

인듐량에 따른 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 박막의 에너지밴드갭 변화

Energy-band-gap Variation of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Thin Films with Indium Composition

박기철¹, 마대영^{1,a}

(Ki Cheol Park¹ and Tae Young Ma^{1,a})

Abstract

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys with 20-nm-thickness were deposited onto Mg:GaN/AlN/SiC substrates by MOCVD at 800 °C. TMGa, TMIIn and NH_3 were used as the precursor of gallium, indium and nitrogen, respectively. The mole ratio of indium in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films varied between 0 and 0.2. The energy-band-gaps of the films were obtained from the photoluminescence and cathodoluminescence peaks. The mole ratios of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films were calculated by applying Vegard's law to XRD results. The energy-band-gap versus indium composition plot for $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys were well fit with a bowing parameter of 2.27.

Key Words : $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys, Photoluminescence, Cathodoluminescence, Vegard's law, Bowing parameter

1. 서론

넓은 에너지밴드갭을 갖는 III족 질화물은 광소자의 중요한 소재[1-3]로서 주목받아 왔다. 최근에는 고밀도 광저장소자, 고출력 청색 및 녹색 발광 다이오드(LED) 등의 개발과 함께 광전자공학에 대한 연구자들의 관심이 더욱 확대되고 있다[4,5]. III족 질화물 중 (Al, In)GaN 합금 박막은 가시광에서 자외선영역에 이르는 넓은 영역의 광방출특성을 나타낸다. 그러나 고효율 LED제조에 어려움에 의해 현재까지는 InGaN LED만 상용화되고 있다.

GaN을 기반으로 하는 LED는 동작온도의 범위가 넓고 방사선의 영향을 받지 않는다는 장점이 있다. 이 LED들은 주로 GaN과 InN을 기반으로한 ternary 합금으로 만들어진다[7,8]. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 합금 박막은 원자구성비에 따라서 에너지밴드갭이 크게 달라진다. 따라서 LED 및 레이저 다이오드의 활성막으로 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 을 사용할 경우, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 에 포함된 갈륨(Ga) 및 인듐(In)의 량을 조절함으로써 방

출되는 빛의 파장을 자외선에서 녹색까지 변화시킬 수 있다. In의 량이 증가함에 따라 band gap bowing과 stokes shift에 의한 에너지 변위가 나타나지만, 일반적으로 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 의 에너지밴드갭은 In의 량에 따라 감소하며 InN과 GaN 사이에 존재하는 것으로 알려져 있다[9-14]. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막의 특이한 에너지밴드갭 변화에 대해서 여러 연구팀에서 연구결과를 발표[9-14]한 바 있으나 여전히 논쟁거리로 남아있다. 지금까지 발표된 bowing parameter는 1.0~5.0 사이의 값[11-14]을 갖는다. 연구팀간의 bowing parameter 차이는 측정에 사용한 막의 두께, 질 등이 다르기 때문이다. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막의 bowing parameter는 이론적으로 해석할 수 없으며 단지 측정결과에 의해 추론될 뿐이다. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막의 광특성을 이해하기 위해서는 에너지밴드갭 변화 등에 대한 더 정확한 연구가 이루어져야 한다.

본 연구에서는 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ LED의 접촉부분 저항성을 개선하기 위해 capping layer로 사용하는 20 nm 두께의 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 박막을 증착하고, In량에 따른 에너지밴드갭 변화를 XRD와 PL측정을 통하여 조사하였다. 20 nm 두께의 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 박막을 PL측정하면, 밴드갭에 의한 피크와 결함에 의한 피크가 중첩된 넓은 피크가 관찰된다. 본 연구에서는 가우

1. 경상대학교 전기전자공학부 및 공학연구원 (경남 진주시 가좌동 900)

a. Corresponding Author : tyma@gnu.ac.kr

접수일자 : 2009. 6. 9

1차 심사 : 2009. 6. 17

심사완료 : 2009. 7. 20

시안분포함수를 사용하여 PL 피크를 분리하였으며, 피크 해석의 타당성을 확인하기 위하여 cathodoluminescence (CL) 측정결과와 비교하였다. 실험을 통하여 $In_xGa_{1-x}N$ 막의 In량과 에너지밴드갭 사이의 관계식을 구하고 기존에 발표된 결과들과 비교하였다.

2. 실험 및 측정

SiC 기판 위에 AlN막과 Mg:GaN막을 각각 100 nm 및 1000 nm 성장시킨 후 그 위에 $In_xGa_{1-x}N$ 막을 증착하였다 ($In_xGa_{1-x}N/Mg:GaN/AlN/SiC$). 모든 막은 metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) 법으로 성장시켰으며, trimethylgallium (TMGa), trimethylindium (TMIn), bis-cyclopentadienyl (Cp2Mg) 및 NH_3 를 Ga, In, Mg 및 N의 전조 (precursor)로 사용하였다. $In_xGa_{1-x}N$ 막의 증착온도는 800 °C였으며 두께는 20 nm였다. 상온에서 Photoluminescence (PL) 측정을 통하여 $In_xGa_{1-x}N$ 막의 에너지밴드갭을 구하였다. He-Cd laser ($\lambda = 325$ nm)를 여기광원으로 사용하였으며, GaAs 센서로 PL 세기를 측정하였다. GaAs 센서의 노출시간은 200 ms이었다. X-ray diffraction (XRD)결과를 이용하여 $In_xGa_{1-x}N$ 막내에 포함된 In의 몰비를 구하였다. Vegard's law를 적용하여 In 몰비를 계산하였다. PL 결과를 CL 결과와 비교하여 분석의 신뢰성을 검토하였다.

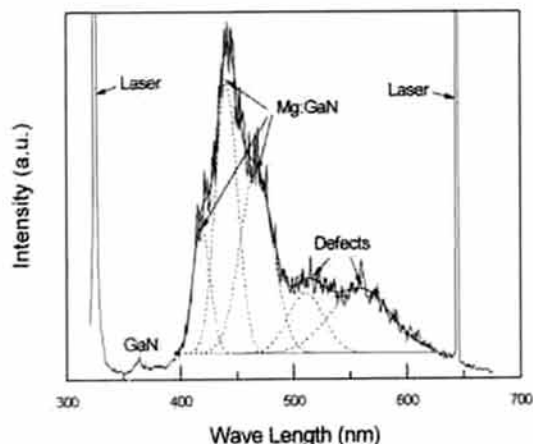


그림 1. AlN/SiC 위에 증착된 Mg:GaN막의 PL 스펙트럼.

Fig. 1. PL spectrum of Mg:GaN films deposited on AlN/SiC.

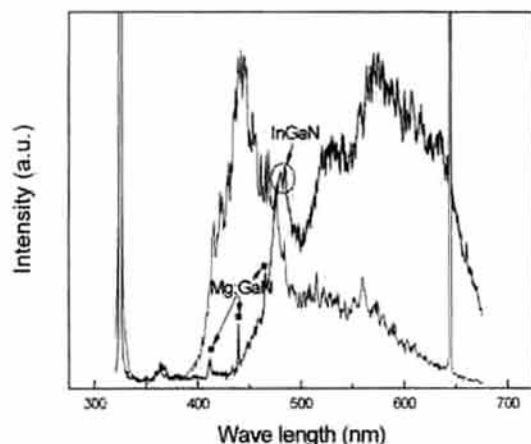


그림 2. Mg:GaN/AlN/SiC 위에 증착된 $In_xGa_{1-x}N$ 막의 PL 스펙트럼.

Fig. 2. PL spectrum of $In_xGa_{1-x}N$ films deposited on Mg:GaN/AlN/SiC.

3. 결과 및 고찰

먼저 $In_xGa_{1-x}N$ 막의 아래에 증착되는 Mg:GaN막의 PL특성을 조사하였다. 그림 1은 Mg:GaN/AlN/SiC막의 PL측정결과이다. PL피크를 가우시안분포함수로 분해한 결과 364 nm (3.4 eV), 418.7 nm (2.96 eV), 441.1 nm (2.81 eV), 467.3 nm (2.65 eV)로 분리되었다. 364 nm는 GaN의 전도대에서 가전자대로 천이하는 전자에 의한 PL이며, 418.7 nm, 441.1 nm 및 467.3 nm는 donor-acceptor pair (DAP), $Mg_{Ga}-V_N$ complex에 의한 PL 피크로 추정된다. 그 외 500 nm 이상에서 나타나는 PL 피크는 GaN에 존재하는 결함에 의한 것으로 보인다 [15,16]. 그림 2는 $In_xGa_{1-x}N/Mg:GaN/AlN/SiC$ 막의 PL결과 중 하나를 Mg:GaN/AlN/SiC막의 PL측정결과와 중첩하여 나타낸 것이다. Mg:GaN에서 방출된 것으로 보이는 피크 (367 nm, 416 nm, 440 nm, 466.5 nm)와 $In_xGa_{1-x}N$ 의 피크 (479.8 nm, 484.8 nm) 그리고 $In_xGa_{1-x}N$ 의 결함에 의한 피크 (500 nm 이상)가 관측되었다. Mg:GaN에서 방출되는 빛은 $In_xGa_{1-x}N$ 을 거치면서 그 세기가 급격히 감소하였다. 그림 2의 방법으로 $In_xGa_{1-x}N$ 과 Mg:GaN에서 방출되는 PL 피크를 구별하였다.

그림 3은 $In_{0.12}Ga_{0.88}N$ 막의 PL 피크이다. $In_{0.12}Ga_{0.88}N$ 막의 두께가 20 nm로 매우 얇기 때문인지 PL피크가 선명하지 않았다. 가우시안분포함수를 사용하여 PL피크를 커브피팅하고 피팅한 곡선의 중심값을 피크값으로 결정하였다. 중심값 480 nm

의 주피크와 439 nm의 작은 피크로 분리되었다. 480 nm의 피크가 InGaN의 밴드갭 천이에 피크로 생각된다. In량이 다른 샘플들의 PL 측정결과도 그림 3과 유사한 형태를 나타냈다. 가우시안분포함수로 분리한 피크 중 주피크를 통해 InGaN의 에너지밴드갭을 구하였다.

가우시안함수분리로 해석한 PL결과의 타당성을 확인하기 위하여 CL측정을 하고 그 결과들을 비교하였다. 그림 4는 $In_{0.91}Ga_{0.09}N$ 막의 PL 및 CL결과를 비교하여 나타낸 것이다. CL의 경우 PL에 비해

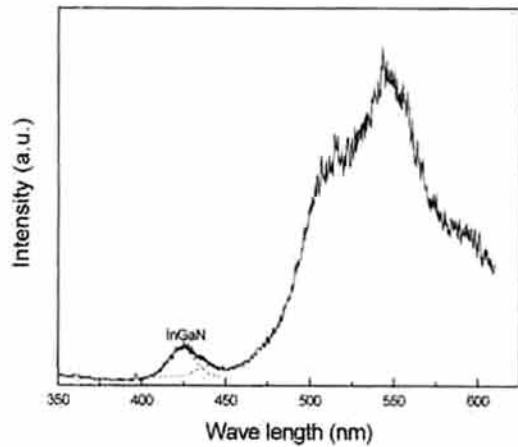


그림 3. 가우시안 분해한 $In_{0.91}Ga_{0.09}N$ 막의 PL 피크.
Fig. 3. Gaussian-resolved PL peaks of $In_{0.91}Ga_{0.09}N$ film.

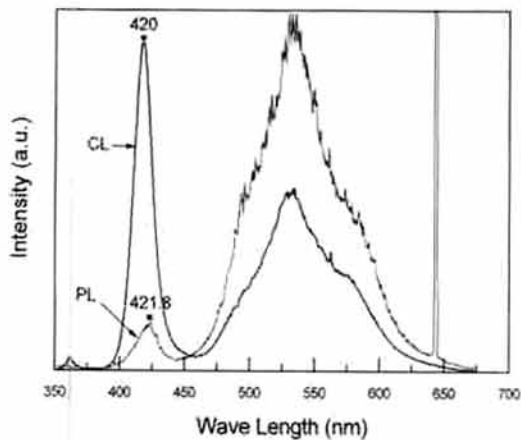


그림 4. $In_{0.91}Ga_{0.09}N$ 막의 PL과 CL 스펙트럼의 비교.
Fig. 4. Comparison between PL and CL spectrum of $In_{0.91}Ga_{0.09}N$ film.

표 1. $In_xGa_{1-x}N$ 막의 PL 및 CL 결과 요약.

Table 1. Summary of PL and CL results of $In_xGa_{1-x}N$ films.

Sample #	CL		PL	
	Peak (nm)	Energy (eV)	Peak (nm)	Energy (eV)
1	423.2	2.93	426.4	2.91
2	423	2.93	426.8	2.91
3	420	2.95	421.8	2.94
4	415	2.99	414.8	2.99
5	405.5	3.06	406	3.06
6	377.9	3.28	376.9	3.29

유연한 피크모양을 보였으나, 피크의 중심값이나 반폭치는 PL의 결과와 차이를 보이지 않았다. 그리고 CL 결과에서는 Mg:GaN에 의한 피크가 관측되지 않았다. 이것은 CL에서 사용하는 전자파의 침투깊이가 PL에서 사용하는 자외선보다 얇기 때문이라고 생각된다. CL피크와의 비교결과, 본 논문에서 $In_xGa_{1-x}N$ 막의 밴드갭 천이로 추정된 PL 피크가 타당한 것으로 판단되었다. 표 1에 $In_xGa_{1-x}N$ 막의 PL 및 CL 측정결과를 요약하였다. 중심피크값의 오차가 1% 이하임을 알 수 있다.

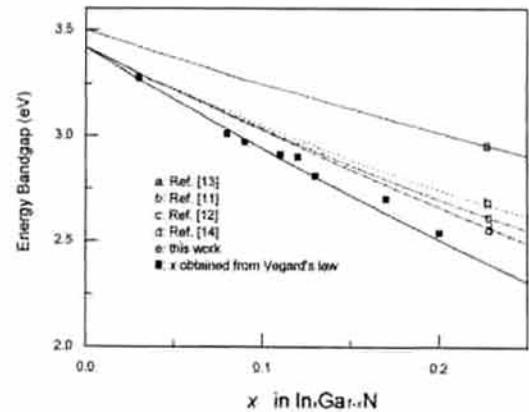


그림 5. In 성분 에 따른 PL 피크로 구한 $In_xGa_{1-x}N$ 막의 에너지밴드갭.

Fig. 5. Energy-band-gap of $In_xGa_{1-x}N$ films determined by PL peak energy as a function of In composition.

두 화합물을 합금하면 합금의 격자상수가 화합물의 몰비에 따라 두 물질의 격자상수 사이에서 선형적으로 변하는 것으로 알려져 있으며, 이것을 Vegard's law[17]라고 한다. 여러 연구자들이 [18,19] Vegard's law를 이용하여 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 에 포함된 In의 양을 구하고 그 정확성을 확인한 바 있다. 본 연구에서도 Vegard's law를 이용하여 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막의 In량을 구하였다. 그림 5에 Vegard's law로 구한 In의 양과 PL피크에서 구한 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 의 에너지밴드갭과의 관계를 그래프로 나타냈다. 기존에 발표된 모델식들을 같이 나타냈다. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 의 에너지밴드갭은 InN과 GaN의 중간 값을 갖으며 아래의 식으로 표현된다.

$$E_{h_{\text{Ga}_x\text{N}}}(x) = (1-x)E_{\text{GaN}} + xE_{\text{InN}} - bx(1-x) \quad (1)$$

여기서 x 는 In의 몰비, E 는 각 물질의 에너지밴드갭 그리고 b 는 bowing parameter를 뜻한다. GaN의 에너지밴드갭은 약 3.42 eV로 이견이 없으나, InN의 경우 연구자에 따라서 상이한 에너지밴드갭이 보고된 바 있다. InN 에너지밴드갭의 경우, 기존에는 약 1.9 eV로 알려 있었으나 최근에는 0.7 eV로 수정되고 있다[20]. 1.9 eV 이하의 에너지밴드갭을 갖는 InN합금이 있다는 것은 InN의 에너지밴드갭이 1.9 eV 이하임을 의미한다. 초기에 발표된 InN막의 경우 결함이 많아 반송자인 전자의 농도가 10^{20} cm^{-3} 을 초과하였다. 최근에는 에피성장기술이 발달하여 전자농도가 10^{18} cm^{-3} 이하로 낮아졌다. 이런 InN막의 질 차이가 발표된 에너지밴드갭 차이의 원인으로 생각된다. 본 실험에서는 0.7 eV를 InN의 에너지밴드갭으로 적용하였다. Bowing parameter는 In량과 에너지밴드갭사이의 비선형성을 보완하기 위한 값으로, 측정치를 커브 피팅하여 구한다. 연구자마다 bowing parameter에 차이를 보이는데, 이는 bowing parameter가 x 의 범위 및 막의 두께에 따라 달라지기 때문이다. 본 연구에서 얻은 bowing parameter는 2.27이었다. 20 nm 두께의 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 의 에너지밴드갭은 아래의 식으로 표현된다.

$$E_{h_{\text{Ga}_x\text{N}}}(x) = 3.42 - 4.92x + 2.27x^2 \quad (2)$$

본 연구의 결과는 Wu 등[14]이 얻은 식과 가장 유사하다. Wu 등이 얻은 bowing parameter는 1.43으로 본 연구보다 낮았다. Wu 등은 사파이어기판을 사용하였으며, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막의 두께를 240 nm로

증착하였다. 본 실험에서는 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 의 두께를 20 nm로 낮추었으며, SiC를 기판으로 사용하였다. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막의 경우 strain에 의해 에너지밴드갭이 변하는 것으로 알려져 있다[10]. 본 실험에서 Wu 등의 결과와 비교하여 bowing parameter가 증가한 이유는 얇은 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막의 두께에 의해 strain이 증가하였기 때문으로 생각된다. 본 연구는 In 몰비 $0 < x < 2.0$ 범위에서 수행한 결과이다. 최근에 연구되고 있는 장파장 녹색 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막의 경우 In 몰비가 3.0 이상으로 확대되어야 하며 이때 bowing parameter는 본 연구의 결과와 다른 값을 나타낼 수도 있다. 본 연구의 결과가 Ga-rich $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막의 전 분야에 적용될 수는 없지만, 자외선부터 녹색영역의 LED개발을 위한 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막의 설계에는 도움이 될 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 20 nm 두께의 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 박막을 Mg:GaN/AlN/SiC 기판 위에 증착하고 In 몰비에 따른 에너지밴드갭 변화를 조사하였다. 상온에서 PL측정을 통하여 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막의 에너지밴드갭을 구하였다. Vegard's law를 XRD결과에 적용하여 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막에 포함된 In의 몰비를 구하였다. PL결과를 CL결과와 비교하여 측정의 신뢰성을 검토하였다. CL의 경우 PL에 비해 유연한 피크모양을 보였다. 피크의 중심값이나 반폭치는 오차 1% 이하의 유사한 값을 보였다. GaN의 에너지밴드갭을 3.42 eV, InN의 에너지밴드갭을 0.7 eV로 두고 bowing parameter를 구하였다. 본 연구에서 얻은 bowing parameter는 2.27로 기존의 연구결과보다 낮았다. 본 실험에서 증착한 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막의 경우 얇은 두께에 의해 bowing parameter가 증가한 것으로 생각된다. 본 연구의 결과는 InGaLED개발을 위한 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 막의 설계에 도움을 줄 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] C. Miao, H. Lu, X. Z. Du, Y. Li, R. Zhang, and Y. D. Zheng, "InGaN/GaN multi-quantum-well planar metal-semiconductor-metal light-emitting diodes", *Electron. Lett.*, Vol. 44, p. 441, 2008.
- [2] S.-C. Hsu, C.-Y. Lee, J.-M. Hwang, J.-Y.

- Su, D.-S. Wu, and Horng, R.-H., "Enhanced light output in roughened GaN-based light-emitting diodes using electrodeless photoelectrochemical etching", *IEEE Photonics Technology Lett.*, Vol. 18, p. 2472, 2006.
- [3] N. F. Gardner, G. O. Müller, Y. C. Shen, G. Chen, S. Watanabe, W. Götz, and M. R. Krames, "Blue-emitting InGaN-GaN double-heterostructure light-emitting diodes reaching maximum quantum efficiency above 200 A/cm^2 ", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, p. 243506, 2007.
- [4] M.-K. Kwon, I.-K. Park, J.-Y. Kim, J.-O. Kim, B. J. Kim, and S.-J. Park, "Gradient doping of Mg in p-Type GaN for high efficiency InGaN-GaN ultraviolet light-emitting diode", *IEEE Photonics Technology Lett.*, Vol. 19, p. 1880, 2007.
- [5] S. Korçak, M. Kemal Öztürk, S. Çörekçi, B. Akaoglu, H. Yu, M. Çakmak, S. Sağlam, S. Özçelik, and E. Özbay, "Structural and optical properties of an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ nanostructure", *Surface Science*, Vol. 601, p. 3892, 2007.
- [6] J.-K. Sheu, Y. S. Lu, M.-L. Lee, and W. C. Lai, "Enhanced efficiency of GaN based LEDs with periodic textured Ga-doped ZnO transparent contact layer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, p. 263511, 2007.
- [7] K. S. Kim, J. K. Son, S. N. Lee, Y. J. Sung, H. S. Paek, H. K. Kim, M. Y. Kim, K. H. Ha, H. Y. Ryu, O. H. Nam, T. Jang, and Y. J. Park, "Characteristics of long wavelength InGaN quantum well laser diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, p. 101103, 2008.
- [8] S.-N. Lee, J. K. Son, H. S. Paek, Y. J. Sung, K. S. Kim, H. K. Kim, H. Kim, T. Sakong, Y. Park, K. H. Ha, and O. H. Nam, "High-power AlInGaN-based violet laser diodes with InGaN optical confinement layers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, p. 091109, 2008.
- [9] F. B. Naranjo, M. A. Sánchez-García, F. Calle, E. Calleja, B. Jenichen, and K. H. Ploog, "Strong localization in InGaN layers with high In content grown by molecular-beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, p. 231, 2002.
- [10] M. D. McCluskey, C. G. Van de Walle, C. P. Master, L. T. Romano, and N. M. Johnson, "Large band gap bowing of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, p. 2725, 1998.
- [11] C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, N. A. El-Masry, and L. H. Robins, "Optical band gap dependence on composition and thickness of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 0.25$) grown on GaN", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, p. 2566, 1999.
- [12] C. Wetzel, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, H. Katoh, H. Amano, and I. Akasaki, "Optical band gap in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ($0 < x < 0.2$) on GaN by photoreflection spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, p. 1994, 1998.
- [13] A. F. Wright and J. S. Nelson, "Bowling parameters for zinc-blende $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ and $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, p. 3051, 1995.
- [14] W. Walukiewicz, S. X. Li, J. Wu, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu, and William J. Schaff, "Optical properties and electronic structure of InN and In-rich group III-nitride alloys", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 269, p. 119, 2004.
- [15] S. Fu, J. Chen, H. Zhang, C. Guo, W. Li, and W. Zhao, "Characterizations of GaN film growth by ECR plasma chemical vapor deposition", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 311, p. 3325, 2009.
- [16] X. Y. Meng, Y. H. Zhang, and W. Z. Shen, "Exciton localization effect in Mn-implanted GaN by photoluminescence measurements", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 404, p. 1222, 2009.
- [17] 한봉희, "X선 회절", 반도체출판사, p. 469, 1990.
- [18] J. Wu, E. E. Haller, H. Lu, and William J. Schaff, "Small band gap bowing in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ alloys", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, p. 4741, 2002.
- [19] M. Ferhat, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, "Gap bowing and Stokes shift in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys: First-principle studies", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, p. 1394, 2002.
- [20] J. Wu and W. Walukiewicz, "Band gaps of InN and group III nitride alloys", *Superlattices and Microstructures*, Vol. 34, p. 63, 2003.