

## N<sub>2</sub> flow rate가 GaN 박막의 특성에 미치는 영향

### Effect of N<sub>2</sub> flow rate on properties of GaN thin films

허광수, 박민철, 명재민

(Kwang-Soo Huh, Min-Chul Park, Jae-Min Myoung)

#### Abstract

Effect of N<sub>2</sub> flow rate on properties of GaN thin films grown by plasma-enhanced molecular beam epitaxy (PEMBE) was discussed to optimize the quality of thin films. It was found that at low N<sub>2</sub> flow rate indicating high III/V flux ratio, the growth rate of GaN thin films was controlled by N<sub>2</sub> flux, and at high N<sub>2</sub> flow rate the growth rate was not controlled by N<sub>2</sub> flux any longer. It was also found that III/V flux ratio affected film quality. The film grown at higher N<sub>2</sub> flow rate showed low background carrier concentration, higher carrier mobility, and narrow FWHM in band-edge emission of low temperature PL. It is thought that the film in more Ga flux region was grown by 2-dimensional layer-by-layer growth mode, and the film in more nitrogen region was grown by 3-D island growth mode. All samples exhibited a good crystallinity.

**Key Words** : GaN, MBE, N<sub>2</sub> flow rate, flux ratio, growth mode.

#### 1. 서 론

GaN는 직접 천이형의 넓은 밴드갭 에너지를 가지고 있는 III-V족 화합물 반도체로서 LED(Light Emitting Diode)나 LD(Laser Diode)와 같은 광소자 재료로서 활발히 연구되고 있다. Metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE)의 방법으로 성장시킨 GaN는 이미 광소자로서 상용화되었으나[1], molecular beam epitaxy (MBE)에 의해 성장시킨 박막은 그 연구가 아직까지 많이 떨어지는 실정이었다. 그러나 최근에 MBE에 의한 GaN의 연구가 많이 진행되면서 박막의 질이 MOVPE 방법에 비교할 수 있을 정도가 되었다. MBE 방법에 의한 GaN 박막의

최적 성장조건을 찾기 위하여 기판의 온도변화, 기판의 종류변화, 기판의 nitridation 방법 변화, Ga flux 변화 등에 따른 박막의 특성에 대한 여러 가지 실험들이 행해져 왔다.[2-5]

본 실험에서는 PEMBE를 이용하여 질소 가스의 flow rate를 변화시킴으로서 Ga과 N flux의 상대적인 비를 조절하여 그에 따른 GaN 박막의 특성을 살펴보고자 하였다.

#### 2. 실험

Turbomolecular pump가 장착되고, 액체질소로 냉각되는 plasma-enhanced MBE를 이용하여 GaN 박막이 성장되었다. 챔버의 기본 압력은  $\sim 10^{-10}$  Torr 였으며, 박막 성장중의 압력은 질소가스의 flow rate 변화에 따라  $2 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$  Torr에서 유지하였다. Ga source로는 effusion cell을 사용하였고, 질소 source로는 고순도의 질소가스(99.9999%)를 자체 제

---

연세대학교 금속공학과  
(서울특별시 신촌동 연세대학교,  
Fax : 82-2-312-5375  
E-mail : hksoo@yonsei.ac.kr)

작한 rf plasma source를 통하여 공급하였다. 박막 성장 중 기판의 온도는 750 °C로 유지하였다. Ga cell temperature를 고정시켜 Ga의 flux를 일정하게 유지하였고, 플라즈마 파워를 고정시킨 상태에서, N<sub>2</sub> flow rate를 mass flow controller(MFC)를 이용하여 각각 1, 2, 3 sccm으로 변화시켜, III/V ratio를 조절하였다.

기판으로는 sapphire (0001)면 위에 MOVPE로 성장시킨 GaN template를 아세톤과 메탄올에 각각 150 °C에서 5분간 세척한 것을 사용하여 GaN와 sapphire 사이의 lattice mismatch와 thermal mismatch의 영향을 배제시키고 성장 변수인 III/V ratio의 영향만을 고려할 수 있도록 하였다.

Alpha-step을 통하여 박막의 두께를 측정하였다. Hitachi S-4200 SEM(scanning electron microscopy)를 통하여 박막의 표면형상을 살펴보았다. DCXRD(double crystal x-ray diffractometer)를 통하여 박막의 결정성을 살펴보았으며, 박막의 전기적 특성은 박막 위에 고순도 Indium을 접촉시켜 van der Pauw method로 Hall 측정을 통해 살펴보았다. 광학적 특성은 9 K의 온도에서 325 nm 파장의 He-Cd laser를 이용한 PL(photoluminescence) 측정을 통하여 살펴보았다.

### 3. 결과

#### 3.1 Growth rate

성장 시간에 따른 박막의 두께를 측정하여 박막의 성장 속도를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 N<sub>2</sub> flow rate가 커질수록 박막의 성장 속도가 점점 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 flow rate가 2 sccm

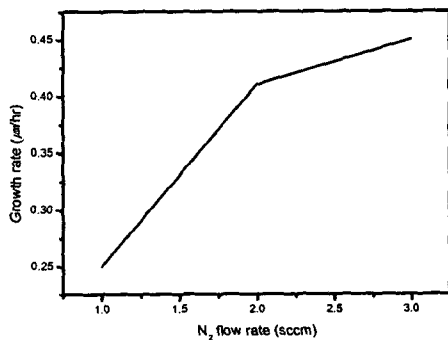


그림 1. N<sub>2</sub> flow rate에 따른 박막 성장 속도  
Fig. 1. Variation of growth rate of GaN thin films as a function of N<sub>2</sub> flow rate

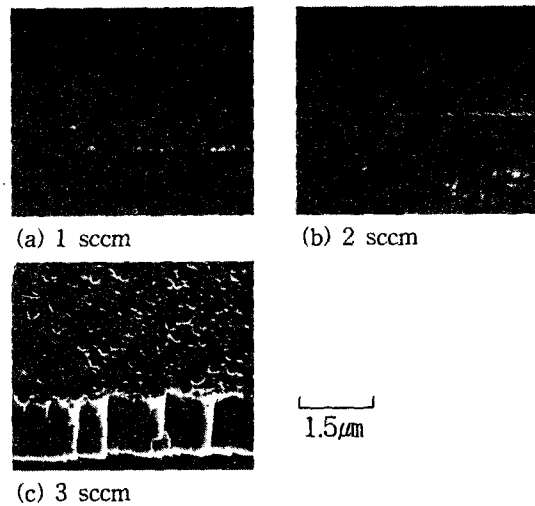


그림 2. N<sub>2</sub> flow rate를 (a) 1 sccm (b) 2 sccm (c) 3 sccm으로 변화시켰을 때의 SEM images.  
Fig. 2. Surface and cross sectional SEM image for different N<sub>2</sub> flow rates of (a) 1 sccm (b) 2 sccm (c) 3 sccm, respectively.

을 지나가면서 박막 성장 속도가 점점 수렴해 가는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 N<sub>2</sub> flow rate가 낮을 때에는 N<sub>2</sub> flux가 GaN 박막 성장 속도를 지배하고, N<sub>2</sub> flow rate가 높을 때에는 Ga flux가 박막 성장 속도를 지배한다는 것을 의미한다.

#### 3.2 Surface Morphology

그림 2는 N<sub>2</sub> flow rate가 각각 (a) 1 sccm (b) 2 sccm (c) 3 sccm인 경우에 대한 SEM 사진을 나타낸 그림이다. N<sub>2</sub> flow rate가 작을 때에는 (a)와 (b)에서와 같이 평탄한 표면형상을 보이나, N<sub>2</sub> flow rate가 클 때에는 (c)와 같이 거친 표면형상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 Ga flux가 높을 때에는 기판에서 Ga 원자의 step flow가 향상되어 박막이 2차원 성장을 하게 되고, (c)와 같이 질소의 flux가 많을 때에는 3차원 island 성장을 하면서 pit 들이 많이 생기는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 지금까지 연구되어 왔던 다른 결과와 동일한 경향을 보인다.[5,6] 그림에서 질소의 flow rate가 높은 (b)의 경우가 (a)의 경우보다 박막의 표면형상이 더 평탄한 것은 Ga 과 N의 flux 비가 거의 1:1에 가까와 박막 표면에서 원자들의 표면 확산이 더 잘 일어나기 때문으로 생각된다.

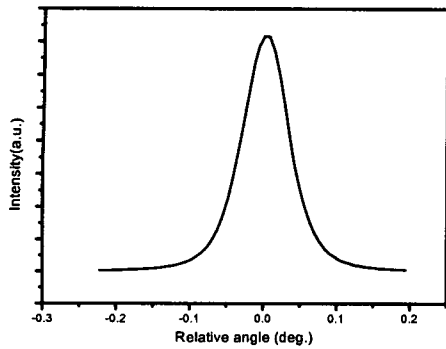


그림 3. 1 sccm에서의 x-ray rocking curve.  
Fig. 3. X-ray rocking curve of GaN thin film grown at 1 sccm N<sub>2</sub> flow rate.

### 3.3 Crystallinity

1 sccm의 N<sub>2</sub> flow rate에서 성장시킨 GaN 박막의 double crystal x-ray rocking curve를 그림 3에 나타내었다. Peak의 FWHM은 N<sub>2</sub> flow rate에 관계없이 약 4.5 arcmin으로 모두 우수한 결정성을 보였다. 이것은 sapphire 위에 MOVPE에 의해 성장시킨 GaN template를 기판으로 썼기 때문에 기판과 박막 사이의 lattice mismatch에 의한 효과가 배제되었기 때문이다.

### 3.4 Electrical Properties

N<sub>2</sub> flow rate 변화에 따른 GaN 박막의 전기적 특성을 그림 4에 나타내었다. N<sub>2</sub> flow rate가 1 sccm으로 낮을 때에는  $1.7 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$  정도의 낮은 carrier concentration을 나타내고 있다. N<sub>2</sub> flow rate가 점점 증가할수록 carrier concentration이 점점 증가하여, N<sub>2</sub> flow rate가 3 sccm 일 때에는  $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ 까지 background concentration이 증가함을 알 수 있다. 이 결과는 N<sub>2</sub> flow rate가 증가할수록 donor로 작용하는 defect들이 점점 많아져서 auto doped carrier concentration이 증가하는 것을 나타내며, 이것은 Ga과 N의 stoichiometry 차이에 의해 GaN 박막이 3차원 성장을 하기 때문이다.

박막의 carrier mobility도 그림 3에 함께 나타나 있다. N<sub>2</sub> flow rate가 1 sccm인 시편에서 mobility가 75.4 cm<sup>2</sup>/V·s로 가장 크게 나타났고, N<sub>2</sub> flow rate가 가장 큰 시편에서 mobility가 가장 작게 나타났다. 이러한 사실로 볼 때, PEMBE에 의해 성장된 GaN 박막의 전기적 특성은 Ga과 N의 비에 큰 영향을 받

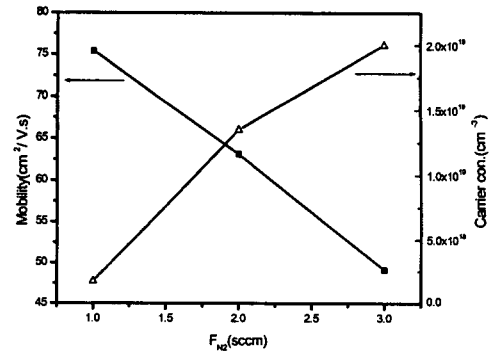


그림 4. N<sub>2</sub> flow rate에 따른 GaN 박막의 전기적 특성 변화.  
Fig. 4. Electrical properties of GaN thin films with different N<sub>2</sub> flow rates.

는다는 것을 알 수 있다.

### 3.5 Optical Properties

그림 5는 GaN 박막의 광학적 특성 변화를 9K에서의 PL측정을 통해 나타낸 것이다. N<sub>2</sub> flow rate가 1 sccm일 때의 시편은 ~3.48 eV에서 band-edge emission을 나타내고 있다. 이 emission은 exciton bound to neutral donor의 재결합에 의하여 생성된 peak이라고 여겨진다. 이 peak의 FWHM은 ~12 meV 정도로 매우 작아서 이 조건, 즉 flux ratio가 작아서 Ga rich 영역일 때 GaN 박막이 우수한 광학적 성질을 가진다는 것을 알 수 있다. N<sub>2</sub> flow rate가 2 sccm일 때의 시편 역시 ~3.48 eV에서 exciton bound to neutral donor의 재결합에 의하여 band-edge emission peak이 생성되지만 FWHM이 ~52 meV로 상당히 큰 값을 가지는 것으로 보아 광학적 성질이 나빠진다는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 살펴본 SEM 결과와 일치하지 않는 바, 이에 대한 추가적인 연구가 요구된다. 또한 ~2.2 eV에서 deep level emission에 의해서 생성되는 yellow luminescence peak을 비교해 봤을 때, N<sub>2</sub> flow rate가 1 sccm일 때가 yellow luminescence의 강도가 더 작다. 이와 같이 Ga flux가 많을 때 약한 yellow luminescence가 나타나는 결과는 Ga vacancy에 의해 yellow luminescence가 생긴다는 이전의 연구와 일치한다.[7]

N<sub>2</sub> flow rate가 3 sccm일 때는 band-edge emission peak이 ~3.42 eV에서 나타난다. 이것은

## 참고 문헌

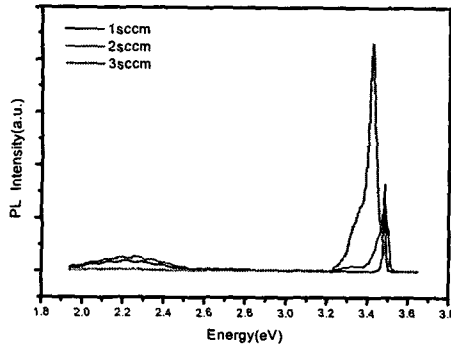


그림 5. 서로 다른 N<sub>2</sub> flow rate에서 성장시킨 GaN 박막의 9K에서의 PL 스펙트럼.

Fig. 5. PL spectra at 9 K of GaN thin films grown at different N<sub>2</sub> flow rates.

박막의 3차원 성장에 의해 생성된 구조적 결함들과 관련이 있을 것으로 생각되며[8], 정확한 peak의 발생 원인에 대해서는 추후 연구가 필요하다.

또한 N<sub>2</sub> flow rate가 2 sccm일 때와 3sccm일 때의 시편에서는 ~3.3 eV에서 donor-to-acceptor pair (DAP) transition이 나타남을 알 수 있다. 이러한 사실은 Ga flux가 적은 경우에 Ga vacancy에 의해 acceptor가 생성되면서 DAP transition peak이 나타난 것이라 생각할 수 있다.[9]

## 4. 결론

N<sub>2</sub> flow rate를 변화시켜 GaN 박막의 특성을 살펴본 결과 1 sccm의 N<sub>2</sub> flow rate, 즉 Ga rich 영역에서 박막의 표면형상과 전기적, 광학적 특성이 우수하게 나타났다. 이는 Ga rich 영역에서 Ga 원자의 step flow가 향상되어 박막이 2차원 성장을 하기 때문에 박막의 내부 결함들이 줄어들었기 때문이다. 이와 반대로 N rich 영역에서는 박막의 3차원 성장에 의해 표면형상과 전기적, 광학적 특성이 나쁘게 나타난다. 박막의 결정학적 특성은 기판에 GaN template를 사용하였기 때문에 모두 우수하게 나타났다.

## 감사의 글

본 연구는 2000년도 연세대학교 교내 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

- [1] S. Einfeldt, U. Birke, C. Thomas, M. Fehrer, H. Heinke, D. Hommel, "Plasma assisted molecular beam epitaxy growth of GaN", Mater. Sci. Eng. B 50, pp12-15, 1997.
- [2] R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene, "Heteroepitaxial wurtzite and zinc-blende structure GaN grown by reactive-ion molecular beam epitaxy: Growth kinetics, microstructure, and properties", J. Appl. Phys. 73(1), pp189-204, 1993.
- [3] F. Widmann, G. Feuillet, B. Daudin, and J. L. Rouviere, "Low temperature Sapphire nitridation: A clue to optimize GaN layers grown by molecular beam epitaxy", J. Appl. Phys. 85(3), pp1550-1555, 1999.
- [4] Y. Cho, Y. Kim, and E. R. Weber, S. Ruvimov and Z. Liliental-Weber, "Chemical and structural transformation of sapphire(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) surface by plasma source nitridation", J. Appl. Phys. 85(11), pp7909-7913, 1999.
- [5] E. J. Tarsa, B. Heying, X. H. Wu, P. Fini, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, "Homoepitaxial growth of GaN under Ga-stable and N-stable conditions by plasma-assisted molecular beam epitaxy", J. Appl. Phys. 82(11), pp5472-5479, 1999.
- [6] J. M. Myoung, O. Gluschenkov, K. Kim, and S. Kim, "Growth kinetics of GaN and effects of flux ratio on the properties of GaN films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy, J. Vac. Sci. Technol. A 17(5), pp3019-3028, 1999.
- [7] J. Neugebauer and C. G. Van de Walle, "Ga vacancies and the yellow luminescence in GaN", Appl. Phys. Lett. 69(4), pp503-505, 1996.
- [8] X. G. Qiu and Y. Segawa, Q. K. Xue, Q. Z. Xue and T. Sakurai, "Influence of threading dislocations on the near-band edge photoluminescence of wurtzite GaN thin films on SiC substrate", Appl. Phys. Lett. 77(9), pp1316-1318, 2000.
- [9] B. Gill, "Group III Nitride Semiconductor Compounds", Clarendon Press · Oxford, pp. 205-209, pp243-260, 1998.