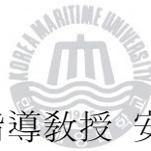


理學碩士 學位論文

Mixed-source HVPE 방법에 의한 질화물 반도체의  
도핑에 관한 연구

The study on the doping of nitride semiconductor by  
mixed-source HVPE method



指導教授 安 亨 洙

2009年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應 用 科 學 科

許 仁 慧

本 論文을 許仁慧의  
理學碩士 學位論文으로 認准함.

委 員 長      梁    璿      印

委    員      安 亨 洙      印

委    員      河 弘 周      印



2009年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科

# 목 차

## Abstract

1. 서론 .....	1
2. 이론 .....	6
2.1 GaN의 특성 .....	6
2.1.1 구조적, 물리적 특성.....	6
2.1.2 전기적 특성.....	11
2.1.3 광학적 특성.....	11
2.1.4 화학적 특성.....	13
2.2 III-V 질화물 반도체의 성장방법.....	14
2.3 Mixed-source HVPE 성장방법.....	17
2.3.1 Mixed-source HVPE 방법의 장치.....	18
3. Mixed-source HVPE 방법에 의한 n-type GaN 결정의 성장 과 특성.....	20
3.1 Te-doped GaN의 성장시간에 따른 에피 특성.....	20
3.1.1 실험방법과 조건.....	20
3.1.2 Te-doped GaN 의 Hall 특성.....	25
3.1.3 Te-doped GaN 의 SEM, EDS 특성.....	28
3.1.4 Te-doped GaN 의 PL 특성.....	31
3.1.5 Te-doped GaN 의 XRD 특성.....	34

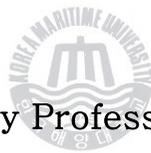
3.2	Te 양의 증가에 따른 에피 특성.....	42
3.2.1	실험방법과 조건.....	42
3.2.2	Te 양의 변화에 따른 Hall 특성.....	42
3.2.3	Te 양의 변화에 따른 EDS 특성.....	44
3.2.4	Te 양의 변화에 따른 PL 특성.....	45
4.	Mixed-source HVPE 방법에 의한 p-type GaN 결정의 성장 과 특성.....	47
4.1	Mg-doped GaN층의 소스 변화량과 성장시간에 따른 에 피 특성.....	47
4.1.1	실험방법과 조건.....	47
4.1.2	Mg-doped GaN 의 SEM, Hall 특성.....	49
4.1.3	Mg-doped GaN 의 PL 특성.....	54
4.1.4	Mg-doped GaN 의 XRD 특성.....	55
4.2	Mg 도핑량에 따른 에피 특성.....	57
4.2.1	실험방법과 조건	57
4.2.2	Mg 도핑량의 변화에 따른 Hall, EDS 특성	57
5.	결론 .....	62
	참고문헌 .....	64

The study on the doping of nitride semiconductor  
by mixed-source HVPE method

In Hye Heo

Major in Semiconductor Physics

*Graduate School, Korea Maritime University*



Supervised by Professor Hyung Soo Ahn

Abstract

Group III-nitride semiconductors have been recognized as very important materials for optoelectronic devices. Gallium nitride (GaN) has been one of the most promising materials for blue-ultraviolet (UV) lasers, short wavelength radiation detectors and high-

temperature electronic devices. Much of this attention is due to the recent realization of high brightness blue and green light emitting diodes (LEDs) and violet laser diodes (LDs). Almost the nitride based structure and devices have been fabricated using the metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) or hydride vapor phase epitaxy (HVPE) or molecular beam epitaxy (MBE) method, and other growth technique.

The HVPE technique is also useful and popular, because it has a simple growth system and higher growth rate than MOCVD or MBE. The conventional HVPE system is complex and expensive, but mixed-source HVPE system has advantages of simple and economic for the growth of doping GaN layer.

This was achieved successfully, as binary, ternary and quaternary films are demonstrated. Successful n and p-type doping are also demonstrated introducing Te and Mg.

We get a method of the growth of doping GaN layer compounded

from the chemical reaction between a  $\text{NH}_3$  and a tellurium–gallium chloride formed by HCl which is flown over metallic Ga mixed with Te or Mg.

In the growth of n–type GaN layer, silane ( $\text{SiH}_4$ ) is commonly used as a source material for n–type doping by MOCVD method. Also, Si is commonly used as a source material for n–type doping and Te is commonly used as the GaTe or PbTe sources. The formation of p–type GaN layer is the key technology in developing these emitting devices. The acceptor commonly used for p–type doping of nitrides is Mg, which is characterized by a relatively large thermal activation energy (120 ~ 200 meV). P–type conduction was initially obtained in GaN:Mg films which were grown by using metal–organic chemical vapor deposition (MOCVD) and which underwent a post growth low–energy electron–beam irradiation or thermal annealing treatment.

In this paper, the growth of the doping GaN layer is performed

using metallic Te or Mg by mixed-source HVPE as a new attempt.

We suggest that the mixed-source HVPE method is possible to be

one of the growth methods of III-Nitride.



# 1. 서 론

III-V 질화물 반도체는 1.9 eV Indium nitride (InN) 부터 6.2 eV Aluminum nitride (AlN) 넓은 띠 간격 (wide bandgap) 을 갖는 직접 천이형 화합물 반도체로써 자외선 영역에서 가시광선 전 영역의 파장에서 작동하는 광 방출 소자 (light emitting diode, LED), 레이저 다이오드 (laser diode, LD) 및 UV (ultraviolet) 검출기 등으로 응용 되어 왔다 [1-7]. AlN, GaN, InN 등이 광, 전기적 응용에 있어서 훌륭한 물질로 여겨지는 것은 이들 세 질화물들이 서로 연속적인 고용체를 가질 수가 있고 고용체의 조성을 변화시킴으로 다양한 파장의 광소자 제조가 가능하다. 질화물들의 에너지 띠 간격은 육방정 wurtzite 상일 때 그림1과 같이 InN 의 1.9 eV 부터 GaN의 3.4 eV까지 이르게 된다.

또한 메모리/비메모리 반도체 산업 발전의 주역인 실리콘을 제 1세대 반도체로 본다면, 수발광 광전소자 및 고주파 전자소자 분야에서 InAlGaAsP 계열의 III-V족 화합물 반도체는 제 2 세대 반도체에 속한다[8-12]. GaN (Gallium Nitride)로 대표되는 질화물 (nitride) 및 SiC

등의 탄화물 (carbide)은 다른 반도체 재료가 가지지 못하는 파장범위 (100~650 nm) 에서 광전기능과 초고주파, 고출력 전자기능뿐만 아니라 열전도도가 크고 용점이 높아 고온에서 안정하며, 내부식성, 내방사성, 내열성 등의 우수한 기계적, 물리적, 화학적 특성을 가지고 있는 제 3 세대 반도체 소자 등으로 광범위한 응용가능성으로 주목 받고 있다[13-19].

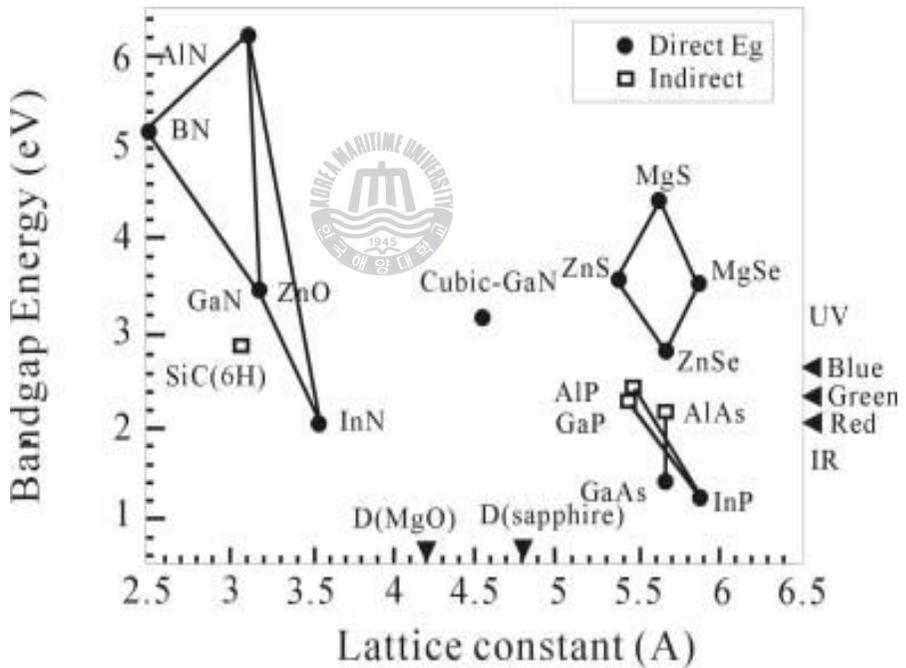


그림 1.1 III-V 반도체의 격자상수 밴드갭 에너지

고품질의 GaN 단결정 박막을 얻기 위해서는 GaN와 격자상수 및 열 팽창계수가 같은 기판을 이용해야 한다. 즉, GaN 박막 성장에서 발생하는 결함을 줄이기 위해서는 Bulk GaN를 성장시켜 기판으로 사용하는 동종 에피성장 (homo-epitaxy)방법이 이종 에피성장(hetero-epitaxy)방법보다 훨씬 유리하다. 그럼에도 불구하고 GaN 를 기판으로 사용하지 못하는 이유는 GaN의 높은 녹는점과 질소 분압 때문인데 GaN의 녹는점은 2800 K이며 질소 분압은 1200 °C에서 약 103 atm 정도로 매우 높다. 이러한 높은 녹는점과 질소 분압이라는 까다로운 공정조건 때문에 bulk GaN를 이용한 동종 에피성장 (homoepitaxy) 방법은 널리 쓰이고 있지 않다. 결과적으로 박막은 다른 기판 위에서 성장 되는데, 우수한 GaN 박막을 얻기 위해서는 우선 적절한 기판의 선택이 필수적이다. 현재 일반적으로 사용되는 기판재료는 (0001) 사파이어와 (0001) SiC가 있다. 그러나 SiC 기판은 생산량이 적고 사파이어 보다 단가가 비싸서 널리 사용되지 못하고 있다. 이러한 이유로 대부분 (0001) 사파이어를 GaN 성장을 위한 기판으로 사용하고 있다.

그러나 GaN와 사파이어 기판 사이의 격자 부정합과 열 팽창 계수

의 차이 때문에 에피 성장시 사파이어와 GaN의 계면에서 높은 밀도의 결함이 발생하게 된다. 이런 문제점들이 소자의 전기적, 광학적 특성을 감소하는 원인이 된다. 따라서 c-plane 사파이어 대신에 m-plane, r-plane, a-plane 등의 사파이어 기판에 대해 연구도 했지만 (0001) 방향의 사파이어 기판을 사용하여 성장했을 때 가장 우수한 GaN 박막을 얻을 수 있었다.

따라서 본 연구에서도 질화물 반도체 소자를 제작하기 위해 (0001) 사파이어 기판 위에 n형, p형이 도핑된 GaN 박막을 성장하기 위한 실험을 하였다. N형 도펀트로 Si가 일반적이거나 본 연구에서는 Te 도핑을 시도하였다. 이는 Te가 GaAs 화합물 반도체의 n형 도펀트로 가장 많이 사용되는 물질 중의 하나이고, Te가 n형 도펀트로 작용할 때 Si에 비하여 좀 더 효율적으로 도펀트의 역할을 할 수 있다[20]. 그리고 p-type GaN의 경우 MOCVD 방법에서  $CP_2Mg$  소스를 사용하여 성장할 수 있으나 혼합소스 HVPE 방법으로 Ga에 Mg을 넣어 성장하였다[21,22].

본 연구에서 사용한 혼합소스 (mixed-source) HVPE 방법은 상대적으로 빠른 성장속도 ( $10 \sim 100 \mu\text{m/h}$ )를 가진 장점과 Ga 소스에 도핑

물질을 넣어 포화상태로 만들어 사용하여 장치도 간단하게 만들었다.

따라서 본 논문에서는 위에서 설명한 새로운 성장방법인 혼합소스 (mixed-source) HVPE 방법으로 사파이어 기판 위에 Te-doped GaN 와 Mg-doped GaN 층을 성장하였으며 SEM, Hall, XRD 등 측정을 통하여 그 특성을 평가하였다.



## 2. 이 론

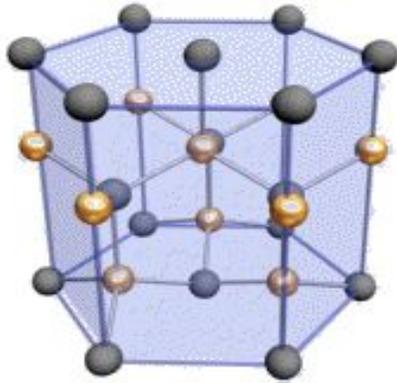
### 2.1 GaN의 특성

#### 2.1.1 구조적, 물리적 특성

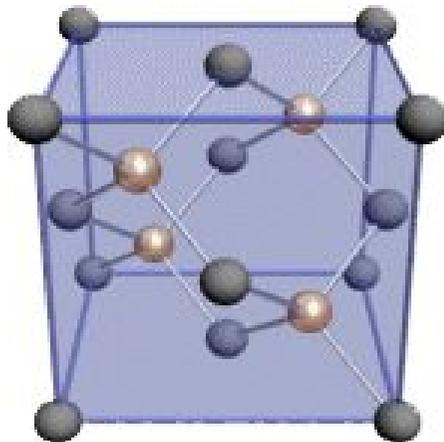
GaN는 일반적으로 단위 세포(unit cell)당 두 개의 단위 구조(formula units)를 가진 육방형(hexagonal) wurtzite 구조를 가지며, 분자량은 83.728 g/mol 이다. Space group symmetry 는  $C46v$  (P63mc) 이고, point group symmetry 는  $C6v$  (6mm)이다[23]. GaN 의 결정구조에 대해 Juza 등이 최초로 wurtzite 구조라는 것을 보고한 이후 많은 연구자들이 GaN의 격자상수 등을 측정하였으며, 현재는 Maruska 등이 보고한 값인, 상온에서  $a=3.189\text{\AA}$ ,  $c=5.185\text{\AA}$  로 알려져 있다[24]. 또한 고압에서는 암염(rocksalt)구조를 가지기도 한다. 격자상수는 성장조건, 불순물의 농도 등에 따라 달라지며 성장속도가 빠르면 침입형 결함이 증가하여 격자상수가 증가한다는 보고도 있다.

따라서 III-V족 질화물 반도체는 일반적으로 세 가지의 결정구조를 가지고 있다. 그림 2.1.1에서 볼 수 있듯이, 화학식은 같아도 phase가 polytype으로서 Wurtzite, Zincblende, Rock salt의 구조를 갖는다. Wurtzite구조는 hexagonal unit을 가지므로 2개의 격자를 가지고 두 개의 hexagonal closed packed 구조의 sub lattice들이 C축으로 3/8 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 [25].

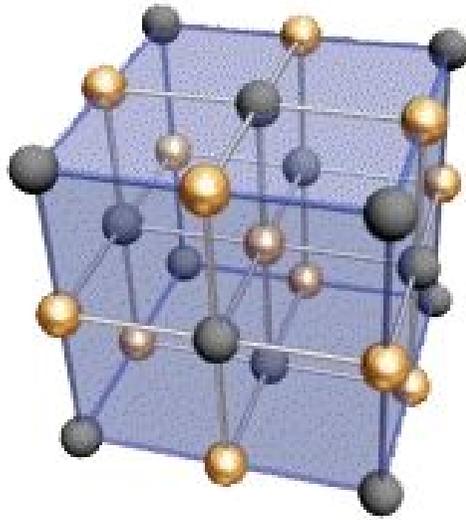
III-V족 질화물 반도체의 에너지 띠 구조는 1.9 eV (InN) 에서 6.2 eV (AlN)에 이르는 직접 천이형 금지 대폭을 지니고 있어 가시광선 영역에서 자외선 영역까지의 파장 영역을 가지고 있다. 표 2.1.1에 AlN, GaN 과 InN의 화합물 반도체의 특성을 나타내었다. 따라서 고용체의 조성을 조절함으로써 다양한 파장의 발광소자 제조가 가능하다.



a. Wurtzite structure of GaN



b. Zinc blende structure of GaN



c. Rocksalt structure of GaN



그림 2.1.1 GaN 의 구조

Parameters	GaN	AlN	InN
Bandgap energy (eV at RT)	3.39	6.2	1.89
Lattice constant (Å)	a = 3.189	a = 3.112	a = 3.548
	c = 5.185	c = 4.982	c = 5.760
Thermal expansion	a/a = 5.59	a/a = 5.59	
Coefficient (10 <sup>-6</sup> /K)	$\Delta c/c = 3.17$	$\Delta c/c = 3.17$	
Thermal conductivity (W/mK)	130	200	
Index of refraction	2.33	2.15	
Dielectric constant	$\epsilon^{\circ} = 9.5$	$\epsilon^{\circ} = 8.5$	
Electron effective mass (m <sup>o</sup> )	0.20		0.11
Melting point (°C)	> 2300	> 2800	> 1200
SAW velocity (m/s)	GaN / sapphire	GaN / sapphire	
	5850	6170	

표 2.1.1 AlN, GaN 와 InN의 화합물 반도체의 특성

### 2.1.2 전기적 특성

GaN 의 전기적 특성을 제어하는 것은 소자 개발에 있어서 가장 난점이 되고 있다. Undoped GaN의 경우 질소 공공 (nitrogen vacancy)으로 인해 대부분 n-type으로 존재한다. 따라서 p-type 박막을 얻기 위해 많은 양의 불순물을 도핑하게 되는데, 너무 많은 양을 도핑하면 절연 박막이 되기 쉬우므로 전자 농도가 낮은 GaN 박막 성장이 필요하다. 따라서 고농도 및 양질의 p-type 박막을 얻는 데는 상당한 어려움이 있으며 소자 제작을 위해 많은 연구 개발이 있어야 할 분야이다. 현재까지는 주로 n-type dopant로 Si, p-type dopant로 Mg을 사용하고 있다.

### 2.1.3 광학적 특성

GaN는 청색 발광소자로서의 가능성 때문에 광학적 특성에 관한 연구가 많이 이루어졌다. Maruska와 Tietjen은 처음으로 GaN의 직접 대역 간극 에너지 (direct band gap energy)가 상온에서 3.39 eV 임을 측정

하였으며, 그 후에 저온에서의 bandgap 에너지는 3.5 eV 정도임이 보고되고 있다. 그러나 온도에 따른 bandgap 에너지의 변화량은 결정 성장 방법과 시료의 두께에 따라서 많은 편차를 보이기 때문에 아직은 그에 대한 정확한 값은 보고되지 않고 있다. Monemar와 Pankove 등은 1.6 K로 측정된 bandgap 에너지는  $3.503 \pm 0.0005$  eV로 온도에 따른 때 간격 에너지의 변화는 식 2-1과 같이 나타낼 수 있다[26].

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



GaN가 II-IV족 화합물 반도체에 비해 고휘도의 발광소자가 되는 이유는 직접 대역 간극을 가지기 때문이며, II-IV족 화합물 반도체의 경우 박막 내에 존재하는 결함밀도에 의해 불균일한 변형을 유발하게 되며 따라서 이것이 광특성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그러나 GaN의 경우 고밀도의 결정 결함 ( $10^{10}/\text{cm}^3$ )이 박막 내에 존재함에도 불구하고 광학적 특성에 크게 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다.

#### 2.1.4 화학적 특성

GaN는 고온에서도 화학적으로 매우 안정하여 고온 및 부식성 환경에서 작동되는 소자의 재료로 응용될 수 있고, 경도가 매우 커서 보호 코팅 재료로서도 이용 가능하다. 그러나 이러한 GaN의 화학적 안정성은 습식에칭이 어려워 소자 제작시 공정을 어렵게 하는 단점이 되기도 한다.

GaN은 상온의 물이나 산에서는 잘 녹지 않지만 뜨거운 알칼리 용액에서는 느린 속도로 녹는다.

따라서 이러한 용액에 에칭하는 방법으로 박막의 결함 밀도를 정성적으로 결정할 수가 있다. 보고에 의하면 GaN가 존재하는 분위기에 따라서 고온 안정성이 다르다고 하는데, HCl 이나 H<sub>2</sub> 분위기에서 보다는 N<sub>2</sub> 분위기에서 더 안정하다고 알려져 있다.

## 2.2 III-V 질화물 반도체의 성장방법

질화물 반도체의 박막 성장법으로는 크게 액상성장법, 수소화합물기상성장법(HVPE), 분자선 에피택시법(MBE) 및 유기금속 화학 기상 증착법(MOCVD) 등이 있다.

일반적으로 HVPE 방법에 의해 성장된 GaN 박막은 증착속도가 빠른 반면 표면 거칠기가 크고 박막 내의 결함이 많은 것으로 알려져 있으나, 기판의 증착온도, 질화공정 및 원료가스의 물분율 등 증착변수를 적절히 조절하여 최적의 증착조건을 구현할 경우, 표면 거칠기가 양호하고 결정성이 뛰어난 양질의 GaN 증착이 가능한 것으로 알려져 있다. HVPE 방법에 의한 성장 시스템은 증착속도가 빠르다는 장점을 가지고 있고, 고순도의 에피층을 성장시킬 수 있어 InP 계 화합물 반도체를 이용한 광소자의 제작에 이미 많이 활용되었으나. 다층미세 구조의 성장에 있어서는 한계를 가져 현재는 MOCVD에 비해 많이 사용되지 못하고 있는 에피성장법이다. GaN의 성장에 있어서는 다른 어떤 에피성장법도 갖지 못하는 빠른 에피성장속도를 가지고 있어 HVPE 방법은 후막 GaN 단결정 성장에는 유리하나, 증착전 Ga과 HCl의 반

응을 위한 안정화 시간이 길고 공정 중 boat 내의 Ga 소모로 인한 액체 Ga 레벨의 감소와 이에 따른 기체 Ga 몰분율의 변화로 공정의 통제가 어렵다는 단점을 가지고 있다.

MOCVD 의 경우 III족 공급원과 V족 공급원으로 각각 TMGa (trimethylgallium)나 TEGa (triethylgallium)와 같은 유기금속 전구체와 반응성이 높은  $\text{NH}_3$ 을 주로 사용하며, 높은 균일도와 박막 두께제어 능력이 뛰어나고, 계면의 급준성을 만족시키면서 MBE 법에 비해 경제성이 뛰어나다는 장점을 가지고 있다. 그러나 양질의 막질을 가진 박막을 성장시킬 수 있으나 성장속도가 HVPE 에 비교하여 매우 느린 단점을 가지고 있는 성장방법이다.

MBE (Molecular Beam Epitaxy)는 고순도 화합물 반도체를 성장시키는 기술로서 초고진공 상태에서 공정이 이루어지며 1970년대 초반에 개발된 기술이다[27]. 그 이후 III-V 족 뿐만 아니라 그 외의 다른 물질의 고품질 막을 만드는데 일반적인 기술로 보편화되었다. 이는 두께조절, 도핑, 조성의 변화 등을 정밀하게 조절할 수 있어 복잡한 광전소자 개발에 적합한 기술로 알려져 있다. Molecular beam 형태 (evaporated element)의 소스를 가열된

기판 위에 증착시키는 것이 일반적인 것이지만 다른 형태 즉 MOMBE (metal-organic group III precursor), 가스 소스 MBE, CBE (chemical beam epitaxy) 형태의 소스를 사용하기도 한다. 그리고 양질의 막을 얻기 위해서는 재료 소스가 순수하여야 하며 초진공 상태에서 공정이 이뤄져야 한다. MBE 의 가장 큰 장점은 매우 정밀하게 초당 수 Å 정도의 막을 얻을 수 있으며, 여러 다른 소스로의 전환이 용이한 점을 들 수 있고 낮은 온도에서 성장이 가능하다. 그러나 성장속도가 느리고 가격이 다른 장비들에 비하여 매우 고가의 장비이다.



## 2.3 Mixed-source HVPE 성장방법

기존의 HVPE 장치를 이용한 결정 성장은 일반적으로 GaN를 성장하기 위해서 금속과 Ga 금속을 서로 다른 위치에 장착하고 HCl과 반응시켜서 TeCl(MgCl) 및 GaCl을 형성하고 이들을 암모니아와 반응시켜 성장하므로 장비가 매우 복잡해지며 고가인 단점이 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 본 논문에서 사용한 방법은 금속 형태의 도펀트를 Ga 소스에 직접 넣어 녹이는 방법으로 액상성장 (LPE : liquid phase epitaxy)법에서 성장하는 경우와 유사한 성장 기술을 HVPE법에 도입하였다. 이와 같은 방법을 사용하면 장치가 간단해지고 비용이 적게 드는 장점이 있다. 또한 다양한 도펀트를 사용할 수 있어 n형, p형, 3원 화합물 또는 4원 화합물의 에피 성장이 가능해진다.

### 2.3.1 Mixed-source HVPE 방법의 장치

질화물 반도체를 성장하기 위하여 본 연구에서는 HVPE 방법으로 여섯개의 온도 영역을 가진 수평형 HVPE 를 사용하였다. 그림 2.3.1.1 은 본 연구에 사용한 HVPE의 실제 사진이다.

각 영역의 온도는 온도 조절장치(Temperature Controller)로 각각 조절할 수 있어서 영역의 온도 오차 범위가  $\pm 1$  °C 미만으로 매우 안정하게 유지된다. HVPE 장치는 크게 가스 주입부, 반응이 일어나는 석영관 ( $\text{NH}_3$ , HCl, Back, Main 관), 가스를 배출하는 스크리버로 나눌 수 있다. 스크리버는 3단계를 거쳐 가스가 배출되는데 1단계는 공기만 채워져 있어 무거운 반응물을 가라앉힌다. 2단계는 증류수로 채워져 있는데 여기에  $\text{NH}_3$  가스를 중화시킨다. 3단계에는 탄산나트륨이 녹아있는 증류수에 HCl 이 반응을 하고 배출되도록 한다.



그림 2.3.1.1 Mixed-source HVPE 장비의 전체 사진



### 3. Mixed-source HVPE 방법에 의한 Te-doped GaN 결정의 성장과 특성

#### 3.1 Te-doped GaN의 성장시간에 따른 에피특성

##### 3.1.1 실험 방법 및 조건

텔루르 (Tellurium)는 VI족의 비금속으로서 원자번호 52번, 원자량은 127.6 g으로 녹는점 온도가 449.5 °C이고 끓는점 온도는 989.8 °C이다. Te은 GaAs 화합물 반도체의 경우 가장 많이 사용되는 n형 도펀트 중의 하나이다. 예로 Te-doped GaAs의 경우에는 GaAs에서 확산 계수가 Si-doped GaAs의 경우보다 2 차수 작은 크기의 확산 계수를 가지고 있기 때문에 n형 도펀트로서 많이 사용되고 있다. 또한 Te-doped AlGaAs 결정의 경우 Al의 조성이 0.2 보다 클 경우에는 Te 또는 Si의 도너 준위 모두 deep 준위에 위치하나 그 이하일 경우에는 deep 도너 준위가 Si-doped AlGaAs 결정의 deep 도너 준위보다 더 얕은 준위를

가지기 때문에 Te이 AlGaAs 결정에서의 deep 도너 농도를 감소하기 위한 도펀트로 많이 알려져 있다.

MOCVD의 경우 소스로서는 Dimethyltellurium  $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ , Diethyltellurium  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$ , Diisopropyltellurium  $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$ , Diallyltellurium  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Te}$ , Methylallyltellurium  $(\text{CH}_3)\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_5)$  등이 있다. Y. M. Houngh와 T. S. Low는 Diethyltellurium  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$  소스를 이용하여 Te-doped GaAs와 Te-doped AlGaAs를 성장하였으며 이들은 Te-doped AlGaAs에서의 도너 activation energy가 Si-doped AlGaAs에서 보다 작다고 보고하였다[28]. MOCVD에서는 Te 소스가 quartz reactor 혹은 susceptor에 잔류하여 다음 epi 층 성장에 있어 unintentional 도펀트로 작용하는 memory effect가 있으며 이는 in-situ 에칭에 의해 해결 하고자 노력하고 있다. R. G. Willson 등은 MOCVD를 이용하여 사파이어 기판 위에 GaN를 성장 한 후 이온주입 방법으로 Te 을 도핑한 결과를 보고하고 있으나 MOCVD에 의한 Te-doped GaN 혹은 Te-AlGaN 등의 결정성장과 HVPE 방법에 의한 Te-doped GaN, Te-doped AlGaN 결정의 광특성에 대한 Te doping의 효과가 보고된 것

이 없는 것으로 판단된다. R. G. Willson 등의 결과를 간단히 살펴보면 S+-implanted GaN 결정의 경우 S+의 activation energy는 3.16 eV, Te-implanted GaN 결정의 경우 Te의 activation energy는 1.5 eV 정도라고 보고하고 있다. Si의 경우는 GaN 결정에 따라서 도핑 농도에 따라 다르지만 대략 30 meV 정도로 보고 되고 있다.

특히의 경우는 n형 III족 질화물 반도체를 형성 할 때 Si, Ge, Se, Te, C 과 같은 IV족 혹은 VI족 원소를 n형 불순물로서 추가 할 수 있다고 되어 있으나 실제 HVPE 방법에 의한 후막 Te-doped GaN 결정 성장은 본 연구가 처음인 것으로 판단된다.

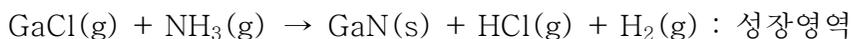
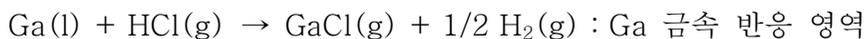
그림 3.1.1.1은 혼합소스 HVPE 장치의 개략도이다. 각각 3개의 소스영역과 성장영역의 온도영역이 있는데 본 실험에서는 그림에서와 같이 2번째 영역에 혼합소스를 장착하고 기판은 5번째 영역에 장착하였다.

그림 3.1.2.2는 본 연구에서 사용한 Te-doped GaN 성장을 위한 혼합소스 만드는 방법이다. 양질의 GaN층을 성장하기 위해서 MOCVD로 undoped-GaN를 약 2  $\mu\text{m}$ 정도 성장하여 버퍼층으로 사용하였다. Ga 20 g에 Te 0.53 g을 혼합하였다. 본 연구에서 사용한 혼합소스는 n-type

dopant로 사용한 Te은 Ga 1 g당 원자분율이 0.0146 이다.

Te-doped GaN의 성장 조건으로 소스영역의 온도는 900 °C이며 성장영역의 온도는 1090 °C로 유지하였다. 모든 실험에서 캐리어 가스로 N<sub>2</sub>를 사용하였고 NH<sub>3</sub>, HCl, Back, Main 관에 각각 200, 200, 800, 1000 sccm의 유량으로 사용하였다. 또한 NH<sub>3</sub> 800 sccm, HCl 10 sccm의 유량으로 각각의 가스배관을 통해 가스가 반응관내로 유입하여 성장하였다. 유량의 조절은 MFC (mass flow controller)로 조절하였다.

성장할 사파이어 기판 표면의 유기물을 제거하기 위해 세척을 하였다. 우선 HF 용액에 1분 세척 후 DI water 로 2분간 헹궈낸 다음 N<sub>2</sub>로 건조시킨다. 세척된 기판을 tray에 놓고 성장영역에 장착한다. 성장시간은 각각 10분씩 총 14회를 실험하였고 한번 만든 혼합소스로 총 140분 동안 성장하였다. 성장 시 HVPE 반응은 다음과 같다.



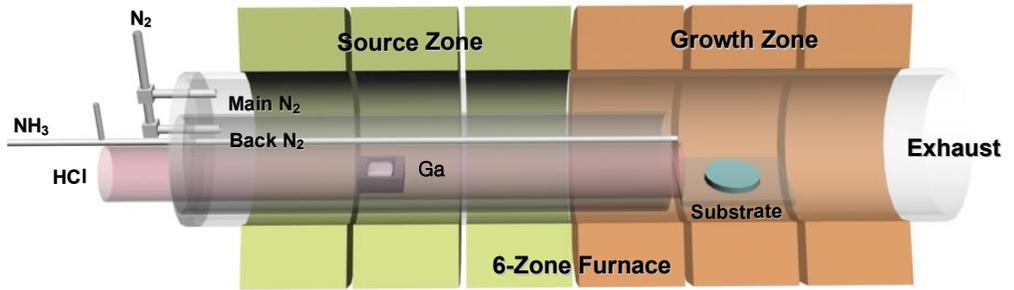


그림 3.1.1.1 HVPE 개략도

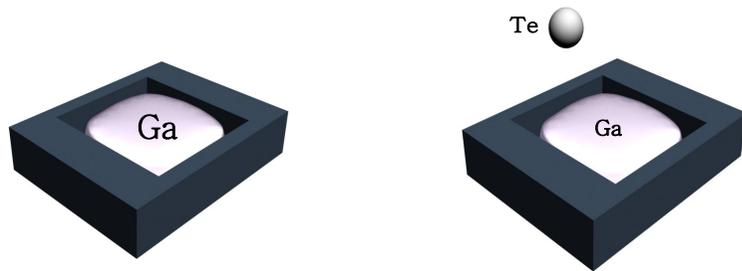


그림 3.1.1.2 혼합소스 개략도

### 3.1.2 Te-doped GaN 의 Hall 특성

앞서 말한 바와 같이 한 번 만든 혼합소스 HVPE법에 의해 14개의 시료를 만들었으며 성장된 Te-doped GaN 층은 상온에서 캐리어 농도 변화를 알아보기 위해 Hall 측정을 하였다. Hall effect는 강한 수직 자기장을 인가시키고, 금속 또는 반도체에 전류를 흐르게 하였을 때, 캐리어의 이동을 통하여 나타나는 전압을 이용하여 측정된다. 이를 통하여 다수 캐리어의 종류, 캐리어의 농도, 이동도 등을 알 수 있다.

측정 할 시료의 모양이 일정하지 않은 점을 고려하며 Hall coefficient를 측정하는 방법으로서 Van Der Pauw 측정을 동반하였다. 이는 시료의 네 가장자리에 전극을 부착시키고 나란한 두 전극에 전류를 흘려주며, 나머지 전극에는 전압을 측정하는 것으로서 contact을 위한 전극으로는 In을 사용하였다.

Hall Effect measurement system을 통하여 상온에서 측정하였다. 결과 값 중 concentration 값의 부호로서 P형과 N형을 구별 할 수 있다. 본 시료는 Te-doped GaN으로서 [-]부호인 N타입의 전도성을 가지며,

Te이 n-type 도펀트의 역할을 하였음을 확인하였다. 그림3.1.2.1에 캐리어 농도를 나타냈었다.

수 차례 반복성장된 시료인 Te-doped GaN의 평균 캐리어 농도로  $5.6 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  값을 얻었으며 이동도는  $83.9 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  으로 측정되었다. 한번 만든 혼합소스를 사용하여 반복성장을 하였으며 캐리어 농도변화가  $4.6 \times 10^{17}$  에서  $8.3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  로 거의 변화가 없는 것으로 보아 장시간 사용하여도 에피 특성에는 영향이 없는 것으로 판단된다.

이는 n-type dopant로서 주로 사용되는 Si의 캐리어 농도 (약  $10^{19}/\text{cm}^3$  정도)와 비교하면 Si 보다 Te 의 농도가 조금 떨어지지만 Te 도 n형 도펀트로 사용 가능성을 확인 할 수 있었다. 이것은 Si을 도펀트로 사용하면 3족 원소의 자리를 채우지만 Te은 5족 원소의 자리를 채우기에 도핑 효율을 저하시키는 N vacancy가 일어나지 않아 나타난 결과로 생각된다[29-33].

따라서 undoped-GaN buffer 층이 있는 사파이어 기판을 사용하여 그 위에 도핑된 GaN를 성장하였다. undoped-GaN buffer 층의 캐리어 농도로  $6.31 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  값을 얻었다. Undoped-GaN 층의 캐리어 농도는

n-type으로 측정되는데 이것은 GaN의 경우 성장시 형성된 질소공공 (nitrogen vacancy)이 donor 역할을 하기 때문에 undoped-GaN 층이라도 n-type을 나타낸다[34]. 그러므로 Hall 측정으로 캐리어 농도와 이동도 등의 비교로 undoped-GaN 층 위에 Te-doped GaN 가 도핑 되었음을 확인 할 수 있었다.

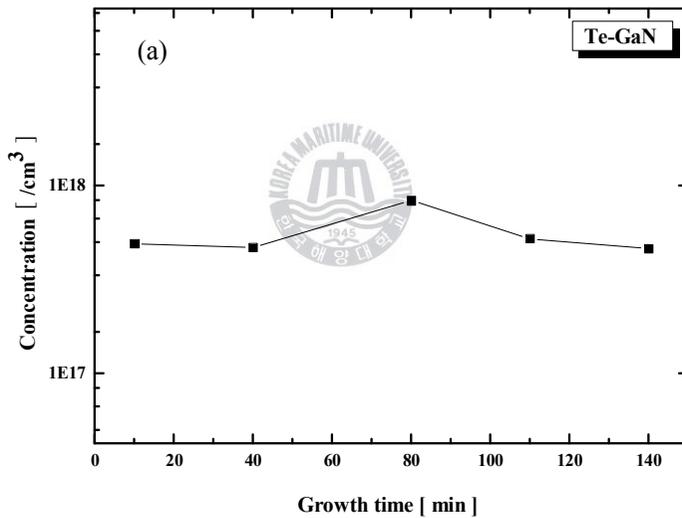


그림3.1.2.1 Te-doped GaN 층의 캐리어 농도

### 3.1.3 Te-doped GaN 의 SEM, EDS 특성

그림3.1.2.1은 Te-doped GaN 의 SEM (Scanning Electron Microscopy) 사진을 나타내었다. Te-doped GaN 에피층의 단면사진으로 사파이어 기판과 성장된 Te-doped GaN층을 볼 수 있으며 두께가 약 5.9  $\mu\text{m}$ 로 성장 되었고 표면은 경면을 얻을 수 있었다.

Te-doped GaN 상대적인 유량비로부터 GaN에 실제로 도핑된 Te의 양을 구하기 위해 SEM으로 EDS (energy dispersive spectroscopy) 분석을 실시하였다. EDS는 재료의 표면에 전자현미경의 타겟에서 발생된 전자 (incident beam)가 충돌하게 되면 재료는 표면에서 그 재료의 특성을 갖는 여러 종류의 전자, 이온 및 특성 X-선 등이 방출되는데 이때 이중에서 EDS 장치는 방출된 특성 X-선만을 따로 detecting하여 빔의 에너지대 별로 화면에 표시하게 된다. 이 특성 X-선의 에너지의 세기는 물질이 갖는 고유한 값이며, 이 에너지의 값은 사전에 입력 되어진 물질마다의 특정값과 대조하여 컴퓨터가 스스로 최적으로 일치하는 값을 유추해 내는 것이다.

표3.1.2.1에 atomic %는 상온에서 EDS로 측정된 Te:Ga의 atomic percent 값이다. Te은 0.57 %, Ga 35.23 % 그리고 N이 44.20 %로 표면 조성이 나타났다. GaN 에피 성장에 Te이 도핑 되었음을 알 수 있었다.



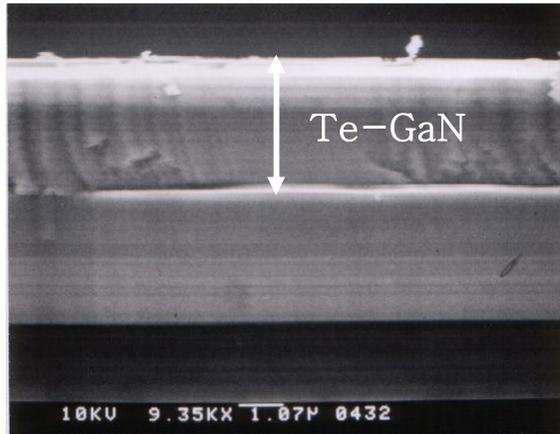
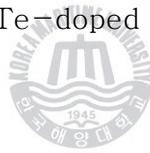


그림3.1.2.1 Te-doped GaN 의 단면 SEM 사진



Element	At%
NK	44.20
TeL	00.57
GaK	55.23

표3.1.2.1 Te-doped GaN의 EDS 분석 결과

### 3.1.4 Te-doped GaN 의 PL 특성

성장된 Te-doped GaN의 PL 특성을 알아보았다. PL (Photoluminescence)란 물질이 빛을 흡수한 후 새로운 파장의 빛을 내는 현상으로 이는 물질의 광 특성을 연구하는데 가장 널리 쓰이는 방법 중의 하나이다. PL측정에 사용된 파장은 325 nm He-Cd laser 이다. 그림3.1.3.1은 성장된 Te-doped GaN 박막의 PL peak 변화를 측정 온도에 따라 나타낸 것이다. 10 K ~ 300 K까지 온도별로 측정하여 그 중 하나를 나타내었다. 그 결과, 8개의 peak가 관찰 되었으며 다음 표3.1.3.1에 각 peak wavelength 와 Identity를 나타내었다.

그림3.1.3.1은 Te-doped GaN 층의 PL 측정 결과를 나타내었다. 10 K ~ 300 K까지 온도별로 측정하여 8개의 peak가 나타났다. 359 nm에서 GaN peak가 관찰되었고 377 nm에서 DAP (donor-acceptor pair DAP)로 보이는 peak로 판단된다[35]. 이는 반도체 내에 도너와 억셉터가 동시에 존재하면 DAP 재결합이 주된 재결합 과정이 되며 B-B (band to band, B-B) 나 C-A (conduction band to acceptor, C-A) 재

결합 과정 등과 경쟁적으로 일어나기도 한다. 387 nm와 398 nm에서 보이는 불순물 peak 는 깊은 준위에 의한 재결합의 영향으로 판단된다. 435 nm에서 blue band emission과 519 nm에서 yellow band emission으로 보인다[36]. 그러나 463 nm와 577 nm 에서 나타나는 peak 의 특성은 Te과 HCl과의 반응이나 O<sub>2</sub>와 관련된 불순물과의 반응에 의한 영향인 것으로 보이나 정확한 원인 규명이 필요할 것으로 생각된다.

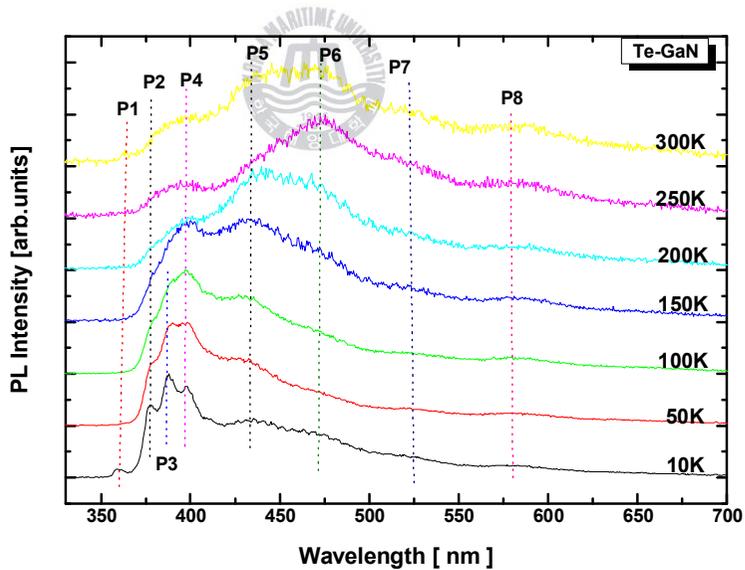


그림3.1.3.1 측정 온도에 따른 Te-doped GaN 의 peak 변화

Peaks	Peak Wavelength	Peak Identity
P1	359 nm ( 3.45 eV )	GaN
P2	377 nm ( 3.28 eV )	DAP
P3	387 nm ( 3.20 eV )	Impurity relates
P4	398 nm ( 3.11 eV )	Impurity relates
P5	435 nm ( 2.85 eV )	Blue band emission
P6	463 nm ( 2.67 eV )	-
P7	519 nm ( 2.38 eV )	Yellow band emission
P8	577 nm ( 2.14 eV )	-

표3.1.3.1 각 Peak 들의 특성

### 3.1.5 Te-doped GaN 의 XRD 특성

성장된 Te-doped GaN 층의 결정구조의 변화에 대한 분석을 하기 위해 XRD (X-ray diffraction)를 측정하였다. 결정에 X-선을 쬐면 결정 중 각 원자는 입사 X-선을 모든 방향으로 산란시키며 이 산란된 X-선들이 합쳐져 회절 X-선을 형성하게 된다.

그림3.1.4.1은 1번째 성장한 Te-doped GaN 박막의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다. (0002)와 (0004)의 peak 가 관찰되었으며 이는 육방정계 기판의 c-축 방향으로 에피 성장의 확인하였다. (0002)면의 Te-GaN 층의 회절 peak 가  $2\theta = 34.62^\circ$ 에서 관찰되었다. FWHM (full width half maximum)은 260 arcsec 이며 면간공식을 이용하여 격자상수 c 값은 5.176 Å 임을 얻을 수 있었다. (0004)면의 회절 peak가  $2\theta = 72.83^\circ$ 에서 관찰되었다. FWHM은 551 arcsec이며 격자상수 c 값은 5.188 Å 임을 알 수 있었다.  $2\theta = 52.89^\circ$ 에서  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  peak 를 확인하였으며 이것으로 Te-doped GaN 성장에서 Te 이 도핑된 것으로 판단된다[37].

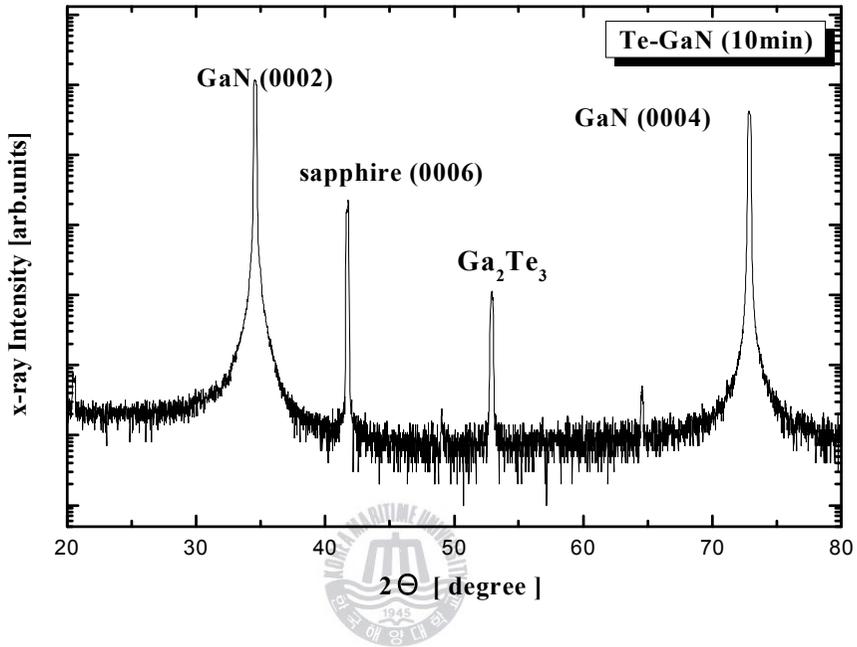


그림3.1.4.1. 1번째 성장 후 Te-doped GaN 의 XRD 분석 결과

그림3.1.4.2는 4번째 성장한 Te-doped GaN 박막의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다. (0002)와 (0004)의 peak가 관찰되었으며 이는 육방정계 기판의 c-축 방향으로 에피성장이 되었음을 확인하였다. (0002)면의 Te-GaN층의 회절 peak가  $2\theta = 34.63^\circ$ 에서 관찰되었다. FWHM

은 365 arcsec 이며 면간공식을 이용하여 격자상수  $c$  값은 5.176 Å 임을 얻을 수 있었다. (0004)면의 회절 peak가  $2\theta = 72.82^\circ$  에서 관찰되었다. FWHM은 551 arcsec 이며 격자상수  $c$  값은 5.188 Å 임을 얻을 수 있었다.  $2\theta = 52.89^\circ$  에서  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  peak를 확인하였으며 이것으로 Te-doped GaN 성장에서 Te 이 도핑된 것으로 판단된다[37].

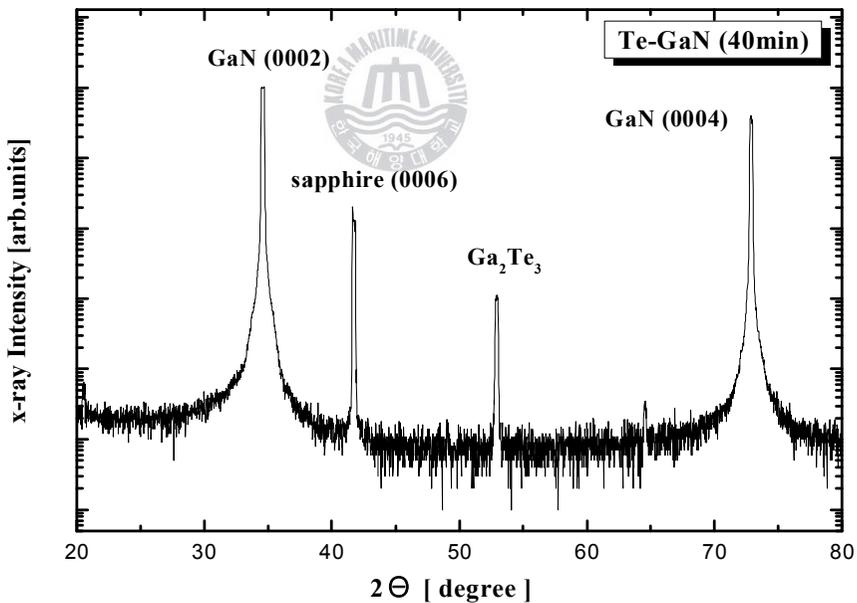


그림3.1.4.2. 4번째 성장 후 Te-doped GaN 의 XRD 분석 결과

그림3.1.4.3은 8번째 성장한 Te-doped GaN 박막의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다. (0002)와 (0004)의 peak가 관찰되었으며 이는 육방정계 기판의 c-축 방향으로 에피성장이 되었음을 확인하였다. (0002)면의 Te-GaN층의 회절 peak가  $2\theta = 34.51^\circ$ 에서 관찰되었다. FWHM은 183 arcsec이며 면간공식을 이용하여 격자상수 c값은 5.193 Å임을 얻을 수 있었다. (0004)면의 회절 peak가  $2\theta = 72.82^\circ$ 에서 관찰되었다. FWHM은 452 arcsec이며 격자상수 c값은 5.190 Å임을 얻을 수 있었다.  $2\theta = 52.89^\circ$ 에서  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  peak를 확인하였으며 이것으로 Te-doped GaN 성장에서 Te이 도핑된 것으로 판단된다[37].

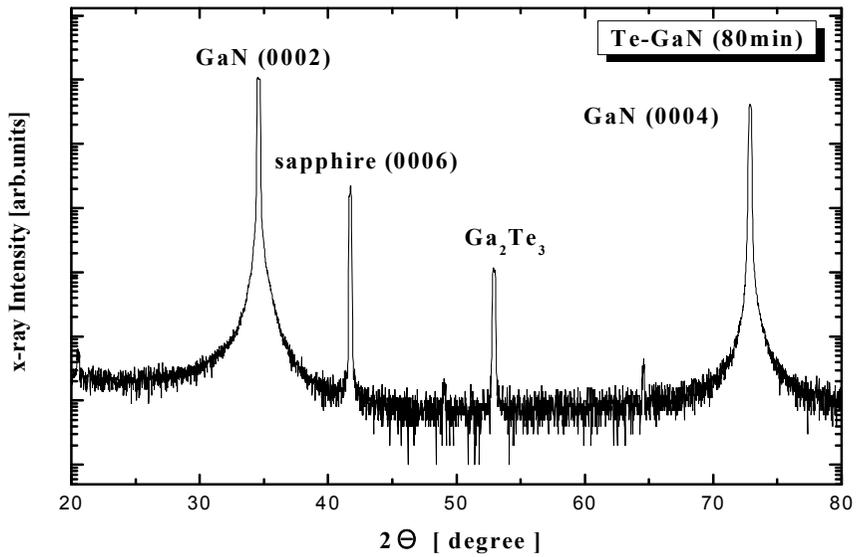


그림3.1.4.3. 8번째 성장 후 Te-doped GaN 의 XRD 분석 결과

그림3.1.4.4는 11번째 성장한 Te-doped GaN 박막의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다. (0002)와 (0004) 의 peak 가 관찰되었으며 이는 육방정계 기관의 c-축 방향으로 에피성장이 되었음을 확인하였다. (0002) 면의 Te-GaN층의 회절 peak 가  $2\theta = 34.63^\circ$  에서 관찰되었다. FWHM은 4.3 arcsec 이며 면간공식을 이용하여 격자상수 c값은 5.175

Å 임을 얻을 수 있었다. (0004)면의 회절 peak가  $2\theta = 72.83^\circ$  에서 관찰되었다. FWHM은 486 arcsec 이며 격자상수 c값은 5.190 Å 임을 얻을 수 있었다.  $2\theta = 52.91^\circ$  에서  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  peak를 확인하였으며 이것으로 Te-doped GaN 성장에서 Te 이 도핑된 것으로 판단된다[37].

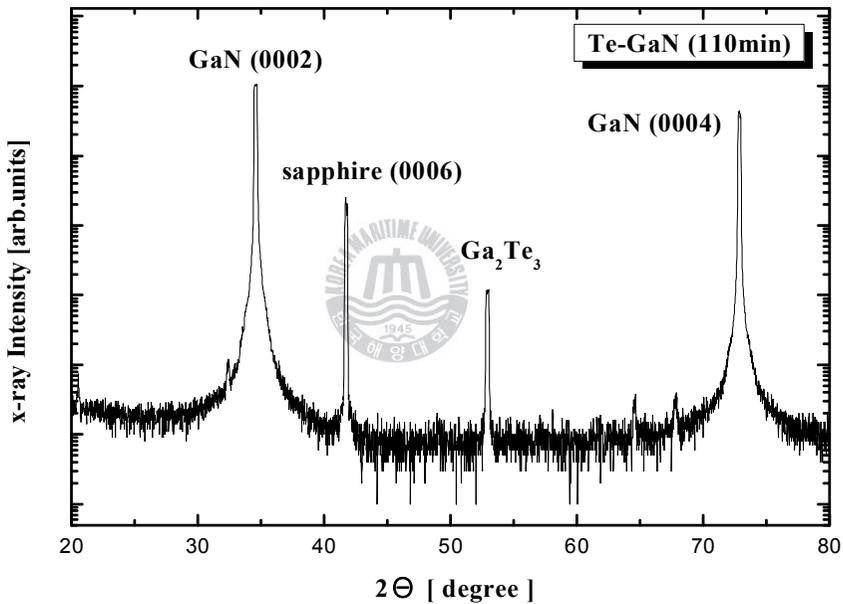


그림3.1.4.4. 11번째 성장 후 Te-doped GaN 의 XRD 분석 결과

그림3.1.4.5는 14번째 성장한 Te-doped GaN 박막의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다. (0002)와 (0004) 의 peak 가 관찰되었으며 이는

육방정계 기판의  $c$ -축 방향으로 에피성장이 되었음을 확인하였다. (0002) 면의 Te-GaN층의 회절 peak 가  $2\theta = 34.63^\circ$  에서 관찰되었다. FWHM은 437 arcsec 이며 면간공식을 이용하여 격자상수  $c$ 값은 5.176 Å 임을 얻을 수 있었다. (0004)면의 회절 peak가  $2\theta = 72.83^\circ$  에서 관찰되었다. FWHM은 380 arcsec 이며 격자상수  $c$ 값은 5.190 Å 임을 얻을 수 있었다.  $2\theta = 52.90^\circ$  에서  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  peak를 확인하였으며 이것으로 Te-doped GaN 성장에서 Te 이 도핑된 것으로 판단된다[37].

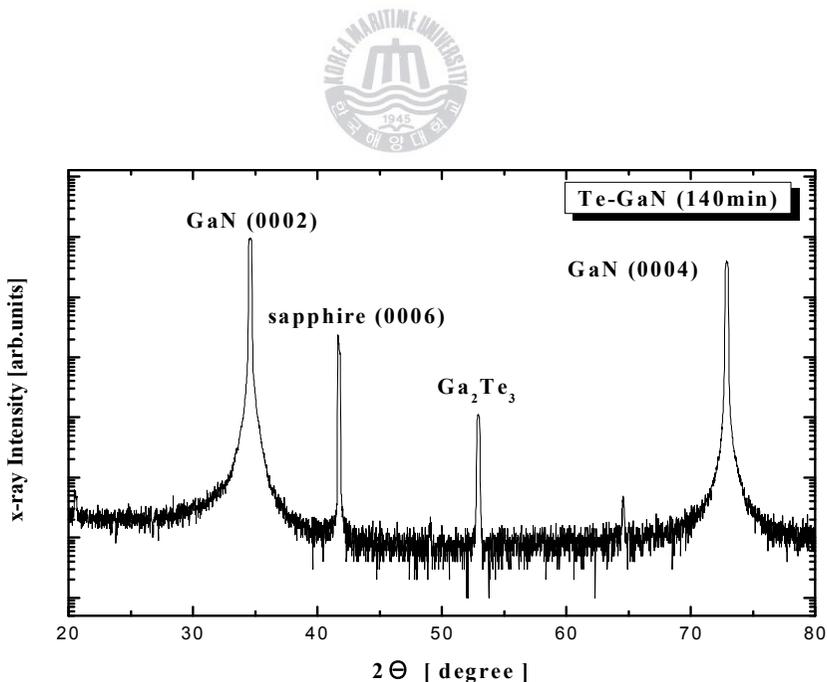


그림3.1.4.5. 14번째 성장 후 Te-doped GaN 의 XRD 분석 결과

그림3.1.4.6은 성장시간에 따라 측정된 Te-doped GaN 박막의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다. 한번 만든 혼합소스로 총 14번의 성장을 하였으며, XRD 측정 결과 그림에서 볼 수 있듯이 반복 성장하여도 결정 구조에는 변화가 없었다. 따라서 혼합소스를 여러 번 사용하여 재현성을 확인할 수 있었다.

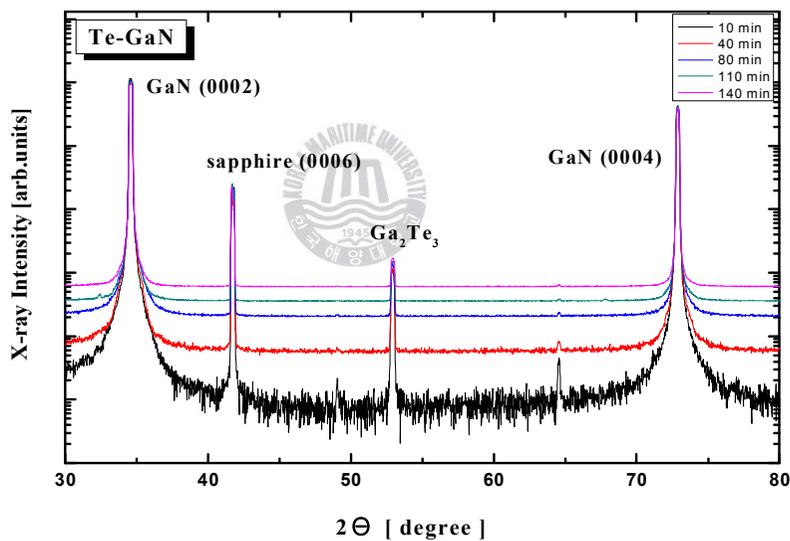


그림3.1.4.6. Te-doped GaN 의 XRD 분석 결과

## 3.2 Te 양의 증가에 따른 에피 특성

### 3.2.1 실험방법과 조건

Mixed-source HVPE 방법으로 Te 도핑된 GaN의 성장을 확인한 후 Te 양의 변화에 따른 에피 특성에 대한 실험을 하였다. 본 연구에서 사용한 혼합소스의 n-type 도펀트로 사용한 Te의 양을 0.04 g 에서 0.12 g까지 변화하여 넣었다. 이때 Te의 원자분율은 Ga 1 g당 0.0143 에서 0.0144 이다. 성장을 위한 소스영역의 온도는 900 °C로 하고 성장 영역의 온도는 1090 °C로 각각 20분씩 성장하였다. 이 때의 가스 유량은 NH<sub>3</sub> 500 sccm이고 HCl은 10 sccm으로 고정하였다.

### 3.2.2 Te 양의 변화에 따른 Hall 특성

그림3.2.2.1은 Te 양의 변화에 따른 Hall 측정결과를 나타내었다. Van der Pauw 방법으로 상온에서 측정하였으며 오믹 전극으로 Te-

doped GaN층 위에 In전극을 형성하였다. 성장된 시료인 Te-doped GaN의 캐리어 농도변화가  $3.4 \times 10^{17}$  에서  $3.9 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  로 변하였고 이 동도는 15.7 에서  $76.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  으로 측정되었다. Te 양이 증가 할수록 캐리어 농도가 증가 하는 것을 알 수 있었다.

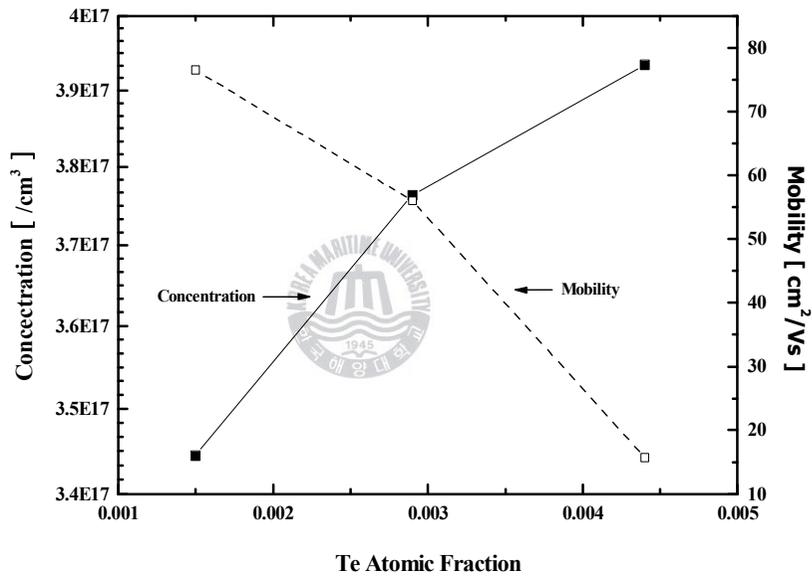


그림3.2.2.1 Te의 원자분율에 따른 Te-doped GaN 층의 캐리어 농도

### 3.2.3 Te 양의 변화에 따른 EDS 특성

Te-doped GaN 상대적인 유량비로부터 GaN에 실제로 도핑된 Te의 양을 구하기 위해 SEM으로 EDS (energy dispersive spectroscopy) 분석을 실시하였다. 표3.2.3.1에 atomic %는 EDS로 측정한 Te:Ga의 atomic percent 값이다. Te의 양이 0.04 ~ 0.12 g 증가함에 따라 atomic %도 0.25 ~ 0.53 %로 증가 하였다. 일정한 도핑량의 증가에 따라 실제 성장된 에피의 조성비는 일정하게 증가하지는 않았다. 그러나 도핑량의 증가에 따라 조성비가 점차 증가함을 볼 수 있었다.

	0.04	0.08	0.12
N (At%)	43.71	40.70	41.74
Te (At%)	0.25	0.30	0.53
Ga (At%)	56.03	57.55	56.12

표3.2.3.1 Te 양의 증가에 따른 EDS 분석 결과

### 3.2.4. Te 양의 변화에 따른 PL 특성

Te-doped GaN 에피층의 광특성을 알아보기 위해 PL 측정을 하였다. He-Cd laser (325 nm)를 사용하여 10 K에서 측정하였다. 그림 3.2.4 는 Ga-Te emission을 보여준다. 도핑량의 증가에 따라  $a < b < c$ 로 나타내었다. 각각 peak가 2.99, 3.06, 2.92 eV로 나타났으며 반치폭 (FWHM)은 436.1, 327, 495.9 meV로 나타났다. Te의 원자분율에 따라 Ga-Te peak가 변하는 것을 볼 수 있었다. 특히, 0.08 g Te이 도핑 되었을 때 특성이 좋게 나타났다.



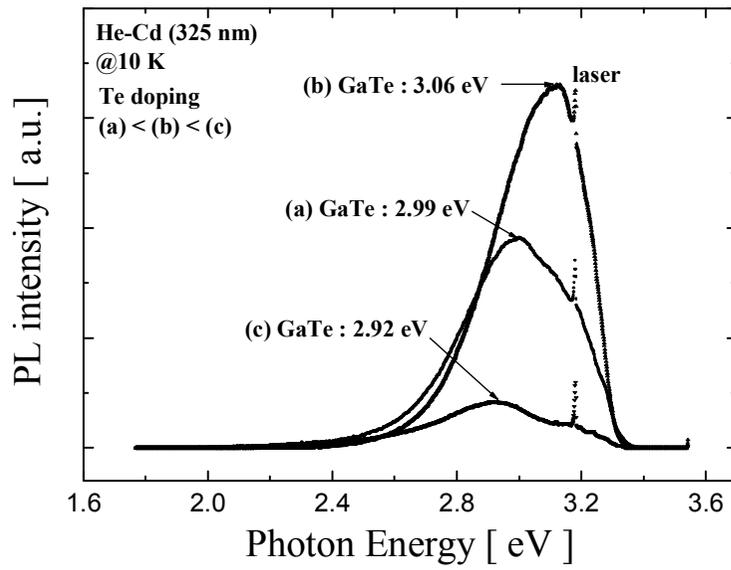
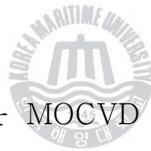


그림 3.2.4 Te 도핑량에 따른 10 K 에서 측정된 PL spectrum 결과

## 4. Mixed-source HVPE 방법에 의한 p-type GaN 결정의 성장과 특성

### 4.1. Mg-doped GaN층의 소스 변화량과 성장시간에 따른 에피 특성

#### 4.1.1. 실험 방법 및 조건



1989년 H. Amano등은 MOCVD 방법으로 Mg를 도핑한 GaN 층을 성장하고 LEEBI 기법으로 처리하여 낮은 저항의 p형 GaN 층을 얻는데 성공하였다[38-40]. 이러한 처리는 Ga-site에 Mg 원자를 채워 억셉터가 되게 한다. 그러나 이러한 p형 GaN는 홀 (hole) 농도가 매우 낮은 상태에서 얻어지는 것으로 사실상 그 실현이 매우 어려운 상황이었다. 그러나 1992년 S. Nakamura 그룹은 열처리 (thermal annealing)에 의한 낮은 저항의 p형 GaN를 얻는데 성공하였다[21]. 그 후 p형 GaN 결정은 현재까지 열처리 방법에 의해 가장 보편적으로 사용되고 있다.

p-type GaN 의 성장에는 MOCVD 방법을 사용하여 도펀트 소스로  $Cp_2Mg$  를 사용한다[21,22]. 그러나 본 논문에서는 p형 도펀트로 기존의 III-V족에서 널리 쓰이고 있던 Zn이 사용되고 있으나 Zn은 GaN에서 deep acceptor level (~340 meV)을 형성하기 때문에 효과적인 p형 특성을 얻기 어렵다. 따라서 상대적으로 낮은 shallow acceptor level을 이루는 Mg이 p형 도펀트로 사용하고 있다[41]. 본 논문에서는 p형 도펀트로 금속 Mg을 직접 사용하였다.

Ga 20 g에 Mg 0.12 g을 혼합하였다. p-type 도펀트로 사용한 Mg은 Ga 1 g당 원자분율이 0.0289 이다. 도펀트 금속을 묶은 염산에 에칭하여 각각 Ga 소스에 도펀트 금속을 넣은 후 910 °C에서 2시간 평형 상태를 유지하여 포화 상태가 되도록 하여 형성하였다. 성장 전 GaN의 버퍼층이 있는 사파이어 기판은 자연 산화막을 제거하기 위해 불산 용액에 1분간 에칭하였으며 DI water로 2분간 헹궈낸 다음 질소( $N_2$ )로 건조시켰다.

Mg-doped GaN 성장은 소스영역의 온도는 900 °C로 하고 성장영역의 온도는 1050 °C로 각각 10분씩 성장하였다. 이 때의 가스 유량은  $NH_3$  800 sccm이고 HCl은 10 sccm으로 고정하였다. 반응 가스를 운반

하는 캐리어 가스는 질소( $N_2$ )를 사용하였다. 성장시간량의 변화에 따른 도핑농도의 변화를 조사하기 위하여 같은 혼합소스 용액을 이용하여 수 차례 반복하여 성장하였다.

#### 4.1.2. Mg-doped GaN 의 SEM, Hall 특성

그림4.1.2.1은 Mg-doped GaN층의 표면과 단면 사진으로 경면을 얻을 수 있었으며 사파이어 기판 위에 약  $3.5 \mu m$ 의 두께를 확인 할 수 있었다. 그림4.1.2.2은 Hall 측정결과를 나타내었다. Van der Pauw 방법으로 상온에서 측정하였으며 p-type GaN층 위에 Ni/Au 전극을 형성하였다. p-type GaN의 경우 전극 형성 후  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5분간 열처리를 하였다. 도펀트로 사용된 Mg은 활성화가 충분하지 않아 p층 저항이 높은 문제가 있다. 이것은 성장 분위기 중의 수소가 억셉터 도핑 물질인 Mg과 결합하여 Mg-H 복합체를 형성하며 전기적으로 불활성된 결정이 형성되기 때문이다[42-44]. 본 논문에서는 Mg-H결합을 끊어주기 위해 별도의 고온 열처리 방법을 사용하지 않았다. 그 이유로 HVPE성장에서는 고온으

로 성장되기 때문에 별도의 열처리 과정을 생략 할 수 있는 장점이 있다. 그림4.1.2.2은 Mg-doped GaN의 평균 캐리어 농도로  $7.8 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  이고 이동도는  $91.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  으로 측정되었다. p-type GaN의 캐리어 농도가 n-type GaN의 캐리어 농도보다 낮게 측정되었으나 이동도는 높게 나타났다. 그 이유로 캐리어 농도가 낮으면 원자들의 이동 속도가 빨라지게 되므로 높은 이동도를 가지게 된다. 기존의 연구에 따르면 MOCVD, MBE 방법에 의한 p-type GaN 의 경우 캐리어 농도가 약  $4.1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  정도로 측정된다[45]. 다른 여러가지 방법에 비해 혼합소스 HVPE 방법으로 성장하였을 때 캐리어 농도가 조금 떨어지지만 p-type GaN 성장의 가능성을 확인 할 수 있었다. 따라서 undoped-GaN buffer 층이 있는 사파이어 기판을 사용하여 그 위에 도핑된 GaN를 성장하였다. undoped-GaN buffer 층의 캐리어 농도로  $6.31 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  값을 얻었다. Undoped-GaN 층의 캐리어 농도는 n-type으로 측정되는데 이것은 GaN의 경우 성장시 형성된 질소공공 (nitrogen vacancy)이 donor 역할을 하기 때문에 undoped-GaN층이라도 n-type을 나타낸다[34].

그러므로 Hall 측정으로 캐리어 농도와 이동도 등의 비교로

undoped-GaN 층 위에 p-type GaN 가 도핑 되었음을 확인 할 수 있었다.



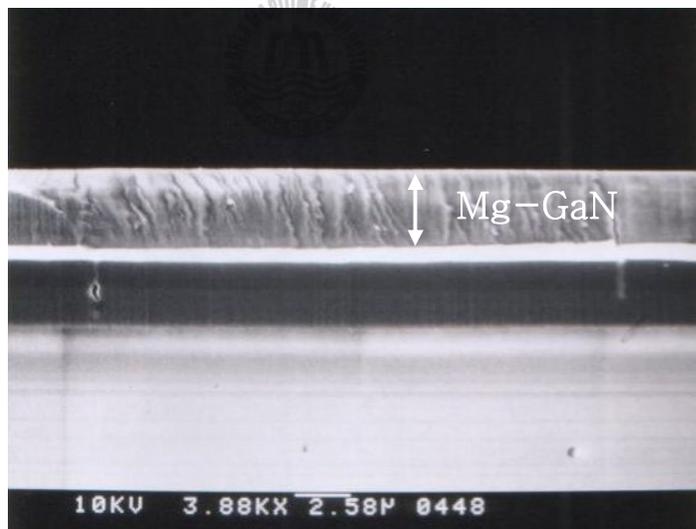


그림4.1.2.1 Mg-doped GaN 표면과 단면 SEM 사진

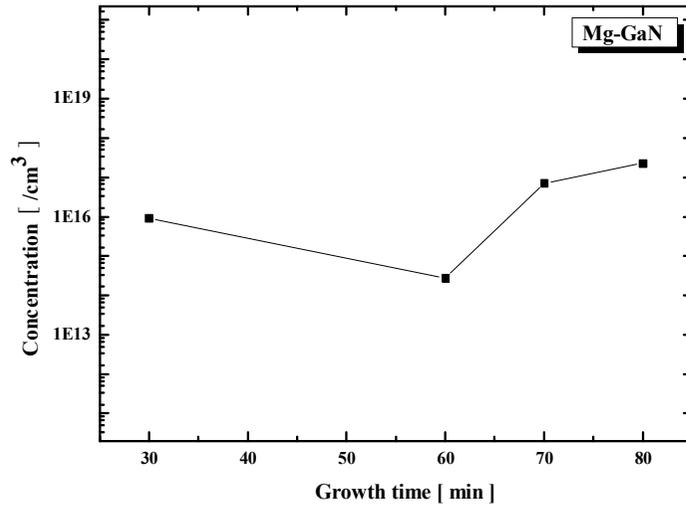
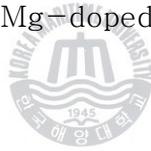


그림4.1.2.2 Mg-doped GaN 층의 캐리어 농도



### 4.1.3. Mg-doped GaN 의 PL 특성

그림4.1.3.1은 Mg-doped GaN 층의 PL 측정 결과를 나타내었다. 365 nm에서 GaN peak 가 관찰되었고 380 ~ 400 nm 근처에서 보이는 PL은 native donor인 질소공공 (VN)과 Mg의 에너지 레벨 간 천이에 기인하는 donor-acceptor pair (DAP) 재결합으로 알려져 있다[46]. 445 nm 에서 blue emission 이 약하게 나타났다[21].

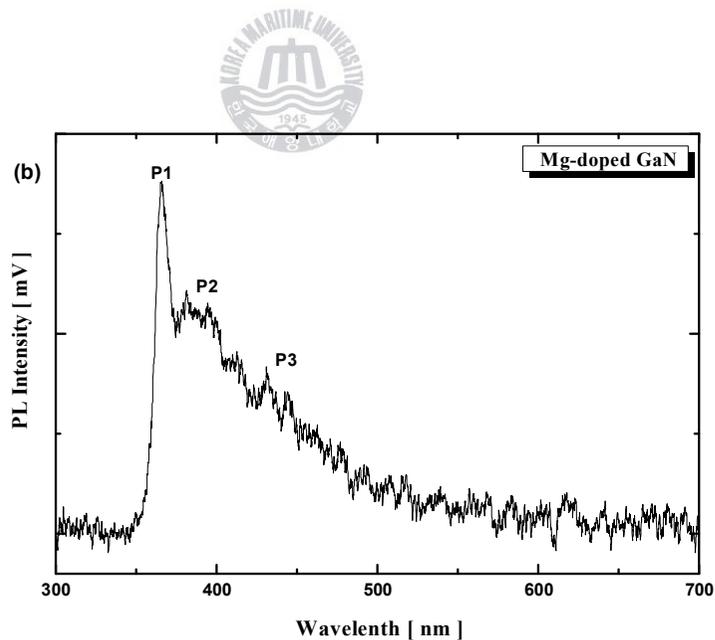


그림4.1.3.1 Mg-doped GaN 층의 PL 측정 결과

#### 4.1.4. Mg-doped GaN 의 XRD 특성

그림4.1.5.1은 p-type GaN 층의 XRD 스펙트럼 결과를 나타내었다.

그림4.1.5.1은 성장된 p-type GaN 층을  $2\theta - \omega$  스캔을 하였으며  $2\theta = 34.56^\circ$  에서 GaN peak를 볼 수 있었으며 FWHM은 60.5 arcsec로 측정되었다. 육방정계 기판의 c-축 방향을 따라 에피가 성장하였음을 보여준다. Mg의 경우에는 Te과는 다르게 Mg에 의한 peak는 나오지 않는 것으로 보인다. 또한 intensity 의 변화가 없는 것으로 보아 구조적으로도 영향이 없는 것으로 판단된다.



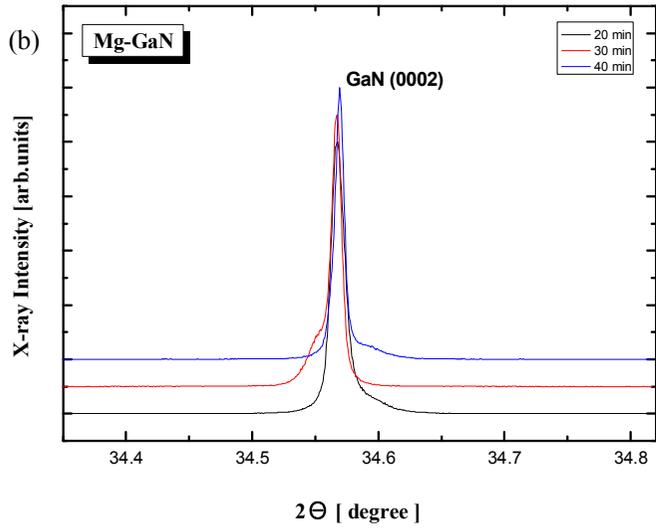


그림 4.1.5.1 Mg-doped GaN 층의 XRD 분석 결과

## 4.2. Mg 도핑량에 따른 에피 특성

### 4.2.1. 실험 방법 및 조건

Mixed-source HVPE 방법으로 Mg 도핑된 GaN의 성장을 확인한 후 Mg 양의 변화에 따른 에피 특성에 대한 실험을 하였다. 본 연구에서 사용한 혼합소스의 p-type 도펀트로 사용한 Mg의 양을 0.02 g 에서 0.08 g까지 변화하여 넣었다. 이때 Te의 원자분율은 Ga 1 g당 0.0287에서 0.0289 이다. 성장을 위한 소스영역의 온도는 900 °C로 하고 성장영역의 온도는 1090 °C로 각각 20분씩 성장하였다. 이 때의 가스 유량은 NH<sub>3</sub> 500 sccm이고 HCl은 10 sccm으로 고정하였다.

### 4.2.2. Mg 도핑량의 변화에 따른 Hall, EDS 특성

Mg-doped GaN 상대적인 유량비로부터 GaN에 실제로 도핑된 Mg의 양을 구하기 위해 SEM으로 EDS 분석을 실시하였다. 표4.2.2.1에

atomic %는 EDS로 측정된 Mg:Ga의 atomic percent 값이다. Mg의 양이 0.02 ~ 0.08 g 증가함에 따라 atomic %도 0.85 ~ 1.63 %로 증가하였다. 일정한 도핑량의 증가에 따라 실제 성장된 에피의 조성비는 일정하게 증가하지는 않았다. 그러나 도핑량의 증가에 따라 조성비가 점차 증가함을 볼 수 있었다.

그림 4.2.2.2. Mg 도핑량에 따른 Hall 측정 결과를 나타내었다. Van der Pauw 방법으로 상온에서 측정하였으며 오믹 전극으로 Mg-doped GaN 층 위에 Ni/Au 전극을 형성하였다. 성장된 시료인 Mg-doped GaN의 캐리어 농도변화가  $3.2 \times 10^{19}$  에서  $4.4 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  로 변화였고 이동도는 465.8 에서 49.5  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  으로 측정되었다. Mg 양이 증가 할수록 캐리어 농도가 감소 하는 것을 알 수 있었다.

	0.02 g	0.05 g	0.08 g
N (At%)	47.75	40.42	40.53
O (At%)	04.21	02.68	01.27
Mg (At%)	00.85	01.61	01.63
Ga (At%)	47.18	55.30	56.57

표4.2.2.1. Mg 양의 증가에 따른 EDS 분석 결과



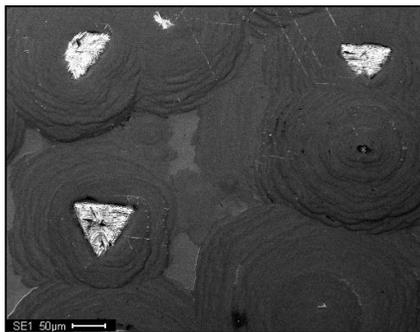
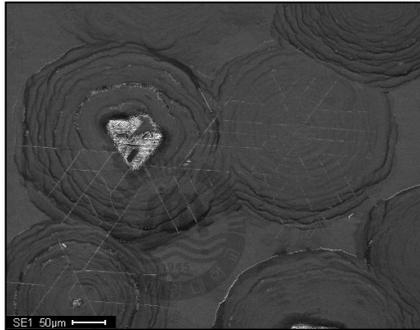


그림 4.2.2.1. EDS 측정 시 표면 사진

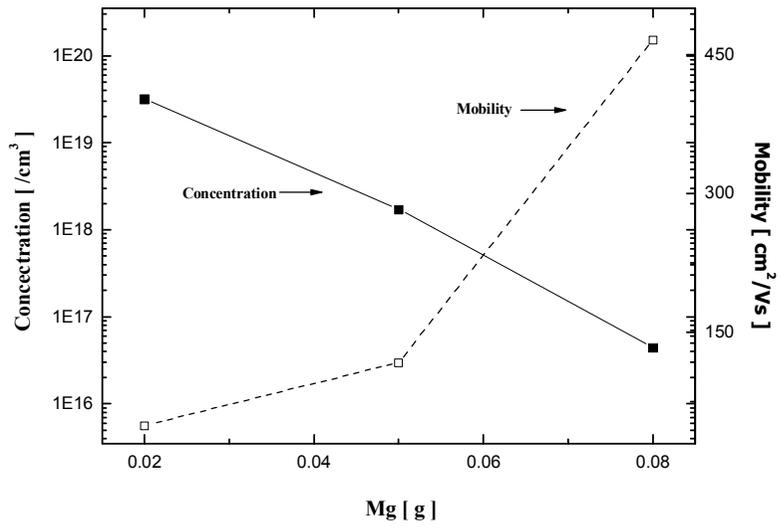


그림 4.2.2.2. Mg 도핑량에 따른 Hall 측정 결과



## 5. 결 론

본 논문에서는 혼합소스 (mixed-source) HVPE 방법을 이용하여 n, p 형 GaN 에피층을 성장하였다. 발광 소자의 구조는 기본적으로 n형과 p형 반도체의 접합으로 이루어져 있으며 따라서 질화물 반도체의 도핑에 의한 전도성 제어는 소자제작에 있어 매우 중요하며 불순물 원자의 도핑은 전자나 홀의 캐리어 농도를 조절할 수 있다. 기존의 HVPE 장치를 이용한 결정 성장은 도핑된 GaN를 성장하기 위해서 도펀트 금속과 Ga 금속을 서로 다른 위치에 장착하고 HCl과 반응시켜서 이들을 암모니아와 반응시켜 성장하므로 장비가 매우 복잡해지며 고가인 단점이 있다.

본 논문에서는 금속 형태의 도펀트를 Ga 소스에 직접 넣어 녹이는 방법으로 액상성장 (LPE : liquid phase epitaxy)법에서 성장하는 경우와 유사한 성장 기술을 HVPE법에 도입하였다. 이와 같은 방법을 사용하면 장치가 간단해지고 비용이 적게 드는 장점이 있다. 또한 다양한 도펀트를 사용할 수 있어 n형, p형, 3원 화합물 또는 4원 화합물의 에피 성장이 가능해진다.

혼합소스 (mixed-source) HVPE 방법으로 실험한 도핑 GaN 성장의 재현성을 확인 할 수 있었다. 이러한 재현성으로 LED, LD 등의 대량 생산 및 양산에 있어서 유용한 방법이 될 것으로 예상된다. 따라서 본 논문에서는 도핑 GaN 결정을 성장하는 유용한 방법 중 하나로 혼합소스 (mixed-source) HVPE 방법을 제안하며 성장시간 및 온도 등의 성장조건과 성장구조 설계의 최적화를 통해 양질의 도핑 GaN 결정 성장을 기대한다.



## 참 고 문 헌

- [1] S. Yagi and S. Suzuki, Appl. Phys. Lett. 78, 2166 (2001).
- [2] Y. J. Lin, Z. D. Li and C. W. Hsu, Appl. Phys. Lett. 28, 2817 (2003).
- [3] Wook Kim, A.Salvador, A. E. Botchkarev, O. Aktas, S. N. Mogammad, and H. Morcoc, Appl. Phys. Lett. 69, 22 (1996).
- [4] C.J. Pan, G. C. Chi, Solid-State Electronics, 43, 621 (1999).
- [5] T. Tanaka, A. Watanabe, H. Amano, Y. Kobayashi, I. Akasaki, S. Yamazaki and M. Koike, Appl. Phys. Lett. 65 (5), 1 (1994).
- [6] A. Osinsky, S. Gangopadhyay, R. Gaska, B. Williams and M. A. Khan, Appl. Phys. Lett. 16, 71 (1997).
- [7] B. Beaumont, M. Vaille, T. Boufaden, B. el Jani and P. Gibart, J. Crystal Growth 170, 316 (1997).
- [8] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1998 (1991).

- [9] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L8 (1993).
- [10] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, Appl. Phys. Lett. 62, 2390 (1993).
- [11] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. 64, 1687 (1993).
- [12] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagohama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, Appl. Phys. Lett. 68, 1403 (1996).
- [13] S. Stride, M. E. Lin, and H. Morkoc, Thin Solid Films, 231, 197 (1993).
- [14] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, J. Appl. Phys. 76, 1363 (1994).
- [15] B. Goldenberg, J. D. Zook, and R. J. Ulmer, Appl. Phys. Lett. 62, 381 (1993).
- [16] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Appl. Phys. Lett. 64,

1687 (1994).

[17] H. Morkoc, and S. N. Mohammand, Science 267, 51 (1995).

[18] R. J. Molnar, R. Singh, and T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett. 66, 286 (1995).

[19] M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, W. J. Schaff, J. E. Burns and M. S. Shur, Appl. Phys. Lett. 665, 1121 (1994).

[20] B. R. Bennett, T. Suemitsu, N. Waldron, and J. A. Alamo, J. Crystal Growth 278, 596 (2005).

[21] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 1258 (1992).

[22] K. S. Jang, K. H. Kim, S. L. Hwang, H. S. Jeon, H. S. Ahn, M. Yang, W. J. Choi, S. W. Kim, Y. Honda, M. Yamaguchi, N. Sawaki, J. Yoo, S. M. Lee, and M. Koike, Phys. Stat. Sol. (c) 4, No. 1, 133 (2007).

[23] J. H. Edhar, "Properties of Group III Nitrides" INSPEC, London (1994).

- [24] H. P. Maruska, J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett, 15, 327 (1969).
- [25] S. A. Safvi, N. R. Perkins, M. N. Horton, and T. F. Kuech, Mat. Res. Soc, 449, 289 (1997).
- [26] B. Monemar, Phys. Rev. B10, 676 (1974).
- [27] Y. M. Houn, and T. S. Low, J. Cryst. Growth, 77, 272 (1986).
- [28] P. M. Mooney, J. Appl. Phys. 67, R1 (1990).
- [29] D. V. Lang, R. A. Logan, and M. Jaros, Phys. Rev. B, 19, 1015 (1979).
- [30] N. Chand, T. Henderson, J. Kelm, W. T. Masselink, R. Fischer, Y. C. Chang, and H. Morkoc, Phys. Rev. B, 30, 4481 (1984).
- [31] E. F. Schubert, and K. Ploog, Phys. Rev. B, 30, 7021 (1984).
- [32] B. R. Bennett, T. Suemitsu, N. Waldron, and Jesus A. Del Alamo, J. Cryst. Growth, 596, 278 (2005).
- [33] W. Gotz, N. M. Johnson, H. Amano and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 65, 463 (1994).
- [34] J. X. Zhang, Y. Qu, Y. Z. Chen, A. Uddin, P. Chen, and S. J.

- Chua, Thin Solid Films. 515, 4397 (2007).
- [35] C. D. Lee, S. K. Chang, H. L. Park, and C. H. Chung, Korean Physics. Soc. 30, 6 (1990).
- [36] O. A. Balitskii, and V. P. Savchyn, Materials Science in Semiconductor Processing. 10, 124 (2007).
- [37] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, N. Sawaki, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2112 (1989).
- [38] H. Amano, N. Sawaki, and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 48, 353 (1986).
- [39] Y. Ohki, Y. Toyoda, H. Kobayashi, and I. Akasaki, Inst. Phys. Conf. Ser. 63, 479 (1981).
- [40] J. Neugebauer, and C. G. Walle, Appl. Phys. Lett. 68, 829 (1996).
- [41] C. H. Seager, S. M. Myers, and B. Vaandrager, Appl. Phys. Lett. 80, 15 (2002).
- [42] C. R. Lee, K. W. Seol, J. M. Yeon, D. K. Choi, H. K. Ahn, J.

Crystal Growth. 222, 459 (2001).

[43] S. J. Chung, E. K. Suh, H. J. Lee, H. B. Mao, and S. J. Park, J.

Crystal Growth. 235, 49 (2002).

[44] Y. J. Lin, and W. F. Liu, Appl. Phys. Lett. 84, 14 (2004).

[45] J. W. Ju, and I. H. Lee, J. Korean Phys. Soc. 51, 2 (2005).

[46] S. Strit, H. Morkoc, J. Vac, Sci. Technol. B10, 1237 (1992).

