

Mg 도핑된 GaN 반도체 박막의 전자스핀공명

박 효 열†

†울산과대학 반도체응용과

Electron Spin Resonance from Mg-doped GaN Semiconductor Thin Films

Hyo Yeol Park†

†Department of Semiconductor Applications, Ulsan College, Ulsan 680-749

ABSTRACT

Electron spin resonance measurements have been performed on the Mg-doped wurtzite GaN thin films grown on sapphire substrates by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition. The sample set included films as-grown with the regular Mg doped and Mg delta doped samples and the corresponding annealed ones. The resonance signal has been observed from the annealed Mg delta-doped sample with the Lande g value of 2.029. This indicates that the singlet resonance signal originates from the neutral Mg acceptor located at 0.24 eV above the valence band edge and 0.13 eV above the Fermi level because of the nuclear hyperfine spin $I=0$ of Mg and the larger value than the free electron $g=2.0023$.

Key Words : GaN, Mg doping, electron spin resonance, p-type activation, photoluminescence

1. 서 론

광역에너지 밴드를 갖는 GaN계 반도체 재료는 청색 및 백색 발광다이오드 광소자 제작물질로 매우 심도있게 연구되었다[1]. 특히 이러한 광소자에 대한 중요한 연구이슈로는 두가지가 있다: 즉 하나는 사파이어기판과 GaN박막사이의 결정격자의 부정합이 기하학적으로 커서 저온에서 성장하는 GaN 버퍼층을 삽입하는 것이고[1,2], 또 다른 하나는 Mg를 도핑한 GaN층이 p형으로 활성화되는 것이다[3].

특히 유기금속 화학증착장치(MOCVD)로 성장된 Mg이 도핑된 p형 GaN박막을 활성화시키기 위해 저에너지 전자조사(LEEBI)를 적용한 경우가 있다[4]. 또한 Mg 엑셉터(acceptor)의 활성화를 위해 열처리방식도 유용하게 사용되었다[5]. 이러한 활성화과정을 통해, Mg-H조합에서 수소가 마치 도너(donor)역할로 보상되어짐을 알 수 있다[5,6].

또한 Mg 도핑된 GaN박막에서 포토루미네선스(PL)를 보면 도너-엑셉터 쌍(DAP)이 He-Cd 레이저 광펄스를

여기에서 3.27 eV에 해당한다[4,7]. 2.83 eV의 청색발광은 고농도로 도핑된 GaN에 대해 전도대의 전자가 Mg에 연관된 불순물밴드로 천이하기 때문이다[7-9]. 광전류특성 실험으로 준안정상태의 불순물센터가 1.1, 1.4, 2.04 eV에서 보고되었다[10]. 이러한 현상에 대해 Mg-H조합이 어떠한 원자구조이기 때문인지를 이해하기 위해, 많은 이론적 제일원리 준 포텐셜 (first-principles pseudopotential) 계산이 수행되었다[11-13]. 하지만 Mg-H조합 특성에 대한 많은 연구에도 불구하고, GaN박막의 Mg 불순물거동에 대한 물성이 분명하지 않다.

본 연구에서는 MOCVD로 성장한 Mg이 도핑된 GaN반도체박막을 전자스핀공명(ESR)을 통해 활성화되는지의 여부를 파악하고 또한, 발광특성 및 광전류특성을 파악하여 Mg-N복합체의 p형 활성화를 논의하였다.

2. 실험

사파이어 기판을 표면세정하기 위해 인산과 황산 혼합용액을 사용하여 표면층을 식각하고, 다시 아세톤

†E-mail : hypark@mail.uc.ac.kr

용액으로 처리하였다. 또한 유기금속화합물 화학 기상 증착 장치(metal-organic chemical vapor deposition: MOCVD)에 장착한 사파이어기판을 GaN완충층을 쌓기 전에 10분간 1100°C에서 수소가스 분위기 상태로 열적인 표면 오염층을 제거하였다. 이어서 표면 질화 처리를 수행하는데 있어서, 예열시킨 암모니아가스를 수소가스와 함께 공급하였다.

에피층 형성과정은 GaN 완충층을 형성하는 짧은 시간의 저온 핵형성 과정을 포함하는 2단계 공정을 통해 수행하였다. 먼저 520°C의 온도에서 500 Torr 가스압력으로 GaN 완충층을 350Å 두께로 증착하였다. 이러한 핵 형성층은 사파이어기판과 GaN 에피 박막사이의 큰 격자 부정합으로 인한 사파이어 기판 표면에 기하학적 결함층을 형성함으로써, 1055°C의 고온에서 성장하는 GaN 에피층의 핵형성 에너지를 낮추어 3차원 에피층 성장을 억제하고 2차원 평 방향으로의 결정성장을 촉진하는 역할을 한다. 이러한 GaN 에피층 위에 Mg를 도핑하기 위해 불순물 원소원으로 Cp2Mg(bis cyclopentadienyl magnesium)를 수소가스로 운반하여 수소, 암모니아 및 트리메틸갈륨(trimethylgallium: TMGa) 금속원과 반응하게 하였다. 이러한 Mg금속을 일정하게 박막에 삽입하여 도핑된 정상시료와 비교하기 위해 델타 도핑된 시료를 제작하였다.

델타도핑공정은 Mg를 일정하게 도핑하는 정상도핑에 대해 표면층 바로 밑 부위에서 순간적으로 TMGa 금속원이 중단됨으로써 Mg의 단일층(monolayer)을 형성하는 것이다. 이러한 정상도핑 시료와 델타도핑 시료를 850°C에서 20 분간 진공 열처리하여 비교하였다. Hall효과 측정에서 정상도핑시료에 대해 운반자 농도와 정공 이동도가 각각 $2.58 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 과 $10\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 로 확인되었다. 하지만 델타도핑시료의 Hall효과 측정은 정상시료와 비슷한 값을 보이지만 저항이 상대적으로 높음을 알 수 있었다.

전자스핀공명은 서울기초과학지원센터에서 보유하고 있는 Bruker 300 ESP X-band(9.5 GHz) spectrometer를 활용하였으며, 액체헬륨 유동방식의 저온조가 장착되어 있다. 측정온도는 4 K이며, 사파이어기판에 포함된 철이금속의 배경신호를 작은 마이크로파 파워에서 포화되도록 하였으며, 예민한 각도 의존성을 파악하였다. 시료를 정밀하게 정렬하고 사파이어기판으로부터의 배경 스펙트럼 라인을 포화시킴으로써 엑셀터 스펙트럼 라인을 분리할 수 있었다. 또한 상온 포토루미네스스 측정을 325 nm파장의 He-Cd 레이저를 발진시켜 수행하였다.

3. 결과 및 논의

Fig. 1은 Mg이 델타 도핑된 시료의 전자스핀공명현상이 발견됨을 보인다. 이러한 공명 현상은 열처리된 시료에서 보이지만 열처리하지 않은 시료에서는 관측되지 않았다. 또한 Mg이 많이 도핑된 정상시료에서 열처리 전/후 모두 공명현상을 보이지 않았다. 아마도 이는 열처리전의 시료들은 Mg-H복합체를 형성하면서 전자의 비결합손이 공급되지 않았으며, 열처리 후의 정상도핑 시료에서는 전자의 비결합손이 공급되었지만 그 밀도가 측정에 필요한 충분한 밀도를 형성하지 못했음을 예상할 수 있다. 동작 자기장의 공명위치는 다음 식으로 나타낼 수 있다:

$$B_0 = hv/g\beta - B_n \quad (1)$$

$$g(\theta) = (g_{\parallel}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 v 는 공명주파수이고, β 는 Bohr magneton, g 는 자기장 B_0 와 c 축이 이루는 각 θ 에서의 Lande 값이며, 또한 B_n 은 핵이 갖는 잔류 hyperfine 상호작용의 효과에 따른 자기장이다. 매우 날카로운 Lorentian 공명 스펙트럼선이 $\theta = 30^\circ$ 에서 자기장 $B = 3347.1$ Gauss로 관측되었고, 이에 따른 g 값은 2.025(3)을 갖는다.

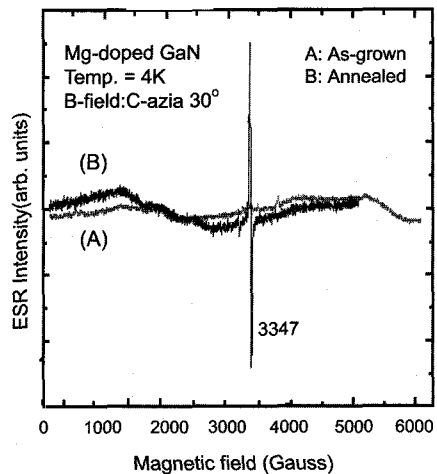


Fig. 1. The ESR signals measured at 4K for the as-grown heavy doped GaN film with the inclusion of the Mg delta doped layer and the corresponding annealed sample. The angle of the magnetic field to the c plane is 30° .

Fig. 2는 전자스핀공명이 비등방성 신호를 보임을 나타낸다. Lande g 값이 $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ$ 에서 각각 2.029(1), 2.025(3), 2.024(5)을 나타내었다. 식 (2)로부터

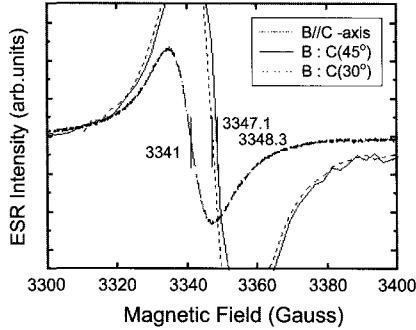


Fig. 2. The ESR signals for various directional orientations at 0°, 30°, and 45°.

터 직각에서의 g 값을 계산하면 대략 2.014(1)이었다. 이러한 값은 자유전자의 2.0023보다 다소 큰 값을 보이며, 이는 광역에너지밴드를 갖는 질화물반도체에서 불순물 준위인 엑셉터나 가전자대의 무거운 정공 (heavy hole)이 공명에 관여함을 의미하며, 미미하지만 비등방성을 나타내는 것은 육각 대칭성을 갖기 때문이다. 30-45° 영역에서 큰 세기로 공명신호가 검출되는 것은 Mg-N 결합선의 축과 일치하기 때문임을 알 수 있다[14]. 매우 날카로운 공명신호는 마이크로파의 전력으로 인해 쉽게 포화될 수는 없으며 이는 아마도 깊은 준위의 엑셉터의 불순물 밴드에 기인된다.

엑셉터 준위에서의 Lande g^* 값은 유효정공 질량 m^*h 과 band $k \cdot p$ 모형에 필요한 격자결합구조의 향으로 설명될 수 있다[15]:

$$g^*/g_e = [1 + 1/3(1 - m_0/m^*h)\{(E_0 + \Delta_0)/(E_d + \Delta_0) - 1\}] \quad (3)$$

여기서 g_e 와 m_0 는 자유전자의 g 값과 질량을 표시하며, 에너지밴드에서 전도대의 Γ 1점과 spin-orbit 가전자대 Γ_6 점 및 결합준위를 고려하였다.

Fig. 3은 GaN 반도체의 Γ 점에서의 에너지밴드구조를 나타내며 밴드갭과 spin-orbit 분리량을 표시하였다. GaN는 에너지 밴드갭이 3.4 eV 로 매우 큰 물질이다. 이에 비해 음이온N의 작용으로 인해 spin-orbit 갭은 11 meV의 매우 작은 값을 갖는다. 이러한 에너지 밴드에 대해 델타 도핑 시료의 경우, 중성 Mg 엑셉터 준위는 가전자 밴드의 최고점으로부터 0.24 eV를 가지며, 참고로 페르미 준위는 가전자대 최고점으로부터 0.13 eV를 갖는다[5]. 따라서 이러한 밴드정보로부터 단일 ESR 신호가 엑셉터 준위로부터 기원될 경우, 비록 본 연구에서는 발견되지 않았지만 참고문헌자료에 의하면, ESR 신호는 정상시료에 대해 매우 큰 $g \parallel = 2.073-2.112$ [13,16]를 갖게 된다. 이는 가전자대로부터 0.56-0.80 eV를 갖

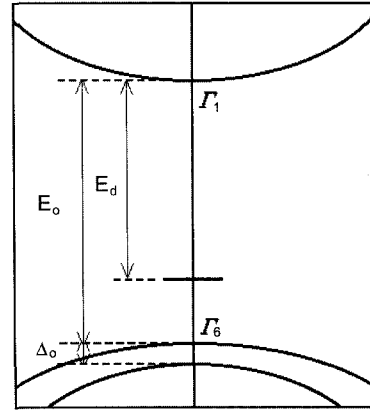


Fig. 3. The schematic energy band diagram of GaN at the Γ point. The ESR signal provides the Mg defect level at 3.1 eV from the conduction band.

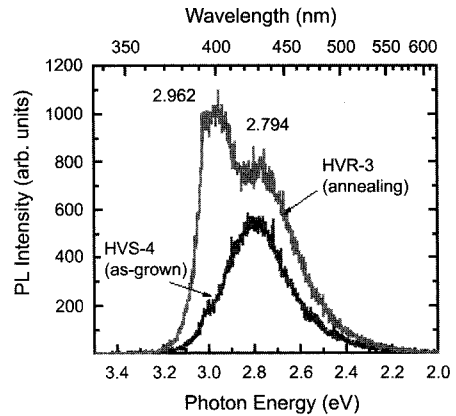


Fig. 4. The room-temperature PL spectra from the heavy doped GaN.

는 적외선 깊은 준위를 형성함을 알 수 있어 청색 포토루미네스스 발광을 제공할 수 있음을 의미한다.

Fig. 4는 Mg도핑이 많이 된 GaN층을 갖는 정상시료의 열처리 전/후의 포토루미네스스 스펙트럼특성을 나타낸다. 성장된 시료는 2.794 eV의 청색 발광 피크가 보이며, 이는 가전자대 위의 0.5-0.55 eV의 Mg 엑셉터 깊은 준위로 전도대의 전자가 천이함을 의미한다[17]. 850°C 로 열처리한 시료에서는 2.96 eV의 강한 발광피크가 나타난다.

Fig. 5는 Mg도핑이 많이 된 GaN층에 Mg 델타 도핑층이 삽입된 시료에서의 발광특성을 나타낸다. 정상시료와는 달리 열처리 전/후 상태에서 모두 2.77 및 2.98 eV의 발광특성을 보인다. 하지만 정상시료와는 반대로 열처리 시료의 발광세기가 열처리전의 성장시료보다

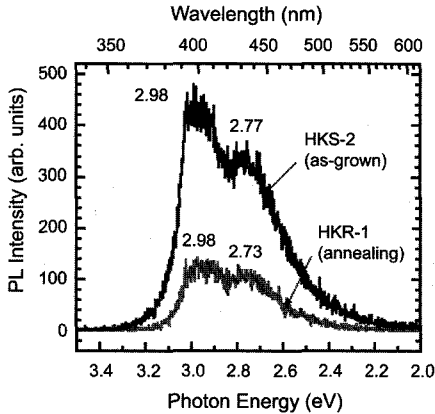


Fig. 5. The room-temperature PL spectra from the heavy doped GaN thin film with the inclusion of the Mg delta doped layer.

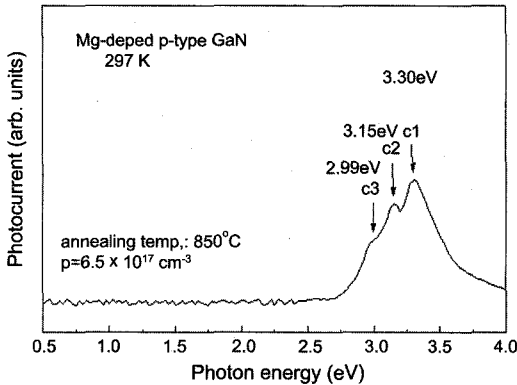


Fig. 6. The room-temperature PC spectrum from the heavy doped GaN thin film under the thermal annealing treatment.

훨씬 크다. 따라서 2.9 eV의 발광밴드는 열처리효과로 인한 Mg-N 복합체의 활성화로 수소원자의 제거 또는 Mg 단일층(monolayer)의 형성에 의한 p형 활성화를 의미한다.

Fig. 6은 직류 바이어스 전압 1.5 V에서 Mg이 델타 도핑된 GaN 박막의 열처리시료의 광전류 특성을 나타낸다. 매우 넓은 2.99-3.30 eV 에너지 밴드영역에서 측정에 따른 열에너지가 안정적이다. 이는 가전자대 위로 0.12-0.43 eV의 에너지를 갖는 활성화된 Mg 에너지준위에서 광전류가 기원됨을 의미한다. 이는 또한 전도대 밑의 3.1 eV 에너지 준위에 쌍을 이루지 못한 전자의 스핀공명과 잘 일치된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전자스핀공명현상을 GaN 반도체 박막에 대해 Mg을 많이 도핑한 시료와 델타도핑한 시료를 열처리 전/후의 경우에 대해 확인하였다. 공명현상은 열처리된 델타도핑 시료의 경우에 발견되었으며, 이는 Mg-N복합체가 p형으로 활성화되어 쌍을 이루지 못한 전자의 밀도가 많아 측정되었음을 알 수 있다. 측정된 Lande g 값이 2.029로 나타났으며 이는 c축과 자기장의 방향이 30° 형성할 때이다. 또한 이러한 전자스핀공명은 이론적인 모델로부터 Mg 센터가 가전자대 위의 0.10-0.24 eV 에너지 준위에 존재함을 예측할 수 있다. 또한 포토루미네스스와 광흡수에 따른 광전류특성은 각각 2.96-2.98 eV의 발광밴드와 전도대로부터의 2.99-3.30 eV 아래에 위치한 Mg센터의 준위 즉 가전자대 위 0.12-0.43 eV 에너지 준위에서 기원됨을 확인하였다. 결론적으로 전자스핀공명현상은 열처리로 GaN 내의 Mg-H복합체의 수소결합을 제거함으로써 가전자대 위의 Mg센터에서 쌍을 이루지 못한 전자가 생성되어 p형 반도체의 활성화가 이루어짐을 확인하였다.

참고문헌

1. Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K. and Akasaki, I. Jpn. J. Appl. Phys. (28), L212 (1989).
2. Nakamura, S., Iwasa, N., Senoh, M. and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. (31), 1258 (1992).
3. Nakamura, S., Jpn. J. Appl. Phys. (30), L1705 (1991).
4. van Vechten, J. A., Zook, J. D., Hornig, R. D. and Goldenberg, B., Jpn. J. Appl. Phys. (31), 3622 (1992).
5. Kim, K. and Chung, S. J., Appl. Phys. Lett. (80), 1767 (2002).
6. Götz, W. and Johnson, N. M., Appl. Phys. Lett. (64), 667 (1996).
7. Heitz, R., Moll, E., Kutzer, V., Wiesmann, D., Lummer, B., Hofmann, A., Broser, I., Bitume, P., Taudt, W., Söllner, J. and M. Heuken, J. Cryst. Growth (159), 307 (1996).
8. Eckey, L., von Gfug, U., Holst, J., Hofmann, A., Schineller, B., Heime, K., Euken, M.H., Schön, O. and Beccard, R., J. Cryst. Growth (189/190) 523 (1998).
9. Dingle, R. and Ilegems, M., Solid State Commun. (9) 175 (1971).
10. Meyer, B. K., Semiconductors and Semimetals (Academic Press, London, 1999) (57), Chp. 9, p371.
11. Kunzer, M., Kaufmann, U., Maier, K., Schneider, J.,

- Herres, N., Akasaki, I. and Amano, H., *Mater. Sci. Forum* (143-147), 87 (1994).
12. Glaser, E. R., Kennedy, T. A., Doverspike, K., Rowland, L. B., Gaskill, D. K., Freitas, J. A. Jr., Asif Khan, D. T. Olsen, J. N. Kuznia and Wickenden, D. K. *Phys. Rev. B* (51), 13326 (1995).
13. Glaser, E. R., Carlos, W. E., Braga, G. C. B., Frwitas, J. A. Jr., Moore, W. J., Shanabrooke, B. V., Henry, R. L., Wickenden, A. E., Koleske, D. D., Obloh, H., Kozodoy, P., DenBaars, S. P. and Mishra, U. K., *Phys. Rev. B* (65), 085312 (2002).
14. Myers, S. M., Wright, A. F., Peterson, G. A., Seager, C. H., Wampler, W. R., Crawford, M. H., and Han, J., *J. Appl. Phys.* (88), 4676 (2000).
15. Hermann, C. and Weisbuch, C., In *Optical Orientation*, edited by F. Meier and B. P. Zakharchenya (North-Holland, Amsterdam, 1984), p.463.
16. Palczewska, M., Suchanek, B., Dwilinski, R., Pakula, K., Wagner, A. and Kaminska, M., *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* (3) 45 (1998).
17. Myoung, J. M., Shim, K. H., Gluschenkov, O., Kim, K., Kim, S., Turnbull, D. A. and Bishop, S. G., *Appl. Phys. Lett.* (69) 2772 (1996).