

GaP단결정의 성장과 특성에 관하여

(On the Growth and Properties of GaP Single Crystals)

김선태*, 문동찬**
(Seon-Tai KIM, Dong-Chan Moon)

요 약

합성용질확산(SSD:Synthesis Solute Diffusion)법으로 GaP단결정을 성장시키고, 몇가지 성질을 조사하였다. 정지상태에서 결정의 성장속도는 1.75[mm/day]이었고, 결정성장용 석영관을 전기로내에서 하강시키므로써 양질의 GaP 단결정을 성장하였다. 에치피트밀도는 결정의 성장축 방향으로 3.8×10^4 [cm⁻²]부터 2.3×10^5 [cm⁻²]까지 증가하였다. 성장된 GaP결정의 이동도와 캐리어농도는 실온에서 197.49[cm²/V.sec]와 6.75×10^{15} [cm⁻³]이었고, 77K의 온도에서는 266.91[cm²/V.sec]와 3.13×10^{14} [cm⁻³]이었다. 에너지갭의 온도의존성은 실험적으로 $E_g(T) = 2.3383 - (6.082 \times 10^{-4})T^2 / (373.096 + T)$ [eV]로 구하여졌다. 저온에서 측정된 광루미네센스 스펙트럼은 구속된 여기자의 복사재결합과 재결합 과정에 포논의 참여로 인하여 에너지갭 부근의 복잡한 선 스펙트럼이 나타났고, 얇은 준위의 Si도너와 Zn억셉터준위 사이에서의 복사재결합 및 이에 대한 1LO, 2LO의 포논복제가 나타났으며, Si_{Ga}-Si_P의 쌍방출에 의하여 1.8932[eV]에서 넓은 반치전폭의 피크가 나타났다. GaP의 적외선 흡수는 TO, LO, LA, TA₁, TA₂ 포논들의 이중결합모드와 Ga₂O의 진동모드 및 Si도너와 Zn억셉터들에 의하여 일어났다. Zn를 확산시켜 제작한 p-n GaP 발광다이오드는 실온에서의 발광중심피크가 6250[Å]이었고, 최대광출력은 0.0916[mW], 최대광출력은 0.0916[mW], 양자효율은 0.51%이었다.

Abstract

The GaP crystals were grown by Synthesis Solute Diffusion(SSD) method and its properties were investigated. Growth rate at steady states was 1.75[mm/day] and high quality single crystals were obtained by pull-down the crystal growing ampoule in the furnace with growth rate. Etch pits density along vertical direction of ingot was increased from 3.8×10^4 [cm⁻²] of first freeze to 2.3×10^5 [cm⁻²] of last freeze part. The carrier concentration and mobilities were measured to 197.49[cm²/V.sec] and 6.75×10^{15} [cm⁻³] at room temperature, and they were 266.91[cm²/V.sec] and 3.13×10^{14} [cm⁻³] at 77[K], respectively. The temperature dependence of optical energy gap was empirically fitted to $E_g(T) = 2.3383 - (6.082 \times 10^{-4})T^2 / (373.096 + T)$ [eV]. Photoluminescence spectra measured at low temperature were consist with sharp line-spectra near band-gap energy due to bound-exciton and phonon participation in band edge recombination process, spectra of radiative recombination between shallow Si-donor to Zn-acceptor and its 1LO and 2LO phonon replica, and broad emission spectra at 1.8932[eV] originated to Si_{Ga}-Si_P pair emission. The infrared absorption in GaP was caused to phonon coupling modes of TO, LO, LA, TA₁, TA₂ and vibration modes of Ga₂O, Si-donor and Zn-acceptor, respectively. The GaP p-n light emitting diodes were fabricated on SSD method grown GaP wafers by Zn-diffusion. Their emitting peak wavelength was 6250[Å] at room temperature, and maximum output power and quantum efficiency were 0.0916[mW] and 0.51 [%], respectively.

* : 대전공업대학 재료공학과
** : 광운대학교 전자재료공학과

1. 서 론

Ⅲ-V족 화합물반도체 GaP는 가시광영역의 적색, 황색 및 녹색의 빛을 방출하는 발광다이오드를 제작하기 위한 소재로 사용되고 있다. GaP는 융점이 1465(°C)이고, 융점에서 증기압이 39기압으로 매우 높은 관계로 양질의 단결정을 얻기가 곤란하다. 통상적으로 고압 LEC(Liquid Encapsulated Czochralski)법으로 성장된 GaP결정은 결정의 성장과정중에 P의 증발을 방지하기 위하여 사용하는 B₂O₃와 용융상태의 GaP 사이에 발생하는 기포와의 열적마찰에 의하여 쌍정과 같은 결정 결함이 다수 존재한다. 이를 기판재료로 사용하여 제작되는 발광소자의 동작 특성이 저하되는 문제가 있으므로 최근에는 LEC법으로 성장한 GaP 기판위에 액상 에피택시(LPE:Liquid Phase Epitaxy)법 또는 기상 에피택시(VPE:Vapor Phase Epitaxy)법으로 n형층을 성장시킨 다음 p형층을 같은 방법으로 성장하거나 불순물원소를 확산시켜 발광효율을 높이는 이중의 과정으로 발광소자를 제작하고 있다.¹⁾

그러나 Kaneko등은²⁾ 용액성장법의 일종인 합성용질확산(SSD: Synthesis Solute Diffusion)법으로 GaP의 융점보다 200-300(°C) 정도 낮은 온도에서 에치피트밀도가 LEC 결정의 10⁶-10⁷(cm⁻²)(S-pits)에 비하여 10⁴(cm⁻²) 정도로 적은 양질의 단결정을 성장하고, 여기에 p형층을 액상 에피택시법으로 성장하여 외부양자 효율이 7.4(%)인 발광다이오드를 제작하므로써, 합성용질확산법으로 성장된 GaP 결정을 이용하면 발광소자의 제조공정이 보다 간편화됨을 보고하였다. 또한 Gillessenen등은³⁾ 합성용질확산법과 같은 방법인 온도구배용액(TGS: Temperature Gradient Solution)법으로 얻은 GaP 기판에 Zn를 확산하여 제작한 발광다이오드의 성질이 기상 에피택시법으로 제작한 발광다이오드의 성능보다 효율이 우수함을 보고한 바 있다.

합성용질확산법에 의한 GaP의 결정성장은 융점보다 상대적으로 낮은 온도와 낮은 기압하에서 결정성장이 이루어지므로 결정성장 장치가 상대적으로 간단하며, 결정의 성장조건이 액상 에피택시의 경우와 같으므로 얻어지는 결정의 질이 용융상태로부터 얻어지는 질보다 상대적으로 우수하다. 따라서 합성용질확산

법으로 얻어지는 결정은 발광소자제작을 위한 기판재료로 직접 사용될 뿐 아니라 LEC방법에 의한 결정성장시 feed material로서도 이용될 수 있다. 합성용질확산에 의한 결정의 성장은 고온부에 놓인 용융상태의 Ga표면에서 기체상태의 P가 반응하여 1:1몰비로 합성되어 얇은 GaP막을 형성하고, 이 막의 아랫부분이 다시 분해되어 P가 용질로서 Ga내의 온도구배와 농도구배에 따라 용융된 Ga내를 확산하여 특정의 장소에서 GaP핵이 생성되면 이후부터는 계속하여 GaP결정의 성장이 진행된다. 그러나 결정의 성장이 진행됨에 따라 액상과의 고상의 계면, 즉 결정성장계면이 점차 높은 온도쪽으로 이동하게 되므로써 새로운 결정핵 생성이 일어나 양질의 단결정이 얻어지기보다는 결정립의 크기가 작은 다결정이 성장된다. 이 연구에서는 이러한 결정성장이 이루어지는 계면온도를 일정하게 유지하기 위하여 결정성장용 석영관을 전기로내에서 일정속도로 하강시키어 GaP단결정을 성장하고자 하였다. 또한, 불순물이 첨가되지 않은 GaP 단결정을 성장하여 성장된 결정의 x선회절, 에치피트밀도의 분포, 홀-효과, 가시광영역에서의 광흡수, 광루미네선스 및 적외선흡수 특성 등을 조사하고, 이로 부터 발광소자 제작을 위한 기판재료로의 응용 가능성을 알아 보았다.

2. 실험방법

그림1은 합성용질확산방법으로 GaP결정을 성장하기 위한 전기로의 온도구배와 그 주변 장치 및 전기로내에 설치된 결정성장용 석영관내부에서 Ga과 P의 위치를 함께 보인 것이다. 전기로는 3단 구조로서 고온부와 저온부에 각각 지름이 3(mm)와 1.2(mm)인 칸탈선 발열체를 사용하여 제작하였으며, 전기로의 온도는 고온부와 저온부에 각각 Pt-PtRh(13%)열전대와 CA열전대를 비례온도조절기(Han Young, HY8000)에 연결하여 특정의 온도에서 ±0.5(°C)의 편차 범위로 조절하였다. 용융된 Ga이 담긴 내경 20(mm)인 석영도가니의 끝부분 온도와 Ga이 놓이는 부분의 온도구배는 각각 1100(°C)와 25(°C/cm)로 하였고, P가 위치하는 부분의 온도는 두개의 전기로 온도를 조절하여 약 10(cm)길이에 걸쳐 P의 증기압이 약 1기압이 되는 425(°C)로

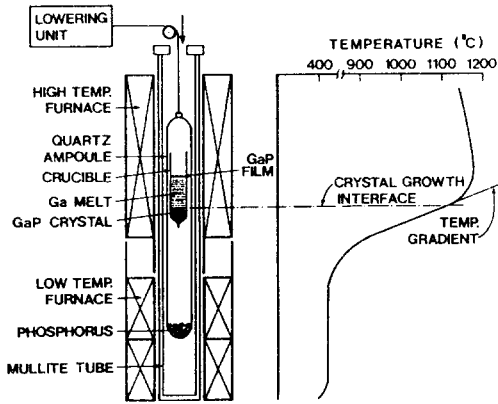


그림1. 합성용질확산(SSD)법에 의한 GaP 결정성장장치와 전기로의 온도구배.

Fig.1. Schematic diagram of the equipment for GaP crystal growth by synthesis, solute diffusion(SSD) method and temperature profile in the furnace.

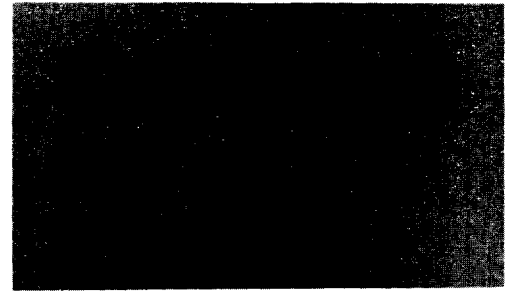
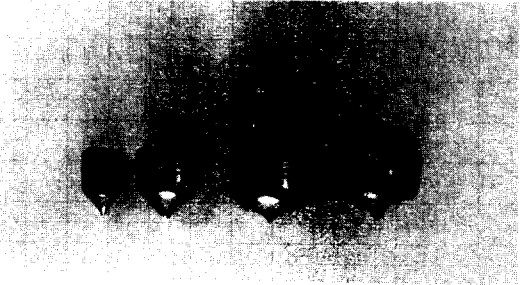


그림2. 성장된(a)결정과 (b)연마된 기판

Fig.2. As-grown GaP(a)ingots and (b) polished slices.(scale in mm.)

(a) (b)

유지하였다.

결정성장기에 사용된 내경 27[mm]인 석영관과 석영도가니는 왕수에 24시간 이상 담근 후 HF용액으로 10분동안 에칭하고 이온정제수로 충분히 세척하여 질소분위기에서 건조시켰다. 1:1몰비로 평량된 Ga이 담긴 도가니와 P를 결정성장용 석영관에 그림1과 같이 분리하여 넣고 10^{-6} [torr]의 진공으로 배기한 후 산소 토-치로 봉하여 전기로에 설치하고, 그림2의 온도구배를 유지하며 결정을 성장하였다.

한편, 전기로내에서 GaP결정성장용 석영관을 하강시키기 위한 감속기어장치는 감속비가 60:1인 감속기어박스 3개를 직렬로 연결하여 제작하였으며, 직류모터에 인가하는 전압을 변화시키므로써 석영관의 이동속도를 조절할 수 있도록 하였다. 제작된 감속기어장치는 3~12[V]의 전압변화에 대하여 속도는 1~5[mm/day]까지 변화 되었다.

성장된 결정의 에치피트밀도는 벽개면(110)에 평행하게 절단된 기판을 연마한 후(5%)Br-메탄올용액으로 5분동안 에칭하여 기판표면의 손상상태를 제거하고 Clarke등이¹¹⁾ 사용한 $HCl:HNO_3:Br=20:10:0.25$ (vol

%)용액으로 부식시키어 금속광학현미경으로 조사하였다. 성장된 GaP결정의 격자상수를 측정하기 위하여 성장된 결정의 일부를 떼어내 고온분말로 만든 후 x선회절기(Rigaku, Geigerflex 3A)의 구리표적을 사용하여 x선회절도를 얻고, 최소자승법과 외삽법으로 격자상수를 결정하였다. 전기적성질은 van der Pauw방법에 의한 홀-효과¹²⁾를 측정하여 조사하였다. 홀-효과를 측정하기 위하여 크기가 $4 \times 4 \times 0.5$ [mm³]인 시료의 가장자리 네모서리에 직경 0.3[mm]의 크기로 Au-Ge(12%)을 진공증착하고 Ar분위기에서 450[°C]의 온도로 1분간 열처리하여 음성접촉을 형성하였으며, 직경 0.025[mm]의 금선을 연결하여 측정용 홀더에 부착한 후 측정하였다.

광학적성질은 두께가 200[μm]인 시료에 백색광(W-I lamp, 3M 300W)을 조사하여 가시광영역에서 광투과방법으로 에너지갭을 측정하였고, 광흡수측정에 사용된 시료에 대하여 20~170[K]의 온도영역에서 알콘레이저(Spectra-Physics, 2W $\lambda=488$ nm)로 광여기시키어 광루미네선스특성을 조사하였다. 광흡수와 광루미네선스측정을 위한 시스템은 분

광기(monochrometer, Spex 1702), 광검출기(photomultiplier tube, RCA 4832), 록-인증폭기(PAR 124A) 및 Y-t기록계(Yokogawa, 3066)로 구성되었다. 또한 다중포논(multi-phonon)에 의한 적외선영역에서의 광흡수특성은 푸리에적외선분광기(FT-IR spectrophotometer, Nicolet 3600A)를 사용하여 실온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

합성용질확산법으로 성장된 GaP결정은 그림2-a)와 같이 도가니의 형태를 그대로 유지하였다. 그림2-b)는 합성용질확산법으로 성장된 직경 10[mm], 15[mm], 20[mm]인 GaP결정을 절단하여 얻어진 기판을 나타낸 것이다. 도가니내에 담긴 용융된 Ga의 끝부분 온도를 1100[°C], 도가니내의 온도구배를 25[°C/cm]로 하고, P의 온도를 425[°C]로 유지하여 정지상태에서 성장시킨 지름 20[mm]의 GaP결정의 성장속도는 1.75[mm/day]이었다. 결정성장용 석영관이 정지된 상태에서 성장된 GaP결정과 정지상태에서의 결정성장속도로 결정성장용 석영관을 하강시키어 성장한 GaP결정을 결정성장장축방향으로 절단하여 부식한 후 관찰된 단면을 그림3에 나타내었다. 그림3-a)에 보인것과 같이 정지상태에서 성장된 GaP결정은 석영도가니의 아랫부분에서 결정핵이 생성된 후 결정성장계면의 이동에 의하여 새로운 핵생성이 일어나 전체적으로 다결정체이었다. 그러나 그림 3-b)에서 알 수 있듯이 결정성장용 석영관을 1.75[mm/day]의 속도로 하강시키어 성장한 GaP결정은 결정립이 관찰되지 않는 단결정이었으며, 윗부분의 수 mm는 결정성장이 종료된 후 냉각과정에 응고된 관계로 다결정의 형태를 나타내었다.

그림4는 성장된 결정의 성장축 방향으로 GaP핵이 생성된 위치로부터 5[mm] 떨어진 초기 성장부분, 10[mm] 떨어진 중간부분 및 20[mm] 떨어진 마지막 성장부분에서 관찰된 에치피트밀도를 나타낸 것으로서 결정의 성장이 진행됨에 따라 에치피트밀도는 초기 성장부분에서의 $3.8 \times 10^4 [\text{cm}^{-2}]$ 로 부터 마지막 성장부분에서의 $2.3 \times 10^5 [\text{cm}^{-2}]$ 까지 증가되었다. 에치피트의 형태는 D-피트로서 S-피트

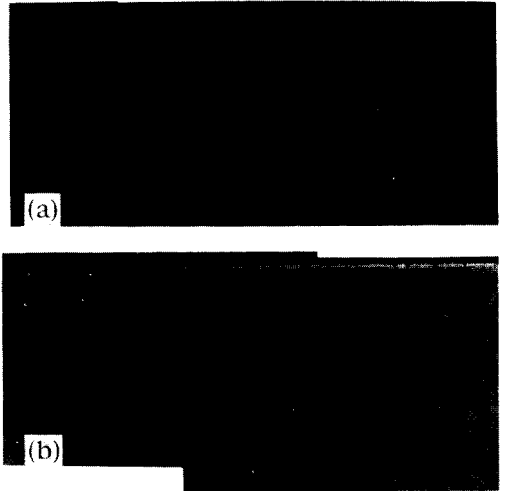


그림3. 성장된 GaP결정의 초기성장부분의 단면. (a)정지상태성장, (b)하강성장.

Fig.3. Cross-sectional view of first freeze part of as-grown GaP ingots (a) steady state growth, (b)pull-down growth.

는 거의 관찰되지 않았다. LEC결정에서 주로 나타나는 S-피트는 불순물이나 공(vacancy)에 의한 격자결함으로서 주입발광에 대한 killer center역할을 하여 발광효율을 저하시키는 주된 요인이 되며, 결정의 변위등에 의한 D-피트는 주입발광에는 커다란 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다.²⁶⁾

불순물이 첨가되지 않은 GaP결정의 x선 회절도는 그림5와 같으며, 면심입방구조인 삼아연광격자의 밀러지수인 (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) 등의 위치에서 회절피크가 나타났다. 피크들의 강도와 면간간격 d값은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard) 카드 (#12-191)에 있는 값과 잘 일치하였다. 이 회절도에 대하여 최소자승법과 외삽법을 적용하여 구한 격자상수는 $5.4456 \pm 0.0013 \text{ \AA}$ 이었으며, JCPDS에 주어진 값 5.448 \AA 과 실험오차범위 내에서 잘 일치한다.

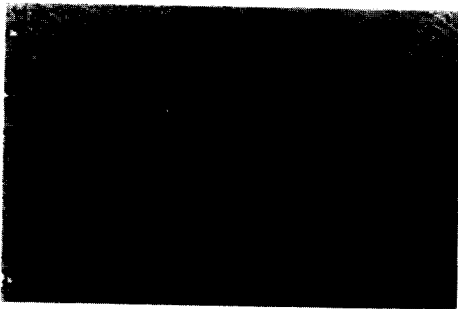
합성용질확산법으로 성장된 GaP결정의 전기전도성은 n형이었으며, 실온에서의 비저항, 이동도 및 캐리어농도는 각각 $14.64 [\Omega \cdot \text{cm}]$, $197.49 [\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}]$, $6.75 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 이었



c) last freeze. ($2.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$)



b) middle. ($6.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$)



a) first freeze. ($3.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$)

그림 4. GaP결정의 성장축 방향에서 (110)벽 개면에 나타난 에치피트. (a)초기성장부분, (b)중간부분, (c)마지막 성장부분.

Fig.4. Etch pits revealed on cleaved edge (110) of GaP crystal cut along growth axis of (a)first to freeze, (b) middle and (c)last to freeze.(x600)

으며, 77K의 온도에서는 각각 $74.76[\Omega - \text{cm}]$, $266.91[\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}]$, $3.13 \times 10^{14}[\text{cm}^{-3}]$

이었다. 이와 같은 전기적성질은 Moravec와 Novotny가⁷⁾ 합성용질확산법으로 성장된 GaP결정에 대하여 얻은 결과와 잘 일치하는 것이다. 합성용질확산법으로 성장된 GaP결정의 전기적성질이 비교적 양호하게 나타난 것은 용점보다 약 350(°C) 정도 낮은온도에서 결정을 성장하므로써 결정내에 결함발생과 불순물의 오염이 적었기 때문이라고 생각된다.

그림6은 실온에서 광투과도 측정에 의한 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 에너지갭 부근에서 광의 투과가 일어났다. 광투과도가 0인 점과 광투과가 본격적으로 일어나는 점 사이의 1/2에 해당하는 곳을 광흡수에 의한 에너지갭으로 결정하였으며, 실온에서 측정된 GaP의 광학적 에너지갭은 2.2621[eV](5480Å)으로서 선행 연구결과⁸⁾와 잘 일치하는 값이다. 그림7은 온도변화에 따른 GaP의 광투과 특성으로 부터 측정된 광학적 에너지갭을 온도에 따라 나타낸것이다. 온도에 따른 에너지갭의 변화는 Varshni방정식인 $E_g(T) = E_g(0) - aT^2/(T+b)$ 로 표현된다.⁹⁾ 여기서 $E_g(0)$ 는 0(K)온도에서의 에너지갭이고, a와 b는 상수이다. 그림7로 부터 계산되어진 $E_g(0)$, a와 b는 각각 2.3383[eV], 6.082×10^{-4} 과 373.096이었다. 이는 GaP 에너지갭의 온도의존성에 대하여 보고한 선행연구자들⁸⁾의 값과 일치하는 것으로서 광투과방법으로 측정한 에너지갭은 타당함을 알 수 있다.

20(K)의 온도에서 불순물이 첨가되지 않은 GaP에 대하여 측정된 광루미네선스 스펙트럼을 그림8에 나타내었다. 결정내에 존재하는 점결함, 중성 또는 이온화된 도너나 억셉터에 구속된 여기자(exciton)의 복사재결합과 재결합과정에 포논의 참여로 인하여 에너지갭 부근에서 복잡한 구조의 선스펙트럼이 나타났다. 2.2056[eV]에서 나타난 높은 강도의 피크는 결정성장에 사용된 석영용기로부터 오염된 Si이 만든 얇은준위의 도너와 Ga내에서 주된 불순물로 나타나는 Zn가 형성한 잔여 억셉터준위 사이에서의 복사재결합이며, 이에 대한 LO포논복제(longitudinal optical phonon replica)가 2.1582[eV](ILO)와 2.1075[eV](2LO)의 위치에서 나타났다. 1.8932[eV]에서 나타난 넓은 반치전폭의 피크는 깊은 준위를 형성한 Si_i 억셉터를 통한 $\text{Si}_i - \text{Si}_i$ 의 쌍방출에 기인하는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 불순물을 첨가하지 않고 성장한

GaP 단결정의 성장과 특성에 관하여

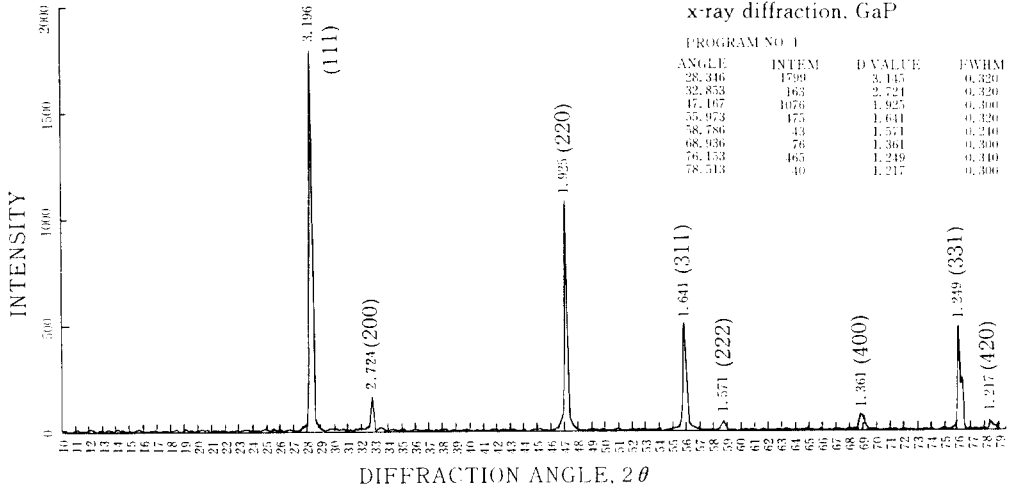


그림5. GaP결정의 x선 회절도.

Fig.5. x-ray diffraction pattern of GaP crystal cut from middle portion of the ingot.

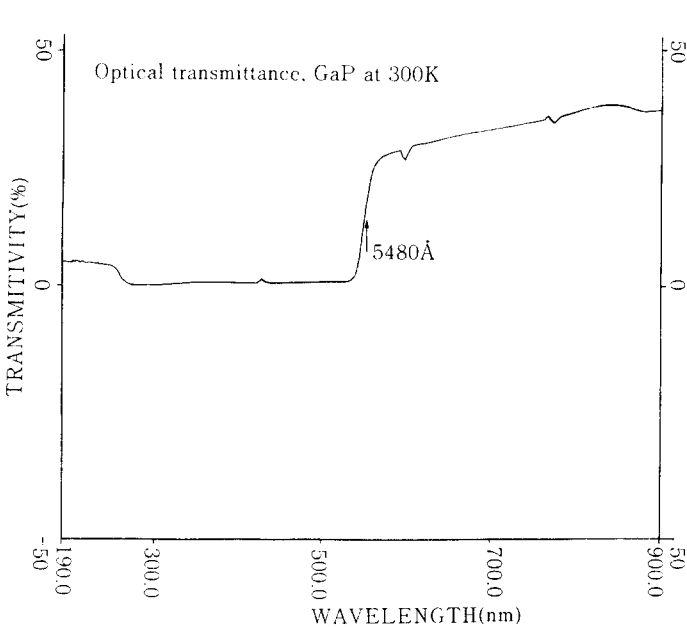


그림6. 300K 온도에서 측정된 GaP의 광투과도.

Fig.6. Optical transmittance spectrum of GaP measured at 300K

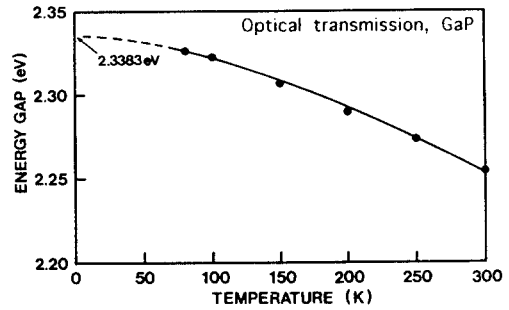


그림7. 광투과방법으로 측정된 에너지갭의 온도의존성.

Fig.7. Temperature dependence of energy gap of GaP measured by optical transmittance.

GaP결정에서 주된 잔여 불순물로 관찰되는 Si와 O는 용융된 Ga과 석영용기 SiO₂가 4Ga + SiO₂ ⇌ 2Ga₂O(g) + Si의 반응과정으로 오염될 수 있다. 이 과정에서 형성되는 Ga₂O는 증기압이 높고 ¹³¹ 용융된 Ga내에서 용해도와 편

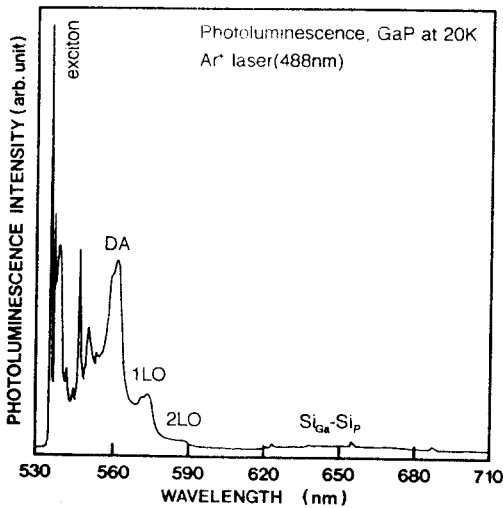


그림8. 20K 온도에서 측정된 GaP의 광루미네선스 스펙트럼.

Fig.8. Photoluminescence spectrum of GaP measured at 20K.

석계수가 매우 작기 때문에¹⁴⁾ Si보다는 오염이 작게 된다. 따라서 불순물이 첨가되지 않은 GaP 결정에서 O의 오염은 Si의 오염보다는 상대적으로 심각하지 않다.

그림8에서 에너지갭 부분에 나타나는 피크의 근원을 알아보기 위하여 분광속도를 60 (Å/sec)로 하여 얻은 광루미네선스 스펙트럼을 그림9에 나타내었다. 20(K)의 온도에서 높은 에너지쪽으로 부터 A, B 및 그외의 여러 개 루미네선스 피크가 나타났다. A와 B 두 피크는 8×10^{-4} [eV] 정도 떨어져 있으며, A 피크는 전자와 정공의 스핀이 반평형상태(J=1)로부터 허용전이, B 피크는 전자와 정공의 스핀이 평형상태(J=2)로부터 금지전이에 의한 것이다.^{10-12,16)} A와 B 피크는 과잉의 Ga 용액으로부터 성장되는 결정에서는 주로 관찰되지 않으며, 화학양론적인 결정에서 관찰되지 않는다. 따라서 A와 B의 근원은 결정결함, 공격자점, 침입형원자 및 이들의 복합체등이 그 원인이 된다.

그림9에 숫자를 부여한 나머지 루미네선스 피크의 근원은, 우선 피크 A보다 12.9 [meV] 아래에 나타난 피크 1은 격자진동모드의 에너지가 12.8 [meV]인 X-valley의 음향적 횡파(transverse acoustical:TA^x)의 개입에 의한

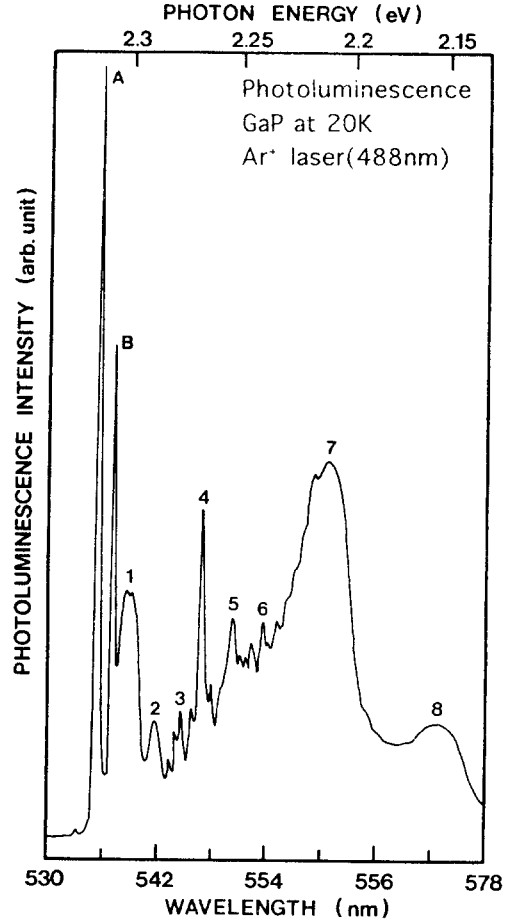


그림9. 20K 온도에서 GaP의 에너지갭 부근 천이 스펙트럼.

Fig.9. Near band edge emission spectrum of GaP at 20K.

것이고, 피크 A보다 29.63 [meV] 아래의 피크 2는 격자진동모드의 에너지가 30.9 [meV]인 X-valley의 음향적 종파(longitudinal acoustical:LA^x)의 개입에 의한 것이며, 피크 A보다 47.78 [meV] 아래에 나타난 피크 4는 격자진동모드의 에너지가 47.0 [meV]인 X-valley의 광학적 횡파(transverse optical:TO^x)의 개입에 의한 것으로 규정할 수 있다.¹⁶⁾

또한 Panish와 Casey에⁸⁾ 의하여 보고된 GaP 에너지갭의 온도의존성 [$dT/dE_g = 2.338 - 6.2 \times 10^{-4} T^2(T+460)$ (eV)]로부터 계산한 20(K) 온도에서의 에너지갭 2.33748

GaP 단결정의 성장과 특성에 관하여

표1. GaP의 에너지갭 부근 천이 피크의 근원.

Table 1. Assignment of near band edge emission peaks observed in GaP.

Peak	Photon Energy	Assignment
A	2.31536eV	Zero Phonon
B	2.30786eV	Zero Phonon
1	2.30246eV/A-12.9meV	A-TA ^x
2	2.28843eV/A-29.63meV	A-LA ^x
3	2.27558eV/E _g -61.9meV	E _c -E _v (Zn)
4	2.26758eV/A-47.78meV	A-TO ^x
5	2.25226eV/E _g -85.22meV	E ₀ (Si)-E _v
6	2.21081eV/E _g -126.67meV	E _g -(E ₀ +E _v)
7	2.16358eV/DA-47.23meV	DA-1LO

[eV] 보다 61.9[meV]아래에 나타난 피크 3은 전도대로 부터 GaP 내에서 이온화 에너지가 64[meV]인 얇은 준위의 Zn억셉터로의 재결합천이에 의한 것이고, ^{11,12)} 에너지갭보다 85.22[meV] 아래에 나타난 피크5는 GaP내

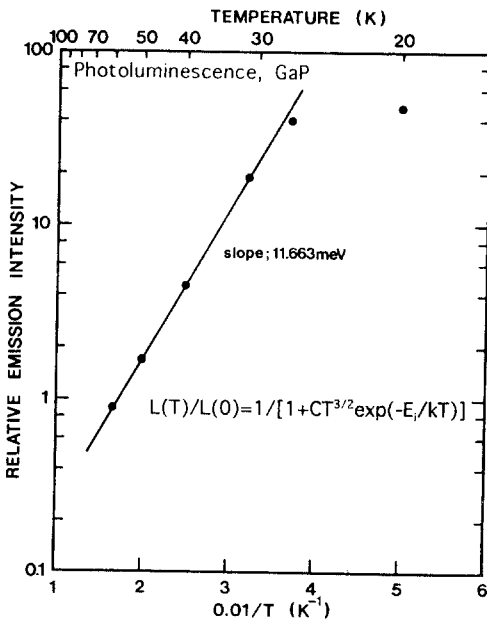


그림10. 엑시톤 발광강도의 온도의존성.
Fig.10. Temperature dependence of exciton emission intensity.

에서 이온화에너지가 82.1[meV]인 얇은 준위의 Si도너로 부터 가전도대로의 재결합에 의한 것 이며, ^{10,16)} 에너지갭보다 126.67 [meV] 아래에 나타난 피크6은 얇은 준위의 Si도너와 얇은 준위의 Zn억셉터의 쌍방출에 의한 루미네센스이다. 얇은 준위의 도너-억셉터 쌍방출에 의한 피크6보다 47.23[meV] 아래에 나타난 피크7은 얇은 준위의 도너-억셉터 쌍방출에 대한 LO포논복제이다. ^{10-12,16)} 이상에서 논의한 GaP의 에너지갭 부근 천이에 의한 광루미네센스 피크의 근원을 정리하여 표1에 나타내었다.

한편, 50[K]보다 높은 온도에서는 에너지갭부근에서 나타난 구속여기자에 의한 피크와

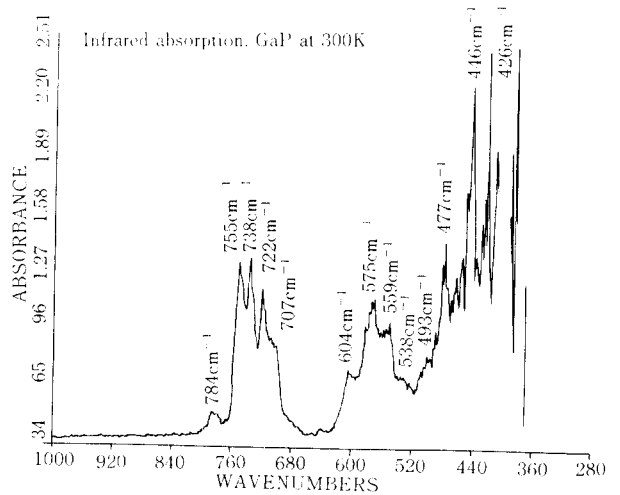


그림11. 300K의 온도에서 측정된 GaP의 적외선 흡수스펙트럼.

Fig.11. Infrared absorption spectrum of GaP at 300K.

포논들에 의한 피크들이 소멸되었으며, 온도가 증가함에 따라 얇은 준위의 도너-억셉터 쌍에 의한 방출강도는 깊은 준위의 도너-억셉터 쌍 방출의 강도보다 급격히 감소하였다. 구속여기자의 농도는 온도가 증가함에 따라 감소하며, 아울러 피크 A의 강도와 포논복제도 감소하게 된다. 구속여기자에 의한 방출강도의 온도의존성은 $L(T)/L(0) = 1/[1 + CT^{3/2} \exp(-E_i/kT)]$ 로 나타내어지며¹⁵⁾, 이 관계의 기울기로부터 구속여기자에 대한 이온화에

너지 또는 열적 구속에너지 E_L 를 구할 수 있다. (여기서 $L(T)$ 와 $L(0)$ 은 각각 온도 T 와 OK에서 방출강도이고, C 는 페르미준위에 관계하는 상수로서 온도에는 무관하다.) 피크A의 강도를 온도에 대하여 아레니우스 plot하여 그림10에 나타내었으며, 그림의 기울기로부터 구속여기자의 열적인 이완에 필요한 활성화에너지는 11.663(meV)이었고, 상수 C 는 1.0954이었다.

GaP 대하여 실온에서 측정한 적외선흡수 스펙트럼은 그림11과 같다. 다중 포논에 의한 적외선의 흡수는 784, 755, 738, 722, 707, 604, 575, 559, 538, 493, 477, 446 및 426 [cm^{-1}]에서 일어났다. Mitra가¹⁷⁾ 제시한 GaP의 포논파수($TO=378[\text{cm}^{-1}]$, $LO=361[\text{cm}^{-1}]$, $LA=197[\text{cm}^{-1}]$, $TA_1=115[\text{cm}^{-1}]$, $TA_2=66[\text{cm}^{-1}]$)로부터 755, 738, 722, 575,

559, 493, 477, 446 및 426 [cm^{-1}]에서 적외선의 흡수는 각각 $TO+TO$, $LO+TO$, $LO+LO$, $TO+TO+LA$, $LO+LA$, $TO+TA_1$, $LO+TA_1$, $TO+TA_2$ 및 $LO+TA_2$ 의 이중포논에 의하여 일어나게 됨을 알 수 있다. 그러나 784, 707, 604 및 538 [cm^{-1}]에서의 흡수는 Mitra가¹⁷⁾ 제시한 포논의 파수로는 일치시킬 수 없었다. 784 [cm^{-1}]에서의 흡수는 결정성장용 석영용기로 부터 오염된 O를 매개로 한 Ga_2O 의 진동모드 (783.5cm^{-1})에 의한 흡

표2. 적외선 흡수파수와 포논모드 사이의 관계.

Table 2. Assignment of infrared absorption wavenumbers to phonon modes.

Wave number (cm^{-1})	Assignment
784	Ga_2O or 3 phonon
755	$TO+TO$
738	$LO+TO$
722	$LO+LO$
707	Si
604	?
575	$TO+LA$
559	$LO+LA$
538	Zn
493	$TO+TA_1$
477	$LO+TA_1$
446	$TO+TA_2$
426	$LO+TA_2$

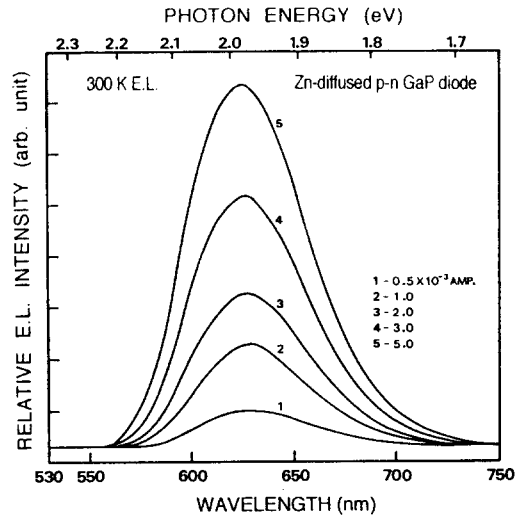


그림12. Zn를 확산시켜 제작한 GaP발광다이오드의 주입전류에 따른 전계루미네센스 스펙트럼. (300K)

Fig.12. Injection current dependence of electroluminescence spectra of Zn-diffused GaP LED.(300K)

수¹⁸⁾ 또는 삼중포논에 의한 흡수¹⁹⁾로 생각되며, 707 [cm^{-1}]과 538 [cm^{-1}]에서의 흡수는 이에 해당하는 광자에너지가 각각 87.75 [cm^{-1}]과 66.78 [cm^{-1}]인 것으로 미루어 보아 GaP 내에서 에너지준위가 각각 82.1 [meV]인 Si도너와 64 [meV]인 Zn억셉터에 의한 흡수로 여겨진다.^{10-12,16)} 이들은 결정의 성장과정중에 석영용기로 부터 혼입된 Si과 Ga내에 잔류되어 있던 Zn로 생각된다. 그러나 604 [cm^{-1}]에서의 적외선흡수에 대한 근원을 밝힐수는 없었다. 이상과 같이 GaP에서 적외선흡수파수와 이에 기여하는 포논모드 및 그 근원을 정리하여 표2에 나타내었다.

GaP 단결정의 성장과 특성에 관하여

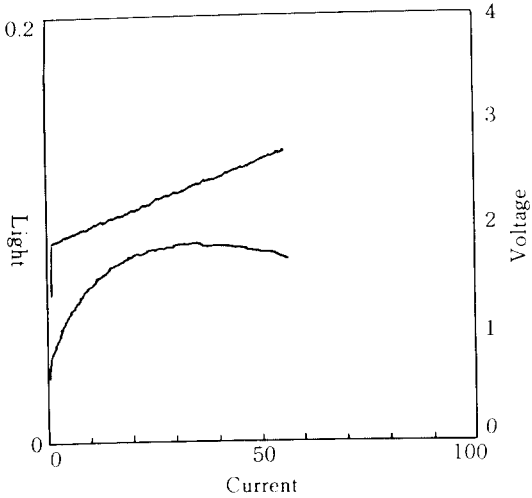


그림13. Zn를 확산시켜 제작한 GaP발광다이오드의 순방향 전압-전류, 광-전류 특성곡선.

Fig.13. Forward voltage-current and light-current characteristic curves of Zn-diffused GaP LED.

한편, 합성용질확성법으로 성장된 GaP 결정으로부터 준비된 기판에 Zn를 850[°C]의 온도에서 1시간동안 등온확산하여 p-n GaP 동종접합 발광다이오드를 제작하고, 실온에서 인가전압을 달리하여 측정된 전계루미네센스 스펙트럼을 그림12에 나타내었다. 전계루미네센스 스펙트럼의 피크는 주입전류가 0.5 [mA]일 때 6250[Å]에서 나타났다. 이 피크는 p-n접합의 p형쪽에서 발광되는 것으로써, 확산된 Zn와 결정중에 존재하는 산소가 최근 접격자점을 차지하여 이루어지는 Zn-O복합체 중심에 의한 발광이다.²⁰⁾ 이와 같은 GaP 발광다이오드의 광-전류특성과 전류-전압특성을 측정하여 그림13에 나타내었다. 순방향 전류-전압특성은 다이오드 방정식에 만족하는 매우 양호한 성질을 나타내었으며, 순방향 cut-in 전압은 1.86[V]이었다. 광-전류특성은 주입전류가 30[mA] 이상에서는 주열 heating에 의한 영향으로 발광강도가 점차 감소하였으며, 최대광출력은 0.0916[mW]이었고, 양자효율은 0.51[%]이었다. 합성용질확성법으로 성장된 GaP 결정으로부터 준비된 기판에 Zn를 확산시켜 제작한 발광다이오드의 양자효율은 선현연구자들²¹⁾에 의하여 보고된 7.4[%]에 비하여 매우 작지만 방출되는 빛을

수집하기 위한 반사경을 부착하고, 예폭시수지 dome을 장치하면 보다 높은 양자효율을 갖는 발광다이오드를 제작할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

III-V 화합물반도체 GaP 단결정을 합성용질확성법으로 성장하고, 에치피트밀도의 분포, 전기적성질 및 광학적성질을 조사하였다. 지름이 20[mm]인 결정의 성장속도는 정지상태에서 1.75[mm/day]이었고, 정지상태에서의 결정성장속도로 결정성장용 석영관을 하강시키어 일정한도의 결정성장계면을 유지함으로써 양질의 단결정을 성장하였다. 성장된 결정에서 관찰된 에치피트의 형태는 D-피트였고, 에치피트밀도는 결정의 성장축 방향으로 초기성장부분에서의 3.8×10^4 [cm⁻²]로부터 마지막성장 부분에서의 2.3×10^5 [cm⁻²]까지 증가되었다. 성장된 GaP 결정의 이동도와 캐리어농도는 실온에서 197.49[cm²/V.sec]와 6.75×10^{15} [cm⁻³]이었고, 77[K]의 온도에서는 266.91[cm²/V.sec]와 3.13×10^{14} [cm⁻³]이었다.

에너지갭의 온도의존성은 Varshni의 방정식에 잘 만족하였으며, 실험적으로 $E_g(T) = 2.3383 - (6.082 \times 10^{-4})T^2 / (373.096 + T)$ [eV]로 구하여졌다. 저온에서 측정된 광루미네센스 스펙트럼은 구속된 여기자의 복사재결합과 재결합과정에 포논의 참여로 인하여 에너지갭 부근의 복잡한 선 스펙트럼이 나타났고, 알은준위의 Si도너와 잔여 억셉터준위 사이의 복사재결합 및 이에 대한 1LO, 2LO의 포논복제가 나타났으며 깊은 준위의 Si_G-Si_P 쌍방출에 의하여 1.8932[eV]에서 넓은 반치전폭의 피크가 나타났다. 구속여기자의 열적인 이완에 필요한 활성화에너지는 11.663[meV]이었다. GaP의 적외선 흡수는 TO, LO, LA, TA₁, TA₂포논들의 이중결합모드, 삼중결합모드, Ga₂O의 진동모드 및 Si도너와 Zn억셉터들에 의하여 일어났다.

합성용질확성법으로 성장된 GaP 결정으로부터 준비된 기판에 Zn를 확산시켜 제작한 발광다이오드의 발광중심피크는 6250[Å]이었고, 최대광출력은 0.0916[mW], 양자효율은 0.51[%]이었다.

이 연구는 1991년도 한국학술진흥재단의 지방대학육성 연구비지원에 의하여 이루어졌음을 밝히며, 아울러 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Gillessen and W Schairer, "Light Emitting Diode-An Introduction.", (Prentice Hall International, Englewood Cliffs, 1987)
 2. K. Kaneko, M. Ayabe, M. Dosen, K. Morizane, S. Usui and N. Watanabe, Proc. IEEE, 61, 884(1973)
 3. K. Gillessen, A. J. Marshall, K. H. Schuller and W. Garmann, IEEE trans. on Electron Devices, ED-24, 944(1977)
 4. R.C. Clarke, D. S. Robertson and A. W. Vere, J. Electron Mater, 8, 1349(1973)
 5. L. J. van der Pauw, Philips Res. Rep, 13, 1(1958)
 6. G. A. Roxgonyi and M. A. Afromowitz, Appl. Phys. Lett, 19, 153(1971)
 7. F. Moravec and J. Novotny, J. Crystal Growth, 33, 90(1976)
 8. M. B. Panish and H. C. Casey, J. Appl. Phys, 40, 163(1969)
 9. J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors.", (Dover Press, New York, 1971) p.27
 10. P. J. Dean, C. J. Frosch, and C. H. Henry, J. Appl. Phys, 39, 5631(1968)
 11. T. N. Morgan, T. S. Plaskett and G. D. Pettit, Phys. Rev, 180, 845(1969)
 12. A. T. Vink, A. J. Bosman, J. A. W. van der Does de Bye and R. C. Peters, Solid State Commun, 7, 1475(1969)
 13. C. J. Frosch and C. D. Thurmond, J. Phys. Chem, 66, 877(1962)
 14. L. M. Foster and J. Scaderfield, J. Electrochem Soc, 116, 494(1969)
 15. J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors.", (Dover Press, New York, 1971) p.120
 16. P. J. Dean, R. A. Faulkner, S. Kimura and M. Ilegems, Phys. Rev. B, 4, 1926(1971)
 17. S. S. Mitra, Phys. Rev, 132, 986(1963)
 18. A. J. Hinchcliff and J. S. Odgen, J. Phys. Chem, 77, 253(1973)
 19. W. G. Spitzer, "Semiconductor and Semimetals. vol.3, (edited by R. K. Willardson and A. C. Beer).", (Academic Press, New York, 1967) p.50
 20. M. R. Lorentz and M. Philkuhn, J. Appl. Phys, 37, 4094(1966)
- (1992년 4월 30일 접수)



김선태

1956년 9월11일생. 1981년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1984년 동 대학원 졸업(석사). 1988년 동 대학원 졸업(공학박사). 1992년 현재 대전공업대학 재료공학과 조교수.



문동찬

1935년 2월25일생. 1957년 연세대 이공대 물리학과 졸업. 1965년 연세대 대학원 물리학과 졸업(석사). 1981년 연세대 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1982년 미국 라이드-패더슨 공군연구소 초빙 과학자. 1992년 현재 광운대 공과대학 전자재료공학과 교수.