

Characterizations of GaN polarity controlled by substrate using the hydride vapor phase epitaxy (HVPE) technique

Dong Keun Oh*, Van Thi Ha Lai*, Bong Geun Choi*, Seong Yi**, Jin Hyun Chung*****, Seong Kuk Lee**** and Kwang Bo Shim*****†

*Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

***UNIMO Technology, Seocho-gu, Bangbae-dong, Seoul 479-12, Korea

****UNIMO Photron, Seocho-gu, Bangbae-dong, Seoul 479-12, Korea

(Received May 21, 2008)

(Accepted June 11, 2008)

Abstract Polar and non-polar GaN was grown by the HVPE on various substrates and influence of polarity has been investigated. The 10 μm thickness GaN were grown by HVPE is along A-plane (11 $\bar{2}$ 0), C-plane (0001) and M-Plane (10 $\bar{1}$ 0) sapphire substrate respectively. Surface properties were observed by optical microscope and atomic force microscopy. High resolution X-ray diffraction (HR-XRD) confirms the wurtzite structure. The donor band exciton peak located at ~ 3.4 eV and also located yellow luminescence peak at 2.2 eV. The polarity of the GaN film has a strong influence on the morphology and the optical properties.

Key words GaN, Thin film, Polarity, HVPE, Wurtzite structure

HVPE법으로 성장시킨 GaN 박막의 기판에 따른 극성 특성

오동근*, Van Thi Ha Lai*, 최봉근*, 이성철**, 정진현*****, 이성국****, 심광보*****†

*한양대학교, 신소재공학과, 서울, 133-791

**한양대학교, 화학공학과, 서울, 133-791

***유니모 테크놀로지, 서울, 479-12

****유니모 포트론, 서울, 479-12

(2008년 5월 21일 접수)

(2008년 6월 11일 심사완료)

요약 HVPE 법에 의해 성장시킨 GaN 박막이 기판에 따라서 극성 과 비극성 특성의 변화에 대해 연구 하였다. A-plane(11 $\bar{2}$ 0), C-plane(0001) and M-Plane(10 $\bar{1}$ 0) 사파이어 기판을 이용하여 10 μm 두께의 GaN 박막을 성장 하였다. 광학현미경 및 원자력간 현미경(OM, AFM)을 이용해 표면 구조를 관찰하고, HRXD를 통해 이들은 모두 wurtzite 구조를 갖고 C-plane으로 성장 시에는, 극성 특성을, A-plane 및 M-plane 성장 시에는 비극성 특성을 가짐을 확인 하였으며, Photoluminescence (PL) 측정 결과 3.4 eV에서 발광 피크, 2.2 eV에서 yellow luminescence peak를 확인 하였다.

1. 서 론

III-V족 화합물 중 GaN은 넓은 에너지 간격(3.4 eV)과 직접 천이형 밴드구조(direct transition type band structure)의 특성을 지니는 물질로서 청색이나 자외선 영역의 발광 소자에 응용이 기대되는 재료이다. 또한, 이러한 우수한 광학적 특성 외에도 열전도도가 크고(1.3 W/cm), 고온에서 안정하여 고온/고주파 영역에서 사용할 수 있

는 전자소자로도 응용이 기대되는 물질이다[1, 2].

질화물 박막은 구성 및 변형 상태에 의한 분극 이후, 분극은 인접 층 사이의 접촉면에 불연속적으로 존재한다. 이런 분극의 변화는 고정전하와 결합하여 내부의 전기장을 증가시킨다. 즉, c-axis는 자연 분극과 변형을 수반한 압전 분극의 영향으로 이중계면에서 강력한 전기장을 발생시킨다. 이러한 현상은 외부의 도핑이 없는 전계 효과 트랜지스터의 이차원적인 전기성 형성에 있어서는 도움을 줄 수 있으나, 양자우물(quantum well) 구조의 발광 다이오드에 있어서는 양자우물에서 전자와 정공이 분리되는 원인이 된다. 이러한 분리는 발광수명을 단축시키게 되고, 발광 다이오드에 있어서 적색편이 현상의 원인이 되며 광

†Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbsim@hanyang.ac.kr

자 생성에 있어서도 내부 양자 효율이 크게 낮아지는 문제가 발생하게 된다. 고풍력, 고휘도 발광 다이오드나 레이저 다이오드 등과 같은 광소자의 제작을 위해서는 압전 기장(piezoelectric field)을 감소시킬 수 있는 결정 방향에 대한 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다[3-7].

본 연구에서는 HVPE법을 이용한 sapphire 기판의 방향성에 따른 GaN의 성장과 더불어 그 광학적 특성을 평가하고자 한다. 즉, sapphire A-plane, C-plane, M-plane의 기판 위에 GaN epi-layer를 HVPE 반응기에서 동일한 조건으로 성장 시키고, X-선 회절분석을 통해 성장된 GaN epi-layer의 결정성과, Atomic force microscope (AFM)과 Photoluminescence spectrophotometer를 통해 표면 및 광학적 특성을 조사함으로써 sapphire기판의 배향에 따른 에피층(epi-layer)의 특성변화를 비교 하였다.

2. 실험

GaN 박막은 HVPE 반응기에 의해 성장되었으며 전구체로는 암모니아(NH_3)와 Ga금속을 사용하였다. 동일한 성장 조건을 위해 한 susceptor 위에 3개의 각기 다른 기판을 위치시킨 후 성장실험을 행하였다.

성장 시 99.9999% 순도의 Ga 금속덩어리(ingot)와 99.99995% 순도의 NH_3 기체를 원료로 사용하였으며, 99.9999% HCl 가스는 약 800°C 의 금속 반응 영역에 놓여 있는 액체 Ga 금속과 반응시켜 GaCl을 형성하였다. 가스 상태의 GaCl을 약 1030°C 의 성장 영역으로 이동시켜 NH_3 와 반응시켰다. HCl, GaCl, NH_3 를 반응 영역으로 이동시키기 위한 운반 가스로 질소를 사용하였으며, 기판으로는 A-plane, C-plane, M-plane 방향의 sapphire를 사용하였다. 성장 전 sapphire 기판을 반응기 내에 장입 하고 NH_3 가스를 사용하여 질화 처리한 후 5분간 증착하여 GaN 에피층을 성장하였다.

성장된 GaN 단결정의 결정 배향을 관찰하기 위해 High Resolution X-ray Diffraction을 사용하였고, $\lambda = 1.542(\text{Cu K}\alpha)$ 하에서 $\theta/2\theta$ scan을 $20^\circ\sim 80^\circ$ 영역에서 측정하였다. 또한 광학적 특성 평가를 위해 상온 에서 PL을 측정 하였으며, 여기원으로는 파장 325 nm를 갖는 연속파형 He-Cd 레이저(power: 2.5 mW)를 사용하였고, 검출기로는 광 증폭기(photomultiplier: PM)튜브를 사용하였다. GaN 박막의 표면을 관찰하기 위해 광학 현미경과 AFM을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

HVPE법으로 성장된 세 개의 각기 다른 GaN 박막들의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig.

1(a)는 sapphire A-plane위에 성장된 GaN epilayer로서, sapphire기판으로부터 회절 된 peak는 관찰되지 않았으며, 34.60° 와 72.90° 에서 GaN (0002), (0004)에 해당하는 peak를 관찰하였다. 이러한 GaN epilayer는 wurtzite 구조를 하고 있으며 sapphire A plane(11 $\bar{2}$ 0) 위에 GaN C-plane이 주로 성장하는 것으로 나타났다. 이때의 XRD-rocking curve를 측정 한 결과 (0002)면에서의 FWHM

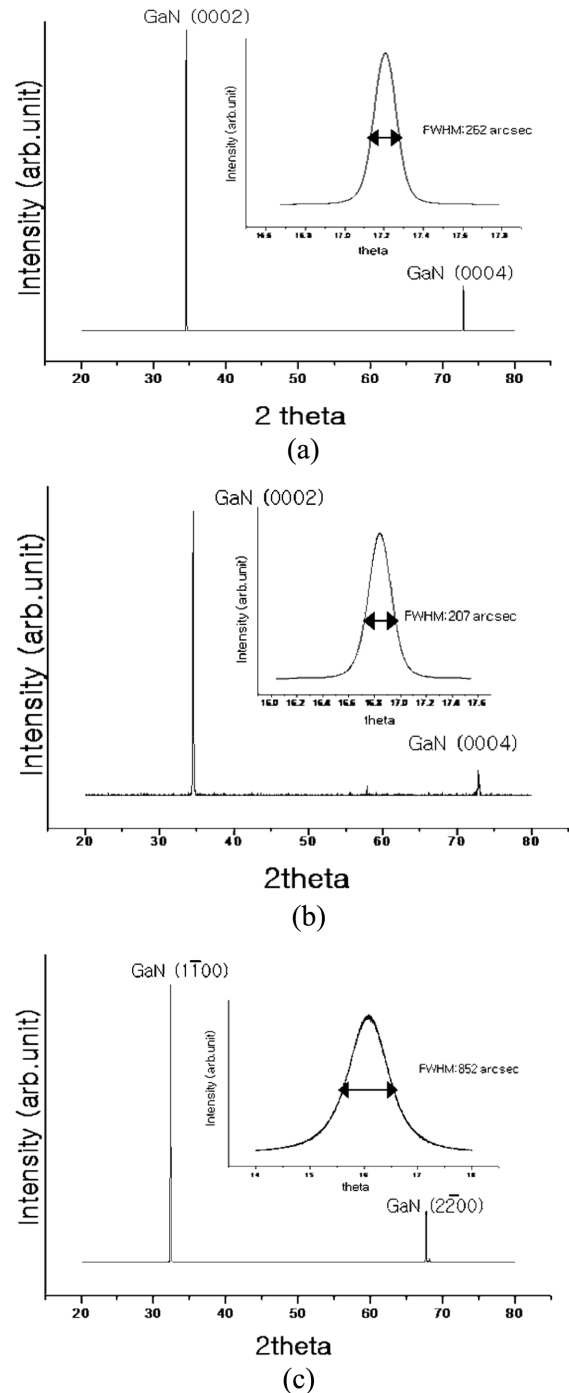


Fig. 1. X-ray diffraction and FWHM of GaN on various substrate planes: (a) A-plane (11 $\bar{2}$ 0), (b) c-plane (0001), (c) m-plane (10 $\bar{1}$ 0).

값은 262 arcsec으로 나타났다. Fig. 1(b)는 sapphire C-plane(0001) 위에 성장된 경우로, 이 경우도 GaN (0002)와 (0004)에 의한 34.60°와 72.88°에서 peak가 관찰되었다. 이때 XRD-rocking curve를 측정한 결과, (0002)면에서의 FWHM 값은 207 arcsec으로 나타났다.

Fig. 1(c)는 sapphire M-plane(10 $\bar{1}0$) 위에 증착된 성장한 경우로, 32.32°와 67.68°에서 GaN(1 $\bar{1}00$) 및 (2 $\bar{2}00$)에 해당하는 peak를 관찰하였다 확인할 수 있었다. 이것은 sapphire m-plane위에 GaN 면이 성장한 것임을 알 수 있다. XRD-rocking curve를 측정한 결과 (0002)면에서의 FWHM 값은 852 arcsec으로 나타났다.

이상의 X-선 회절분석 결과는 기존에 발표된 기판과 epilayer의 방향성에 관한 보고와 잘 일치하는 것으로, 모든 GaN epilayer가 wurtzite 구조를 가지고 있는 단결

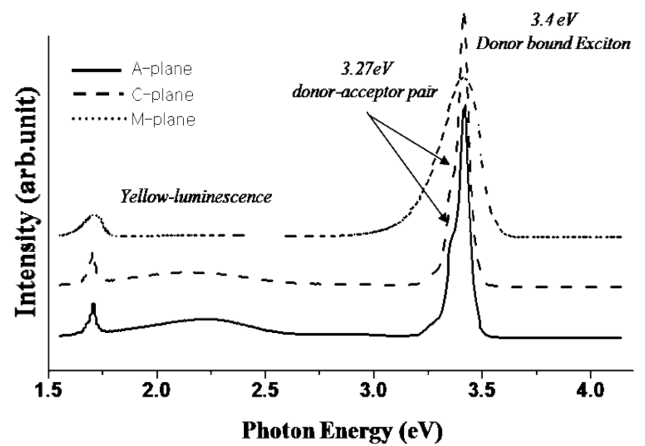


Fig. 2. PL spectra of GaN grown on A-, C-, M sapphire substrate.

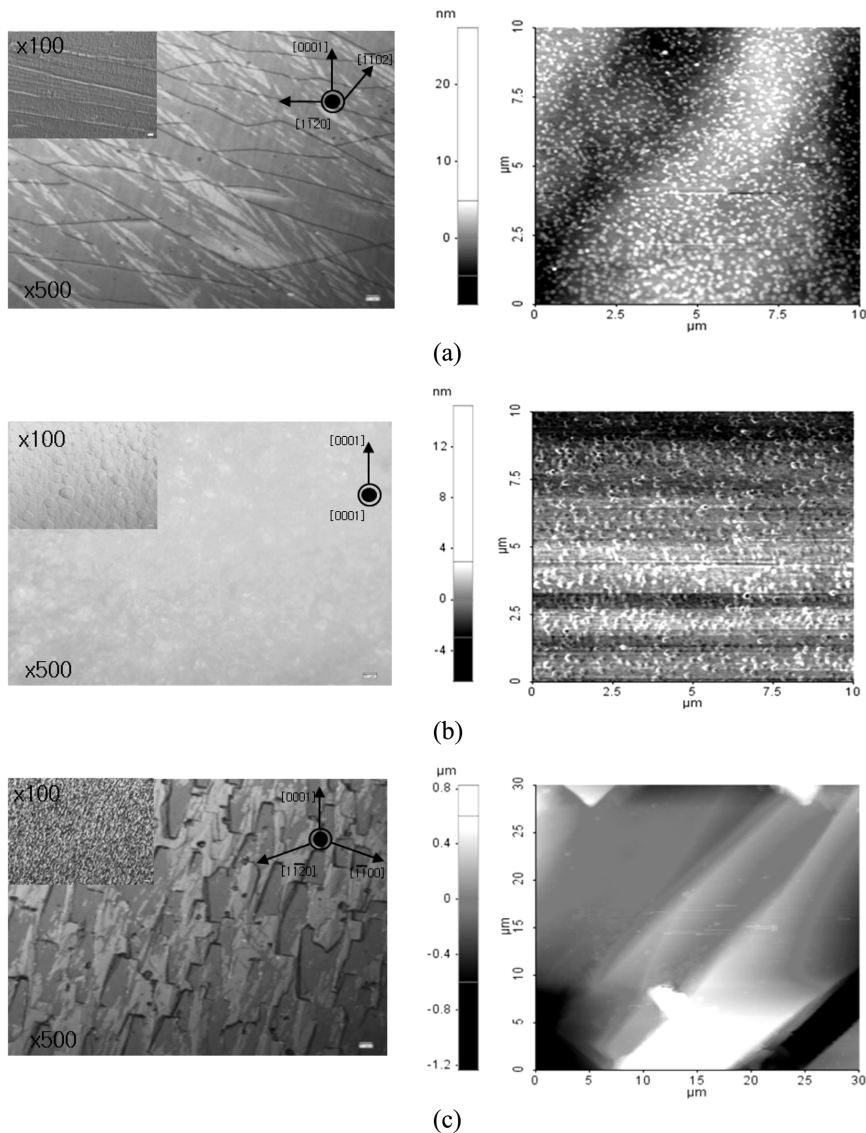


Fig. 3. 10×10 μm AFM images of the surface of GaN layers. GaN HVPE grown on (a) A-plane sapphire, (b) C-plane sapphire, (c) M-plane sapphire.

정 임을 확인할 수 있었다[8].

Fig. 2에서 강하게 나타나는 발광 peak는 HVPE법 또는 MOCVD법으로 성장된 박막 GaN에서 주로 관찰되는 I_2 peak로서 중성 도너에 구속된 여기자(DBX)의 소멸에 의한 것이다. A, C, M-plane 위에 성장된 GaN에 대하여 상온에서 측정된 PL 스펙트럼을 비교하여본 결과, 성장된 모든 GaN 시편 들은 에너지 갭 부근의 exciton의 소멸에 의한 발광의 위치가 3.4 eV로 나타났으나, M-plane 위에 성장된 GaN 박막의 peak intensity가 A, C-plane 위에 성장된 GaN 박막에 비해 상대적으로 약하게 나타났고, 또한, 3가지 배향 모두에서 결정의 결함과 관련하여 2.2 eV 부근에서 나타나는 yellow-luminescence가 관찰되었다. 그리고 A, C-plane에서 성장된 GaN 단결정은 donor-acceptor pair의 재결합(DAP)에 의한 3.27 eV 부근의 발광이 관찰되었다.

Fig. 3(a)는 HVPE법에 의해 A-plane sapphire에서 성장된 GaN 박막의 표면 광학현미경 사진이다. 표면이 GaN C축과 수직하게 crack line들이 형성되고 있으며, 이 crack 들은 표면까지 완전히 다다르지 못하고 내부에 형성된 것으로 보인다. 이러한 crack 들은 초기 성장 시 grain들이 합쳐질 때 생겨난 tensile strain 이 탄성 완화에 의해 생겨난 것이라고 보여진다. $10 \times 10 \mu\text{m}$ AFM 사진에서도 역시 C축 면에 수직하게 생겨난 line들이 나타난 모습이 보이며 표면 거칠기는 1.2 nm로 나타났다[9]

Fig. 3(b)는 C-plane에서 성장된 GaN 표면 모습이다. 이방성 성장이 아닌 등방성 성장이기 때문에 (a)에서와 같은 crack line들이 나타나지는 않았지만, 내부 결함에 의해 생겨난 육각형 모양의 hill-lock들이 나타나는 전형적인 c-plane GaN의 모습을 보여주고 있다.

AFM 사진에서도 역시 hill-lock들이 관찰 되고 있으며 이때의 표면 거칠기는 2.0 nm로 나타났다.

Fig. 3(c)의 M-plane sapphire 기판에서 성장한 경우에는 전반적으로 이방성 성장에 의한 rough한 표면이 나타났으며, $10 \times 10 \mu\text{m}$ AFM 으로 관찰 했을 때 가장 낮은 곳과 가장 높은 곳의 높낮이 차이는 200 nm에서 500 μm 로 나타났다. 이때의 표면 거칠기는 15.4 nm로 매우 거친 표면을 얻을 수 있었다[10, 11].

4. 결 론

HVPE 법을 이용해 A, C, M-plane sapphire 위에 두께 약 10 μm 의 GaN 단결정을 성장 하였다. 성장 전 격자 부정합 과 열팽창 계수 차이에 의한 결함을 감소시키기 위해 질화 처리를 통하여 응력 완화층을 형성 후 GaN 단결정을 성장하였다. 성장된 GaN 단결정 들은 wurtzite 구조를 하고 있음을 HR-XRD로 확인 했으며, 상온에서의 PL측정 결과 3.4 eV 부근에서 peak를 갖고,

결정결함에 의해 생기는 2.2 eV에서 Yellow-luminescence가 관찰되었다. A, C, M-plane sapphire 위에 성장한 GaN 단결정의 표면은 내부응력에 의한 crack, 결합에 의한 hill-lock, 이방성 표면들이 관찰 되었고, 표면 거칠기는 각각 1.2 nm, 2.0 nm, 15.4 nm로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 산학협력실 지원사업, (주)유니모 테크놀로지, (주)유니모 포트론의 지원으로 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoku, "Ridge-geometry InGaN multi-quantum-well-structure laser diodes", Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1477.
- [2] I. Grzegory, "High pressure growth of bulk GaN from solutions in gallium", J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 6875.
- [3] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki, "Quantum-confined stark effect due to piezoelectric fields in GaInN strained quantum wells", Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 36 (1997) L382.
- [4] D.A.B. Miller, D.C. Chemla, T.C. Damen, A.C. Grossard, W. Wiegmann, T.H. Wood and C. A. Burrus, "Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures", Phys. Rev. B 32 (1985) 1043.
- [5] F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt, "Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides", Phys. Rev. B 56 (1997) R10024.
- [6] M.D. Craven, P. Waltereit, F. Wu, J.S. Speck and S.P. DenBaars, "Characterization of a-plane GaN/(Al,Ga)N multiple quantum wells grown via metalorganic chemical vapor deposition", Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) L235.
- [7] A. Chitnis, C. Chen, V. Adivarahan, M. Shatalov, E. Kuokstis, V. Mandavilli, J. Yang and M.A. Khan, "Visible light-emitting diodes using a-plane GaN-InGaN multiple quantum wells over r-plane sapphire", Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3663.
- [8] S.P.S. Porto and R.A. Krishnan, "Raman effect of corundum", J. Chem. Phys. 47 (1967) 1009.
- [9] B.A. Haskell, F. Wu, S. Matsuda, M.D. Craven, P.T. Fini, S.P. DenBaars, J.S. Speck and S. Nakamura, "Structural and morphological characteristics of planar (110) a-plane gallium nitride grown by hydride vapor phase epitaxy", Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1554.
- [10] A. Hirai, B.A. Haskell, M.B. McLaurin, F. Wu, M.C. Schmidt, K.C. Kim, T.J. Baker, S.P. DenBaars, S. Nakamura and J.S. Speck, "Defect-mediated surface morphology of nonpolar m-plane GaN", Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 121119.
- [11] B.A. Haskell, A. Chakraborty, F. Wu, H. Sasano, P.T. Fini, S.P. DenBaars, J.S. Speck and S. Nakamura, "Microstructure and enhanced morphology of planar nonpolar m-plane GaN grown by hydride vapor phase epitaxy", J. Electron. Mater. 34(4) (2005) 357.