

(1210) Gallium Nitride 단결정 박막의 결정구조 및 광학적 특성

황진수 · 정필조
한국화학연구소

Crystal Structure and Optical Property of Single-Phase ($\bar{1}\bar{2}10$) Gallium Nitride Film

Jin Soo Hwang and Paul Joe Chong

KRICT, PO BOX 107, Yusong Postoffice, Taejeon 305-606, Korea

요 약

($\bar{1}012$)면 사파이어 기판위에서 성장되는 ($\bar{1}\bar{2}10$)면 GaN 이중적층막의 광학적 특성을 연구하였다. GaN 이중적층막은 Ga/HCl/NH₃/He계를 사용한 HVPE(halide vapor phase epitaxy)방법에 의하여 990°C의 온도에서 성장시켰다. 이중적층막의 표면조직과 결정구조는 XRD, RHEED와 SEM으로 확인하였다. 결정구조가 확인된 ($\bar{1}\bar{2}10$)면 GaN 단결정막의 광학적 특성은 PL과 Raman으로 관찰하였다. Raman 측정은 광학적포논에 기인된 활성모드를 결정축에 대하여 레이저 빔의 편광과 진행방향에 의해 변화하는 것을 관찰하였다. Y(Z, Y & Z) X 방향에서의 측정은 A₁(TO)=533 cm⁻¹, E₁(TO)=559 cm⁻¹과 E₂=568 cm⁻¹ 모드에 기인된 Raman 스펙트럼을 관찰할 수 있었으며 Z(Y, Y & Z) X 방향에서의 측정은 E₂포논만이 검출되었다.

Abstract

The optical properties of ($\bar{1}\bar{2}10$) GaN epitaxy films grown on the ($\bar{1}012$) α -Al₂O₃ substrates have been studied. The hetero-epitaxy films were grown by the halide vapor phase epitaxy (HVPE) method using Ga/HCl/NH₃/He system at 990°C. XRD, RHEED and SEM are used for the identification of the hetero-epitaxy films structure and surface morphology. The confirmed ($\bar{1}\bar{2}10$) GaN epitaxy films were characterized by PL and Raman. By the Raman scattering, the active phonon modes of single-phase GaN films are varied with the arrangement of both polarization and propagation directions of laser beam with reference to the axis in single-phase crystal films. The Y(Z, Y & Z) X geometry allows scattering patterns of A₁(TO)=533 cm⁻¹, E₁(TO)=559 cm⁻¹ and E₂=568 cm⁻¹ modes, whereas in the Z(Y, Y & Z) X geometry the only E₂ mode are observed.

1. 서 론

Gallium Nitride(GaN)는 상온에서 3.4 eV의 wide band gap energy를 가지는 직접천이형 화합물 반도체로서 청색영역에서 발광하는 새로운 광전 재료로 실용화되고 있다.¹⁾

GaN 결정은 일반적으로 갈륨과 질소원자가 4:4로 배위된 wurtzite type 구조와 zinc-blende

type 구조를 갖는다.²⁾ Wurtzite type (α) GaN은 AB-type 층상 결합으로 격자상수는 a₀=3.186Å, c₀=5.178Å인 육방밀집(hcp)결정구조를 이루고 있으며 그 공간군은 P6₃mc에 속한다.³⁾ 이러한 wurtzite type GaN 단결정은 이론적으로 광학적포논에 기인된 6개의 활성모드를 갖고 있다. Manchon 등⁴⁾은 GaN 단결정을 길이 2 mm 정도로 성장시켜 Raman을 측정하므로써 6개 중에 4개의 광학적포논모

드를 처음 관찰하였다. 이러한 포논모드는 단결정의 결정축에 대한 레이저빔의 편극과 진행방향에 따라 독특한 활성을 갖게 된다. 따라서 결정축과 레이저빔을 조절하여 각각의 포논모드를 실험적으로 분리할 수 있었다. 나머지 2개의 포논모드는 Luminescence⁵⁾와 Infrared reflectivity⁴⁾ 측정에 의해 밝혀졌으며 그 후에 Cingolani 등⁶⁾에 의해 Raman으로도 관찰되었다.

GaN 단결정은 항상 이종적층(hetero-epitaxy) 방법에 의해 단결정막의 형태로 소재화하고 있는데 불활성이고 높은 온도에서 안정한 사파이어가 가장 많이 사용되고 있다.⁷⁾ 사파이어는 α -Al₂O₃로써 사방정계의 R $\bar{3}c$ 공간군을 갖고 있으며 격자상수는 $a_0=5.128\text{\AA}$, $\alpha=55^\circ 20'$ 이고, 육방정계로 관찰하면 $a_0=4.763\text{\AA}$, $c_0=13.00\text{\AA}$ 이다.⁸⁾ 사파이어는 면의 배향(orientation)에 따라 c면(0001), a면($\bar{1}210$), R면($\bar{1}012$) 등이 있으며, 이들 기판위에 성장하는 GaN 적층막은 배향과 성장습관(growth habit)을 달리한다. 따라서 사파이어와 GaN사이에는 결정학적인 대응성을 수반하는 배열관계(orientation relationships)인 이종적층계(hetero-epitaxy system)가 성립되게 된다. 최근에는 GaN/ α -Al₂O₃ 이종적층계의 배열관계에 대한 연구가 많이 수행됨에 따라 결정학적인 정보가 잘 알려지게 되었다.⁷⁾ 그 결과로 GaN 적층막의 배향과 성장속도는 기판의 배향에 의존하며 성장된 적층막은 항상 일정한 규칙에 의해 배열되는 것을 알게 되었다. 또한 이와같이 적층된 GaN 단결정막은 사파이어 기판에 대응하는 결정면과 결정축을 보여주고 있다.

본 연구에서는 Ga/HCl/NH₃/He계를 사용하여 ($\bar{1}012$)면 사파이어 기판위에 성장된 ($\bar{1}210$)면 GaN 적층막을 XRD(X-ray diffractometer), RHEED(reflection high energy electron diffraction)와 SEM(주사전자현미경)으로 관찰하여 GaN/ α -Al₂O₃ 이종적층계에 대한 결정학적인 배열관계를 조사하였다. 성장된 ($\bar{1}210$)면 GaN 적층막의 광학적 특성은 PL(Photoluminescence)과 Raman으로 연구하였다. 특히 Raman측정은 단결정막의 배열을 SEM과 RHEED로 관찰하여 결정축에 관한 레이저빔의 편극과 진행방향을 변화시키면서 독특한 활성모드에 기인된 광학적포논에너지의 분

리를 시도하였다.

2. 실험

($\bar{1}210$)면 GaN 적층막을 ($\bar{1}012$)면 사파이어 기판위에 성장시키기 위한 HVPE(halide vapor phase epitaxy)법은 이미 알려진 방법으로써 그 장치는 약간의 수정, 보완을 거친후 사용하였다.⁹⁾ 기판은 $5 \times 5 \times 1$ mm 크기의 사파이어 단결정을 황산과 인산의 3:1 혼산용액으로 전처리하고 증류수로 여러번 행구었다.¹⁰⁾

GaN 적층막의 성장조건은 이전에 수행한 연구에 준하였다.⁷⁾ 박막이 성장하는 동안 기판 온도는 985-990°C를, Ga원 영역의 온도는 900°C를 유지하였다. 박막의 성장속도는 1.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이었다. 기판의 위치는 암모니아 기체출구로부터 4-5 cm 거리를 띄웠다. 반응 기체들의 유량은 HCl 기체: 9 ml/min, 암모니아 기체: 1.3 l/min, He 기체: 2 l/min 그리고 HCl과 암모니아의 희석제로써 He 기체를 각각 0.1 l/min과 0.5 l/min를 흘려주었다.

결정학적인 연구는 결정구조, 반사전자회절(reflection high energy electron diffraction), 표면 조직에 의하였고, 광학적 특성의 연구는 PL과 Raman으로 수행하였다. GaN 적층막은 X-ray diffractometer(XRD, Rikagu D/MAX III-B)와 RHEED(JEOL JEM 1200EX)로 결정구조와 결정 배향을 확인하였고, 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM 840A)으로 표면 조직 및 형태를 관찰하였다. 광학적특성연구를 위한 PL 장치는 cw He-Cd 레이저(Liconix, 4240NB)와 monochromator(Jovin-Yvon, HR640)로, Raman 장치는 Ar 이온레이저(Coherent Inc., model 90), monochromator(Jovin-Yvon, U-1000)와 PMT(Hamamatsu, C-2761) 검출기로 구성하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 결정구조

본 실험에서 성장시킨 GaN 박막은 XRD와 RHEED 분석결과 ($\bar{1}012$)면 사파이어 기판위에 ($\bar{1}210$)면 GaN 적층막이 형성된 것을 확인하였으며

그 결과는 기 보고된 연구결과와 잘 일치하고 있다.⁷⁾

(1120)면 사파이어 기판의 XRD 관찰은 $2\theta = 25.6^\circ, 52.6^\circ, 83.2^\circ$ 와 125.2° 에서 4개의 피크로 확인하였고 그 위에 증착된 GaN 박막의 XRD 피크는 $2\theta = 57.4^\circ$ ($d = 1.591 \text{ \AA}$)에서 (1120)단결정면에 기인된 단일 피크만이 위치하였다. RHEED 분석결과도 $\langle 0001 \rangle$ 방향각에서 전자선을 박막표면에 비스듬한 각도로 입사시켜 전자선의 회절형태를 형광스크린에 투영시킨 결과 Fig. 1에서 보여준 바와같이 (1120)면의 GaN 막이 단결정막으로 성장된 것을 명확하게 확인 할 수 있었다. RHEED 결과는 GaN 단결정막에 $\langle 0001 \rangle$ 방향각으로 전자선이 입사하는 경우에 $\langle 0001 \rangle$ 방향에 수평한 모든 격자면들에 관한 정보가 형광스크린에 역격자점으로 투영되는데 이것을 해석하여 Fig. 1에 색인으로 나타내었다.

이상의 XRD와 RHEED 결과에서 살펴본 바와

같이 본 실험에서 성장시킨 GaN 단결정막은 사파이어 기판의 배향에 의존하여 결정학적인 대응성을 수반하는 규칙적인 배열관계를 갖고 있으며, (1120) GaN/(1120) Al_2O_3 의 이종적층계가 이루어지는 것을 알 수 있었다. 이러한 적층막의 결정면은 전형적으로 육방밀집(hcp)결정구조인 wurtzite형 구조를 이루고 있는 것을 시사하고 있으며, 다르게 배향된 결정면에 기인된 XRD와 RHEED 회절형태는 전혀 관찰되지 않았다.

3-2. 표면조직(Morphology)

(1120) GaN 박막의 표면조직과 구조는 Fig. 2의 SEM사진에서 보는 바와 같이 기존에 보고된 문헌과 잘 일치하고 있다.⁷⁾ SEM사진에서는 wurtzite형 구조인 삼각프리즘 형태의 단결정이 모자이크되어 있고 전형적인 미세양각구조(micro-relief structure)를 이루고 있는 것을 보여 주었다. 이러한 단결정막의 표면조직은 XRD와 RHEED 분석결과로



Fig. 1. RHEED patterns from surface of (1120) GaN films in the azimuth $\langle 0001 \rangle$ and its interpretation.

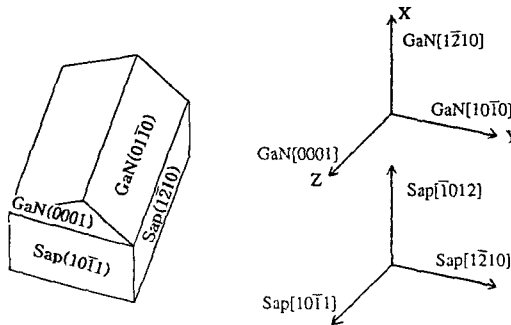
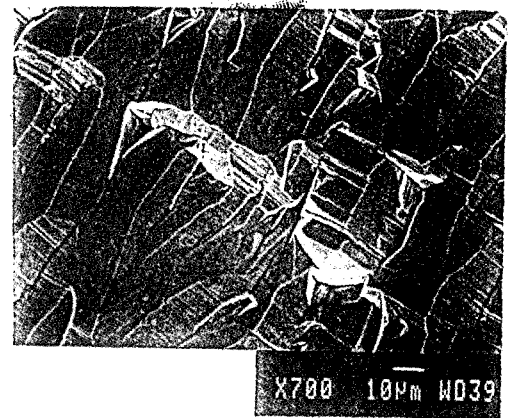


Fig. 2. Surface morphology and hetero-epitaxy relation of (1120) GaN epitaxy film on (1120) Sapphire.

부터 $(\bar{1}012)$ 면 사파이어 기판위에 $(\bar{1}210)$ 면 방향으로 성장된 것을 알 수 있었으며, RHEED 회절형태에서 회절된 밝은 점의 줄무늬 형태가 향하고 있는 방향으로부터 삼각프리즘의 옆면이 $(01\bar{1}0)$ 면으로 이루어진 것을 알 수 있었다.

이상의 SEM과 RHEED 결과로 부터 $(\bar{1}012)$ 면 사파이어 기판위에 적층된 $(\bar{1}210)$ 면 GaN 단결정막의 결정면과 결정축의 배향관계는 $(\bar{1}210)$ GaN/ $(\bar{1}012)$ Al₂O₃, [0001] GaN/[10 $\bar{1}1$] Al₂O₃와 [10 $\bar{1}0$] GaN/[$\bar{1}210$] Al₂O₃인 것을 알 수 있었다.

3-3. 광학적특성

결정구조가 확인된 $(\bar{1}210)$ 면 GaN 단결정막은 cw He-Cd laser의 325 nm 단색광에 의해 실온에서 PL을 측정하였다. 성장된 $(\bar{1}210)$ GaN 적층막의 PL스펙트럼은 3.37 eV (368 nm)에서 전형적인 발광 피크를 보여주었다. 이는 기존에 발표된 바와 같이 free exciton 재결합과 donor-band 또는 band-acceptor 재결합에 기인된 강한 방출피크가 3.37 eV 주위에서 완만한 띠를 형성하는 것으로 GaN 단결정막의 고유한 PL스펙트럼과 일치하였다.^{5,11)}

Raman 측정을 위한 cw Argon 이온레이저의 출력은 100 mW, 파장은 5145Å으로써 한쪽방향으로 편광된 광만을 시료표면에 조사하여 광학적으로 포논활성이 있는 단결정축을 찾아 보았다. 시료표면에서 산란된 광은 90° 각도에서 렌즈로 집속시키고 단색화장치로 분리된 광을 냉각된 PMT검출기로 검출하였다. 이와 같이 관찰한 $(\bar{1}210)$ 면 GaN 단결정막의 Raman 산란은 Fig. 3에서 보여준 바와 같이 단결정축에 관하여 레이저광의 진행방향과 편광방향을 달리하면 각각 다른 광학적포논모드를 보여주었다. 즉 Fig. 2의 표면조직과 구조에서 보여주는 GaN 단결정막의 결정축에 대하여 Z축방향에서 Y축방향으로 편광된 레이저광을 입사시키고 X축방향에서 검출하게 되면 $(Z(Y, Y \& Z) X) E_2$ 포논만이 568 cm⁻¹에서 검출되었다. 한편 Y축방향에서 Z축방향으로 편광된 레이저광을 입사시키고 X축방향에서 검출하게 되면 $(Y(Z, Y \& Z) X) E_2$ 포논 뿐만 아니라 가로방향광학적포논에너지(transverse optical phonon energy)에 기인한 E₁ 모드와 A₁ 모드가 559 cm⁻¹와 533 cm⁻¹에서 각각 나타났다.

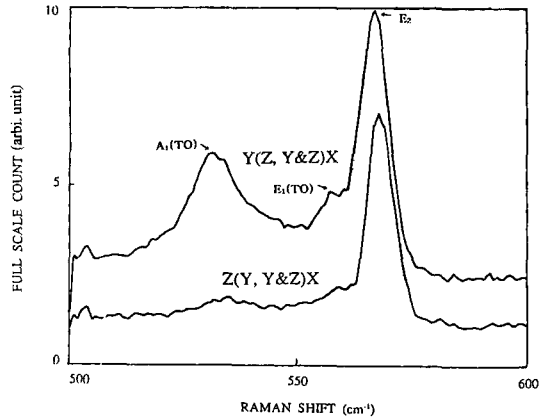


Fig. 3. Raman Spectra of $(\bar{1}210)$ GaN/ $(\bar{1}012)$ Al₂O₃.

이와 같이 가로방향광학적포논에너지가 E₁모드와 A₁모드로 파장이 분리되는 성질은 모든 wurtzite형 단결정들의 전형적인 광학적특성으로 세로방향광학적포논에너지(longitudinal optical phonon energy)도 E₁모드와 A₁모드로 각각 분리되는 것으로 보고되고 있다.^{6,12)}

본 연구에서는 산란된 광을 편광하지 않고 검출기의 방향도 고정하여 광학적포논모드만 분리하였는데 GaN 단결정막의 결정축에 관하여 레이저광의 입사방향과 편광방향을 달리하면서 산란광을 편광시키고 여러 각도에서 검출하면 그에 대응하는 활성을 가진 다른 광학적포논에너지도 분리가 가능할 것으로 생각된다.

4. 결 론

Ga/HCl/NH₃/He계를 사용하여 $(\bar{1}012)$ 면 사파이어 기판위에서 결정학적인 대응성에 기인하여 일정한 배열관계가 존재하는 $(\bar{1}210)$ 면 GaN 적층막을 성장시켰다. $(\bar{1}012)$ 면 사파이어 기판위에 적층된 $(\bar{1}210)$ 면 GaN 단결정막의 결정면과 결정축의 배향관계는 $(\bar{1}210)$ GaN/ $(\bar{1}012)$ Al₂O₃, [0001] GaN/[10 $\bar{1}1$] Al₂O₃와 [10 $\bar{1}0$] GaN/[$\bar{1}210$] Al₂O₃이었으며 적층막의 결정면은 전형적으로 육방밀집(hcp)결정구조인 wurtzite형 구조이었다.

$(\bar{1}210)$ 면 GaN 단결정막의 광학적 특성은 PL과 Raman에 의해 관찰하였다. PL 스펙트럼은 GaN 단결정의 고유한 특성을 보여 주는 near band edge

emission에 기인된 강한 방출피크가 3.37 eV 주위에서 관찰되었다. Raman 스펙트럼에서는 광학적포논에너지에 기인된 활성모드를 $A_1(\text{TO})=533 \text{ cm}^{-1}$, $E_1(\text{TO})=559 \text{ cm}^{-1}$ 과 $E_2=568 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰하였으며 이러한 포논모드는 단결정막의 측에 관하여 레이저빔의 편광과 진행방향에 의해 변화하였다.

참고문헌

- 1) Cook, Jr. J. W. and Schetzina, J. F., *Laser Focus World* **3**, 101-104 (1995).
- 2) Hwang, J. S., Kuznetsov, A. V., Lee, S. S., Kim, H. S., Choi, J. G. and Chong, P. J. *Korean J. Cryst.*, **5**, 24-32 (1994).
- 3) Joint Committee on Powder Diffraction Standards File 2-1078.
- 4) Manchon, Jr. D. D., Barker, Jr. A. S., Dean, P. J. and Zetterstrom, R. B., *Solid State Commun.*, **8**, 1227-1231 (1970).
- 5) Pankove, J. I., Bloom, S. and Harbeke, G., *RCA Rev.*, **36**, 163-176 (1975).
- 6) Cingolani, A., Ferrara, M., Lugara, M. and Scamarcio, G., *Solid State Commun.*, **58** 823-824 (1986).
- 7) Hwang, J. S., Kuznetsov, A. V., Lee, S. S., Kim, H. S., Choi, J. G. and Chong, P. J., *J. Crystal Growth*, **142**, 5-14 (1994).
- 8) Wyckoff, W. G., in: *Crystal Structures* (Interscience, New York, 1969) Vol. 2, 8.
- 9) Ilegems, M., *J. Crystal Growth*, **13/14**, 360-363 (1972).
- 10) Kim, H. S., Hwang, J. S. and Chong, P. J., *J. Kor. Chem. Soc.*, **39**, 24-32 (1995).
- 11) Nuese, C. J. and Pankove, J. I. in: *Topics in Applied Physics*, ed. J. I. Pankove, (Springer-Verlag, New York, 1980) vol. 40, 35-90.
- 12) Wilkinson, G. R. in: *The Raman Effect*, ed. A. Anderson (Dekker, New York, 1973), 811.