

합성용질확산법에 의한 GaP결정의 성장과 전기루미네센스 특성

김 선 태 · 문 동 찬*

대전산업대학교 재료공학과

*광운대학교 전자재료공학과

On the Crystal Growth of GaP by Synthesis Solute Diffusion Method and Electroluminescence Properties.

Seon Tai KIM and Dong Chan MOON*

Department of Materials Engineering, Taejon National University of Technology

*Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University

초 록 합성용질확산법으로 GaP단결정을 성장시키고, 몇가지 성질을 조사하였다. 결정성장용 석영관을 전기로내에서 1.75mm/day의 속도로 하강시킴으로써 양질의 GaP 단결정을 성장하였다. 에치 피트 밀도는 결정의 성장축 방향으로 $3.8 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 부터 $2.3 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 까지 증가하였으며, 실온에서의 이동도와 캐리어 농도는 각각 $197.49 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 와 $6.75 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 이었다. 에너지갭의 온도의존성은 실험적으로 $E_g(T) = [2.3383 - (6.082 \times 10^{-4})T^2 / (373.096 + T)] \text{eV}$ 로 구하여졌다. 저온에서의 광루미네센스 스펙트럼은 구속된 여기자의 복사재결합과 재결합 과정에 포논의 참여로 인하여 에너지갭 부근의 복잡한 선 스펙트럼이 나타났다. n형의 GaP내에서 Zn의 확산깊이는 확산시간의 제곱근에 비례하였으며, 확산계수의 온도의존성은 $D(T) = 3.2 \times 10^3 \exp(-3.486/k_B T) \text{cm}^2/\text{sec}$ 이었다. p-nGaP 동종접합 다이오드의 전기루미네센스 스펙트럼은 깊은 준위의 도너인 Zn-O 복합중심(complex center)과 Zn가 형성한 억셉터 준위 사이의 도너-억셉터 쌍 재결합 천이에 의한 630nm의 발광과 에너지갭 부근의 캐리어 재결합 천이에 의한 550nm의 발광으로 구성되었으며, 100mA보다 낮은 전류 영역에서 광자의 방출은 band-filling과정으로 이루어 진다.

Abstract The GaP crystals were grown by synthesis solute diffusion method and its properties were investigated. High quality single crystals were obtained by pull-down the crystal growing ampoule with velocity of 1.75mm/day. Etch pits density along vertical direction of ingot was increased from $3.8 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ of the first freeze to $2.3 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ of the last freeze part. The carrier concentration and mobilities at room temperature were measured to $197.49 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ and $6.75 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, respectively. The temperature dependence of optical energy gap was empirically fitted to $E_g(T) = [2.3383 - (6.082 \times 10^{-4})T^2 / (373.096 + T)] \text{eV}$. Photoluminescence spectra measured at low temperature were consist with sharp line-spectra near band-gap energy due to bound-exciton and phonon participation in band edge recombination process.

Zn-diffusion depth in GaP was increased with square root of diffusion time and temperature dependence of diffusion coefficient was $D(T) = 3.2 \times 10^3 \exp(-3.486/k_B T) \text{cm}^2/\text{sec}$. Electroluminescence spectra of p-n GaP homojunction diode are consisted with emission at 630nm due to recombination of donor in Zn-O complex center with shallow acceptors and near band edge emission at 550nm. Photon emission at current injection level of lower than 100mA was due to the band-filling mechanism.

1. 서 론

III-V족 화합물반도체 GaP는 가시광영역의 적색, 황색, 및 녹색의 빛을 방출하는 발광다

이오드를 제작하기 위한 소재로 사용되고 있다. GaP는 융점이 1465°C 이고, 융점에서 증기압이 39기압으로서 용액성장방법으로는 양질의 단결정을 얻기가 곤란하다. 고압 LEC

(liquid encapsulated Czochralski)법으로 성장된 GaP결정은 결정의 성장과정중에 P의 증발을 방지하기 위하여 사용하는 B_2O_3 와 용융상태의 GaP 사이에 발생하는 기포와의 열적 마찰에 의하여 쌍정과 같은 결정결합이 다수 존재하며, 이를 기판재료로 사용하여 제작되는 발광소자의 동작특성이 저하되는 문제가 있으므로 LEC법으로 성장한 n형의 GaP기판 위에 액상에피택시(liquid phase epitaxy)법 또는 기상에피택시(vapor phase epitaxy)법으로 다시 n형층을 성장시킨 다음 p형층을 같은 방법으로 성장하거나 불순물원소를 확산시켜 발광효율을 높이는 이종의 과정으로 발광소자를 제작하고 있다.¹⁾

그러나 Kaneko등은²⁾ 용액성장법의 일종인 합성용질확산(synthesis solute diffusion)법으로 용점보다 200-300°C 정도 낮은 온도에서 에치피트(S-피트)밀도가 $10^6 \sim 10^7 \text{cm}^{-2}$ 인 LEC 결정에 비하여 D-피트밀도가 10^4cm^{-2} 정도인 양질의 n형 GaP 단결정을 성장하고, 여기에 p형층을 액상에피택시법으로 성장하여 외부 양자효율이 7.4%인 발광다이오드를 제작하므로써, 합성용질확산법으로 성장된 GaP결정을 이용하면 발광소자의 제조공정이 보다 간편화됨을 보고하였다. 또한 Gillessen등은³⁾ 합성용질확산법과 같은 방법인 온도구배용액(temperature gradient solution)법으로 성장한 n형의 GaP기판에 Zn를 확산하여 제작한 발광다이오드의 성질이 기상에피택시법으로 제작한 발광다이오드보다 효율이 우수함을 보고한 바 있다.

합성용질확산에 의한 결정의 성장은 고온부에 놓인 용융상태의 Ga표면에서 기체상태의 P가 반응하여 1:1몰비로 합성되어 얇은 GaP막을 형성하고, 이막의 아랫부분이 다시 분해되어 P가 용질로서 Ga내의 온도구배와 농도구배에 따라 용융된 Ga내를 확산하여 특정의 장소에서 GaP 핵이 생성되면 이후부터는 계속하여 GaP결정의 성장이 진행된다. 그러나 결정의 성장이 진행됨에 따라 액상과 고상의 계면, 즉 결정성장계면이 점차 높은 온도쪽으로 이동하게 되므로써 새로운 결정핵생성이 일어나 다결정이 성장된다.

이 연구에서는 합성용질확산법으로 GaP결정성장시 결정의 성장이 이루어지는 계면온도를 일정하게 유지하기 위하여 결정성장용 석

영관을 전기로내에서 일정속도로 하강시키어 불순물이 첨가되지 않은 GaP단결정을 성장하여 에치피트밀도의 분포, 홀-효과, 가시광영역에서의 광흡수, 광루미네선스 특성등을 조사하고, 발광소자 제작을 위한 기판재료로의 응용 가능성을 타진하기 위하여 합성용질확산법으로 성장한 n형 GaP 기판에 p형 불순물로 Zn를 등온확산시키고, p-n동종접합 발광다이오드를 제작하여 전기루미네선스특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

합성용질확산방법으로 GaP결정을 성장하기 위한 전기로는 수직형 3단 구조로서 고온부와 저온부에 각각 지름이 3mm와 1.2mm인 칸탈선 발열체를 사용하여 제작하였으며, 전기로의 온도는 고온부와 저온부에 각각 Pt-PtRh(13%)열전대와 CA열전대를 비례온도조절기(Han Young, HY8000)에 연결하여 각각의 전기로 온도를 특정온도에서 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 편차 범위로 조절하였다. 용융된 Ga이 담긴 내경 20mm인 석영도가니의 끝부분 온도와 Ga이 놓이는 부분의 온도구배는 각각 1100°C 와 $25^\circ\text{C}/\text{cm}$ 로 하였고, P가 위치하는 부분의 온도는 두개의 전기로 온도를 조절하여 약 10cm길이에 걸쳐 P의 증기압이 약 1기압이 되는 425°C 로 유지하였다.

1:1몰비로 평량된 Ga이 담긴 도가니와 P를 결정성장용 석영관에 분리하여 넣고 10^{-6} torr의 진공으로 배기한 후 산소 토-치로 봉하여 전기로에 설치하였다. 한편, 전기로내에서 GaP결정성장용 석영관을 하강시키기 위한 감속기어장치는 감속비가 60:1인 감속기어박스 3개를 직렬로 연결하여 제작하였으며, 직류모터에 인가하는 전압을 변화시키므로써 석영관의 이동속도를 조절할 수 있도록 하였다. 이와 같은 하강장치를 이용하여 정지상태에서의 결정성장속도(V_R)와 같은속도 및 $1.5V_R$ 와 $2V_R$ 의 속도로 결정성장용 석영관을 전기로 내에서 하강시켰다.

성장된 결정의 에치피트밀도는 벽개면(110)에 평행하게 절단된 기판을 연마한 후(5%)Br-메탄올용액으로 5분동안 에칭하여 기판표면의 손상상태를 제거하고 Clarke등이⁴⁾ 사용한 $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{Br}=20:10:0.25(\text{vol}\%)$ 용

액으로 부식시켜서 금속현미경으로 조사하였다. 전기적성질은 van der Pauw방법에 의한 홀-효과⁵⁾를 측정하여 조사하였다. 홀-효과를 측정하기 위하여 크기가 $4 \times 4 \times 0.5 \text{mm}^3$ 인 시료의 가장자리 네모서리에 직경 0.3mm의 크기로 Au-Ge(12%)을 진공증착하고 Ar분위기에서 450°C 의 온도로 1분간 열처리하여 음성 접촉을 형성하였으며, 직경 0.025mm의 금선을 연결하여 측정용 홀더에 부착한 후 측정하였다.

광학적성질은 두께가 $20 \mu\text{m}$ 인 시료에 백색광(W-I lamp, 3M 300W)을 조사하여 가시광영역에서 광투과방법으로 에너지갭을 측정하였고, 광흡수측정에 사용된 시료에 대하여 20-170K의 온도영역에서 알콘레이저(Spectra Physics, 2W $\lambda=488\text{nm}$)로 광여기시켜서 광루미네센스특성을 조사하였다. 광흡수와 광루미네센스측정을 위한 시스템은 단색분광기(monochrometer, Spex1702), 광증배관(RCA 4832), lock-in증폭기(PAR, 124A) 및 Y-t기록계(Yokogawa, 3066)로 구성되었다.

한편 합성용질확산법으로 성장된 n형의 GaP 기판에 Zn를 등은 확산시키기 위하여 크기가 $5 \times 5 \times 0.5 \text{mm}^3$ 인 GaP기판과 각각 2mg의 Zn와 P를 내경 8mm의 석영관에 함께 넣고 10^{-4} torr의 진공으로 배기한 후 산소-토치로 봉입하였다. Zn의 확산온도와 확산시간은 각각 $750 \sim 1000^\circ\text{C}$ 와 30분~9시간의 범위에서 변화시켰다. Zn의 확산깊이는 표면에 수직인면에 대하여 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ 용액으로 화학착색시켜 금속현미경으로 측정하였다.

p-n동종접합 다이오드를 제작하기 위하여 Zn가 확산된 한면과 측면을 사포로 제거하고 $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 용액으로 1분동안 에칭한 후 이온정제수로 세척하였다. p형면과 n형면에 금속전극으로 Au-Zn(90%)와 Au-Ge(12%)를 각각 진공증착하고, 알콘분위기에서 450°C 의 온도로 1분동안 열처리하여 음성접촉을 만들었다. 전극이 형성된 시료를 $0.5 \times 0.5 \text{mm}^2$ 의 크기로 절단하여 n형면을 트랜지스터용 헤더에 In으로 부착하고, p형전극에 직경 0.025mm의 금줄을 연결하여 다이오드를 제작하였다. 제작된 다이오드의 전기루미네센스특성은 80~300K의 온도범위에서 주입전류를 변화시키며 광루미네센스 측정에 사용한다.

장치를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. GaP의 결정성장

합성용질확산법으로 성장된 GaP결정은 Fig. 1-a)와 같은 도가니의 형태를 그대로 유지하였다. Fig. 1-b)는 합성용질확산법으로 성장된 직경 20mm인 GaP결정을 절단하여 얻어진 기판을 보인 것이다. 도가니내에 담긴 용융된 Ga의 끝부분 온도를 1100°C , 도가니내의 온도구배를 $25^\circ\text{C}/\text{cm}$ 로 하고, P의 온도를 425°C 로 유지하여 정지상태에서 성장시킨 GaP결정의 성장속도는 $1.75 \text{mm}/\text{day}$ 이었다. 결정성장용 석영관이 정지된 상태에서 성장된 GaP결정(Fig. 2-a)과 정지상태에서의 결정성장속도(V_g)와 같은 속도로 결정성장용 석영관을 하강시켜서 성장한 GaP결정(Fig. 2-b)) 및 $1.5V_g$ (Fig. 2-c))와 $2V_g$ (Fig. 2-d))의 속도로 하강시켜서 성장한 결정들을 결정성장축방향으로 절단하여 $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{Br}$ 용액으로 부식한 후 관찰된 단면을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2-a)에 보인것과 같이 정지상태에서 성장된 GaP결정은 석영도가니의 아랫부분에서 결정핵이 생성된 후 결정성장계면의 이동에 의하여 새로운 핵생성이 일어나 전체적으로 다결정체이었다. 그러나 Fig. 2-b)에서 알 수 있듯이 결정성장용 석영관을 $1.75 \text{mm}/\text{day}$ 의 속도로 하강시켜서 성장한 GaP결정은 결정립이 관찰되지 않는 양질의 단결정이었으며, 윗부분의 수 mm는 결정성장이 종료된 후 냉각과정에 응고된 관계로 다결정의 형태로 나타내었다. 그러나 결정을 $1.5V_g$ 또는 $2V_g$ 의 속도로 성장한 결정들은 정지상태에서 성장된 결정보다 결정립의 크기는 비교적 크게 성장되었지만 결정성장이 이루어지는 액상-고상계면의 빠른 이동에 의하여 다결정체로 성장되었다. 따라서 주어진 결정성장 온도조건에서 정지상태에서의 결정성장속도와 같은 속도로 결정성장용 석영관을 하강시키는 것이 최적의 성장속도임을 알 수 있다.

Fig. 3은 성장된 결정의 성장축 방향으로 GaP핵이 생성된 위치로부터 5mm의 초기 성장부분, 10mm의 중간부분 및 20mm의 마지막 성장부분에서 관찰된 에치피트밀도를 나타낸 것으로서 결정의 성장이 진행됨에 따라 에

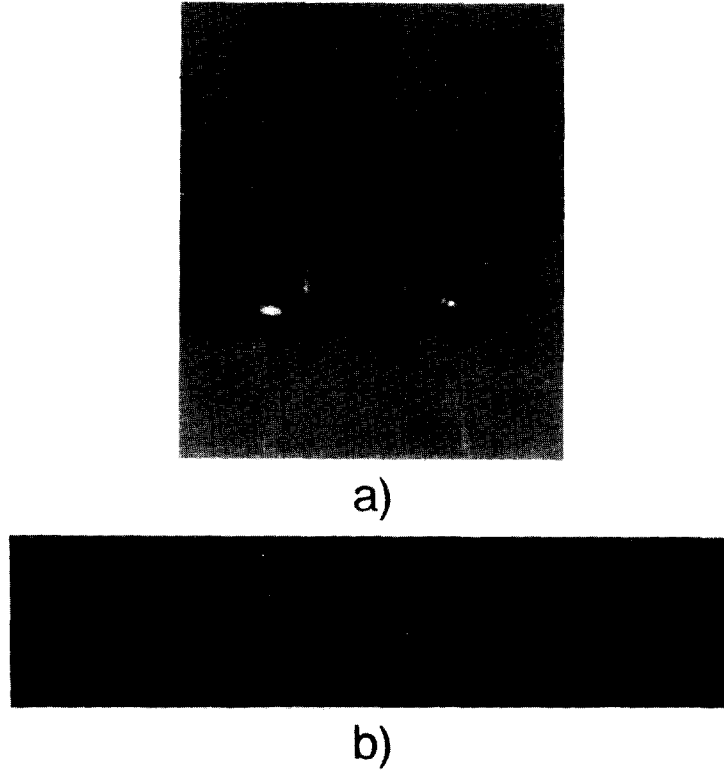


Fig. 1. As-grown GaP(a)ingots and(b)polished slices.(scale in mm.)

치피트 밀도는 초기 성장부분에서의 $3.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 로부터 마지막 성장부분에서의 $2.32 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 까지 증가되었다. 에치피트의 형태는 D-피트로서 S-피트는 거의 관찰되지 않았다. LEC결정에서 주로 나타나는 S-피트는 불순물이나 vacancy에 의한 격자결함으로서 주입발광에, 대한 killer center 역할을 하여 발광효율을 저하시키는 주된 요인이 되며, 결정의 변위등에 의한 D-피트는 주입발광에는 커다란 영향을 미치는 않는 것으로 알려져 있다.^{2,6)}

3-2. 전기 및 광학적 성질

합성용질확산법으로 성장된 GaP결정의 전기전도성은 n형이었고, 실온에서의 비저항, 이동도 및 캐리어농도는 각각 $14.64 \Omega\text{-cm}$, $197.49 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, $6.75 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 이었으며, 77K의 온도에서는 각각 $74.76 \Omega\text{-cm}$, $266.91 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, $3.13 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 이었다. 이와 같은 전기적성질은 Moravec와 Novotny가⁷⁾ 합성용질확산법으로 성장시킨 GaP결정에 대하여 얻은 결과와 잘 일치하는 것이다. 합성용질확산

법으로 성장된 GaP결정의 전기적성질이 비교적 양호하게 나타난것은 용점보다 약 350°C 정도 낮은 온도에서 결정을 성장하므로써 결정내에 결함발생과 불순물의 오염이 적었기 때문이라고 생각된다.

Fig. 4는 온도변화에 따른 GaP의 광투과특성으로 부터 측정된 광학적 에너지갭을 온도에 따라 나타낸것이다. 온도에 따른 에너지갭의 변화는 Varshni방정식인 $E_g(T) = E_g(0) - aT^2/(T+b)$ 로 표현된다.⁸⁾ 여기서 $E_g(0)$ 는 0K 온도에서의 에너지갭이고, a와 b는 상수이다. Fig. 4로 부터 계산된 $E_g(0)$, a와 b는 각각 2.3383eV, 6.082×10^{-4} 과 373.096이었다. 이는 GaP 에너지갭의 온도의존성에 대하여 보고한 선행연구자들⁹⁾의 값과 일치하는 것으로서 광투과방법으로 측정된 에너지갭은 타당함을 알 수 있다.

20K의 온도에서 불순물이 첨가되지 않은 GaP 대하여 측정된 광루미네선스 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. 결정내에 존재하는 점결

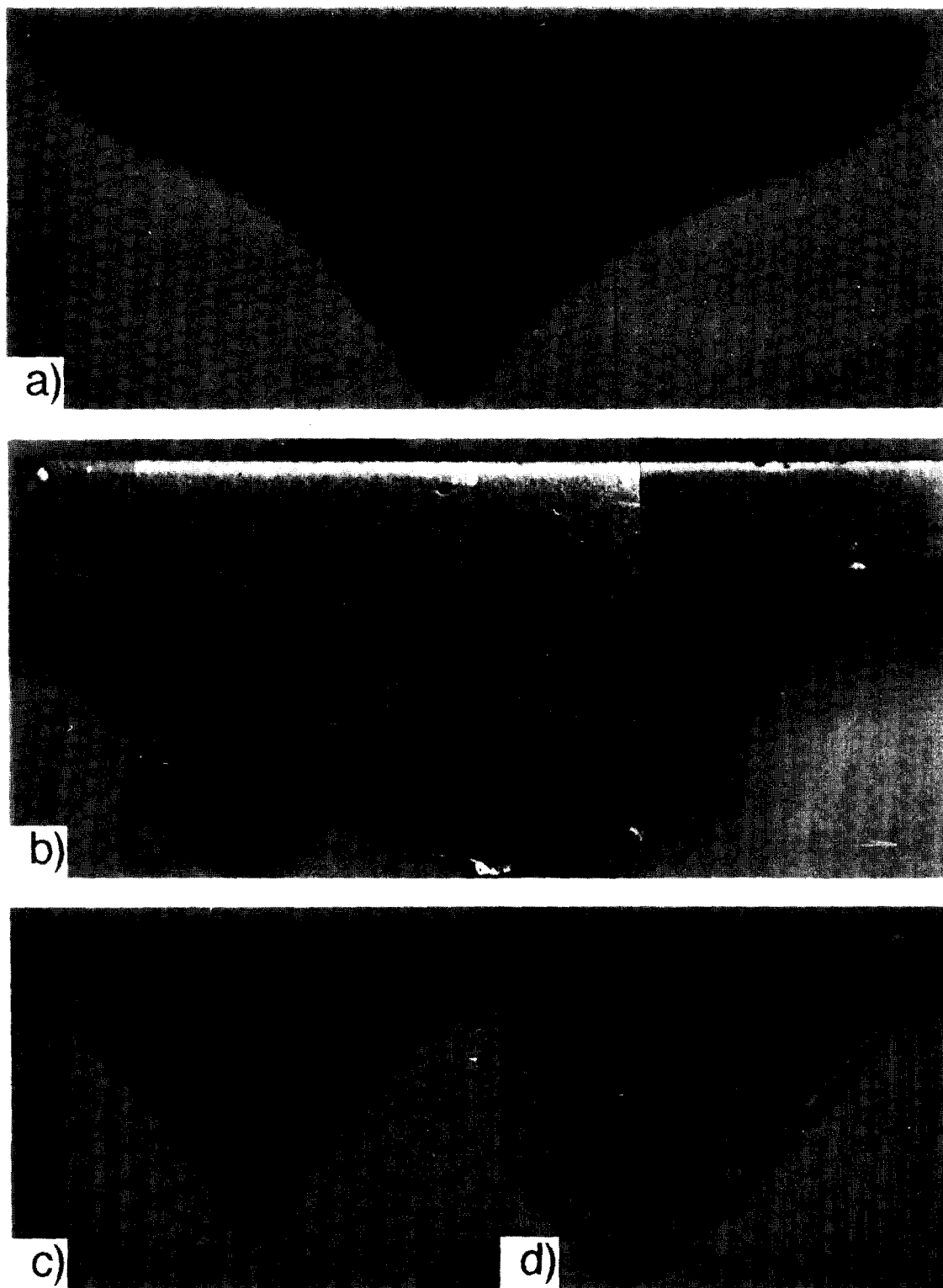


Fig. 2. Cross-sectional view of first freeze part of as-grown GaP ingots (a) steady state grown, (b) pull-down grown with steady state growth velocity(V_g), (c) pull-down with $1.5V_g$ and (d) pull-down with $2V_g$.

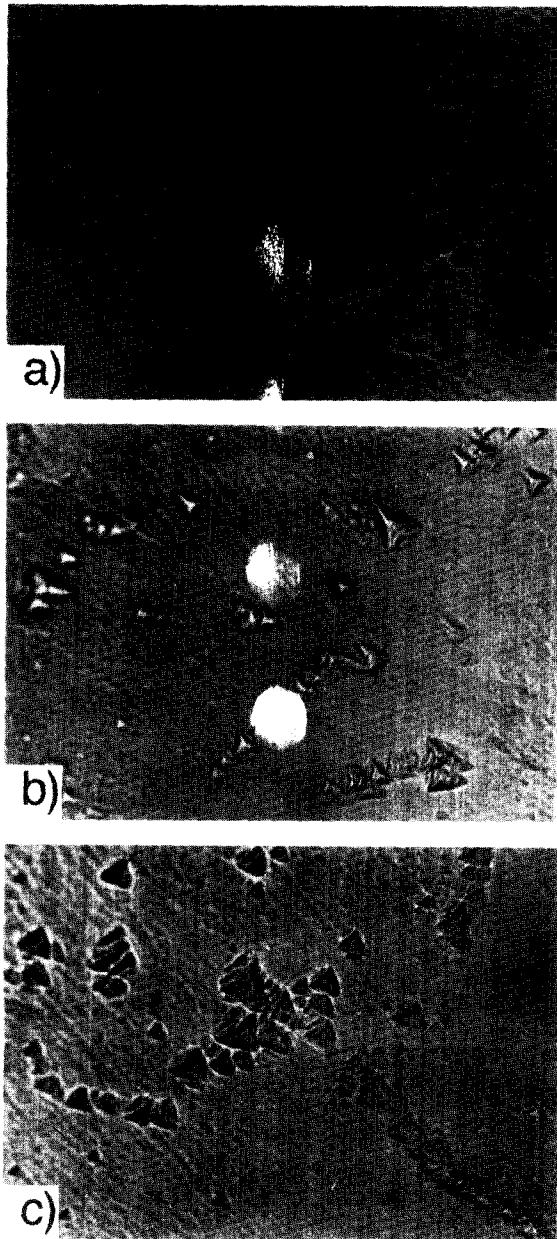


Fig. 3. Etch pits revealed on cleaved edge(110) of GaP crystal cut along growth axis of (a) first to freeze, (b) middle and (c) last to freeze. (x600)

함, 중성 또는 이온화된 도너나 억셉터에 구속된 여기자(exiton)의 복사재결합과 재결합 과정에 포논의 참여로 인하여 에너지갭 부근에서 복잡한 구조의 전 스펙트럼이 나타났다.

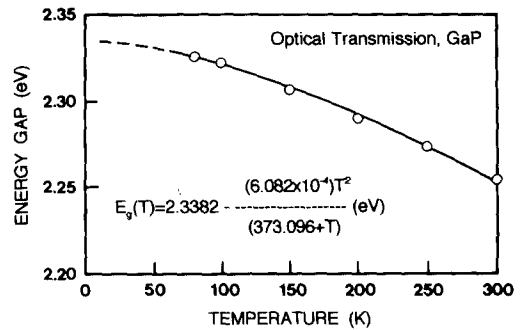


Fig. 4. Temperature dependence of energy gap of GaP measured by optical transmittance.

A와 B 두 피크는 8×10^{-4} eV 정도 떨어져 있으며, A 피크는 전자와 정공의 스핀이 반평형상태($J=1$)로 부터 허용전이, B 피크는 전자와 정공의 스핀이 평형상태($J=2$)로부터 금지전이로 인한 것이다.^{10~13} A와 B 피크는 과잉의 Ga 용액으로 부터 성장되는 결정에서 주로 관찰되어지며, 화학양론적인 결정에서는 관찰되지 않는다. 따라서 피크 A와 B의 근원은 결정결함, 공격자점, 침입형원자 및 이들의 복합체등이 그 원인이 된다.

Fig. 5에 숫자를 부여한 나머지 루미네센스 피크의 근원은, 우선 피크 A보다 12.9meV 아래에 나타난 피크 1은 격자진동모드 에너지가 12.8meV인 X-valley의 음향적 횡파(transverse acoustical: TA^X)의 개입에 의한 것이고, 피크 A보다 29.63meV 아래의 피크 2는 격자진동모드의 에너지가 30.9meV인 X-valley의 음향적 종파(longitudinal acoustical: LA^X)의 개입에 의한 것이며, 피크 A보다 47.78meV 아래에 나타난 피크 4는 격자진동모드의 에너지가 47.0meV인 X-valley의 광학적 횡파(transverse optical: TO^X)의 개입에 의한 것으로 규정할 수 있다.¹³⁾

또한 Panish와 Casey에⁸⁾ 의하여 보고된 GaP 에너지갭의 온도의존성 [$dT/dE_G = 2.338 - 6.2 \times 10^{-4} T^2 / (T + 460)$ (eV)]로 부터 계산된 20K 온도에서의 에너지갭 2.33748eV보다 61.9meV 아래에 나타난 피크 3은 전도대로 부터 GaP 내에서 이온화 에너지가 64meV인 얇은 준위의 Zn 억셉터로의 재결합천이에 의한 것이고,^{11,12)} 에너지갭보다 85.22meV 아래에 나

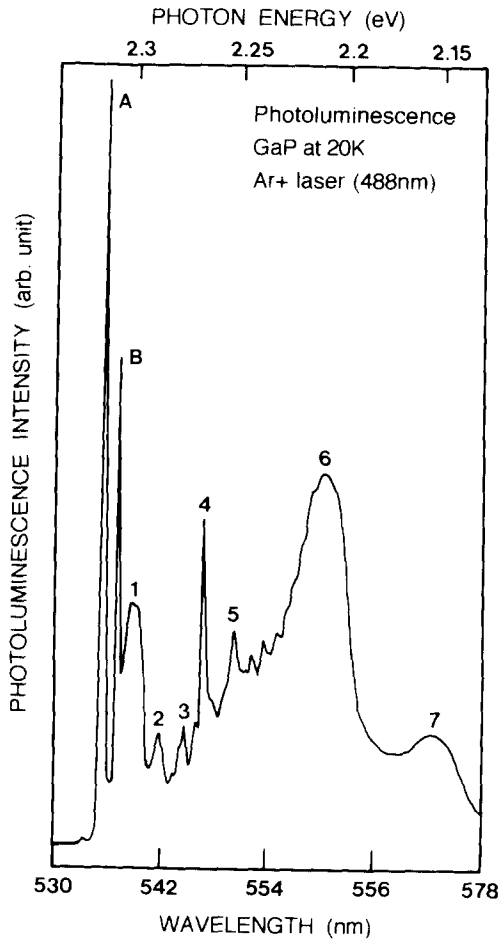


Fig. 5. Photoluminescence spectrum of GaP measured at 20K.

타난 피크 5는 GaP내에서 이온화에너지가

82.1meV인 얇은 준위의 Si도너로부터 가전도 대로의 재결합천이에 의한 것이며,^{10,13)} 에너지 갭보다 126.67meV 아래에 나타난 피크 6은 얇은준위의 Si도너와 얇은준위의 Zn억셉터의 쌍방출에 의한 루미네센스이다. 얇은 준위의 도너-억셉터 쌍방출에 의한 피크 6보다 47.23meV 아래에 나타난 피크 7은 얇은 준위의 도너-억셉터 쌍방출에 대한 LO 포논 복제이다.^{10~13)}

3-3. Zn의 확산과 전기루미네센스 성질

Fig. 6은 850°C의 온도에서 30분동안 Zn가 확산된 단면을 화학착색하여 나타낸 것이다. 확산깊이는 약 9.2 μ m이었으며, 확산접합면은 매우 평탄하게 형성되었다. Fig. 7은 850°C의 온도에서 서로 다른 시간동안 Zn를 확산시켰을 때의 확산깊이를 측정하여 확산시간의 제곱근에 대하여 나타낸것으로서, Zn의 확산깊이는 확산시간의 제곱근에 대하여 선형적으로 증가하여 $X_j = K\sqrt{t}$ 의 관계를 보였다. 이때 비례계수 K는 확산계수의 향으로서 기판인 n형 GaP에서 Zn의 확산이 정지된 곳에서 Zn의 농도가 기판의 도너농도가 서로 보상을 이루었을 때 기판의 도너농도와 이온화된 Zn의 표면농도의 비가 약 10^3 정도로 가정하면, 그 값은 확산계수 D에 대하여 $K = 6\sqrt{D}$ 가 된다.¹⁴⁾ 따라서 Fig. 7의 기울기로 부터 확산계수 D를 구할 수 있으며, 850°C의 온도에서 확산계수는 $7.58 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로 구하여졌다.

Fig. 8은 서로 다른 온도에서 4시간동안 Zn를 확산시켰을 때의 확산깊이로부터 구하여진 확산계수를 확산온도에 대하여 Arrhenius plot 한 것으로서, Zn의 확산계수는 확산온도에 대하여 지수함수적으로 증가하였다. 고체내에서

Zn-diffused p-GaP

n-GaP substrate

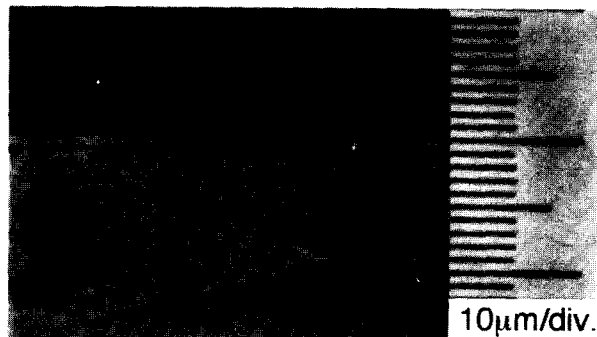


Fig. 6. Cross-sectional view of p-n junction formed by Zn-diffusion into n-type GaP substrate.

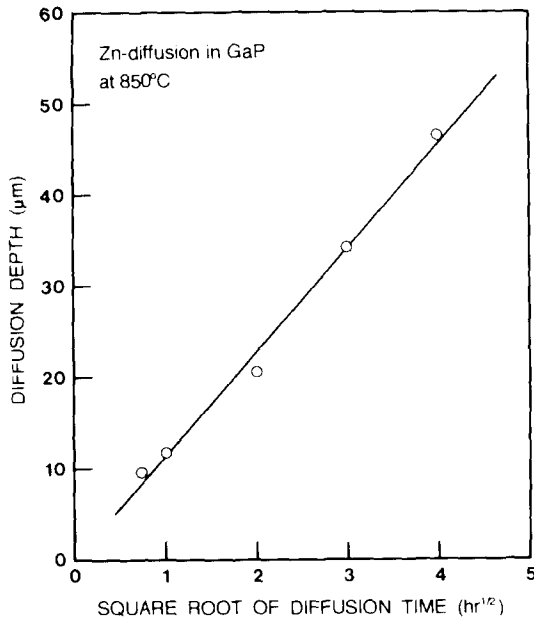


Fig. 7. Square root of diffusion time dependence of Zn-diffusion depth in GaP at 850°C.

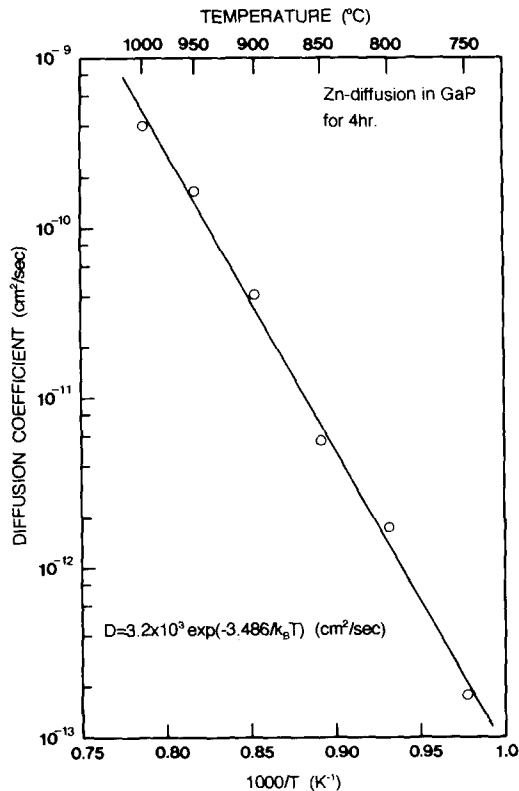


Fig. 8. Temperature dependence of Zn diffusion coefficient in GaP for 4 hour diffusion.

확산계수의 온도의존성은 $D = D_0 \exp(-E_A/k_B T)$ 로 표현된다. 여기서 D_0 는 $1/T=0$ 일때의 확산계수이고, E_A 는 확산에 필요한 활성화 에너지, k_B 는 Boltzman 상수이다. 따라서 그림 8의 기울기로부터 Zn의 확산에 필요한 활성화 에너지를 구할 수 있으며, 그 값은 3.486eV이었고 D_0 는 $3.2 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다.

그림 9는 850°C의 온도에서 1시간동안 Zn를 확산시켜 Zn가 확산된 p형 층의 두께가 약 12μm인 p-n동종접합 다이오드에 50mA의 전류로 일정하게 인가하면서 온도에 따른 전기루미네센스 스펙트럼을 측정하여 나타낸 것

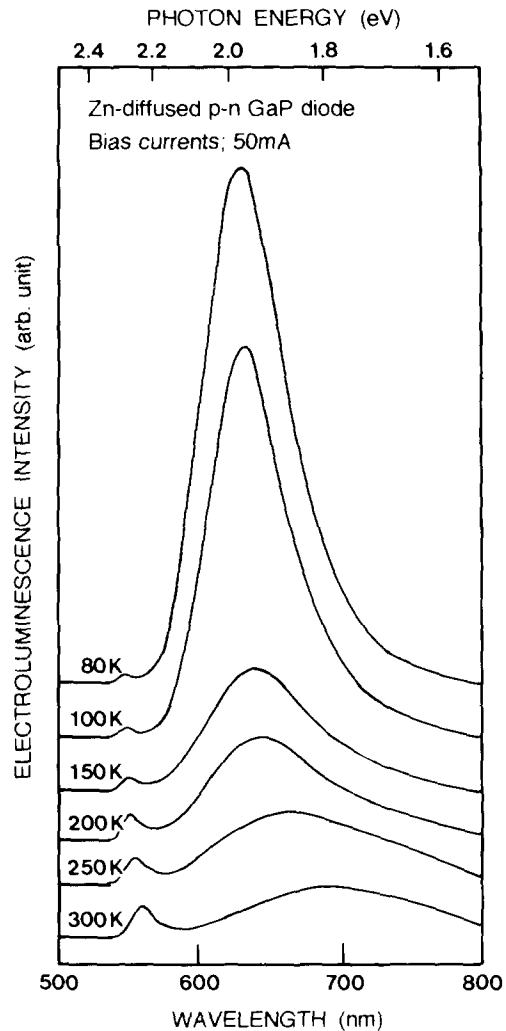


Fig. 9. Temperature dependence of electroluminescence spectra of Zn-diffused p-n GaP diode with bias current of 50mA.

이다. 80K의 온도에서 약 630nm의 파장에서 발광강도가 큰 피크와 550nm에서 약한 강도의 피크가 함께 검출되었다. 630nm의 파장에서 나타난 루미네센스 피크는 p-n접합의 p형 영역에서 발광되는 것으로서, 확산된 Zn와 잔여불순물로 존재하는 산소가 최근접 격자점을 차지하여 이루어진 깊은 준위의 도너인 Zn-O 복합중심(complex center)과 Zn가 형성된 억셉터 준위 사이의 도너-억셉터쌍 재결합 천이에 의한 발광이다.¹⁵⁾ 또한 550nm 부근의 루미네센스 피크는 에너지갭 부근의 캐리어 재결합 천이에 의한 발광이다. 온도가 증가함에 따라 630nm에서의 피크 강도가 감소하면서 장파장쪽으로 이동하였고, 550nm에서의 피크는 온도가 증가하면 피크의 강도가 630nm의 피크 보다 상대적으로 증가하면서 장파장 쪽으로 이동하였다. 이와 같이 온도가 증가함에 따라 피크가 장파장쪽으로 이동하는 것은 온도증가에 따른 에너지갭의 감소에 의한 것이며, 낮은 온도영역에서는 도너-억셉터 쌍에 의한 발광천이가 주로 나타나고, 높은 온도에서는 에너지갭 부근의 캐리어천이에 의한 발광천이가 지배적으로 나타남을 알 수 있다.

Fig.10은 300K의 온도에서 주입전류를 증가 시키며 측정한 전기루미네센스 스펙트럼을 나타낸 것으로서 주입전류가 증가함에 따라 에너지갭 부근 천이와 도너-억셉터 쌍 사이의 재결합 천이에 의한 피크강도가 증가하였다. 에너지갭 부근 천이에 의한 피크의 위치는 주입전류가 증가하여도 그 위치가 변화되지 않았지만, 도너-억셉터 쌍 사이의 재결합 천이에 의한 피크는 100mA 이하의 주입전류에 빠른 속도로 단파장쪽으로 이동하였고 100mA보다 큰 전류영역에서는 피크의 이동이 없었다. 주입전류가 증가함에 따라 발광강도가 증가하는것은 전류의 증가와 함께 p-n 접합의 n형 층에서 p형층으로 주입되는 소수 캐리어의 농도가 증가하여 복사재결합효율이 높아지기 때문이다. 또한 주입전류(I)에 대하여 발광되는 광자에너지($h\omega$)는 $I = I_0 \exp(h\omega/E_0)$ 의 관계를 갖는다.¹⁶⁾ 여기서 E_0 는 p-n접합에 주입되는 캐리어들이 공간전하영역을 터널링할 수 있는 확률에 관계하며, 광자에너지와 전류의 관계로부터 구해진다. Fig. 10의 100mA보다 낮은 전류영역에서 주입전류에

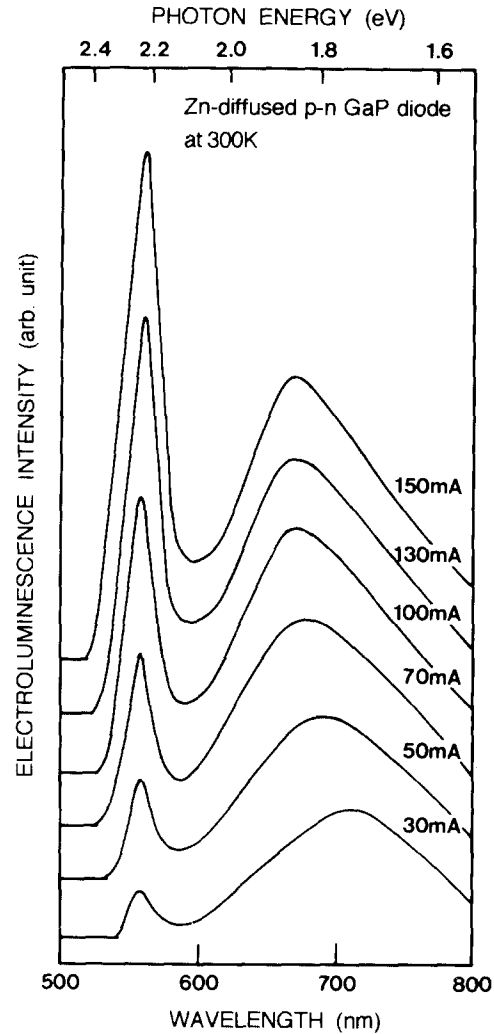


Fig. 10. Biasing current dependence of electroluminescence spectra of Zn-diffused p-n GaP diode at 300K.

따른 피크의 이동으로부터 E_0 는 9.5meV로 구하여졌다. n형 반도체의 전도대내에 있는 전자들이 주입전류에 의하여 공간전하영역으로 터널링하고, 도너-억셉터 쌍 사이의 재결합에 의하여 광자를 방출하는 tunnelling assisted photon emission 과정이 추가될 때 터널링 확률에 관계하는 E_0 는 25~200meV의 값을 가지며, 공간전하영역에 존재하는 전도대 아래의 꼬리(tail)상태를 통한 band-filling 과정이 추가될 때 2~15meV의 값을 갖는다.¹⁶⁾ 따라서 p-n GaP 동종접합 다이오드에서 광자의 방출은

band-filling에 의한 과정으로 이루어짐을 알 수 있다.

4. 결 론

Ⅲ-V족 화합물반도체 GaP 단결정을 합성용 질화산법으로 성장하고, 에치피트밀도, 전기적 성질 및 광학적성질을 조사하였으며, Zn확산에 의한 p-n 동중접합 다이오드를 제작하여 전기루미네센스 특성등을 조사하였다.

지름이 20mm인 결정의 성장속도는 정지상태에서 1.75mm/day 이었고, 정지상태에서의 결정성장속도로 결정성장용 석영관을 하강시키므로써 양질의 GaP 단결정을 성장할 수 있었다. 성장된 결정에서 관찰된 에치피트의 형태는 D-피트이었고, 에치피트밀도는 결정의 성장축 방향으로 초기성장부분에서의 $3.8 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 로부터 마지막성장부분에서의 $2.3 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 까지 증가되었다. 성장된 GaP 결정의 실온에서 이동도와 캐리어농도는 각각 $197.49 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 와 $6.75 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 이었다.

에너지갭의 온도의존성은 실험적으로 $E_g(T) - [2.3383 - (6.082 \times 10^{-4})T^2/373.096 + T]$ eV로 구하여졌다. 저온에서 측정된 광루미네센스 스펙트럼은 구속된 여기자의 복사재결합과 재결합과정에 포논의 참여로 인하여 에너지갭 부근의 복잡한 선 스펙트럼이 나타났다.

n형의 GaP내에서 Zn의 확산깊이는 확산시간의 제곱근에 비례하였으며, 확산계수의 온도의존성은 $D(T) = 3.2 \times 10^3 \exp(-3.486/k_B T) \text{cm}^2/\text{sec}$ 이었다. Zn를 확산시켜 제작한 p-n GaP 동중접합 다이오드의 전기루미네센스 스펙트럼은 깊은 준위의 도너인 Zn-O 복합중심 (complex center)과 Zn가 형성한 억셉터 준위 사이의 도너-억셉터 쌍 재결합 천이에 의한 630nm 파장에서의 발광과 에너지갭 부근의 캐리어 재결합 천이에 의한 550nm 파장에서의 발광으로 구성되었으며, 100mA보다 낮은 전류영역에서 광자의 방출은 band-filling과정으로 이루어 진다.

후 기

이 연구는 1991년도 한국학술진흥재단의 지방대학육성 연구비와 1992년도 한국과학재단의 일반목적기초연구[과제번호: 921-0600-

010-1] 지원에 의한 연구의 일부임을 밝히며, 아울러 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Gillessen and W. Schairer, "Light Emitting Diode- An Introduction.", (Prentice Hall International, Englewood Cliffs, 1987)
2. K. Kaneko, M. Ayabe, M. Dosen, K. Morizane, S. Usui and N. Watanabe, Proc. IEEE, 61, 884(1973)
3. K. Gillessen, A. J. Marshall, K.H. Schuller and W. Garmann, IEEE trans. on Electron Devices, ED-24, 944(1977)
4. R. C. Clarke, D. S. Robertson and A. W. Vere, J. Electron Mater, 8, 1349(1973)
5. L. J. van der Pauw, Philips Rep, 13, 1 (1958)
6. G. A. Roxgonyi and M. A. Afromowitz, Appl. Phys. Lett, 19, 153(1971)
7. F. Moravec and J. Novotny, J. Crystal Growth, 33, 90(1976)
8. J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors.", (Dover Press, New York, 1971) p.27
9. M. B. Panish and H. C. Casey, J. Appl. Phys, 40, 163(1969)
10. P. J. Dean, C. J. Frosch, and C. H. Henry, J. Appl. Phys, 39, 5631(1968)
11. T. N. Morgan, T. S. Plaskett and G. D. Pettit, Phys. Rev, 180, 845(1969)
12. A. T. Vink, A. J. Bosman, J. A. W. van der Does de Bye and R. C. Peters, Solid State Commun, 7, 1475(1969)
13. P. J. Dean, R. A. Faulkner, S. Kimura and M. Ilegems, Phys. Rev.B, 4, 1926(1971)
14. L. L. Chang and G. L. Pearson, J. Appl. Phys, 35, 1960(1964)
15. E. W. Williams and R. Hall, "Luminescence and the Light Emitting diode.", (Pergamon Press, Oxford, 1978)p. 162
16. J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors.", (Dover, New York, 1971)p. 189