

Effects of antimony addition on growth of InGaN nano-structures by mixed-source HVPE

Jin Eun Ok, Dong Wan Jo, Hun Soo Jeon, Ah Reum Lee, Gang Suok Lee, Young Ji Cho, Kyung Hwa Kim, Ji Ho Chang, Hyung Soo Ahn and Min Yang[†]

Department of Applied Science, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

(Received May 28, 2010)

(Revised June 9, 2010)

(Accepted June 11, 2010)

Abstract We report on the growth and characteristics of the structural and optical properties of InGaN nano-structures doped with antimony (Sb) as a catalyst. The use of catalyst has been explored to modify the growth and defect generation during strained layer heteroepitaxial growth. We performed the growth of the InGaN nano-structures on c-sapphire substrates using mixed-source hydride vapor phase epitaxy (HVPE). The characteristic of samples was measured by scanning electron microscope (SEM) and photoluminescence (PL). The aligning direction of c-axis of the InGaN nano-structures was changed from vertical to parallel or inclined to the surface of substrates when the Sb was added as a catalyst. The indium composition was estimated about 3.2% in both cases of with or without the addition of Sb in the In_xGa_{1-x}N structures. From the results of InGaN nano-structures formed with the addition of Sb, we can expect the performance of optical devices would be more improved by reduced piezo-electric field if we use the InGaN nano-structures of which c-axes are aligned parallel to the substrates as an active layer.

Key words InGaN, HVPE, Mixed-source, Nano-structures, Antimony, Catalyst

혼합소스 HVPE 방법에 의한 InGaN 나노구조의 성장에 있어서 Sb 첨가의 영향

옥진은, 조동완, 전현수, 이아름, 이강석, 조영지, 김경화, 장지호, 안형수, 양민[†]

한국해양대학교 응용과학과, 부산, 606-791

(2010년 5월 28일 접수)

(2010년 6월 9일 심사완료)

(2010년 6월 11일 게재확정)

요약 본 논문에서는 Sb를 촉매제로 이용하는 경우의 InGaN 나노구조의 성장과 구조적 특징 및 광학적 특성에 대해서 연구하였다. 결정 성장에 있어서 촉매제의 사용은 성장 모드의 변화와 결정 결함의 감소 등을 위한 목적으로 많이 사용되어 왔다. 본 연구에서는 혼합소스 HVPE(hydride vapor phase epitaxy) 사용하여 (0001) 사파이어 기판 위에 InGaN 나노구조를 성장하였고, 구조적 및 광학적 특성은 scanning electron microscope(SEM)과 photoluminescence(PL)를 통해 평가하였다. Sb가 첨가되지 않은 경우에는 InGaN 나노구조가 c-축 방향으로 정렬되는 경향을 보이지만 Sb가 첨가된 경우에는 InGaN 나노구조의 c-축 방향이 기판에 대해 평행하거나 경사진 방향으로 정렬되고 있는 것을 관찰할 수 있었다. In의 조성은 Sb의 첨가 여부에 관계없이 약 3.2% 정도로 계산되었다. 이러한 결과들로부터 측면 배향된 나노입자를 활성층으로 하는 광소자에 적용할 경우 압전 전계를 완화할 수 있기 때문에 광소자의 발광 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

1. 서론

화합물 반도체는 광소자의 재료로서 오래 전부터 주목 받아 왔으며 특히, 큰 밴드갭 에너지를 가지는 III-V 족

반도체 물질의 특성에 대해서 최근 많은 연구들이 진행되어 왔다[1-4]. 여러 종류의 III-V 족 화합물 반도체 중에서 대표적인 질화물 반도체라고 할 수 있는 GaN과 In_xGa_{1-x}N는 자외선 영역, 가시광 영역 그리고 적외선 영역의 매우 넓은 파장영역에서 이용할 수 있는 특징이 있어서 다양한 종류의 발광소자 제작에 이용되고 있다. 특히, 나노 크기의 InGaN 구조는 상태 밀도의 감소, 전위 밀도와 응력의 완화, 캐리어 가둠 효과의 증가로 기존의

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-510-4782

Fax: +82-51-404-3986

E-mail: myang@hhu.ac.kr

2차원 박막구조에서는 기대할 수 없는 장점들을 가지고 있기 때문에 우수한 특성을 가지는 활성층으로의 응용을 목적으로 이에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다[5, 6].

그러나 현재 보편적으로 사용되고 있는 c-plane 방향으로의 질화물 반도체 결정성장은 분극의 영향으로 이중 접합 구조의 계면에서 강력한 전기장을 발생시켜 양자우물구조의 광소자에 있어서 전자와 정공이 분리되는 원인이 된다. 이러한 전자와 정공의 공간적 분리는 LED에 있어서 red shift의 원인이 되며 photon 생성에 있어서도 내부 양자효율이 크게 낮아져 외부 광출력 향상에 한계가 있기 때문에 최근에는 이러한 문제를 극복하기 위해서 무극성 및 반극성 결정 성장에 대한 연구들이 많이 진행되고 있다[7-10]. 결정성장 방향을 조절하는 또 다른 접근 방법은 결정 성장을 실시하는 동안 촉매역할을 하는 원료를 첨가하는 방법이 있는데 유기금속기상성장법(MOVPE: metal organic vapor phase epitaxy)과 분자선에피탁시(MBE: molecular beam epitaxy) 결정성장 방법에서 GaN 결정을 성장하는 동안 Sb를 첨가함으로써 성장 모드의 변화와 결정 결함의 감소 등 다양한 특성의 변화들이 있음을 보고한 사례들이 있다[11, 12].

본 논문에서는 기존의 HVPE 방법 대신에 혼합 소스 HVPE 방법을 이용하여 (0001) 사파이어 기판 위에 InGaN 나노구조 형성시 Sb의 첨가가 결정성장의 형태에 어떠한 영향을 주게 되는지를 확인하였다. 기존의 HVPE 방법에서는 InGaN 결정성장을 위해서 III족 원료(Ga, In) 및 Sb를 각각 공급하는 구조로 되어 있어서 반응관 부분의 설계가 쉽지 않고 가스 유속 제어 장치가 많이 필요하다는 단점을 가지는 반면에 혼합소스 HVPE 방법에서는 Ga 금속에 특정 비율의 In 금속 및 Sb 금속을 직접 녹여서 사용하기 때문에 비교적 장치가 간단하다는 특징을 가지고 있다. 혼합 소스 HVPE 방법은 InGaN 성장뿐만 아니라 Ga 금속에 용해도를 가지는 대부분의 금속 원료를 녹여서 사용할 수 있으므로 간단한 방법의 의해 새로운 물질의 합성과 성장기구 및 특성을 이해하는 데에 크게 활용될 수 있을 것으로 기대가 된다.

(0001) 사파이어 기판 위에 성장된 InGaN 나노구조의 Sb 첨가에 의한 결정 형상의 변화는 FE-SEM(field emission scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하였고 상온 PL(photoluminescence)를 통해 광학적 특성들을 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 수평형 혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 (0001) 사파이어 기판 위에 InGaN 나노구조를 성장하였다. InGaN 나노구조를 성장하기 위해 III족 원료로

는 금속 Ga과 In을, V족 원료로는 암모니아 가스를 사용하였다. 혼합 형태의 금속 원료는 Ga 1 g, In 10 g을 함께 용융 시켜 사용하였으며 원료영역의 온도는 700°C로 유지시켰다. 혼합소스의 표면 위로 HCl을 흘려주어 In 및 Ga의 염화물을 형성하여 성장영역에서 암모니아 가스와의 화학적 반응을 하도록 하여 InGaN 나노구조를 형성하였다. 이 때 HCl과 암모니아의 가스유량은 각각 20 sccm, 500 sccm으로 하였으며 550°C에서 20분 동안 성장하였다. 한편, Sb의 첨가에 따른 특성 변화를 알아보기 위해 금속 Ga(1 g)과 In(10 g)을 혼합한 원료에 추가로 Sb(1 g)를 첨가하였으며 다른 성장 조건들은 Sb를 첨가하지 않은 경우와 동일하게 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

본 논문에서는 Sb를 첨가하지 않은 시료는 A, Sb를 첨가한 시료는 B, C라고 표기하였는데 B는 Sb를 첨가한 혼합 원료를 사용하여 처음 20분 동안 성장한 시료이며, C는 원료의 추가 보충없이 80분 동안 원료를 HCl 반응에 의해 일정량이 감소되도록 한 후에 B의 시료와 동일한 조건으로 성장한 시료이다.

Fig. 1은 Sb 첨가 여부에 따른 (0001) 사파이어 기판 위에 성장된 InGaN 나노구조의 표면 SEM 측정 결과이다. 시료 A(Fig. 1(a))의 표면 사진에서는 나노 구조가 c-축 방향으로 정렬되는 경향을 보이지만 시료 B(Fig. 1(b))의 경우는 c-축 방향이 기판에 평행한 형태로 나노 구조가 형성되고 있는 것으로 관찰되었다. Sb 첨가 여부에 따라서 InGaN 나노구조의 결정성장 방향이 큰 차이를 보이는 것은 결정 방향에 따른 표면 포텐셜 에너지가 Sb의 촉매 작용에 의해 변하기 때문인 것으로 추측된다[13]. 시료 A와 시료 B의 InGaN 나노구조의 정렬 방향에 차이를 보이는 결과로부터 Sb이 측면 방향 ($\{10\cdot10\}$ 또는 $\{11\cdot20\}$)의 표면에너지를 더 감소시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. 시료 C(Fig. 1(c))의 경우는 금속 원료의 사용시간이 길어짐에 따라 혼합 원료내의 각 금속 성분들의 비율이 시료 B의 경우에 비해 차이가 있기 때문에 성장 영역에서 Sb의 촉매 역할에 변화가 생겨서 수직으로 정렬된 나노구조와 약 45도 각도로 경사진 나노구조들이 동시에 존재하는 형태를 보이고 있다. 그러나 뒤에서 언급하게 되듯이 시료 A, B 그리고 C의 In 조성비는 동일한 결과를 보였다. 따라서 Sb은 InGaN 나노구조에 있어서 In의 조성비 변화에는 영향을 주지 않고 단지 결정 성장 방향의 변화에만 영향을 주는 촉매 역할을 하는 것으로 추측된다. 혼합 금속 원료의 사용시간에 따른 각 금속 성분들의 변화 비율과 그 때의 Sb의 촉매 역할의 변화에 대한 정확한 현상 규명은 추후 실험

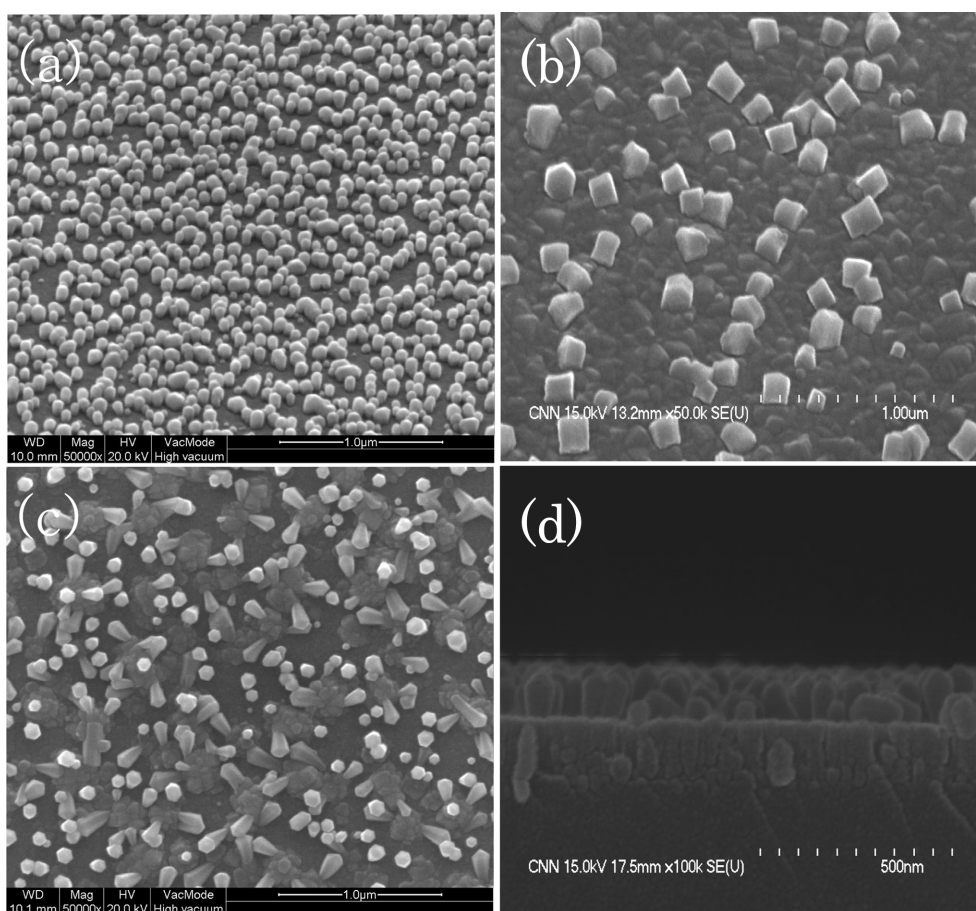


Fig. 1. The SEM images of InGaN nano-structures grown on c-sapphire substrate (a) without Sb, (b) and (c) with Sb and (d) cross-sectional SEM image of InGaN structures.

할 예정이다. Fig. 1(d)는 (0001) 사파이어 기판 위에 성장된 InGaN 나노구조(시료 A)의 단면 SEM 사진을 보여준다. InGaN 나노구조의 성장 모드는 Layer-by-layer (2D) 성장에서 3D islands 성장하는 전형적인 S-K 성장 모드를 보이고 있는데 본 성장 조건에서는 약 160 nm의 두께를 경계로 하여 2차원 성장에서 3차원 성장으로 변화되는 결과를 보이고 있다.

Fig. 2에는 Sb 첨가에 따라 InGaN 나노구조의 평균적인 밀도와 길이의 결과를 보였다. 시료 A의 나노구조의 밀도는 평균적으로 $7.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 이며 시료 B와 C의 경우는 각각 $1.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, $2.7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 임을 확인할 수 있었다. 또한 평균 길이는 시료 A의 경우는 약 82 nm이며 시료 B와 C의 경우는 각각 153 nm, 165 nm로 확인되었다. 따라서 Sb의 첨가에 의해 밀도는 감소하고 나노구조의 길이는 길어지는 경향을 보이는 것을 알 수 있는데 이것은 Sb를 첨가함으로써 기판에서 원자의 평균 확산거리가 길어지기 때문이라고 판단된다.

Fig. 3은 Sb 첨가 여부에 따른 InGaN 나노구조의 상온 PL 스펙트럼이다. 시료 A, B, C 모두 동일한 위치에서 발광성 천이가 확인되었으며, 파장의 위치는 380

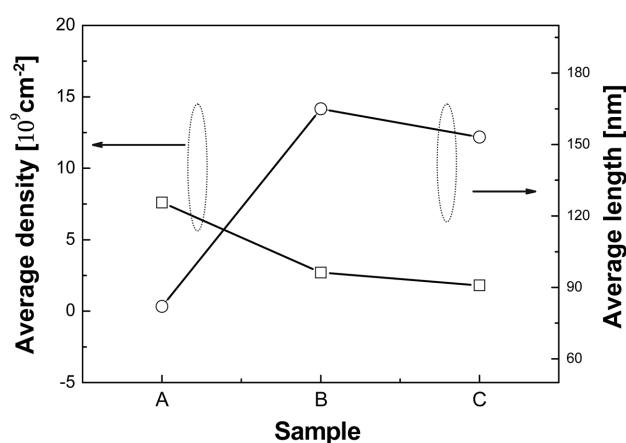


Fig. 2. Average density and length of the InGaN nano-structures grown on c-sapphire substrate.

nm, 403 nm, 428 nm였다. In 조성비는 380 nm 위치를 밴드단 천이로 가정하여 약 3.2%로 계산되었는데 이때 bowing parameter는 $b = 1.4 \text{ eV}$ 를 사용하였다[14]. 한편, 403 nm, 428 nm에서의 발광성 천이는 donor-to-acceptor pair(DAP) 또는 산소나 기타 다른 불순물에 의한 것으로

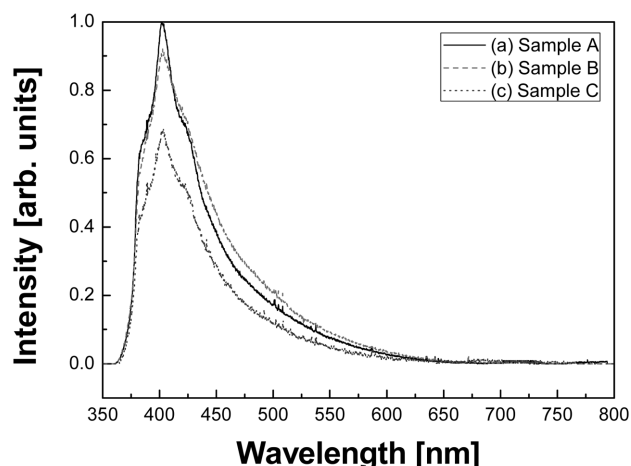


Fig. 3. The PL spectra of the InGaN nano-structures grown on c-sapphire substrates at 550°C. (a) sample A (without Sb), (b) Sample B (with Sb) and (c) Sample C (with Sb).

생각된다. Sb의 첨가 여부에 관계없이 발광성 천이 피크 등의 위치가 동일한 결과로부터 Sb는 발광성 준위의 변화에는 관여하지 않고, 촉매제로서만 작용하여 InGaN 나노구조의 결정방향에 영향을 주고 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

혼합소스 HVPE 방법을 이용하여 InGaN 나노구조를 성장하였으며, HVPE 성장법에서는 처음으로 Sb의 촉매 기능을 확인하였다. 표면 형상의 변화를 확인하기 위한 SEM 관찰 결과, Sb를 첨가함으로써 InGaN 나노구조의 결정방향에 변하는 것을 알 수 있었다. 이것은 특정 결정 면들에서 Sb의 촉매 작용에 의해 표면 포텐셜 에너지가 변화하기 때문이라고 생각한다. PL 측정 결과, In의 조성은 약 3.2% 정도로 계산되었고, Sb의 첨가 여부에 상관없이 발광성 천이 파장들의 위치가 동일한 것을 확인하였다. 이들 결과로부터 MOCVD, MBE 방법의 결과들과 유사하게 HVPE 방법에서도 Sb는 발광성 준위의 변화에는 관여하지 않고, 촉매제로서 나노구조들의 결정성장방향에만 영향을 준다고 판단된다. HVPE 방법에서 Sb를 촉매제로 이용하여 나노구조의 결정방향을 적절히 조절한다면 압전 분극 현상을 완화시킨 양자점 구조의 활성층을 가지는 광소자를 비롯하여 그 밖에 새로운 기능 또는 향상된 기능의 광소자 또는 전자소자 등에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한

국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2009-0088416).

참 고 문 헌

- [1] S. Nakamura, S. Pearton and G. Fasol, "The Blue Laser Diode: the Complete Story" (Springer, Berlin, 2000) 237.
- [2] K.P. O'Donnell, R.W. Martin and P.G. Middleton, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 237.
- [3] J.I. Pankove and T.D. Moustakes, Gallium Nitride II: semiconductor and semimetals (Academic Press, New York, 1999) 57.
- [4] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, "One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications", Adv. Mater. 15 (2003) 353.
- [5] K. Kornitzer, T. Ebner, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory and S. Porowski, "Photoluminescence and reflectance spectroscopy of excitonic transitions in high-quality homoepitaxial GaN films", Phys. Rev. B 60 (1999) 1471.
- [6] W.W. Chow and H.C. Schneider, "Theory of laser gain in InGaN quantum dots", Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 2566.
- [7] R. Langer, J. Simon, W. Ortiz, N.T. Pelekanos, A. Barski, R. Andre and M. Godlewski, "Giant electric fields in unstrained GaN single quantum wells", Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3827.
- [8] M.D. Craven, P. Waltereit, J.S. Speck and S.P. Den-baars, "Well-width dependence of photoluminescence emission from a-plane GaN/AlGaIn multiplied quantum wells", Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 496.
- [9] L. Zhou, R. Chandrasekaran, T.D. Moustakas and D.J. Smith, "Structural characterization of non-polar (11-20) and semi-polar (112-6) GaN films grown on r-plane sapphire", J. Cryst. Growth 310 (2008) 2981.
- [10] Z.H. Wu, A.M. Fischer, F.A. Ponce, B. Bastek, J. Christen, T. Wernicke, M. Weyers and M. Kneissl "Structural and optical properties of nonpolar GaN thin films", Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 171904.
- [11] L. Zhang, H.F. Tang, J. Schieke, M. Mavrikakis and T.F. Kuech, "The addition of Sb as a surfactant to GaN growth by metal organic vapor phase epitaxy", J. Appl. Phys. 92 (2002) 2304.
- [12] C.W. Pei, B. Turk, J.B. Heroux and W.I. Wang, "GaN grown by molecular beam epitaxy with antimony as surfactant", J. Vac. Sci. Technol. B 19 (2001) 1426.
- [13] E. Kaxiras, "Atomic structure of catalyst monolayers and its role in epitaxial growth Mater", Sci. Eng. B 30 (1995) 175.
- [14] W. Walukiewicz, S.X. Li, J. Wu, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, Hai Lu and William J. Schaff, "Optical properties and electronic structure of InN and In-rich group III-nitride alloys", J. Cryst. Growth 269 (2004) 119.