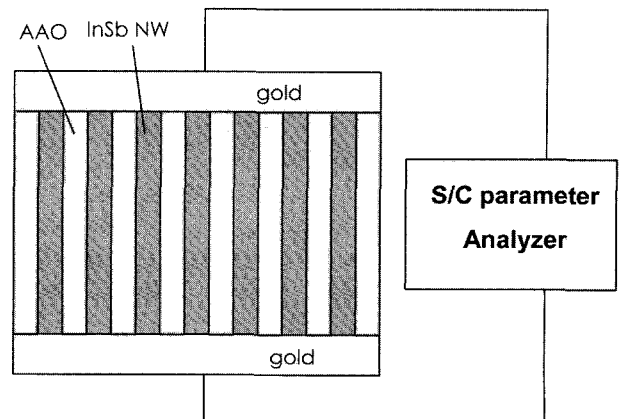


Fig. 8. A method measuring I-V characteristic curves of InSb nanowires embedded in an AAO nano-template.

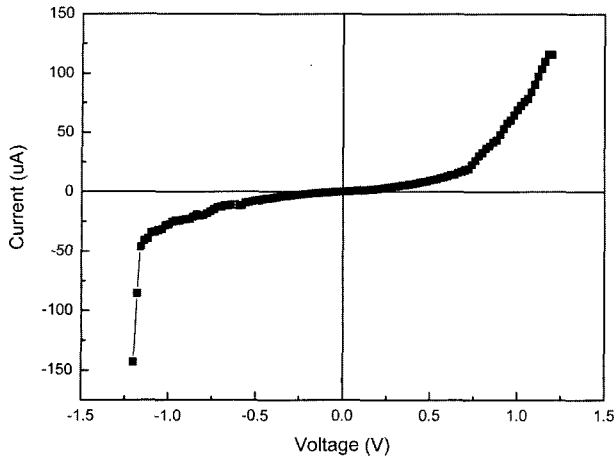


Fig. 9. I-V characteristic curve of the InSb nanowire array.

metal)처럼 거동하는 경향을 보임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 그동안 전기화학적으로 합성되지 못했던 III-V 족 화합물 반도체 InSb 나노와이어를 구연산 용액에서 자체 제조한 AAO를 나노템플릿으로 이용하여 정전압 도금을 실시하여 InSb 나노와이어를 제조하였다. 제조된 InSb 나노와이어는 ESEM을 통해 형상을 관찰한 결과, 평균 직경 25 nm, 길이 7 μm 이었고, 표면 결함이 거의 없는 깨끗한 표면을 가지고 있으며 곧게 뻗은 형상을 나타내었다. 또한 이때 in-situ로 측정된 EDS 분석결과에서는 인듐과 안티몬의 조성비가 52대 48로서 정확한 화학양론에 도달했음을 알 수 있었다. X-선 회절 분석에서는 단결정의 나노와이어는 아니었으나 조성비 뿐 아니라 결정구조에서도 정확하게 화학양론을 만족시키는 화합물이 생성되었음을 확인할 수 있었고, 평판 박막 상태의 InSb와는 달리 나노와이어의 길이방향으로 [220] 방향의 결정이 주로 성장하는 우선결정방위를 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한 집합적으로 배열된 상태에서 측정된 I-V 특성 곡선에서는 곡선의 형태상 전형적인 n형 반도체의 특성을 보이되, 밴드갭이 좁고, 전하이동도가 큰 InSb 고유의 특성으로 인하여 반금속(semi-metal)과 유사하게 이상적인 n형 반도체의 전기적 특성에서 일탈하는 경향을 보유하고 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 나노바이오-신기술융합(NT-IT)사업(나노 정보소재 합성기술 개발)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Miyazaki, M. Kunugi, Y. Kitamura, and S. Adachi, "Epitaxial growth of InSb films by r.f. magnetron sputtering", *Thin Solid*

- Films*, **287**, 51 (1996).
2. M. C. Debnath, T. Zhang, C. Roberts, L. F. Cohen, and R. A. Stradling, "High-mobility InSb films on GaAs (001) substrate grown by the two-step growth process", *J. Cryst. Growth*, **267**, 17 (2004).
3. T. Nakamura, M. Katagiri, Y. Aratono, I. Kanno, S. Hishiki, O. Sugiura, and Y. Murase, "Cryogenic neutron detector by InSb semiconductor detector with high-density helium-3 gas converter", *Nucl. Instrum. Meth. A*, **520**, 76 (2004).
4. O. A. Mironov, M. Myronov, S. Durov, O. Drachenko, and J. Leotin, "Microminiature Hall probes based on n-InSb(Sn)/i-GaAs heterostructure for pulsed magnetic field applications", *Physica B*, **346-347**, 548 (2004).
5. A. Okamoto, H. Geka, I. Shibasaki, and K. Yoshida, "Transport properties of InSb and InAs thin films on GaAs substrates", *J. Cryst. Growth*, **278**, 604 (2005).
6. T. Zhang, M. Debnath, S. K. Clowes, W. R. Branford, A. Bennett, C. Roberts, L. F. Cohen, and R. A. Stradling, "InSb epilayers on GaAs (100) for spintronic and magneto-resistive sensor applications", *Physica E*, **20**, 216 (2004).
7. V. Senthilkumar, M. Thamilselvan, K. PremNazeer, S. K. Narayandass, D. Mangalaraj, B. Karunakaran, K. Kim, and J. Yi, "Characterization of p-type In-Sb thin films prepared by vacuum evaporation", *Vacuum*, in press.
8. K. H. Lee, H. Y. Lee, W. Y. Jeung, and W. Y. Lee, "Magnetic properties and crystal structures of self-ordered ferromagnetic nanowires by ac electroforming", *J. Appl. Phys.* **91**, 8513 (2002).
9. K. H. Lee, Y. J. Kim, and W. Y. Jeung, "Dimensional and Microstructural Dependence of the Magnetic Properties of the Electrodeposited Co(P) Nanowire Arrays", *Mater. Sci. Forum*, **437-438**, 45 (2003).
10. K. H. Lee, G. H. Kim, Y. J. Kim, and W. Y. Jeung, "Formation and Characterization of Self-ordered Ferromagnetic Nanowires by AC Electroforming", *Mater. Sci. Forum*, **437-438**, 499 (2003).
11. W. Schwarzscher, O. I. Kasyutich, P. R. Evans, M. G. Darbyshire, V. M. Ge Yi, F. Fedosyuk, E. C. Rousseaux, and D. Decanini, "Metal nanostructures prepared by template electrodeposition", *J. Magn. Mater.* **198-199**, 185 (1999).
12. M. P. Zach, K. H. Ng, and R. M. Penner, "Molybdenum Nanowires by Electrodeposition", *Science*, **290**, 2120 (2000).
13. J. Ortega and H. Herrero, "Preparation of InX(X=P, As, Sb) Thin Films by Electrochemical Methods", *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3388 (1989).
14. J-J. McChesney, J. Haigh, I. M. Dharmadasa, and D. J. Mowthorpe, "Electrochemical growth of GaSb and InSb for applications in infra-red detector and optical communication systems", *Opt. Mater.*, **6**, 63 (1996).
15. T. Fulop, C. Bekele, U. Landau, J. Angus, and K. Kash, "Electrodeposition of polycrystalline InSb from aqueous electrolytes", *Thin Solid Films*, **449**, 1 (2004).
16. 이관희, 정원용, 이종엽, "전기도금에 의한 화학양론을 만족하는 III-V족 화합물 반도체 InSb의 제조방법", 대한민국 발명특허, 2004-0083711.
17. K. H. Lee, J. Y. Lee, and W. Y. Jeung, "III-V compound semiconductor InSb films electrodeposited from aqueous citric solutions", ECS 206th meeting, Abs. 48, Honolulu, Hawaii, 2004; K. H. Lee, J. Y. Lee and W. Y. Jeung, "Electrical properties and characterization of the electrodeposited InSb semiconductor nanowires", ECS 206th meeting, Abs. 191, Honolulu, Hawaii, 2004.