

## HVPE 에 의해 성장된 Zn 가 첨가된 GaN 의 특성

### The properties of Zn doped GaN grown by HVPE

정성훈\*, 김우람, 홍필영, 문동찬

광운대학교 전자재료공학과

김선태

대전산업대학교 재료공학과

Sung-Hoon Chung\*, Woo-Ram Kim, Pil-Young Hong, Dong-Chan Moon

Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon University

Seon-Tae Kim

Dept. of Materials Eng., Taejon National University of Technology

#### Abstract

In spite of the addition of Zn, a high quality of Zn-doped GaN film were prepared. The growth rates of Zn-doped GaN films were varied from 0.14 $\mu\text{m}/\text{min}$  to 0.05 $\mu\text{m}/\text{min}$  according to the amount of Zn incorporated. The smallest value of the FWHM of x-ray rocking curve was 407 arcsec. The Zn-related Photoluminescence emission peaks which occurred at 2.927 and 2.824 eV shifted toward the low energy region by increasing Zn partial pressures. It was compared between the intensities of D-A pair(3.259eV) and that of the exciton bound to acceptor band( $E_{X,A}=3.449\text{eV}$ ).

#### I. 서론

Zn 는 비교적 증기압이 높기 때문에 첨가물을 열분해하여 주입하는 HVPE 장치에서는 주입량의 조절이 용이하여 제작되는 시편의 재현성이 높다. 본 실험에서는 첨가과정에서의 이러한 장점을 이용하여 시편의 불순물 양에 따른 광 방출 피크간의 상호변화관계와 결정성에 미치는 영향을 관찰하였다.

#### II. 실험

열분해된 첨가물을 독립된 주입관을 통해 HVPE 장치의 반응로내에 주입하였다. 불순물의 온도와 운송가스의 양을 조절하여 Zn 분압을  $5.0 \times 10^{-7}$  에서  $4.9 \times 10^{-4}$  atm. 까지 변화시켰다. Undoped GaN 제작시 최적조건인 HCl 10 sccm, NH<sub>3</sub>

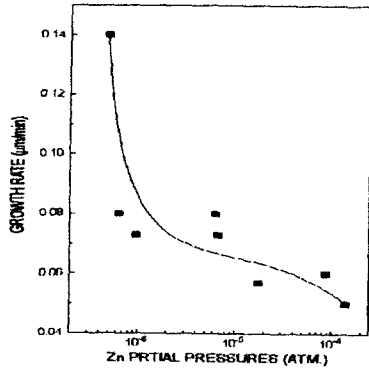
500 sccm, Ga 18cc, N<sub>2</sub> 3000 sccm.으로 GaN 를 성장하면서 Zn 를 첨가하였다. 열처리하는 위의 반응로에서 N<sub>2</sub> 를 3000 sccm. 흘리면서 700°C 에서 20 분간 행하였다. 제작된 시편의 결정성 조사를 위하여 이중결정 X선 회절기 (Double crystal x-ray diffractometer) 를 사용하였으며 SEM 에 의한 단면 촬영으로 성장율을 결정하였다. He-Cd laser 를 사용하여 12K 에서 광방출 특성을 조사하였다.

#### III. 결과 및 고찰

##### 1. Zn 첨가된 GaN 의 결정성

Zn 가 첨가된 GaN 의 성장율은 그림 1 과 같이 Zn 분압( $P_{Zn}$ )이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 Zn 의 유입이 Gallium 과 Nitrogen 의 결합을 방해하기 때문으로 생각되며 성장율이 급격한 감소후에 완만해지는 현상은 Zn 첨가량이

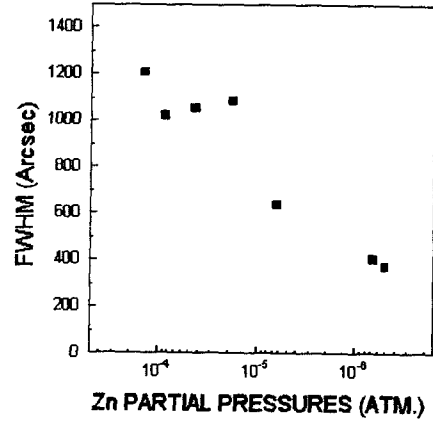
증가할수록 막의 구조적인 특성에 미치는 영향이 감소하기 때문으로 해석된다. 이러한 현상은



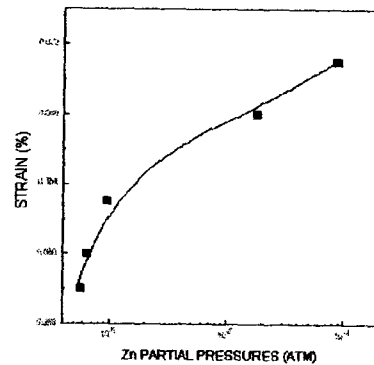
**Fig. 1** Growth rates as a function of Zn partial pressures

그림 2의 이중 결정 X선 회절기에서 얻어진  $\omega$  mode의 반치폭 변화와 일치한다. Zn 분압이 증가함에 따라 반치폭이 증가하는 기울기가 감소하고 있다. 위의 결과와 Nobuo Itoh 등<sup>(1)</sup>이 보고한 반치폭과 막의 결정성의 관계에 의해서 Zn 첨가에 의해 격자왜곡이 발생함을 알 수 있다. 본 실험에서 성장된 undoped GaN의 반치폭은 374 arcsec로서 양호한 결정성을 보였다.

격자의 왜곡현상을 조사하기 위하여 X선 회절기의  $\theta$ - $2\theta$  mode에서 얻어진 GaN(00.4) 회절패턴의 반치폭을 이용하여 undoped 시편에 대한 strain을 구하였다.<sup>(2)</sup> 그림 3에서와 같이 Zn 분압에 따라 strain이 증가하는 것을 볼수 있으며 특히 10<sup>-6</sup>Torr 부근의 낮은 분압영역에서 급격한 값의 증가를 확인할 수 있는데 이 현상은 앞서 언급한 Zn 분압에 따른 결정질의 저하현상과 일치하였다.



**Fig. 2** Double crystal X-ray linewidths as a function of Zn partial pressures.



**Fig. 3** Strain ratios of Zn doped GaN to undoped GaN

Zn- GaN의 (00.4)peak에 의해 산출된 격자상수는 Zn 분압의 증가에 따라  $c=5.1941\sim 5.2138\text{\AA}$ 으로 전형적인  $c$  값<sup>(3)</sup>인  $5.1855\text{\AA}$ 보다 큰 값을 보였다. 그러므로 Zn-GaN 시편은 Zn 분압 증가에 따라  $c$  축면에 평행한 방향으로 compression strain이 증가함을 알 수 있었다.

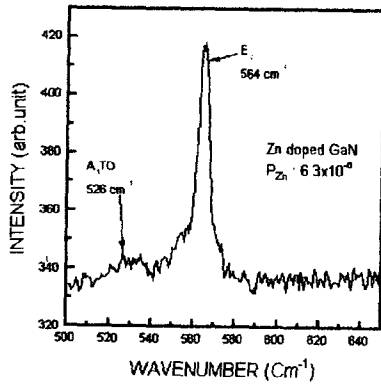


Fig. 4 Raman spectra of Zn doped GaN

Zn가 첨가된 GaN 시편의 Raman 분광을 그림 4에 나타내었다. Zn 분압이 증가함에 따라 결정질을 나타내는 E2 (high) band의 강도는 감소하는 경향을 나타내었다.

## 2. Zn가 첨가된 GaN의 광학적 특성

### 2-1. 3.475, 3.449 eV 밴드의 변화

undoped GaN의 경우 3.475eV에서 강하게 나타나는 exciton bound to donor (E<sub>X-D</sub>) 밴드가 주 피크

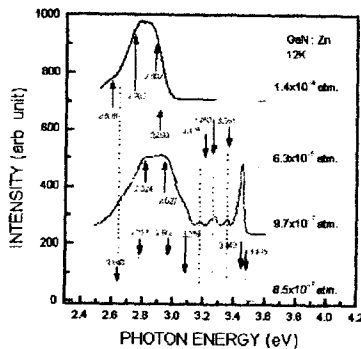


Fig. 5 Photoluminescence spectra from Zn doped GaN grown at different Zn partial pressures

를 이룬다.

그림 4에서 3.475eV의 밴드가 Zn의 첨가량이 증가함에 따라 감소하다가 Zn 분압(P<sub>Zn</sub>)이 9.7×10<sup>-7</sup> atm의 조건에서는 완전히 소멸됨을 알 수 있다. 그러나 동일조건에서 exciton bound acceptor(E<sub>X-A</sub>)에 의해 3.449eV에서 발생한 밴드는 강도면에서 반대의 경향을 보인다. 그러나 Zn 분압이 1.85×10<sup>-5</sup> atm 이상의 조건에서는 점차 감소하다가 소멸하게 된다.

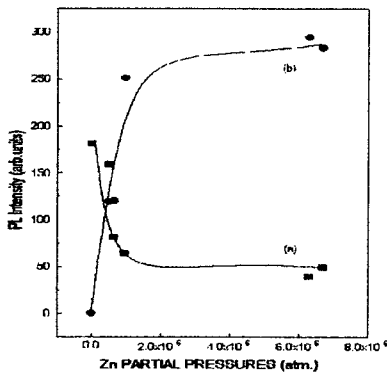
### 2-2. 3.351eV 밴드에 대한 고찰

3.351eV에서 발생한 밴드는 S.W. Brown<sup>(4)</sup>에 의해 exciton bound center로 보고된 바 있다. 본 실험에서는 이전 보고와 상이한 결과를 보이는데 즉, 3.449eV와 3.351eV 밴드는 분압이 변화함에 따라 강도면에서 동일한 경향을 보이며 또한 E<sub>X-A</sub> 밴드와 비교해서 약 100meV 정도 떨어진 곳에서 발생함으로써 3.351eV 밴드의 phonon의 가능성이 있다. 이상의 밴드외에도 저에너지 영역에 수 개의 밴드를 볼 수 있는데 특히 3.259eV의 피크는 residual donor와 acceptor의 D-A pair 재결합에 의해 발생하는 것으로 M. Illegems<sup>(5)</sup> 등에 의한 보고가 있다. 이 피크는 6.3×10<sup>-6</sup> Torr 이하에서는 그림 6과 같이 exciton bound acceptor와 반대의 강도변화를 보이는데 특히 전자의 경우 residual donor에 의해 발생하는 D-A pair가 Zn에 의해 defect center가 보상됨으로써 광방출 강도가 감소하는 것으로 생각된다. 한편 3.259, 3.175, 3.078eV 밴드는 D-A 피크의 phonon replicas이다.

## IV. 결론

결정성은 Zn의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며 격자상수 및 strain의 증가로 c축면방향에 평행하게 작용하는 compression strain의 영향을 확인할 수 있었다. Raman 분광의 E2(high) mode의 강도는 분압과 반비례하는 경향

을 보였다. D-A pair 피크는 Zn 분압이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 분압의 변화에 따른 D-A peak 와  $E_{X-A}$  밴드강도의 반대 경향은 Zn 에 의한 donor center 의 보상에 기인한 것으로 생각한다. 3.351eV 밴드의  $E_{X-A}$  phonon 가능성은  $E_{X-A}$  밴드 와 강도면에서 동일한 경향을 보이고 약 100meV 의 큰 에너지 차이를 보이는데 기인한다.



**Fig. 6 Variation of the PL emission intensities with Zn partial pressures**  
**(a) D-A pair**  
**(b) Exciton bound to acceptor**

#### 참고문헌

- (1) Nobuo Itoh and Keiichi Okamoto. "A new technique for crystallographic characterization of heteroepitaxial crystal films" J. Appl. Phys. Vol.63, No.5, pp1486 ~ 1493. March 1988.
- (2) A. J. C. Wilson., Proc. Phys. Soc. Vol.81, No. 41. 1963
- (3) C. M. Balkas, C. Basceri and R. F. Davis, Powder Diffraction Vol.10, pp266. 1995
- (4) C. H. Hong, D. Pavlidis, S. W. Brown, and S. C. Rand., "Photoluminescence investigation of GaN films grown by metalorganic cvapor

vapor depositiom on (100) GaAs", J. Appl. Phys. Vol.77, No.4, pp1705~1709. 1995

- (5) M. Ilegems, R. Dingle, and R. A. Logan, "Luminescence of Zn- and Cd-doped GaN" J. Appl. Phys. Vol.43, No. 9, pp3797 ~ 3800. September 1972.