

Characterization of structural and optical properties on (001) β -Ga₂O₃ doped with key impurities for *n* type conductivity

Min-Ji Chae, Sun-Young Seo, Mi-Seon Park, Gwang-Hee Jung, Jung-Gon Kim[†] and Won-Jae Lee[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan, 47340, Korea

(Received February 3, 2025)

(Revised March 5, 2025)

(Accepted March 7, 2025)

Abstract β -Ga₂O₃ is a semiconductor material that has attracted much attention in power device applications due to its physical properties of an ultra-wide bandgap (4.9 eV) and high breakdown voltage (8 MV/cm). In this study, we successfully prepared (001) β -Ga₂O₃ crystals doped with key impurities (including unintentional doping (UID)) such as Sn, Si, and Fe for *n*-type conductivity by using the EFG (Edge-defined Film-fed Growth) method. We conducted structural and optical characterization of β -Ga₂O₃ crystals doped with key impurities. XPS analysis indicated that characteristic peaks originating from Ga and O were commonly observed in all β -Ga₂O₃ crystals. The binding energy gradually decreased with the incorporation of dopants into the lattice. The Sn dopant was effectively employed and activated in the lattice of β -Ga₂O₃ crystals; however, Fe and Si dopants were barely incorporated into the lattice. XRD and Raman scattering analysis showed that the obtained β -Ga₂O₃ crystals had high crystal quality, and the crystal quality did not depend on different kinds of dopants. In UVF (UV fluorescence) measurements and RGB color analysis, UID, Si-, and Sn-doped Ga₂O₃ crystals showed intense blue luminescence; however, the Fe-doped Ga₂O₃ crystal showed pink luminescence. This trend was also observed from PL spectral analysis. UID, Si-, and Sn-doped Ga₂O₃ crystals show dominant blue (2.8~3.0 eV) and green luminescence (~2.4 eV, more dominant) originating from impurity levels of the donor-acceptor pair between O (donor) and Ga (acceptor) vacancies. This indicates that the luminescence between intrinsic impurity levels generated by the voids was not significantly affected by the dopant. However, Fe-doped in Ga₂O₃ crystals shows relatively intense red and IR region luminescence (consistent with the pink luminescence from UVF) with quenching of the green and blue luminescence. The PL quenching in the blue and green regions originated from the increase in non-radiative recombination due to the generation of trap states by the Fe dopant. In this study, we systematically analyzed the structural and optical properties of β -Ga₂O₃ crystals doped for *n*-type conductivity, and we look forward to the establishment of a series of non-destructive analytical techniques for the analysis of β -Ga₂O₃ crystals.

Key words β -Ga₂O₃, Edge-defined Film-fed growth, UID, Sn-doping, Si-doping, Fe-doping, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, Photoluminescence

주요 *n*형 전도성 도펀트 원소의 도핑에 따른 (001)면 β -Ga₂O₃ 단결정의 구조적 및 광학적 특성 분석

채민지, 서선영, 박미선, 정광희, 김정곤[†], 이원재[†]

동의대학교 신소재공학과, 부산, 47340

(2025년 2월 3일 접수)

(2025년 3월 5일 심사완료)

(2025년 3월 7일 게재확정)

요약 β -Ga₂O₃는 초광대역 밴드갭(4.9 eV)과 높은 항복 전압(8 MV/cm)의 물성을 가지므로 전력 소자 응용 분야에서 많은 주목을 받고 있는 반도체 소재이다. 본 연구에서는 (001)면의 UID(Unintentional doping) β -Ga₂O₃ 단결정과 *n*형 전도성 도펀트 원소인 Si(Silicon), Sn(Tin), Fe(Iron)를 첨가한 β -Ga₂O₃ 단결정을 EFG(Edge-defined Film-fed Growth) 법으로 성장시키는데 성공하였다. 도펀트 원소를 첨가한 β -Ga₂O₃ 단결정시편에 대해 결정의 구조적/광학적 분석을 실시하였다. 도펀트 원소를 첨가한 β -Ga₂O₃ 결정의 표면결합구조를 XPS 법을 통해 분석한 결과, Ga와 O 유래의 특성피크가 공통적으로 관찰되었으며, 도펀트 도입에 따른 결합에너지가 감소되는 경향을 보였다. 특히, Sn 도펀트를 첨가한 결정에서 강한 Sn 유래의 특

[†]Corresponding author

E-mail: kimjg@deu.ac.kr, leewj@deu.ac.kr

성피크가 관찰되었으나, Fe와 Si를 첨가한 결정의 경우 미약한 특성피크가 관찰되는 것으로 보아 극소량만이 도입된 것으로 보인다. XRD와 Raman 분광 분석결과, (001) 면의 β -Ga₂O₃ 단결정임이 확인되었다. 각 도펀트의 도핑에 따른 결정성은 두 측정법에 따라 다소 차이는 발생하였지만, 대체적으로 우수한 품질의 결정이 얻어졌으며, 도펀트에 첨가에 따른 결정품질의 변화는 크게 관측되지 않았다. 한편, 도펀트 원소를 첨가한 β -Ga₂O₃ 단결정시편에 대해 UVF(UV Fluorescence) 측정과 PL(Photoluminescence) 측정을 실시하였다. UVF 측정을 통한 시편의 발광색상 관찰에서는 UID를 포함한 Si-, Sn-doped β -Ga₂O₃ 시편에서 Blue 색 발광(B 값: min. 31~ max. 143)가 상대적으로 강한 발광이 공통적으로 나타났으며, Fe-doped β -Ga₂O₃ 시편에서는 핑크계열의 발광이 관측되었는데, 이는 가장 낮은 발광값을 가지는 Green 값(6) 대비 동일한 Red 값(32)과 Blue 값(31)으로 인한 빛의 가산혼합의 결과임을 확인하였다. PL 측정에서는 UID를 포함한 Si-, Sn-doped β -Ga₂O₃ 시편에서 Ga와 O의 공공이 생성하는 준위인 Donor-acceptor pair(DAP) 재결합에 의한 청색(2.8~3.0 eV)과 녹색(~2.4 eV) 영역대의 발광이 관찰되었으며, 청색보다는 녹색영역대의 발광이 지배적으로 나타났다. 이는 공공이 생성하는 고유한 불순물 준위 간의 발광특성이 도펀트 원소에 크게 영향을 받지 않음을 나타낸다. 반면, Fe-doped β -Ga₂O₃ 시편에서는 녹색영역대의 발광이 현저하게 감소하며 적색과 IR 영역의 발광이 상대적으로 높아진 것을 알 수 있는데, 이는 UVF 측정에서 핑크빛 발광을 보이는 결과와 일치함을 알 수 있다. Fe 도펀트의 경우, trap state 생성으로 인한 비방사형 재결합의 증가로 인해 청색 및 녹색 영역의 발광이 감소하였다. 본 연구에서는 *n*형 전도성을 위한 도펀트 원소를 첨가한 β -Ga₂O₃ 결정의 구조적/광학적 특성을 체계적으로 분석하였으며, 이를 통해 β -Ga₂O₃ 결정 분석을 위한 일련의 비파괴적 분석기법들이 정립되기를 고대한다.

1. 서 론

Ga₂O₃(Gallium oxide, 산화갈륨)은 넓은 밴드갭(~4.9 eV)과 뛰어난 열적 안정성으로 인해 차세대 전력 소자와 자외선 검출기 응용으로 주목받고 있는 소재이다[1-3]. 특히, monoclinic 상의 β -Ga₂O₃는 높은 전자 이동도와 큰 항복 전압(8 MV/cm)을 가지므로 고효율, 고전력 소자에 적합하다[4]. Ga₂O₃ 결정은 α , β , γ , δ , ϵ 의 5가지 결정 다형이 보고되었으며, 이 중 β 상이 열적으로 가장 안정한 상으로 Bulk 단결정 성장에서는 β -Ga₂O₃ 상이 주로 성장된다. Ga₂O₃의 대표적인 액상 성장법에는 EFG(Edge-defined Film-fed Growth), CZ(Czochralski), FZ(Floating Zone), VB(Vertical Bridgman) 법 등이 있으며, 그 중 EFG 법은 타 결정성장법에 비해 상대적으로 성장 속도가 빨라 대량 생산과 대구경 결정 성장에 유리하다[5]. 또한, 원료 증기 기반 단결정 성장방식의 SiC 및 GaN 등의 와이드 밴드갭 성장과는 다르게 용액 성장이 가능하기 때문에 빠른 성장 속도와 낮은 생산 비용으로 인한 경제적 장점이 크다.

β -Ga₂O₃의 응용분야가 되는 자외선 감지기, 수직 쇼트키 배리어 다이오드(SBD), 금속 산화물 반도체 전계 효과 트랜지스터(MOSFET)와 같은 고성능 소자로의 적용을 위해서는 높은 전기 전도성을 가진 고품질의 β -Ga₂O₃ 기판소재가 필요하다. 일반적인 β -Ga₂O₃ 기판은 Ga₂O₃ 소스 분말 내의 포함된 산소 공공과 다양한 불순물로 인해 *n*형 전도성을 보이는 것으로 알려져 있다. 도펀트 원소로 *n*형 전도성을 위한 Si와 Sn, 반절연성을 위한 Fe가 주로 사용되나, *p*형 전도성의 경우 deep-level에서 역캡터 전하의 self-localization이 강하므로 이를 구현하기가 어렵다는 문제점이 있다.

본 연구에서는 EFG(Edge-defined Film-fed Growth) 법을 통해 UID(Unintentional doping) 및 Sn, Si, Fe의 대표적인 *n*형 전도성 도펀트 원소를 첨가하여 β -Ga₂O₃

단결정을 성장을 수행하였다. UID 및 Si, Sn, Fe의 도펀트 원소를 첨가한 β -Ga₂O₃ 결정은 웨이퍼링 공정을 통해 15 mm × 15 mm × 0.6 mm 크기를 갖는 직사각형 형태의 시편으로 준비하였으며, 이들의 구조적/광학적 특성을 비파괴적 측정법을 통해 체계적으로 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 EFG법을 통해 *n*형 전도성을 위한 도펀트 원소를 첨가하여 β -Ga₂O₃ 단결정 성장을 실시하였다. Figure 1에 EFG법의 개략도를 나타냈다. 5 N 순도의 Ga₂O₃의 원료파우더에 도펀트 원소인 Sn, Si, Fe를 각각 ~0.1 mol% 이하의 양을 추가하여 준비하였으며, Ga₂O₃의 녹는점 근방의 ~1,800°C에서 성장을 실시하였다. 성장된 단결정의 성장방향과 성장주면(principal plane)은 [010]/(001)이며, Fe-doped된 결정의 경우 [010]/(100)이다. 결정 품질 개선 및 결정 내 응력풀림을 위해 성장된 β -Ga₂O₃ 단결정 잉곳은 모두 N₂ 분위기의 1,490°C에서 10시간 동안 열처리를 진행하였다. 성장된 β -Ga₂O₃ 단결정 내 도펀트 원소의 유무와 각 성분들의 화학적인 결합 상태를 확인하기 위해 XPS(X-ray Photoelectron

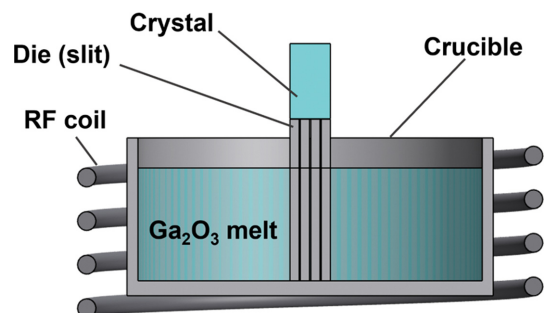


Fig. 1. Schematic of EFG method.

Spectroscopy, Al-K α source with 1,486.6 eV, *Thermo Fisher Scientific(K-Alpha)*) 분석을 실시하였으며, 각 샘플의 구조적 특성과 결정품질 분석을 위해 High-Resolution X-ray Diffractometer(HR-XRD, Cu-K α radiation with $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, *X'Pert-PRO MRD, PANalytical, Holland*) 장비를 이용하여 θ - 2θ scan mode로 $10^\circ \sim 80^\circ$ 구간에서 결정 상분석을 진행하였으며, scan range 0.5° , scan step 0.0015° 조건으로 Rocking curve scan 진행하여 결정 품질을 평가하였다. 라만 분광평가의 경우 여기광원 532 nm의 레이저를 β -Ga₂O₃ 기판시편의 (001) 면으로 조사한 후 되돌아 나오는 라만광을 수집하는 후방산란배치로 실온에서 측정을 실시하였다. N.A.(Numerical Aperture) 0.75를 가지는 배율 x50의 대물렌즈를 사용하여 효율적으로 라만산란광을 수집하고자 하였다. 라만분광기(*RamMics M532*, laser $\lambda = 532 \text{ nm}$)의 파수분해능은 0.5 cm^{-1} 로 계산되었다. 도펀트 첨가에 따른 각 샘플의 발광 기원을 조사하기 위해 UVF(UV Fluorescence, Homemade, $\lambda = 254 \text{ nm}$ (~4.9 eV) @room temperature)와 PL(Photoluminescence, *Maple II*, excitation laser: $\lambda = 325 \text{ nm}$ (3.8 eV) @room temperature) 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시편 준비

Figure 2에 각 도펀트 원소를 첨가하여 성장시킨 β -

Ga₂O₃ 단결정 잉곳 사진(상)과 이 잉곳의 (001) 면방향에 대해 절단하여 추출한 조각시편의 사진(하)을 나타냈다. 육안을 통한 각 잉곳의 색상은 UID, Fe-doped, Sn-doped, Si-doped β -Ga₂O₃ 순으로 도펀트 원소에 따라 투명, 연한 갈색, 연한 잿빛 코발트, 연한 파란색을 나타내었다. β -Ga₂O₃ 단결정 잉곳 사진(상)의 (A)~(D)의 사각형의 마커는 조각시편을 제작하기 위한 추출부위를 나타낸다. β -Ga₂O₃ 잉곳에서 추출한 UID(1종), Sn-doped(2종: Sn#1, Sn#2), Si-doped(2종: Si#1, Si#2) β -Ga₂O₃ 조각 샘플시편의 크기는 약 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ 이며, Fe-doped(1종) 샘플은 (001) 면에 맞추어 절단하여 약 $10 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 의 크기로 샘플을 추출하였다. 시편은 DMP 공정을 통해 양면 경면가공을 실시하여 준비하였다.

3.2. XPS 분석 결과

UID 및 도펀트 원소(Sn, Si, Fe)를 첨가한 β -Ga₂O₃ 단결정 시편의 표면 근방의 화학조성 및 결합상태를 조사하기 위해 XPS 분석을 진행하였다. XPS 분석 전 샘플 표면은 Ar ion으로 에칭하였으며, 스펙트럼의 보정은 284.8 eV의 C 1s 레벨 에너지의 부정형 중을 기준으로 실시하였다. Figure 3에 각 도펀트 별 β -Ga₂O₃ 샘플의 wide-scan 스펙트럼을 나타내었다. UID와 도펀트 원소를 첨가한 β -Ga₂O₃ 샘플에서 코어 레벨 O KLL Auger, O 1s, Ga LMM, Ga 3d, Ga 2p의 공통된 특성 피크가 관측되었으며[6], 도펀트 Sn이 첨가된 샘플에서는 500 eV

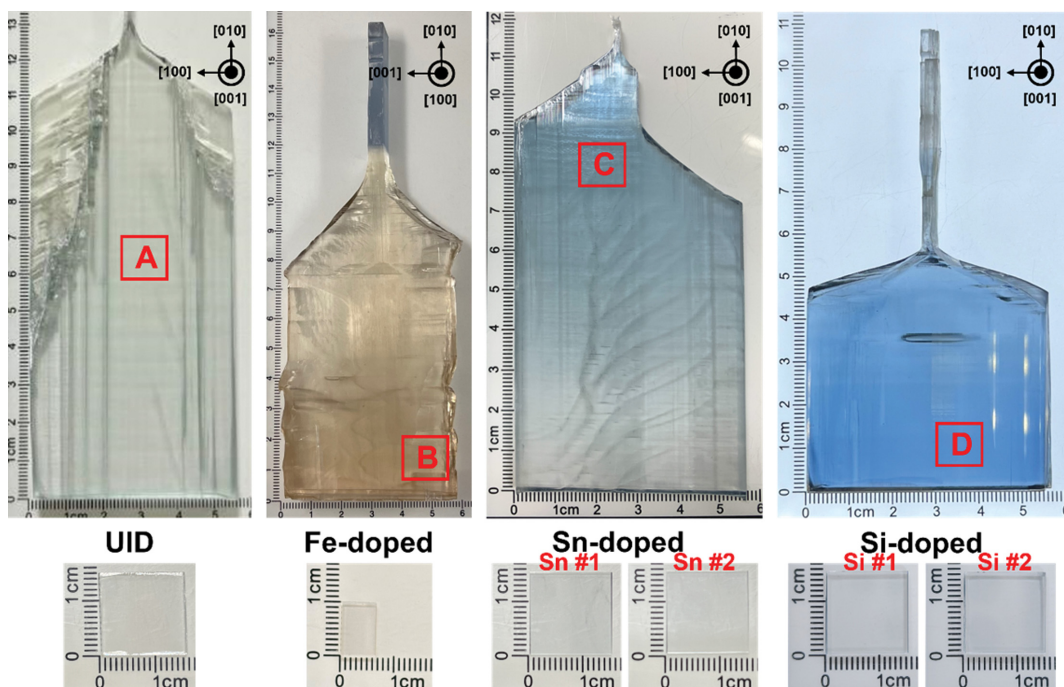


Fig. 2. The optical images of as-grown UID and Fe, Sn, Si-doped β -Ga₂O₃ ingots and their rectangle-shape samples.

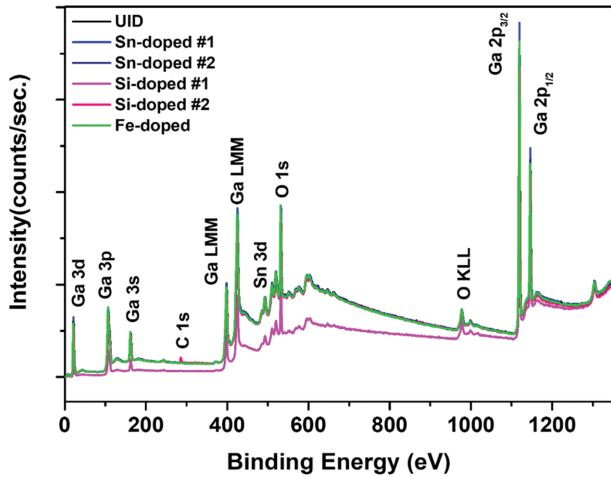


Fig. 3. The XPS spectra(wide-scan) of UID and Fe, Sn, Si-doped (001) β -Ga₂O₃ samples.

근처에서 Sn 3d의 특성 피크가 나타났다. Figure 4(a)~(i)는 Ga₂O₃의 특성 피크인 Ga 3d, Ga 2p, O 1s에 대해 UID 샘플과 각 도펀트 첨가 β -Ga₂O₃ 샘플의 narrow-scan을 비교한 스펙트럼을 나타냈다. Figure 4(d)~(f)에서 Ga 2p_{1/2}와 Ga 2p_{3/2}의 두 대칭 피크가 각각 1,145.3~1,146 eV와 1,118.4~1,119.1 eV 범위에 위치한다. 이 두 피크 사이 분리 에너지는 약 26.9 eV로 Ga₂O₃ bulk 단결정에서 보고된 값과 유사하다[7]. O 1s 피크는 Fig. 4(g)~(i)에 나타난 것과 같이 모든 샘플에서 531.1~531.9 eV에

위치하며, 이는 Ga₂O₃ 격자 내의 산소의 결합에너지에 해당된다[7]. Ga 3d의 결합에너지는 UID 샘플에서 21.1 eV로 나타났으며, Fig. 4(a)~(c)를 알 수 있듯이 도펀트의 도입에 따라 결합에너지가 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 도핑 원소의 전기 음성도 변화에 따른 결과로 예상할 수 있다. 각 원소의 전기음성도는 Ga(1.81), Fe(1.83), Sn(1.96), Si(1.90)으로 모두 Ga 원소의 전기음성도 보다 크며, 이러한 차이로 인해 Ga 주변의 전자가 약간 더 공유되거나, 전자 밀도가 국소적으로 증가함으로써 Ga 3d의 결합에너지가 소폭 감소하는 것으로 이해할 수 있다. 각 샘플의 Ga 3d의 결합에너지를 UID 샘플과 비교한 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. 각 스펙트럼의 종방향을 가로지르는 검은색 점선은 UID 샘플의 Ga 3d의 결합에너지를 나타낸다. 앞서 언급한 것과 같이 격자에 도펀트가 도입됨에 따라 결합에너지가 점차적으로 감소하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다.

한편, Fig. 6에 각 도펀트 별 특성 피크에 대한 narrow-scan 결과를 Shirley 함수와 Gaussian fit function을 사용하여 적절한 기준선을 조정하여 나타내었다. Figure 6(a)의 Fe 2p narrow-scan 스펙트럼에서 709~710 eV 범위에서 넓고 얇은 peak이 매우 미약하게 관찰됨을 알 수 있는데, 이를 통해 격자 내 Fe 도펀트가 극소량 도입되었다 볼 수 있다. Figure 6(b)~(c)에는 Sn 3d peak의 narrow-scan 스펙트럼을 나타내었다. 두 샘플 모두 484.8~484.9 eV의 Sn 3d_{5/2} peak과 492.3~492.4 eV의 Sn 3d_{3/2}

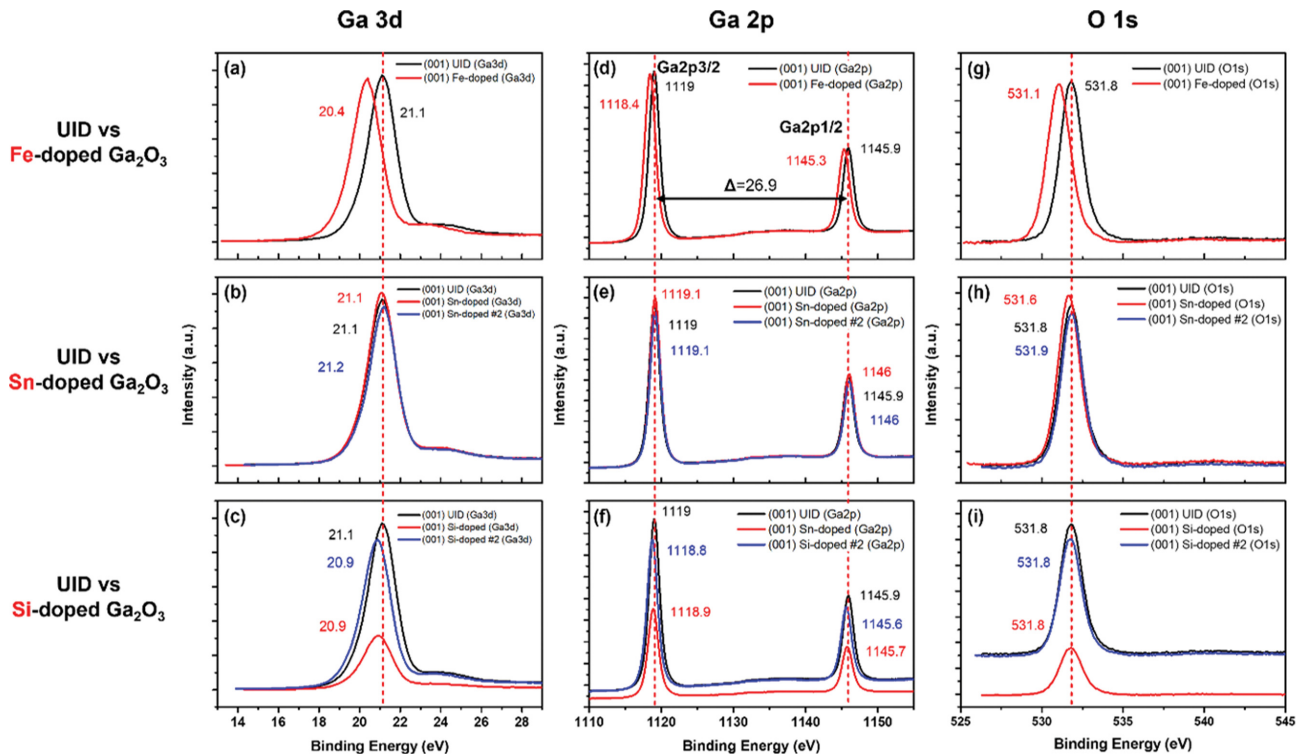


Fig. 4. The XPS spectra(narrow-scan) of UID and Fe, Sn, Si-doped (001) β -Ga₂O₃ samples.

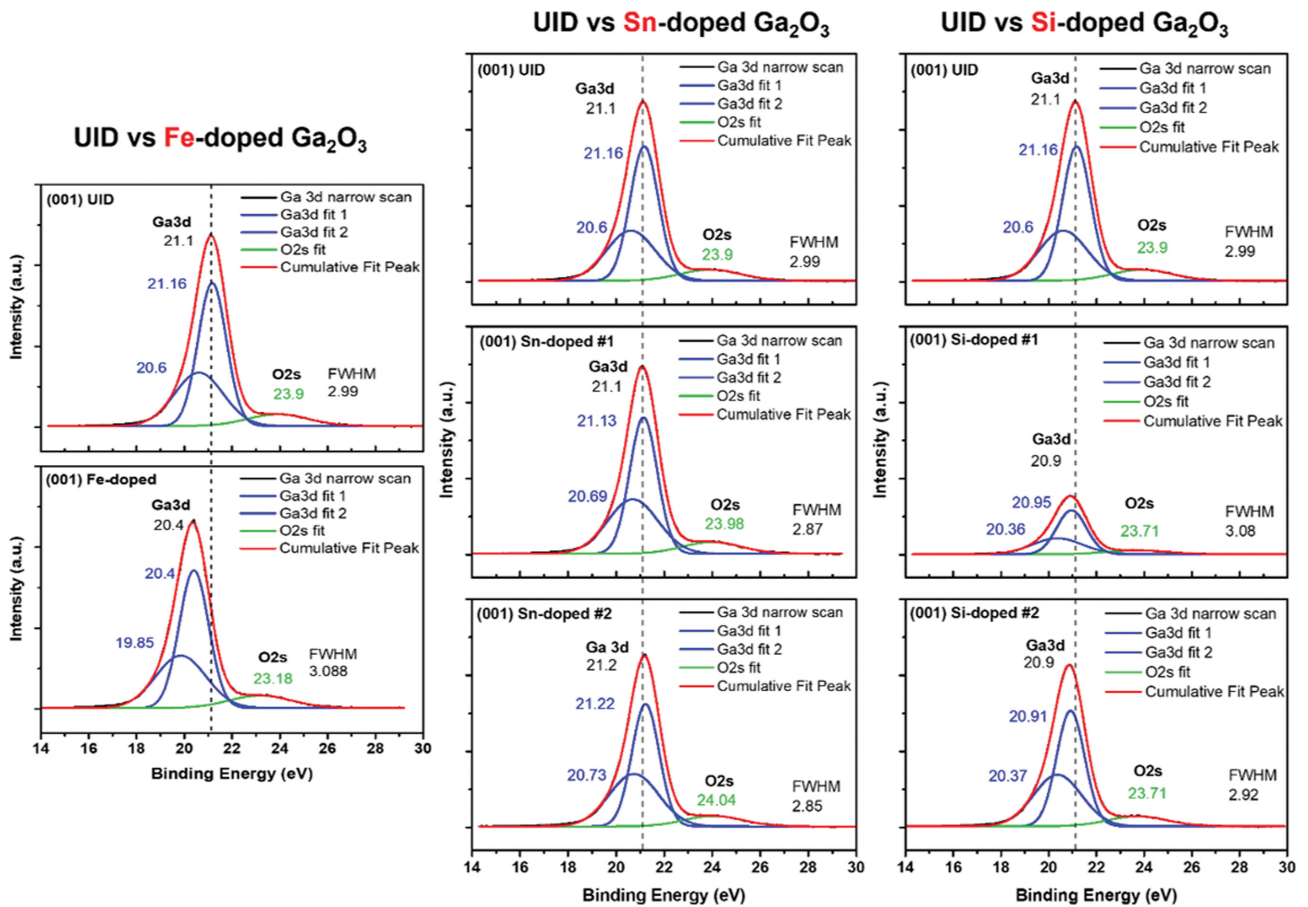


Fig. 5. The spectral deconvolution at Ga 3d spectra of UID and Fe, Sn, Si-doped (001) β -Ga₂O₃ samples.

2 peak이 나타난 것으로 보아 격자 내 Sn 도펀트가 도입된 것을 알 수 있다. Sn 3d_{5/2}와 Sn 3d_{3/2}의 결합에너지 차이는 약 7.5 eV로 Sn 금속 원소에서의 결합에너지인 8.4 eV보다 작은 값을 나타내며, 선행연구의 Sn-doped Ga₂O₃의 Sn 3d 결합에너지 값과 유사한 것을 알 수 있다[8]. Figure 6(d)-(e)에는 Si 2p peak의 narrow-scan 스펙트럼을 나타냈다. Best Fit 결과, Si 2p peak에 비해 Ga 3p의 peak이 우세하게 나타났다. 일반적으로 SiO₂의 경우 Si 2p의 결합에너지는 103.2~103.8 eV에서 관측되는 것으로 알려져 있는데[9], 103.1~103.8 eV 범위에서 강도가 낮은 브로드한 Si 2p의 peak이 관측되는 것으로 보아 Fe 결과와 마찬가지로 소량의 Si이 격자 내 도입된 것으로 볼 수 있다.

3.3. XRD 분석 결과

도펀트를 첨가한 각 β -Ga₂O₃ 샘플의 상분석과 결정품질 비교를 위해 XRD 법을 이용해 θ -2 θ scan과 Rocking curve mode scan을 진행하였다. Figure 7에 Ga₂O₃ 샘플에 대한 XRD의 θ -2 θ scan 결과를 나타내었다. UID, Sn- 및 Si-doped 샘플에서 (001), (002), (003), (004) 면의

회절각에 해당하는 15.82°, 31.81°, 48.42°, 66.29°에서 회절 peak이 관찰되었으며, 이를 통해 결정면이 (001) 면임을 확인하였다. Fe-doped 샘플의 경우 (002), (004) 면에 해당하는 회절 peak만이 관찰되었는데, 이 경우 monoclinic 구조의 회절 법칙에 따라 쌍정면으로 알려져 있는 (-101) 면일 가능성이 높다. 주면 (100) 면으로 성장시킨 Ga₂O₃ 결정에 대하여 (100) 면과 (001) 면 사이 각도인 약 76.3° 틸팅하여 절단하고 추출하였으나, (-101) 면 또한 (100) 면과 동일한 각도를 이루고 있어 (100) 면이 아닌 (-101) 면으로 샘플이 추출되었음을 알 수 있다. ω -scan을 통한 스펙트럼의 반치폭(FWHM, Full width at half maximum) 분석 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 모든 Ga₂O₃ 샘플에서 100 arcsec 이하의 비교적 양호한 결정 품질을 나타냈으며, UID(36 arcsec), Sn-doped(23~52 arcsec), Si-doped(49~78 arcsec), Fe-doped(94 arcsec) 샘플 순으로 반치폭 값이 소폭 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 Ga 사이트에 치환된 도펀트 원소의 원자반경 (혹은 이온반경)의 증가폭과 각 샘플내 존재하는 Ga과 O의 공공결함의 양에 기인하는 것으로 이해할 수 있다. Ga과 O의 원자반경(이온반경)이 136 pm(122 pm)과 48 pm(73 pm)이며, 도펀트의 Si, Sn, Fe가 각각 111 pm(111 pm),

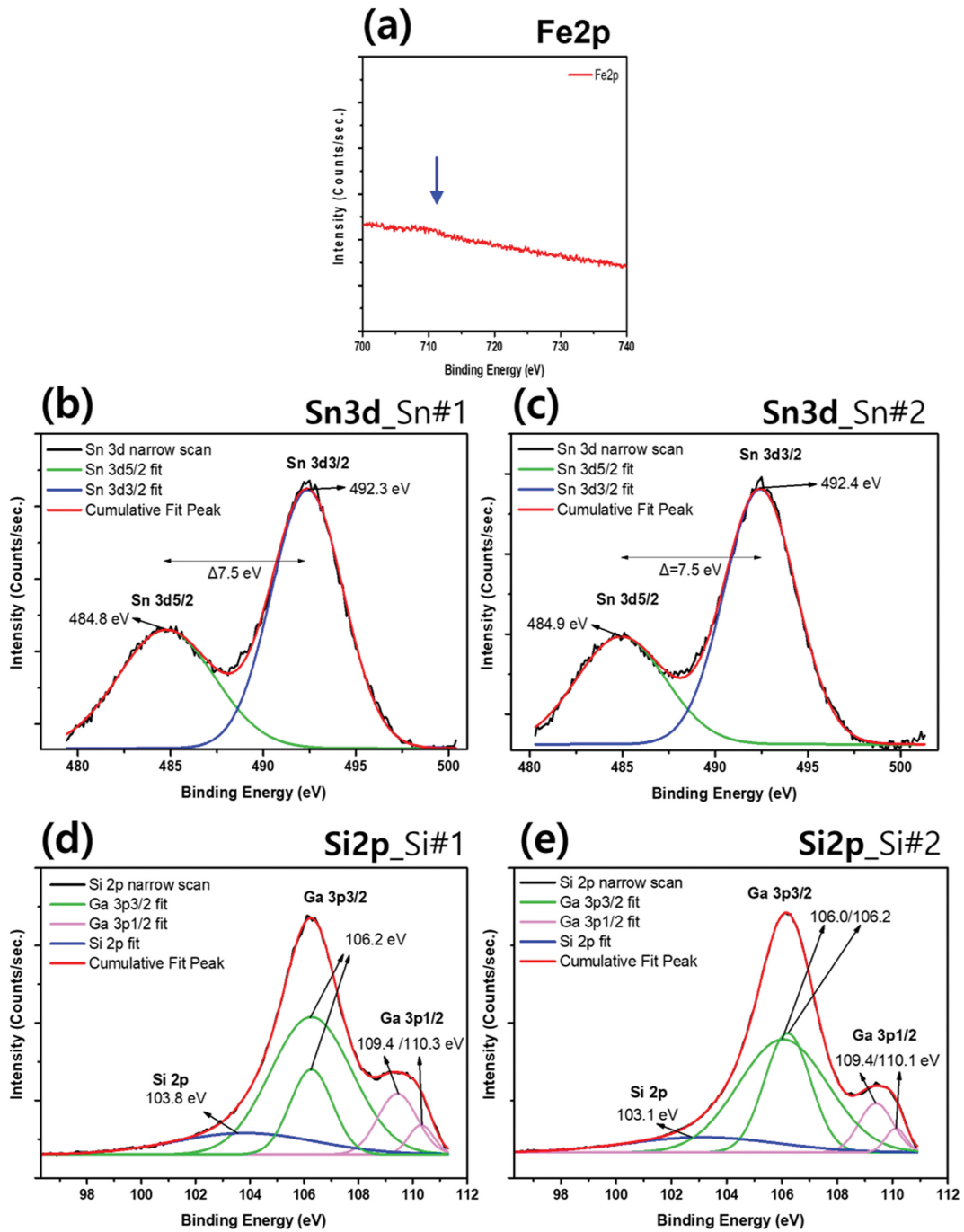


Fig. 6. Best fitting results of XPS spectra at (a) Fe 2p, (b) Sn 3d (Sn#1), (c) Sn 3d (Sn#2), (d) Si 2p (Si#1), and (e) Si 2p (Si#2).

145 pm(140 pm), 156 pm(124 pm)이므로 대부분의 도펀트는 Ga 사이트에 치환될 것을 예상할 수 있다.

3.4. 라만산란 분석 결과

각 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 샘플의 구조적 특성과 추가적인 결정품질을 분석하기 위해 라만 산란 분석을 실시하였다. 도펀트를 첨가한 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 샘플의 라만스펙트럼을 UID 샘플의 라만스펙트럼과의 비교를 위해 겹쳐서 나타냈다. Monoclinic

결정구조를 가지는 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 는 $C_{2h}(2/m)$ 공간군에 속하며, Γ 점($k=0$)에서 계산된 포논모드는 $\Gamma = 10A_g + 5B_g + 10B_u + 5A_u$ 로 나타난다[10]. 이 중 Γ 점에서의 광학 포논 모드(Optical phonon mode)는 $\Gamma_{\text{opt}} = 10A_g + 5B_g + 8B_u + 4A_u$ 이다. $10A_g + 5B_g$ 는 라만활성모드(Raman active mode, 라만분광법에서 관찰됨)에 해당하며, $8B_u + 4A_u$ 는 적외활성모드(Infrared active mode, 적외분광법에서 관찰됨)이다[11].

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 단결정 결정의 기본 진동모드는 저파수(< 300

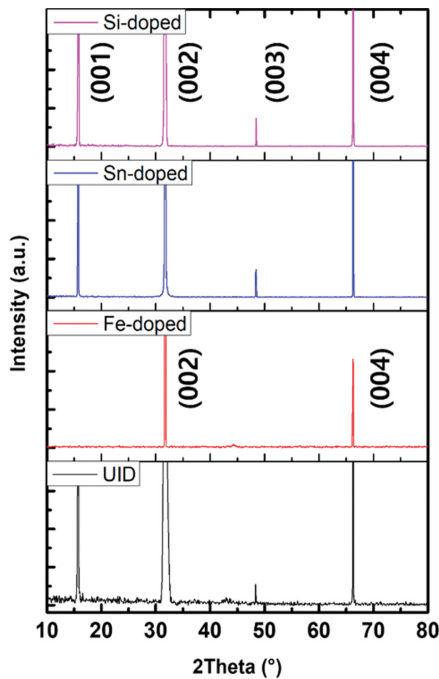


Fig. 7. XRD spectra from θ - 2θ scan of UID and Fe-, Sn-, Si-doped (001) β -Ga₂O₃ samples.

cm^{-1}), 중파수($300\sim 500\text{ cm}^{-1}$), 고파수($> 500\text{ cm}^{-1}$)의 세 가지 구간으로 나누어서 분석할 수 있다[10]. 저파수 모드에서 관찰되는 $A_g(1)\sim A_g(3)$, $B_g(1)$ 및 $B_g(2)$ 모드의 경우 Ga_2O_3 사슬의 진동완화(release) 및 전이(translation)와 관련이 있으며, 격자의 장주기성과 관련이 있으므로 결정성 평가의 지표로 활용될 수 있다. 중파수 모드에서

관찰되는 $A_g(4)\sim A_g(6)$ 및 $B_g(4)$ 모드는 Ga_2O_3 및 Ga_2O_6 의 변형(deformation)과 관련이 있다. $A_g(7)$ 모드는 Ga_2O_3 의 신축진동(stretching) 및 굽힘진동(bending)과 관련이 있다. 또한 고파수 모드에서 관찰되는 $A_g(8)\sim A_g(10)$ 및 $B_g(5)$ 모드는 Ga_2O_3 사면체의 신축진동과 굽힘진동에 기인한다[10].

본 연구에서는 11개의 라만 활성 모드인 $B_g(2)$, $A_g(2)\sim A_g(7)$, $B_g(4)$, $A_g(8)$, $B_g(5)$, $A_g(10)$ 밴드가 관측되었으며, 이는 앞서 보고된 β -Ga₂O₃ 결정에서 관찰가능한 포논밴드와 일치한다[10-12]. 라만스펙트럼에서 관측되는 광학 포논밴드는 β -Ga₂O₃ 결정의 면방위와 레이저의 편광방향에 크게 의존하게 된다. Figure 9(a)~(c)에 각 도펀트 별 β -Ga₂O₃ 샘플에서 관측된 라만 스펙트럼을 나타낸다. 관측된 라만 스펙트럼의 포논밴드 위치와 강도(타 포논밴드 대비 비약적으로 강한 $A_g(3)$ 가 출현)로부터 모든 Ga₂O₃ 샘플은 면방위는 (001) 면임을 알 수 있다. 관측된 포논밴드 중 475 cm^{-1} 의 밴드는 $A_g(7)$ 과 $B_g(4)$ 의 중첩된 밴드로 각 O 원자(O_{II} 와 O_{III})의 진동양식은 같으나 크기가 다르다.

각 도펀트에 첨가에 따른 β -Ga₂O₃ 결정의 포논밴드 강도는 $\sim 417\text{ cm}^{-1}$ 에 관측되는 $A_g(6)$ 포논밴드의 강도를 기준으로 강도 정규화(Intensity normalization)를 실시하여 비교하였다. Figure 9(a)~(c)에서 보듯 UID 샘플의 라만스펙트럼과 비교해 도펀트를 첨가한 β -Ga₂O₃ 샘플의 몇몇 포논밴드에서 현저한 라만강도의 변화가 관찰되었다. Figure 9(a)에 UID Ga₂O₃ 샘플 대비 Fe-doped Ga₂O₃ 샘플(Fig. 9(a))과 Sn-doped Ga₂O₃ 샘플(Fig. 9(b))에서 $B_g(2)$, $A_g(5)$, $B_g(5)$ 포논밴드의 강도가 증대되었으

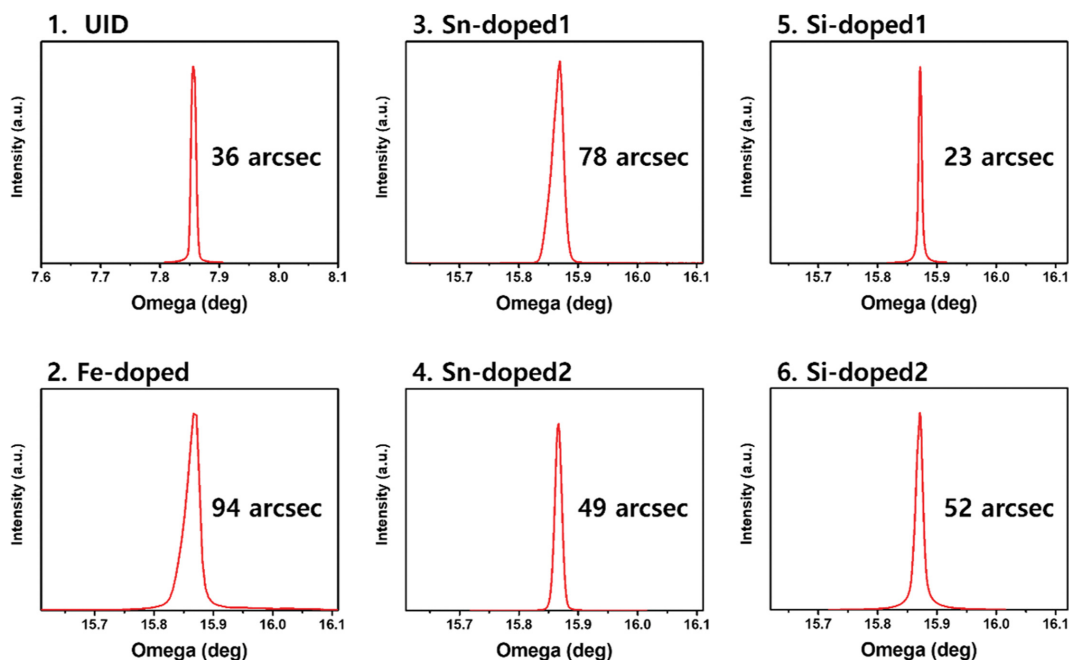


Fig. 8. XRD ω -rocking curve and FWHM of UID and Fe, Sn, Si-doped (001) β -Ga₂O₃ samples.

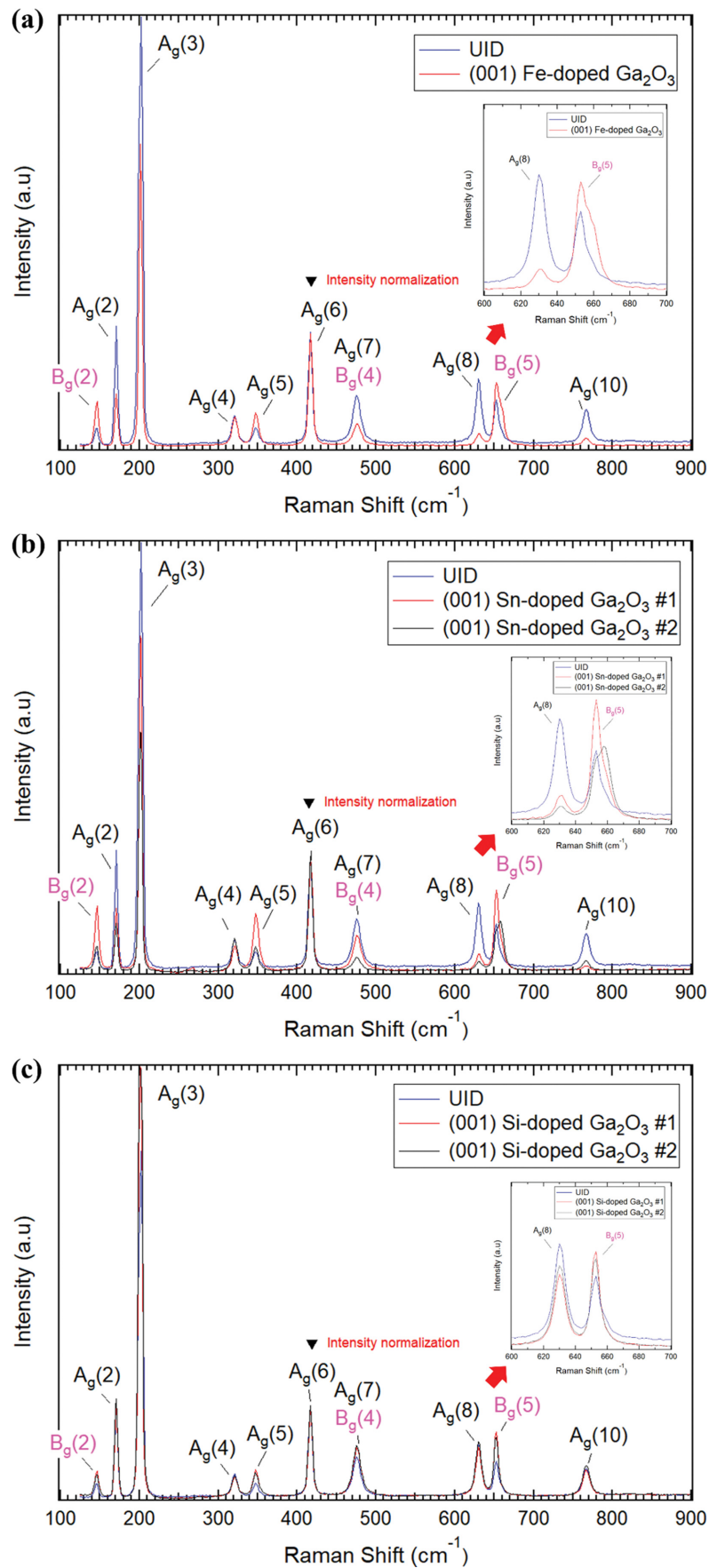


Fig. 9. Room temperature Raman spectra (a) Fe, (b) Sn, (c) Si-doped (001) β -Ga₂O₃ samples compared with UID β -Ga₂O₃ sample.

Table 1

 Lorentzian best fitting result for FWHM of A_g(3) phonon band from UID and Fe-, Sn-, Si-doped (001) β -Ga₂O₃ samples

| Sample | UID | Sn-doped#1 | Sn-doped#2 | Si-doped#1 | Si-doped#2 | Fe-doped#2 |
|--------------------------|-----|------------|------------|------------|------------|------------|
| FWHM (cm ⁻¹) | 6.4 | 4.1 | 4.8 | 5.3 | 6.2 | 4.4 |

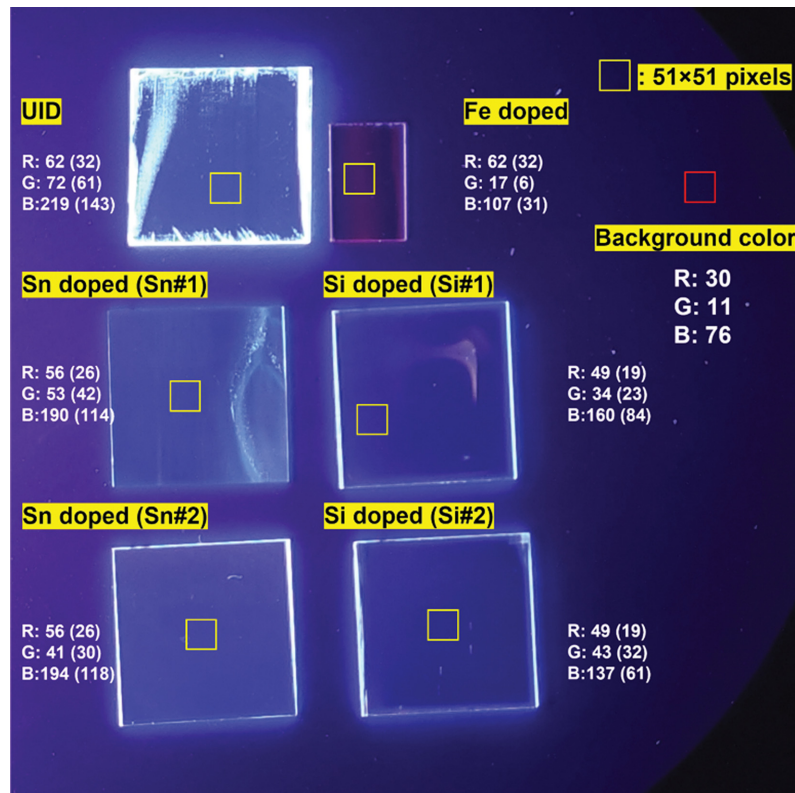
며, 반대로 A_g(2), A_g(3), A_g(7)+B_g(4), A_g(8), A_g(10) 포논밴드의 강도가 감소된 것을 알 수 있다. 반면, Fig. 9(c)의 Si-doped Ga₂O₃ 샘플에서는 A_g(3), A_g(5), A_g(7)+B_g(4), B_g(5)의 강도는 높아졌고, A_g(2), A_g(4), A_g(8) 및 A_g(10)의 강도 변화는 거의 없었다.

β -Ga₂O₃ 샘플의 라만 스펙트럼에서 가장 강하게 관측되며 격자의 장주기성(결정품질)을 반영하는 A_g(3)의 포논밴드에 대해 Lorentzian형 함수를 이용한 피팅을 통해 얻은 스펙트럼 반치폭(FWHM)은 Table 1에 나타난 것처럼 UID, Sn-doped, Si-doped 및 Fe-doped Ga₂O₃ 샘플 순으로 6.4 cm⁻¹, 4.1~4.8 cm⁻¹, 5.3~6.2 cm⁻¹, 4.4 cm⁻¹로 얻어졌다. 라만 장비의 파수분해능(0.5 cm⁻¹)을 고려했을 때 이러한 파수 차이는 샘플의 결정성을 반영하는 값이며, XRD 분석결과와는 차이가 있으나 이는 분석장비 간의 공간분해능 차이에 의한 샘플링영역에 차이에 크게 의존한다고 할 수 있다. 한편, 모든 샘플의 A_g(3)의 포논밴드 중심 파수는 ~201 cm⁻¹로 거의 동일하게 얻어졌으며, 이는 도펀트 원소 첨가에 따른 격자 내부의 응력상태의 변화가 거의 없는 것을 시사한다.

Fe-doped와 Sn-doped 샘플의 경우 UID 샘플과 비교해 ~650 cm⁻¹ 근처의 B_g(5) 포논밴드의 peak broadening이 현저하게 나타나는 것을 알 수 있다. Fe-doped와 Sn-doped 샘플의 스펙트럼 우측상단에 해당영역을 확대해서 나타내었다. B_g(5) 포논밴드는 Ga₄O₄ 단위의 Ga₁(O_{II})₂ 결합의 비대칭 신축진동에 해당된다고 알려져 있는데[12], 이를 토대로 도펀트 Fe와 Sn 원소의 도핑에 따른 Ga₁O₄ 사면체 결합의 진동이 완화(결정성 저하)되면서 peak broadening이 발생한 것을 추측할 수 있다. 반면, UID 샘플에서 관측된 각 포논밴드의 폭과 비교해볼 때, Si-doped 샘플에서 각 포논밴드의 broadening이 관측되지 않는 것(A_g(3) 포논밴드의 반치폭이 동일)을 볼 수 있다. 이는 XPS 측정결과에서 보듯 격자내 Si이 거의 도입되지 않아 Ga₂O₃ 격자진동에 영향을 미치지 않았음을 추측할 수 있다.

3.5. UVF 및 PL 분석 결과

UVF(UV Fluorescence) 분석을 통해 도펀트 원소가


 Fig. 10. UVF image of UID and Fe-, Sn-, Si-doped (001) β -Ga₂O₃ samples.

첨가된 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 샘플의 발광특성을 조사하였다. UVF 측정의 경우, 측정 시편이 가지는 밴드갭 에너지 보다 높은 에너지의 UV광을 시편에 조사하여 시편의 발광을 측정하는 방법으로 시편의 발광에 따른 색상정보를 취득할 수 있는 빠르고 쉬운 비파괴 측정법으로 외부 빛을 차단한 암실에서 측정을 실시한다[13]. Figure 10에 UID와 Fe, Sn, Si 도펀트를 첨가한 Ga_2O_3 샘플에 254 nm 파장(에너지 ~ 4.9 eV)의 여기광원을 조사해 얻은 UVF 광학이미지와 이미지프로세싱 소프트웨어(Paint.net 5.1.2, free software)를 이용한 51×51 픽셀의 영역에 대한 RGB 색상의 평균값을 추출하여 표시하였다. 색상 추출 영역은 되도록이면 시편의 중앙부와 색상이 선명하게 나타나는 부분을 선정하였다. 배경색상의 간섭을 배제하기 위해 배경의 색상값을 얻었고, 각 샘플의 RGB 값에서

이 값을 뺀 보정된 색상값(괄호 안에 기재)으로 나타내었다.

카메라의 이미지 센서에서 픽셀이 표현하는 색의 밝기 범위는 RGB 값(HSV, $L^*a^*b^*$ 값등)으로 표현할 수 있으며, 이미지의 밝기가 가장 어두운 경우(black image) $\text{RGB} = 0,0,0$ 이며 밝기가 가장 밝은 경우(white image) $\text{RGB} = 255,255,255$ 이다. 이미지의 색상은 256 단계의 RGB의 밝기레벨로 표현이 가능하다. 모든 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 샘플의 발광 색상은 Blue의 밝기값 범위가 Min. 31~Max. 143로 전반적으로 blue 값이 상대적으로 높으며, Red의 밝기값 범위가 Min. 6~Max. 61에 있으므로 Blue 영역의 색상이 지배적으로 나타남을 알 수 있다. 반면, Fe-doped 샘플의 경우, 타 샘플과 비교해 가장 낮은 Blue 값(31)과 Green 값(6)을 가지며, Blue 값(31)과 red 값

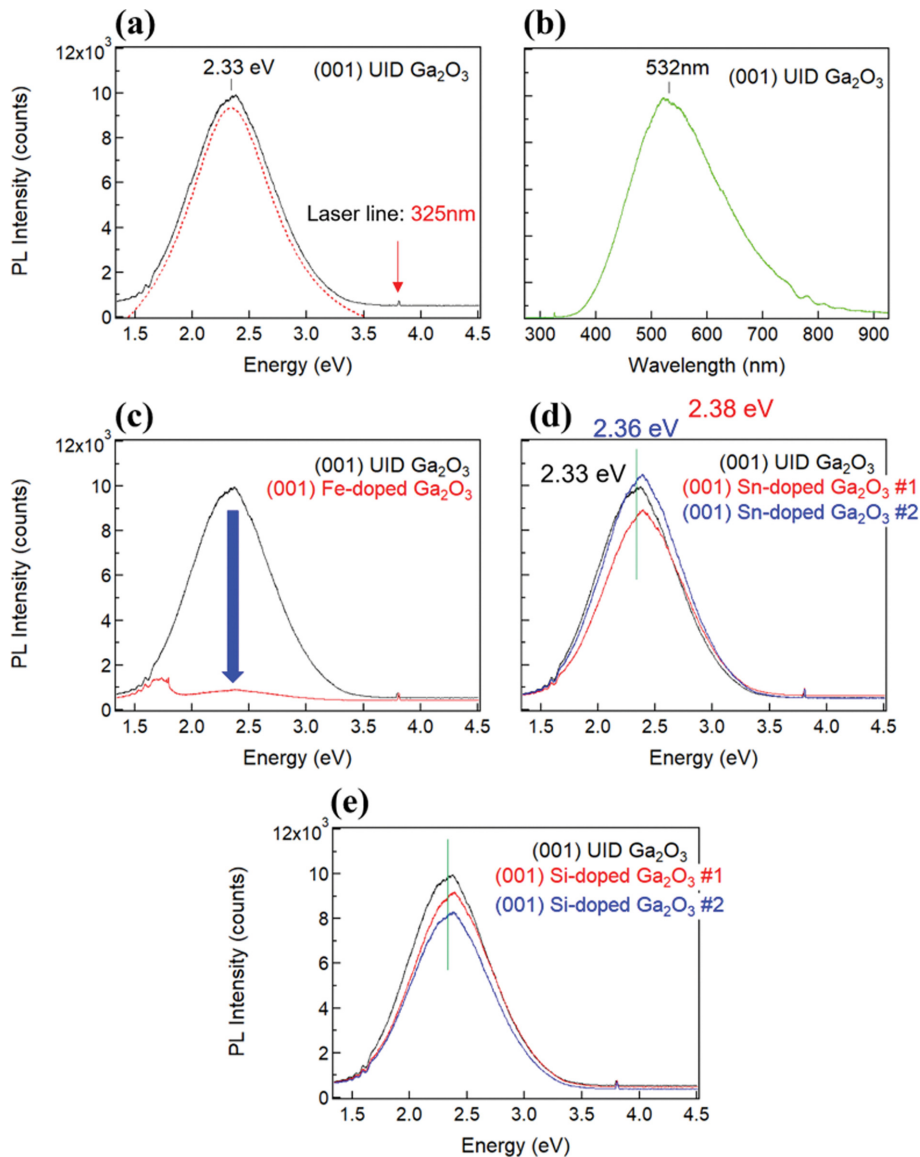


Fig. 11. Room temperature PL spectra at (a) UID (x-axis: unit eV) (b) UID (x-axis: unit nm), (c) Fe-doped, (d) Sn-doped, (e) Si-doped (001) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ samples compared with that of UID.

(32)이 거의 일치하므로 Blue와 Red의 빛의 가산혼합에 의한 핑크빛 계열의 발광색을 나타내는 것을 알 수 있다.

도펀트 원소별 β -Ga₂O₃ 샘플의 발광 특성을 비교하기 위해 PL 측정을 실시하였다. 상온에서 밴드갭 이하의 에너지(below-gap)를 갖는 여기광원($\lambda = 325$ nm, 3.82 eV)을 조사하여 취득한 PL 스펙트럼을 Fig. 11(a)~(e)에 나타냈다. 모든 PL 스펙트럼상에 여기광원의 에너지 대역인 3.8 eV(325 nm)에 광원 peak이 샤프하게 관측된다. 분석 결과 UID(Fig. 11(a) and Fig. 11(b)), Sn-(Fig. 11(d)), Si-doped된 샘플(Fig. 11(e))에서 1.5 eV(826 nm)~3.5 eV(354 nm)의 적외선과 자외선 영역을 모두 커버하는 브로드한 PL 스펙트럼이 얻어졌으며, 중심 파장 $\lambda = 532$ nm(2.33 eV)에 해당하는 녹색 영역이 지배적인 발광 밴드가 얻어졌다. 그러나 Fe-doped 샘플(Fig. 11(c))에서는 타 샘플에서 현저하게 관측되는 녹색 영역 부근의 발광 밴드는 급격히 감소하였고 ~1.8 eV 근방의 붉은색 대역 및 적외선 대역의 발광이 상대적으로 높게 나타난 것을 알 수 있다.

일반적으로 Ga₂O₃ 결정에서 관측되는 발광 밴드는 UV luminescence, Blue luminescence와 Green luminescence의 3가지이다. UV 영역(3.2~3.6 eV)에서의 발광은 전도대의 자유전자와 Self-trapped holes(STHs)의 재결합에 의해 나타나며 이는 Ga₂O₃ 결정의 고유 특성에 해당한다[14]. Figure 12에서 보듯 청색 영역(2.8~3.0 eV) 및 녹색 영역(약 2.4 eV)의 발광은 Donor-acceptor pair(DAP) 재결합에 의해 주로 나타나며, donor는 산소 공공(V_O) 또는 침입형 Ga(Ga_i), acceptor는 Ga 공공(V_{Ga}) 또는 갈륨-산소 공공 쌍($V_{Ga}-V_O$)의 점결함의 유래로 알려져 있다[15].

모든 Ga₂O₃ 샘플에서 관측된 지배적인 녹색발광의 기원은 밴드갭 내 생성된 V_O , V_{Ga} 유래의 공공결함 증가에 의한 결함 준위로부터의 발광이라는 것을 알 수 있다. 따라서, UID, Sn-doped, Si-doped Ga₂O₃ 샘플에서 지배적으로 관측되는 녹색 발광은 V_O , V_{Ga} 공공과 같은 고유결함이 만드는 불순물 준위 간의 발광이며 Ga₂O₃에

첨가된 도핑 원소에 크게 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 하지만, 특이하게도 Fig. 11(c)에서 보듯이 Fe-doped Ga₂O₃ 샘플에서는 약 ~2.0 eV(~620 nm) 범위에 걸쳐 약한 적색 영역대와 적외선 영역대 사이의 발광이 관찰되며 타 β -Ga₂O₃ 샘플에서 관측되는 녹색발광이 현저하게 감소(PL quenching)한 것을 볼 수 있다. Fe 도펀트의 경우 밴드갭 내 deep-acceptor level을 형성하여 Ga₂O₃의 전기적 특성을 반절연 상태로 변환시키는데 이는 Fe 원자가 β -Ga₂O₃ 내 trap state를 형성하며, 비방사형 재결합(non-radiative recombination)경로를 증가시키기 때문이다. 이러한 trap state는 발광 효율을 감소시키는 주요 요인으로 작용하므로 Fe-doped 샘플에서는 PL peak 강도가 다른 샘플에 비해 확연히 낮게 나타난다[16]. UVF 측정 결과와 동일하게 Fe-doped Ga₂O₃ 샘플에 관측된 적색 및 적외선 대역의 발광은 전도대의 전자가 Fe가 만드는 trap state에 의한 비방사형 재결합은 물론, 이 trap state(0.8~1.0 eV)에서 방출된 전자가 Donor-acceptor pair(DAP, ~2.4 eV) 혹은 Ga과 O가 만드는 공공 결함 준위(2.0~3.0 eV)로 relaxation되면서 적색(~600 nm) 및 적외선대역의 발광을 보이는 것으로 이해할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 UID단결정을 포함한 *n*형 전도성을 위한 도펀트인 Si, Sn, Fe를 첨가한 (001) β -Ga₂O₃ 단결정의 구조적/광학적 특성을 체계적으로 분석하였다. XPS 분석결과, 도펀트 Sn 유래의 특성피크가 관찰되었으나, 도펀트 Fe와 Si의 경우 미약한 특성피크가 관찰되는 것으로 보아 극소량만이 Ga₂O₃ 격자에 도입된 것으로 보인다. UID 샘플과의 비교 시 도펀트 원소 도입에 따라 결함에너지가 감소하는 경향을 보였다. XRD와 Raman 산란 분석을 통해 (001) 면의 β -Ga₂O₃ 단결정이 성공적으로 얻어진 것을 확인하였으며, 각 도펀트 원소의 도핑

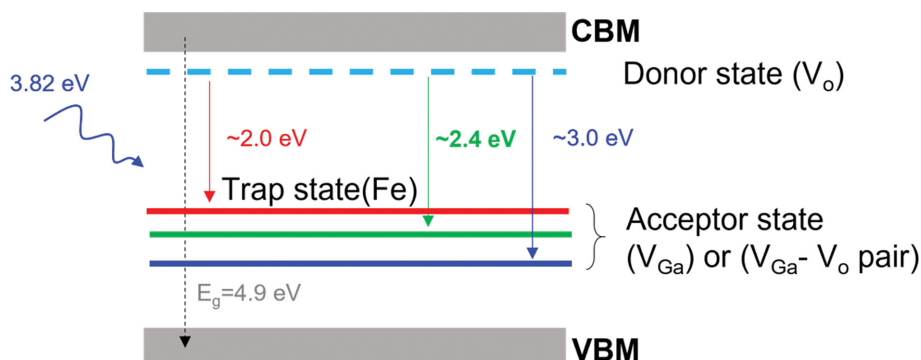


Fig. 12. Schematic diagram of red, green and blue emissions.

에 따른 결정품질에는 큰 변화가 관측되지는 않았다. (001) β -Ga₂O₃ 단결정시편의 UVF 측정에서는 UID, Si-, Sn-doped 샘플에서 Blue 색 계열의 UVF가 지배적으로 관찰되었으며, Fe-doped 시편에서는 Red와 Blue가 만드는 빛의 가산혼합 색상인 핑크색 계열의 발광이 관측되었다. PL 측정에서는 UID를 포함한 Si-, Sn-doped β -Ga₂O₃ 시편에서 Ga와 O의 공공이 생성하는 준위인 Donor-acceptor pair(DAP) 재결합에 의한 청색(2.8~3.0 eV)과 녹색(~2.4 eV) 영역대의 발광이 관측되었으며, 녹색영역대의 발광이 지배적으로 나타났다. 한편, Fe-doped β -Ga₂O₃ 샘플에서는 적색과 UV 대역의 발광이 상대적으로 높아진 것을 알 수 있는데, 이는 UVF 측정결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 비파괴 분석 방법을 도입하여 *n*형 전도성 실현을 위한 도펀트 원소에 따른 (001) β -Ga₂O₃ 단결정의 구조적/광학적 특성 변화와 그 메커니즘에 대해 설명하였다. 본 연구에서 우리가 수행한 분석결과와 분석방향이 β -Ga₂O₃ 단결정을 활용한 고성능 전력소자 및 광학소자 설계에 중요한 기초 자료로 활용될 수 있기를 기대하는 바이다.

감사의 글

이 논문은 2024년도 동의대학교 연구년 지원, 2024년 교육부의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구시설 장비진흥센터의 지원(No. 2019R1A6C1010045)과 2024년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-나노 및 소재기술개발사업의 지원(2021M3H4A3A01061784)과 2024년 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원(P0012451, 2024년 산업혁신인재성장지원 사업)을 받아 수행된 연구임.

References

- [1] M. Higashiwaki and G.H. Jessen, "Guest Editorial: The dawn of gallium oxide microelectronics", Appl. Phys. Lett. 112 (2018) 060401.
- [2] S. Zhang, X. Lian, Y. Ma, W. Liu, Y. Zhang, Y. Xu and H. Cheng, "Growth and characterization of 2-inch high quality β -Ga₂O₃ single crystals grown by EFG method", J. Semicond. 39 (2018) 083003.
- [3] J.B. Varley, H. Peelaers, A. Janotti and C.G. Van de Walle, "Hydrogenated cation vacancies in semiconductor oxides", J. Phys.: Condensed Matter, 23 (2011) 334212.
- [4] 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.
- [5] M. Higashiwaki and S. Fujita, "Gallium oxide: Materials properties, crystal growth, and devices", Springer Nature 293 (2020) 60.
- [6] X. Yang, X. Du, L. He, D. Wang, C. Zhao, J. Liu, J. Ma and H. Xiao, "Fabrication and optoelectronic properties of Ga₂O₃/Eu epitaxial films on nanoporous GaN distributed Bragg reflectors", J. Mater. Sci. 55 (2020) 8231.
- [7] G. Schön, "Auger and direct electron spectra in X-ray photoelectron studies of zinc, zinc oxide, gallium and gallium oxide", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 2 (1973) 75.
- [8] P. Mandal, S. Kumar, A. Pandey, L. Katariya, A. Mondal and A. Bag, "Unveiling structural and optical properties of Sn-doped β -Ga₂O₃: A correlation of experimental and theoretical observations", Mater. Sci. Eng.: B 302 (2024) 117266.
- [9] G. Lee, R. Park and R.B.K. Chung, "Understanding the electrical property of Si-doped β -Ga₂O₃ via thermal annealing process", J. Microelectron. Packag. Soc. 27 (2020) 19.
- [10] D. Dohy, G. Lucazeau and A. Revcolevschi, "Raman spectra and valence force field of single-crystalline β -Ga₂O₃", J. Solid State Chem. 45 (1982) 180.
- [11] T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, Y. Itoh, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui and T. Honda, "Polarized Raman spectra in β -Ga₂O₃ single crystals", J. Crystal Growth 401 (2014) 330.
- [12] K. Zhang, Z. Xu, S. Zhang, H. Wang, H. Cheng, J. Hao, J. Wu and F. Fang, "Raman and photoluminescence properties of un-/ion-doped β -Ga₂O₃ single-crystals prepared by edge-defined film-fed growth method", Phys. B: Condensed Matter 600 (2021) 412624.
- [13] S.M. Jeong, J.Y. Yoon, H.S. Choi, D.S. Byeon, E. Jung, Y.J. Kwon, J. Kim, W.S. Seo and M.H. Lee, "Investigation of SiC polytypes for PVT process control using ultraviolet fluorescence technique", Meet. Abstr. MA2016-01 (2016) 1260.
- [14] H. Tang, N. He, Z. Zhu, M. Gu, B. Liu, J. Xu, M. Xu, L. Chen, J. Liu and X. Ouyang, "Temperature-dependence of X-ray excited luminescence of β -Ga₂O₃ single crystals", Appl. Phys. Lett. 115 (2019) 071904.
- [15] M.D. McCluskey, "Point defects in Ga₂O₃", J. Appl. Phys. 127 (2020) 101101.
- [16] R. Sun, Y.K. Ooi, P.T. Dickens, K.G. Lynn and M.A. Scarpulla, "On the origin of red luminescence from iron-doped β -Ga₂O₃ bulk crystals", Appl. Phys. Lett. 117 (2020) 052101.