

MOCVD로 성장한 Zn-doped InGaN의 광특성 연구

이창명 · 이주인 · 임재영 · 신은주 · 김선운* · 서준호* · 박근섭* · 이동한**

한국표준과학연구원, 대전 305-600
*한백(주)부설 연구소, 대전 306-230
**충남대학교 물리학과, 대전 305-764
(2000년 8월 25일 접수)

Optical properties of Zn-doped InGaN grown by MOCVD

Chang Myung Lee, Joo In Lee, Jae-Young Leem, Eun-joo Shin, Sun-Woon Kim,*
Joon Ho Seo,* Keunseop Park,* and Dong-Han Lee**

Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-600, Korea

*Hanvac Auxiliary Institute, Taejon 306-230, Korea

**Department of Physics, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

(Received August 25, 2000)

요 약 - MOCVD법으로 성장한 Zn-doped InGaN의 광학적 특성을 photoluminescence를 사용하여 연구하였다. 상온에서 Zn와 관련한 acceptor-like center들에 대한 넓은 스펙트럼들은 2.81 eV와 2.60 eV에서 관측되었다. 특히, 2.81 eV영역에서는 포논과의 상호작용에 의한 스펙트럼이 나타났으며, 포논 에너지가 $\omega = 92.5$ meV의 값을 가짐을 확인하였다. InGaN 시료의 온도 변화에 대한 스펙트럼에서, 온도가 증가함에 따라 청색 발광을 기준으로 낮은 쪽의 에너지에 비해 높은 에너지 쪽의 발광이 빠른 감소를 가져왔으며 아울러 2.81 eV 영역에 해당하는 스펙트럼은 18 meV 만큼 높은 에너지 쪽으로 이동함을 관측하였다. 그러므로 청색 영역에서의 발광은 Zn와 관련된 complex center에서의 국소화된 천이에 따른 결과이다.

Abstract - Optical investigation on Zn-doped InGaN grown by MOCVD was performed by using the photoluminescence. Two different spectra related to Zn-acceptor-like centers occurred at room temperature, with broad emissions peaking at 2.81, and 2.60 eV. Specially, emissions interacted with phonon were observed at 2.81 eV, where phonon energy was 92.5 meV. From temperature dependent blue-band emissions of InGaN, we observe that the intensity in high energy region was quickly decreased more than that in low energy region with increased temperature, and the peak position at 2.81 eV was blue shift of about 18 meV. The blue-band emissions would be originated from the transition related to the localized Zn complex centers.

1. 서 론

백색표시소자(Full-color display)를 위한 고휘도 (high-brightness) 청색 발광다이오드(blue-LED)에 관한 많은 연구가 수행되고 있다 [1-4]. 특히, 이런 목적에서 II-VI 물질인 ZnSe [5], SiC [6]와 함께 GaN [7] 같은 III-V 질화물 계열의 반도체는 오랜 시간동안 연구되어 왔다. 최근에 여러 가지 어려운 문제에도 불구하고 lcd 이상의 광도를 가진 청색 InGaN/AlGaIn LED 개발에 성공하였고 상용화의 단계까지 이르렀다 [8, 9].

GaN 계열 반도체를 이용한 응용으로 디지털 비디오

디스크(DVD) 및 고집적 광 메모리(high density optical memory) 소자 등이 있다. 최근 Nakamura 그룹 [9, 10]에서는 InGaN 활성층(active layer)을 이용하여 연속발진(continuous wave) 청색 레이저 개발에 성공하였다. 아직은 많은 개선의 여지가 남아 있지만, 광소자 응용에 진일보한 개가임에는 틀림이 없다.

Zn는 GaN(3.46 eV)와 같은 넓은 에너지 간격을 갖는 반도체에 대하여 청색 발광 [11, 12]의 모체가 되는 깊은 준위(deep level)로 작용할 뿐만 아니라 GaN에서 donor에 대한 보상효과를 보여줌에 따라 acceptor dopant로서 널리 이용되고 있다 [12, 13]. Electroluminescence(EL)

실험결과에서도 Zn-doped 결정체에서 청색 발광(2.8 eV) [12] 뿐만 아니라 녹색 (2.4 eV), [13] 노란색 (2.2 eV), [14] 빨간색(1.8 eV)의 발광을 관측함으로써 금지대를 기준으로 0.7, 1.1, 1.3, 그리고 1.7 eV 위쪽에 Zn에 의한 깊은 준위가 존재할 수 있음이 보고되었다. 최근에는 InGaN/AlGaIn 이중이종접합(double-heterostructure; DH) LED에 대한 청색발광을 얻기 위하여 InGaN 활성층에 Zn를 도핑하는 연구[1-2, 4]에 많은 관심을 가지고 있으나 아직까지 불순물에 연관된 재결합(impurity-assisted recombination)에 대한 명확한 고찰이 절대적으로 부족한 상태이다.

이에 본 연구에서는 Zn, Si를 같이 도핑(co-doping)한 InGaN 박막을 MOCVD로 성장하였다. 이때 InGaN에 Zn 도핑농도를 변화하고, 이에 대한 광학적 특성을 photoluminescence(PL)로 고찰하여 Zn 불순물과 포논과의 상호작용 및 Zn 불순물과 관련된 광학적인 거동을 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 InGaN 시료는 MOCVD법에 의해 성장한 것으로 사파이어 기판 위에 500 Å의 GaN 완충층(buffer)을 530°C에서 성장한 뒤 1020°C에서 2 μm 두께의 Si-doped GaN, Si-doped AlGaIn 층을 차례대로 성장한 뒤 마지막으로 co-doped(Si, Zn) InGaIn 층을 여러 성장조건에서 성장하였다. InGaIn의 성장 시 NH₃, TMGa, SiH₄의 양은 고정하고 성장온도, TMIn, DEZn의 양만 변화시켰으며 이를 표 1에 나타내었다. 이와 같이 성장된 시료의 광학적 특성을 조사하기 위하여 PL을 측정하였다. 325 nm의 He-cd 레이저를 이용한 PL실험은 극저온용 cryostat을 이용하여 16K-290K의 온도범위에서 행하였다.

3. 결과 및 논의

MOCVD방법에 의해 성장된 undoped InGaIn와 도

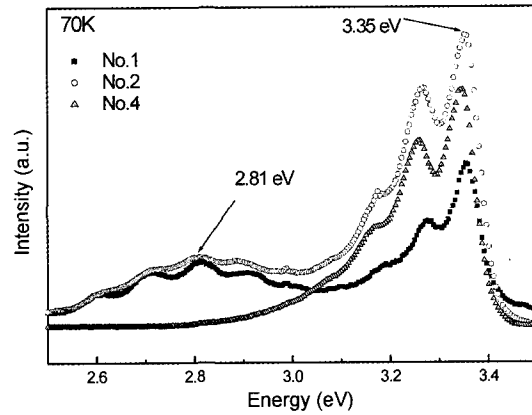


그림 1. Photoluminescence spectra of Zn-doped InGaIn layer at 70 K with different growth condition.

핑농도를 변화한 Zn-doped InGaIn 시료들에 대한 PL을 측정하여 광학적 특성을 서로 비교 분석하였다.

그림 1은 Undoped-InGaIn와 co-doped(Si, Zn)-InGaIn의 시료에 대한 70K에서의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. undoped-InGaIn에 대해서는 약 3.355 eV에서 FWHM이 50 meV를 갖는 InGaIn의 band-edge(BE) 발광이 두드러짐을 관측할 수 있었다. 50 meV 값은 지금까지 보고되어진 값과 비교하면 상당히 작은 수치로 X-ray diffraction(XRD) 자료(본 논문에서는 나타내지 않았음)와 함께 종합해 보면 MOCVD로 성장된 시료의 광학적 특성이 우수함을 알 수 있다. 한편, undoped-InGaIn의 경우에는 2.8 eV 근처의 청색발광 영역에 대해서는 어떤 peak도 존재하지 않으나, Zn doped-InGaIn 시료에 대해서는 청색밴드발광이 확연히 존재함을 보여주고 있다. 이를 근거로 2.8 eV 근처에 해당하는 발광은 Zn 불순물들과 관련된 것이라는 해석을 내릴 수 있으며, 이는 지금까지 많은 그룹[1-2, 4, 15-16]에서 보고한 결과와 일치하고 있다. 백색표시소자를 위한 청색밴드발광은 많은 사람들의 관심을 가지게 하였으며 이를 위한 많은 연구가 계속해서 진행되고 있는 단계이다. 이에 본 연구에서도 InGaIn에 있어 Zn와 관련된 청색발광에 초점을 맞추어 광학적 특성을 분석하

표 1. Growth condition of each sample

	Growth Temp. (°C)	TM/ (TMG+TMI)	DEZn (nmol/min)	SiH ₄ (nmol/min)	NH ₃ (L)
Sample 1 (No. 1)	780	0.893	50	2	3.6
Sample 2 (No. 2)	780	0.893	75	2	3.6
Sample 4 (No. 4)	800	0.893	0	2	3.6

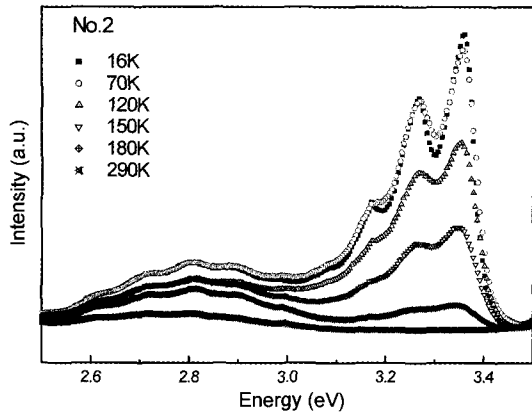


그림 2. The temperature dependent photoluminescence spectra from 16 to 290 K for the sample number 2.

였다.

그림 2는 온도를 극저온(16 K)에서 상온(290 K)으로 변화시키어 측정된 Zn-doped InGaN의 PL 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 청색발광 peak 들은 극저온부터 상온까지 계속 지속적으로 존재하는 반면, InGaN의 BE peak들은 120 K부터 두드러지게 감소하다가 180 K를 넘어서면 극히 미약해짐을 확인할 수 있었다. 결국, 상온에서 BE peak이 사라진다는 것은 광학적으로 여기된 모든 hole들이 즉시 Zn 불순물에 갇히기(trapping) 때문이라고 여겨진다. 즉 높은 온도 영역에서는 hole에 의하여 중성화(neutralization)된 Zn 불순물과 관련된 국소화된 천이(localized transition)가 두드러짐에 따라 BE 발광은 거의 사라지지만, 청색 발광은 상온까지 지속되는 결과를 가져온다 [12].

대부분의 실험결과에 의하면, Zn의 영향으로 청색발광 영역에서 넓은 대역의 peak은 쉽게 관측할 수 있었으나, 본 연구에서는 특이하게도 청색발광 영역에서의 광이 포논과 상호작용으로 나타나는 포논구조(phonon structure) 스펙트럼이 관측되었다. Monemar *et al.*[17]에 의하면 Zn-doped GaN에서 74 meV의 포논 에너지를 가진 포논 스펙트럼을 관측하였으며 청색발광 영역에서의 포논 역시 GaN의 특성을 보인다고 보고한 바 있다. 본 연구에서는 그림 3에서처럼 InGaN의 청색발광 영역에서 관측된 포논 replica들은 $\omega = 92.5$ meV의 에너지를 가지며 이는 92 meV의 포논 에너지를 갖는 GaN와 같은 값에 해당하므로 Zn-doped InGaN의 포논 역시 GaN의 포논 특성을 그대로 유지한다는 결론을 내릴 수 있다. 한편, 약 2.6 eV 근처에

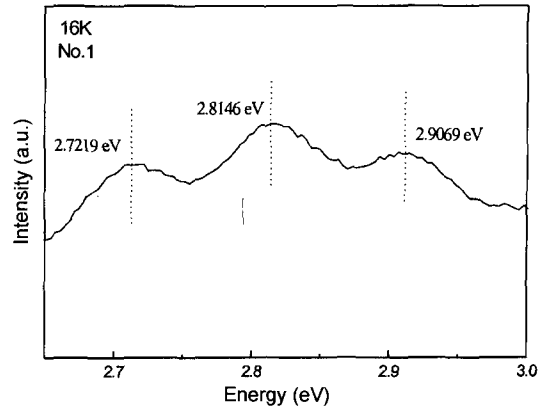


그림 3. Photoluminescence spectra of Zn-doped InGaN layer at 16 K, showing only the blue emission.

서 포논구조 스펙트럼과 다른 스펙트럼을 볼 수 있는데 이에 대한 자세한 분석은 다음에 언급할 것이다.

그림 4는 다른 성장 조건은 똑같이 하고 Zn 도핑농도를 변화하였을 때 InGaN 시료의 청색발광 PL 스펙트럼을 보여주고 있다. Zn 도핑을 많이 할수록 청색 발광 강도(intensity)가 증가함을 보여주고 있고, 2.81 eV를 기준으로 반치폭(full width at half maximum)의 너비가 높은 에너지(187 meV)보다 낮은 에너지(223 meV)에서 훨씬 크게 나타나는 비대칭 형태를 이루고 있다. 이는 낮은 에너지 영역에서는 Zn 불순물에 의해 생겨난 다른 에너지 준위에서의 발광(2.6 eV)과 중첩이 발생하여 일어나는 현상으로 여겨진다 [17]. 한편, PL 강도가 어느 일정량의 Zn량을 넘어서더라도 더 이상 증가하지 않고 오히려 감소함을 확인할 수 있었다

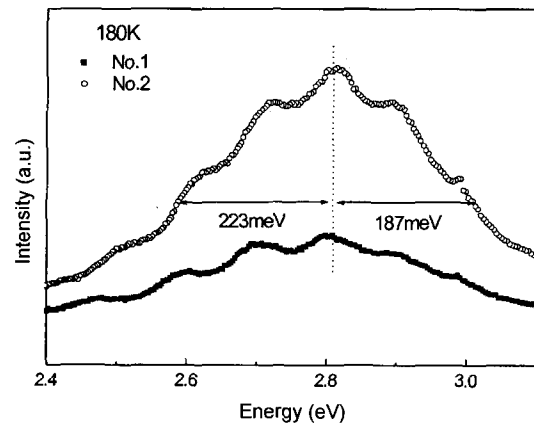


그림 4. Photoluminescence spectra of Zn-doped InGaN layer at 180 K for two different samples (No. 1 and No. 2).

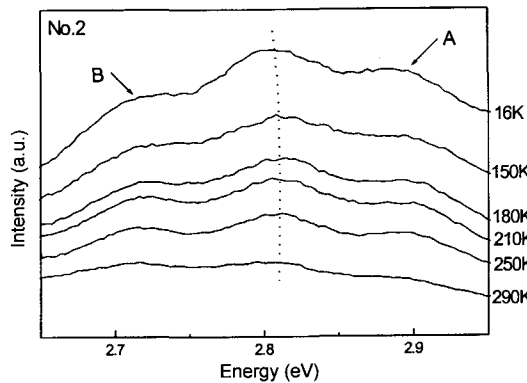


그림 5. The temperature dependent photoluminescence spectra from 16 to 290K for the sample number 2, showing only the blue emission. Label A and B indicate the peak positions of high and low energy spectra, respectively.

(본 논문에는 나타내지 않았음). InGaN의 시료에 있어 도핑된 Zn의 양이 증가할수록 Zn에 의한 비발광 불순물에 의한 기여가 증가함으로 오히려 발광효율을 떨어뜨리는 결과를 주게된다. 지금까지 Zn와 관련하여 보고된 PL peak는 성장조건과 도핑 농도에 따라 2.8, 2.6, 2.2 및 1.8 eV [17]의 영역에서 관측할 수 있는데 반해 본 연구에서는 Zn와 관련된 PL peak으로 2.8 eV와 2.6 eV에서 발광 스펙트럼을 얻을 수 있었다.

그림 5는 Zn-doped InGaN의 온도 의존성에 대한 PL 측정 결과를 나타내고 있다. 극저온(16 K)에서는 2.81 eV를 기준으로 높은 에너지(A)에 해당하는 peak의 발광세기가 낮은 에너지(B)의 peak 발광세기보다 높으나, 점차 온도가 증가할수록 낮은 에너지에 비해 높은 에너지의 발광세기가 빠르게 감소하여 결국 290 K에서는 낮은 에너지가 높은 에너지보다 높아지는 결과를 가져옴을 알 수 있다. 즉 온도가 증가할수록 높은 에너지에 해당하는 발광은 상대적으로 빠르게 줄어드는(quenching) 현상을 보인다. 이는 Zn 준위에 있어 깊은 준위에 위치한 낮은 에너지보다 높은 에너지에서의 결합에너지(binding energy)가 작기 때문에 생겨나는 것으로 여겨지며 이런 현상은 Zn와 관련된 발광특성이라 볼 수 있다. 이는 B. Monemar *et al.* [17] 등에 의해서도 온도가 증가함에 따라서 높은 에너지의 발광이 빠른 quenching을 보인다는 주장과 같은 결과이다. 한편, 온도가 증가함에 따라 청색발광 peak의 위치가 높은 에너지 쪽으로 약 18 meV 이동함을 확인할 수 있는데 이는 일반적인 band-to-band transition이 아닌

Zn와 관련된 transition의 특성이며 이는 Grimmeiss *et al.* [18] 등에 의해서 "Zn-band 에너지는 본질적으로 온도에 무관한 특성을 지녔다." 라는 해석을 하기도 하였다. 또한 Eliseev *et al.*은 [19] InGaN에서 In 조성비의 변동이나 높은 농도의 불순물 등이 band tail을 형성하여 온도가 증가함에 따라 PL 스펙트럼이 blue shift함을 보고하였다. 따라서 이와 같은 Zn-band의 광학적 거동은 엑시톤(exciton)이나 D-A pair, free electron(hole)-bound hole(electron) 사이의 결합이라기 보다는 Zn와 관련된 complex center에서의 국소화(localized)된 전이(transition)에 따른 결과이다. 지금까지 살펴본 바에 의하면 InGaN에 대한 Zn 불순물의 특성은 거의 GaN에서 나타나는 특성과 유사한 특성을 지녔음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

MOCVD법으로 성장한 Zn-doped InGaN의 광학적 거동을 PL로서 분석한 결과, 상온에서 Zn와 관련한 acceptor-like center들의 스펙트럼이 2.81 eV, 2.60 eV에서 존재하며 특히, 2.81 eV영역에서는 92 meV의 포논 에너지를 갖는 포논 구조를 관측하였으며 이는 GaN의 포논 에너지에 해당하는 수치로 Zn와 관련된 스펙트럼 역시 GaN의 특성을 그대로 지니고 있음을 확인할 수 있었다.

한편 InGaN 시료에 대한 온도 의존성 PL을 측정한 결과, 온도가 증가함에 따라 청색 발광을 기준으로 낮은 쪽의 에너지에 비해 높은 에너지 쪽의 발광이 빠른 감소를 가져왔으며 아울러 2.81 eV 영역에 해당하는 스펙트럼은 18 meV 만큼 높은 에너지 쪽으로 이동함을 관측하였다. 그러므로 청색 영역에서의 발광은 Zn와 관련된 complex center에서의 국소화(localized)된 전이(transition)에 따른 결과이다.

참고문헌

- [1] S. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 705 (1995).
- [2] H. C. Casey, J. Muth, S. Krishnakultry, and J. M. Zavada, Appl. Phys. Lett. **68**, 2867 (1996).
- [3] Yong-Hoon Cho, J. J. Song, S. Keller, M. S. Minsky, E. Hu, U. K. Mishra, and S. P. Denbaars, Appl. Phys. Lett. **73**, 1128 (1998).
- [4] T. Wang, D. Nakagawa, M. Lachab, T. Sugahara, and S.

- Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3128 (1999).
- [5] W. Xie, D. C. Grillo, R. L. Gunshor, M. Kobayashi, H. Jean, J. Ding, A. V. Nurmikko, G. C. Hua, and N. Otsuka, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1999 (1992).
- [6] K. Koga and T. Yamaguchi, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **23**, 127 (1991).
- [7] J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, *RCA Rev.* **32**, 20 (1971).
- [8] S. Nakamura, *Nikke Electron*, **602**, 93 (1994).
- [9] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).
- [10] S. Nakamura, S. Masayuki, S. Nagahama, N. Iwase, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and K. Hifoyuki, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1417 (1997).
- [11] H. G. Grimmeiss, R. Groth, and J. Maak, *Z. Naturforsch. A* **15**, 799 (1960).
- [12] J. I. Pankove, D. Richman, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, *J. Lumin.* **4**, 63 (1971).
- [13] J. I. Pankove, D. Richman, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, *RCA Rev. (Radio Corp. Am.)* **32**, 383 (1971).
- [14] J. I. Pankove, D. Richman, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, *J. Lumin.* **6**, 54 (1973).
- [15] M. R. H. Khan, Y. Ohshita, N. Sawaki and I. Akasaki, *Solid State Communications*, **57**, 405 (1986).
- [16] J. I. Pankove, J. E. Berkeyheiser, and E. A. Miller, *J. Appl. Phys.* **45**, 1280 (1974).
- [17] B. Monemar, O. Lagerstedt, and H. P. Gislason, *J. Appl. Phys.* **51**, 625 (1980).
- [18] H. G. Grimmeiss, R. Groth, and J. Maak, *Z. Naturforsch. A* **15**, 799 (1960).
- [19] P. G. Elissev, P. Perlin, J. Lee, and M. Osinski, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 569 (1997).