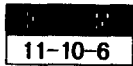


HVPE법으로 성장된 GaN 기판의 광학적 특성



Optical Properties of HVPE Grown GaN Substrates

김선태*, 문동찬**

(S. T. Kim, D. C. Moon)

Abstract

In this work, the optical properties of freestanding GaN single crystalline substrate grown by hydride vapor phase epitaxy (HVPE) were investigated. The low temperature PL spectrum in freestanding GaN consists of free and bound exciton emissions, and a deep DAP recombination around at 1.8 eV. The optically-pumped stimulated emission in freestanding GaN substrate was observed at room temperature. At the maximum power density of 2 MW/cm², the peak energy and FWHM of stimulated emission were 3.318 eV and 8 meV, respectively. The excitation power dependence on the integrated emission intensity indicates the threshold pumping power density of 0.4 MW/cm².

Key Words(중요용어) : GaN (질화갈륨), HVPE (hydride vapor phase epitaxy), GaN substrate (질화갈륨 기판), PL (광루미네선스), optically pumped stimulated emission (광여기 유도방출)

1. 서 론

최근 III-V족 질화물 반도체를 이용하여 청색부터 자외영역의 파장범위에서 동작하는 발광소자와 수광소자 및 고온·내환경 전자소자의 제작에 많은 관심이 모아지고 있다.^{1, 2)} 이들 전자소자를 제작하는데 있어 아직까지 GaN 기판이 상용화되지 않은 관계로 GaN와는 물리적 성질이 다른 사파이어 위에 AlN 또는 GaN 완충층 (buffer layer)을 형성한 후 그 위에 GaN를 성장하고 있다.¹⁻³⁾ 이와 같이 완충층을 사용하여 GaN를 성장하더라도 GaN와 사파이어 사이의 격자부정합 (약 13 %)과 열팽창계수 차이 (약 34 %)에 의하여 성장된 GaN 박막 내부에는 10⁸~10¹⁰ cm⁻² 정도의

결정결함이 존재한다. 이와 같은 결정결함은 발광소자의 발광효율은 물론 전자소자의 동작특성 향상에 있어 커다란 저해요인으로 작용한다. 또한 사파이어 기판은 절연체로서 소자의 뒷면 전극을 형성하는 것이 불가능하여 소자의 뒷면에 두 개의 전극을 만들고 있다. 따라서 소자 크기의 최소화는 물론 전류 주입효율을 높이기가 곤란하다. 특히 사파이어 기판 위에서 GaN는 사파이어의 basal plane에 대하여 30° 회전된 상태로 성장되기 때문에 레이저 발진에 필수적인 Fabry-Perrot 공진기를 다른 III-V족 LD에서와 같이 벽개하는 방법으로 제작하는 것이 어렵다.⁴⁾ 이와 같은 문제점들을 해결하기 위해서는 벌크 단결정 GaN를 기판으로 사용하여 homoepitaxy하여 소자를 제작하는 것이 바람직하다. 그러나 GaN는 용점이 2400 °C 이상이고 N의 분해압이 1500 K에서 약 1500 bar정도, 2000 K에서 25000 bar 정도로 매우 높아 통상적인 방법으로는 단결정을 성장하기가 곤란하여 아직까지 일정 면적의 기판이 상용화되지 않고 있다.⁵⁾

* : 대전산업대학교 재료공학과
(대전광역시 동구 삼성2동 305, Fax: 042-625-1485)
e-mail: stkim@hyunam.tnut.ac.kr

** : 광운대학교 전자재료공학과
1998년 7월 23일 접수, 1998년 9월 28일 심사완료
<'98 춘계학술회의에서 우수논문으로 추천됨>

따라서 이 연구에서는 HVPE (hydride vapor phase epitaxy)법을 이용하여 두께가 350 μm 이고, 면적이 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 인 단결정 GaN 기판을 제작하고, 제작된 GaN 기판의 광학적 성질을 조사하였다. 특히 실온에서 고밀도 광여기에 의한 유도방출 (stimulated emission)을 측정하여 우수한 동작 특성의 발광소자 제작을 위한 기판으로 응용 가능성을 제시하였다.

2. 실험방법

GaN 결정을 성장하기 위하여 수평형 대기압 HVPE장치를 사용하였다.⁶⁾ GaN의 성장을 위하여 두께가 350 μm 인 (0001) 면의 사파이어 기판을 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 크기로 절단한 후 유기 용매로 초음파 세척하여 사용하였으며, 완충층 없이 사파이어 기판 위에 직접 성장하였다. 수평형 3단 전기로의 850 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 온도 영역에 Ga를 담은 석영 보트를 설치하였고, 1020~1040 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 영역에는 사파이어 기판을 석영 판 위에 얹어 위치시켰다. 전기로의 온도가 성장온도에 도달하면 먼저 Ga이 놓여져 있는 영역에 HCl가스 30 ml/min와 질소가스 300 ml/min을 함께 주입하여 GaCl을 형성시킨 후 기판이 놓여져 있는 영역에 공급하였고, NH_3 를 250 ml/min으로 기판영역에 공급하여 사파이어 기판 위에 GaN을 성장하였다. GaCl의 배출구로부터 기판의 위치 혹은 HCl의 유량을 조절하여 60~100 $\mu\text{m/hr}$ 의 범위내에서 GaN을 성장하였다. 성장시간이 경과되면 HCl의 공급을 중지하고 질소와 NH_3 를 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도까지 공급하면서 전기로의 온도를 3~10 $^{\circ}\text{C/min}$ 의 속도로 냉각시켰다. GaN이 성장된 사파이어 기판은 다이아몬드 연마천을 사용하여 기계적인 방법으로 제거하였으며, substrate-free GaN 기판의 표면을 입경이 3 μm 와 1 μm 인 다이아몬드 slurry를 사용하여 경면 연마하였다.

제작된 GaN 기판의 결정성을 알아보기 위하여 X-선 회절 실험을 하였고, 광학적 성질은 광출력이 13 mW인 He-Cd 레이저를 광원으로 사용하여 10 K와 300 K의 온도에서 광루미네선스 (PL)를 측정하여 평가하였으며, 실온에서 Hall 효과를 측정하여 전기적 성질을 알아보았다. 광여기에 의한 표면발광 (surface emission)은 크기가 5mm x 5mm인 시료의 표면에 대하여 45 $^{\circ}$ 각도로 레이저 빔을 입사시키고, 시료로부터 방출되는 빛을 시료의 표면에 대하여 수직인 방향에서 검출하였다. 한편

단면발광 (edge emission)을 측정하기 위하여 GaN의 표면에 대하여 수직으로 벽개하여 폭이 1 mm가 되도록 시료를 준비하였다. 이와 같이 제작된 시료의 표면에 수직으로 레이저 빔을 입사시키고, 시료의 단면으로부터 방출되는 빛을 검출하였다. 여기 광원으로는 발진파장이 337 nm, 펄스의 반치폭이 6 ns이고, 주기가 20 Hz인 펄스 발진 질소레이저를 사용하였다. 레이저 출력은 시료의 표면에 약 0.5x0.5 mm^2 의 크기로 조사되었을 때 2 MW/cm^2 이었으며, 레이저와 시료 사이에 neutral density filter를 설치하여 시료 표면에 도달하는 광 밀도를 변화시켰다. 시료로부터 방출되는 빛을 수정렌즈를 이용하여 집광한 후 초점길이가 0.32 m인 단색광 분광기로 분광한 후 UV-enhanced CCD로 검출하였다.

3. 결과 및 고찰

HVPE법으로 제작된 freestanding GaN 기판의 X-선 회절도를 그림 1에 나타내었다. GaN 기판으로부터 X-선 회절은 34.730 $^{\circ}$, 72.935 $^{\circ}$ 및 126 $^{\circ}$

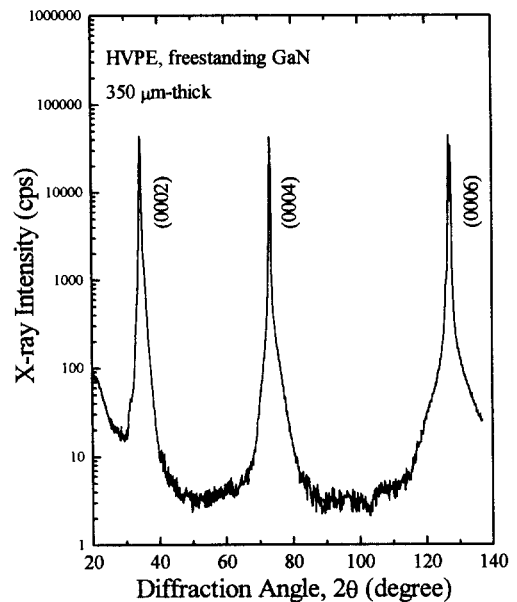


Fig. 1. XRD pattern of freestanding GaN.

그림 1. Freestanding GaN의 XRD 패턴.

부근의 위치에서 회절강도가 거의 같은 세 개의 피크가 나타났다. 이들 피크는 각각 육방정 GaN의 c축 방향에 해당하는 (0002), (0004) 및 (0006)면으로부터의 회절에 의한 것이다.⁷⁾ 또한 (0006)면의 회절선은 $K\alpha_1$ 선과 $K\alpha_2$ 선으로 분리되었다. 제작된 GaN 기판은 c 축 방향으로 배향된 단결정 상태임을 알 수 있으며, (0006)면의 $K\alpha_1$ 선의 회절각으로부터 구하여진 격자상수는 $c_0=5.185 \text{ \AA}$ 로서 벌크 GaN 단결정의 격자상수 $c_0=5.1856 \text{ \AA}$ 과 비교된다.⁵⁾ 이와 같은 단결정 GaN 기판의 (0002)면에 대한 이중 X-선회절 특성곡선의 반치폭은 650 arcsec 이었다.

한편, 제작된 기판에 대하여 실온에서 Hall 효과를 측정한 결과 전기전도형은 n형이었고, 전기비저항은 $0.02 \ \Omega \cdot \text{cm}$ 이었으며, 캐리어 이동도와 농도는 각각 $283 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 와 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

그림 2는 freestanding GaN 기판에 대하여 10 K의 온도에서 측정한 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. PL 스펙트럼은 에너지 갭 부근에서 여기자(exciton)와 관련된 발광과 1.8 eV 부근에서의 깊은 준위에 의한 발광으로 구성되었다. 에너지 밴드 갭 부근에서 주된 발광은 3.472 eV에서 나타났으며, 이

피크의 반치폭은 6 meV이었다. 이는 중성 도너에 속락된 여기자의 소멸에 의한 발광 (I_2)으로서 벌크 GaN기판 위에 homoepitaxy한 GaN에서 관찰된 I_2 발광 에너지와 일치한다.^{8, 9)} 많은 연구자들에 의하여 GaN에서 중성 도너에 구속된 여기자와 관련된 발광이 3.470 eV 부근에서 보고되었다.¹⁰⁾ 한편, GaN의 결정 결함에 의한 깊은 준위 사이의 재결합발광은 2.2 eV 부근에서 황색발광이 관찰되고 있으나,¹⁰⁾ 본 실험에서는 1.8 eV 부근에서 나타났다. GaN에서 2.2 eV 부근의 깊은 준위를 형성하는 원인에 대해서는 몇 가지가 제시되고 있지만, GaN에서 1.8 eV 부근의 발광 원인은 밝혀져 있지 않다. 단지 Khasanov 등이 N, P, Cd 및 Mg 등의 불순물 원자를 이온 주입시킨 GaN에 대하여 1.7 eV 부근의 발광을 관찰하고, 결정결함과 관련이 있을 것으로 추정하였다.¹¹⁾ 본 연구에서 제작한 GaN는 결정의 성장속도가 비교적 빠른 HVPE법으로 성장한 관계로 많은 결정결함이 존재할 것으로 예상되며, 이로 인하여 1.8 eV 부근에서 깊은 준위에 의한 발광이 나타난 것으로 여겨진다. GaN 기판에서 관찰된 1.8 eV 발광 원인을 규명하기 위한 연구가 현재 진행 중에 있으며 향후 발표될 것이다. 한편, 결정의 품질이 좋지 않거나 불순물이 첨가된 경우 3.27 eV 부근에서 얇은 준위를 형성하고 있는 도너와 억셉터 쌍(DAP)의 재결합에 의한 발광과 또는 복제에 의한 발광이 세분되어 나타난다.¹⁰⁾ 그러나, 본 실험에서 제작한 GaN 단결정 기판에서는 3.27 eV 부근에서 특이한 발광을 관찰할 수 없었다. 에너지 갭 부근에서의 여기자 관련 발광에 대하여 Lorentzian함수를 이용하여 curve-fitting한 결과를 그림 3에 나타내었다. 에너지 갭 부근의 여기자 관련 PL 스펙트럼은 세 개로 잘 구분되어 짐을 알 수 있다. I_2 (peak 2) 보다 약 18meV 낮은 에너지에서 나타난 발광은 (peak 1) 중성 억셉터에 구속된 여기자와 관련된 재결합에 의한 것이며, I_2 보다 5.7 meV 높은 에너지 쪽에서 나타난 발광은 자유여기자 A의 소멸에 의한 (peak 3) 것이다. 저온에서 GaN의 에너지 갭을 3.502 eV로 하면 자유여기자 A의 결합에너지는 약 24 meV가 된다.

300 K의 온도에서 여기 광밀도를 변화시키며 표면발광 스펙트럼을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 표면발광은 GaN의 에너지 갭에 해당하는 3.4 eV에서 주되게 나타났으며, 여기 광밀도가 변화하여도 이 발광 피크의 위치와 반치폭이 변화되지 않는 자

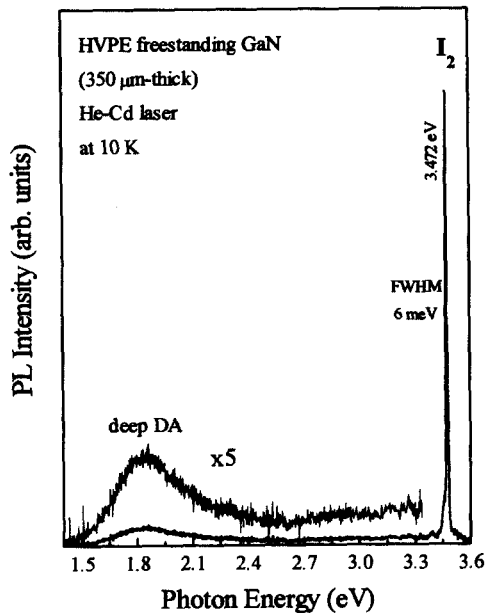


Fig. 2. PL spectrum measured at 10 K.
그림 2. 10 K의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼.

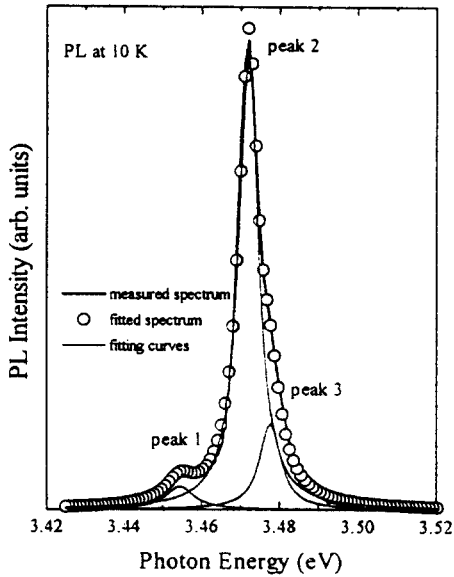


Fig. 3. Lorentzian curve fit on the excitonic emission in PL spectrum.

그림 3. 광루미네선스 스펙트럼의 엑시톤 발광에 대한 Lorentzian curve fit.

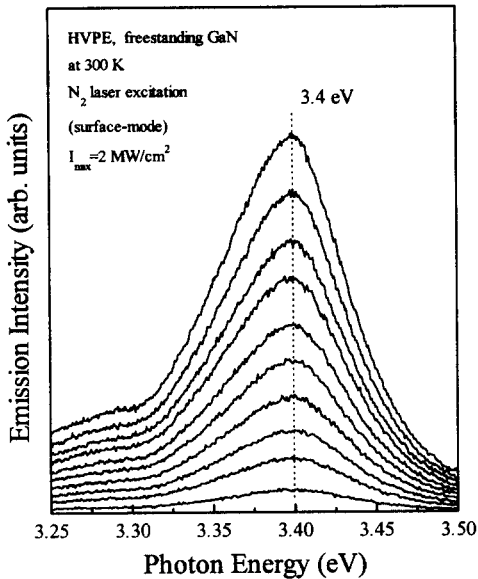


Fig. 4. Surface emission spectra from GaN at 300 K.

그림 4. 300 K에서 GaN의 표면 발광 스펙트럼.

연방출 (spontaneous emission)의 특성을 나타내었다. 그림 5는 300 K의 온도에서 여기 광밀도를 변화시키며 측정된 단면발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기 광밀도가 $0.3 I_{max}$ 보다 작은 경우에는 3.39 eV에서 에너지 밴드 갭 부근 재결합과 3.26 eV에서 낮은 준위의 DAP 재결합에 의한 발광만이 관찰되

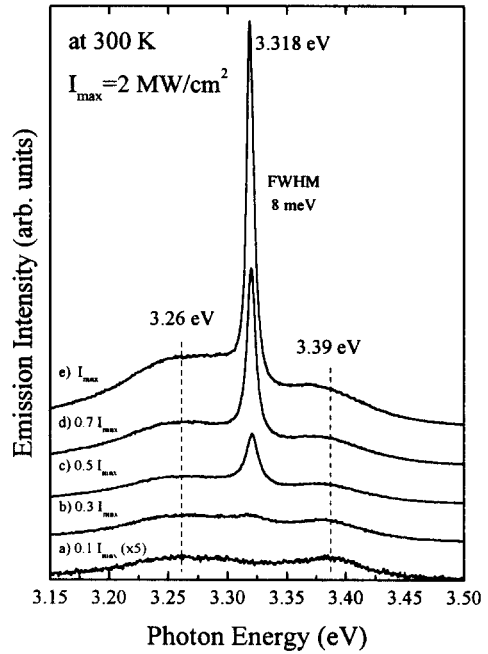


그림 5. 300 K에서 GaN의 단면 발광 스펙트럼.

Fig. 5. Edge emission spectra from GaN at 300 K.

었다. 여기 광밀도가 $0.3 I_{max}$ 이상에서 에너지갭 부근 발광과 DAP 발광 사이에서 새로운 발광 피크가 관찰되었다. 여기 광밀도가 증가함에 따라 이 발광 피크의 강도가 급격하게 증가하였고, 피크의 반치폭이 감소함과 동시에 $2 \text{ meV}/(\text{MW}/\text{cm}^2)$ 의 속도로 낮은 에너지 쪽으로 이동하였다. 이와 같은 성질은 유도방출 (stimulated emission)을 의미한다.^{12, 13)} 최대의 광밀도 ($I_{max}=2 \text{ MW}/\text{cm}^2$)에서 유도방출 피크의 반치폭은 8 meV이었고, 피크의 위치는 3.3183 eV이었다. 그림 6은 여기 광밀도에 따른 적분 발광강도 사이의 관계를 나타낸 것이다. 여기 광밀도가 증가함에 따라 적분 발광강도가 급격하게 증가하는 경향을 보였다. 적분 발광강도와 여기 광밀도 사이의

약 0.4 MW/cm^2 이었다. 광여기에 의한 III-V족 질화물반도체의 특성 평가는 주로 사파이어 기판 위에 성장한 박막에 대하여 이루어졌으며,^{13, 14)} 기판으로부터 독립된 벌크 GaN의 특성은 잘 알려져 있지 않다. Dingle 등은¹²⁾ 2 K 온도에서 침상 GaN 단결정의 유도방출과 레이저 발진을 보고하였으며,

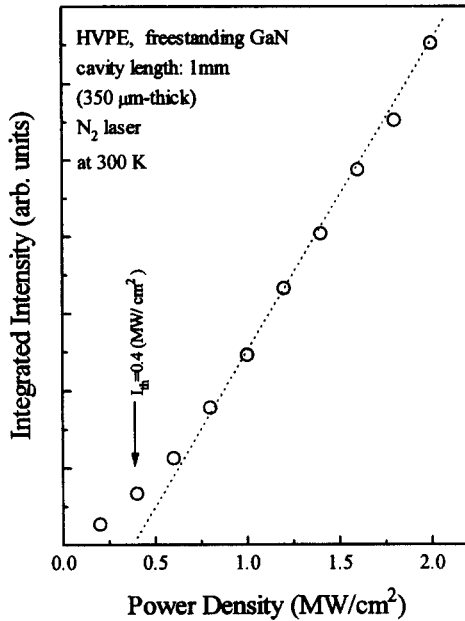


그림 6. 입사 여기 광밀도와 적분발광강도의 관계.
Fig. 6. Incident optical power density vs. integrated emission intensity.

Cingolani 등은¹⁵⁾ 10 K의 온도에서 침상결정의 유도방출특성을 보고하였다. 이와 같이 벌크 형태의 GaN 결정에 대한 유도방출은 저온에서 관찰되었을 뿐, 실온에서의 특성은 잘 알려져 있지 않다. 단지 Naoi 등이¹⁶⁾ 크기가 0.2 mm인 침상 GaN 위에 MOCVD법으로 homoepitaxy된 GaN에 대하여 0.86 MW/cm^2 의 임계밀도를 보고하였고, Molnar 등이¹⁷⁾ HVPE법으로 성장된 후막 GaN에 대하여 1.8 MW/cm^2 의 임계밀도를 보고하였다. 이와 같은 사실 즉, MOCVD법으로 사파이어 기판 위에 성장한 박막 GaN 단독층과 homoepitaxy된 GaN 및 후막 GaN에 비하여 유도방출에 필요한 여기 광밀도의 임계치가 작은 사실로부터 HVPE법으로 제작한 freestanding GaN는 어느 정도 우수한 품질의 것임

을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 HVPE법으로 두께가 $350 \mu\text{m}$ 이고, 면적이 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 인 freestanding GaN 단결정 기판을 제작하여 광학적 성질을 조사하였다. 10 K 온도에서 PL 스펙트럼은 에너지 밴드 갭 부근에서 자유여기자 A의 소멸에 의한 발광, 중성 도너에 속박된 여기자의 소멸에 의한 발광 (I_2) 및 중성 억셉터에 구속된 여기자와 관련된 재결합 발광 (I_1)과 1.8 eV 부근에서 깊은 준위에 의한 발광으로 구성되었다. 한편, freestanding GaN에 대하여 실온에서 광여기에 의한 유도방출을 관찰하였다. 에너지 갭 부근발광과 얇은 준위의 DAP 재결합 발광 사이에서 유도방출에 의한 발광이 현저하게 나타났다. 여기 광밀도가 증가함에 따라 유도방출 피크의 반치폭이 감소하고 발광 강도가 증가하였으며, 유도방출 발광피크는 $2 \text{ meV}/(\text{MW}/\text{cm}^2)$ 로 낮은 에너지 쪽으로 이동하였다. $I_{\text{max}}=2 \text{ MW}/\text{cm}^2$ 에서 유도방출 피크의 반치폭은 8 meV이었고, 피크의 위치는 3.318 eV이었으며, 유도방출을 얻기에 필요한 여기광 밀도의 임계치는 $0.4 \text{ MW}/\text{cm}^2$ 이었다.

이와 같은 광학적 성질을 갖는 GaN 단결정 기판은 GaN 박막을 homoepitaxy 성장하기 위한 기판으로 사용될 수 있을 것으로 기대되며, 아울러 homoepitaxy를 기본으로 레이저 발진에 필수적인 공진기를 벽개에 의하여 쉽게 제작할 수 있을 것으로 여겨진다.

감사의 글

이 연구는 LG종합기술원의 위탁연구비와 1997년도 대전산업대학교 기성회 연구비 지원에 의하여 이루어진 것임을 밝히며 이에 감사드립니다. 아울러 연구가 진행되는 동안 물심양면으로 도움을 주신 중경ENG의 조호걸 사장님께도 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Morkoc, Potential application of III-V nitride semiconductors, Mat. Sci. Eng. Vol. B 46, pp. 137-146, 1997.

2. M. A. Khan, M. S. Shur, GaN based transistors for high temperature applications, *Mat. Sci. Eng. Vol. B* 46, pp. 69-73, 1997.
3. S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Spring-Verlag, Heidelberg) 1997.
4. F. A. Ponce and D. P. Bour, Nitride based semiconductors for blue and green light-emitting devices, *Nature* Vol. 386, pp. 351-359, 1997.
5. I. Grzegory, J. Jun, M Bockowski, St. Krukowski, M. Wroblewski, B. Lucznik and S. Porowski, III-V nitrides-Thermodynamics and crystal growth at high N₂ pressure, *J. Phys. Chem.* Vol. 56, no. 3/4, pp. 639-647, 1995.
6. 김선태, 문동찬, 홍창희, HVPE법에 의한 GaN 성장과 특성, *한국재료학회지*, Vol. 6, pp. 457-461, 1996.
7. JCPDS Minor Collection, #2-1078, Gallium Nitride.
8. K. Pakura, A. Wyszoloda, K. P. Korona, J. M. Baranowski, R. Stepniewski, I. Grzegory, M. Bochowski, J. Jun, S. Krukowski, M. Wroblewski, and S. Porowski, *Solid State Commun.* Vol. 97, no. 11, pp. 919-922, 1996.
9. H. Teisseyre, M. Leszczyński, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakura, J. L. Robert, B. Beaumont, P. Gilbert, M. Vaille, and J. P. Faurie, *Semicond. Sci. Technol.* Vol. 12, pp. 240-243, 1997.
10. I. Akasaki and H. Amano, Basic optical properties, photoluminescence and cathodoluminescence of GaN and AlGa_N, *Properties of Group III Nitrides (edited by J. H. Edgar)*, (INSPEC, London) pp. 222-230, 1994.
11. I. S. Khasanov, A. V. Kuznetsov, A. A. Gippius, and S. A. Semiletov, Cathodoluminescence of GaN doped by the ion implantation method, *Sov. Phys. Semicond.* Vol. 17, no. 2, pp. 187-190, 1983.
12. R. Dingle, K. L. Shaklee, R. F. Leheny, and R. B. Zetterstorm, Stimulated emission and laser action in gallium nitride, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 19, no. 1, pp. 5-7, 1971.
13. H. Amano, T. Asahi, and I. Akasaki, Stimulated emission near ultraviolet at room temperature from a GaN film grown on sapphire by MOVPE using an AlN buffer layer, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 29, no. 2, pp. L205-L206, 1990.
14. M. A. Khan, D. T. Olson, J. M. Van Hove, and J. Kuznia, Vertical cavity, room-temperature stimulated emission from photo-pumped GaN films deposited over sapphire substrates using low-pressure metalorganic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 58, no. 14, pp. 1515-1517, 1991.
15. R. Cingolani, M. Ferrara, and M. Lugara, Electron-hole plasma generation in gallium nitride, *Solid State Commun.* Vol. 60, no. 9, pp. 705-708, 1986.
16. Y. Naoi, S. Kurai, T. Abe, S. Ohmi, and S. Sakai, Stimulated emission from a photopumped homoepitaxial GaN grown by MOCVD on bulk GaN prepared by sublimation method, *1st Int. Conf. Nitride Semicond.* SP-6, 1995.
17. R. J. Molnar, R. Aggarwal, Z. I. Liao, E. R. Brown, I. Melngailis, W. Gotz, L. T. Romano, and N. M. Johnson, Optoelectronic and structural properties of high-quality GaN grown by hydride vapor phase epitaxy, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 395, pp. 189-194, 1996.