

MOVPE법으로 GaN 위에 성장시킨 $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 광학적 특성

신동원 · 김성익 · Yoshida* · 허중수†

경북대학교 금속공학과

*도요하시 기술대학교 전자공학과

Optical Properties of $Al_{1-x}In_xN$ Thin film on GaN Grown by MOVPE

D. W. Shin, S. I. Kim, A. Yoshida* and J. S. Huh†

Department of Metallurgy and Materials Engineering Kyungpook National University Taegu

*Department of Electrical and Electronic Engineering Toyohashi University of Technology Toyohashi, Japan

(2001년 11월 8일 받음, 2002년 1월 24일 최종수정본 받음)

Abstract We studied optical properties of $Al_{1-x}In_xN$ films. Films were grown on GaN by metalorganic vapor-phase epitaxy. The $AlInN$ layer was grown on GaN layer with an $\alpha-Al_2O_3$ substrate. X-ray diffraction, optical absorption spectroscopy, photoluminescence(PL) and reflection high energy electron diffraction(RHEED) measurements of $AlInN$ showed that the crystalline quality of $Al_{1-x}In_xN$ layer was improved around $x=0.17$, at which the lattice constant was matched to the GaN and the band gap of $AlInN$ is larger than that of GaN.

Key words : MOVPE, $AlInN$, GaN

1. 서 론

GaN, AlN, InN 등의 III-V 질화물 반도체는 직접천이형 반도체로서 높은 열전도도를 가지면서 화학적·열적으로 매우 안정하다. 이들 질화물 반도체를 사용하여 삼원소 화합물을 형성할 경우 그 에너지 갭은 1.9~6.2 eV ($Al_{1-x}In_xN$) 혹은 3.4~6.2 eV ($Al_xGa_{1-x}N$)로 변화를 줄 수 있기 때문에 이 질화물 반도체의 조성을 적절하게 조절하여 광소자를 제조할 경우 가시광 전영역의 빛을 낼 수 있다.

GaN 계 질화물은 주로 MBE(Molecular Beam Epitaxy)법, MOVPE(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy)를 이용하여 사파이어($\alpha-Al_2O_3$) 기판 위에 성장시키는데, 이때 사파이어 기판과 질화물 반도체는 격자 부정합이 크기 때문에 단결정의 성장이 매우 어렵다. 따라서 기판과 성장층인 GaN 단결정 사이에 AlN 완충층(buffer layer) 혹은 GaN 완충층^{1,2)}을 사용하여 GaN의 결정성을 개선하였다.

$Al_{1-x}In_xN$ 은 III-V 화합물 반도체 중에서 InGaN, AlGaN 시스템보다 우수한 결정성을 지닌 박막 성장이 매우 힘들기 때문에 그동안 많은 연구가 진행되어 있지 않다. 특히 기초적인 물성 평가에 있어서도 연구가 매우 부족한 상황이다. $Al_{1-x}In_xN$ 은 GaN 박막을 하부층으로 쓸 경우 디바이스 구조상 스트레인이 생기지 않는 구조의 디바이스 제작이 가능하며 스트레인이 발생하지 않는 양자우물의 가

이드 층으로써도 상당히 주목을 받고 있는 물질 시스템이다.³⁻⁵⁾ 최근에는 GaN 위에 $AlInN/AlGaIn$ 의 이종구조의 연구가 이루어졌다.⁶⁾

본 연구에서는 MOVPE 방법을 이용하여 $Al_{1-x}In_xN$ 박막을 성장시키고 적절한 인듐 조성비를 조절함으로써 격자 상수를 변화시켜, 이를 통해 보다 우수한 구조의 디바이스를 제작할 수 있음을 조사하였다. 또한 성장된 박막은 XRD, PL(Photoluminescence), UV Spectrometer, RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction) 등을 통해서 광학적, 구조적 성질을 조사하였다.

이러한 결과들을 통해서 더욱 지속적인 연구결과들을 바탕으로 우수한 결정성을 갖는 AlGaN 박막과 함께 $AlInN$ 을 성장시킬 수 있으며 궁극적으로는 자외선 센서 등에 사용될 수 있는 광전소자의 적용을 가능하게 만드는 기술을 배양하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 MOVPE를 이용하여 $Al_{1-x}In_xN$ 를 성장시켰다. $AlInN$ 은 III-V 화합물 반도체 중에서 InGaN, AlGaN 보다 우수한 결정성을 지닌 박막 성장이 매우 힘들다. 따라서 $AlInN$ 에 대한 많은 연구가 진행되어 있지 않은 실정으로 특히 기초적인 물성 평가에 있어서도 연구가 매우 부족한 상황이다.

MOVPE 장치를 이용하여 GaN를 성장할 때 사용되는

† E-mail: jshuh@knu.ac.kr

Table 1. Growth condition of Al_{1-x}In_xN

	GaN buffer	GaN	AlInN
Growth temperature(°C)	550	1000	700
Growth time (min)	2	60	60
MO-sources	TMGa	TMGa	TMAI, TMIn
Total MO-source flow rate(μmol/min)	18	18	18
[TMIn]/([TMAI]+[TMIn])	-	-	0.1-0.3
NH ₃ flow rate [mmol/min]	90	90	90
V/III ratio	5000	5000	5000
Carrier	N ₂ +H ₂	N ₂ +H ₂	N ₂
Total flow rate [SLM]	1.0	1.0	1.0
Growth pressure [Torr]	760	760	760

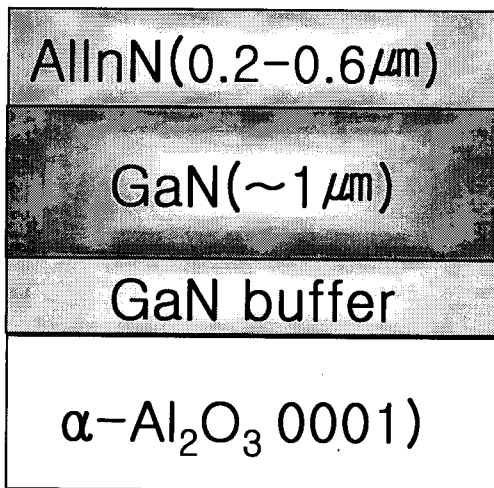


Fig. 1. Thin film structure of grown Al_{1-x}In_xN

반응 가스는 Ga의 재료로 TMG (Trimethylgallium)를, N의 재료로는 NH₃(ammonia)를 주로 사용하며 수송 가스는 H₂(Hydrogen)를 사용한다. Al과 In의 재료로는 TMA (Trimethylaluminum)과 TMI(Trimethylindium)을 각각 사용하여 AlInN/GaN 박막을 성장시켰다. 최적의 성장조건을 얻기 위해 TMGa와 NH₃ 그리고 H₂ 수송가스를 변화시켜가면서 Al_{1-x}In_xN의 최적 성장조건을 조사하였다.

본 실험에서는 1 cm×1 cm 크기로 절단한 α-Al₂O₃ 기판을 사용하였다. GaN 완충층을 성장하기 전에 사파이어 기판 표면 상태 역시 GaN 성장에 큰 영향을 미친다. 그렇기 때문에 성장 전의 모든 시편에 적용되는 전처리 과정으로써 세척 과정을 반드시 거치게 하였다. 메탄올(Methanol) 및 아세톤(Acetone) 그리고 TCE 용액에 순서대로 각각 1분 동안 흔들어서 세척하고 다시 TCE 용액 및 아세톤 그리고 메탄올 용액에 순서대로 각각 2회씩 5분 동안 초음파(Ultrasonic) 세척을 한 다음 탈이온수로 10분 동안 세척하였다. 그리고 80°C의 부피비 3:1의 황산(H₂SO₄)과 인산(H₃PO₄) 혼합 용액에서 5분간 세척한 다음 탈이온수로 20분 동안 세척한 후 수분을 완전히 제거하였다.

Al_{1-x}In_xN의 성장에서는 In의 조성비를 조절하여 격자상수를 변화시켰다. 박막의 성장조건은 Table 1에 나타내었다. 인듐 기상 물분율을 0.1~0.3까지 변화시키면서 Al_{1-x}In_xN박막을 성장시켰다. Al_{1-x}In_xN의 성장온도는 700°C이며, GaN 완충층과 GaN의 성장온도는 각각 550°C와 1000°C로 성장시켰다. 성장시간은 60분으로 고정시켰으며, 소스의 유량은 18μmol/min으로 고정하여 실험하였다. 성장된 박막의 구조는 Fig. 1과 같다.

In의 최대 mole fraction 양을 조사하여 다른 소자 응용시에 사용할 수 있는 기본 자료를 축적하고 측정 방법으로는 광학적인 특성을 조사하기 위해 PL 측정을 이용하였다. 격자상수 a와 c 등을 측정하여 InN과 AlN의 기계적인 물성을 사용하여 스트레인 이 없다는 가정 하에 인듐 고상 물분율을 계산으로 결정하였다. 또한 구조적인 특성을 조사하기 위해서는 고성능 XRD를 사용하였고, UV detector를 이용하여 Al_{1-x}In_xN 막의 밴드갭 에너지를 조사하였다. 또한 XRD, RHEED를 통하여 박막의 결정성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

MOVPE 방법으로 성장된 Al_{1-x}In_xN 박막을 In의 조성비에 따른 변화에 대해 XRD 측정을 실시하였다. Fig. 2은 Al_{1-x}In_xN박막의 In의 기상 물분율의 변화에 대한 XRD 피크를 나타낸 것이다. In의 조성비가 커질수록 피크가 이동됨을 볼 수 있다. 또한 Al_{1-x}In_xN 박막의 X-ray 회절 피크는 GaN의 분명한 피크와 함께 피크가 뚜렷하게 구분되고 있음을 볼 수 있다. 이는 GaN의 격자가 In 조성이 증가함에 따라 발생하는 격자변형의 영향이 있음을 나타내는 것이고, 이를 통해서 Al_{1-x}In_xN 박막의 조성을 알 수 있다. Fig. 2의 (a)는 Al_{1-x}In_xN 박막의 (0002) 면에 대한 피크를 측정된 것으로 In의 기상 물분율의 조성이 증가할수록 상 분리 없이 Al_{1-x}In_xN의 피크 값이 변화함을 확인할 수 있으며, Fig. 2의 (b)는 Al_{1-x}In_xN 박막의 (30-30) 면에 대한 피크를 보여주고 있는데, Fig. 2의 (a)에서처럼 In의 조성비에 따른 피크의 이동성을 확인할 수 있다.

또, 이러한 XRD 분석법으로는 그 피크를 통해서 Al_{1-x}

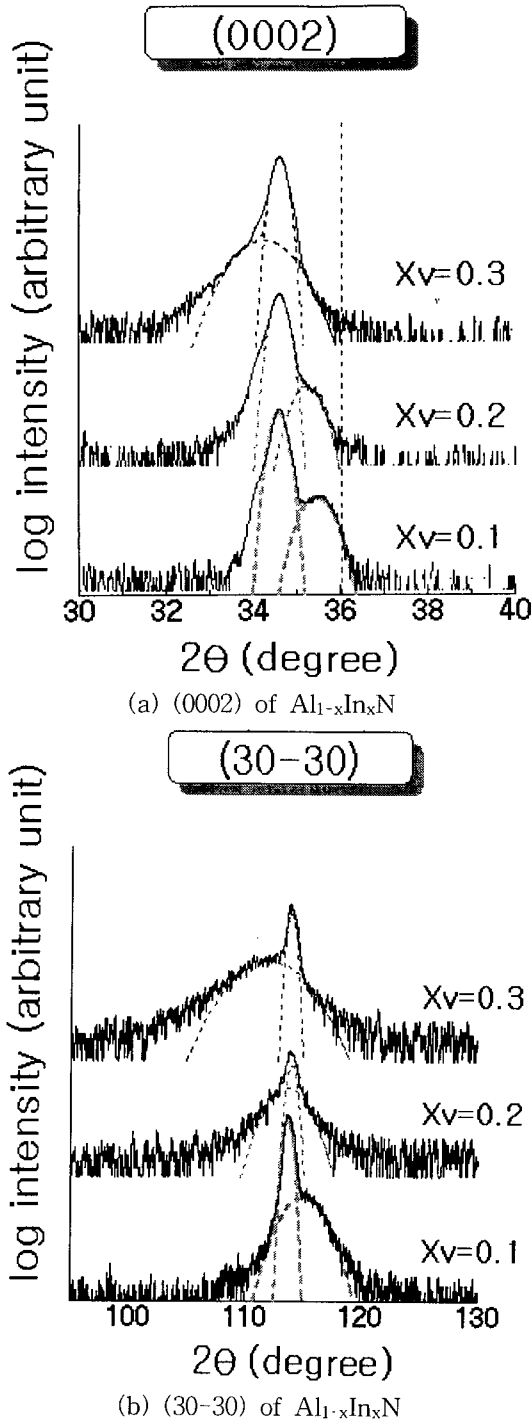


Fig. 2. XRD peak of $Al_{1-x}In_xN$ by X_v change of In

In_xN 박막의 조성비뿐만 아니라 a축과 c축의 결정격자 상수를 구하여 박막의 구조적인 특성도 함께 살펴볼 수 있다. 각각의 피크에서 구한 격자상수는 Fig. 3과 같다. Fig. 3은 In의 고상 물분율에 따른 $Al_{1-x}In_xN$ 의 a와 c의 격자상수의 변화를 보여주는데, GaN의 격자상수는 고정되어 있다. 먼저 GaN의 a축의 격자상수는 3.19 Å이고, c축의 격자상수는 약 5.1 Å으로 측정이 되었다. $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 In의 고상 물 분율이 11%일 경우 c축의 격자상수는 5.05 Å, a축의 격자상수는 3.17 Å이다. $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 In의 고상 물 분율이 17%일 경우 c축의 격자상수는 5.1 Å, a축의 격

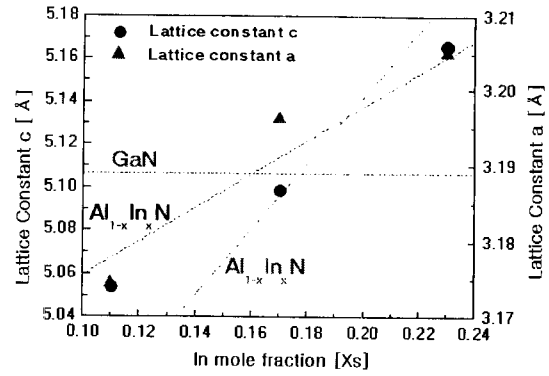


Fig. 3. Lattice constants of $Al_{1-x}In_xN$

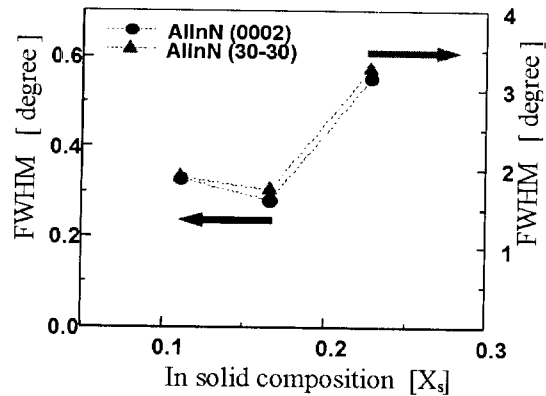
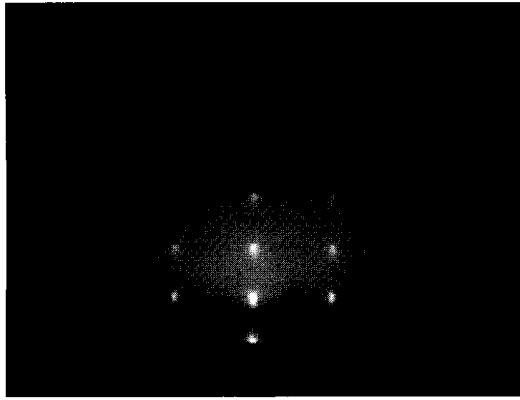


Fig. 4. FWHM of $Al_{1-x}In_xN$ by (0002) and (30-30)

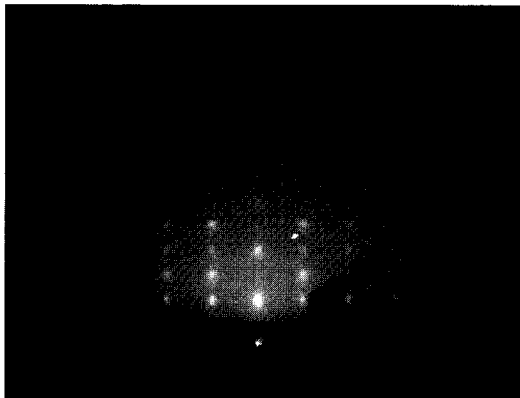
자상수는 3.197 Å이며, $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 In의 고상 물 분율이 23%일 경우 c축의 격자상수는 5.17 Å이고, a축의 격자상수는 3.205 Å으로 나타난다. 이러한 결과로 볼 때 In의 물 분율이 17%일 경우가 GaN와의 격자상수 차이가 가장 작기 때문에 결정 성장의 관점에서는 In의 물 분율이 17%인 것이 가장 적당하다고 할 수 있겠다. 이와 같이 In의 조성비로 격자상수를 변화시킬 수 있으며 이를 통해 보다 우수한 구조의 디바이스를 제작할 수 있는 기초적인 정보를 얻을 수 있으나, 보다 다양한 결과를 토대로 하여 지속적인 연구를 할 필요성이 요구된다.

위의 실험으로 얻어진 $Al_{1-x}In_xN$ 박막에 대한 구조적인 특성을 바탕으로 성장된 박막의 결정성에 영향을 주는 인자를 고찰해 보았다. In의 고상 물 분율에 따른 결정구조에 대한 영향은 Fig. 4에서 보는바와 같이 $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 (0002) 면과 (30-30) 면의 반치 폭을 통해서 알 수 있다. In의 고상 물 분율이 11%일 경우보다 고상 물 분율이 17%일 경우의 $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 결정성이 향상되고 있음을 볼 수 있다. 이 결과는 $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 (0002) 면과 (30-30) 면으로 반치 폭을 측정해 본 결과 동일한 결과를 얻을 수 있었으며, 이것은 In의 고상 물 분율이 17%일 경우의 $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 결정성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

이러한 결과는 Fig. 5에서 나타난 것처럼 RHEED 결과를 통해서도 볼 수 있다. RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)는 10~50keV 정도의 전자선 (Electron Beam)을 1~2° 정도의 각도로 시료표면에 입



(a) E.B. // [10-10]



(b) E.B. // [11-20]

Fig. 5. RHEED pattern of $Al_{1-x}In_xN$ thin film

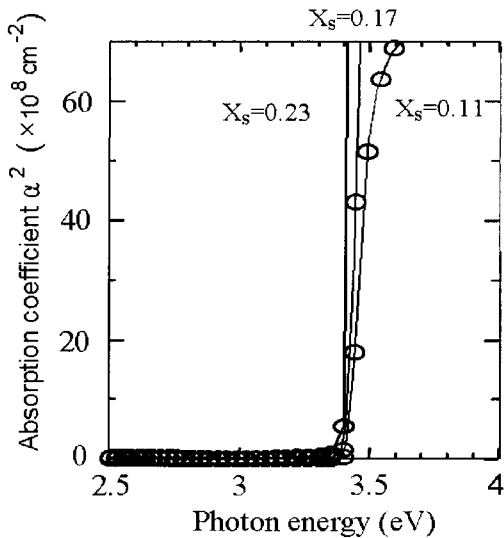


Fig. 6. Absorption edge of $Al_{1-x}In_xN$ epi-layers

사시커 격자에서 회절된 전자선을 반대쪽 형광스크린에 투영시킴으로써 결정의 표면 상태를 조사하는 방법이다. 전자의 입사각도가 작기 때문에 전자선은 시료표면으로부터 수 원자층 밖에 침투하지 못한다. 따라서 표면의 재구성에 따라 매우 민감하게 나타난다. Fig. 5는 In의 고상 물 분율이 11%일 때의 RHEED 패턴을 보여주고 있다. $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 반치 폭 측정에서 살펴본듯이 RHEED 패턴에서

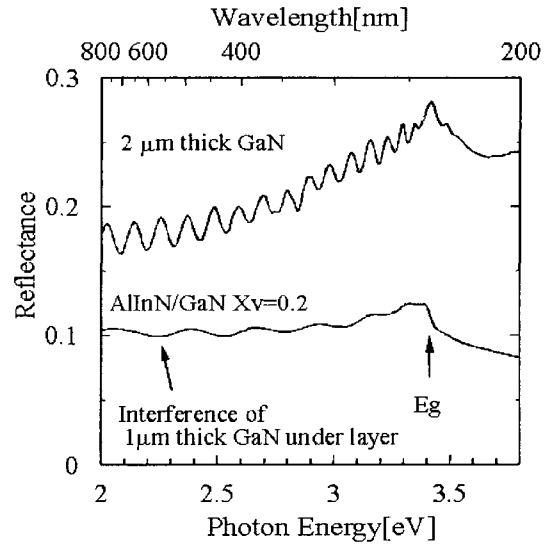


Fig. 7. Reflectance Spectra of AlInN

도 $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 단결정성을 확인할 수 있었다. Fig. 5의 (a)는 RHEED 패턴이 10×10 일 경우를 나타내고, (b)는 RHEED 패턴이 11×20 일 경우의 결정성을 보여주고 있는데, 일정한 간격으로 전자선이 투영되어 있는 것을 볼 수 있다.

성장된 $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 밴드갭 에너지를 알아보기 위해 UV Spectrometer를 사용하여 흡수단 스펙트럼과 반사율 스펙트럼을 측정하여 보았다. 직접천이형 밴드갭 구조를 갖는 반도체의 흡수 계수는 광자 에너지의 제곱근에 비례한다고 알려져 있다.⁷⁾ Fig. 6에서 밴드갭이 In의 함유량에 따라 변하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6의 $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 흡수단 스펙트럼에서 보듯이 GaN 박막의 흡수단 스펙트럼과 큰 차이가 없다. 외삽법으로 x축으로 직선을 그어 $Al_{1-x}In_xN$ 의 밴드갭을 유도할 수 있는데, $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 In 고상 물 분율을 11~23%까지의 변화에 대한 흡수단 스펙트럼에서는 $Al_{1-x}In_xN$ 의 정확한 밴드갭 에너지를 알 수는 없었지만 이를 통해서 최소한 $Al_{1-x}In_xN$ 의 밴드갭 에너지는 GaN의 밴드갭 에너지보다 이상임을 알 수 있었다.

Fig. 7은 $Al_{1-x}In_xN$ 박막의 반사율을 측정된 스펙트럼이다. Fig. 7에 나타난 오실레이션 형태는 $Al_{1-x}In_xN$ 과 GaN의 계면간의 영향 때문에 나타나는 현상인데, $Al_{1-x}In_xN$ 의 밴드갭이 GaN의 밴드갭보다 크다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

MOVPE법을 이용하여 GaN 위에 $Al_{1-x}In_xN$ 를 성장시켰으며, 인듐 기상 물 분율을 변화시킨 박막의 XRD 측정결과 각각의 피크를 통해서 a축과 c축의 결정격자 상수를 구할 수 있었는데, 이것은 인듐의 기상 물 분율이 증가할수록 상 분리 없이 $Al_{1-x}In_xN$ 의 피크값이 변화함을 알 수 있었다. 또한 RHEED를 통해서도 $Al_{1-x}In_xN$ 의 단결정성을 확인할 수 있었다.

UV spectrometer 측정 결과 흡수단 스펙트럼에서는 GaN 박막의 흡수단 스펙트럼과 큰 차이가 없었으며, 이를

통해서 최소한 $Al_{1-x}In_xN$ 의 밴드갭 에너지는 GaN의 밴드갭 에너지보다 이상임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 한국학술진흥재단의 선도 연구자 지원사업(연구번호 : E00461)에 의해 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. M.Sato, J. Appl. Phys. **78**(3), 2123 (1995).
2. S.N. Mohammad, and H.Morkoc, J. Appl. Phys. **78**(6), 4200 (1995).
3. Q. Guo, H. Ogawa, and A. Yoshida, Journal of Crystal Growth **146**, 462 (1995).
4. K.S. Kim, A. Saxler, P. Kung, and M. Raseghi, Appl. Phys. Lett. **71**(6), 800 (1997).
5. K. Kubota, Y. Kobayashi, and K. Fujimoto, Appl. Phys. Lett. **66**(7), 2984 (1989).
6. M. Kosaki, S. Mochisuki, T. Nakamura, Y. Yukawa, S. Nitta, S. Yamaguchi, H. Amano, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **40** (2001) L420-L422
7. S. Yamaguchi, M. Kariya, S. Nitta, T. Takeuchi, C. Wetzel, H. Amano, and I. Akasaki, Journal of Crystal Growth **195**, 309 (1998).