

Effect of VI/III ratio on properties of alpha-Ga₂O₃ epilayers grown by halide vapor phase epitaxy

Hoki Son^{*,**}, Ye-Ji Choi^{*}, Young-Jin Lee^{*}, Mi-Jai Lee^{*}, Jin-Ho Kim^{*}, Sun Woog Kim^{*}, Yong-Ho Ra^{*}, Tae-Young Lim^{*}, Jonghee Hwang^{*} and Dae-Woo Jeon^{*,†}

^{*}Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851 Korea

^{**}Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received June 8, 2018)

(Revised June 11, 2018)

(Accepted June 12, 2018)

Abstract In this study, we report the effect of VI/III ratio on α -Ga₂O₃ epilayer on sapphire substrate by halide vapor phase epitaxy. The surface of α -Ga₂O₃ epilayer grown with various VI/III ratios was flat and crack-free. To analyze the optical properties of the α -Ga₂O₃ epilayers, the transmittance and an optical band gap were measured. The optical band gap was shown to be around 5 eV and showed a proportional increase in VI/III ratios. To determine the crystal quality of alpha gallium oxide grown with a ratio of 23, closed to the theoretical optical band gap, the FWHM was measured by HR-XRD. The calculated dislocation density of screw and edge were $1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ and $5.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, respectively.

Key words α -Ga₂O₃, HVPE, VI/III ratio, Optical band gap

HVPE 방법으로 성장된 alpha-Ga₂O₃의 특성에 대한 VI/III ratio 변화 효과

손호기^{*,**}, 최예지^{*}, 이영진^{*}, 이미재^{*}, 김진호^{*}, 김선욱^{*}, 라용호^{*}, 임태영^{*}, 황종희^{*}, 전대우^{*,†}

^{*}한국세라믹기술원, 진주, 52851

^{**}고려대학교, 서울, 02841

(2018년 6월 8일 접수)

(2018년 6월 11일 심사완료)

(2018년 6월 12일 게재확정)

요약 본 연구에서는 HVPE 성장법을 이용하여 사파이어 기판 위에 알파 갈륨옥사이드를 성장시키며 VI/III 비의 변화에 따른 효과를 확인하였다. 성장된 알파 갈륨옥사이드의 표면은 평평하고 crack 없이 성장되었다. 성장된 갈륨옥사이드의 광학적 특성을 분석하기 위해 투과율을 측정하고 광학 밴드갭을 얻었다. 광학 밴드갭은 약 5.0 eV로 나타났고 VI/III 비가 증가함에 따라 비례하여 증가하는 결과를 보여주었다. 이론적 광학 밴드갭에 가장 근접한 VI/III 비가 23인 조건에서 성장된 알파 갈륨옥사이드의 결정성을 확인하기 위해 HR-XRD를 이용하여 FWHM을 측정하였고 이를 바탕으로 전위밀도를 계산하였을 때 나선형 전위밀도는 $1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, 칼날 전위 밀도는 $5.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 로 계산되었다.

1. 서론

갈륨 옥사이드(Gallium Oxide, Ga₂O₃) 소재는 Ultra Wide Band-gap 반도체 물질로써 4.8~5.3 eV의 직접 천이 밴드갭 특성을 가지고 있다[1]. 이는 기존에 Wide Band-gap 물질로 사용하였던 GaN, SiC 보다 넓은 밴드갭 특성을 보이고 있다. 넓은 밴드갭을 갖는 소재의 특성상 에너지 효율을 증가시키므로 전력소비를 감소시킬 수 있

는 장점이 있다. 또한 전력반도체 분야에서 특성을 수치화하여 나타낸 Baliga's figure of merit은 3000 이상으로 높은 값을 나타내고 있어 향후 폭넓은 응용분야에 적용이 가능할 것으로 예상된다[2, 3]. 위와 같은 뛰어난 특성은 metal oxide semiconductor field effect transistors, UV-light emitting diode, UV-detector, Gas sensor, Schottky barrier diodes 등등 여러 분야에 적용하는 연구가 진행되고 있다[4-8].

Ga₂O₃는 α , β , γ , δ , ϵ 의 다섯 가지 상(phase)으로 존재하고 그 중에서 bulk 성장이 가능한 β 상은 homo 기판 제조가 가능하다는 장점이 있어 이미 많은 연구가

[†]Corresponding author
E-mail: dwjeon@kicet.re.kr

진행되어 왔다[9-11]. 그러나 hetero-epitaxy 성장만 가능하지만 가장 넓은 밴드갭(5.2 eV)을 갖는 α 상의 연구가 다양한 성장법으로 시도되고 있으며 연구 결과 보고가 최근 증가하는 추세이다. α -Ga₂O₃는 corundum 구조로 격자상수는 $a = 4.983 \text{ \AA}$, $c = 13.433 \text{ \AA}$ 이다. 이는 사파이어 기관과 같은 구조이며 격자상수 차이가 a 축은 4.5%, c 축은 3.3%로 비교적 작은 격자상수 차이를 보여 고품질의 에피 성장이 가능하다. 또한 Al과 In을 이용한 alloy 공정으로 In₂O₃(3.7 eV)에서 Al₂O₃(9 eV)까지 밴드갭 엔지니어링이 가능하여 응용분야가 다양하다[12].

고품질 α -Ga₂O₃를 성장하기 위한 주요한 변수는 성장 온도, 성장압력과 VI/III 비가 있다. 성장온도는 성장법에 따라 다소 차이가 있지만 여러 연구그룹에서 450~650°C 이내의 범위를 최적 성장온도로 보고하고 있다. Fugita [13]는 Mist-CVD 성장법을 이용하여 500°C에서 성장하여 (0006)과 (10-14) 반치폭이 각각 30과 2000 arcsec로 측정되었다. 이 성장온도구간을 벗어나면 α 상이 나타나지 않고 다른 상이 나타난다는 보고가 있다. α 상이 성장되는 성장압력은 상압이거나 상압에서 약간 낮은 수준의 압력이다. Yao[14]는 45 torr에서 β 상을 성장하였고, Mezzadri[15]는 100 mbar에서 ϵ 상을 성장하였다. 마지막으로 Oshima[16]는 VI/III 비에 따른 성장률을 나타냈고 VI/III 비가 작을 때 성장률이 증가되는 것을 확인하였다. VI/III 비는 에피층의 성장률과 결정성에 많은 영향을 주지만 아직까지 많은 연구가 보고되지 않았다.

본 연구에서는 HVPE 장비를 이용하여 c-plane 사파이어 기관 위에 α -Ga₂O₃ 에피층을 성장하였으며 에피 성장 시에 VI/III 비의 변화에 따른 α -Ga₂O₃의 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

α -Ga₂O₃는 수평형으로 제작된 HVPE 장비를 사용하여 성장되었다. HVPE 장비는 저항가열방식으로 승온되고 챔버는 소스영역과 성장영역으로 구성되어 있다. 소스 영역에는 III족의 전구체로 사용되는 갈륨금속이 놓여있으며 갈륨은 HCl과 반응하여 GaCl, GaCl₃로 형성된다. GaCl, GaCl₃는 소스영역의 온도에 따라 발생하는 분압이 달라진다. 산소는 갈륨금속과는 다른 주입구를 통해 성장영역으로 주입된다. 각각의 반응가스는 캐리어 가스로 사용된 고순도 질소를 이용하여 성장영역까지 이동되었다. 성장영역에서 반응가스는 성장온도로 승온된 사파이어 기관 위에서 Ga₂O₃로 합성된다. 성장온도는 470도로 유지하였고 산소유량만 150~350 sccm 내에서 변화시켜 VI/III 비를 10-23까지 조절하였다. 위 성장조건으

로 성장시간은 모두 동일하게 10분간 진행하였다.

성장된 α -Ga₂O₃ 에피층의 표면 특성을 관찰하기 위해서 광학현미경(OM)으로 측정하였다. 광학적 특성은 UV-Vis를 사용하여 투과율을 측정하였고 이를 이용하여 광학 밴드갭을 구하였다. 또한 high-resolution X-ray 회절 분석법(HR-XRD)을 이용해 α -Ga₂O₃ 에피층의 결정성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에는 α -Ga₂O₃ 에피층의 성장조건과 두께를 나타내었다. VI/III 비는 산소 유량을 150에서 350 sccm까지 변화하여 10-23으로 조절하였다. VI/III 비가 16까지 증가하면 두께가 증가하다가 23부터는 감소하였다. 이는 HVPE 시스템에서 VI/III 비가 16일 때 stoichiometry에 가장 근접한 것으로 생각된다. VI/III 비가 10일 때는 산소의 유량이 부족했고 23일 때는 산소유량이 초과한 것

Table 1
Growth condition and thickness of α -Ga₂O₃ epilayer

Run No.	VI/III ratio	O ₂ flow (sccm)	Thickness (nm)
1	10	150	798
2	16	250	1192
3	23	350	1071

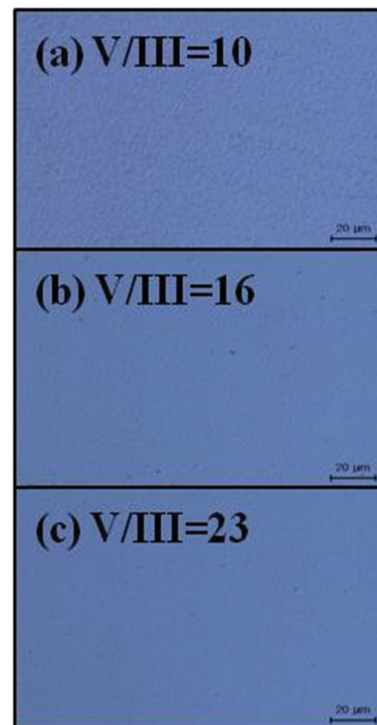


Fig. 1. OM images of the surface of α -Ga₂O₃ epilayer with the various VI/III ratio.

으로 생각된다. 초과된 산소는 반응성이 크기 때문에 parasitic 반응을 발생시켜 성장률을 감소시킨 것으로 판단된다.

Fig. 1은 α -Ga₂O₃ 에피층의 표면 상태를 OM으로 측정한 이미지이다. 모든 α -Ga₂O₃ 에피층의 표면은 비교적 균일하게 성장되었으며 표면 crack은 관찰되지 않았다. 그러나 VI/III 비가 10일 때 α -Ga₂O₃ 에피층의 표면은 다수의 hillock 형성으로 인해 매우 거친 표면 특성이 관찰되었다. 반면에 VI/III 비가 증가되면 표면에서 다수의 hillock과 pit이 감소하는 경향을 보여주었다. 일반적으로 성장률이 증가하면 빠른 성장속도로 표면이 거칠어지는 경향을 보이지만 이번 결과에서는 VI/III 비가 증가함에 따라 성장률이 증가하여도 표면 거칠기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 낮은 VI/III 비에서는 산소 부족에 의해 표면 거칠기가 증가하지만 VI/III 비가 16 이상으로 유지될 경우에는 충분한 산소 공급으로 안정적인 표면 형성이 가능한 것으로 판단된다.

Fig. 2는 VI/III 비에 따라 변화하는 α -Ga₂O₃ 에피층의 결정학적 특성 확인을 위해 성장된 에피층의 XRD 측정 결과이다. 성장된 α -Ga₂O₃와 사파이어 기판의 (0006) 피크가 40.26°와 41.60°에서 강하게 나타나고 있다. (JCPDS no. 06-0503) XRD 측정법을 이용하여 2theta scan 측정 시에 피크의 위치는 성장된 에피층의 잔류응력 상태를 나타낸다. 측정된 결과에서 보듯이 성장된 각각의 α -Ga₂O₃ 에피층은 잔류응력이 거의 없는 상태를 보여주고 있다. 일반적인 이중기판에서의 에피 성장은 열팽창계수와 격자상수 차이로 인하여 잔류응력이 발생된다. 하지만 성장된 α -Ga₂O₃ 에피층은 기판으로 사용된 사파이어 기판과 결정학적 구조가 동일한 corundum 구조이고 격자상수 차이가 비교적 크지 않기 때문에 잔류응력이 거의 발생되지 않는 것으로 판단된다. Fig. 3은 VI/III 비

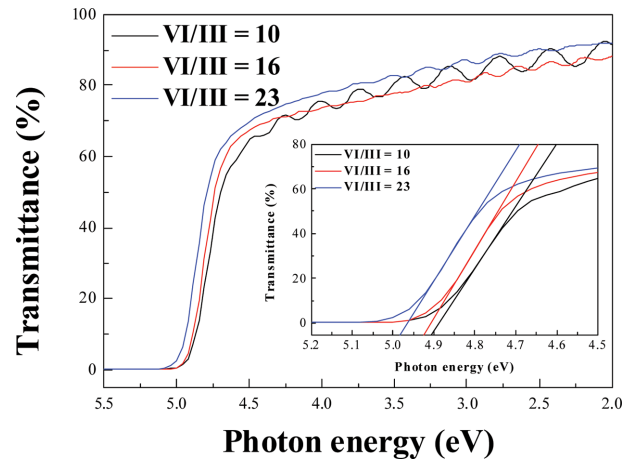


Fig. 3. Transmittance of α -Ga₂O₃ epilayers with different VI/III ratio. Inset show a Touc plot for optical band-gap.

의 변화에 따라 성장된 α -Ga₂O₃ 에피층의 투과율을 나타낸 그래프이다. α -Ga₂O₃ 에피층의 투과율은 가시광선 영역에서 모두 75% 이상으로 측정되었고 그 중에서도 VI/III 비가 23일 때 가장 높았다. UV 영역에서는 VI/III 비가 증가하면서 투과율이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 투과율의 흡수단을 통해서 밴드갭을 구할 수 있는데 성장된 각 샘플의 광학 밴드갭은 4.9~5.0 eV 사이에서 나타났고 VI/III 비가 증가하면 밴드갭이 증가한 것을 확인할 수 있었다. VI/III 비와 밴드갭은 Moss-Burstein 효과로 설명된다[17]. 성장 시에 산소의 증가는 흡수단을 높은 에너지를 이동시키기 때문에 밴드갭이 증가하게 되며 산소의 증가에 따라 성장되는 에피의 특성이 향상되어 이론적 밴드갭에 가까워지는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 VI/III 비가 23일 때 성장된 α -Ga₂O₃ 에피층의 반치폭을 보여주는 그래프이다. HR-XRD 측정법을

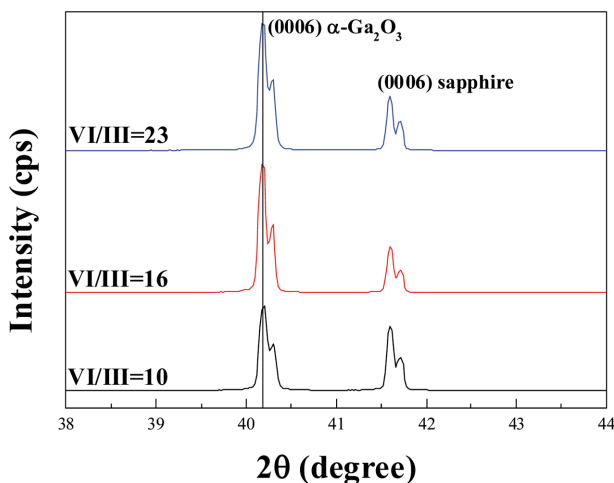


Fig. 2. 2 Theta XRD spectrum of the α -Ga₂O₃ template with the variation of VI/III ratio.

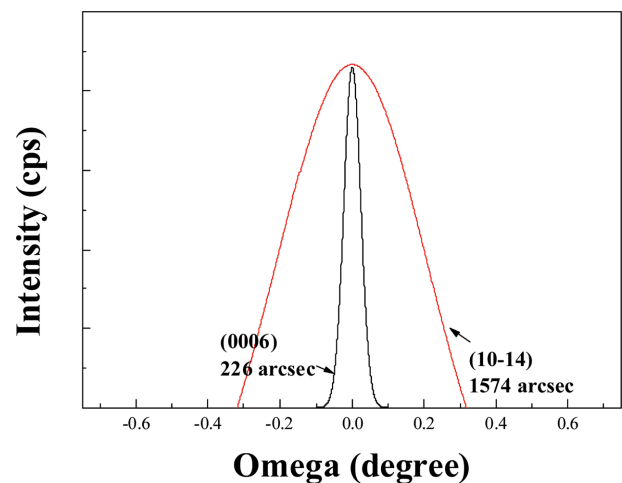


Fig. 4. (0006) and (10-14) FWHM of α -Ga₂O₃ epilayer grown with VI/III = 23.

통해 측정된 반치폭은 α -Ga₂O₃ 에피층의 결정성을 나타낸다. (0006) 반치폭은 226 arcsec였고 (10-14) 반치폭은 1574 arcsec로 측정되었다. 선행연구 결과인 Oshima[18]의 연구에서 (0006)과 (10-12) 반치폭은 각각 612 arcsec와 1296 arcsec로 나타났다. 앞서 보고된 연구결과와 본 연구에서 성장된 에피의 결정 품질이 큰 차이를 없이 유사한 값을 보이고 있다. 일반적으로 (0006) 반치폭은 c 축 방향의 변형을 관찰할 수 있어 나선형 전위 밀도와 관련이 있고 (10-14) 반치폭은 a 축과 c 축 방향의 변형을 관찰할 수 있으므로 칼날 전위 밀도와 관련이 있다고 알려져 있다. 측정된 반치폭의 값을 아래의 식에 대입하여 각각의 전위 밀도를 계산하였다[19].

$$D_S = \frac{F_{(0006)}^2}{9b_c^2}, D_E = \frac{F_{(10-14)}^2}{9b_a^2}$$

D는 전위 밀도를 나타내고, F는 반치폭이고, b는 버거스 벡터를 나타낸다. 나선형 전위밀도는 $1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, 칼날 전위 밀도는 $5.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 로 계산되었다. 이는 α -Al₂O₃ 기판을 사용하여 그 위에 성장되는 α -Ga₂O₃ 에피층은 동일한 구조로 성장되기 때문에 c-축 방향 성장에는 효과적이거나 a-축 방향으로 많은 결함들을 발생시키며 되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 HVPE 성장법을 이용하여 VI/III 비를 변경하여 α -Ga₂O₃ 에피층을 성장하고 그 특성을 분석하였다. 성장된 α -Ga₂O₃ 에피층은 crack 없이 성장되었고 VI/III 비가 증가할수록 표면 특성이 안정화되는 경향을 보였다. 광특성 분석에서는 투과율은 가시광선 영역에서는 75% 이상으로 나타났고 UV 영역에서는 VI/III 비에 비례하여 증가하는 경향을 보였다. 이는 산소 분압 증가에 따른 Moss-Burstein 효과로 판단된다. VI/III 비가 23인 α -Ga₂O₃ 에피층의 결정성은 (0006) 반치폭은 226 arcsec, (10-14) 반치폭은 1574 arcsec로 측정되었다. 측정된 반치폭을 기준으로 나선형 전위밀도는 $1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, 칼날 전위 밀도는 $5.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 로 계산되었다. 전자소자 응용을 위해서는 결함 밀도 저하 관련 성장 기술 개발이 더욱 필요하다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 산업통상자원부 소재부품기술개발사업(전략적핵심소재기술개발사업: 과제번호-10080736)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] J.Y. Taso, S. Chowdhury, M.A. Hollis, D. Jena, N.M. Jhonson, K.A. Jones, R.J. Kaplar, S. Rajan, C.G. Vandewalle, E. Bellotii, C.L. Chua, R. Collazo, M.E. Coltrin, J.A. Cooper, K.R. Evans, S. Graham, T.A. Grotjohn, E.R. Heller, M. Higashiwaki, M.S. Islam, P.W. Juodawlkis, M.A. Khan, A.D. Koehler, J.H. Leach, U.K. Mishra, R.J. Nemanich, R.C. Pilawa-podgurski, J.B. Shealy, Z. Sitar, M.J. Tadjer, A.F. Witulski, M. Wraback and J.A. Simmons, "Ultrawide-bandgap semiconductors: research opportunities and challenges", *Adv. Electron. Mater.* 1600501 (2017) 1.
- [2] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J.H. Kim, M.J. Tadjer and M.A. Mastro, "A review of Ga₂O₃ material, processing, and devices", *Appl. Phys. Rev.* 5 (2018) 011301.
- [3] A.M. Michael, A. Kuramata, J. Calkins, J.H. Kim, R. Fan and S.J. Pearton, "Opportunities and future directions for Ga₂O₃", *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 6 (2017) 356.
- [4] M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Kamimura, M.H. Wong, D. Krishnamurthym, A. Kuramata, T. Masui and S.Y. Yamakoshi, "Depletion-mode Ga₂O₃ metal-oxide-semiconductor field-effect transistors on β -Ga₂O₃ (010) substrates and temperature dependence of their device characteristics", *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 123511.
- [5] S.C. Vanithakumari and K.K. Nanda, "A one-step method for the growth of Ga₂O₃-nanorod-based white-light-emitting phosphors", *Adv. Mater.* 21 (2009) 3581.
- [6] D.Y. Guo, Z.P. Wu, P.G. Li, Y.H. An, H. Liu, X.C. Guo, H. Yan, G.F. Wang, C.L. Sun, L.H. Li and W.H. Tang, "Fabrication of β -Ga₂O₃ thin films and solar-blind photodetectors by laser MBE technology", *Opt. Mater. Express.* 4 (2014) 1067.
- [7] C. Jin, S. Park, H. Kim and C. Lee, "Ultrasensitive multiple networked Ga₂O₃-core/ZnO-shell nanorod gas sensors", *Sens. Actuators B.* 161 (2012) 223.
- [8] K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, E.G. Villora, K. Shimamura and S. Yamakoshi, "Device-quality β -Ga₂O₃ epitaxial films fabricated by ozone molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Express.* 5 (2012) 035502.
- [9] T.N. Adam, M. Shin, L. Roberto, J.V. Li, D.B. Thomson, K.D. Chabak and G.H. Jessen, "Incomplete ionization of a 110meV unintentional donor in β -Ga₂O₃ and its effect on power devices", *Sci. Rep.* 7 (2017) 13218.
- [10] W.Y. Kong, G.A. Wu, K.Y. Wang, T.F. Zhang, Y.F. Zou, D.D. Wang and L.B. Luo, "Graphene- β -Ga₂O₃ heterojunction for highly sensitive deep uv photodetector application", *Adv. Mater.* 28 (2016) 10725.
- [11] M. Lena, N.P. Yoosuf, I.M. Seruei, F.K. Perkins, E.R. Glaser, M.E. Twigg, J.A. Freitas and S.M. Prokes, "Growth of Sn-doped β -Ga₂O₃ nanowires and Ga₂O₃-SnO₂ heterostructures for gas sensing applications", *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 4471.
- [12] S. Fujita, M. Oda, K. Kaneko and T. Hitora, "Evolution of corundum-structured III-oxide semiconductors: Growth, properties, and devices", *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 1202A3.
- [13] K. Akaiwa, K. Kaneko, K. Ichino and S. Fujita, "Conductivity control of Sn-doped α -Ga₂O₃ thin films grown

- on sapphire substrate”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 1202BA.
- [14] Y. Yao, S. Okur, A.M. Lyle, G.S. Tompa, T. Salagaj, N. Sbrokey, R.F. Davis and L.M. Porter, “Growth and characterization of α -, β -, and ϵ -phases of Ga₂O₃ using MOCVD and HVPE techniques”, *Mater. Res. Lett.* 6 (2018) 268.
- [15] F. Mezzadri, G. Calestani and F. Boschi, “Crystal structure and ferroelectric properties of ϵ -Ga₂O₃ films grown on (0001)-sapphire”, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 12079.
- [16] T. Oshima, T. Okuno and S. Fujita, “Ga₂O₃ thin film growth on c-plane sapphire substrates by molecular beam epitaxy for deep-ultraviolet photodetectors”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 7217.
- [17] B. Zhou, A.V. Rogachev, Z. Liu, D.G. Piliptsou, H. Ji and X. Jiang, “Effects of oxygen/argon ratio and annealing on structural and optical properties of ZnO thin films”, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5759.
- [18] Y. Oshima, E.G. Villora and K. Shimamura, “Halide vapor phase epitaxy of twin-free α -Ga₂O₃ on sapphire (0001) substrate”, *Appl. Phys. Express.* 8 (2015) 055501.
- [19] Y. Chen, H. Song, D. Li, X. Sun, H. Jiang, Z. Li, G. Miao, Z. Zhang and Y. Zhou, “Influence of the growth temperature of AlN nucleation layer on AlN template grown by high-temperature MOCVD”, *Mater. Lett.* 114 (2014) 26.