

Al_xGa_{1-x}Sb의 결정성장과 특성에 관한 연구



A Study on the Characteristics and Growth of Al_xGa_{1-x}Sb

이재구*, 박민서**, 정성훈**, 송복식**, 문동찬**, 김선태***

(Jae-Goo Lee, Min-Suh Park, Sung-Hoon Chung, Bok-Sik Song, Dong-Chan Moon, Sun-Tae Kim)

Abstract

Ternary semiconductor Al_xGa_{1-x}Sb crystals which have energy gap of 0.7eV~1.6 eV at room temperature according to the composition ratios were grown by the vertical Bridgman method. The characteristics of the crystals were investigated by XRD, HRTEM and Hall effect. The lattice constants of Al_xGa_{1-x}Sb crystals were varied from 6.096Å to 6.135Å with the composition ratio x. The Hall effect of the Al_xGa_{1-x}Sb crystals were measured by van der Pauw method with the magnetic field of 3 kilogauss at room temperature. The resistivities of Te-doped Al_xGa_{1-x}Sb crystals were increased from 0.071 to 5 Ω-cm at room temperature according to the increment of the composition ratio x. The mobilities of Al_xGa_{1-x}Sb crystals varied with the composition ratio x resulted in the following three different regions of GaSb-like (0≤x≤0.3), intermediate (0.3≤x≤0.4) and AlSb-like (0.4≤x≤1).

Key Words(중요용어) : Al_xGa_{1-x}Sb(알루미늄 갈륨 안티모나이트), Ternary compound semiconductor(삼원 화합물 반도체), Vertical Bridgman method(수직 브리지만 방법), HRTM(고분해능 투과전자현미경), High Resolution Transmission Electron Microscopy), GaSb-AlSb pseudobinary phase diagram(갈륨안티모나이트-알루미늄안티모나이드 준2원상도)

1. 서 론

III-V족 화합물 반도체는 과거 수십년간 연구되어 왔으며, 앞으로도 집중적인 연구가 이루어져야 할 분야이다. InSb과 GaAs의 에너지 갭으로 부터 시작된 화합물 반도체의 연구는 다른 III-V족 화합물 반도체까지 확대 되었다. 이러한 화합물 반도체 중 현재 적외선 검출기로 사용중인 InGaAsP보다 경제적인 측면에서 매우 근접해있는 재료로 최근에 GaSb와 AlSb의 혼정상태인 Al_xGa_{1-x}Sb에 대한 관심이 모아 지고 있다. Al_xGa_{1-x}Sb는 0.8-1.7 μm의 파장 범위에서 광통신에 유용한 소자로서 최근에 각광을 받고 있는데,^{1),2)} 1978년 Tokuzo Sukegawa 등³⁾에 의해 p형 GaSb위에 n형

Al_xGa_{1-x}Sb를 LPE방법으로 성장시킨 고효율 포토 다이오드가 제작되었다. 1979년A. Joullie 등⁴⁾에 의해 브리지만법으로 Al_xGa_{1-x}Sb결정을 최초로 성장 하였으며, Toshiaki Kagawa 등⁵⁾에 의해 Te이 도핑된 n형 GaSb기판위에 1.0~1.3 μm 파장범위를 가지는 어벌런치 포토 다이오드(Avalanche photodiode, APD)에 대한 연구 결과를 발표하였다. 1980년대에 들어서 F. Capasso 등⁶⁾에 의해서 발표된 1.3 ~ 1.6 μm의 파장범위에서 높은 민감도를 보이고 있는 어벌런치포토 다이오드(APD)를 발표 하였다. 1.3 μm 파장에서 외부양자효율이 55%로 기존의 InGaAsP보다 훨씬 좋은특성을 보였다. 그리고, x≤0.20의 경우에 Al_xGa_{1-x}Sb의 기판 물질로 사용되는 GaSb와 격자상수가 거의 일치하고 있다⁸⁾. 그리고 1989년 H. Munekata 등⁷⁾에 의해 InAs 위에 MBE(Molecular Beam Epitaxy)법으로 성장된 Al_xGa_{1-x}Sb의 성장특성과 전송에 대한 연구를 발표하였다. 1996년 Wang 등⁹⁾은 MOCVD방법으로 성장된 GaSb와 Al_xGa_{1-x}Sb의 구조적·전기적인 특성에 관하여 발표하였다. 이러한 경우 기판재

* : 삼성전자 반도체 사업부

** : 광운대학교 전자재료공학과 신기술연구소

*** : 대전산업대학교 재료공학과

접수일자 : 1996년 11월 29일

심사완료 : 1997년 2월 20일

료로 GaSb의 표면 특성이 적외선 검출기의 효율에 많은 영향을 준다는 것이 밝혀졌으며, 이러한 이유로 소자 제작시 표면 특성을 개선하고자 금속 이온(Ru³⁺, Pt⁴⁺)등을 통한 화학적인 처리가 시도되고 있다고 보고 되었다.⁹⁾

본 논문에서는 이러한 GaSb과 AlSb의 특징을 토대로 성장률이 빠른 수직 브리지만 방법을 통하여, Al_xGa_{1-x}Sb 벌크 결정을 성장시켰으며, 고분해능 투과전자현미경(HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy)과 XRD를 이용하여 결정학적인 특성을 조사하고자 하였으며, 특히 면간 거리값을 측정하여 조성비 x에 따른 Al_xGa_{1-x}Sb결정의 성장을 관찰하였다. Van der Pauw법을 이용하여 실온에서 조성에 따른 전기적인 특성을 조사하였으며, 특히 조성비 x의 변화에 따른 이동도의 변화를 관찰 하여 조성 변화에 따른 전이 변화¹⁰⁾ 관찰을 위한 토대를 마련하고자 하였으며, 이를 위하여 수직 브리지만 방법을 통해 기관물질로 사용되는 GaSb와 함께 양질의 Al_xGa_{1-x}Sb결정을 성장하고자 하였다.

2. 실험 방법

고순도(6N)의 Ga과 Sb 그리고 Al과 Sb을 각각의 조성량은 조성비 x에 따라 정확도가 0.1mg인 전자천평(Aslep : Eu-198A)에서 평량한 후 각각 750℃와 1150℃ 에서 합금을 만든 후 각각의 합금을 혼합하여, 지름이 30 mm인 알루미늄이 부착된 3단 수직 전기로를 사용하여 Al_xGa_{1-x}Sb 결정을 성장하였다. 이때 성장된 Al_xGa_{1-x}Sb의 크기는 직경 10mm 높이는 50mm 이었다. 결정성장시에 고온부는 Al_xGa_{1-x}Sb 결정의 녹는점보다 약 50℃정도 높은 온도를 유지하였고, 저온부는 400℃를 유지하였다. 온도구배는 Pt-13%RhPt의 열전대로 실험 전에 보정하여 전기로내의 온도구배는 3℃/cm였다. Willardson과 Goering에 의한 준 2원상도¹¹⁾는 그림 1. 에 나타내었으며, 점선은 성장온도를 나타내고 있다.

결정 성장용 앰플을 만들기 위한 석영관 내경은 10mm 였으며, 석영관 내부의 세척을 위하여 석영관은 K₂Cr₂O₇:H₂SO₄=1:1 용액으로 24시간 이상 담근 후, 증류수로 10회 이상 세척하였다. 또한 삼염화에틸렌, 아세톤, 메탄올, 증류수의 4단계의 세척을 행한후 10³torr에서 1000℃로 가열하여 건조시켰다. n형-Al_xGa_{1-x}Sb를 성장시키기 위해 6족 원소인 Te을 0.05 mol%를 첨가하였다. 준비된 앰플은 10⁵ torr의 진공도에서 진공봉입하여 전기로 내

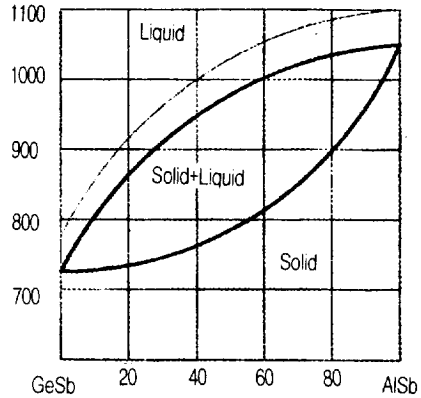


그림 1. GaSb-AlSb 준 2원 상도.
Fig. 1. GaSb-AlSb pseudobinary phase diagram.

부에 장착을 하였다. 비교적 높은 용융점을 가진 Al_xGa_{1-x}Sb를 성장온도에서 48시간 동안 용융을 시킨 뒤, 5mm/h의 속도로 하강시켰다.

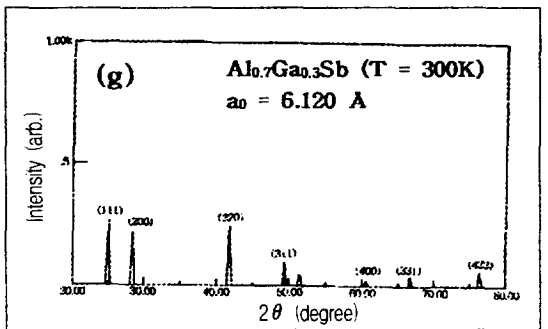
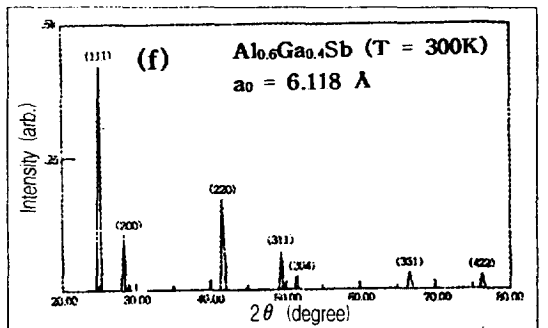
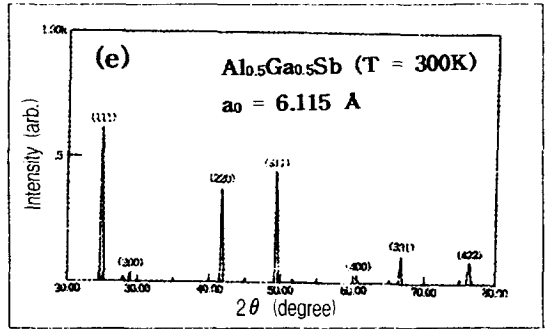
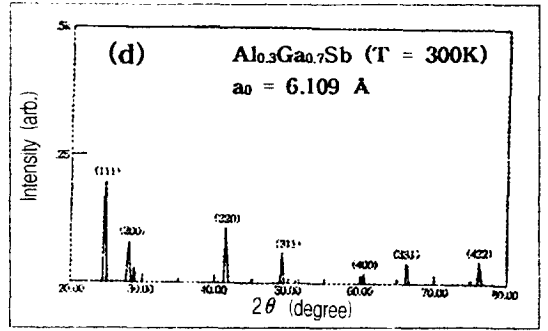
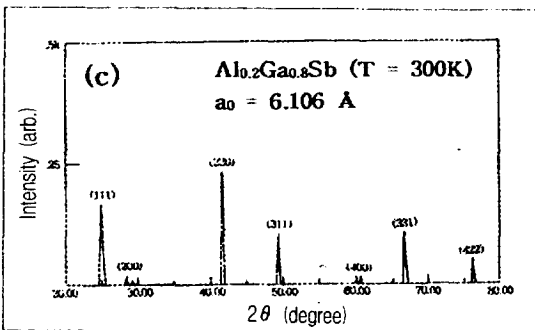
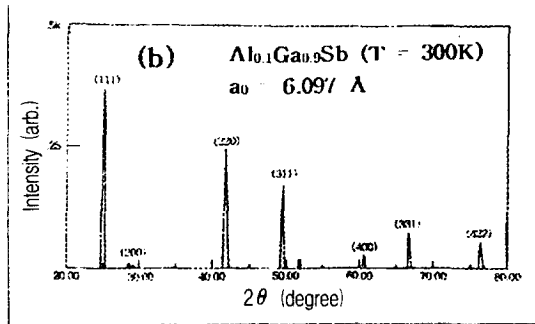
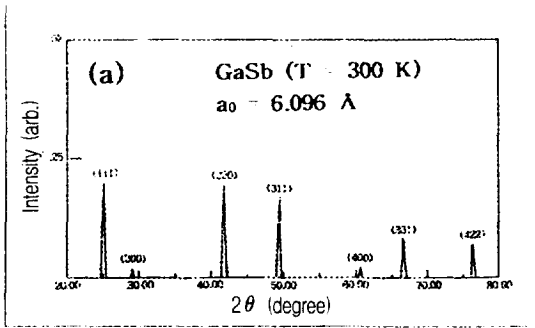
성장된 Al_xGa_{1-x}Sb결정의 중앙부분에서 떼어낸 시료를 고온 분말로 만들어 X선 회절장치(CuKα =1.5405Å)를 사용하여 X선 회절도를 기록 하였다. 격자상수 a₀의 값을 정확하게 결정하기 위하여 회절각의 여러값에 따른 a₀ 값을 구하고, 그 결과를 θ = 90°에 접근시키는 방법을 사용하였다¹²⁾. HRTEM에 의한 결정의 격자상수와 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard)에 의해 산출된 고유의 격자상수값을 비교하여 결정성을 판단하였다. 수직 브리지만법으로 성장된 Al_xGa_{1-x}Sb의 조성비에 따른 전기적인 성질을 비교하기 위하여 van der Pauw 법¹³⁾으로 홀 효과를 측정하였는데, 이때 시료의 크기는 5×5×0.5 mm³이고, 측정온도는 300 K, 전극은 In(5N)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

수직 브리지만법을 이용하여 성장된 Al_xGa_{1-x}Sb 결정은 성장된 앞 부분은 양호하나 결정의 끝부분에서는 냉각 과정에서 발생한 열팽창률의 차이에 의해서 표면이 불량하게 나타났다. 결정 성장 동안의 고상과 액상의 계면은 성장이 시작되는 잉곳의 텃 부근(first-to-freeze)에서 열손실에 의해서 다소 불룩하게 된다. 그 후 고상-액상 계면은 열전도율 차이에 의해 오목하게 된다. 이는 결정성장중에 열에 의한 영향을 받음으로서 결정의 끝부분에서는 다결정립이 존재하기 쉽다. 따라서, 결정 계면의 형태를 관찰함으로써 어느 정도 결정의 질을 유추

해 낼 수 있다^{14),15)}.

성장된 Al_xGa_{1-x}Sb 결정의 X선 회절선의 강도 및 면간 거리값을 AlSb와 GaSb의 JCPDS카드와 기존의 데이터¹¹⁾와 비교한 결과 성장된 결정의 회절선이 Al_xGa_{1-x}Sb 결정의 회절선과 일치하므로, Al_xGa_{1-x}Sb 결정 성장이 되었음을 알 수 있었다. 또한 Al_xGa_{1-x}Sb 결정의 격자상수 a_0 는 조성비에 따라 각각 6.096 Å ($x=0$)~6.135 Å ($x=1$) 이었다. GaSb와 AlSb의 (111) peak의 경우에 있어서는 면간 거리값이 각각 3.520 Å와 3.540 Å를 나타내고 있으며, 또한 Al의 조성비가 증가함에 따라 (200), (311) peak의 강도가 점차적으로 감소하는 경향을 보이고, (400), (422) peak의 경우 AlSb에서는 소멸하였다. Al_xGa_{1-x}Sb의 조성에 따른 X선 회절도를 그림 2.에 나타내었다.



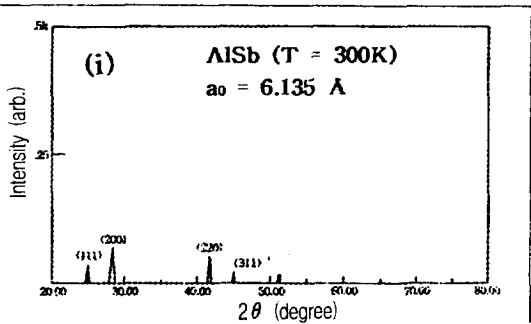
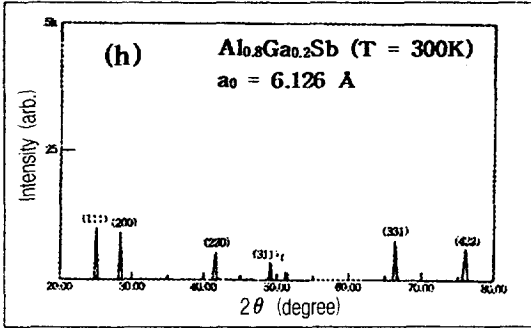


그림 2. 조성비에 따른 $Al_xGa_{1-x}Sb$ 의 x선 회절도.
 (a) $x=0$ (b) $x=0.1$ (c) $x=0.2$ (d) $x=0.3$
 (e) $x=0.5$ (f) $x=0.6$ (g) $x=0.7$ (h) $x=0.8$
 (i) $x=1.0$

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the $Al_xGa_{1-x}Sb$ with composition ratio.

(a) $x=0$ (b) $x=0.1$ (c) $x=0.2$ (d) $x=0.3$
 (e) $x=0.5$ (f) $x=0.6$ (g) $x=0.7$ (h) $x=0.8$
 (i) $x=1.0$

그림 3의 $Al_xGa_{1-x}Sb$ 의 조성에 따른 격자상수는 Vegard의 법칙¹⁶⁾을 만족하면서 선형적으로 증가하였으며, GaSb과 AlSb의 격자상수는 각각 6.096Å, 6.135Å 이었다.

XRD 측정시 얻은 면간거리값을 표 1.에 JCPDS 값과 고분해능 투과 전자현미경으로 측정한 값과 비교한 결과, 0.4%~0.6%의 오차 범위내에 존재하는 것을 알 수 있었다.

사진 1.(a) 는 TEM으로 관찰한 $Al_xGa_{1-x}Sb$ 결정 이미지를 통해 조성에 따른 결정의 불균일성을 관찰하고자 하였는데, 조성비 x 가 증가함에 따라 적층결합이 증가 하였다. 사진 1.(b) 는 TEM으로 관찰한 $Al_xGa_{1-x}Sb$ 결정 회절도로 면간 거리값을 구하는데 사용되었으며, JCPDS 값과의 편차가 0%~0.5%의 범위로 $Al_xGa_{1-x}Sb$ 결정성장이 이루어졌음을 알 수 있었다.

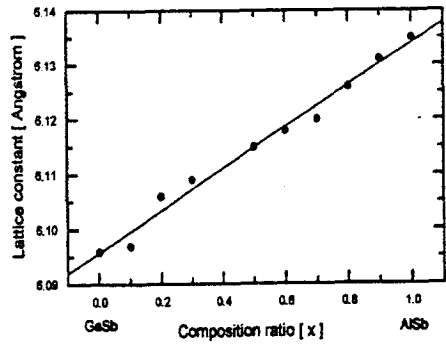


그림 3. 조성비에 따른 $Al_xGa_{1-x}Sb$ 의 격자상수.

Fig. 3. The lattice constant of $Al_xGa_{1-x}Sb$ with composition ratio.

표 1. 조성비에 따른 $Al_xGa_{1-x}Sb$ 의 면간거리.

Table 1. The lattice spacing of $Al_xGa_{1-x}Sb$ with composition ratio.

조성비		d_{111}	d_{200}	d_{220}	d_{311}	d_{400}	d_{331}	d_{422}
$x = 0$	XRD	3.547	3.067	2.164	1.842	1.525	1.402	1.245
	TEM	3.523	3.051	2.153	1.845	1.530	1.392	1.239
	JCPDS	3.520	3.048	2.156	1.838	1.524	1.399	1.244
	편차(%)	0.08	0.09	0.14	0.38	0.40	0.50	0.40
$x = 0.1$	XRD	3.542	3.064	2.162	1.841	1.526	1.400	1.245
	TEM	3.527	3.048	2.152	1.843	1.528	1.395	1.242
$x = 0.2$	XRD	3.580	3.088	2.160	1.842	1.527	1.397	1.242
	TEM	3.548	3.052	2.152	1.841	1.527	1.396	1.242
$x = 0.3$	XRD	3.580	3.083	2.176	1.849	1.554	1.407	1.249
	TEM	3.567	3.063	2.168	1.843	1.536	1.403	1.247
$x = 0.5$	XRD	3.561	3.067	2.167	1.847	1.529	1.401	1.247
	XRD	3.536	3.141	2.163	1.843	-	1.401	1.245
$x = 0.6$	TEM	3.536	3.052	2.160	1.847	1.536	1.401	1.241
	XRD	3.535	3.165	2.161	1.841	1.524	1.400	1.249
$x = 0.8$	XRD	3.551	3.136	2.157	1.845	-	1.408	1.249
	XRD	3.557	3.067	2.169	1.850	-	-	-
$x = 1$	JCPDS	3.540	3.060	2.169	1.850	-	-	-
	편차(%)	0.48	0.23	0	0			

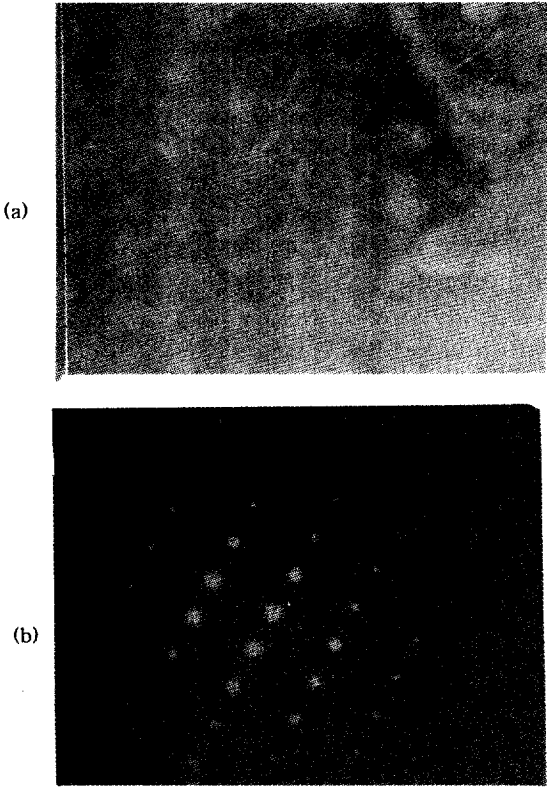


사진 1. HRTEM으로 관찰한 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}(x=0.1)$ 결정.

- (a) 이미지 (화살표 : 적층결함)
- (b) 회절패턴

Photo 1. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}(x=0.1)$ crystals observed by HRTEM.

- (a) image (Arrow : Dislocation)
- (b) diffraction pattern

그림 4는 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 의 조성에 따른 비저항을 나타낸 것으로, 조성비 x 가 0인 GaSb의 경우 $0.2 \Omega\text{-cm}$ 이었고, 천이의 교차점인 $x=0.4$ 이상에서는 완만히 비저항이 증가하였으며, 조성비 x 가 1인 AISb의 경우는 $5 \Omega\text{-cm}$ 이었다.

그림 5는 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 의 조성에 따른 이동도를 나타낸 것으로 조성비에 따른 이동도는 서로 다른 성질의 세 영역으로 구분되어지는 것을 알수 있었다.

첫째 영역은 직접천이형 에너지 갭을 갖는 $0 \leq x \leq 0.3$ 의 조성 영역으로 조성비 x 가 증가함에 따라 이동도가 서서히 감소하였다. 이 영역에서는 전도대에 있는 캐리어들이 전도대의 Γ 골(valley)에 존재하므로 이동도가 상대적으로 다른 조성비에 비해 크게 나타나고, 결정의 조성비가 증가함에 따라

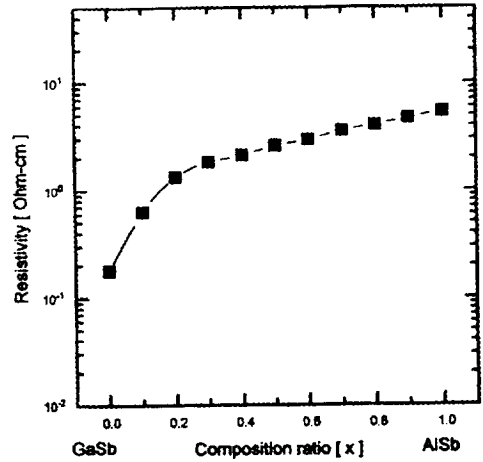


그림 4. 조성비에 따른 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 의 비저항.

Fig. 4. The resistivity of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ with composition ratio.

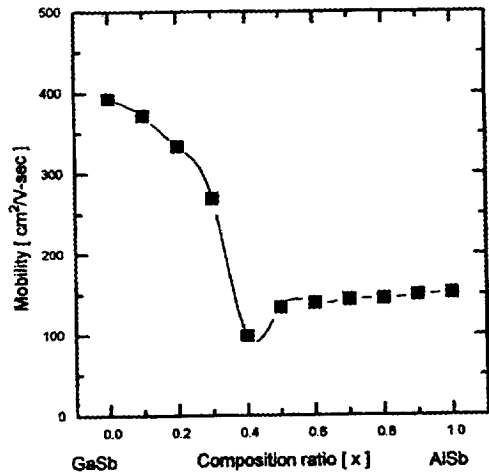


그림 5. 조성비에 따른 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 의 이동도.

Fig. 5. The mobility of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ with composition ratio.

미세적인 조성의 불균일성과 혼정화에 따른 캐리어 산란이 증가하여 이동도가 감소하게 된다.

둘째 영역은 조성비가 $0.3 \leq x \leq 0.4$ 인 영역으로서 에너지 밴드 구조는 직접 천이형이지만 조성비의 증가에 따라 이동도는 $268 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 에서 $98 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 까지 급격히 감소 하였다. 이 영역에서는 전도대에 있는 캐리어들이 Γ 골과 X골사이의 미세한 에너지 차이에 의해 나뉘어 존재하게 된다. 따라서 조성비의 증가와 더불어 이 에너지 차이가 감소하므로 이동도가 급격히 감소하게 된다^{17),18)}. 이러한 현상은 III-V족 혼정 반도체인 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$,

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 등에서도 관찰되었다고 보고되었다¹⁹⁾.

셋째 영역은 조성비가 $0.4 \leq x \leq 1.0$ 인 영역으로서 캐리어들이 X골에 존재하므로 이동도가 상대적으로 작으며, 조성비가 1(=AlSb)에 가까워짐에 따라 미세적인 조성의 불균일성과 혼정에 의한 캐리어 산란이 감소하므로¹⁸⁾ 이동도는 $98 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 에서 $152 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 까지 증가하게 된다. 이러한 사실로부터 에너지 밴드가 직접 천이형에서 간접천이형으로 변하는 교차점은 $x=0.4$ 근처에 존재함을 알 수 있었다.

4. 결 론

수직 브리지만 법으로 n형 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 결정을 조성비 $x=0$ 에서 $x=1$ 까지 변화시켜 성장하여 결정학적인 특성, 전기적 특성을 조사하였다. 성장된 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 의 결정학적인 특성을 조사하기 위해 XRD와 고분해능 투과전자현미경을 사용하였고, van der Pauw법으로 각각의 조성에 따른 비저항과 이동도를 측정하였다.

1. XRD로 측정한 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 결정은 전형적인 Zinc blende구조를 보였다.
2. 고분해능 투과 전자현미경으로 측정한 면간거리값을 통해 양호한 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 결정이 성장되었음을 확인하였다.
3. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 격자상수는 조성비에 따라 선형적으로 증가하였고, 격자상수는 6.096 \AA ($x=0$)~ 6.135 \AA ($x=1$)였다.
4. 조성비가 $x=0.3$ 에서 $x=0.4$ 로 증가함에 따라 이동도가 $268 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 에서 $98 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 으로 급격히 감소함으로써 직접천이형에서 간접천이형으로 변화하는 crossover point를 발견하였다.

이상으로 성장률이 빠르고 성장이 용이한 수직 브리지만법으로 양질의 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 결정을 얻었다. 앞으로 적외선 검출기 등의 소자로서 응용이 가능할 것으로 사료되며, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 결정 성장에 수직 브리지만법의 이용이 가능할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. Y. Nagao, T. Hariu, and Y. Shibata, IEEE Trans. Electron. Devices. ED-28, pp. 407, (1981)
2. F. J. Reid, R. D. Baxter, and S. E. Miller, J. Electrochem. Soc. Vol. 113, pp. 713, (1966)
3. Tokuzo Sukegawa, Takao Hiraguchi, Akira Tanaka, and Minoru Hagino, Appl. Phys. Lett., Vol. 32, pp. 376, (1978)
4. A. Joullie, R. L. Aulombard, Mater. Res. Bull., Vol. 14, pp. 349, (1979)
5. Toshiaki Kagawa and George Motosugi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 18, pp. 2317, (1979)
6. F. Capasso, A. L. Hutchinson, P. W. Foy, C. Bethea, and W. A. Bonner, Appl. Phys. Lett. Vol. 39, pp. 738, (1981)
7. H. Munekata, T. P. Smith and L. L. Chang, J. Vac. Sci. Technol. Vol. B7, pp.324, (1989)
8. Pai-Yong Wang, J. F. Chen, W. K. Chen, J. Crystal Growth, Vol. 160, pp. 241, (1996)
9. S. Basu and P. Barman, J. Vac. Sci. Technol. B10, pp. 107, (1991)
10. David Wood, "Optoelectronic Semiconductor Devices", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, pp.152-157, pp. 293-294, (1994)
11. Robert K. Willardson, Harvey L. Goering, "Compound Semiconductors", Chapman & Hall, Ltd., Reinhold Publishing Corporation, Vol 1., pp.10-11, 187-193, (1962)
12. L. M. Forster and J. E. Scardefield, J. Electrochem. Soc., Vol. 117, pp. 354, (1970)
13. L. J. van der Pauw ; Philips Res. Rep., Vol. 13, pp. 1, (1960)
14. M. L. Littlejohn, J. R. Hauser, T. H. Glisson, D. K. Ferry and J. W. Harrison, Solid State Electronics, Vol.21. pp.107, (1978)
15. K. Sugii, H. Koizumi and E. Kibota, J. Elec. Mat., Vol. 12, pp.701, (1983)
16. E. Fred Schubert, "Doping in III-V Semiconductors", AT&T Bell Lab., pp. 202-206, (1993)
17. H. M. Macksey, N. Hononyak, Jr., R. D. Dupis, J. C. Campbell & G. W. Zack, J. Appl. Phys., Vol. 44, pp. 1333, (1973)
18. T. Kato, A. Shimizu, & T. Ishida, J. Appl. Phys., Vol. 13, pp. 1481, (1974)
19. M. G. Cradford & W. O. Groves, Proc. IEEE, Vol. 61, pp. 862, (1973)