

工學碩士 學位論文

Hydride Vapor Phase Epitaxy 法에 의한

GaN 成長에 관한 研究

The Study on GaN Grown by Hydride Vapor Phase  
Epitaxy

指導教授 安 亨 洙

2004年 2月

韓國海洋大學校 大學院

電子通信工學科 金 慶 和

工學碩士 學位論文

Hydride Vapor Phase Epitaxy 法에 의한

GaN 成長에 관한 研究

The Study on GaN Grown by Hydride Vapor Phase  
Epitaxy

指導教授 安 亨 洙

2004年 2月

韓國海洋大學校 大學院

電子通信工學科 金 慶 和

本 論 文 을 金 慶 和 의  
工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함 .

委 員 長      梁      賢      印

委      員      李 三 寧      印

委      員      安 亨 洙      印

2004年 2月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

電 子 通 信 工 學 科

# 목 차

Abstract

1. 서 론	1
1.1 반도체의 개요	1
1.2 본 연구의 목적	4
2. 이 론	6
2.1 GaN의 특성	6
2.2 GaN의 기판	20
2.3 각종 에피택시(epitaxy) 성장법	24
2.4 결정 성장 기술	27
2.5 변형력	30
2.6 결정성 평가 기술	31
3. 실험	33
3.1 장치 및 방법	33
3.2 PL	40
4. 결과 및 토론	47
5. 결 론	59
참 고 문 헌	60

# The Study on GaN Grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy

Kyoung Hwa Kim

Major in Semiconductor Physics

Graduate School, Korea Maritime University

Supervised by Professor Hyung Soo, Ahn

## Abstract

In this study, the optical properties of thick GaN films grown on sapphire substrates using the HVPE (hydride vapor phase epitaxy) method were investigated by photoluminescence (PL) measurement at 300 K and 77 K. GaN was grown at different growth temperature from 900 °C to 1090 °C for obtaining high quality GaN. At the results of PL spectrum, bound exciton peak at 357.5 nm(3.46 eV) with FWHM(full width at half maximum) of 17.7 meV and DAP(donor-accepter pair)peak at 376.5 nm(3.29 eV) was observed at 77 K. A peak was appeared at 80.5 meV below the bound exciton peak. This peak might originate from the impurity-related peak formed by diffusion of Oxygen impurities from sapphire substrates.

Therefore, we suggest that optimized growth temperature to obtain high quality GaN crystal was 1050 °C.

# 1. 서 론

## 1.1 반도체의 개요

21세기의 정보통신, 항공우주산업 기술의 급속한 발달을 가져오는데 원동력이 된 핵심 기반기술중의 하나로 자리잡고 있는 반도체 기술산업은 현대 사회에서 없다고는 상상조차 할 수 없을 만큼 우리 일상 생활 속에 자리잡고 있다. 앞으로 예상되는 정보통신 수요에 부응하기 위해서는 지금까지 주도해 왔던 실리콘 소재의 한계를 뛰어넘는 고기능의 제 3세대 반도체 소재 및 관련 소자의 연구개발은 현 시점에서 가장 중요한 문제라 할 수 있다 [1-2].

메모리/비메모리 전자소자 및 근적외선 영역의 수광 소자분야에 널리 이용되고 있는 Si을 제 1세대 반도체로 본다면, 근적외선-황록색 영역의 수발광 광전소자 및 10 GHz이상의 고주파 전자소자 분야를 전담하여 온 (InAlGa)(AsP)계열의 III-V족 화합물 반도체는 제 2세대 반도체라 할 수 있다. 다른 반도체 재료가 가지지 못하는 파장범위 (100~650nm)에서의 광전기능과 100 GHz 이상의 초고주파, 고출력 전자기능 뿐만 아니라 내열성, 내방사성, 내부식성, 내마모성 등의 내환경-특수 기능소자에 응용되고 있는 (InAlGa)N 계열의 III-V 질화물 반도체와 SiC-C 계열의 IV-IV 탄화물은 제 3세대 반도체소재로 분류할 수 있다 [3].

GaN, AlN, InN 등의 III-V족 질화물 반도체는 넓은 띠틈격을 갖는 직접전이형 밴드갭(direct band gap)을 갖는 화합물 반도체로서, 광전자

(optoelectronic) 및 고온 전자소자 (high temperature electronic device) 에서의 응용이 가능한 물질이다 [4]. 특히, InN( $E_g = 1.9\text{eV}$ ) 혹은 AlN( $E_g = 6.2\text{ eV}$ )와의 alloy를 이용한 band gap의 조절을 통해 가시광선 전영역의 파장대역 뿐만이 아니라 자외선 파장을 갖는 밴드 천이형 (band to band) 빛을 생성하는데 적합하다 [5].

최근 GaN는 전광관의 핵심인 적색, 녹색, 청색 LED (light emitting diode) 가운데 청색 LED의 제조가 가능하게 되어 천연색 대형 옥외 전광관의 등장과 함께 주목을 받게 되었다. 이전까지는 청색 영역의 광소자 재료로 II-V족 화합물인 ZnSe 와 SiC를 주로 이용하였으나, GaN를 바탕으로 한 질화물 소자가 개발된 이후 기존의 SiC를 사용한 청색 LED에 비해 휘도 (brightness)와 수명 (life time) 및 내부양자효율 (internal quantum efficiency)이 우수하여 청색 LED 뿐만 아니라 총천연색 디스플레이, 지시등, 광고 매체, 교통 신호 체계, 전구 (white bulb) 등에 큰 변화를 가져왔다 [6]. 특히 청색 LD (laser diode)의 상용화가 이루어진다면 DVD(digital video disk)를 비롯한 차세대 초고밀도 정보저장 매체, 고정밀 컬러 스캐너 및 프린터, 레이저 디스플레이 등에 응용될 수 있는 무한한 가능성을 가지고 있다 [7,8].

1932년 Johnson et al. [9]에 의해 처음으로 합성된 GaN는 1969년 Maruska 와 Tietjin이 Ga이 담겨 있는 boat 에 HCl을 흘려주어 생성된 GaCl과  $\text{NH}_3$ 를 이용한 HVPE법으로 GaN를 사파이어 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 기판 위에

처음으로 GaN 박막 증착에 성공하였다 [10].

1991년 S. Nakamura의 TF-MOCVD (two flow- metalorganic chemical vapor deposition)법에 의해 성장된 GaN 단결정 박막은 청색 LED와 LD제조에 실현 가능성을 제시하였으며, 이때부터 GaN에 대한 관심이 높아져 본격적인 연구가 시작되었다. 현재 GaN를 이용한 청색 LED는 상용화 단계에 이르렀으며, LD의 상용화를 위한 여러 연구진의 노력이 계속되고 있다 [11].

## 1.2 본 연구의 목적

GaN의 높은 질소 분해 압력, 기판과의 격자 부정합, 열팽창 계수의 차이가 있음에도 불구하고 주로 사파이어를 성장기판으로 사용하고 있는데 이를 해결하기 위하여 AlN나 저온 버퍼층을 만들어서 비교적 양질의 에피층을 성장시키고 있다 [12-13]. 그러나 (0001) 사파이어를 기판으로 이용할 경우 그 위에 성장된 GaN 결정과 사파이어 기판의 벽개방향이 달라서 공진기 미러의 제작에는 이용할 수 없다. 그리고 사파이어 기판이 절연체이기 때문에 표면전극을 형성할 수 없어 Top-Down 방식을 따를 수 없고, 비경제적이며 대면적화 할 수 없는 등 소자 구조 제작상의 문제점이 있다 [14].

양질의 GaN를 얻기 위해서는 GaN 단결정 기판이 가장 이상적이지만, 아직 실용화 되지 않아 이를 대체할 수 있는 기판의 연구가 진행되고 있다. 그 예로 6H-SiC, Si이 있는데 6H-SiC기판은 도전성 제어가 가능하며 GaN결정과 벽개면이 일치하는 등 많은 장점을 가지고 있으나 매우 비싸고 대면적 기판을 얻기가 힘들다. 결정품질도 사파이어 기판을 사용했을 때보다 좋지 못하며, GaN에 비해 열팽창 계수가 작아 GaN내에 crack이 발생하기 쉬운 단점이 있다 [15].

어떤 기판이라도 각각 장단점이 있는데 본 연구에서 시도되는 Si기판도 마찬가지다. Si은 반도체 재료로 지금까지 가장 많이 사용되고 왔고, 대면적, 고품질의 기판이 생산되고 있고 도전성 제어가 가능하여 Top-

Down 방식을 따를 수 있는 등 기존의 가공 기술이 발달해 있다. 그러나 Si은 다이아몬드 구조라 (111)면을 사용하면 wurtzite 구조의 GaN를 얻을 수 있어 별 문제 없고, 격자 상수와 열팽창 계수의 큰 차이 때문에 GaN에 crack이 발생하기 쉬운데 이는 Si 기판 위에 버퍼층을 형성함으로써 완화시킬 수 있다 [16].

본 논문은 서론, 이론 그리고 실험 및 결과로 구성되어 있으며 이론에서는 일반적인 GaN의 성장 기술을 서술하였고 실험 및 결과에서는 본 연구에서 제작한 HVPE 시스템의 상세 설명과 이 장비를 이용한 GaN의 성장법 등에 대해 기술하였다. 또한 광학적 특성을 조사하기 위한 PL 시스템의 구성 및 측정방법 그리고 본 연구에서 성장시킨 GaN의 PL 특성을 서술하였다.

## 2. 이 론

### 2.1 GaN의 특성

#### 2.1.1 물리적 특성

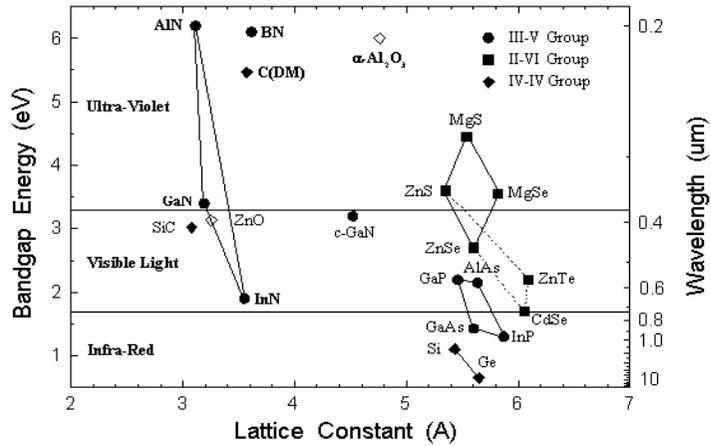
메모리/비메모리 분야에서 흔히 사용되고 있는 Si의 밴드갭 에너지가 1.1eV, GaAs는 1.4eV인 것에 반해 GaN를 바탕으로 한 질화물 반도체는 밴드갭 에너지가 1.9eV (InN)에서 6.2eV(AIN) 정도에 이르기까지 광범위하다. 이뿐만 아니라 III-V족 화합물 반도체와 비교했을 때 물리적, 화학적 성질이 더 우수하므로 고온에서도 화학적으로 안정하고 견고하기 때문에 고온 동작소자와 고출력의 전자 소자 분야로 널리 이용할 수 있다 [17]. 표 2-1에 대표적인 반도체와 넓은 밴드갭 반도체의 성질들을 비교하여 나타냈다. 이들 III-V족 질화물 반도체의 전반적인 물리적 성질을 표 2-2에 나타냈으며 <그림 2-1>에서는 주요 반도체 소재의 밴드갭 에너지 분포를 격자상수와 함께 보였다.

표 2-1 대표적인 반도체와 넓은 밴드갭 반도체의 성질

Properties	Semiconductor materials			
	Si	GaAs	h-GaN	6H-SiC
Bandgap(eV) at RT	1.1	1.4	3.39	2.9
Band transition type	Indirect	Direct	Direct	Indirect
Crystal structure	Diamond	Zincblende	Wurzite	Hexagonal
Lattice parameters (Å)	a=5.431	a=5.653	a=3.189 c=5.185	a=3.08 c=15.12
Melting Point (°C)	1420	1240	2518	–
molecular weight	28.09	144.63	83.728	40.1
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.32002	5.3176	6.10	3.211
Thermal expansion coefficient (10 <sup>-6</sup> /K)	$\Delta a/a$ =3.59	$\Delta a/a=6$	$\Delta a/a=5.59$ $\Delta c/c=3.17$	$\Delta a/a=4.2$ $\Delta c/c=4.68$
Thermal conductivity(W/cmK)	1.5	0.5	1.3	5
Electron mobility, RT (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1400	8500	900	600
Hole mobility, RT (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	600	400	20	15–21
Break-down field (10 <sup>6</sup> V/cm)	0.3	0.4	4	5
Saturated electron drift velocity (10 <sup>7</sup> cm/s)	1	2	2	2.7

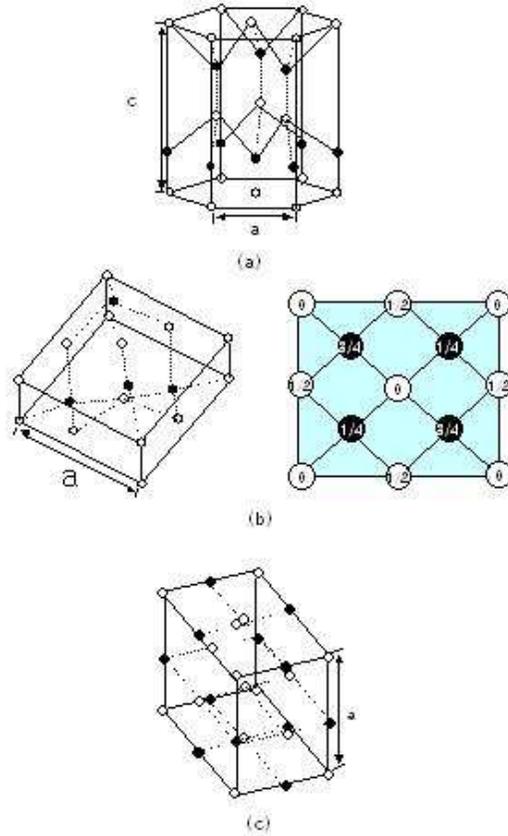
표 2-2 III-V족 화합물의 전반적인 특성

Properties	InN	GaN	AlN
Bandgap(eV) at RT	1.9	3.4	6.2
Band transition type	Direct	Direct	Direct
Crystal structure	Diamond	Zincblende	Zincblende
Lattice parameters (Å)	a=3.547 c=5.760	a=3.189 c=5.185	a=3.112 c=4.982
Melting Point (°C)	1373	2791	3273
molecular weight	28.09	144.63	100.695
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.32002	5.3176	4.138
Thermal expansion coefficient (10 <sup>-6</sup> /K)	$\Delta a/a$ =3.59	$\Delta a/a=6$	$\Delta a/a=5.5$ $\Delta c/c=3.17$
Thermal conductivity (W/cmK)	1.5	0.5	0.8
Electron mobility, RT (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1400	8500	350
Hole mobility, RT (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	600	400	100
Break-down field (10 <sup>6</sup> V/cm)	0.3	0.4	-
Saturated electron drift velocity (10 <sup>7</sup> cm/s)	1	2	-

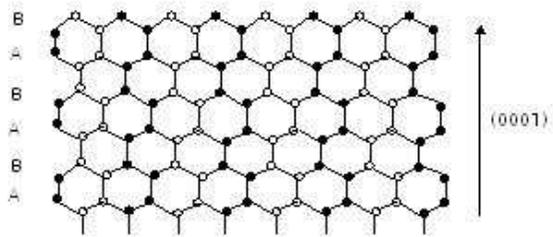


<그림 2-1> 주요 반도체 소재의 격자상수와 밴드갭 에너지 상관도

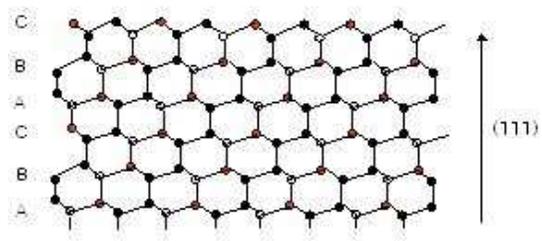
III-V족 질화물 반도체는 일반적으로 세 가지의 결정구조를 가지고 있다. <그림 2-2>에서 볼 수 있듯이, 화학식은 같아도 phase가 polytype으로서 Wurtzite, Zincblende, Rock salt의 구조를 갖는다. Wurtzite구조는 hexagonal unit을 가지므로 2개의 격자 상수  $a$ 와  $c$ 를 가지고 두 개의 hexagonal closed packed 구조의 sublattice들이 C축으로  $5/8$  만큼의 차이를 두고 두 종류의 원자들이 결합된 구조이다. Zincblende 구조는 cubic unit을 가지고, 4개의 III족 원자와 4개의 질소 원자를 포함하고 있으며 잘 알려진 diamond 구조와 같다. Rock salt 구조는 cubic unit을 가지고, 각 원자는 6개의 nearest neighbor를 가진다 [18].



<그림 2-2> III-V족 실화물 반도체가 갖는 결정구조의 종류  
 (a) Wurtzite구조 (b) Zincblende 구조 (c) Rocksalt 구조



(a) Wurtzite



(b) Zincblende

<그림 2-3> Wurtzite 구조와 Zincblend 구조의 적층순서의 차이

GaN, AlN, InN의 경우에는 Wurtzite 구조가 열역학적으로 안정된 구조이다. 한편, Zincblende 구조는 GaN와 InN의 경우에 Si 이나 MgO, 혹은 GaAs의 (001)면 위에 성장시킬 때 안정하다고 알려져 있다. 일반적으로 cubic(Zincblende)과 hexagonal (Wurtzite)구조를 이루는 GaN, AlN, InN의 polytype은 tetrahedral 결합 구조를 이루고 결합 길이도 비슷하지만, III족과 V족 원소 층이 쌓이는 순서가 달라서 구별된다. Wurtzite 구조와 Zincblende 구조의 차이점은 <그림 2-3>에서 보는 것처럼 두 원자의 층이 쌓이는 순서가 [0001] 방향으로 ABABABAB.....인 것이 Wurtzite 구조이고, [111] 방향으로 ABCABCABC...인 것이 Zincblende 구조이다.

Juza와 Hahn에 의해서 처음으로 Wurtzite 구조를 가지는 GaN의 격자 상수가 보고된 이후로 [19], 많은 실험들이 행해졌는데, 결정 두께, 전자농도, 성장방법에 따라서 조금씩 차이는 있지만, 상온에서 strain이 없어진 상태는 Maruska와 Tietjen이 발표한  $a = 3.189 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.185 \text{ \AA}$  값들이 인정되고 있다 [10]. 아울러 열 팽창 계수는  $\Delta a/a = 5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta c/c = 3.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , Sichel과 Pankove가 측정한 상온에서의 열전도도는  $\kappa = 1.3 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ 로 보고되었다 [20]. 하지만 아직도 결정 성장 조건과 방법, 시료두께, 불순물 농도에 따라서 물리적인 양들의 정량화를 위해서도 GaN의 단결정 혹은 두껍게 길러진 에피층이 필요한 것을 알 수 있다. 표 2-3은 지금까지 알려진 Wurtzite 구조의

GaN의 특성을 나타냈다 [21].

표 2-3 Wurtzite 구조를 갖는 GaN의 물성

Bandgap energy	$E_g(300K) = 3.39\text{eV}$ $E_g(1.6K) = 3.5\text{eV}$
온도에 따른 bandgap energy의 변화량	$dE_g/dT = -6.0 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$
압력에 따른 bandgap energy의 변화량	$dE_g/dp = 4.2 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$
격자상수 (300K)	$a = 3.189 \text{ \AA}$ $c = 5.185 \text{ \AA}$
열팽창계수 (300K)	$\Delta a/a = 5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\Delta c/c = 3.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
열전도도 (Thermal Conductivity)	$\kappa = 1.3 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$
유전상수 (Dielectric Constant)	$\epsilon_0 = 9.5$ $\epsilon_\infty = 5.35$
유효 전자 질량	$m^*_e = 0.2 m_0$

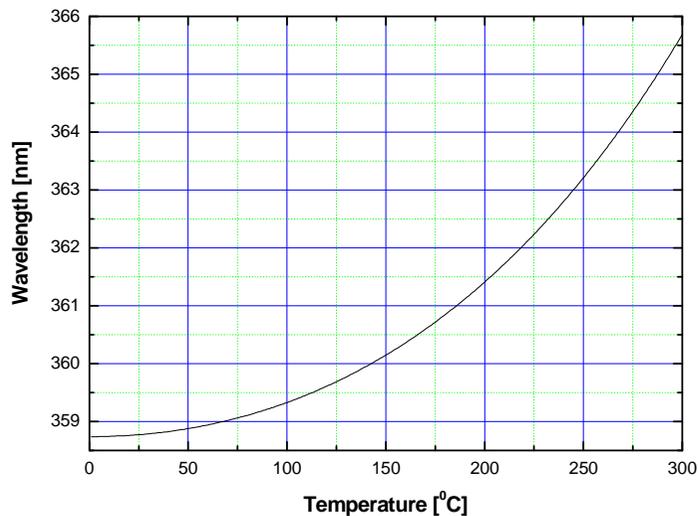
### 2.1.2 광학적 특성

GaN는 청색과 자외선 발광 소자로서 각광받고 있기 때문에 광학적 특성 연구에 많은 노력들을 기울이고 있다. GaN의 광학적 특성은 흡수율, 반사율, 투과율, PL (photoluminescence), PR (photoreflectance), CL (cathodoluminescence), EL (electroluminescence), Raman, Time-resolved spectroscopy, photocapacitance, DLTS (deep level transient spectroscopy), PLE (photoluminescence excitation) 등을 통해서 이루어지고 있다.

Maruska와 Tietjen [10]에 의해서 GaN의 상온에서의 direct

bandgap 에너지가 3.39eV라고 알려진 후, 저온에서의 bandgap 에너지는 3.50 eV로 알려져 있다. 그러나 온도에 따른 bandgap 에너지의 변화량은 결정 성장 방법과 시료의 두께에 따라서 많은 편차를 보이기 때문에 아직은 보고되지 않고 있다. Monemar에 의해서 1.6K측정된 bandgap 에너지는  $3.503 \pm 0.0005 \text{ eV}$ 로 온도에 따른 bandgap 에너지의 변화는 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다 [22]. <그림2-4>

$$E_g = 3.503 + (5.08 \times 10^{-4} T^2) / (T - 996) \text{ eV} \quad \dots\dots(1)$$



<그림 2-4> GaN의 온도에 따른 bandgap 에너지

1. 엑시톤 재결합 (exciton recombination) [23]

GaN는 기판의 종류, 성장장비, 성장온도, 성장률, III-V ratio, 시료의 두께, 불순물의 첨가 등의 차이에 의해 bandgap 에너지의 미세한 차이를 보이고 있다.

1) 자유 엑시톤(free exciton) 전이

III-V족 질화물 반도체와 같은 물질에서 자유 엑시톤의 붕괴에 의해 재결합이 발생하고 이때의 전이는

$$h\nu = E_g - E_x \dots\dots\dots(2)$$

이다. 여기서  $E_x$ 는 전자-정공의 결합에너지로써 다음의 식 (3)(4)와 같이 표현된다.

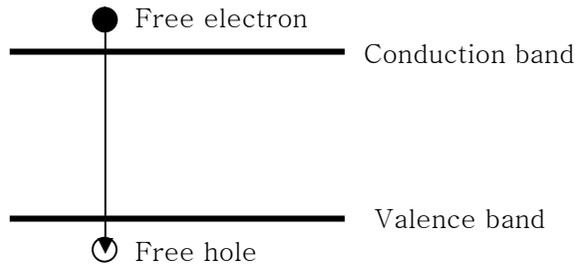
$$E_x = (\mu/2\eta\epsilon^2)(q^4/n^2) \dots\dots\dots(3)$$

이 때  $\mu$ 는 환산 질량이고,

$$1/\mu = 1/m_e + 1/m_h \dots\dots\dots(4)$$

이며,  $\epsilon$ 은 유전체 상수,  $q$ 는 전하량,  $n$ 은 정수이다.

위의 식 (3)에서 여러 개의 뾰족한 선들에 의한 특성이  $n$ 값이 커질수록, 광의 세기가  $n-2$ 만큼 감소되어지기 때문에, 일반적으로  $n>2$  이상은 관측하기가 힘들다. 또한, 자유 엑시톤들은 결정 내에서 움직이고 있기 때문에 운동 에너지를 갖고 있다. <그림 2-5>는 속박되지않은 전자와 정공의 결합인 자유 엑시톤 전이를 나타내는 모식도이다.



<그림 2-5> 자유 엑시톤 재결합

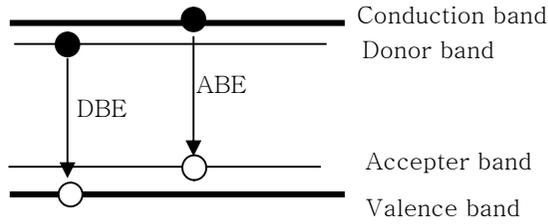
2) 속박 엑시톤(bound exciton) 전이

결정 내에 불순물이 존재하면, 엑시톤은 마치 두 개의 수소원자가 결합하여 수소분자를 이루듯이 불순물에 결속된다. 일반적으로 그림2-6과 같이  $D^+BE$ 로 표현되는 것은 이온화된 도너(donor)에 결속된 엑시톤이 재결합하면서 나오는 빛이며  $DBE$ 는 중성 도너에 결속된 엑시톤이 분해되어 나타난다. 또한, 이온화되거나  $A^+BE$  중성의  $A^0BE$  억셉터(accepter)에 결속된 엑시톤이 분해되어 빛을 나타낸다. 도핑이 되어 있는 결정에서는 속박 엑시톤 전이들은 저온에서 밴드갭 근처에서 특성이 나타난다. 이러한 형광의 광자에너지  $h\nu$ 는

$$h\nu = E_g - E_x - E_{BX} \dots \dots \dots (5)$$

이다. 여기서  $E_{BX}$  는 불순물로부터 엑시톤을 움직이는데 필요한 엑시톤의 국소화 에너지(exciton localization energy)이며 불순물의 결합에너지  $E_1$  에 선형적으로 의존하는 것으로 알려져 있다.

$$E_{BX} = a + bE_1 \text{ (단, } a \text{와 } b \text{는 상수이다.)} \dots \dots \dots (6)$$



<그림 2-6> Donor bound exciton(DBE) 와 acceptor bound exciton (ABE)

### 3) 밴드와 불순물간의 전이

밴드와 불순물 간의 전이는 도너와 가전도대의 정공이 결합(C-V) 하거나 전도대의 전자가 억셉터와 결합(C-A)할 때 나타난다. 밴드와 불순물간의 전이는 온도가 낮아  $E_i > kT$  조건이 되면 중심들이 중성을 유지할 때 전형적으로 보인다. 이때의 전이에너지는

$$h\nu = E_g - E_A(\text{or } E_D) - 1/2kT \dots \dots \dots (7)$$

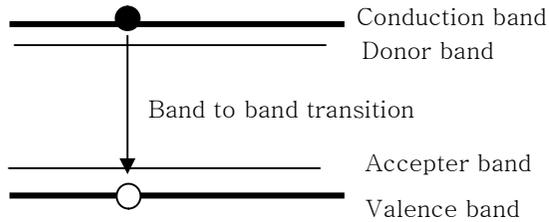
이다. 여기서  $1/2kT$ 는 이 띠에서 자유 캐리어들의 열에너지이다.

### 4) 띠들(band-to band)간의 전이

엑시톤 발광은 저온, 고순도의 반도체에서만 관측되어진다.  $kT > E_x$ 와 같이 온도가 증가함에 따라 엑시톤들은 국소 전기장에 의하여 붕괴되는 경향을 보인다. 즉, 이러한 상태에서 전자와 정공은 띠들 간의 전이 과정으로 그림과 같이 재결합된다. 이때의 띠간의 전이에 의한 발광의 에너지는

$$h\nu = E_g + kT \dots \dots \dots (8)$$

여기서  $E_g$ 는 띠 간격이며,  $k$ 는 볼츠만 상수이고,  $T$ 는 절대온도이다.



<그림 2-7> Band to band exciton

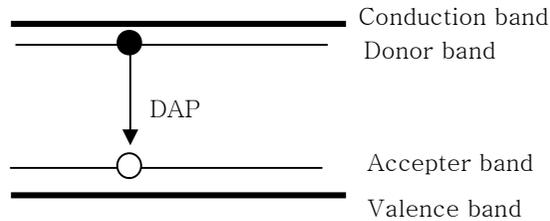
### 5) DA Pair 전이

도너와 억셉터가 결정 내에 존재하면 DA쌍에 의한 전이가 BE 또는 C-A 전이보다 우세하게 나타난다. 전이 에너지는 그림 2-8과 같이 주어진다. 여기에너지(input power intensity)의 증가에 따라서 emission 강도가 증가하는데 이는 emission을 위한 전하의 재결합에 필요한 자유 전하의 밀도 증가에 의한 것이며 emission의 blue shift는 input power intensity 변화와 donor-acceptor pair(DAP)에 의한 전이의 관계로 설명할 수 있다. 보통 DAP의 전이에 관련된 emission energy는 다음식으로 주어진다 [24].

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) - e^2/\epsilon r - E_{\nu dw} \dots \dots \dots (9)$$

여기서  $E_g$  는 밴드갭 에너지이고 ( $E_A + E_D$ )는 donor와 acceptor의 binding 에너지이며  $e^2/\epsilon r$  은 서로간의 간격  $r$ 에 의한 이온화된 DA쌍의 쿨롱퍼텐셜이고  $E_{\nu dw}$ 는 van der waals 결합이다. 대개의 경우 compensate 된 반도체에서는 input power intensity가 증가할수록 위의 식에 따라서 Coulomb interaction energy ( $E_c$ )의 증가에 따라서

emission peak는 높은 에너지 쪽으로 blue shift를 한다.



<그림 2-8> Donor acceptor pair (DAP)

## 2. Yellow Luminescence

일반적으로 wide bandgap 반도체 물질에서 나타나듯 GaN 역시 midgap영역에서 yellow-green emission을 보인다. 이러한 yellow emission은 LED를 만들 때 blue emission을 saturation시켜 광소자의 효율을 떨어뜨린다. GaN에서는 쉽게 2.2~2.3 eV (560 nm~540 nm) 근처의 넓은 영역에 걸친 yellow emission band가 나타난다. 이 yellow emission에 대한 근원은 아직 명확하지 않으며 결정 성장 방법과는 상관 없이 거의 모든 시료에서 나타난다. 또한 여기 레이저의 세기에 따라서 yellow emission band의 PL 세기가 선형적으로 변하지 않는다. 아직까지도 이에 대한 원인은 확실히 밝혀지지 않고 있으나 현재는 native defect들과 residual impurity들이 관계하고 있어 shallow donor와 deep acceptor 사이의 전이에 의한 것이라는 것이 일반적이다.

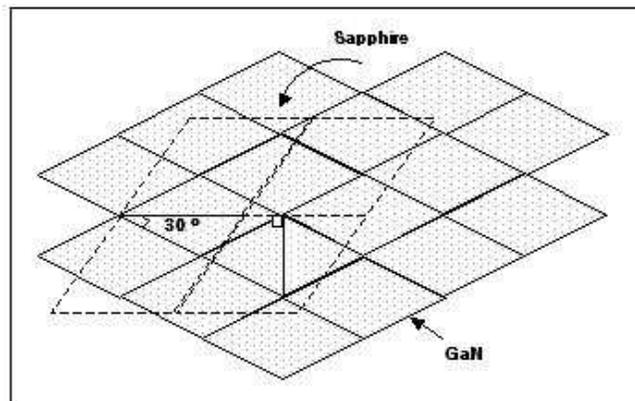
## 2.2 GaN의 기판

GaN 결정을 성장하는데 있어서 가장 큰 문제점은 GaN의 격자상수와 열팽창계수가 비슷한 기판이 없다는 것이다. 현재 III-V족 질화물 반도체인 GaN, AlN, InN등은 기본적으로 사파이어 기판 위에 성장시키고 있다. 또한 Si 이나 GaAs, SiC, ZnO, MgO 등도 기판으로 쓰이고 있다. III-V족 질화물 반도체는 격자 상수와 열팽창계수의 차이에도 불구하고 주로 사파이어를 기판으로 사용하고 있는데, 그 이유는 사파이어가 GaN가 갖는 hexagonal symmetry와 비슷한 trigonal symmetry 를 갖고 있고, 결정 성장 전 cleaning이 쉬우며 고온 (~1000°C)에서도 안정하기 때문이다 [21].

GaN 결정 성장에 쓰이는 (0001) 면의 사파이어 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )는 GaN (0001)면과 평행하기 때문에 많은 연구가 되고 있다. 사파이어는 산소 원자( $\text{O}^{2-}$ )와 알루미늄 원자( $\text{Al}^{3+}$ )로 이루어져 있다. 사파이어의 (0001) 면 위의 산소 원자층 위에 갈륨층이 쌓이고, 바로 위에 질소 층이 쌓이면서 Wurtzite 구조를 이루게 되는데 사파이어 (0001)면과 GaN의 두 결정의 a축이  $30^\circ$  만큼 틀어져 격자 상수 차이는 약 16% 정도인데 <그림 2-9>에 보였다.

$$\Delta a = (2 a_{\text{GaN}} \cos 30^\circ - a_{\text{sap}}) / a_{\text{sap}} \approx 0.16$$

따라서 사파이어 (0001)면 위에 성장되는 GaN는 압축응력 (compressive stress)을 받게 되는데, 실험에 의하면 GaN 에피층의 두



<그림 2-9> (0001) 사파이어와 GaN의 결정방향 관계

께가 약  $150\mu\text{m}$  정도일 때 압축 응력이 이완된다. 그러므로 III-V족 질화물 반도체와의 격자상수, 열팽창 계수의 차이 때문에 사파이어 기판과 좋은 결정을 얻기 위해서는 두꺼운 ( $\sim 150\mu\text{m}$  이상) GaN 에피층을 키우는 것이 필요하다 [26].

GaN의 기판재료로서 가장 좋은 것은 격자 상수와 열팽창계수 차이가 작은 것이다. 표 2-4는 여러가지 기판재료와 이에 관련된 격자와 관련된 특성을 나타낸 것이다.

$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 와 GaN는 16.09%, Si과는 17.7%, GaAs과는 20.9%, 3C-SiC와는 3.5%, ZnO와는 1.9%의 격자 부정합을 나타낸다. SiC와는 격자 부정합이 적기는 하지만 현재까지 고품질 SiC 기판제조가 어려우므로  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 가 가장 적합한 GaN의 기판으로 사용되고 있다.  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 와 GaN는 16.09%의 상당히 큰 격자 부정합을 가지고 있어 이로 인해 생기는 결함밀도(defect density)를 해결하는 것이 요구된다. 또한  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 와 SiC 는 기판 물질로 우수한 것으로 알려져 있지만 가격이 비싸므로 대용량 및 GaN를 이용한 소자의 가격 인하에 어려움이 있다. 또  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  위에 GaN를 성장하면 육방 우르짜이트 구조로 성장되는데, 이 구조는 소자 제조에 있어서 어려움이 있다. 따라서 입방(cubic) 구조의 GaN성장이 필요한데 격자 부정합도가 크지만 이러한 요구에 부합되는 물질이 Si, GaAs등 일 것으로 생각된다. ZnO의 경우 격자 부정합도에서는 유리하지만 고온에서의 휘발성으로 인하여 저온 성장에서

응용될 수 있고, Si은 양질의 대구경 기판이 저가로 확보가 가능하며 단일 광소자 제작이외에 집적화를 통한 다양한 소자 및 회로 응용성을 가지지만, 격자상수 차이가 큰 단점이 있다. 따라서 Si기판 위에 GaN을 직접 성장하기보다는 AlN, ZnO, SiC 같은 완충층을 성장한 후에 GaN를 성장하고자 하는 연구가 활발히 진행 중에 있다 [27-29].

표 2-4 기판으로 쓰이는 물질의 특성 [25]

Substrate	Symmetry	Lattice parameters	Coefficient of thermal expansion	Lattice mismatch
Wurtzite GaN	Hexagonal	a = 3.189 Å c = 5.185 Å	$5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $3.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
Zincblende GaN	Cubic	a = 4.52 Å		
Wurtzite AlN	Hexagonal	a = 3.112 Å c = 4.982 Å	$4.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $5.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	2.4%
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	a = 4.758 Å c = 12.99 Å	$7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $8.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	16.09%
Si	Cubic	a = 5.430 Å	$3.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	17.7%
GaAs	Cubic	a = 5.653 Å	$6.00 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	20.9%
6H-SiC	Hexagonal	a = 3.08 Å c = 15.12 Å		3.4%
3C-SiC	Cubic	a = 4.36 Å		3.5%
InP	Cubic	a = 5.869 Å	$4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	22.99%
GaP	Cubic	a = 5.451 Å	$4.65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	17.1%
MgO	Cubic	a = 4.216 Å	$4.65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	6.73%
ZnO	Hexagonal	a = 3.252 Å c = 5.213 Å	$2.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $4.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	1.9%

## 2.3 각종 에피택시(epitaxy) 성장법

GaN를 성장하기 위한 방법으로는 MOVPE(metalorganic vapor phase epitaxy), MBE(molecular beam epitaxy) 그리고 HVPE등이 있으며 각 성장방법에 대하여 비교한 표(표 2-5)와 개략도(<그림2-10>)를 나타냈다. HVPE법은 역사적으로 가장 오래된 성장방법으로 Hydride Vapor Phase Epitaxy를 의미하고, III족 원소로 금속의 halogen 화합물을 사용하고 있다. GaN 성장의 경우 III족 원료로 GaCl, GaCl<sub>3</sub> 등을 이용하지만 전기로 내의 Ga영역에서 Ga 원료와 HCl 가스를 반응시켜 GaCl를 생성하는 것이 일반적이다. 이렇게 생성된 GaCl과 NH<sub>3</sub> 가스를 성장영역까지 보내어 1000~1100℃ 에서 사파이어 기판 상에 epitaxy 성장시킨다. HVPE법의 특징은 다음에 나올 MOCVD와 비교해서 성장속도가 매우 빠르고 수십~수백 마이크로의 두께를 갖는 박막을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 점이다.

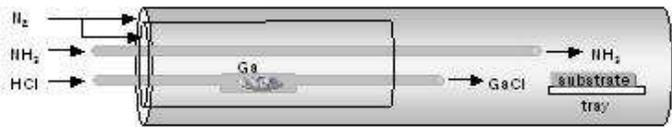
MOVPE법에서 III족 원소는 알킬기를 구성요소로 하는 유기금속화합물(TMGa, TMGa)로 사용하고 V족 원소로는 주로 NH<sub>3</sub>를 이용한다. RF 가열, 저항 가열, 적외선 lamp의 가열 등의 방법으로 가열한 기판 위에서 유기금속을 열분해한 다음 NH<sub>3</sub>와 반응하여 GaN를 성장하는 방법이다. 한 영역만 가열하므로 HVPE 법처럼 전기로 전 영역을 가열할 필요가 없고 장치적으로도 간단함과 동시에 원료의 공급을 가스 유량으로 조절하기 때문에 두께, 조성 비율의 제어할 수 있고 균일성도 우수하기 때문에 현

재 LED, LD등의 광디바이스 제작에 사용되고 있다.

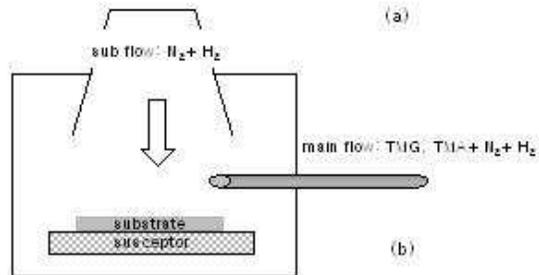
MBE (molecular beam epitaxy)법은  $10^{-9}$  torr이하의 초고진공 반응관에서 증발된 결정재료가 분자나 원자형태로 빔을 형성하면서 기판 위에 도달한 후 기판표면과 반응하여 결정성장이 되는 것으로서, 종래의 증착방식을 발전시킨 것이다. 특히 RHEED(reflection high energy electron diffraction)과 같이 성장 중에 에피택시 층을 분석할 수 있는 장치가 있어서 정밀한 성장이 필요할 때 주로 사용된다.

표 2-5 각 성장방법의 반응식과 특징

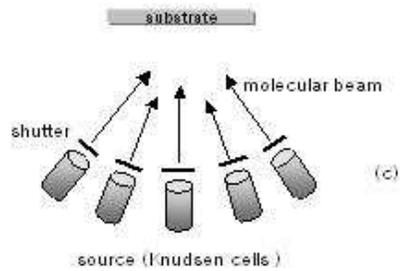
기술	방 법	특 징
MBE	$Ga(g) + 1/2N_2 \rightarrow GaN(s)$	원자크기의 정밀도 우수한 막특성 저생산성 고가장치
MOVPE	$Ga(CH_3)_3 + NH_3 \rightarrow GaN(s) + 3CH_4$	우수한 막특성 박막소자제조 용이 비교적 고가장치 후막성장 어려움
HVPE	$Ga(l) + HCl(g) \rightarrow GaCl(g) + 1/2 H_2(g)$ $GaCl(g) + NH_3(g) \rightarrow GaN(s) + HCl(g) + H_2(g)$ $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(g)$	후막 증착 가능 비교적 저가 장치 고생산성 소자제조의 어려움



(a)



(b)



(c)

<그림 2-10> 여러가지 결정성장법

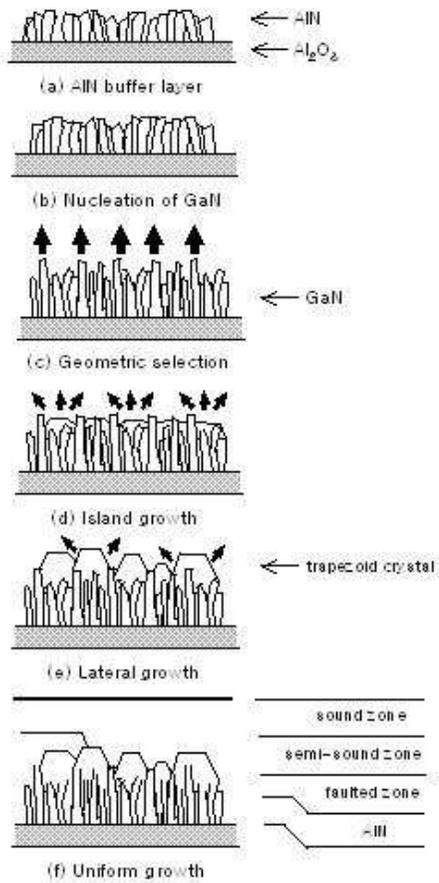
- (a) HVPE (hydride vapor phase epitaxy)
- (b) MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition)
- (c) MBE (molecular beam epitaxy)

## 2.4 결정 성장 기술

### 2.4.1 two-step method

AlN 또는 GaN의 저온 buffer층 기술을 통해서 결정성, 표면 평균성, 전기적, 광학적 특성을 향상시켰다. 이후 1990년부터 GaN계 반도체의 눈부신 발전을 이룰 수 있었다. 이 방법에서는 GaN와의 격자 부정합이 큰 사파이어 기판상에 GaN의 3차원 성장을 막기 위해 먼저 400~500°C 정도의 저온에서 AlN나 GaN의 두께를 10~20nm 정도 평균적으로 성장시킨다. 이러한 비정질 상태의 버퍼층은 고온의 성장온도에서 결정화가 이루어진다. 그리고 이 위에 균일하게 고밀도의 성장핵들을 형성한다. 이것을 seed로 해서 다수의 결정이 재형성된 다음 결함이 없는 양질의 단결정을 얻게 된다. 이 과정의 모식도를 <그림 2-11>에 나타냈다. 이런 성장방법을 two-step method라고 부른다.

최근에는 사파이어 기판상의 성장 초기단계 뿐만 아니라 성장 중에도 몇 차례 결정을 냉각시켜 저온 중간층을 삽입하여 크랙의 발생을 제어하면서 결함이 적은 양질의 결정이 얻어질 수 있다는 보고가 있다. 이런 식으로 해도 GaN 결정 중에는 보통  $10^8 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$ 의 dislocation density가 존재한다 [30].



<그림 2-11> GaN의 성장모식도

## 2.4.2 ELO (epitaxial lateral overgrowth)

양질의 GaN 결정을 얻기 위해서 이용하는 ELO 방법은 기판 위에 성장한 GaN 위에 SiO<sub>2</sub> 같은 선택성장용 마스크(mask)를 형성하고 그 창의 부분으로부터 MOCVD법 혹은 HVPE법의 성장조건으로 횡방향에 우선적으로 성장이 진행되게 한다. 이러한 방법으로 사파이어 위의 GaN층에 존재하는 고밀도의 dislocation이 SiO<sub>2</sub> 마스크에 의해 차단되어 낮은 dislocation 밀도의 고품질 GaN층을 얻을 수 있었다. 최근의 X-선 회절 등의 평가 결과로부터 SiO<sub>2</sub> 마스크 위에 성장한 GaN에서는 계면으로부터 응력이 증가하여 결과적으로 c축이 조금 기울어져 있는 것을 확인할 수 있었다. GaN의 합체부에는 조금 기울어진 각으로 생기는 dislocation이 많이 형성되는 것을 알 수 있었다. SiO<sub>2</sub> 마스크를 대신해 W 마스크를 사용하면 stress의 완화가 현저하게 감소하여 고품질의 선택 성장층이 얻어질 수 있다고 보고되고 있다 [31].

사파이어, SiC등의 기판으로 해서 AlN 저온 버퍼층이나 GaN을 성장한 후 일부 seed 영역을 남기고 AlN, GaN을 기판까지 에칭해서 재성장시키는 방법이 제안되고 있다. 이때 GaN측면과 사파이어와 SiC위에서는 핵 성장 에너지가 크게 다르므로 그 선택성을 이용해서 freestanding에 가까운 GaN를 seed 부분부터 횡방향으로만 성장시키는 것이 가능하다. 이 기술은 PENDEO기술이라 하고 stress가 줄어들기 때문에 결정축의 기울임이 없고 불순물의 도핑도 작아 고품질의 결정을 얻을 수 있다 [32].

## 2.5 변형력

GaN/사파이어에 존재하는 변형력은 성장 후 상온으로 냉각함에 따라 GaN 결정 내에서는 압축성 변형력(compressive stress)이, 사파이어 기판에는 반대로 신장성 변형력(tensile stress)이 발생하게 되고, GaN 방향으로 볼록한 모양을 띄게 된다. 이러한 현상은 사파이어와 성장된 GaN 박막 사이의 변형력을 완화시키기 위해 일어나는데, GaN 박막의 두께가 증가할수록 휘어지는 정도도 증가하는 양상을 나타내었다. Olsen과 Ettenberg [33]는 이중 구조에서의 변형력에 대한 모델을 조사하였는데, 일반적으로 신장성 변형력이 임계치 이상일 때나, 갑작스런 변형 완화가 크랙을 발생시키게 된다고 보고하였다. GaN 박막의 두께가 임계 두께 이상일 때 신장성 변형력이 가장 많이 걸리는 경계면 부근의 사파이어에서 부터 크랙이 일어나기 시작하여 GaN 박막 내부로 전파하게 된다. 이러한 크랙은 성장조건에 따라 변화되나 기존의 저온 GaN나 AlN 완충층을 사용할 경우 GaN 두께가 약  $10\mu\text{m}$  이상일 경우 발생하기 시작한다. 한편 쉽게 관찰되지 않는 미시 크랙(micro-crack)은 결정 성장 과정중의 작은 각도 알갱이 경계(small angle grain boundary)같은 결함들에 의해 일어나며, 주로 사파이어와 GaN의 경계면에 존재하게 된다.

## 2.6 결정성 평가 기술

Si, GaAs 등의 결정에 비해 GaN계 반도체는 아직 많은 결정결함이 존재하고 두께와 화합물조성의 불균일성이 존재한다. 이 결정구조를 평가하고 결정성장과정과의 관계, 가공 process, 소자 수명등과의 관계를 명확히 하는 것은 앞으로의 GaN계 반도체의 발전에 매우 중요한 바탕이 된다. 또한 전기적 특성, 광학적 특성을 평가하고 결정구조와의 관계를 규명하는 것은 전자수송현상, 발광 메커니즘 등을 물리적으로 이해하는 것과 함께 전자 디바이스·광디바이스의 특성을 개선하는데 매우 중요하다. 구조의 평가법으로는 SEM (scanning electron microscopy, TEM (tunneling electron microscopy), XRD (X-ray diffraction), AFM-STM (atomic force microscopy-scanning tunneling microscopy)등이 주로 사용되고 있으며. MBE 법으로 성장 시 관측할 수 있는 RHEED 등이 사용되고, Columnar, 모자이크상의 결정구조와 표면의凹凸 등은 주로 SEM을 이용해서 평가되고 미세한 표면구조는 AFM-STM이, 원자레벨의 결정구조평가와 입방정과 육방정의 마이크로 구조의 평가, 나선전위 (screw dislocation), edge dislocation, mixed dislocation, 등의 각종 dislocation에 대해서도 TEM이 사용되며 결정성은 XRD에 의해 평가되고 있다. strain과 phonon등에 대한 평가와 미소영역의 결정 완전성과 strain, 발광 특성 등의 평가는 라만 분광법, CL (cathodoluminescence), PL법 등의 방법이 주로 이용되고 있다.

그리고 광학적 특성은 PL, 광반사, 광흡수, 각종 변조분광법 등으로 많이 평가되고 있다. GaAs, InP 등의 화합물 반도체 재료와 비교해서 결정 결함이 많음에도 불구하고 높은 발광효율이 나타나므로 많은 관심을 부르고 있다. 장소(위치), 파장, 시간적으로 분해한 상세한 발광의 평가와 메카니즘의 규명이 필요하고, femto초의 초고속 레이저를 이용한 분광, 온도, 자장, 여기광 강도 등을 각각 변화시킨 발광기구와 관련한 평가가 진행되고 있다.

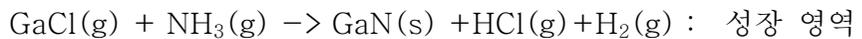
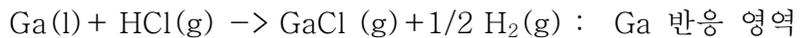
전기적 평가 방법으로는 Undoped 또는 불순물을 doping한 성장층의 Hall effect 측정, hetero 계면의 이차원 전자가스의 수송특성, leak 전류 특성, DLTS(deep level transient spectroscopy)법에 의한 deep level의 평가 등이 행해지고 있다.

### 3. 실험

#### 3.1. 장치 및 방법

##### 3.1.1 HVPE 에 의한 GaN 단결정 성장 원리

HVPE는 Maruska 등에 의해 처음 시도되었는데, 이 방법은 GaCl과 NH<sub>3</sub>를 비교적 고온에서 열 분해하여 GaN를 합성하므로 결정성장 속도가 빠르고 결정성이 좋은 GaN를 얻을 수 있는 장점이 있다[47]. Ga 반응 영역에 있는 Ga 금속에 HCl 기체를 흘려 반응된 GaCl 기체가 성장영역으로 이동한 후 NH<sub>3</sub> 가스와 반응한다. 이와 같은 성장 과정에서 HCl, GaCl, NH<sub>3</sub>을 이동시키기 위하여 운반 기체 (carrier gas)로 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>등이 사용되는데 이 실험장비에서는 N<sub>2</sub> 가스를 이용하였다. 이런 기본적인 HVPE 반응들은 다음과 같이 이루어진다.

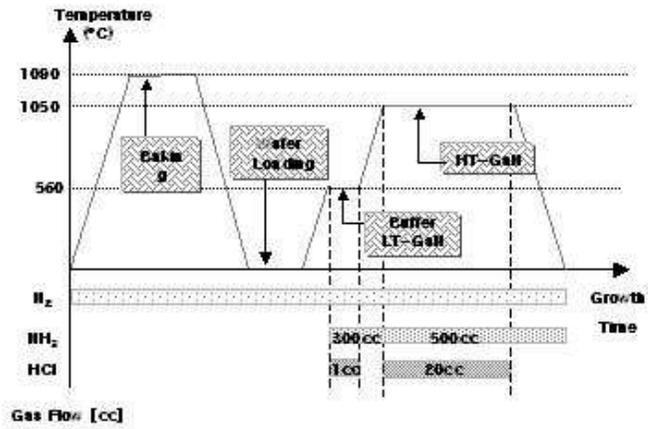
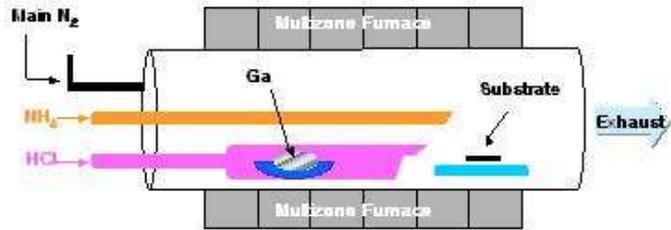


그러므로 성장온도, V/III비, 가스의 이동속도 등 성장변수의 최적화에 따라서 HVPE 법에 의한 고품질 GaN 단결정 성장이 가능하다. 이들 외에 GaN 막에 존재하는 변형을 감소시켜 크랙 발생을 없애고 2차원 성장

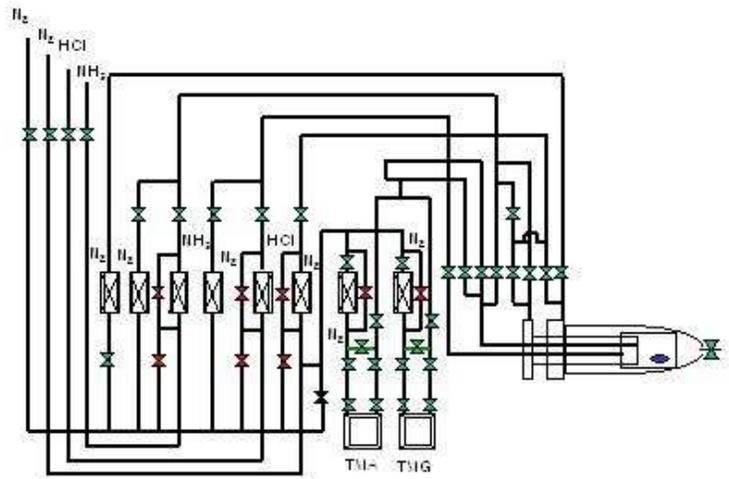
을 위한 완충층 형성 등도 고려해야 한다.

### 3.1.2 HVPE 구조

GaN 단결정을 성장하기 위해 여섯 개의 온도영역을 가진 수평형 (horizontal)의 HVPE를 사용하였다. <그림 3-1>은 반응기의 개략도와 온도 분포이다. HVPE는 크게 전기로(6-zone electrical furnace), 석영관(quartz tube), 가스 조절장치(MFC : mass flow controller)등으로 구분할 수 있다. 전기로는 6개의 각 영역의 온도를 온도 조절장치 (temperature controller)로 각각 조절할 수 있어서 Ga 영역(850℃)과 성장 온도 영역(1050℃)의 온도 오차 범위가  $\pm 1$ 도 미만으로 매우 안정하게 유지된다. 각 반응가스의 주입에는 석영관을 사용하는데 이는 쥘디에스테크노에 제작을 의뢰하였다. 그 종류에는 Main관, back N<sub>2</sub>관, HCl 관, NH<sub>3</sub>관, Ga 보트, thermocouple관, HCl관 마지막에 끼워 사용하는 Ga 노즐(nozzle), NH<sub>3</sub> 관 끝에 사용하는 NH<sub>3</sub> 튜브(tube), wafer tray 그리고 성장 후 반응되지 않은 잔여물 세척을 위한 내관(Inner tube) 등이 있다. 이 관들로 들어가는 반응 가스들은 모두 6개의 MFC(Mass Flow Controller)로 조절하였다. 각 MFC의 자세한 내용은 표3-1에 나타냈다. 그리고 각 가스라인은 벨브로 제어할 수 있도록 고안하였다. 가스배관도는 <그림 3-2>에 나타냈다.



<그림 3-1> HVPE SYSTEM의 개략도와 온도 프로파일



<그림 3-2> HVPE장비의 가스배관도

표 3-1 MFC의 종류와 최대유량

	모델명	최대유량
Main N <sub>2</sub>	ASM(AFC-260)	10slm
Back N <sub>2</sub>	Millipore (AFC-280SAV)	2 slm
NH <sub>3</sub> - N <sub>2</sub>	Millipore (AFC-280SAV)	2slm
NH <sub>3</sub>	Millipore (AFC-280SAV)	1500sccm
HCl - N <sub>2</sub>	Millipore (AFC-280SAV)	2slm
HCl	Millipore (AFC-280SAV)	50sccm

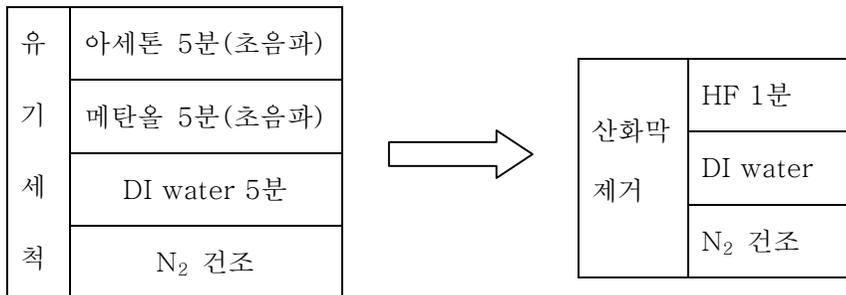
또한 본 연구에서 사용한 장비에는 TMG, TMA가 설치되어 있고 그에 따른 가스배관이 있고 밸브로 제어가 가능하여 HVPE 기능 뿐만 아니라 MOVPE기능도 가능하도록 고안되어져 있다.

GaN 성장을 위해 사용된 원료로 99%(5N) 순도의 Ga 금속덩어리와 99%(5N) 순도의 NH<sub>3</sub>기체를 갈륨(gallium)과 질소원(nitrogen source)으로 각각 사용하였으며 GaCl<sub>3</sub>를 형성하기 위해 99%(5N) 순도의 HCl가스를 사용하였다. HCl, GaCl<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>를 반응영역으로 이동시키기 위한 운반가스로 질소(N<sub>2</sub>)를 사용하였으며, 기판으로는 (0001) 사파이어를 사용하였다. 성장하는 동안의 반응물이나 반응이 안된 가스는 scrubber를 통해 희석시킨 다음 배기구로 배출된다. Scrubber는 3단계를 거쳐 희석되는데 먼저 공기로만 채워진 병을 거쳐 반응물들을 가라앉히고 역류를 방지한다. 그런 다음 물이 담겨 있는 병을 거쳐 암모니아 가스를 걸러내고 마지막으로 중탄산나트륨이 녹아 있는 증류수에서 염산이 반응하여 걸러지게 되도록 고안하였다.

### 3.1.3 시료의 성장

먼저 결정성장 전에 반응관과 Ga metal 표면의 불순물을 제거하기 위해서 baking을 하였다. Baking은 N<sub>2</sub> 만 흘리면서 실제 성장온도 보다 20 °C 정도 높은 1070 °C에서 1시간가량 실시하였다. Baking이 끝난 후 전기로의 온도가 상온으로 되면 성장을 시작하였다.

GaN 성장에 (0001) 사파이어 기판 위에 2 μm의 GaN이 성장된 기판을 사용하였다. 결정성장은 기판의 오염에 매우 민감하므로 기판의 표면에 있는 불순물이나 산화막을 제거하기 위해 다음의 <그림 3-3>과 같은 cleaning 과정을 거쳤다. 유기세척을 위해 초음파 상태에서 아세톤 5분, 메탄올 5분 동안 담그고, DI(deionized) water로 헹군 후 N<sub>2</sub>로 건조시켰다. 그런 다음 기판표면의 산화막을 제거하기 위해 불산(HF)용액에 1분동안 etching하고 DI water로 헹군 후 N<sub>2</sub>로 건조시켰다.



<그림 3-3> 기판 세척 과정

반응관 내부에 N<sub>2</sub>가스를 주입하여 상압을 유지한 후 HVPE 반응관 내에 Ga과 기판을 위치시킨 후 전기로를 닫는다. 이 상태에서 전기로의

온도를 결정 성장 온도까지 상승시켰다. Ga를 담은 석영 보트가 있는 Ga 영역의 온도를 850℃로 유지하였고, 기판이 놓이는 성장영역의 온도는 900~1090 ℃를 유지하였다. 퍼니스의 온도가 700 ℃에 도달하면 암모니아 분위기를 만들어주기 위하여 NH<sub>3</sub>를 300 sccm을 흘려주었다. 그리고 설정 온도에 도달하면 NH<sub>3</sub>를 500 sccm을 주입하면서 20분 정도 유지하여 안정화시킨 후 10 sccm의 HCl 가스를 캐리어 가스인 N<sub>2</sub>와 함께 Ga 위로 통과시켜 GaCl을 생성하였다. 그 후 기판이 있는 성장영역에서 GaCl과 500 sccm의 NH<sub>3</sub>를 함께 반응시켜 GaN가 합성되게 하였다. 결정 성장시간(1hr)이 경과되면 HCl 가스의 공급을 차단한 후 전기로의 전원을 끈다. 성장된 GaN가 재 분해되는 것을 방지하기 위하여 700 ℃까지 NH<sub>3</sub>를 주입하면서 서서히 상온까지 냉각시켰다. GaN 결정성장에 사용된 각 가스의 유량은 다음과 같다.

표 3-2 HVPE 방법에 이용되는 가스들의 유량

Flow rate (sccm)					
Main N <sub>2</sub>	Back N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>	HCl	HCl-N <sub>2</sub>
500	400	500	200	10	200

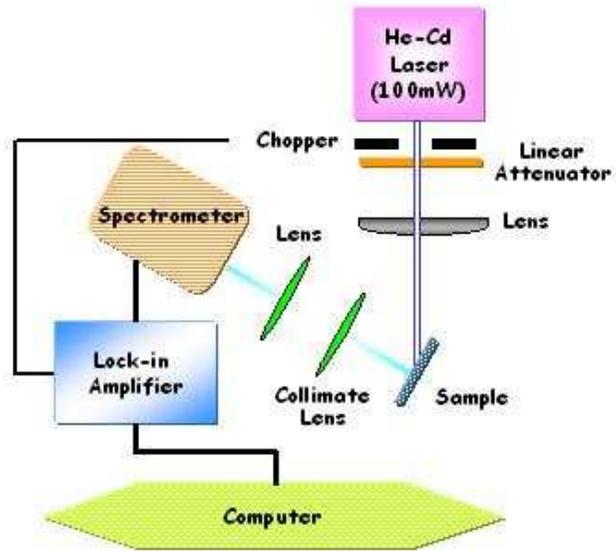
본 연구에서는 HVPE법에 의한 GaN 성장에 있어 성장온도가 결정성에 어떠한 영향을 미치는 가를 알아보기 위해 NH<sub>3</sub> 량과 HCl 량은 고정하고 성장온도만 변화하여 성장하였다.

## 3.2 PL

PL 장치는 입사하는 빛의 파장에 따른 세기를 측정하는 장비로서 반도체의 발광 특성을 분석하는데 주로 사용된다. 일반적인 반도체의 bandgap 에너지 보다 큰 빛을 시료에 집광시키면, 전자들이 conduction band로 여기되었다가 여러 준위로 떨어지면서 광자들이 생성되는데 이때 발생하는 광자들을 파장에 따라서 세기를 측정하는 것이 PL 장치의 원리라 할 수 있다.

<그림 3-4>은 실험에 쓰인 PL 스펙트럼을 측정하는 PL 장치의 개략도이다. 측정에 쓰인 시료인 GaN 의 bandgap 에너지(저온에서 약 3.5 eV) 보다 큰 에너지를 가지고 있는 He-Cd 레이저의 325nm 파장을 광원으로 사용하였다. 이 레이저의 최대 출력은 100mW 이고, attenuator 로 레이저의 세기를 조절하였다. 이 때 레이저의 세기는 최대 468.8MW/cm<sup>2</sup>이다. 이 빛을 focusing 렌즈(L1)로 집광시킨 다음 sample 에 투사하였다. 시료는 구리판에 vacuum grease 를 이용하여 접착시켰다.

PL 신호는 레이저의 빛이 시료에 쏘여진 다음 발생하므로 배경 잡음을 제거하고 깨끗한 신호를 얻기 위해서 Lock-in Amplifier 를 사용하였다. PL 신호는 레이저가 시료에 닿자마자 발생하므로 Lock-in Amplifier 의 reference 신호로는 chopper 의 주파수를 사용하였다. 시료를 통하여 산란되는 신호는 한곳으로만 나오는 것이 아니라 사방으로



<그림 3-4> PL장치의 개략도

나오므로 collimate 렌즈(L2)로 집광시킨 다음 다시 렌즈(L3)로 재집광하여 분광기(spectrometer)로 입사시켰다. 단색화된 빛의 세기는 PM tube detector 로 그 세기를 측정하였다. PM tube 로부터의 신호는 Lock-in Amplifier 에서 증폭하였고, Autoscan system 에서 디지털 신호로 변경하여 PC 에서 분석하였다. 각 시료에 대한 PL 측정은 상온(300K)와 77K 에서 측정하였다. 77K 에서 측정할 때는 듀와병에 액체질소를 부어서 그 속에 시료를 담구어 측정하였다. PL system 에서 각 부분별 설명은 다음과 같다 [34].

### 1. He-Cd 레이저

He-Cd 레이저에서 레이저 동작의 역할을 떠맡고 있는 것은 카드뮴이고 헬륨은 조역이지만 레이저 출력을 높이기 위해서 없어서는 안될 중요한 역할을 한다. 따라서 헬륨 원자는 가볍고 활발하게 움직여 입자간의 충돌확률이 높아서 기저상태에 있는 카드뮴의 원자와 비탄성 충돌을 한다.

레이저의 활성매질은 헬륨원자와 카드뮴 원자가 혼합되어 유리튜브(glass tube)에 채워진다. 초기상태의 여기는 전기 방전에 의해서 이루어지는데 우선적으로 전자 충돌에 의해 헬륨 원자를 여기시킨다. 여기된 헬륨원자는 충돌에너지 전달에 의하여 카드뮴 원자에 에너지를 전달한다. 이렇게 해서 생성되는 카드뮴의 에너지 준위는 여기상태에서 가장 낮은 에너지 상태보다 높게 되므로 반전 분포가 이 준위들 사이에

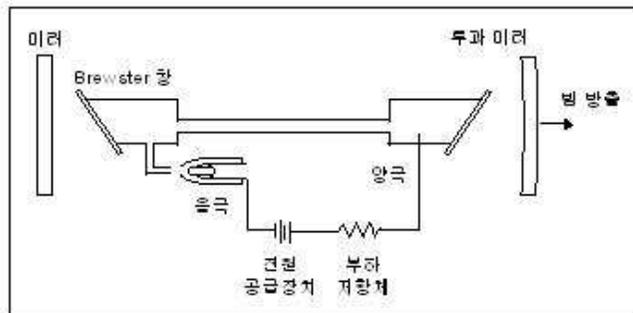
발생되어서 <그림 3-5> He-Cd 레이저의 구조를 나타냈다. 발진 파장은 mW 정도의 출력으로 442nm 와 325nm 에서 발진한다.

## 2. spectrometer

### 1) 회절발

자외선, 가시광선 및 적외선 등은 투과 회절발(transmission grating)을 빛살이 통과할 때 또는 반사 회절발(reflecting grating)에 의한 빛살이 반사될 때 분산된다. 투과 회절발은 유리판 또는 다른 투명한 물질 위에 수 많은 홈선을 조밀하고 평행하게 그은 것으로, 자외선과 가시광선 영역에 사용하는 것은 매 인치당 약 15000 개의 선을 그었으며, 모두 같은 간격으로 되어 있는 것이 중요한 점이다.

슬릿에서 나온 복사선이 투과 회절발에 닿으면 각각 홈은 새로운 광원처럼 행동한다.즉 이들의 수 많은 빛살 사이에 간섭이 일어나서 이 복사선은 각 성분파장으로 분산된다. 분산된 복사선을 한 곳에 초점을 맞춰 한 면에 나타나게 하면 입구 슬릿의 상이 연속하여 스펙트럼이 되어 나타난다.



<그림 3-5> He-Cd laser의 개략도

## 2) 광전 증배관 (PMT : photomultiplier tube)

광전관 (phototube)은 진공 튜브안에서 광에 민감한 빛이 충돌하여 전자가 방출하는 간단한 광 방출 검출기(photoemissive detector)는 진공 광다이오드(vacuum photodiode)이며 전기적 신호는 양극판에서 전자를 받아 나타나며 정확한 파장 범위는 광 음극 물질의 성질에 따라 영향을 나타낸다. PMT 는 같은 원리로 작동되지만, 양극에서 받은  $10^6 \sim 10^8$  전자수를 증폭하며 적은 수의 전자를 검출할 수 있는 충분한 전류가 흘러 검출한다. PMT 의 민감성은 약한 세기의 형광과 빛의 산란 측정에 중요하다. 따라서 자외선에서 가시광선 영역의 185~650 nm 에 가장 민감하지만 느린 반응 시간 ( $10^{-9}$ s)의 결점을 가지고 있다.

## 3. Lock-in 증폭기

연속파 레이저의 응용에서 민감도를 증가시키는 한 방법으로 토막내기(chopper)와 lock-in 증폭기가 결합된 상-민감 검출기(phase-sensitive detector)를 사용한다. 토막내기의 회전은 시료에 닿는 빛의 강도에서 정방향 변조를 만들어 KHz 영역의 진동수 변조를 하지만 5Hz 에서 20KHz 까지 응용 특성에 따라 변조 가능하다.

Lock-in 증폭기는 토막내기에 연결된 검출기로부터 조정된 신호가 들어오고, 또 다른 신호는 시료 조정장치로부터 반응신호가 유입된다

Lock-in 증폭기의 역할은 같은 진동수에서 조절 신호로서 진동하고 원하는 반응신호의 구성만이 선택적으로 증폭시킨다.

이러한 결과로 인하여 노이즈에 대한 효과적 식별을 할 수 있으며 노이즈에 대한 신호 비율이 크게 개선된다. Lock-in 증폭기를 사용하면 아주 약한 신호  $10^3$  배의 동력적 범위의 증폭이 되는데 검출신호보다 노이즈가 1000 배 클 경우에도 검출이 가능하여 약한 레이저 파장이 유도된 형광의 검출에 이용한다. 여기에서 레이저 광이 두 경로로 분리 되는데 하나는 토막내기에 의해 변조되어 시료를 통과하고 다른 하나는 기준 레이저 광으로 사용된다. 따라서 시료의 스펙트럼은 레이저 출력과 파장에 따른 검출기 효율을 고려하여 분석 및 응용에 알맞은 검출기를 사용해야 한다.

## 4. 결과 및 토론

### 4.1 HVPE 방법으로 성장한 GaN의 특성

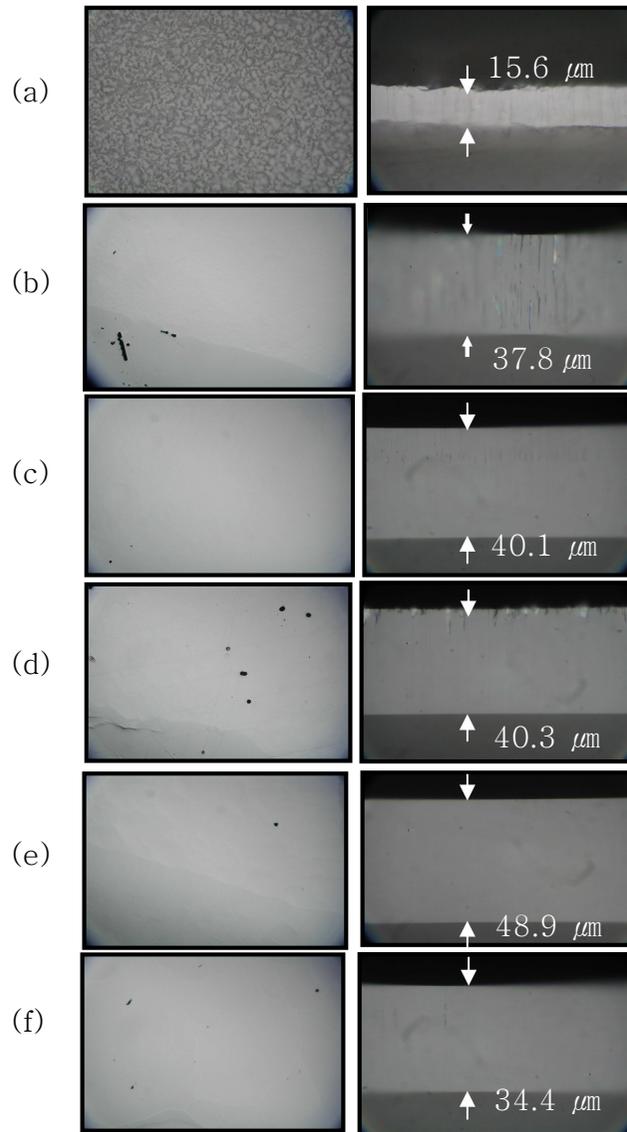
1cm×1cm크기의 사파이어 (0001)면 위에 HVPE 방법으로 GaN을 성장하였다. MOCVD로 2 $\mu$ m 두께의 GaN (MO-GaN)을 길러 버퍼층으로 사용하였다. 일반적으로 HVPE 방법을 이용한 GaN의 결정 성장에 있어서 결정의 질은 성장 온도에 의하여 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다[48-50]. 그러므로 본 실험에서는 여러 성장 조건 중 성장온도를 900~1090 $^{\circ}$ C까지 변화시켰다. 그 외의 HCl 유량은 10 sccm, NH<sub>3</sub> 유량은 500 sccm, 성장 시간은 1시간으로 고정시켰으며. 각 시료에 대한 자세한 성장 조건은 표 4-1에 나타냈다. MO-GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판을 이용하여 HVPE 방법으로 성장한 시료들의 성장조건 중 결정 성장 온도 변화에 따른 특성을 조사 분석하였다.

표 4-1 시료들의 성장 조건

	성장 온도 (°C)	HCl (sccm)	HCl -N <sub>2</sub> (sccm)	NH <sub>3</sub> (sccm)	NH <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> (sccm)	Back N <sub>2</sub> (sccm)	Main N <sub>2</sub> (sccm)	성장 시간 (hr)
1	900	10	200	500	200	400	500	1
2	1010							
3	1030							
4	1050							
5	1070							
6	1090							

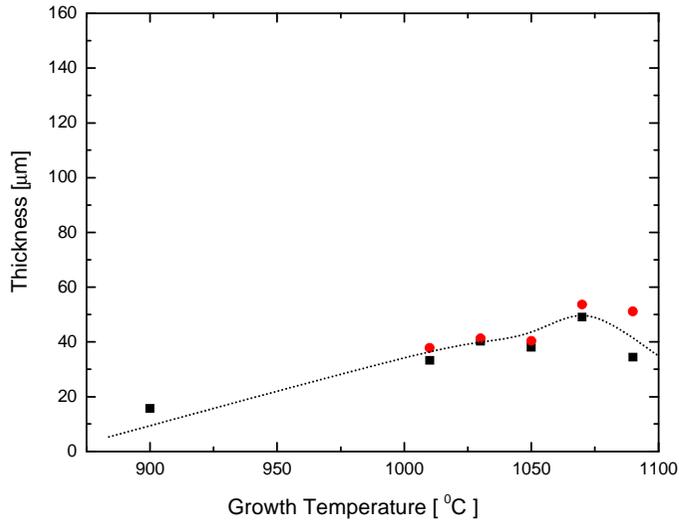
먼저 각 조건에 따른 표면과 단면 사진을 <그림 4-1>에 나타냈다. 900℃에서 성장한 GaN의 표면을 육안으로 보면 투명하지 않고 뿌옇게 갈색 빛을 띄는 것이 관측할 수 있었다. 현미경 관측 결과 결정이 군데군데 모여서 자라나는 평탄성이 결여된 모습이 보이는데 이것은 단면 사진에서 확실히 볼 수 있다. 이는 낮은 온도에서는 적은 열에너지에 의해서 결정이 부분적으로 자라나 3차원 성장이 지배적으로 이루어져 평탄한 표면을 얻을 수 없음을 알 수 있다 [35]. 1010 ℃~1090 ℃ 에서 성장한 GaN를 육안으로 보면 투명하면서 뾰족이는 표면을 관찰할 수 있었다. 현미경상으로도 비교적 평탄성이 보이는 GaN를 얻을 수 있었고, 단면상으로는 두께의 변화를 볼 수 있었는데 성장온도에 따른 두께의 변화는 <그림 4-2>에 나타냈다.

이 그래프에서 보면 낮은 온도에서 온도가 높아질수록 성장된 GaN의 두께가 증가함을 볼 수 있는데 1090 ℃에서는 성장 온도의 증가에 비해 성장된 GaN두께의 증가는 줄어든 것을 관찰할 수 있다. 이는 1090 ℃ 이상의 온도에서 성장된 GaN는 표면에서의 재분해에 의하여 성장율이 떨어지고 표면의 평활성이 나빠지는 경향을 나타내었다. 따라서 결정 성장 온도는 1010 ℃ 에서 1070 ℃ 사이의 온도에서 성장하는 것이 적당한 것으로 생각된다.



<그림 4-1> 성장온도변화에 따른 GaN의 표면과 단면 사진

(a) 900°C      (b) 1010°C      (c) 1030°C  
 (d) 1050°C      (e) 1070°C      (f) 1090°C

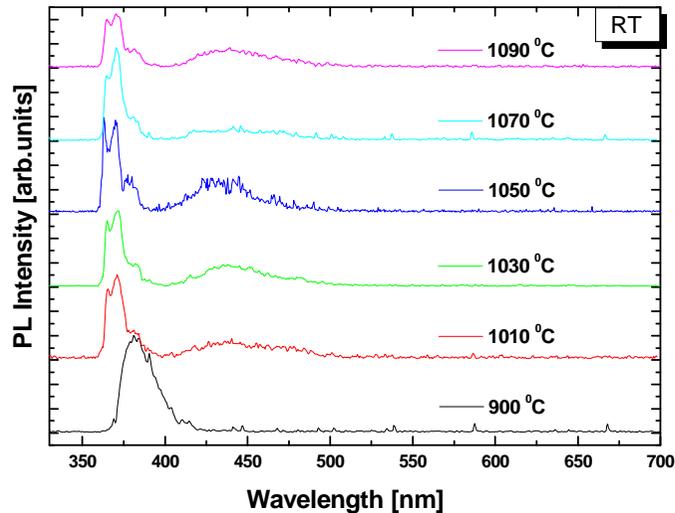


<그림 4-2> 성장온도변화에 따른 두께의 변화

## 4.2 GaN의 광학적 특성

성장된 GaN의 성장온도에 따른 광학적 특성을 살펴보기 위해 상온과 77 K에서 He-Cd 레이저 (325nm)를 사용하여 PL 스펙트럼을 나타냈다. 먼저 상온에서의 PL 스펙트럼을 <그림 4-3>에 보였다. 900°C에서 성장한 시료의 PL 스펙트럼에서는 peak 파장이 381nm (3.254eV)이고 FWHM이 192.5meV인 하나의 peak로 나타났으나, 1010~1090 °C에서 시료들의 PL 스펙트럼은 정확하게 분리되진 않았지만 각 peak들의 경향이 비슷한 위치에서 나타났다. 이는 비교적 저온에서 성장된 시료들은 bandgap 에너지 부근에서 band to band 전이를 관찰 할 수 없는 반면 1010°C 이상에서 키워진 시료들은 GaN가 상온에서 가지는 bandgap에

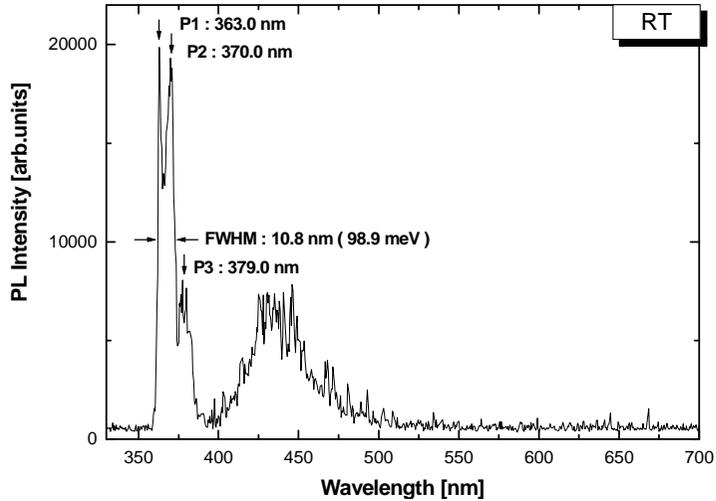
너지인 3.39eV 근처에서 PL peak가 나타나고 이 위치는 성장 온도 변화에 대해서 일정하게 나타나므로 이 온도 이상에서 성장해야 함을 알 수 있다.



<그림 4-3> 300K에서 성장온도에 따른 PL 스펙트럼

1050 °C에서 성장한 GaN의 전형적인 PL 스펙트럼을 <그림 4-4>에 나타냈다. 완전히 분리되지는 않았지만 363.0 nm (3.415 eV)의 peak (P1)와 370.0 nm (3.350eV)에서의 peak(P2)가 나누어져 관찰되었다. 또한 379.0 nm (3.271 eV)에서도 peak(P3)가 약하게 나타났으며 440 nm(2.817 eV) 근처에서 blue band가 나타났으나 GaN 결정성장에 있어 아직 원인이 명확하지는 않지만 질소의 높은 증기압으로 인한 N vacancy와 연관성이 있는 Yellow band emission은 나타나지 않았다. 여기서 나타난 blue band emission은 아마도 quartz로부터의 Oxygen이나

잔존해 있는 불순물의 영향인 것으로 생각된다 [36].

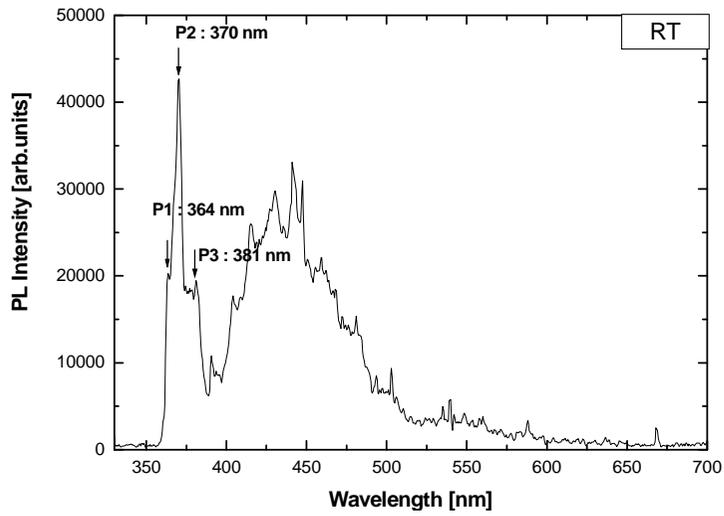


<그림 4-4> 1050 °C에서 성장한 GaN의 전형적인 PL 스펙트럼 (300 K)

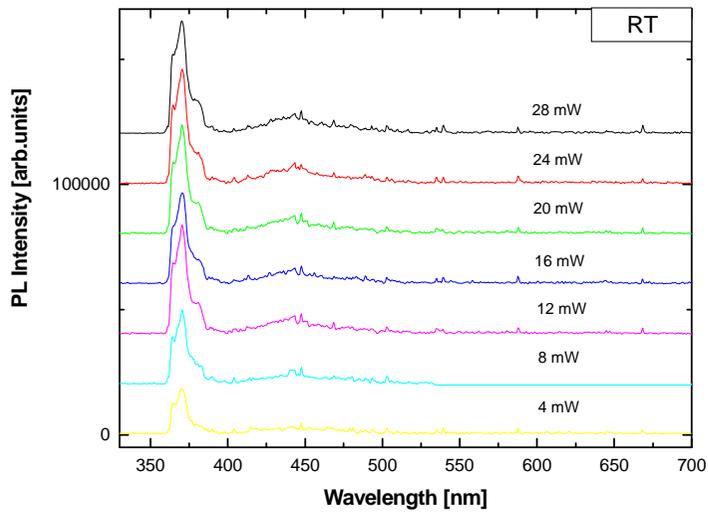
여기서 각 peak의 origin을 알아보기 위해 HVPE 법으로 성장 전의 MO-GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판에 대해서 PL 스펙트럼을 측정해 보았다<그림 4-5>. 그 결과에서도 비슷한 위치에서 3개의 peak와 blue band가 나타나는 것을 알 수 있었다. 그러므로 이미 실험 전 기판 자체에 존재하던 Oxide 성분이 고온의 분위기에서 성장이 되고 있는 GaN에 첨가되었을 것으로 예상된다.

<그림 4-6>에서는 1070°C에서 성장된 시료를 input power intensity의 변화에 따른 상온 PL 스펙트럼을 나타냈다. input power intensity는 4 mW에서 28 mW까지 변화시켰다. 각 input power intensity에 따라 3개의 peak의 변화를 <그림 4-7>에 나타냈다. P1과 P2의 peak파장은 거의 변화가 없으나, P3은 2.5nm 정도 blue-shift 하

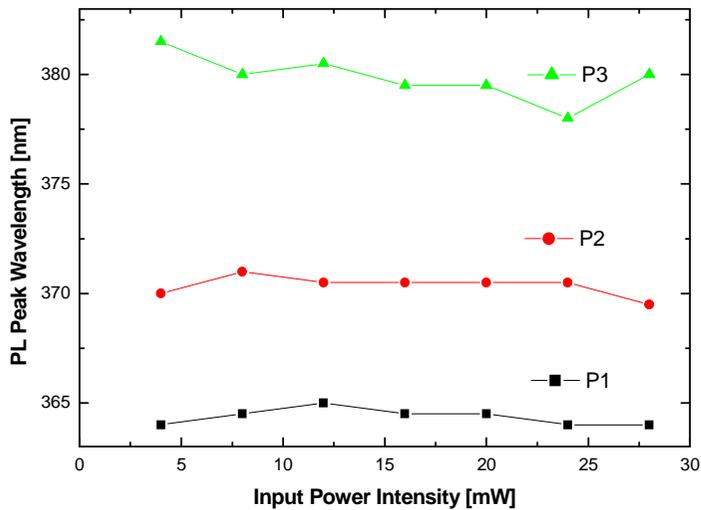
는 것을 볼 수 있었다.



<그림 4-5> HVPE 성장 전의 MO-GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 에 대한 PL 스펙트럼



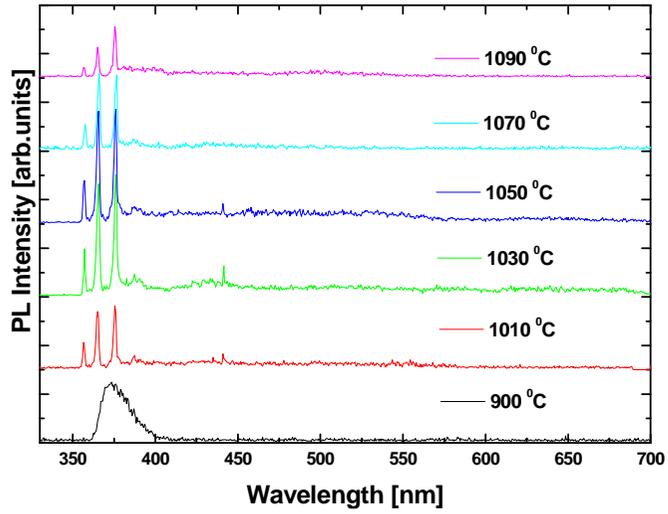
<그림 4-6> input power intensity 의 변화에 따른 상온 PL 스펙트럼



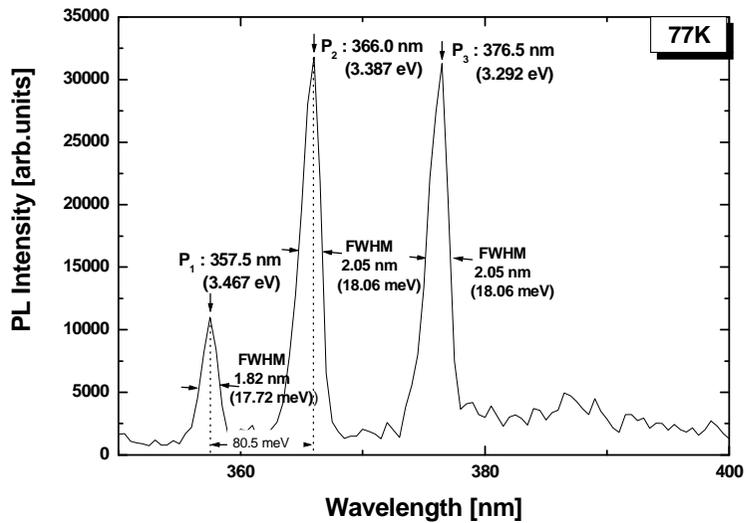
<그림 4-7> input power intensity 에 따른 PL Peak 파장 변화

위 상온에서 측정된 PL 스펙트럼을 좀 더 자세히 분석하기 위해 77 K에서 PL 측정결과를 각 성장온도에 대해서 <그림 4-8>에 나타냈다. 상온에서의 PL 스펙트럼에서 경향만 보이던 peak들이 77 K에서는 각각 분리되어 나타났으나, 900 °C에서 성장한 시료에서는 상온과 마찬가지로 하나의 peak가 나타났고 중심 파장이 373.5 nm (3.32 eV)이고 FWHM이 19.65 nm (171.67 meV)로 넓은 peak가 나타났다. 1010~1090°C에서 성장한 시료에서는 3개의 peak가 확연히 나타났다.

전형적인 PL 스펙트럼을 1050 °C에서 성장한 시료에 대해서 <그림 4-9>에 나타냈다. 중심파장이 357.5 nm (3.467 eV)이고 FWHM이 17.72 meV 인 P1 peak는 bound exciton에 의한 peak로 판단된다 [37,38].

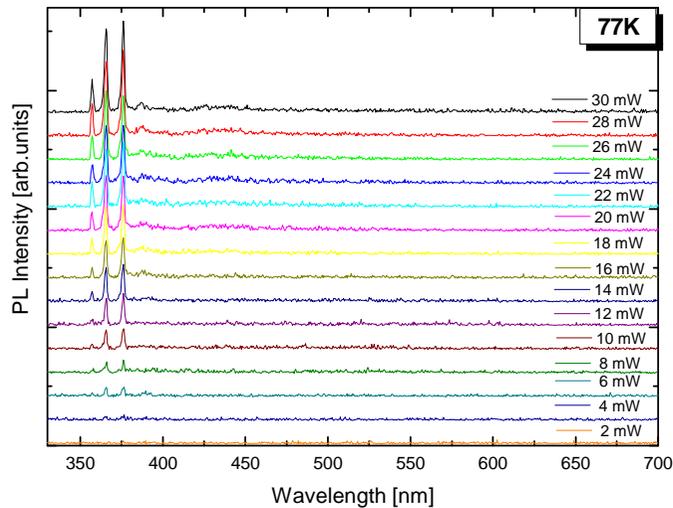


<그림 4-8> 77K 에서 성장온도변화에 따른 GaN 의 PL 스펙트럼

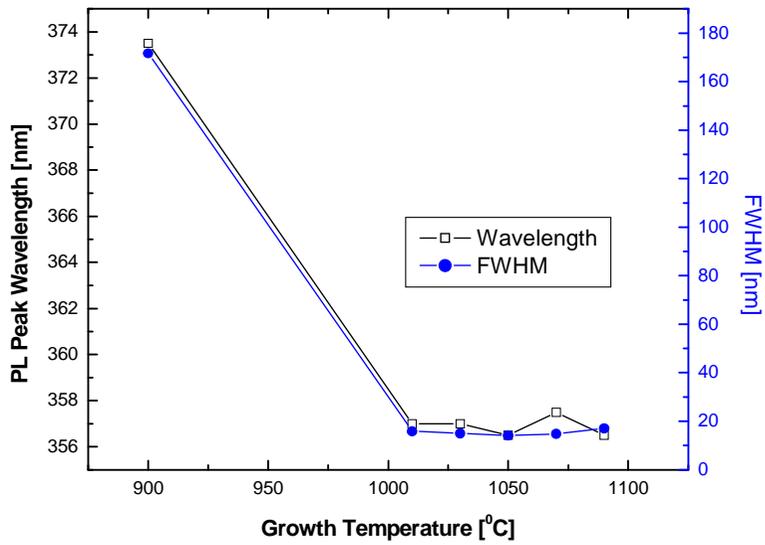
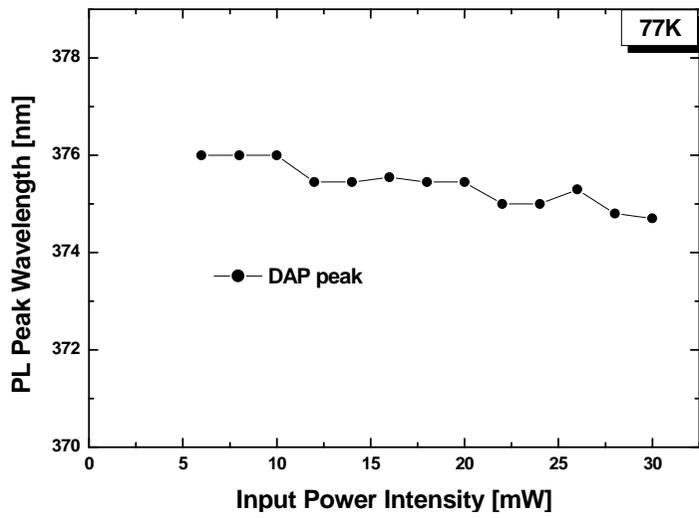


<그림4-9> 1050 °C에서 성장한 GaN의 전형적인 PL 스펙트럼 (77 K)

두번째 나타나는 P2 peak는 366 nm (3.387 eV)에서 나타나고 FWHM이 18.06 meV로 나타나는데 이 peak는 P1 peak에서 80.5 meV 떨어진 지점에 위치에 있는데 이 peak는 불순물로 인한 것으로 생각된다 [39,40]. 이와 연관된 불순물은 고온 성장 중에 버퍼층으로 이용한 MO-GaN에 존재하는 O가 영향을 미친 것으로 추측된다. 그리고 P3 peak는 PL 파장이 376.5 nm (3.292 eV)이고 FWHM이 18.06 meV로 나타나는데 이는 일반적으로 undoped GaN에서 3.27eV 근처에서 나타나는 peak를 DAP peak로 정의되므로 P3 peak는 DAP peak라고 추측할 수 있다 [41,42]. Input Power Intensity를 변화시키면서 측정한 결과를 <그림 4-10>에 나타냈으며 DAP peak 파장의 변화를 확인 할 수 있었는데 이를 <그림 4-11>에 나타냈다. 여기서 P3 peak가 1.3 nm 정도의 높은 에너지 쪽으로 이동하는 것이 관찰되어 이 peak는 DAP peak라는 것을 확인할 수 있었다.



<그림 4-10> 77 K에서의 input power intensity의 변화에 따른 PL 스펙트럼



<그림 4-12> 성장온도변화에 따른 GaN 의 PL 스펙트럼의 peak 파장과 FWHM 변화

성장온도에 따른 bound-exciton peak(P1)의 PL peak 파장변화와 FWHM의 변화를 <그림 4-12>에 보였다. 이 두 그래프에서도 마찬가지로 900℃와 1010~1090 ℃로 나누어볼 수 있는데 PL peak 파장은 1000 ℃ 이하에서 성장한 시료는 374 nm(3.314 eV)의 장파장대에 나타났고 1000 ℃ 이상에서 성장한 GaN의 PL peak 파장은 357 nm(3.472 eV)로 나타났으며 그 중에서 1050℃에서 성장한 시료가 가장 단파장을 나타냈다. FWHM은 1000℃ 이하에서 성장한 GaN는 FWHM이 171.6 nm (1.086 eV)로 매우 크게 나타나지만 1050 ℃ 에서 성장한 시료에서는 1.82 nm(17.7 meV)의 가장 작은 FWHM 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 본 연구에서 사용한 HVPE 장비를 이용하여 양질의 GaN 성장에 영향을 미치는 요소 중에서 성장온도는 1050 ℃ 가 가장 알맞은 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

HVPE 장치를 이용하여 양질의 GaN를 성장하기 위한 기초 실험으로 결정성에 영향을 주는 요소 중에서 성장온도를 변화하여 (0001)사파이어 기판 위에 GaN를 성장하였다. 그리고 PL을 이용하여 그에 대한 광특성을 평가하였다.

성장온도에 따른 GaN는 1000℃의 낮은 온도에서는 적은 열에너지 때문에 평탄한 표면을 얻을 수 없었으나 1000℃ 이상에서는 전체적으로 투명하고 깨끗한 표면을 얻을 수 있었다. 성장한 GaN의 광특성을 조사하기 위해 77K에서 PL 측정을 하였다. 그 결과 1010℃ 이상에서 성장한 시료의 PL 스펙트럼 결과 3개의 peak가 관찰되는데 357.5 nm (3.467 eV)의 P1 peak는 bound exciton에 의한 peak로 판단되며 366nm (3.387 eV)에서의 P2 peak는 P1 peak에서 80.5 meV 떨어진 지점에 위치하는데 이 peak는 고온 성장 중에 버퍼층으로 이용한 MO-GaN에 존재하는 O의 영향인 것으로 추측된다. 그리고 P3 peak는 376.5 nm (3.292 eV)에서 나타나는데 이는 undoped GaN에서 DAP peak로 간주되며 Input Power Intensity를 변화시키면서 측정한 결과 이 peak가 높은 에너지 쪽으로 이동하는 것이 관찰되어 DAP peak 임을 확인할 수 있었다. 그리고 peak wavelength와 FWHM의 결과로부터 1050℃에서 성장한 GaN가 우수한 결정질을 가지는 것으로 판단할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- [1] 노삼규, 김은규, 임기영, 함성호, 김선태, 신무환, 범진욱, 심규환, 질화물, 탄화물 반도체 소재개발 전략 연구, 과학기술부 연구개발보고서, 한국표준과학연구원 (1999).
- [2] P. Burggraaf, 2000 begins with a revised industry roadmap, *Solid State Technology* (2000).
- [3] Zh.I. Alferov, *Physica Scripta T***68**, 32 (1996).
- [4] A.J. Steckl, and J.M. Zavada, *Mat. Res. Soc. Bull.* **24**, 33 (1999).
- [5] J.H. Edgar, “*Properties of Group III Nitrides*”, INSPEC, London (1994).
- [6] S. Nakamura, and G. Fasol, “*The Blue Laser Diode*”, Springer-Verlag, Heidelberg (1997).
- [7] D. Steigerwald, S. Rudaz, H. Liu, R.S. Kern, W. Gotz and R. Fletcher, *J. Mat.*, **9**, 18 (1997).
- [8] *Nikei Electronic Asia*, **46** (1998).
- [9] W.C. Johnson, J.B. Parsons and M.C. Crew, *J. Phys. Chem.* **36**, 2561(1932).
- [10] H.P. Maruska and J.J. Tietjin, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [11] S. Nakamura et al. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2021 (1991).

- [12] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
- [13] I. Akasaki and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112(1989).
- [14] Y.H. Song, J.H. Kim, H.J. Jang, S.R. Joon, J.W. Yang, K.Y. Lim and G.M. Yang, *J. Korean Phys. Soc.* **38**, 242 (2001).
- [15] B. Daudin, G. Fuillet, J. Hubner, Y. Samson, F. Widmann, A. Philippe, C. Bru-Chevallier, G. Guillot, E. Bustaret, G. Bentoumi and A. Deneuveille, *J. Appl. Phys.* **84**, 2295 (1998).
- [16] N.K. Kwon, Y.H. Jeong, E.H. Shin, J.W. Yang, K.Y. Lim, J.I. Roh and K.S. Nahm, *J. Korean Phys. Soc.* **41**, 880 (2002).
- [17] S.A. Safvi, N.R. Perkins, M.N. Horton, R. Matyi, T.F. Kuench, *J. Crystal Growth*, **182**, 233 (1997).
- [18] G. Burns, *Solid State Physics*, chap. 3.
- [19] R. Juza and H. Hahn, *Zditschr. Anorgan. Allgem. Chem.* **239**, 282 (1938).
- [20] E.K. Sichel and J.I. Pankove, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 330 (1977).
- [21] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Techno. B* **10**, 1237 (1992).
- [22] B.Monemar, *Phys. Rev. B* **10**, 676 (1974)
- [23] 박기호, “Hydride Vapor Phase Epitaxy법으로 성장한 GaN 후막의 광학적인 특성”, 충북대학교 (2002).

- [24] U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, H. Obloh, A. Ramakrishnan, B. Santic and P. Schlotter, "Nature of the 2.8 eV photoluminescence band in Mg doped GaN", *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1326 (1998).
- [25] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, H. Amano, and I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2688 (1992).
- [26] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1454 (1992).
- [27] K. Matubara and T. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 511 (1982).
- [28] T. Sasaki and T. Matuoka, *J. Appl. Phys.* **64**, 4531 (1988).
- [29] S.T. Kim, D.C. Moon, C.J. Lee, J.E. Kim and H.Y. Park, *J. Korean Phys. Soc.* **34**, 163 (1999).
- [30] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
- [31] C.H. Ko, Y.K. Su, S.J. Chang, T.Y. Tsai, T.M. Kuan, W.H. Lan, J.C. Lin, W.J. Lin, Y.T. Cherng, James B. Webb, *Material Chemistry and Physics* (2003).
- [32] R. F. Davis, S. Einfeldt, E. A. Preble, A. M. Roskowski, Z. J. Reitmeier and P. Q. Miraglia, *Acta Materialia*, **51**, 5961 (2003).
- [33] G.H. Olsen and M. Ettenberg, *J. Appl. Phys.* **48**, 2543 (1977).
- [34] 김기준, 이종선, 성기천, 양재웅, 이후설 공저, "레이저 원리 및 활

- 용”, 대영사 (1997).
- [35] 이철, “ GaN의 광학적 특성에 관한 연구”, 한국과학기술원 (1999).
- [36] R. Fornari, M. Bosi, N. Armani, G. Attolini, C. Ferrari, C. Pelosi, G. Salviati, *Mater. Sci. Eng. B* **79**, 159 (2001).
- [37] Y. Honda, Y. Kuroiwa, M. Yamaguchi and N. Sawaki, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 222 (2002).
- [38] H. K. Kwon, C. J. Eiting, D. J. H. Lambert, B. S. Shelton, M. M. Wong and T.G. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2788 (1999).
- [39] B. Monemar, P.P. Paskov, T. Paskova, J. P. Bergman, G. Pozina, W. M. Chen, P. N. Hai, I. A. Buyanova, H. Amano and I. Akasaki, *Mater. Sci. Eng. B* **93**, 112 (2002).
- [40] K. C. Zeng, J. Y. Lin and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1227 (1999).
- [41] M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies and P. Gibart, *J. Appl. Phys.* **86**, 3721 (1999).
- [42] A. Raymond, S. Juillguet, B. Couzinet, I. EL. Mezouar, A. Kamal-Saadi, M. Asif Khan, Q. Chen and J. W. Yang, *Mater. Sci. Eng. B* **43**, 211 (1997).