

유기금속화학기상증착법으로 성장된 GaN/InGaN/GaN 단양자 우물층과 InGaN/GaN 이종접합 구조의 광학적 특징

김제원 · 손창식 · 장영근 · 최인훈 · 박영균* · 김용태* · O. Ambacher** and M. Stutzmann**

고려대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 반도체연구실

**Walter Schottky Institute, Technische Universität München

Relative Absorption Edges of GaN/InGaN/GaN Single Quantum Wells and InGaN/GaN Heterostructures by Metalorganic Chemical Vapor Deposition

Je Won Kim, Chang-Sik Son, Young G. Jang, In-Hoon Choi,

Young K. Park*, Yong Tae Kim*, O. Ambacher** and M. Stutzmann**

Dept. of Mat. Sci. & Eng., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

*Korea Institute of Science and Technology, Semiconductor Device Laboratory, P.O.BOX 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

**Walter Schottky Institute, Technische Universität München, D-85748 Garching, Germany

(1998년 10월 17일 받음, 1998년 11월 18일 최종수정본 받음)

초 록 저압 유기금속화학기상증착법으로 성장시킨 GaN/InGaN/GaN 단양자 우물층을 광학적 투과 스펙트럼 방법을 이용하여 분석하였다. 우물층 두께에 따른 단양자 우물층의 흡수 특성을 조사하였으며 InGaN 단양자 우물층의 흡수끝머리가 양자 우물층 두께의 증가에 따라 더 낮은 에너지대로 이동하는 현상을 발견하였다. 또한 InN 몰비의 변화에 따른 InGaN/GaN 이종접합 구조의 흡수끝머리도 투과 스펙트럼 방법을 사용하여 분석하였다. 투과 스펙트럼 분석에 의해 구해진 흡수끝머리를 Vegard 법칙에 의해 구한 계산치와 비교하였으며 흡수끝머리는 InN 몰비가 0.043, 0.056 그리고 0.083인 경우에 각각 3.34, 3.31 그리고 3.26 eV로 나타났다.

Abstract The room temperature optical transmission spectra of GaN/InGaN/GaN single quantum wells (SQW) and InGaN/GaN heterostructures grown by low pressure metalorganic chemical vapor deposition have been measured. The dependence of the absorption edges of the GaN/InGaN/GaN SQW on the well width has been determined from the transmission spectra. The result shows that the absorption edge of GaN/InGaN/GaN SQW shifts towards lower energy as increasing the well width. The dependence of the absorption edges of the InGaN/GaN heterostructures on InN mole fraction has also been determined from the transmission spectra. The result is compared with calculated values obtained from Vegard's laws. Our result shows a good agreement with the calculated values.

1. 서 론

InN 몰비의 변화에 따라 띠틈폭이 2.07 eV에서 3.43 eV로 변화시킬 수 있는 InGaN는 청색, 보라색 그리고 자외선 영역에서 동작하는 광소자에 활발히 응용되고 있으며, 이미 일본의 니치아 화학등에서 상용 제품을 출하하고 있다. III-V계 질화물은 II-VI계 화합물 반도체인 ZnSe에 비해 낮은 접촉저항과 높은 내구성을 가지므로 고밀도 정보 저장장치와 화면 표시장치에 매우 유용하게 응용되고 있다. 또한 높은 경도와 큰 이종접합 오프셋(offset), 그리고 높은 열 전도성과 녹는점 때문에 고온 고출력 소자를 위한 재료로 주목받고 있다. 특히 InGaN/GaN 단양자 우물층이나 다중 양자 우물층은 인듐(In)의 양을 변화시킴에 의하여 InGaN의 띠틈폭을 1.9에서 3.4 eV 사이에서 변화시킬 수 있으므로 청색 발광 다이오드(light emitting diode)와 레이저 다이오드(laser diode)의 활성층으로 이용되어지고

있다. 그러나 결정 성장의 어려움과 큰 격자 부정합 때문에 InGaN 물질에 관한 연구는 증착 방법의 개선과 물질 특성 향상에 집중되어져 왔다. 지금까지 나카무라에 의한 III-V계 질화물의 막특성과 증착기술의 획기적인 개선으로 박막 성장에 대한 기술은 많이 축적되어져 왔다고 여겨진다.^{1~3)} 하지만 광소자 응용에 대한 최근의 성장 기술의 발전에 비해 InGaN 화합물의 광학적 특성은 거의 알려져 있지 않다. 따라서 발광 다이오드 또는 레이저 다이오드 같은 광소자 개발을 위해 InGaN 화합물의 광학적 특성 분석은 필수적이다. 본 연구는 InGaN 화합물의 광학적 특성을 조사하기 위해 InGaN 단양자 우물층과 이종접합 구조를 저압 유기금속화학기상증착법(metalorganic chemical vapor deposition)으로 성장시켜 투과 스펙트럼 장치(transmission spectroscopy)를 이용하여 투과도를 조사하였으며 양자 우물층 두께와 InN 몰비에 따른 흡수끝머리의 변화를 관찰하였다.

2. 실험

GaN/InGaN/GaN 단양자 우물층 구조와 InGaN/GaN 이중접합 구조를 수평 반응관 방식의 유기금속화학기상증착법으로 성장시켰다. 반응관의 압력은 성장중 76 torr를 유지하였으며, 성장전 사파이어 기판은 유기 용제와 탈이온수로 충분히 세척후 반응관에 장입하였다. 반응관 내에서 기판은 1,150°C에서 30분간 수소 분위기에서 열처리후 5분 동안 수소와 암모니아의 혼합 기체 분위기에서 1,000°C까지 기판을 가열하는 질소화 처리를 하였다.⁴⁻⁶⁾ 질소화 처리 다음으로 GaN의 핵생성을 증가시키기 위하여 800°C에서 AlN 완충층을 trimethylaluminium (TMA)과 암모니아(NH₃)를 주입하여 800°C에서 질소화 처리된 사파이어 기판위에 성장하였다. 완충층위에 GaN 박막을 증착하기 위하여 triethylgallium (TEG)과 NH₃를 사용하여 AlN층위에 성장시켰다. 이 때 성장 온도는 1,000°C, V/III 비는 5,500이었으며, GaN층의 성장 속도는 0.8 μm/h였다. GaN 박막의 물리적 특성은 800°C에서 성장한 AlN 완충층의 도입에 의해 현저히 향상되었다. GaN 에피택시층의 X선 회절 선폭은 50에서 100 arcsec이었으며, photoluminescence (PL)의 반치폭 (full width at half maximum)은 donor-bound exciton에 대해 3 meV 이하였다. Hall 측정에서 운반자 농도는 상온에서 1×10¹⁷ cm⁻³였고, 이동도는 600 cm²/Vs였다. 마지막으로 InGaN 박막은 800°C 성장 온도에서 TEG와 trimethylindium (TMI) 그리고 NH₃를 사용하여 500 nm GaN 박막위에 성장되었다. V/III비는 27,000으로 하였고, 성장 속도는 50 nm/h였다. 양자 우물층 두께에 따른 띠간격의 변화를 알아보기 위하여 InGaN 단양자 우물층의 두께를 0.8에서 20 nm 사이로 변화시켜주었다. GaN/InGaN/GaN 단양자 우물층과 InGaN/GaN 이중접합 구조의 상온 광학 투과 스펙트럼은 195 nm에서 2000 nm 스펙트럼 영역에서 1 nm의 해상도를 가지는 Perkin-Elmer Lambda 900 double beam spectrometer를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

GaN/InGaN/GaN 단양자 우물층 두께의 변화에 따른 상온 광학 투과 스펙트럼을 Fig. 1에서 제시하였다. 0.8에서 20 nm 사이의 4가지 다른 두께의 InGaN 층이 조사되어졌다. 실선, 점선, 쇄선 그리고 일점 쇄선은 InGaN층 두께가 각각 0.8, 6.5, 13 그리고 20 nm인 것을 나타낸다. Fig. 1에서 나타내는 바와 같이 모든 시료에 대해 극대점과 극소점이 교번해서 보이는 간섭현상이 나타난다. 간섭 현상이 나타남은 단양자 우물층 시료의 광학적 특성이 우수함을 나타낸다. 굴절율은 이러한 투과 스펙트럼에 의한 극대와 극소를 이용하여 계산될 수 있다. 3.43 eV 이상에서는 모든 광자들은 단양자 우물층 구조에 의해 흡수되어지며 투과 스펙트럼은 포화된다. 비흡수층인 기판 위에 성장된 두 개의 흡수층에서의 투과 스펙트럼을 통한 광특성의 계산은 이미 몇몇의 논문에서 다루어졌었다.^{7,8)} 그러나 성장된 박막

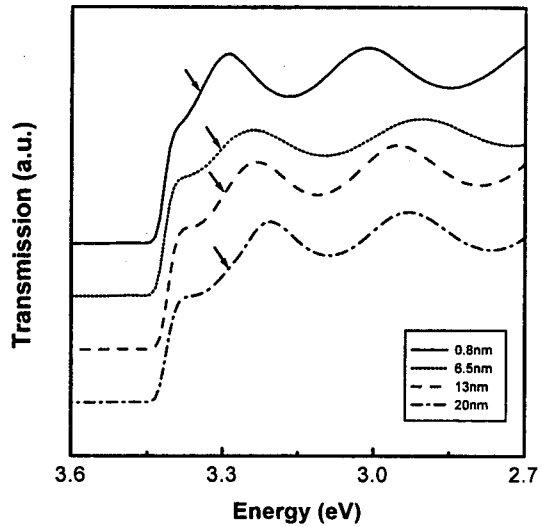


Fig. 1. Room temperature transmission spectra of GaN/InGaN/GaN SQW. Solid, dotted, dashed, and chain-dotted lines represent the well width of 0.8, 6.5, 13, and 20 nm, respectively. The relative absorption edges are marked as arrows. Refer the corresponding points in Fig. 2.

층의 개수가 증가할수록 계산은 매우 복잡해진다. 본 논문에서 제시된 시료는 비흡수층 기판위에 3개의 흡수층이 존재하는 다층 박막 시료로서 계산에 의해서만 흡수 계수를 구하기는 복잡하고 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 InGaN 흡수 영역에서 투과 스펙트럼의 변화를 이차 미분법($d^2I(E)/dE^2$)을 이용하여 유효 흡수끝머리를 구하였다. Fig. 2는 Fig. 1의 투과 스펙트럼을 이차 미분한 $d^2I(E)/dE^2$ 을 나타내었다. Fig. 1과 2에서 화살표로 표시된 점들은 시료의 유효 흡수끝머리를 가리킨다. Fig. 3은 유효 흡수끝머리를 InGaN 층의 두께의 함수로 표시하였다. Fig. 3에서 보여진 바와 같이 유효 흡수끝머리는 InGaN층

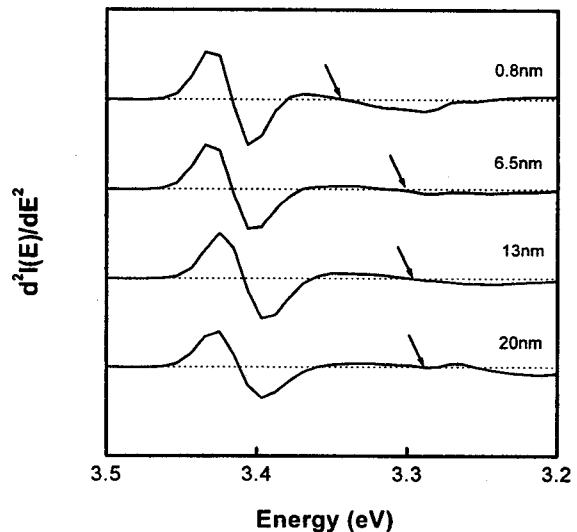


Fig. 2. $d^2I(E)/dE^2$ of the curves in Fig. 1. The point marked as an arrow indicates the relative absorption edge which was determined by choosing a point where $d^2I(E)/dE^2$ in the InGaN absorption range. Refer the corresponding point in Fig. 1.

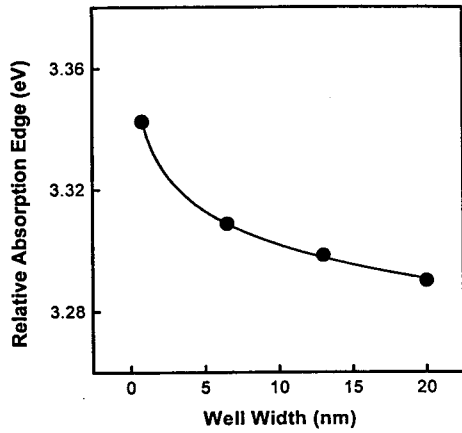


Fig. 3. The relative absorption edge as a function of the well width.

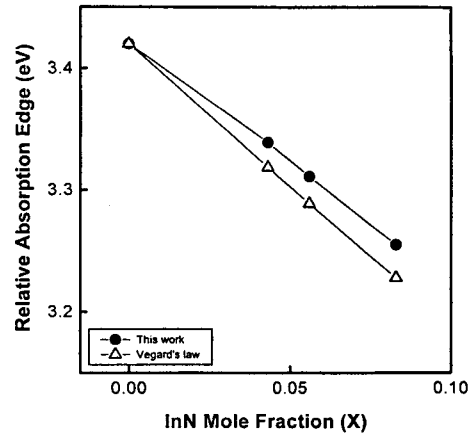


Fig. 5. The relative absorption edges as a function of InN mole fraction compared with calculated values (Vegard's law).

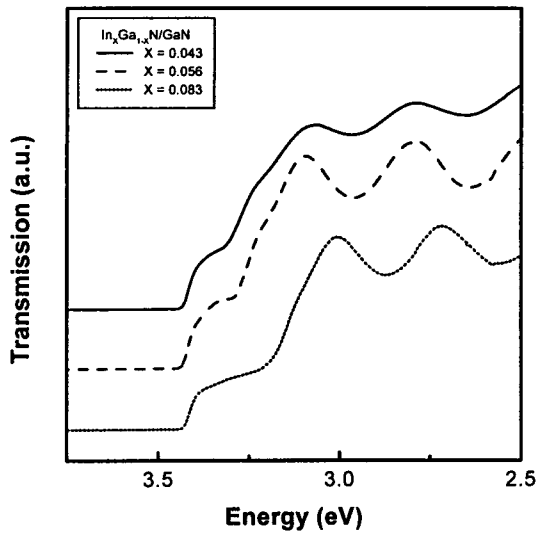


Fig. 4. Room temperature transmission spectra of InGaN/GaN heterostructures. Solid, dashed, and dotted lines represent the InN mole fractions of 0.043, 0.056, and 0.083, respectively.

두께가 각각 0.8, 6.5, 13 그리고 20 nm인 경우에 대하여 각각 3.34, 3.31, 3.30 그리고 3.29 eV으로 나타났으며, 우물층의 두께가 증가함에 따라 더 낮은 에너지대로 이동한다. 따라서 투과 스펙트럼을 통하여 우물층의 두께와 유효 띠틈격의 관계를 알 수 있다.

Fig. 4에서 다양한 InN 몰비에 따른 InGaN/GaN 이종접합 구조의 상온에서의 투과 스펙트럼을 나타내었다. 실선, 쇄선 그리고 점선은 각각 0.043, 0.056 그리고 0.083의 InN 몰비를 나타내고 있다. 유기금속화학기상증착법으로 InGaN 박막을 성장시킬 때 성장중 InN의 분해를 막기 위해서 처음에는 상대적으로 낮은 약 500°C의 온도에서 성장을 시작하였다.⁹⁾ 실험을 통하여 좋은 막특성을 가지는 InGaN 박막을 성장시키기 위해서는 높은 성장 온도(약 800°C)와 높은 InN 몰비를 위한 유속이 요구되어졌다.¹⁰⁾ 그러나 800°C 이상의 성장 온도에서는 박막내에 In의 양이 현저히 줄어들었으며 성장 온도를 감소시키면 In의 양이 증가되기 시작하였다. 700°C 이하에서 성장된 박막의 PL 스펙트럼은 다소 낮은 intensity를 갖으며 반치폭이 넓은

스펙트럼이 나타났다. 따라서 성장중 충분한 In 주입과 막 특성의 향상에 필요한 온도는 서로 상반되며 이러한 두 조건을 동시에 만족시키는 온도로 800°C를 선택하였다. 그러나 800°C의 성장 온도에서는 0.1 보다 높은 InN 몰비를 구할 수는 없었다.

Fig. 5에서 InN 몰비에 따른 InGaN/GaN 이종접합 구조의 유효 흡수끝머리를 이차 미분법을 이용하여 구하였다. 유효 흡수끝머리는 InN 몰비가 0.043, 0.056 그리고 0.083인 경우에 대하여 각각 3.34, 3.31 그리고 3.26 eV였다. Fig. 5에서 제시된 비교치는 오사무라의 측정치를 기본으로 Vegard 법칙에 의해 구해진 결과이다.^{11,12)} 오사무라는 전 영역의 InN 몰비에 따른 InGaN의 흡수끝머리를 구하였으며 오사무라의 실험치를 기본으로 하여 변화가 심한 InN 초기 몰비에 따른 흡수끝머리는 Vegard 법칙에 의해 구해진 계산치로 나타내어 본 실험치와 비교하였다. Fig. 5에서 나타난 바와 같이 삼각형으로 나타낸 Vegard 법칙에 의한 흡수끝머리와 원으로 나타낸 본 실험에서의 흡수끝머리가 1% 차이 안에서 같은 경향성을 보여주고 있다.

4. 결 론

현재 청색 광소자 제작에 매우 중요하게 이용되고 있음에도 불구하고, InGaN 화합물의 광학적 상수값은 잘 알려져 있지 않다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 상온에서 저압 유기금속화학기상증착법으로 성장한 GaN/InGaN/GaN 단양자 우물층과 InGaN/GaN 이종접합 구조의 투과 스펙트럼을 측정하였다. 투과 스펙트럼을 이용하여 InGaN 흡수 영역에서 스펙트럼이 변화하는 지점을 이차 미분법을 사용하여 유효 흡수끝머리를 구하였다. 이차 미분법을 통하여 우물층 두께의 변화에 따른 GaN/InGaN/GaN 단양자 우물층의 유효 흡수끝머리를 구하였으며 유효 흡수끝머리는 우물층의 두께가 증가함에 따라 흡수끝머리가 낮은 에너지대로 이동함을 관찰할 수 있었다. 또한 InN 몰비에 따른 InGaN/GaN 이종접합 구조의 유효 흡수끝머리를 이차 미분법을 통하여 구하였다. 구해진 InGaN/GaN 이종접합의 유효 흡수끝머리는 Vegard 법칙에 의해 구해진 값과 비교

하였다. 본 연구의 실험치는 계산에 의한 Vegard 법칙과 잘 맞음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지관리공단 (Contract No. 2M07870) 과 한국과학기술연구원 (Contract No. 2E15400) 의 지원에 의해 수행되어졌으며, 저자중 한명인 김 제원은 본 연구를 위하여 독일 뮌헨 공대에 방문 연구를 지원해 준 한국과학재단에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
2. S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L797 (1995).
3. S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3034 (1996).
4. N. Grandjean and J. Massies, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1816 (1997).
5. N. Grandjean, J. Massies, and M. Leroux, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2071 (1996).
6. T. D. Moustakas, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **395**, 111 (1996).
7. D. Brunner, H. Angerer, E. Bustarret, F. Freudenberg, R. Höler, R. Dimitrov, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **82**, 5090 (1997).
8. E. C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev. B* **20**, 716 (1979).
9. R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, and L. T. Romano, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1089 (1997).
10. O. Ambacher, D. Brunner, R. Dimitrov, M. Stutzmann, A. Sohmer, and F. Scholz, to be published.
11. L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
12. K. Osamura, K. Nakajima, Y. Murakami, P. H. Shingu, and A. Ohtsuki, *Solid State Commun.* **11**, 617 (1972).