

GaP 단결정의 성장과 특성에 관하여

On the Growth and Properties of GaP Single Crystals

김 선 태*
(대전공업대학 재료공학과)
문 동 찬
(광운대학교 전자재료공학과)

Seon Tai KIM*
(Dept. of Materials Eng., Taejon National Univ. of Tech. Taejon 300-172)
and
Dong Chan MOON
(Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ. Seoul 139-701)

ABSTRACT

The GaP crystals are growth by Synthesis Solute Diffusion(SSD) method and its properties are investigated. Etch pits density along vertical direction of ingot is increased from $3.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ of first freeze to $2.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ of last freeze part. The carrier concentration and mobilities are measured to $197.49 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ and $6.75 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ at room temperature. The temperature dependence of optical energy gap is empirically fitted to $E_g(T) = 2.3383 - (6.082 \times 10^{-4})T^2 / (373.096 + T) [\text{eV}]$. Photoluminescence spectra measured at low temperature are consist with sharp line-spectra near band-gap energy and radiative recombination between shallow Si-donor to Zn-acceptor and its phonon replica, and broad emission spectra at 1.8932eV originated to $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{P}}$ pair emission. The infrared absorption in GaP is cause to phonon coupling modes of TO, LO, LA, TA_1 , TA_2 and vibration modes of Ga_2O , Si-donor and Zn-acceptor, respectively.

1. 서 론

III-V족 화합물반도체 GaP는 적색, 황색 및 녹색의 빛을 방출하는 발광다이오드를 제작하기 위한 소재로 사용되고 있다. GaP는 용점이 1465°C 이고, 용점에서 증기압이 높은 관계로 양질의 단결정을 얻기가 곤란하다. 통상적으로 고

압 LEC법으로 성장된 GaP결정은 쌍정과 같은 결정결함이 다수 존재하여 이로부터 제작되는 발광소자의 동작특성이 저하되는 문제가 있으므로 LEC법으로 성장한 GaP기판위에 LPE법 또는 VPE법으로 n형층을 성장시킨 다음 p형층을 같은 방법으로 성장하거나 불순물원소를 확산시켜 발광효율을 높이는 이중의 과정으로 발광소자를 제작하고 있다.¹⁾ 그러나 Kaneko등은²⁾ 용액성장법의 일종인 합성용질확산(SSD)법으로 에치피트밀도가 10^4 cm^{-2} 정도인 양질의 GaP단결정을 성장하고, 여기에 p형층을 LPE법으로 성장하여 외부양자효율이 7.4%인 적색발광다이오드를 제작하므로써, SSD법으로 성장된 GaP결정을 이용하면 발광소자의 제조공정이 보다 간편화됨을 보고하였다. 또한 Gilllessen등은³⁾ 합성용질확산법과 유사한 온도구배용액(TGS)법으로 얻은 GaP기판에 Zn를 확산하여 제작한 발광다이오드의 성질이 VPE법으로 제작한 발광다이오드보다 효율이 우수함을 보고한 바 있다.

이 연구에서는 SSD법으로 GaP 단결정을 성장하고, 성장된 결정의 에치피트밀도 분포, 홀-효과, 가시영역에서의 광흡수, 광투미네선스 및 적외선흡수특성등을 측정하여 물성을 조사하고, 이로부터 발광소자 제작을 위한 기판재료로서의 응용 가능성을 알아 보았다.

2. 실험 방법

SSD법으로 GaP결정을 성장하기 위하여 2단 구조의 전기로를 사용하였다. 전기로내에서 용융된 Ga이 담긴 내경 20mm인 석영도가니의 글부분 온도와 Ga이 놓이는 부분의 온도구배는 각각 1100°C와 25°C/cm로 하였고, P의 온도는 P의 증기압이 약 1기압이 되는 425°C를 유지하였다. 1:1몰비로 평량된 Ga이 담긴 도가니와 P를 결정성장용 석영관에 분리하여 넣고 10^{-6} torr의 진공의 배기한 후 봉하여 전기로에 설치하고, 200-300시간동안 결정을 성장하였다.

성장된 GaP결정의 에치피트밀도는 벽개면(110)에 평행하게 절단된 면을 연마하여 경면처리하고, Clarke등이⁴⁾ 사용한 용액으로 부식시키어 금속광학현미경으로 조사하였다. 전기적 성질은 van der Pauw법에 의한 홀-효과⁵⁾로 조사하였다. 홀효과를 측정하기 위하여 크기가 $4 \times 4 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 인 시료의 네모서리에 직경 0.3 mm의 크기로 Au-Ge(12%)합금을 진공증착하고 직경 0.025mm의 금선을 연결하여 시료에 인가하는 전압과 전류를 일렉트로미터로 측정하였다. 한편, 광학적성질은 두께가 200 μm 인 시료에 백색광을 조사하여 광투과방법으로 GaP의 에너지갭을 측정하였고, 20-170K의 온도영역에서 Ar 레이저로 광여기시키어 광투과특성을 조사하였다. 또한 다중포논에 의한 적외선 영역에서의 광흡수특성은 푸리에적외선분광기를 사용하여 실온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

SSD법으로 성장된 GaP결정은 그림 1과 같이 도가니의 형태를 그대로 유지하였으며, 지름 20mm인 GaP결정의 성장속도는 1.75mm/day이었다. 성장된 결정의 대부분은 단결정이었고, 윗부분의 수 mm는 결정성장이 종료된 후 냉각과정에 응고된 관계로 다결정의 형태를 나타내었다. 성장된 결정의 성장축 방향으로 GaP핵이 생성된 위치로부터 5mm 떨어진 초기성장부분에서 관찰된 에치피트밀도는 $3.8 \times 10^4 \text{ cm}^2$ 이었고, 마지막 성장부분에서는 $2.3 \times 10^5 \text{ cm}^2$ 로서 결정의 성장이 진행됨에 따라 성장축방향으로의 에치피트 밀도는 증가되었다.

성장된 GaP의 전기전도성은 n형이었고, 실온에서의 비저항, 이동도 및 캐리어농도는 각각 $14.64 \Omega\text{-cm}$, $197.49 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, $6.75 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

그림 2는 실온에서 광투과 스펙트럼을 나타낸것이다. 실온에서 GaP의 에너지갭은 2.2621eV으로 선행 연구결과⁶⁾와 잘 일치하였다. 그림 3은 온도변화에 따라 측정된 GaP의 광학적 에너지갭을 온도에 따라 나타낸 것이다. 온도에 따른 에너지갭의 변화는 Varshni방정식인 $E_g(T) = E_g(0) - aT^2/(T+b)$ 로 표현된다.⁷⁾ 그림 3으로 부터 계산되어진 $E_g(0)$, a와 b는 각각 2.3383eV, 6.082×10^{-4} 과 373.096이었다.

20K의 온도에서 불순물이 첨가되지 않은 GaP에 대하여 측정된 광투과 스펙트럼을 그림 4에 나타내었다. 결정내에 존재하는 점결함, 중성 또는 이온화된 도너나 억셉터에 구속된 여기자의 복사재결합과 재결합과정에 포논의 참여로 인하여 에너지갭 부근에서 복잡한 구조의 선스펙트럼이 나타났다. 2.2056eV에서 나타난 높은 강도의 피크는 결정성장에 사용된 석영용기로부터 오염된 Si이 만든 얇은준위의 도너와 Ga내에서 주된 불순물로 나타나는 Zn가 형성한 잔여 억셉터준위 사이에서의 복사재결합이며, 이에 대한 LO포논복제가 2.1582eV와 2.1075eV에서 나타났다. 1.8932 eV에서 나타난 넓은 반치전폭의 피크는 깊은준위를 형성한 Si_{Ga} 억셉터를 통한 $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-Si}_{\text{P}}$ 의 쌍방출에 기인하는 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰⁾

GaP에 대하여 실온에서 측정한 적외선 흡수 스펙트럼은 그림 5와 같다. 다중포논에 의한 적외선의 흡수는 784, 755, 738, 722, 707, 604, 575, 559, 538, 493, 477, 446, 및 426 cm^{-1} 에서 일어났다. 755, 738, 722, 575, 559, 493, 477, 446 및 426 cm^{-1} 에서의 적외선흡수는 각각 TO+TO, LO+TO, LO+LO, TO+TO-LA, LO+LA, TO+TA₁, LO+TA₁, TO+TA₂ 및 LO+TA₂의 이중포논에 의한 것이고,¹¹⁾ 784 cm^{-1} 에서의 흡수는 결정성장용 석영용기로부터 오염된 O를 매개로 한 Ga₂O의 진동모드(783.5 cm^{-1})에 의한 흡수¹²⁾ 또는 삼중포논에 의한 흡수¹³⁾로 생각되며, 707 cm^{-1} 과 538 cm^{-1} 에서의 흡수는 이에 해당하는 광자에너지가 각각 87.75 cm^{-1} 과 66.78 cm^{-1} 인 것으로 미루어 보아 GaP내에서 에너지준위가 각각 82.1 meV 인 Si도너와 64 meV 인 Zn억셉터에 의한 흡수로 여겨진다.⁸⁻¹⁰⁾

4. 결 론

III-V화합물반도체 GaP단결정을 합성용 질화산(SSD)법으로 성장하고, 에치피트밀도의 분포, 전기적성질 및 광학적성질을 조사하였다. 지름이 20mm인 결정의 성장속도는 1.75mm/day 이었고, 에치피트의 형태는 D-피트이고, 그 밀도는 결정의 성장축 방향으로 초기성장부분에서의 $3.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 로부터 마지막성장부분에서의 $2.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 까지 증가되었다. 성장된 GaP 결정의 이동도와 캐리어농도는 실온에서 197.49 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 와 $6.75 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

에너지갭의 온도의존성은 Varshini의 방정식에 잘 만족하였으며, 실험적으로 $E_g(T) = 2.3383 - (6.082 \times 10^{-4})T^2 / (373.096 + T)$ (eV) 이었다. 저온에서 측정된 광루미네선스 스펙트럼은 구속된 여기자의 복사재결합과 재결합과정에 포논의 참여로 인하여 에너지갭 부근의 복잡한 전 스펙트럼이 나타났고, 얇은준위의 Si도너와 잔여 엑셉터준위 사이에서의 복사재결합 및 이에 대한 LO포논복제가 나타났으며, 깊은준위의 $\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{Si}_{\text{P}}$ 쌍방출에 의하여 1.8932eV에서 넓은 반치전폭의 피크가 나타났다. 실온에서 적외선 흡수는 TO, LO, LA, TA_1 , TA_2 포논들의 이중결합모드, 삼중결합모드, Ga_2O 의 진동모드 및 Si도너와 Zn엑셉터들에 의하여 일어났다.

참 고 문 헌

1. K. Gillessen and W Schairer, "Light Emitting Diode- An Introduction.", (Prentice Hall International, Englewood Cliffs, 1987)
2. K. Kaneko, M. Ayabe, M. Dosen, K. Morizane, S. Usui and N. Watanabe, Proc. IEEE, 61, 884 (1973)
3. K. Gillessen, A. J. Marshall, K. H. Schuller and W. Garmann, IEEE trans. on Electron Devices, ED-24, 944 (1977)
4. R. C. Clarke, D. S. Robertson and A. W. Vere, J. Electron Mater, 8, 1349 (1973)
5. L. J. van der Pauw, Philips Res. Rep, 13, 1 (1958)
6. M. B. Panish and H. C. Casey, J. Appl. Phys, 40, 163 (1969)
7. J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors.", (Dover Press, New York, 1971) p. 27
8. P. J. Dean, C. J. Frosch, and C. H. Henry, J. Appl. Phys, 39, 5631 (1968)
9. T. N. Morgan, T. S. Plaskett and G. D. Pettit, Phys. Rev, 180, 845 (1969)

10. A. T. Vink, A. J. Bosman, J. A. W. van der Does de Bye and R. C. Peters, Solid State Commun, 7, 1475 (1969)
11. S. S. Mitra, Phys. Rev, 132, 986 (1963)
12. A. J. Hinchcliff and J. S. Odgen, J. Phys. Chem, 77, 253 (1973)
13. W. G. Spitzer, "Semiconductor and Semimetals, vol 3, (edited by R. K. Willardson and A. C. Beer).", (Academic Press, New York, 1967) p.50



Fig. 1. As-grown GaP ingots. (scale in mm.)

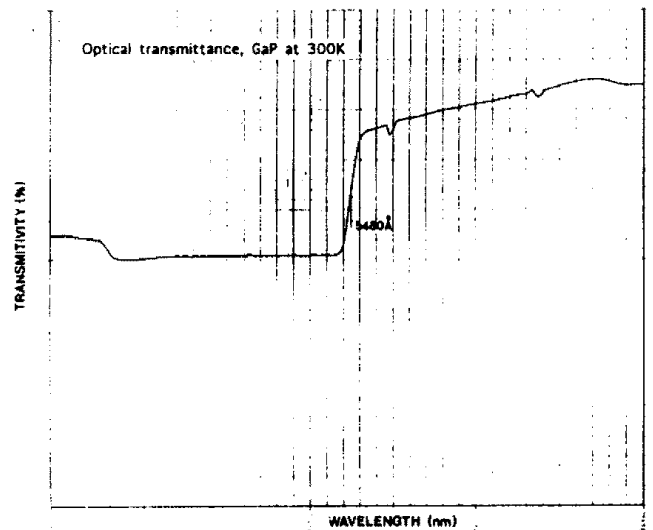


Fig. 2. Optical transmittance spectrum of GaP measured at 300K

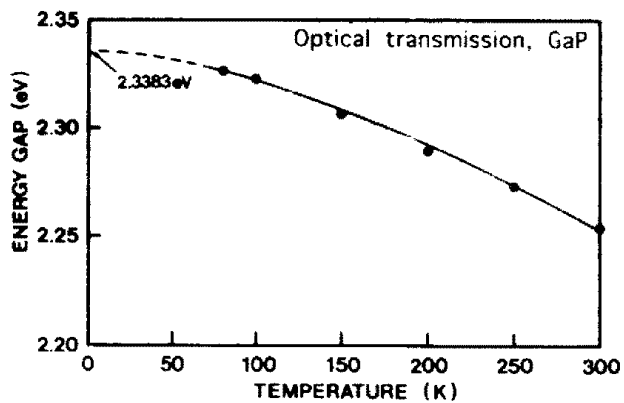


Fig. 3. Temperature dependence of energy gap of GaP measured by optical transmittance.

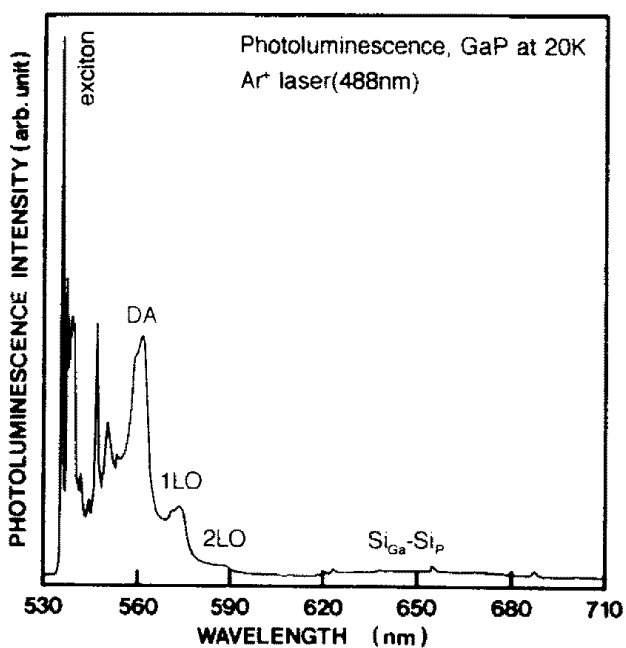


Fig. 4. Photoluminescence spectrum of GaP at 20K.

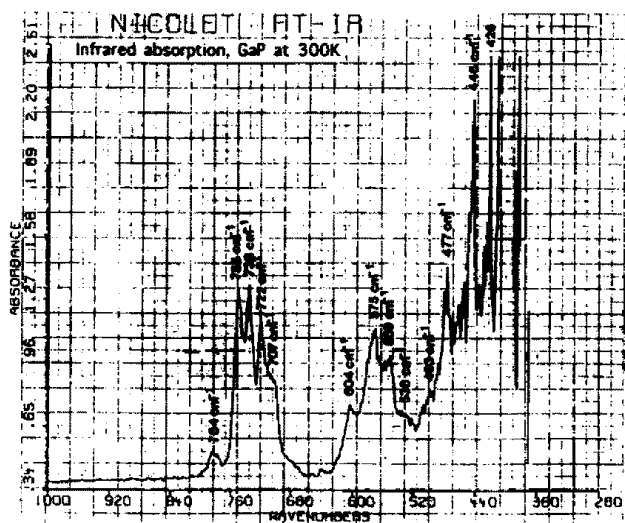


Fig. 5. Infrared absorption spectrum of GaP at 300K.