

發光半導體素子

— 차 례 —

- 1. 發光半導體素子
- 2. EL가 관찰되는 物質
- 3. 發光機構
- 4. Gap發光 다이오드의 製法
- 5. GaAs 赤外發光 다이오드의 製作
- 6. GaAs<sub>1-x</sub>Px 混合結晶
- 7. Ga<sub>1-x</sub>AlxAs 다이오드
- 8. 參考文獻

1. 發光半導體素子

發光半導體로 사용하는 材料는 主로 化合物半導體로 최근 注入型 發光 다이오드가 미소 전력으로 動作하고 수명이 길며 信賴性이 높다는 長點때문에 實用化가 급진전되었다. 이중 GaAs를 사용한 적외발광 다이오드는 비교적 일찍 부터 개발되어 各種 發光素子和 組合하여 利用되었고 더욱 기술의 개발로 GaP, GaAl<sub>1-x</sub>Asx GaAsrxPx를 사용한 적외발광 다이오드를 중심으로 표시광원이나 수자, 문자 표시 소자로서 이미 양산화 단계를 이루워 다방면에 실용화가 이룩되고 있다. 또 최근 보다 많은 정보를 표시하기 위하여 적색 이외 可視다이오드의 開發이 요망되고 Gap, SiC, NaN 등의 녹색발의 실현이 주목되고 있다. 이와같이 전기 에너지가 光에너지로 변환되는 것은 첫째 物質을 高溫으로 가열할 때 그 物質에서 發生하는 熱輻射로서 電球, SiC에서 나오는 光이 이에 속하고 두째로 아아크 放電, 그로우 放電을 利用한 영사기의 光源을 들 수 있고 세째 루미네선스로 음극 루미네선스(T.V의 부라운관의 형광막)와 광루미네선스(형광등) 및 EL 루미네선스 등이 있다. EL 루미네선스도 전기에너지를 光에너지로 직접변환 하므로 變換효율이 높은 것이 특징으로 여기서는 EL 루미네선스에 관해 논하기로 한다.

2. EL가 관찰되는 物質

EL에도 ZnS등에서와 같이 음극에서의 루미네선스(진성전계발광)와 p-n접합 다이오드의 注入型電界發光 등이 있으나 여기서 우선 루미네선스가 관찰되는 物質을 열거하면 다음과 같다.

1) 單體半導體 : Si, Ge

Ge, Si 다이아몬드 구조를 갖고 전도대의 극소점이 각각 공간의 [111] [100]방향으로 벗어난 곳에 위치하고 이들의 發光效率는 비교적 낮은 결점이 있다.

2) II-VI 化合物半導體

ZnSe, ZnTe, CdTe 및 이의 混合結晶 이들의 結晶

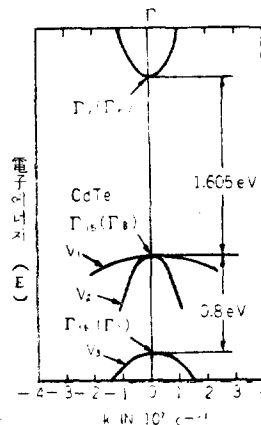


그림 1 CdTe의 0°K에서의 에너지대

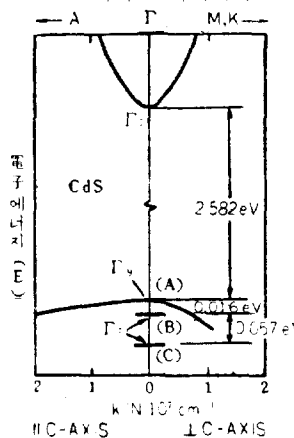


그림 2. CdS의 0°K에서의 E(k)

構造는 閃亞鉛鑛型으로 가전자대의 極小點과 傳導帶의 極小點은 같은 k로서 對向하는 직접천이형으로 CdTe의 0°K에서 E(k)는 그림 1과 같고 兩電子帶의 極大點에서 스핀이 큰 것이 특징이다.

또 CdS, CdSe, 및 이의 混合結晶 이는 어느 것이나 六方晶系로 울차이트型을 이루고 대역구조는 兩電子帶의 極小가 對向해 있다.

CdS의 0°K에서 E(k)는 그림 2와 같다.

3) IV-VI 化合物半導體

PbS, PbSe, PbTe 이는 VI족과 VI족원소로 이루어진 化合物이며 III-V 化合物, II-VI 化合物에 비하여 比較的 큰 有極結晶을 이룬다. PbTe의 E(k)는 그림 3과 같다. 그림에서 IV-VI 化合物은 에너지 겹이 대단히 적은 것이 특징이다.

4) III-IV 化合物半導體

GaN, GaP, GaSb, GaAs, Inp, InSb, InAs, BN, Alp 및 이들의 混合結晶.

III-V 化合物半導體는 結晶成長 기술이 진보하여 다이오드로 사용된 것도 있다. III-V 化合物半導體는 III족 元素의 Al, Ga, In와 Vb족 元素의 P, As, Sb와의 化合物로 어느 것이나 閃亞鉛鑛型의 結晶構造를 갖고

\*正會員·延世大學校教授(工博)·當學會編修理事

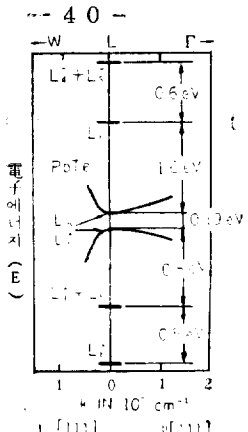


그림 3. 0°K에서 PbTe의 E(k)

共有結合성과 이온 결합성을 갖고 있다. InSb, InAs, GaSb, InP, GaAs 이들 물질의 에너지대는 價電子帶의 極大과 傳導帶의 極小가 같은 k로 對向하고 있다. GaAs의 E(k)는 그림 4와 같다.

GaP의 結晶構造는 GaAs와 같으나 에너지帶構造가 약간 다른 것으로 傳導帶의 極小點이 (100)方向으로 벗어난 위치에 있는 것이 특징이다.

3. 發光機構

發光機構는 다음과 같이 3종류로 區別할 수 있다.

1) 衝突勵起發光

整流性 장벽이나 p-n 接合等を 역바이어스 할 때 생기는 發光으로 半導體側을 正, 金屬側을 負로 電界를 加했다면 장벽에 電界가 集中하여 높은 局部電界가 그림 5

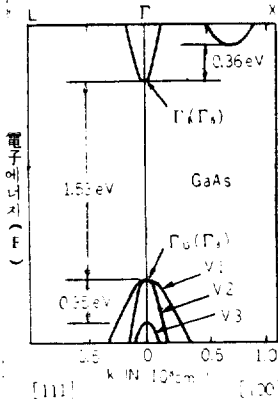
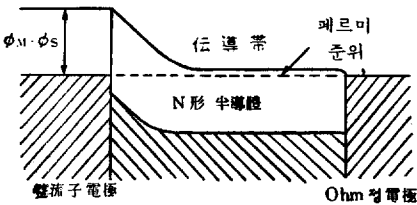


그림 4. GaAs의 0°K에서의 <111> 방향과 <100> 방향의 E(k)



$\phi_M$ : 金屬의 일함수  
 $\phi_S$ : 半導體의 일함수

그림 5-(a) 平衡狀態

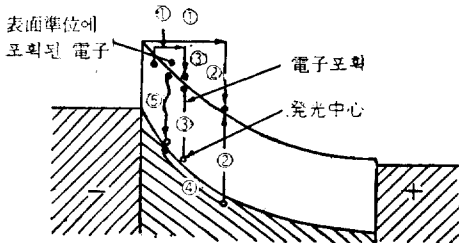


그림 5-(b) 逆바이어스狀態

그림 5. 整流性障壁을 갖는 金屬과 半導體의 接觸

와 같이 된다. 半導體表面이나 結晶内部에는 전자포획

이 있다. 표면준위의 電子는 터널효과에 의해 結晶內準位の 電子는 熱的作用에 의해 極小數만이 傳導帶에 나타나 局部高電界에서 加速되어 그림 5B-①과 같이 價電子帶의 電子와 衝突하여 그림 5B-2와 같이 이를 傳導帶로 올려준다. 또 直接 發光中心과 衝突하여 그림 5B-3과 같이 여기된다. 한편 그림 B 2과정에서 價電子帶에 發生한 正孔은 發光中心에 잡혀서 이를 그림 5B-④와 같이 여기된다. 이와 같은 過程으로 勵起된 發光中心에 傳導帶의 電子가 뛰어 들어 갈 때 에너지差에 해당하는 波長의 빛을 그림 B-⑤와 같이 放出한다. n형 ZnSe인 경우 室溫이 약 6000Å 때 최고 값을 갖는 황색 발광을 한다. 이런 型의 다이오드는 量子效率이 나쁜 결점이 있다.

2) 터널효과에 의한 注入

이는 小數캐리어가 절연막이 있는 金屬電極으로 注入되는 것이다. 順方向으로 바이어스 시키면 半導體의 價電子帶에 있는 電子는 터널효과에 의해 金屬側에서 半導體中의 電子와 直接 또는 發光中心을 介在하여 再結合하여 發光한다. 터널효과에 의한 發光이므로 에너지 값 보다 작은 공급전압으로 發光한다.

3) 注入型電界發光

p-n 接合發光 다이오드의 에너지圖는 그림 6-(a)와 같으며 여기에 順방향 바이어스를 걸면 接合部의 電位障壁이 낮아 接合을 뛰어 넘어 P領域에 電子가 N領域에 正孔이 그림 6-(b)와 같이 注入된다. 이들 注入된 小數 캐리어로 不安定한 높은 에너지 狀態이며 이

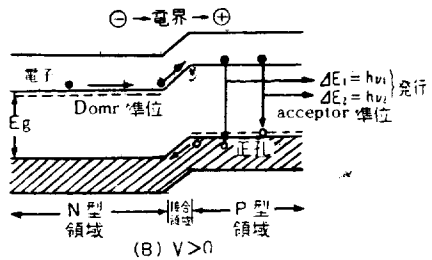


그림 6-(a) V = 0

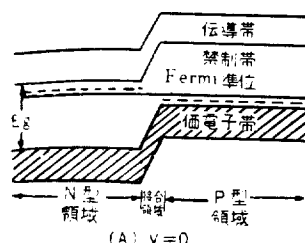


그림 6-(b) V > 0

그림 6. P-N 接合 다이오드의 順방향전압 공급시의 發光機構

注入領域에서 電子와 正孔은 再結合하여 소멸된다. 이때 再結合의 一部가 光量子로 變換된다. 나머지 再結合은 格子振動이나 다른 電界에 能量을 준다. 前者를 發光再結合 後者를 非發光再結合이라한다. 電子의 兪이에는 固體內 電子의 선택법칙에 依해 兪이 兪후에서의 電子의 運動量은 保存되어야하고 光의 運動量은 電子의 運動量에 比해 작으므로 무시할 수 있으므로 價電子帶의 最大點과 傳導帶의 最小點이 같은 波長 벡터를 갖는 경우에는 兪이에 따라 發光할때는 運動량이 보존되어 放出率이 좋다. 이와 같은 兪이를 그림 7-A로 나타낸다. 이에 反해 價電子帶의 最大點과 傳導帶의 最小點의  $k$ 값이 같지 않은 경우에는 正孔에 對해서

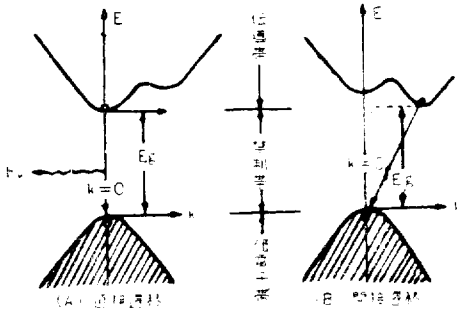


그림 7. 에너지 겹의 구조와 광양자의 방출과정

傳導帶中 電子는 結晶內에서 運動량을 갖고 있기 때문에 電子는 兪이할 때 결정 내에서 運動량을 格子운동으로 放出하여 運動량은 보존 되므로 그만큼 放出確率は 낮고 또한 낮은 양자효율밖에 가질 수 없다. 그림 7-B와 같은 機構를 간접兪이라한다.

a) 發光再結合

發光再結合에도 眞性半導體의 再結合, 不純物中心을 통한 再結合, 不純物濃도가 높을 때 도너 兪對를 통한 再結合, 勵起子狀態의 再結合등이 있다. 注入型 電界發光다이오드에도 實用面으로 보면 GaAs등과 같이 작은 에너지 겹을 갖고 赤外波長 領域의 光을 내는 것과 GaP와 같이 큰 에너지 겹을 갖는 可視波長의 光을 내는 것으로 大別할 수 있다.

GaAs는 實溫에서 에너지 겹이 약 1.43eV이기 때문에 약 8700Å의 적외선을 發光한다. 그러나 實用的 發光다이오드는 不純物單位가 發光에 關係되기 때문에 약 8900~9000Å인 波長의 光을 放出한다. 이는 赤外線이므로 그 用途도 제한된 특수한 것이다. 이에 反하여 GaP는 300°K에서 2.24eV인 에너지 겹을 갖는 유일한 獨색(5600Å) 發光이 가능하고 또 赤色發光을 하는 材料이다. GaP의 赤色發光은 p-n接합의 P층에 Zn과 산소를 첨가한 다이오드에서 생기며 p-n接합의 形

成에는 擴散法 및 에피택셜 成長法으로 이루어진다. n층중의 Zn 擴散에 依하여 比較的 効率が 높은 다이오드를 만들 수 있다. 發光効率が 높은 다이오드는 에피택셜 成長法으로 p-n接合 形成時에 생기는 여러가지 格子缺陷을 피할 수 있는 것으로 接合付近은 도나 兪對 濃도를 獨立으로 調整하는 効率높은 다이오드를 만들 수 있다. 액상 에피택셜법에 依한 室溫에서의 効率が 6%라는 Bell Lab의 보고가 있다.

4. Gap 發光다이오드의 製法

액상 에피택셜 成長인 경우 基板으로서 Ga 용액을 徐冷却으로 成長시킨 p形, Gap 結晶을 利用한다. Gap 용액에는 10wt%인 Gap 外에 여러가지 濃도를 갖는 Zn와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 얻어진 基板結晶의 特性은 室溫에서 正孔濃도 3~11×10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup>, 이동도 10~110cm<sup>2</sup>/V. Sec 程度이다. 액상 에피택셜 성장에는 RCA의 Nelson이 시작한 경사로를 사용한다. 경사로 중에 석영관을 넣고 이속에 그림 8과 같이 흑연을 놓는다. 보트의 一端에는 基板結晶, 他端에는 GaP와 첨가하려는 n型 不純物 Te를 加한 Ga용액을 分離하여 둔다 爐의 溫度 1100°C가 되었을 때 爐를 反對側에 기울여 Ga용액을 基板結晶에 덮어서 兪천히 냉각시킨다. 溫度

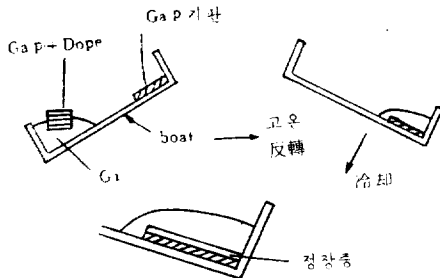


그림 8. Gap의 液相 epitaxial 成長

가 低下되면 Ga용액중의 GaP는 飽和되어 P型基板上에 n型層이 折出된다. 이와 같이 P-n GaP 다이오드를 만든다.

爐를 反對方向으로 기울이기 전에 爐의 溫度를 1100°C로 20分間 둔다. 이는 Ga용액중에 첨가된 GaP 및 첨가제가 충분히 용해되어 飽和溶液을 만들 필요가 있기 때문이다. 高溫으로 保有할 동안 基板結晶의 表面 特性이 劣化되므로 劣화된 층을 제거 하므로서 發光効率을 높일 수 있고 再現性을 放善할 수 있다. Ga용액중의 GaP를 약간 不飽和시켜 에피택셜 성장전에 基板을 어느정도 용해 시킨다. 이를 액상부식이라 한다. 이의 効果는 부식 깊이를 10μ, 50μ, 으로 할 때 50μ인 경우의 發光強度 및 發光効率が 10μ인 경우와 比較하여

보던 언젠가 두배쯤된다. 基板結晶의 劣化를 調査하기 위하여 1100°C로 30분 結晶의 光刺發光의 效率를 表面으로부터의 깊이에 對하여 測定하려면 試料의 表面을 小角研磨하여 Ar<sup>+</sup> 레이저로 4880Å인 光을 集束하여 試料面上을 走査한다. (111)p 면에는 열처리 結果 發光效果는  $\frac{1}{2}$ 로 低下하여 劣化層의 두께는 40~50 $\mu$ 에 달한다. 한편 (111) Ga면에는 劣化가 比較的 적다. 열처리 온도, 열처리 시간을 可變했을 때의 特性을 調査하면 劣化의 原因은 Zn가 表面에서 外部로 擴散하여 發光中心인 Zn-O 對의 濃도가 減少하기 때문이라고 생각한다. 따라서  $\eta$ -on-p 구조의 에피택셜 성장인 경우에 Ga용액 중의 GaP 濃도를 1100°C에서의 飽和值에서 10% 減少시켜 Ga 용액을 덮어서 냉각 開始

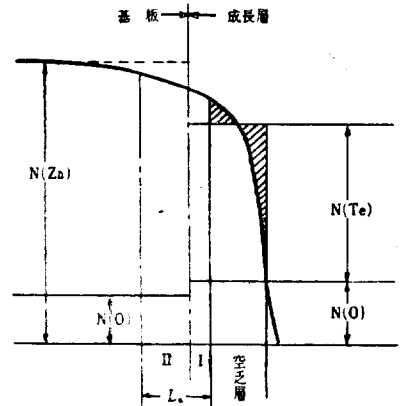


그림 11. 基板成長層과 不純物 濃度の 分布

의 擴散距離 Ln와 같은 發光領域은 그림 11에서 基板中の 領域 II와 成長層中の 領域 I에 걸치게 된다. 산소를 첨가하지 않은 경우 領域 I 중에는 發光中心이 形成되지 않으므로 發光強度 및 效率이 低下된다. Zn의 擴散係數는 不純物濃度 依存性이 있어서 P 領域에는 Zn濃度の 二乘에 比例하여 增大하나 n 領域에서는 不純物濃度の 二乘에 反比例하여 減少함을 알 수 있다. 따라서 觀측되는 Zn, Te-O의 최적농도간의 關係는 P-n 接合附近에 계단상의 Zn 濃度分布를 만들고 Zn-O의 發光中心 濃도를 높이기 위한 條件이라 생각된다. 다음으로 基板結晶面의 影響을 조사하면 Ga 용액으로 徐冷시켜 만든 GaP 結晶은 (111)면이 發達한 板狀結晶으로 (111)면에도 Ga 原子만

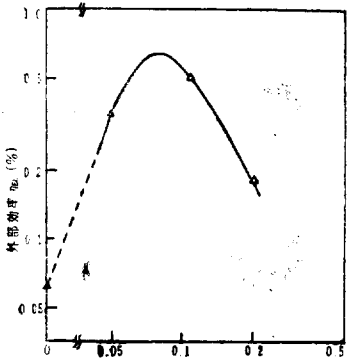


그림 9. Ga중의 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 濃도 (Mol%) Ga 용액중의 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃도와 다이오드의 효율 (Te농도 6.5×10<sup>-3</sup>at%)

와 더불어 증대된다. 發光效率는 發光強度L와 電流 J와 의 비이므로 이들 다이오드의 1.75V 때의 L와 J를 나

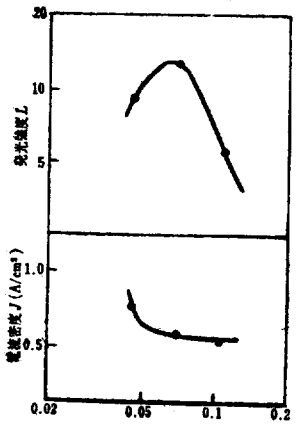


그림 10. 1.75V에서의 光強度 및 電流密度와 산소첨가량과의 관계

타낸 것이그림 10이다 이 그림에서 發光效率 向上의 主要因은 L임을 알 수 있다. 이는 發光領域이 P-n接合에 접속한 P층이므로 n층중의 산소 농도는 發光強度에는 影響이 미치지 않는다. 실제로 그림 11에서 表示한 바와 같이 基板中の Zn의 擴散速度가 크기 때문에 n층의 成長過程으로 Zn가 成長層中에 擴散되어 오기 때문이다. P-n 接合이 成長層中에서 注入된 電子

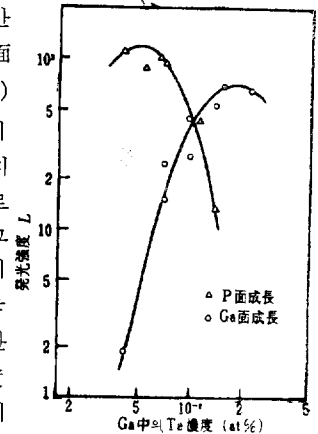
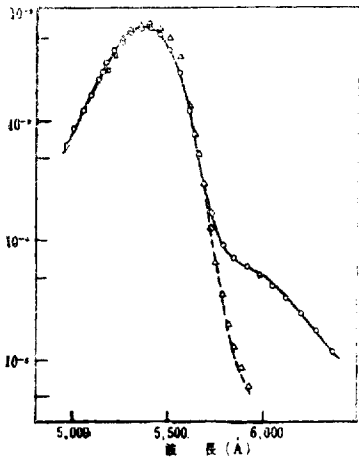


그림 12. 成長面에 의한 Te 첨가량과 발광강도(1.75V)의 변화의 차이

面 成長의 경우에 P面 成長에 비하여 약 두배로 크게 한다. 이 結果는 P面 成長의 경우 Te가 結晶格子에 쉽게 들어가는 것을 나타낸다. 最大發光強度의 값을

比較해 보면 P面 成長의 다이크로이드가 Ga面 成長의 것  
에 比하여 5할 程度 크다. 이들 다이오드의 용량을  
比較하여 보면 Ga面 成長의 경우 도나와 악셀터의 보  
상효과가 크고 이것이 發光效率에 영향을 미친다는 것  
을 알 수 있다. 위에서 논한 제조 조건의 개선에 依하  
여 外部效率 2.7%의 Gap 赤外發光 다이오드를 만들  
수 있다. 이 效率는 反射防止 피막없이 얻은 값으로  
피막을 만들므로서 效率를 높일 수 있다. 최적 제조조  
건을 조사하는 과정에는 現在 試料에 對하여 效率를  
決定하는 요인을 찾고 이를 改善함이 타당한 것이라본  
다. 따라서 發光效率만이 아니고 시료특성의 평가 음  
미가 필요하다. Gap의 赤色發光의 경우 악셀터가 効  
率에 關係 되고 發光領域內的 發光中心濃度  $N_R$ 은 直接  
效率와 關係된다. 그림 13은 赤色發光 다이오드와 록  
색發光 다이오드의 室溫에서의 光電流 스펙트럼과 比  
較하였다. 光電流는 p-n 接合의 公지층과 이의 兩側의  
小數캐리어의 擴散距離內에 光의 吸收에 依하여 만들



○ : 赤色다이오드  
△ : 綠色다이오드

그림 13. 적색 및 녹색발광 다이오드의 광전류 스펙트럼

어진 캐리어에 依한 電流이다. P-n 接合面에 수직으로  
入射되고 있으므로 吸收係數가 큰 光은 接合에 도달않  
고 接合의 깊이가 吸收係數의 逆數로 된 波長으로 光電  
流가 最大로 된다. 이 最大인 長波長側에 赤色發光 발  
광다이오드인 경우에는 5900Å 부근에서 나타나고 산소  
를 첨가않은 록색 다이오드에서도 나타나지 않는다.  
이, 또는 發光中心인 Zn-O 最近接對의 勵起에 依하여  
생긴 엑사이톤(exciton)이 熱分解하여 생긴 自由電子  
에 依한 것이다.

5. GaAs 赤外發光 다이오드의 製作

GaAs 發光 다이오드의 P-n接合의 製법은 Si, Ge 및  
Gap에서 아는 바와 같이 擴散法과 액상 에피택설법의  
두가지가 있다. 擴散法은 P型不純物의 Zn을 擴散하여  
P-n接合을 만드는 方法으로 현재는 開管法이지만 開管  
法이 개발되면 量産에 좋은 方法이 될 것이다. 現在 사  
용되고 있는 方法으로는 Zn 以外的 不純物을 擴散하  
기에는 곤란하여 兩性不純物의 Si를 사용하는 方法이 發光  
效率를 좋게하는 다이오드가 만들어 지기 때문에 다음  
의 액상 에피택설법이 主로 사용된다. 액상 에피택설  
法은 Ga 용액중에 多結晶 GaAs와 첨가되는 不純物(N型  
을 만들려면 Te, Su 등을, P型을 만들려면 Zn)을 小量  
加하여 950°C 전후의 高溫水素 분위기 중에서 GaAs 單  
結晶板을 덮어서 再結晶 시키는 方法이다. 여기서 不  
純物로서는 위에서 열거한 것 외에 IV족의 Si와 Ge가  
GaAs에 대해서는 再性不純物로서 P型에도, N型에도  
가능한 성질을 利用하여 높은 效率의 發光다이오드를  
만들 수 있다. 즉 Si는 As壓이 높은 高溫에서는 Ga(側  
에 들어가 도나로 作用하고 As壓이 낮은 低溫에서는  
As側에 들어가 악셀터로서 作用하여 高溫에서 N型  
GaAs를 成長시켜 그대로 溫度를 降下시키므로서 P型  
GaAs가 그 위에 成長되므로 그 境界에 P-n接合을 만  
들 수 있다. 이와 같은 方法으로 만든 發光다이오드는  
다음과 같은 특징이 있다. ① 基板結晶은 再結晶層이  
成長되기 前에 그의 表面이 부식과 같은 效果가 기대  
되고 成長層은 缺陷이 적다. ② P-n 接合을 단 한번의  
再結晶過程으로 만들기 때문에 平滑한 安定된 接合을  
만들 수 있다. ③ 冷却速度의 制御로 安定된 不純物濃  
度分布를 얻을 수 있다. ④ Si를 不純物로 첨가 시키  
므로 平面型으로 2~3%의 높은 外部發光效果를 얻을  
수 있고 그의 溫度係數도 작다. 이 이유로서 Si를 不  
純物로 한 경우의 악셀터 준위는 약 0.06~0.10ev로서  
Zn의 0.04ev 보다 깊다. 따라서 發光波長은 9400Å 보  
다 장파장쪽으로 벗어나 GaAs의 基礎吸收波長의 영향  
을 받지않고 그 만큼 吸收가 작게되므로 發光效率  
이 좋게 됨과 同時 주위 온도의 영향도 작게 된다.

이와 같이 만든 發光 다이오드의 電壓電流特性은 그  
림14와 같다. 順方向 電流가 급격히 증가하려는 그때  
의 電壓은 0.95V전후로 1V에서의 順方向電流는 약  
1mA이다. 또 順方向抵抗은  $I_f=50mA$ 로 1~2Ω로 그  
림 15에 電流動抵抗特性을 나타낸다. 逆方向特性은  
액상 에피택설法 때문에 대단히 좋고 崩괴 電壓은 20  
~30V이다.

最近 Si를 첨가한 GaAs 發光다이오드와 希土類螢  
光體를 利用하여 靑, 綠, 赤의 可視光에 實用的인 밝기

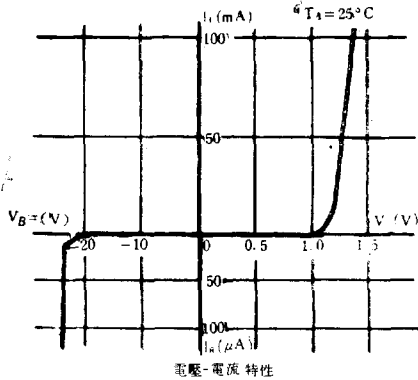


그림 14.

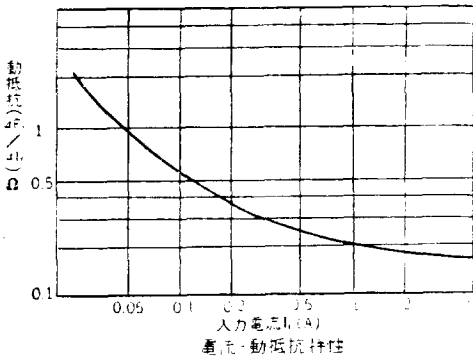


그림 15.

로 변환하는 것이 GE社 Bell 연구소 거이 같은 시기에 성공하였다.

6. GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 혼합결晶

大型 GaAs 基板上에 氣相成長시켜 큰面積의 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 單結晶을 再現性이 좋게 성장시킬 수 있다. 混合結晶 ×××를 可變시키므로서 이에 對應하는 放出 光量子의 에너지도 위의로 변화시킬 수 있다. 에너지

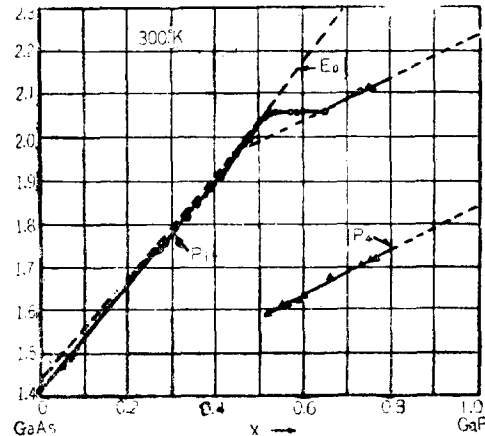


그림 16. 300°K에서의 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 다이오드의 發光 피크에서 구한 x와 에너지와의 관계

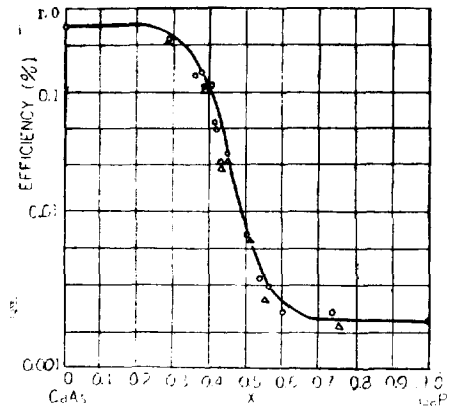


그림 17. GaAs<sub>2-x</sub>P<sub>x</sub> 발광다이오드의 外部量子効果의 依存性

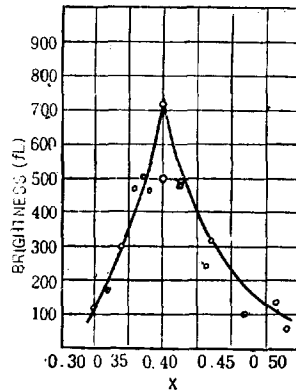


그림 18. GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 발광다이오드의 300°K에서의 휘도와 x와의 관계

$\leq x \leq 0.4$ 의 것이 一般的으로 實用化되어 있는 P의 混合率이다. 外部量子效率는 그외에 도너 不純物 농도에 依해서도 영향을 받지만 그 依存性은 그림 19와 같이 비교적 적다.

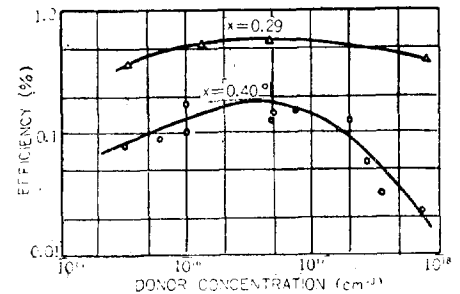


그림 19. GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 발광 다이오드의 외부양자 효율의 도나 의존성 (p. 55 계속)