



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0116754
(43) 공개일자 2011년10월26일

(51) Int. Cl.

C30B 11/00 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0036352

(22) 출원일자 2010년04월20일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산 남구 무거2동 산29

(72) 발명자

황영훈

울산광역시 울주군 범서읍 구영리 신한디아체 10
2동 2103호

박민석

울산광역시 동구 서부동 현대패밀리명덕아파트 명
덕2차 204동 1009호

엄영호

서울특별시 용산구 이촌동 409 한가람아파트
218/502

(74) 대리인

황주명, 위병갑, 성정현

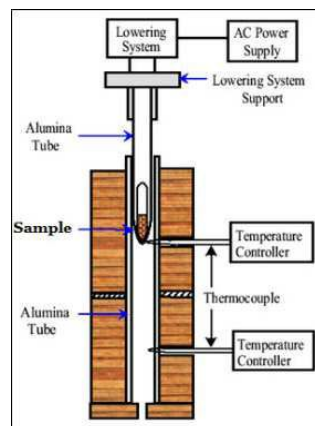
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 수직 브리지방법을 이용한 묶은 자성 반도체 단결정의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 묶은 자성 반도체 단결정의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 II족 원소 중 선택된 어느 하나, VI족 원소 중 선택된 어느 하나 및 Mn, Co, Cr, Fe, Ni 중에서 선택된 1종 또는 2종의 전이금속을 혼합한 시료를 석영관 내부에 넣고 밀봉시키는 단계; 상기 밀봉된 석영관을 결정 성장 2단 성장로의 중앙에 위치시키는 단계; 및 상기 결정 성장 2단 성장로의 온도구배를 조절하여 단결정을 성장시키는 단계를 포함하는 수직 브리지방법을 이용한 묶은 자성 반도체 단결정의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 2단 성장로를 이용함으로써 온도 구배를 좀 더 치밀하게 조절할 수 있어 균일한 결정을 만들 수 있으며, 간단한 한 번의 결정 성장 공정으로 고품질의 3원계 또는 4원계 자성 반도체 단결정을 제조할 수 있어 시간과 비용 면에서 혁신적인 생산성을 가져올 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

II족 원소 중 선택된 어느 하나, VI족 원소 중 선택된 어느 하나 및 Mn, Co, Cr, Fe, Ni 중에서 선택된 1종 또는 2종의 전이금속을 혼합한 시료를 석영관 내부에 넣고 밀봉시키는 단계;

상기 밀봉된 석영관을 2단 성장로의 중앙에 위치시키는 단계;

상기 성장로의 상단 및 하단을 각각 1차 열처리하여 승온시키되, 상단의 온도가 하단의 온도보다 높도록 승온시켜 열처리하는 단계;

상기 열처리하는 단계 이후에, 상기 성장로의 상단 및 하단을 각각 2차 열처리하여 상기 1차 열처리 온도보다 높은 온도까지 승온시키되, 상단의 온도가 하단의 온도보다 높도록 승온시켜 II족 원소와 VI족 원소를 결합시키는 단계;

상기 결합시키는 단계 이후에, 상기 성장로의 상단 및 하단을 각각 3차 열처리하여 상기 2차 열처리 온도보다 높은 온도까지 승온시키되, 상단의 온도가 하단의 온도보다 높도록 승온시켜 II족 원소와 VI족 원소를 완전히 혼합시키는 단계; 및

상기 혼합시키는 단계 이후에, 1.0 ~ 2.0mm/hr의 하강속도로 결정을 성장시키는 단계;를 포함하는 수직 브리지 방법을 이용한 묶은 자성 반도체 단결정의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 밀봉시키는 단계는,

석영관의 끝을 시드(seed)가 형성되기 쉽도록 원추형으로 가공하는 단계;

상기 가공된 석영관을 세척액 속에 담근 후, 세척하고 건조하는 단계;

1100 ~ 1300℃에서 석영관 내부를 불투명하게 탄소 코팅하는 단계; 및

상기 탄소 코팅한 석영관 속에 상기 시료를 넣고 진공 배기하여 봉입하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 수직 브리지방법을 이용한 묶은 자성 반도체 단결정의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열처리하는 단계에서 1차 열처리는 상기 성장로의 상단을 1℃/min로 550 ~ 650℃까지 승온시키고, 하단을 0.7℃/min로 200 ~ 300℃까지 승온시킨 후 4 ~ 6시간 유지하는 것을 특징으로 하는 수직 브리지방법을 이용한 묶은 자성 반도체 단결정의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 결합시키는 단계에서 2차 열처리는 상기 성장로의 상단을 0.2℃/min로 700 ~ 800℃까지 승온시키고, 하단을 0.4℃/min로 350 ~ 400℃까지 승온시킨 후 5 ~ 7시간 동안 유지하는 것을 특징으로 하는 수직 브리지방법을 이용한 묶은 자성 반도체 단결정의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 혼합시키는 단계에서 3차 열처리는 상기 성장로의 상단을 1.0℃/min로 1150 ~ 1200℃까지 승온시키고, 하단을 1.1℃/min로 750 ~ 850℃까지 승온시킨 후 0.5 ~ 2시간 동안 유지하는 것을 특징으로 하는 수직 브리지만

법을 이용한 묽은 자성 반도체 단결정의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 II족 원소는 Cd이고, 상기 VI족 원소는 Te인 것을 특징으로 하는 수직 브리지만법을 이용한 묽은 자성 반도체 단결정의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 시료는 II족 원소 : 전이금속 : VI족 원소가 1-x : x : 1 몰비로 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 수직 브리지만법을 이용한 묽은 자성 반도체 단결정의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 2단 성장로의 상단의 최고온부 온도는 1150 ~ 1250℃이고, 하단의 최고온부의 온도는 700 ~ 900℃인 것을 특징으로 하는 수직 브리지만법을 이용한 묽은 자성 반도체 단결정의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 2단 성장로의 결정 성장영역에서 온도 기울기는 22 ~ 23℃/cm인 것을 특징으로 하는 수직 브리지만법을 이용한 묽은 자성 반도체 단결정의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 결정을 성장시키는 단계 이후에, 결정 성장이 끝난 후 0.8 ~ 1.2 ℃/min로 일정 온도까지 서서히 냉각시킨 후 자연 냉각시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수직 브리지만법을 이용한 묽은 자성 반도체 단결정의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 온도 구배를 치밀하게 조절할 수 있어 균일한 결정을 만들 수 있는 수직 브리지만법을 이용한 전이금속이 치환된 묽은 자성 반도체 단결정을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 화합물 반도체의 양이온 자리 일부를 Mn, Fe, Co 등의 전이금속 또는 Eu와 Gd 등의 희토류 금속 이온으로 치환시킨 물질을 반자성 반도체(semimagnetic semiconductor: SMSC) 또는 묽은 자성 반도체(diluted magnetic semiconductor: DMS)라 하며, 1979년 Galazka에 의해 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 의 자기-광학적 성질이 처음으로 보고된 이후 $II_{1-x}Mn_xVI$ 물질에 관한 실험적, 이론적 연구가 최근까지 활발히 진행되고 있다.

[0003] 묽은 자성 반도체 물질은 치환된 자성이온의 조성비에 따라 띠 간격과 격자상수가 조절되고 자성이온 사이의 교환 상호작용으로 조성비와 온도에 따라 자기적 성질이 변하며, 외부 자기장 하에서 자성이온의 3d 전자와 s-형 전도띠 또는 p-형 가전자띠의 전자 사이에 스핀-스핀 교환 상호작용인 sp-d 교환 상호 작용으로 불순물 준위 인자가 변화되고 음의 자기저항효과를 일으킨다. 또한, 유효 g-인자와 Zeeman 분리가 매우 커지게 되어 큰 패러데이(faraday) 회전 효과가 나타나게 된다.

[0004] 패러데이 회전은 광학적으로 등방성인 물질에 편광된 광을 통과시키고, 그 진행 방향과 평행하게 자기장을 인가

하면 광의 편광면이 회전하는 현상으로, 이 효과를 이용한 자기장 센서와 광 아이솔레이터(isolator), 광 스위치 등의 자기광학 소자로 응용성을 가지고 있으므로 많은 관심의 대상이 되고 있다.

[0005] 한편, 묶은 자성 반도체 물질의 패러데이 회전은 매우 크고, 비자성(nonmagnetic) II-VI 화합물 반도체와 반대로 회전하며, 전이 금속 이온의 d 전자 스핀과 띠(band) 전자 사이의 스핀 교환상호작용과 자화에도 의존하는 것으로 알려져 있다. 현재까지 패러데이 소자로 활용되고 있는 물질로는 As_2S_3 , ZnSe , $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), FR-5 glass, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Yttrium Iron Garnet, YIG) 등이 있다.

[0006] 3원계 묶은 자성 반도체는 전이금속 물질의 조성비와 성장온도 변화에 따라서 자기적, 광학적 성질이 변화되어 자기-광(magneto-optics) 소자에 응용 가능성을 가지고 있다. 특히, 3원계 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 물질의 경우 가시광선 영역에서 ZnSe 보다 패러데이 회전 효과가 커서, 자기광학 소자로 활용하기 위한 응용성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이에 본 발명자들은 상기 종래 문제점들을 해결하기 위하여, 패러데이 소자로 활용하기 위한 기본적으로 필수적인 양질의 묶은 자성 반도체 단결정을 수직 브리지만법으로 성장시켜 결정성, 구조적, 광학적, 자기적 특성을 조사하였고, 자기광학적 특성을 이용하여 광 아이솔레이터로 제작 가능한지를 확인하고자 본 발명을 완성하였다.

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 수직 브리지만 방법을 이용한 고품질의 3원계 또는 4원계 묶은 자성 반도체 단결정의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 II족 원소 중 선택된 어느 하나, VI족 원소 중 선택된 어느 하나 및 Mn, Co, Cr, Fe, Ni 중에서 선택된 1종 또는 2종의 전이금속을 혼합한 시료를 석영관 내부에 넣고 밀봉시키는 단계; 상기 밀봉된 석영관을 2단 성장로의 중앙에 위치시키는 단계; 상기 성장로의 상단 및 하단을 각각 1차 열처리하여 승온시키되, 상단의 온도가 하단의 온도보다 높도록 승온시켜 열처리하는 단계; 상기 열처리하는 단계 이후에, 상기 성장로의 상단 및 하단을 각각 2차 열처리하여 상기 1차 열처리 온도보다 높은 온도까지 승온시키되, 상단의 온도가 하단의 온도보다 높도록 승온시켜 II족 원소와 VI족 원소를 결합시키는 단계; 상기 결합시키는 단계 이후에, 상기 성장로의 상단 및 하단을 각각 3차 열처리하여 상기 2차 열처리 온도보다 높은 온도까지 승온시키되, 상단의 온도가 하단의 온도보다 높도록 승온시켜 II족 원소와 VI족 원소를 완전히 혼합시키는 단계; 및 상기 혼합시키는 단계 이후에, 1.0 ~ 2.0mm/hr의 하강속도로 결정을 성장시키는 단계를 포함하는 수직 브리지만법을 이용한 묶은 자성 반도체 단결정의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 밀봉시키는 단계는, 석영관의 끝을 시드(seed)가 형성되기 쉽도록 원추형으로 가공하는 단계; 상기 가공된 석영관을 세척액 속에 담근 후, 세척하고 건조하는 단계; 1100 ~ 1300℃에서 석영관 내부를 불투명하게 탄소 코팅하는 단계; 및 상기 탄소 코팅한 석영관 속에 상기 시료를 5 ~ 7g 넣고 진공 배기하여 봉입하는 단계를 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 봉입한 석영관을 알루미늄 튜브에 넣고, 알루미늄 튜브와 앰플 사이에 석영링을 넣어 고정시킬 수 있다.

[0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 열처리하는 단계에서 1차 열처리는 상기 성장로의 상단을 1 °C/min로 550 ~ 650℃까지 승온시키고, 하단을 0.7 °C/min로 200 ~ 300℃까지 승온시킨 후 4 ~ 6시간 유지할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 결합시키는 단계에서 2차 열처리는 상기 성장로의 상단을 0.2 °C/min로 700 ~ 800℃까지 승온시키고, 하단을 0.4 °C/min로 350 ~ 400℃까지 승온시킨 후 5 ~ 7시간 동안 유지할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 혼합시키는 단계에서 3차 열처리는 상기 성장로의 상단을 1.0 °C/min로 1150 ~ 1200℃까지 승온시키고, 하단을 1.1 °C/min로 750 ~ 850℃까지 승온시킨 후 0.5 ~ 2시간 동안 유지할

수 있다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 II족 원소는 Cd이고, 상기 VI족 원소는 Te일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 시료는 II족 원소 : 전이금속 : VI족 원소가 1-x : x : 1 몰비로 혼합될 수 있다.

[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 2단 성장로의 상단의 최고온부 온도는 1100 ~ 1250℃이고, 하단의 최고온부의 온도는 700 ~ 900℃일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 2단 성장로의 결정 성장영역에서 온도 기울기는 22 ~ 23℃/cm일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 결정을 성장시키는 단계 이후에, 결정 성장이 끝난 후 0.8 ~ 1.2 ℃/min로 일정 온도까지 서서히 냉각시킨 후 자연 냉각시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 수직 브리지만법을 이용한 묽은 자성 반도체 단결정의 제조방법은 2단 성장로를 이용함으로써 온도 구배를 좀 더 치밀하게 조절할 수 있어 균일한 결정을 만들 수 있으며, 간단한 한 번의 결정 성장 공정으로 고품질의 3원계 또는 4원계 자성 반도체 단결정을 제조할 수 있어 시간과 비용 면에서 혁신적인 생산성을 가져올 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 수직 브리지만 장치를 모식화하여 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 결정 성장로 온도 구배를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 상, 하단 성장로의 온도조절을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 의 XRD 그래프를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 조성비 변화에 따라서 온도에 대한 광흡수를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정 시료의 Mn 조성비에 따른 패러데이 회전 실험 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정을 사용하여 제작된 광 아이솔레이터의 구조를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 전이금속이 치환된 묽은 자성 반도체 단결정의 제조방법에 관한 것으로, 물질의 패러데이 회전 효과가 커서 자기광학 소자로 유용하게 응용될 수 있는 II-VI 족 반도체의 II족 원소(Zn, Cd 등) 자리에 전이금속이 하나 또는 둘 이상 합성 치환된 3원계 또는 4원계 묽은 자성 반도체 단결정의 제조방법을 제공한다.

[0023] 본 발명에 따르면 수직 브리지만법을 이용하여 묽은 자성 반도체 단결정 물질을 성장시키는데, 2단 성장 성장로를 이용함으로써 온도 구배를 좀 더 치밀하게 조절할 수 있어 균일한 결정을 만들 수 있는 특징이 있다.

[0024] 본 발명은 구체적으로 II족 원소 중 선택된 어느 하나, VI족 원소 중 선택된 어느 하나 및 Mn, Co, Cr, Fe, Ni 중에서 선택된 1종 또는 2종의 전이금속을 혼합한 시료를 석영관 내부에 넣고 밀봉시키는 단계; 상기 밀봉된 석영관을 2단 성장로의 중앙에 위치시키는 단계; 상기 성장로의 상단 및 하단을 각각 1차 열처리하여 승온시키되, 상단의 온도가 하단의 온도보다 높도록 승온시켜 열처리하는 단계; 상기 열처리하는 단계 이후에, 상기 성장로의 상단 및 하단을 각각 2차 열처리하여 상기 1차 열처리 온도보다 높은 온도까지 승온시키되, 상단의 온도가 하단의 온도보다 높도록 승온시켜 II족 원소와 VI족 원소를 결합시키는 단계; 상기 결합시키는 단계 이후에, 상기 성장로의 상단 및 하단을 각각 3차 열처리하여 상기 2차 열처리 온도보다 높은 온도까지 승온시키되, 상단의 온도가 하단의 온도보다 높도록 승온시켜 II족 원소와 VI족 원소를 완전히 혼합시키는 단계; 및 상기 혼합시키

는 단계 이후에, 1.0 ~ 2.0mm/hr의 하강속도로 결정을 성장시키는 단계를 포함하는 수직 브리지만법을 이용한 묽은 자성 반도체 단결정의 제조방법을 제공함에 그 특징이 있다.

- [0025] 도 1은 본 발명의 일실시예에서 수직 브리지만법을 이용한 단결정의 성장에 사용하는 장치를 모식화하여 나타낸 것이다.
- [0026] 장치는 성장용 알루미늄 튜브, 2단 성장로, 온도 조절장치, 인하장치, 교류 전원장치를 포함하여 구성된다. 여기서 2단 성장로는 종래의 1단으로 제작된 성장로를 변형시킨 것으로서, 2단으로 구성됨으로써 온도 구배를 좀 더 치밀하게 조절할 수 있어 균일한 결정을 만들 수 있는 장점이 있다.
- [0027] 2단 성장로의 상단과 하단의 발열체는 동일한 실리콘이트(siliconit)를 사용하며, 두 발열체 사이는 두께가 0.5 ~ 2 mm, 바람직하게는 1 mm인 운모판을 사용하여 독립적으로 동작하도록 제작한다. 성장로의 상단과 하단 각각의 온도조절은 Pt/Pt-Rh(13%) 등과 같은 열전대를 사용하여 마이크로 컴퓨터 온도조절기로 온도를 제어한다. 그리고 성장로 안에서 고품질의 덩어리 단결정을 성장시키기 위하여 성장로를 고정시키고, 성장시키고자 하는 시료를 하강시키는 방법을 사용한다. 이러한 방법을 사용하기 위한 제작 구성은 모터의 회전축과 인하장치의 축을 웜(worm) 기어로 연결하며, 인하장치의 모터는 속도 조절장치를 부착하여 모터가 저속(1 mm/hr 이하)으로 회전하는 경우에도 안정된 회전을 하도록 한다.
- [0028] 이하, 본 발명의 수직 브리지만법을 이용한 묽은 자성 반도체 단결정의 제조방법을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [0029] 우선, 원료 물질을 혼합한 시료를 석영관 내부에 넣고 밀봉시킨다. 본 발명에서 사용하는 원료 물질로는 II족 원소 중 선택된 어느 하나, VI족 원소 중 선택된 어느 하나 및 Mn, Co, Cr, Fe, Ni 중에서 선택된 1종 또는 2종의 전이금속을 사용하는 것이 좋다. 보다 바람직하게는 II족 원소로 Cd, VI족 원소 Te를 선택하는 것이 좋다.
- [0030] 단결정을 성장하기 위한 밀봉과정은 먼저, 석영관의 끝을 시드(seed)가 형성되기 쉽도록 원추형으로 가공한다. 이것을 세척액 예를 들면, H₂O, K₂Cr₂O₇ 및 H₂SO₄혼합용액 속에 20 ~ 28시간 담갔다가 세척한 후 증류수 또는 알코올을 사용하여 여러 번 세척하여 건조시켜 사용한다. 다음으로, 원료인 II족 원소와 VI족 원소, 그리고 전이금속 물질이 용융상태에서 석영관 내부 벽과 반응하는 것을 방지하기 위하여 성장온도보다 높은 1100 ~ 1300℃의 온도에서 석영관 내부를 불투명하게 탄소 코팅하는 것이 중요하다.
- [0031] 원료 물질은 공기 중에서 쉽게 산화되므로 예를 들면, 5% HNO₃과 5% HCl로 산화피막을 제거한 후, 탄소 코팅한 석영관 속에 II족 원소 중 선택된 어느 하나, VI족 원소 중 선택된 어느 하나 및 Mn, Co, Cr, Fe, Ni 중에서 선택된 1종 또는 2종의 전이금속을 조성비에 따라 혼합한 시료를 5 ~ 7g 넣고 2×10^{-6} torr로 진공 배기하여 봉입한다. 이때, 원료 물질의 조성은 II족 원소 : 전이금속 : VI족 원소가 1-x : x : 1 몰비로 혼합하는 것이 좋다.
- [0032] 성장로 내부의 열대류 현상에 의한 온도변화를 줄이기 위하여 진공으로 봉한 성장용 석영관을 알루미늄 튜브에 넣고, 앰플이 기울어지는 것을 방지하기 위하여 알루미늄 튜브와 앰플 사이에 석영 링을 넣어 고정한 후 수동으로 내려 성장로 중앙에 위치시켜 결정성장 장치를 가동하면 성장을 위한 최적의 구성 요건이 된다.
- [0033] 본 발명의 일실시예에서 결정이 성장하는 2단 성장로의 온도 구배 결정은 도 2에 나타낸 바와 같이, 앰플의 시드(seed)가 위치하는 상단 성장로의 최고온부 온도는 전이금속의 조성비 변화에 따라 1100 ~ 1250℃로 변화시키고, 하단 성장로의 최고온부 온도는 700 ~ 900℃로 변화시켰을 때, 두 성장로의 중간 영역에서 단결정 성장에 알맞은 온도분포를 가지게 하는 상단 성장로의 최고온부 온도는 1150 ~ 1200℃이고, 하단 성장로의 최고온부 온도는 750 ~ 850℃이다. 이때, 결정 성장 영역에서 최적의 온도 기울기는 22 ~ 23℃/cm이다.
- [0034] 다음으로, 원료 물질을 넣고 밀봉시킨 석영관을 결정이 성장되는 2단 성장로의 중앙에 위치시키고 성장로를 가동시킨다. 여기서 2단 성장로의 중앙이란 2단 발열체의 깊이에 따른 온도구배 측정에서 결정된 최고온부 위치를 말한다(약 20 ~ 21cm).
- [0035] 다음으로, 2단 성장로의 발열체를 가열시키면서 온도구배를 조절하여 결정을 성장시키는데 크게 3개의 단계로 각기 다른 온도로 승온시켜 열처리한다.
- [0036] 먼저, 성장로의 상단 및 하단을 각각 1차 열처리하여 승온시키되, 상단의 온도가 하단의 온도보다 높도록 승온시켜 열처리한다. 여기서 1차 열처리는 성장로의 상단은 1℃/min로 550 ~ 650℃까지 승온시키고, 하단은 0.7℃/min로 200 ~ 300℃까지 승온시킨 후 4 ~ 6시간 유지시켜 열처리한다. 상단 성장로의 경우 예를 들어, Cd의 융점이 321.2℃, 비등점은 766± 2℃이고, Te의 융점이 449.8℃, 비등점이 989℃이므로 비등점 이상에서는 Cd의

증기압에 의해 석영관이 파괴될 위험이 있으나, 550 ~ 650℃에서 일정 시간동안 유지시키면 원료 물질이 액상으로 결합할 것으로 기대하였기 때문이다. 하단 성장로의 중심부 온도 200 ~ 300℃는 앰플의 시드가 위치하는 상단 성장로의 중심부의 온도인 550 ~ 650℃에 영향을 주지 않도록 전 구간에서 측정한 온도분포 측정치를 바탕으로 Gauss fit하여 결정하였다.

[0037] 다음으로, 열처리하는 단계 이후에, 성장로의 상단 및 하단을 각각 2차 열처리하여 상기 1차 열처리 온도보다 높은 온도까지 승온시켜 II족 원소와 VI족 원소를 결합시킨다. 여기서, 2차 열처리는 성장로 상단은 0.2 °C/min로 700 ~ 800℃까지 승온시키고, 하단은 0.4 °C/min로 350 ~ 400℃까지 승온시킨 후, II족 원소와 VI족 원소가 완전히 결합되도록 5 ~ 7시간 동안 유지시킨다. 그런 다음, 다시 성장로의 상단 및 하단을 각각 3차 열처리하여 상기 2차 열처리 온도보다 높은 온도까지 승온시켜 II족 원소와 VI족 원소가 완전히 혼합되도록 한다. 여기서, 3차 열처리는 성장로 상단은 1.0 °C/min로 1150 ~ 1200℃까지 승온시키고, 하단은 1.1 °C/min로 750 ~ 850℃까지 승온시킨 후 II족 원소와 VI족 원소가 완전히 섞이도록 0.5 ~ 2시간 동안 유지시킨다.

[0038] 다음으로, 인하장치를 가동시켜 1.0 ~ 2.0mm/hr의 하강속도로 결정을 성장시킨다. 보다 바람직하게는 1.4 ~ 1.5mm/hr의 하강속도로 설정하는 것이 좋다. 또한, 하강시킬 때 하단 전기로의 최고온부 위치(약 ~ 40cm)까지 하강시키는 것이 바람직하다. 이때, 결정성장 속도가 빠르거나 부위에 따라 다른 결정성장 속도를 가지게 되면 동경방향으로 열 흐름 분포에 의한 변형(strain)이 생겨 많은 전위결함을 유발시키게 되며, 또 반응 용기와 접촉면에서 새로운 핵이 생겨 다결정 혹은 (111)면으로 비틀림(twin)을 유발시키는 원인이 된다. 그러므로 양질의 단결정을 성장시키기 위해서는 1.0 ~ 2.0mm/hr, 바람직하게는 1.4 ~ 1.5mm/hr의 최적 성장조건을 유지하여야 한다.

[0039] 또한, 고온상태의 자성반도체 단결정이 급격히 냉각되게 되면 열응력에 의한 전위결함이 생겨나므로 결정성장이 완전히 끝난 후에도 0.8 ~ 1.2 °C/min, 바람직하게는 0.9 ~ 1.0°C/min로 일정 온도까지 서서히 냉각시킨 후 자연 냉각시키는 것이 좋다.

[0040] 마지막으로, 상기의 결정 성장 과정이 완료되면 석영관을 개봉하고 석영관 내부에 형성된 단결정을 빼내면 된다.

[0041] 본 발명의 일실시예에 따르면, II-VI족 반도체의 대표적인 시료인 CdTe의 양이온 자리에 Mn을 치환시킨 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 의 단결정은 Mn의 조성비가 $0.0 \leq x \leq 0.82$ 에서 첨가연광(zinc-blende) 구조를 가지며, Mn의 조성비가 증가함에 따라 격자상수는 감소하고, 띠 간격 에너지는 증가한다. 또한, 자기적 상변화의 경우, 저온에서 $x < 0.2$ 일에서 상자성(paramagnetic), $0.2 \leq x \leq 0.65$ 일 때 스핀 유리(spin glass), 그리고 $x > 0.65$ 일때 반강자성(antiferromagnetic) 성질로 변하게 된다.

[0042] 또한, 패러데이 회전 실험 결과 Mn의 조성비가 증가함에 따라 패러데이 회전이 커졌으며, Mn의 조성비가 38%에서 가장 큰 회전이 발생한다.

[0043] 한편, 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정을 사용하여 제작된 광 아이솔레이터를 나타낸다. 광 아이솔레이터는 한 쌍의 입사단자와 출사단자를 가지고, 입사단자에서 출사단자로 향하는 순방향의 광은 저 손실(이상적으로는 무손실), 출사 단자에서 입사단자로 향하는 역방향의 광은 고손실(이상적으로는 무한대의 손실)인 특성을 가져야 하며, 광을 결정된 방향만 투과시키는 광 수동부품으로서 원거리에서 생긴 반사광이 레이저, 광 증폭기 등의 광 능동부품으로 들어가 이들 동작을 불안하게 하는 것을 만드는 것을 방지할 목적 등으로 사용된다. 광 아이솔레이터의 동작 특성은 삽입손실(insertion loss)과 아이솔레이션(isolation)으로 나타낸다. 순방향으로 입사된 빛의 입사광의 세기(P_1)와 출사광의 세기(P_2)를 비교하여 데시벨(dB)로 나타낸다. 즉, 삽입손실 = $10 \log[P_2/P_1]$ 로 주어진다. 아이솔레이션은 역방향으로 입사된 빛의 입사광의 세기(P_4)와 출사광의 세기(P_3)를 비교한 값이다. 즉, 아이솔레이션(dB) = $10 \log[P_4/P_3]$ 로 주어진다. 삽입손실은 일반적으로 0.5 dB 정도인데 이는 가능한 적어야 좋다. 예를 들어, $Cd_{0.62}Mn_{0.38}Te$ 단결정의 경우 0.363 dB 정도의 삽입 손실을 보인다. 또한, $Cd_{0.62}Mn_{0.38}Te$ 단결정의 아이솔레이션은 45 dB 정도로서 광 아이솔레이터에서 가장 중요한 특성인데, 고속 광통신에서는 60 dB 이상의 아이솔레이션이 요구되며, 일반적으로 단일광 광 아이솔레이터를 설계할 때는 40 dB 정도를 고려한다.

[0044] 한편, 본 발명에 따르면 광 아이솔레이터로 응용되기 위해서는 45° 패러데이 소자가 필요한데, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정의 길이와 자기장의 세기를 변화시키면 45° 로 회전을 가능하게 할 수 있음을 알 수 있었다.

[0045] 본 발명의 수직 브리지방법을 이용한 자성 반도체 단결정의 제조방법에 따르면 2단 성장로를 이용함으로써 온도 구배를 좀 더 치밀하게 조절할 수 있어 균일한 결정을 만들 수 있으며, 간단한 한 번의 결정 성장 공정으로 고품질의 3원계 또는 4원계 자성 반도체 단결정을 제조할 수 있어 시간과 비용 면에서 혁신적인 생산성을 가져올 수 있는 장점이 있다.

[0046] 나아가, 본 발명의 성장 방법에 따라 제조된 고품질의 3원계 또는 4원계 자성 반도체 단결정은 패러데이 회전 효과가 우수하여 자기광소자로 적합하며, 광통신 분야에서 광 아이솔레이터 등의 우수한 자기광소자로 활용이 가능하다.

[0047] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0048] <실시예 1>

[0049] 3원계 자성 반도체 단결정의 제조

[0050] 본 발명자들은 CdMnTe 단결정을 성장하기 위하여, 먼저 앰플을 산소-프로판 불꽃으로 내경 9mm, 두께 1mm, 길이 12cm인 석영관의 끝을 시드가 형성되기 쉽도록 원추형으로 가공하였다. 이것을 세척액($H_2O : K_2Cr_2O_7 : H_2SO_4$)속에 24시간 담갔다가 세척한 후 증류수, 아세톤, 메탄올, 증류수 순서로 여러 번 세척하여 건조시켜서 사용하였다.

[0051] 이때, 원료인 Cd과 Te, 그리고 전이금속(Mn) 물질이 용융상태에서 석영관 내부 벽과 반응하는 것을 방지하기 위하여 성장온도 보다 높은 1300℃ 부근에서 성장관 내부를 완전히 불투명하게 탄소 코팅하여 사용하였다.

[0052] 원료 물질은 공기 중에서 쉽게 산화되므로 5% HNO_3 과 5% HCl로 산화피막을 제거한 후, 탄소 코팅한 석영관 속에 Cd(5N)과 Te(6N)을 Mn과 조성비에 따라 혼합하여 전체 질량이 6g정도인 시료를 넣어 2×10^{-6} torr로 진공 배기하여 봉입하였다.

[0053] 다음으로, 밀봉한 성장용 석영관을 알루미늄 튜브에 넣고, 앰플이 기울어지는 것을 방지하기 위하여 알루미늄 튜브와 앰플 사이에 석영 링을 넣어 고정한 후 수동으로 내려 성장로 중앙에 위치시켜 결정성장 장치를 가동하였다.

[0054] 다음으로, 결정 성장 성장로의 상단은 실온에서부터 1℃/min의 비율로 600℃까지 상승시킨 후 5시간 동안 유지하였고, 하단은 0.7℃/min의 비율로 250℃까지 상승시켜 상단 성장로와 같은 시간 동안 유지하였다. 이것은 상단 성장로의 경우 Cd의 융점이 321.2℃, 비등점은 $766 \pm 2^\circ C$ 이고, Te의 융점은 449.8℃, 비등점은 989℃ 이므로 비등점 이상에서는 Cd의 증기압에 의해 석영관이 파괴될 위험이 있으나, 600℃에서 일정시간동안 유지시키면 원료 물질이 액상으로 결합할 것으로 기대하였기 때문이다.

[0055] 다음으로, 성장로의 상단은 0.2℃/min의 비율로 760℃까지, 하단은 0.4℃/min의 비율로 374℃까지 상승시킨 후, Cd(5N)과 Te(6N)이 완전히 결합되도록 6시간 동안 유지하였다가, 다시 하단은 800℃(1.1℃/min)로 상단은 CdTe의 융점(1092℃)보다 58℃ 높은 1150 ~ 1200℃(1℃/min)로 온도를 올려서 Cd과 Te 및 Mn이 완전히 섞이도록 1시간 유지하였다. 그 후 인하장치를 가동시켜 1.43 mm/hr의 하강속도로 결정성장을 시작하였다. 마지막으로, 결정성장이 끝난 후 0.92℃/min 비율로 일정 온도까지 서서히 냉각시킨 후 자연 냉각하였다.

[0056] <실시예 2>

[0057] CdMnTe 단결정의 물성측정

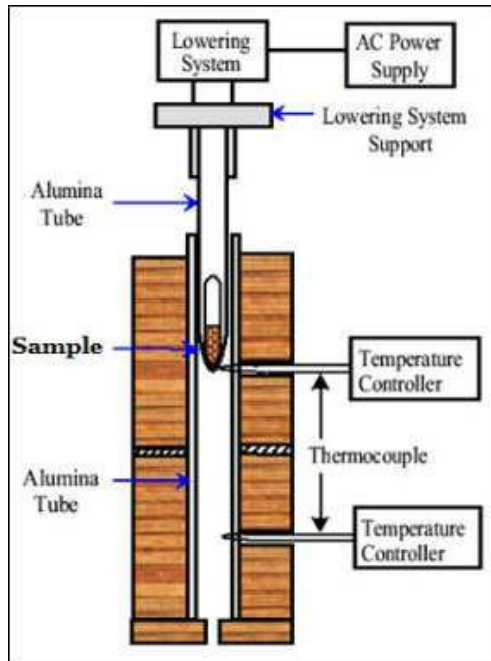
[0058] 본 발명자들은 상기 <실시예 1>과 같은 결정 성장 과정이 완료된 후, 석영관을 개봉하고 석영관 내부에 형성된 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 단결정에 대한 물성조사를 수행하여 자기광소자로 활용하기 위한 가능성을 결정하였다.

[0059] 결정구조와 조성비는 X-선 회절(X-ray diffraction)과 EPMA(electron probe microanalysis) 실험으로 결정하였다.

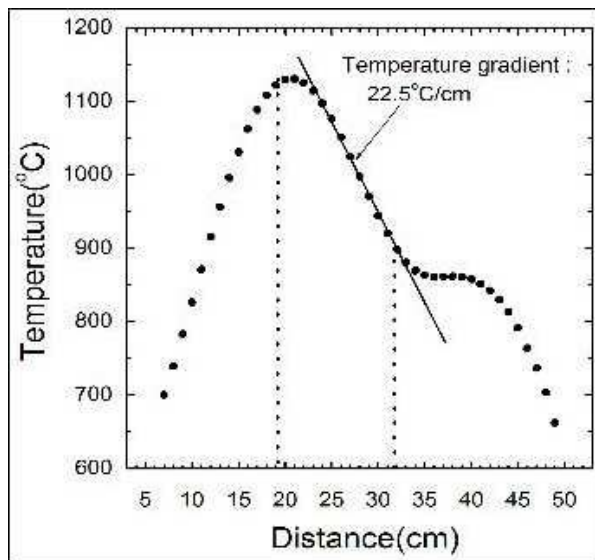
- [0060] XRD 측정결과로부터(도 4 참조), $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 단결정은 헵타렌석(zinc-blende) 구조의 덩어리 단결정으로 성장되었음을 확인하였다.
- [0061] 조성비에 따른 격자상수는 Mn의 조성비가 증가함에 따라 격자상수가 감소함을 보였으며, 이와 같이 격자상수가 감소하는 원인은 Mn의 공유 결합 반경(1.326Å)이 Cd(1.405Å)보다 작기 때문에 조성비가 증가할수록 격자상수는 감소하는 것으로 사료되었다.
- [0062] 또한, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 단결정의 조성비 x와 온도 변화에 따른 광흡수를 UV-visible spectrometer로 200 ~ 1200nm 영역에서 측정하여 에너지 띵 간격(band gap energy)을 조사하였다. 흡수계수 $\alpha = 2.303 \times$ 광학 밀도(optical density)/시료의 두께(d)로 주어지고, 시료의 두께(d)와 광학 밀도(O.D.)를 포톤 에너지(hv) 구간에 대입하여 $(\alpha hv)^2$ 과 (hv)의 관계를 이용하여 띵 간격 에너지를 구하였다.
- [0063] 그 결과, 도 5의 광흡수 스펙트럼을 참조하면, 조성비가 증가함에 따라 띵 간격 에너지가 증가함을 알 수 있었으며, 이것은 조성에 따라 격자상수가 감소하기 때문으로 사료된다. 한편, 저온(12K)에서 실온(300K)까지의 온도 변화에 대하여 온도가 증가함에 따라 띵 간격 에너지가 선형적으로 감소하는 것을 알 수 있었는데, 이것은 온도 증가에 따른 전자-포논 상호작용과 격자상수의 열적인 팽창효과에 의한 것으로 사료된다.
- [0064] <실시예 3>
- [0065] **CdMnTe 단결정 시료의 패러데이 회전 실험**
- [0066] 본 발명자들은 자기광학적 특성을 조사하기 위하여, 우선, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 단결정 시료를 직경 9mm, 두께 3mm로 절단하였다. 다음으로, 양면을 0.05 μm 의 알루미늄 분말을 이용하여 기계적으로 연마한 다음, 메탄올, 아세톤 및 초음파 세척과정을 거쳐 거울면으로 만들어 패러데이 회전 실험을 수행하였다. 도 6은 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 의 흡수단 근처에 파장을 고정시키고, 자기장의 세기에 따른 결정의 단위 두께당 패러데이 회전을 보여주고 있다.
- [0067] 그 결과, 도 6을 참조하면, 패러데이 회전 실험으로부터 CdTe의 회전은 자화 전류의 방향과 같은 방향인 양(+)이고, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 단결정은 음(-)으로 나타났으며, Mn의 조성비가 증가함에 따라서 패러데이 회전이 커지는 것을 확인하였으며, Mn의 조성비가 38% 일 때 가장 큰 회전이 발생하는 것을 확인하였다. 즉, Mn의 조성비가 38%(x = 0.38)까지는 회전이 증가하다가, 이후 감소하고 있음을 알 수 있었다. 자기장의 세기에 따라 회전각이 선형적으로 변하며, 그림에서 실선은 짜맞춘한 것으로서 기울기는 각 결정들의 Verdet 상수를 나타낸 것이다. 도 6으로부터 구한 Verdet 상수값은 x = 0.0, 0.11, 0.21, 0.38, 0.52, 0.65에 대하여 각각 0.03(850nm), 0.175(775nm), 0.204(715nm), 0.344(650nm), 0.193(600nm), 0.150(585nm) deg/cm G였다. 여기에서 650nm의 광원을 사용한 x = 0.38 결정의 Verdet 상수값이 가장 크다는 것을 알 수 있는데 가시광선 영역에서 ZnO(0.018, 404nm), ZnSe(0.004, 463nm), CdS(0.018, 536nm), Hoya glass(0.0042, 632.8nm), GaAs(0.005, 777nm) 등의 값보다 훨씬 커서 광 아이솔레이터 소자로서 활용이 가능할 것으로 판단하였다.
- [0068] 이러한 패러데이 회전 실험 결과로부터 가장 우수한 패러데이 회전 효과를 나타낸 $\text{Cd}_{0.62}\text{Mn}_{0.38}\text{Te}$ 단결정을 이용하여 광 아이솔레이터를 제작하였으며(도 7 참조), $\text{Cd}_{0.62}\text{Mn}_{0.38}\text{Te}$ 단결정의 경우 0.363 dB 정도의 삽입 손실을 보였으며, 아이솔레이션은 45 dB 정도로 나타났다.
- [0069] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 의한 결정 성장방법을 이용하면 우수한 자기광소자로 활용이 가능하다는 것을 알 수 있었다.
- [0070] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

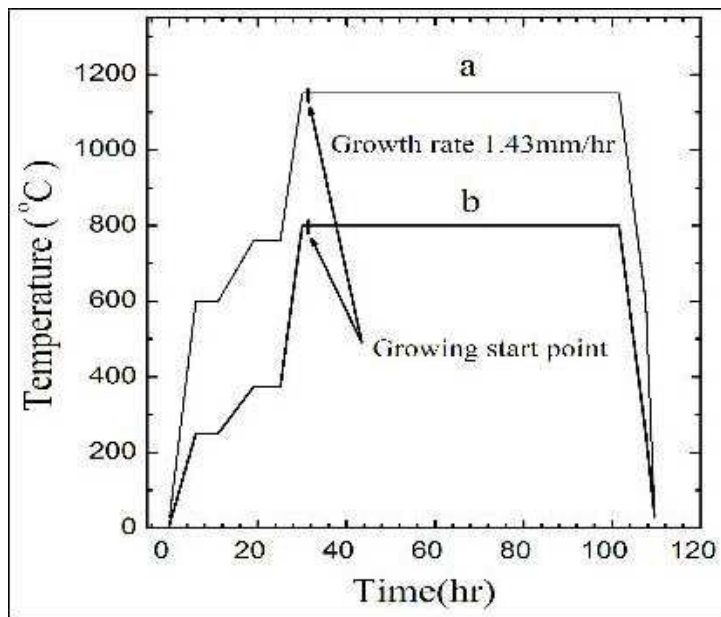
도면1



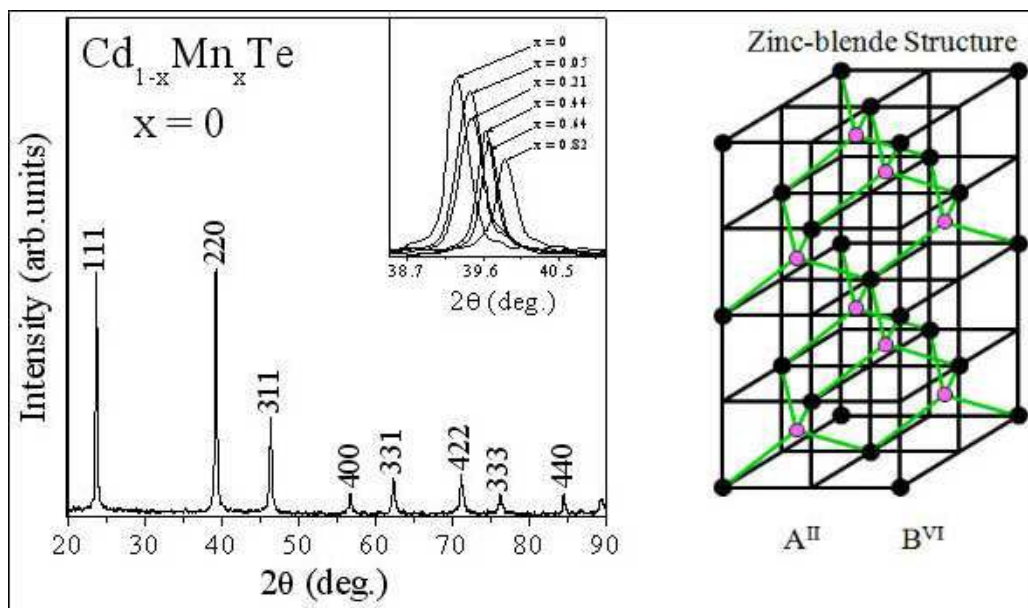
도면2



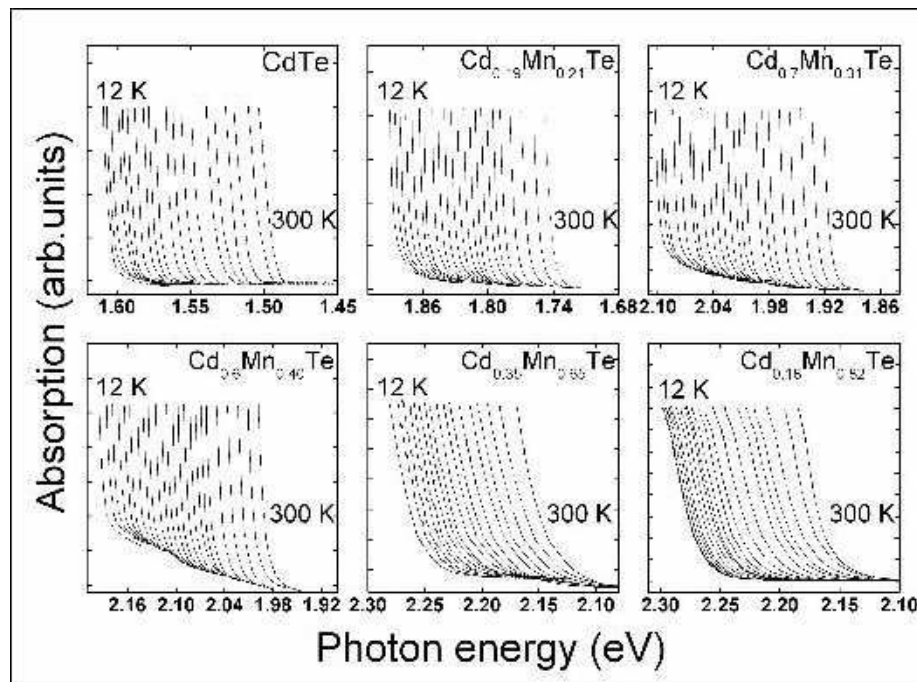
도면3



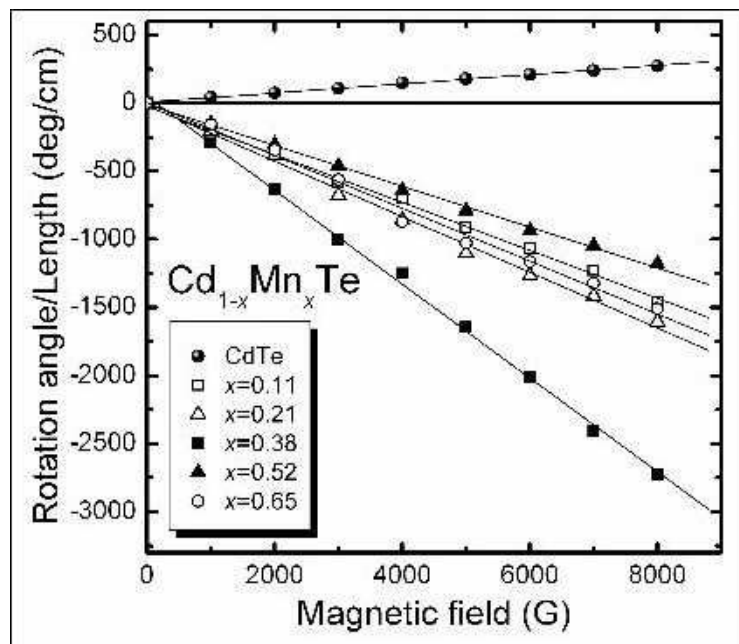
도면4



도면5



도면6



도면7

