

조명환^o, 문동찬
(광운대학교)

김선태
(대전공업대학)

The characteristics of the sulfur-doped $In_{1-x}Ga_xP$ light emitting diode.

M. W. Cho, D. C. Moon.
(Kwangwoun University)

& S. T. Kim.
(DAEJUN National University of Technology)

Abstract

The p-n homojunction diode of the III-V ternary alloy semiconductor $In_{1-x}Ga_xP$: S grown by the temperature gradient solution (TGS) was fabricated by Zn-diffusion, and its characteristics was investigated. The carrier concentration of $In_{1-x}Ga_xP$ doped with sulfur, 0.5 mol %, was $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and the mobility was varied with the composition.

In the case that the diffusion time was constant as 30 minutes. The temperature dependence of diffusion coefficient was decreased from $D = 4.2 \times 10^{-5} \exp(-1.74/k_B T)$ to $D = 2.5 \times 10^{-5} \exp(-3.272/k_B T)$ with increasing of composition x from 0.43 to 0.98.

The major peak of E.L spectrum was due to D-A pair recombination and the peak intensity was increased with the increasing of input current. And the E.L intensity was decreased with the increasing temperature, and shift to the long wavelength.

The luminescence efficiencies measured at $5^{\circ}C$, atmosphere temperature, was decreased from $2.6 \times 10^{-4} \%$ to $9.49 \times 10^{-6} \%$ with increasing of composition x from 0.39, direct transition region, to 0.98, indirect transition region.

1. 서론

상온에서 2.26 eV의 큰 에너지 갭을 갖으며 가시광 영역의 적색, 황색 및 녹색에 해당하는 파장을 발광하는 III-V족 화합물 반도체 GaP는 LED 물질로서 많은 연구가 이루어져 왔으나, 간접천이형 에너지 갭을 갖는 단점이 있어 큰에너지 갭을 갖으며 직접천이형 반도체에 대한 대안으로 3원 혼정 반도체인 AlGaAs, GaAsP, InGaAs, InGaP 등이 연구에 대상이 되어 왔다. 이러한 3원 혼정 반도체 중에서 에너지 갭이 간접

천이형인 GaP ($E_g=2.23\text{eV}$, $\lambda=550 \text{ nm}$)와 직접천이형 InP ($E_g=1.34\text{eV}$, $\lambda=920 \text{ nm}$)사이에서 조성비에 따라 넓은 직접천이형 영역 ($x=0.74$)을 갖는 III-V족 3원 혼정반도체인 $In_{1-x}Ga_xP$ 는 최대 발출광 에너지에서의 이론적인 외부양자 효율과 휘도가 $Al_{1-x}Ga_xAs$ 와 $GaAs_{1-x}P_x$ 보다 크므로 가시영역에서 동작하는 LED와 LD를 제작하는데 가장 적합한 재료이다.

따라서, 본 연구에서는 1974년 Kato¹⁾ 등이 제안한 TGS 법으로 직접 성장시켜서 준비한 n- $In_{1-x}Ga_xP$ 기판에 Zn를 폐관법으로 확산시키고, 이것에 의하여 p-n동종접합 다이오드를 제작하였다.

2. 실험 방법.

온도구배용 (TGS : temperature gradient solution) 법으로 성장된 $In_{1-x}Ga_xP$ 결정의 조성비 x를 X선 회절법으로 측정된 격자상수 a와 Onton²⁾ 등의 실험식으로부터 결정 하였다.

성장된 결정의 전기적 성질과 광학적 에너지 갭을 알아보기 위하여 시온에서 van der Pauw 법³⁾에 의해 홀효과를 측정하여 캐리어 농도와 이동도를 구하였고 광투과도 측정을 하였다.

n- $In_{1-x}Ga_xP$ 기판에 P층을 형성하기 위하여 1.5 mg의 Zn와 1.6 mg의 P를 내경 6mm인 석영관에 넣고 10^{-5} Torr의 진공에서 내부용적이 1 cm^3 정도로 봉입하여 $850^{\circ}C$, 30min에서 조성비 x에 따라 Zn를 확산시켰다. 확산후 착색법으로 확산 깊이를 측정하였다.

Zn 확산에 의해 p-n 접합을 형성한 후 P층, n층 각각에 In-Zn, Au-Ge를 진공증착 하였다. 진공증착 동안 시료를 $250^{\circ}C$ 가열하였으며, 증착이 끝난후 음 전극을 형성하기 위하여 아곤 가스 분위기에서 $500^{\circ}C$ 온도로 1분 동안 열처리 하였다.

제작된 p-n $In_{1-x}Ga_xP$ 동종접합 다이오드부터, 온도 ($80K - 300K$)조성비 X ($0.43-0.97$), 전류를 변화시키면서 전계투미네센스를 측정 하였다. 소자에 여러종류의 전기적 신호를 보내거나 소자로부터 전기적 신호를 받아 들여 컴퓨터와 소자사이 상호기능 (interface)을 가능케

하는 다기능 처리기 (multiprogrammer) 를 소자와 컴퓨터 사이에 연결하여 LED 로부터 나오는 광출력, 전압을 소자의 열적 파괴를 방지하기 위하여 5°C 분의 온도에서 조성비에 따라 측정하여 발광효율을 구하였다.

3. 결과 및 논의

van der Pauw 법에 의한 홀효과 측정으로 300K 의 온도에서 측정된 $In_{1-x}Ga_xP$ 의 전기적 성질은 조성비 x 가 1인 undoped GaP 와 S의 양이 0.1, 0.5 mol % 각각 첨가하여 성장한 GaP 에 대하여 측정된 캐리어 농도는 S의 양이 증가함에 따라 $6.75 \times 10^{15} cm^{-3}$ 에서 $9.10 \times 10^{16} cm^{-3}$ 까지 증가하였고 이동도는 $187 cm^2/V \cdot sec$ 에서 $93 cm^2/V \cdot sec$ 까지 감소하였고 이는 불순물 원소들의 산란의 증가로 사료된다.

S의 양을 0.5 mol % 로 일정하게 첨가시켜 조성비에 따라 성장된 결정의 캐리어 농도는 $-1 \times 10^{17} cm^{-3}$ 에 가까운 값을 모두 얻었는데 이것은 C.J. Nuese⁴⁾ 가 보고한 P.L에 대한 최적 농도와 일치하는 값이고 캐리어 농도는 조성비에 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

x가 0.43인 S-doped $In_{1-x}Ga_xP$ 의 파장에 따른 광투과도 특성을 측정 온도에 따라 그림 1에 나타내고 있다. 광투과도는 기본 흡수단 부근에서 급격히 증가하였고 온도가 증가함에 따라 에너지 갭이 감소하므로 기본 흡수단은 장파장 쪽으로 이동 하였다.

온도에 따른 반도체 에너지 갭의 변화는 Varshini rule⁵⁾에 의하여

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{b+T} \text{로 나타내어진다}$$

그림 2에서 $In_{1-x}Ga_xP$ 의 온도 변화에 따른 광학적 에너지 갭은 위식에 따라 변화 함을 알 수 있었고, 0°K 로 외삽하여 구하여진 $E_g(0)$ 값은 조성비 x가 1, 0.98 및 0.77에 대하여 2.325eV, 2.314eV 및 2.205 eV 이었다. 조성비가 서로 다른 n- $In_{1-x}Ga_xP$ 에 Zn를 850°C에서 30분 동안 확산 시켰을때 Zn의 확산깊이는 사진 1과 같이 관찰 되었으며 조성비 x가 0.43 이어서 0.98로 증가함에 따라 확산 깊이는 13.1um 에서 1.9 um로 감소하였다.

$In_{1-x}Ga_xP$ 를 구성하는 InP (x=20) 와 GaP (x=1) 의 융점은 각각 1065°C 와 1467°C 이고 격자상수는 각각 5.869 Å 와 5.455 Å 이므로 조성비 x가 증가함에 따라 결정 격자내에서 random 하게 위치하는 Ga 또는 In 과 P 사이의 결합 에너지가 증가하게 되고 격자간격이 감소하게 된다. 따라서 조성비 x가 증가함에 따라 보다 큰 활성화 에너지를 필요로 하게 된다. 조성비 x가 0.76인 $In_{1-x}Ga_xP$ 동중접합 다이오드의 80K에서 측정된 전계루미네선스 스펙트럼은 그림 3과 같이 관찰 되었으며 그림에서 보는 바와같이 주입전류가 증가함에 따라 피크의 위치는 거의 변함이 없고 발광 강도가 증가 하였다. 발광 강도가 증가하는 것은 전류 증가와 함께 p-n접합의 n형층에서 p형층으로 주입되는 소수 캐리어 농도가 증가하여 복사 재결합 효율의 증대에 연인이

있다.

피크의 위치는 1.967eV 로 Nelson 과 Hblonyak 이 제시한 조성비에 따른 에너지 갭으로부터 구한 에너지 갭은 2.296 eV로 약 329 meV 의 차이를 보이는데 이는 S의 첨가에 의해 밴드 갭내에 깊은 도우너 준위를 형성하게 되고 여기에 구속되어 있는 전자와 Zn억셉터 사이 복사 재결합에 의한 D-A 피크로 사료된다.

주입전류를 일정하게 하고 온도를 80 K에서 300 K까지 변화시키면서 측정된 조성비 X가 0.43인 $In_{1-x}Ga_xP$ 의 전계루미네선스 스펙트럼은 그림 4와 같다. 그림에서 보는 바와같이 온도가 증가함에 따라 피크의 위치는 장파장 쪽으로 이동하였고 피크의 강도는 감소하였다. 피크의 이동은 온도 증가에 따른 에너지 갭의 감소와 관계 있음을 알 수 있었다.

그림 5는 조성비 x가 0.78인 $In_{1-x}Ga_xP$ 동중 접합 다이오드의 주입 전류에 따른 광출력, 전압과의 관계 그림이다.

이 그림의 I-L 곡선의 기울기로 부터 발광효율을 구할 수 있으며 조성비 x가 0.39에서 0.98까지 증가함에 따라 발광 효율은 $3.3 \times 10^{-4} \%$ 에서 $9.47 \times 10^{-6} \%$ 까지 증가 감소 하였는데 이것은 전이점 (crossover point) 을 $x = 0.74$ ⁷⁾ 보았을때 직접 천이 영역에서 간접 천이 영역으로 감에 따라 비복사 천이의 증가로 사료된다.

4. 결론

TGS 법으로 성장된 S-doped $In_{1-x}Ga_xP$ 의 특성과 확산으로 제작된 동중접합 다이오드의 발광특성을 조사하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 0.5 mol%의 S를 첨가하여 성장된 $In_{1-x}Ga_xP$ 의 캐리어 농도는 $-1 \times 10^{17} cm^{-3}$ 정도의 값을 얻었다.
- 2) 성장된 n- $In_{1-x}Ga_xP$ 의 광학적 에너지 갭 온도 의존성은 Varshni rule 에 따라 온도의 2차적인 관계가 있다.
- 3) 같은 확산 조건에서 조성비 x에 따른 Zn의 확산 깊이는 조성비 x가 증가함에 따라 확산 깊이는 감소하였고 활성화 에너지는 증가하였다.
- 4) 전계루미네선스 스펙트럼은 같은 온도에서 주입전류가 증가함에 따라 피크 위치의 이동은 거의 없었고, 다만 발광 강도만이 증가 하였다. 또한, 주입 전류를 일정하게 하고 온도를 증가시킨 경우 에너지 갭의 감소로 피크의 위치가 장파장 쪽으로 이동 하였다.
- 5) 발광 효율은 직접 천이영역의 조성비에서 간접천이 영역의 조성으로 감에 따라 감소하였다.

5. Reference

- 1) T. Kato, A. Shimizu, & T. Ishida ; Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 13, P. 1481, 1974.
- 2) A. Onton, et. al : J. Appl. Phys. Vol. 42, p. 3420, 1971.

- 3) L.J. Van der Pauw : Philips Res. Rep., Vol. 13, p. 1, 1958.
- 4) C.J. Nuese : J. Electrochem. Soc., Vol. 120, p. 956, 1973.
- 5) Y.P. Varshni : Physics, Vol. 34, p. 149, 1967.
- 6) R.J. Nelson & N. Holonyak, Jr., J. Phys. Chem. Solids, Vol. 37, p. 629, 1976.
- 7) H.M. Macksey, N. Holnyak, Jr., R.D. Dupuis, J.C. Cambell & G.W. Zack : J. Appl. Phys. Vol. 44, p. 1333, 1973.

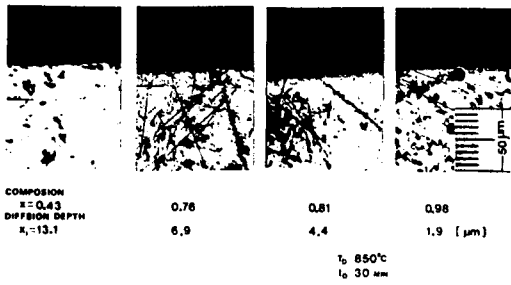


Photo. 1 The Zn diffusion depth with composition. (x150)

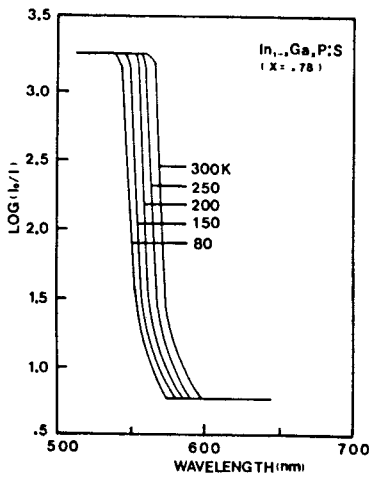


Fig. 1 Wavelength dependence of the log (I₀/I) with the temperature.

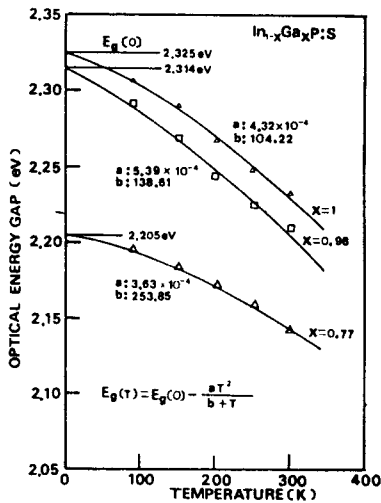


Fig. 2 Temperature dependence of the of the optical energy gaps for $In_{1-x}Ga_xP$.

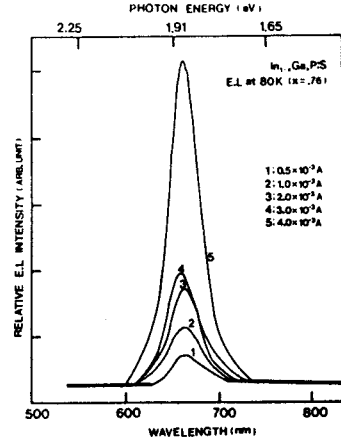


Fig. 3 Injection current dependence of the E.L. spectra for $In_{1-x}Ga_xP : S$ ($x=0.76$). (80K)

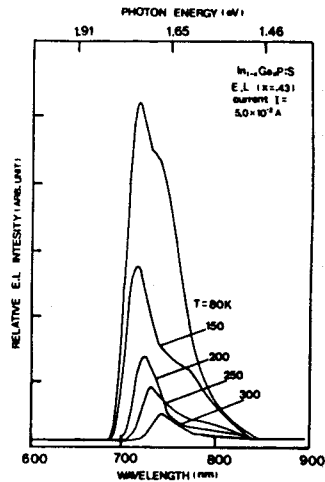


Fig. 4 Temperature dependence of the E.L. spectra for $In_{1-x}Ga_xP : S$ ($x = 0.43$)

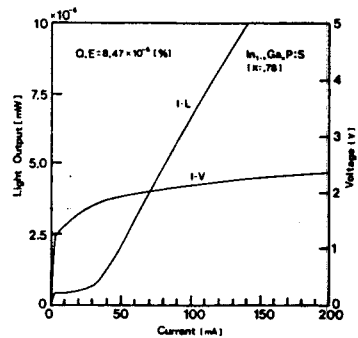


Fig. 5 Injection current dependence of the light output for the $In_{1-x}Ga_xP : S$ ($x=0.78$) diode.