

工學碩士 學位論文

수소기상증착법에 의한 AlN 에피택셜
성장에 대한 연구

The study on the epitaxial growth of AlN by HVPE

指導教授 安 亨 洙

2015年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻

金 志 泳

수소기상증착법에 의한 AIN 에 피택설성장 에 대한 연구



2015年

2月

金志泳

工學碩士 學位論文

수소기상증착법에 의한 AlN 에피택셜
성장에 대한 연구

The study on the epitaxial growth of AlN by HVPE



2015年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻
金 志 泳

本 論文을 金志泳의 工學碩士 學位論文으로 認准함.

위원장 이삼녕 인

위원 장지호 인

위원 안형수 인



2015 년 2월

한국해양대학교 대학원

목 차

Abstract	5
I 서 론	7
II 이론적 배경	15
1. AlN 물성	15
1.1 열적 특성	18
1.2 기계적 특성	20
1.3 전기적 특성	21
1.4 광학적 특성	22
2. AlN 응용분야	23
2.1 버퍼층	23
2.2 단파장 LED	26
2.3 AlN DUV LED	27
2.4 SAW필터	30
2.5 방열기능	31
2.6 반도체소자의 절연막	32
3. HVPE	33
III 실 험	37
1. AlN 성장 조건 및 방법	37
2. 측정 장비	40
2.1 SEM	40
2.2 EDS	42
2.3 AFM	44
2.4 XRD	46
2.5 FTIR	48

IV 결과 및 고찰	50
1. SEM & EDS	50
2. AFM	56
3. XRD	57
4. FTIR	61
V 결 론	64
참고문헌	66



The study on the epitaxial growth of AlN by HVPE

JI YOUNG KIM

Department of Semiconductors Physics
*Graduate School of
Korea Maritime & Ocean University*

Abstract

AlN is promising among the III-nitride semiconductor for the buffer layer and the UV emitting diode as the template substrate due to its lattice constants close to that of GaN and 6.2eV large bandgap energy. AlN also has the high applicability with the high thermal conductivity and chemical stability for the power electronic device. In particular, the thick AlN epilayers can be used to grow the homo epitaxy layer as the free-standing substrate. For growing the thick AlN epilayer, it is essential to find the growth method with high growth rate like HVPE.

In this study, AlN epilayers were grown on the 2inch sapphire substrate using the horizontal HVPE. The temperature of the source zone and the growth zone of HVPE were set at 950°C and 1145°C, respectively. The carrier gas was N₂ and the growth time was 60min. The gaseous metal chlorides, which is reaction of metallic aluminum with HCl gas was used for III group source and V group source was NH₃ gas. N₂ gas was flowed for a stable growth atmosphere. The source boat was graphite in order to use the RF induction heating

method.

The surface and cross-section images of AlN epilayers on sapphire substrate were observed by SEM. To analysis the components of AlN epilayers, we used EDS, which is attached to SEM. AFM was employed to observe the surface morphology of AlN epilayers. The RMS roughness was 294nm. The structural characteristics of AlN epilayers were studied by XRD using the FWHM and 2theta peak. The FWHM values of (002) and (102) were 0.27° and 1.16° , respectively. The lattice constants can be calculated with Bragg's formula and XRD results. We compared the calculated lattice constants and FTIR measurement. From these results, it was found that there is a strain in AlN epilayers.

Based on the study with the proper growth condition and V/III ratio, it is important to find the solutions for the high-quality AlN epilayers using HVPE. As a result we should improve the potential that HVPE with high growth rate can become a new AlN crystal growth method because the high-quality epilayers affect the performance and lifetime of device.

I. 서론

세계적으로 에너지 고갈 문제에 따른 자원 절약과 지구 환경 오염을 줄이기 위한 노력들이 요구됨에 따라 지속적인 기술개발을 통한 친환경 기술이 주목받고 있다. 통상적으로 그린에너지 기술이라 함은 에너지 소비를 최소화시키고 환경오염을 발생시키는 화석연료 및 각종 위험물질들의 사용을 억제하는 기술을 말한다. 이에 따라 전자제품에 쓰이는 소자 및 부품의 에너지 고효율화와 고성능화가 필요하게 되고, 많은 연구들이 이 부분에 초점을 맞추면서 진행되고 있다. 특히 고주파화, 소형화 추세로 인해 반도체를 중심으로 한 대부분의 소자 및 전자부품들이 여러 가지 방식의 소자개발과 함께 많은 관심을 받고 있다.

초기 반도체 산업을 이끈 대표적인 물질은 Si이다. 현재 상용화되고 있는 대부분의 반도체 소자들은 값이 싸고 구하기 쉬운 Si를 기반으로 한다. 하지만 간접천이형의 특성으로 인해 광소자로써의 응용이 힘들고, 고온의 환경에서 사용되기 힘든 방열특성을 가지고 있다. 또한 소자의 초고집적회로 (ULSI, Ultra Large Scale Integration)와 초고속화가 요구되어지면서 방열특성 뿐만 아니라 고밀도의 절연특성도 같이 요구되어지고 있다. 그리고 보통 소자들이 사용되던 기존의 환경과 다른 고온, 고압 등의 혹독한 환경에서도 기능적으로 안정성과 신뢰성을 얻을 수 있는 우수한 소재의 소자 개발이 필요하다. 소자 개발을 방해하는 근본적인 물리적인 특성을 해결하기 위해서 대체할 수 있는 반도체 물질이 필요하다. 현재 대두되고 있는 차세대 물질은 넓은 밴드갭 에너지를 가지는 III족 질화물 반도체들이다.

초기 III족 질화물 반도체의 시작은 1932년에 Johnson 등에 의해 GaN가 처음으로 합성되었고, 1969년에는 Maruska와 Tietjin이 사파이어 기판위에 HVPE방법을 이용하여 GaN을 성장시켰다. 1980년대 들어서면서 Akasaki가 MOCVD법을 사용하여 III-V족 질화물 반도체인 AlN 저온 버퍼층을 이용한 GaN성장을 구현하였다. 그 뒤로 다이오드의 p-n접합을 위한 p형 반도체의 실현을 위해 많은 연구가 이뤄졌다. 마침내 Amano는 LEEBI처리를 하여 Mg이 도핑된 p-GaN을 성장하는 데 성공하였다. 1994년에 일본 니치아 사의

Nakamura가 GaN 저온 버퍼층을 이용하여 고품질의 GaN박막을 성장하고, 청색 발광소자의 개발에 큰 역할을 하였다.

GaAs 및 ZnS 등의 기존의 화합물 반도체들과 달리 III족 물질과 V족 물질 간의 강한 화학적 결합으로 인해 우수한 전기적, 열적, 물리적인 특성을 가지고 있다 [1-2]. 그로인해 III족 질화물 반도체는 고출력, 고전력 소자뿐만 아니라 열과 화학적반응에 대한 내구성도 뛰어나 핵심부품의 반도체 재료로서 주목을 받고 있으며, 잠재적으로 많은 응용가능성을 가지고 있다 [3-6]. GaN, AlN, InN 등이 대표적인 질화물 반도체이다. 그림I-1은 III-V족 질화물 반도체들의 격자상수와 밴드갭에너지를 나타낸 그래프이다.

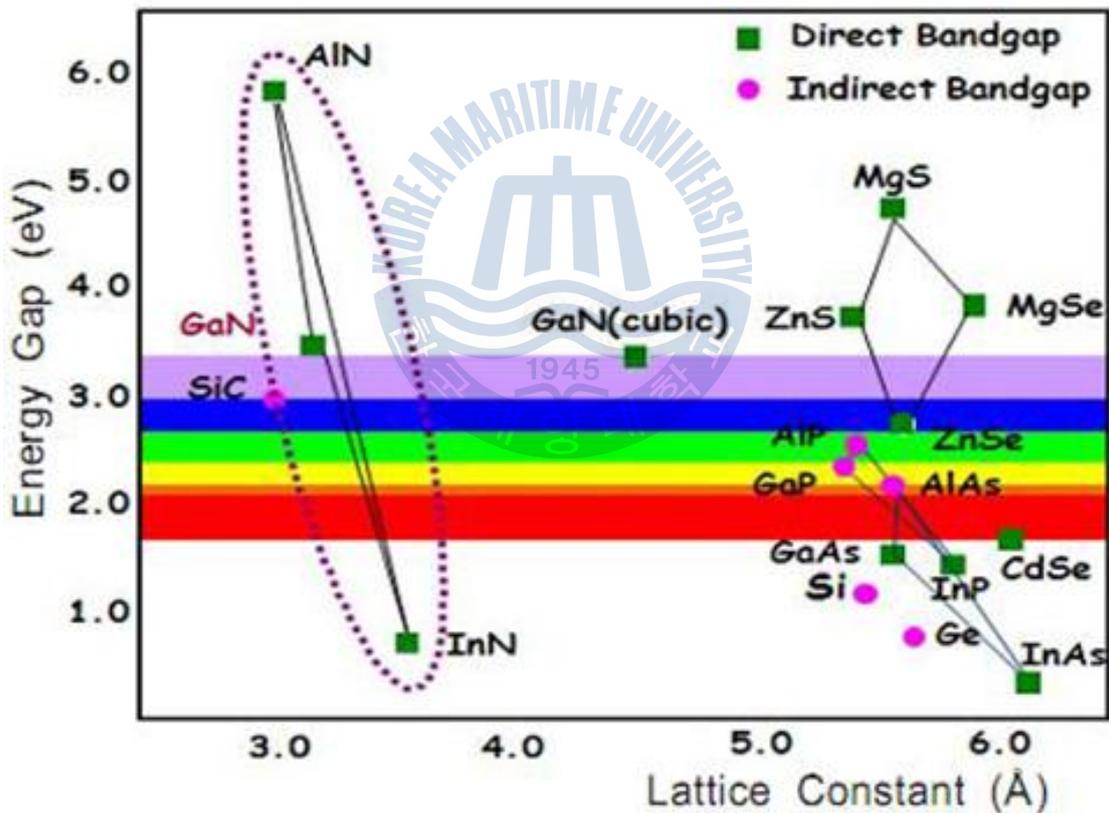


그림 I-1. 각종 반도체 물질들의 밴드갭 에너지와 격자상수 [7]

특히 III족 질화물 반도체는 직접천이형이 많다. 일반적으로 가전자대에서 전도대 간의 전자와 정공의 밴드 간 천이가 일어난다. 이 때, 전자와 정공의 재결합이 발생하면서 이 과정 전 후로 에너지와 운동량이 모두 보존되어야 한다. 직접천이형 반도체에서는 운동량 차이에 의한 격자산란이 일어나지 않기 때문에 전자와 정공이 서로 만날 확률이 높아지게 되고 이는 직접천이형 반도체의 발광효율이 더 우수하다는 것을 알 수 있다. 그림I-2은 간접천이형과 직접천이형 반도체의 E-K 다이어그램을 나타낸 그래프이다.

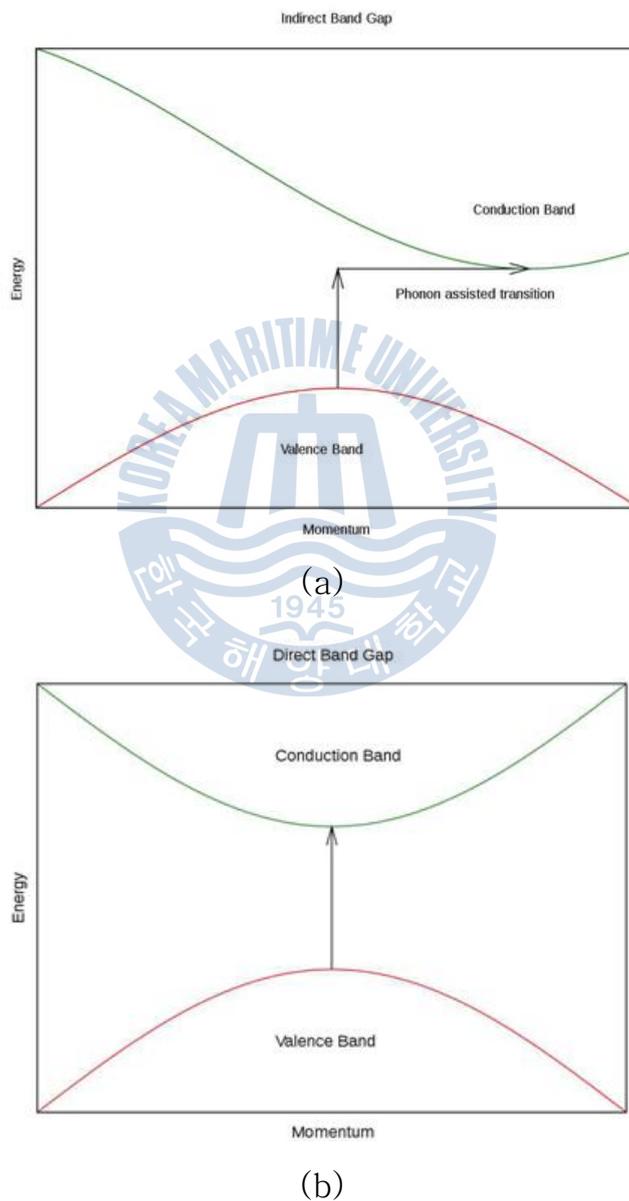


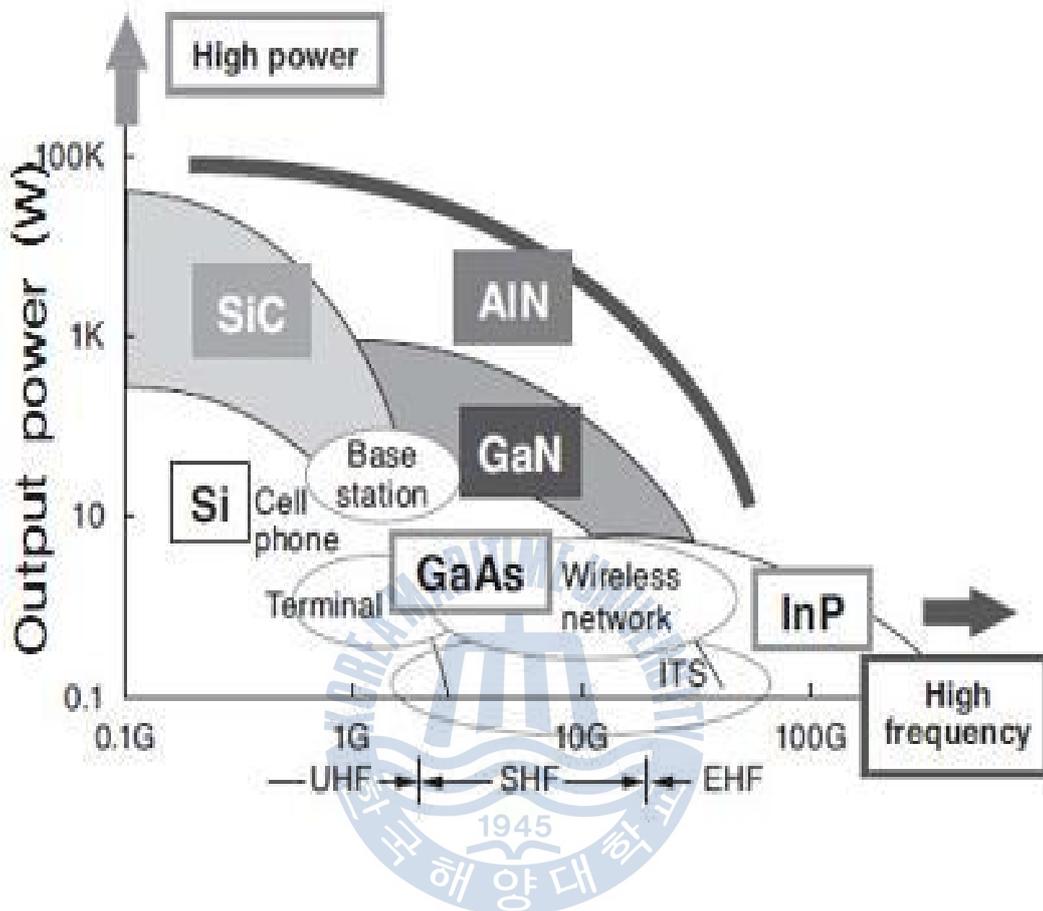
그림 I-2. 간접천이형(a)과 직접천이형(b) 밴드갭 구조의 E-K diagram [8]

GaN의 밴드갭 에너지를 중심으로 위쪽으로는 더욱 큰 밴드갭 에너지를 가지는 AlN이 있다. 아래쪽으로는 약 0.56 eV의 좁은 밴드갭 에너지를 가지는 InN가 있다. 또한 III족 질화물 물질들의 혼합으로 더욱 다양한 특성을 가지는 삼원소 (ternary) 및 사원소 (quaternary) 화합물 반도체 합성도 가능하다. 특히 다른 질화물 반도체와 혼합된 반도체들은 물질의 조성비에 따라 기존의 밴드갭 에너지와는 다른 크기의 밴드갭 에너지를 가지기 때문에 LED 및 LD 소자의 경우에는 다양한 파장대의 빛을 만들어 낼 수 있다.

또한 III족 질화물 반도체 물질로 이루어진 소자는 내구성이 뛰어나기 때문에 소자의 구조 형성을 위한 식각 공정에 있어서도 약간의 어려움이 있다. 강한 화학적 결합으로 인해 습식 식각이 어려운 III족 질화물 반도체는 건식 식각을 통해 원하는 소자의 구조를 형성한다. 건식 식각 공정 중에 발생하는 플라즈마 및 화학적, 물리적 요인으로 인해 소자의 손상은 불가피 하다. III족 질화물 반도체 물질들의 성장은 주로 고온에서 이뤄진다. 고온의 환경에서는 높은 질소 평형증기압을 가지게 되어, 녹는점 부근에서 질소기체의 분리가 일어난다. 비교적 열적 안정성이 뛰어난 AlN의 경우에는 약 2000°C에서도 안정적이지만, GaN의 경우에는 1100°C, InN의 경우에는 600°C 부근에서 질소분해가 일어난다 [9]. 하지만 단결정 성장과 후공정이 까다로운 물질임에도 불구하고 III족 질화물 반도체에 대한 연구가 지속되고 있다. 그만큼 다양한 영역에서 주목을 받고 있는 물질이라는 것을 짐작 할 수 있다.

높은 band gap을 가지는 III족 질화물 반도체들 중에서 특히 AlN은 뛰어난 물리적인 특성으로 각광받고 있는 물질이다. 주로 GaN박막성장에 사용되는 SiC 및 사파이어 기판과 비교했을 때 작은 격자부정합(lattice mismatch)과 GaN와 유사한 열팽창계수, 그리고 높은 열전도도 등의 이점을 가지고 있다. 이와 같은 특성을 가진 AlN을 통해 양질의 박막을 구현하여 최종적으로 소자의 성능을 증가시킬 수 있는 발광다이오드 및 레이저다이오드의 기판으로써의 역할을 하기에 충분하다 [10]. 직접천이형 반도체인 만큼 효율적인 발광을 통해 발광다이오드 및 레이저다이오드에 많이 적용된다. 특히 AlN 기반의 단파장 LED 뿐만 아니라 UV 소자 개발에도 큰 영향을 끼칠 것으로 예상된다. 또한 열과 화학적으로 안정성을 보이며, 높은 캐리어 이동도와 높은 파괴전압 (high breakdown voltage), 낮은 유전율 등의 특성을 이용하여 고출력·고주파 트랜

지스터에 사용가능하다 [11-15]. 그림I-3은 주파수와 output power에 관련된 전자소자에 쓰이는 다양한 반도체들을 나타낸 것이다.



그림I-3. 각종 반도체 물질을 사용한 전자소자의 출력과 주파수 범위 [16]

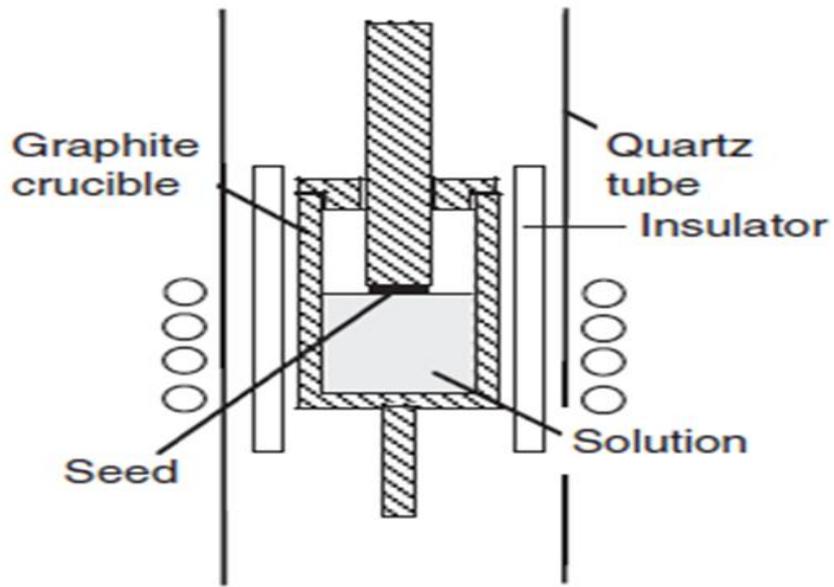
많은 이점을 가지고 있는 III족 질화물 반도체의 단결정 성장 및 결정성에 대한 문제를 해결하는 것은 쉽지 않기 때문에 이를 극복하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다 [17-26].

그림I-1에서 볼 수 있듯이 물질마다 각각 다른 격자상수를 가지고 있다. 격자상수는 원자와 원자 간의 거리를 나타낸 것이고 모든 물질마다 고유한 격자상수를 가지고 있다. 그래서 화합물 반도체뿐만 아니라 화합물 반도체를 성장시키기 위해 필요한 기판물질도 고유한 격자상수를 가지고 있다. 그래서 III족 질화물 반도체를 성장시키는 과정에 있어서 물질간의 격자상수의 상관관계는 반드시 고려되어야 하는 부분이다.

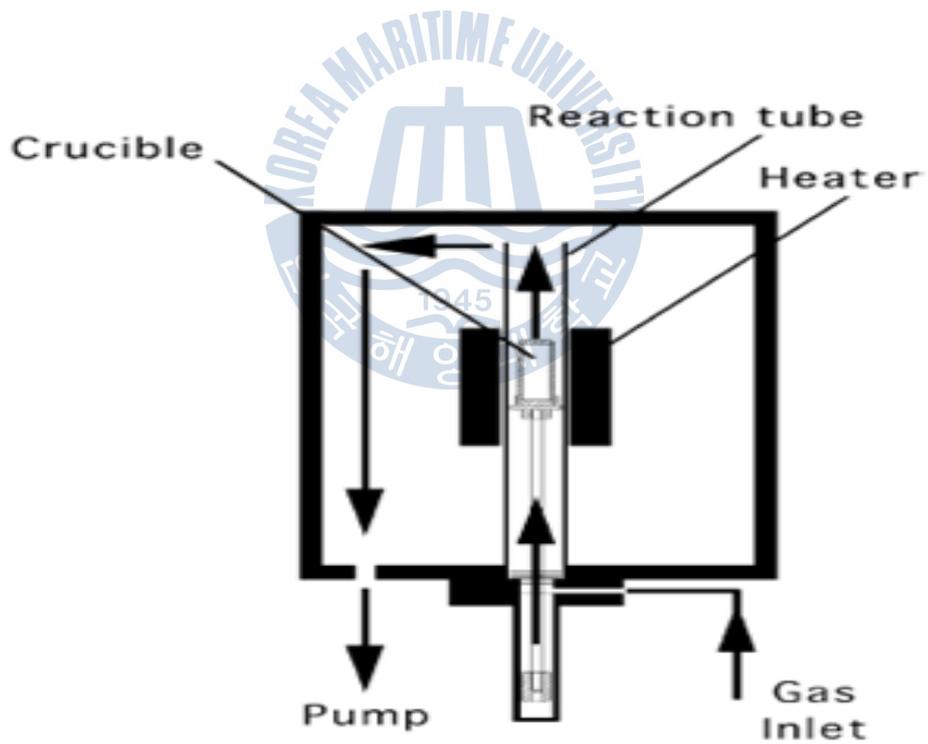
AlN의 단결정을 얻는 방법은 여러 가지가 있다. 크게 bulk형태의 AlN을 합성시켜 연마·가공하여 bulk AlN기판을 얻는 방법과 단결정 기판 위에 반도체 단결정 박막을 epitaxy성장을 시켜 얻는 epiwafer 방법이 있다.

벌크형태의 AlN을 얻기 위한 대표적인 방법들은 PVT방법, solution방법, flux방법 등이 있고, 특히 이 세 가지 방법들은 주로 전자 기판 소재로 사용하기 위한 단결정 성장방법이다 [27-33]. 고품질의 AlN 단결정을 성장하기에 가장 유력한 방법으로는 PVT방법이다. 흔히 승화법이라고 하는 PVT법은 순도가 높은 AlN분말을 고온에서 승화시켜 비교적 낮은 온도에 있는 AlN 단결정 seed에 재결정화시키는 방법이다. AlN 뿐만 아니라 다양한 물질의 단결정을 만들 수 있는 승화법은 품질이 우수하다는 장점이 있다. 하지만 도가니의 재료와 불순물, 핵생성 결함 및 속도와 같은 문제점도 있다 [34-36].

두 번째 방법으로는 solution방법이다. 용액을 이용하여 녹는점 이하의 온도에서 성장시키는 방법으로, 녹는점이 높은 물질에 적용하기 수월하며 상대적으로 낮은 온도에서 성장이 이루어지기 때문에 열로 인한 변형은 크게 일어나지 않는 장점이 있다. 하지만 성장되는 결정의 크기가 작다는 단점도 있다. 마지막 flux방법은 원료를 넣은 도가니에 용제(flux)를 넣어 높은 온도에서 용해시킨 후, 서서히 온도를 낮추면서 단결정을 성장시키는 방법이다. 용제는 어떤 물질을 녹는점 이하의 온도에서 녹을 수 있도록 용융을 촉진하는 물질이다. 하지만 다른 물질을 넣는 만큼 품질이 낮으며, 성장속도가 느리다는 단점이 있다. 그림 I-4는 PVT방법과 solution방법을 나타낸 모식도이다.



(a)



(b)

그림I-4. PVT방법(a)과 solution방법(b)의 모식도 [37, 38]

벌크형태의 AlN을 얻는 성장방법들은 성장 후, 원하는 크기와 모양으로 연마·가공하여 기판을 형태를 갖춘다. 하지만 위에서 볼 수 있듯이 고순도의 결정은 얻을 수 있지만 성장되는 결정의 크기와 모양을 컨트롤하기에는 힘든 부분이 많다. 그래서 이와 같은 문제를 해결하고자 기존의 크기와 모양을 가진 초기 기판위에 epitaxy성장을 통해 얻는 epiwafer방법이 있다. 특히 HVPE와 같이 후막증착에 유리한 방법을 통해 기존의 기판위에 AlN epilayer를 두껍게 길러 레이저를 이용하여 기존의 기판과 AlN을 절단하여 AlN 기판을 얻는 방법도 기대해 볼 수 있다.

흔히 같은 종류의 물질을 성장하는 것을 호모에피택시 (homo epitaxy), 다른 종류의 물질을 성장하는 것을 헤테로 에피택시(hetero epitaxy)라고 한다. 호모에피택시는 같은 종류의 물질이기 때문에 기판과 화합물 반도체간의 격자상수가 일치한다. 하지만 헤테로 에피택시의 경우에는 기판과 다른 종류의 물질이 성장되기 때문에 기판과의 격자상수 차이가 나게 된다. 이를 격자부정합 (lattice mismatch) 라고 한다. 기판과의 격자부정합은 다양한 종류의 dislocation과 같은 격자결함을 야기한다. 격자상수 차이로 인한 많은 문제점들은 최종적으로 반도체의 성질과 소자의 성능에 큰 영향을 끼치므로 화합물 반도체 성장에 있어서 신중히 고려해야 할 점이다. 특히 III족 화합물 반도체 성장에 적절한 기판의 부재는 다양한 화합물 반도체 연구에 커다란 문제 중 하나이다. 화합물 반도체를 성장 할 때에는 격자상수 외에도 기판 물질과의 구조적 차이와 화학적 차이 뿐만 아니라 열팽창계수와 같은 물리적인 수치들을 잘 고려하여 기판과 성장방법 등을 선택해야 한다.

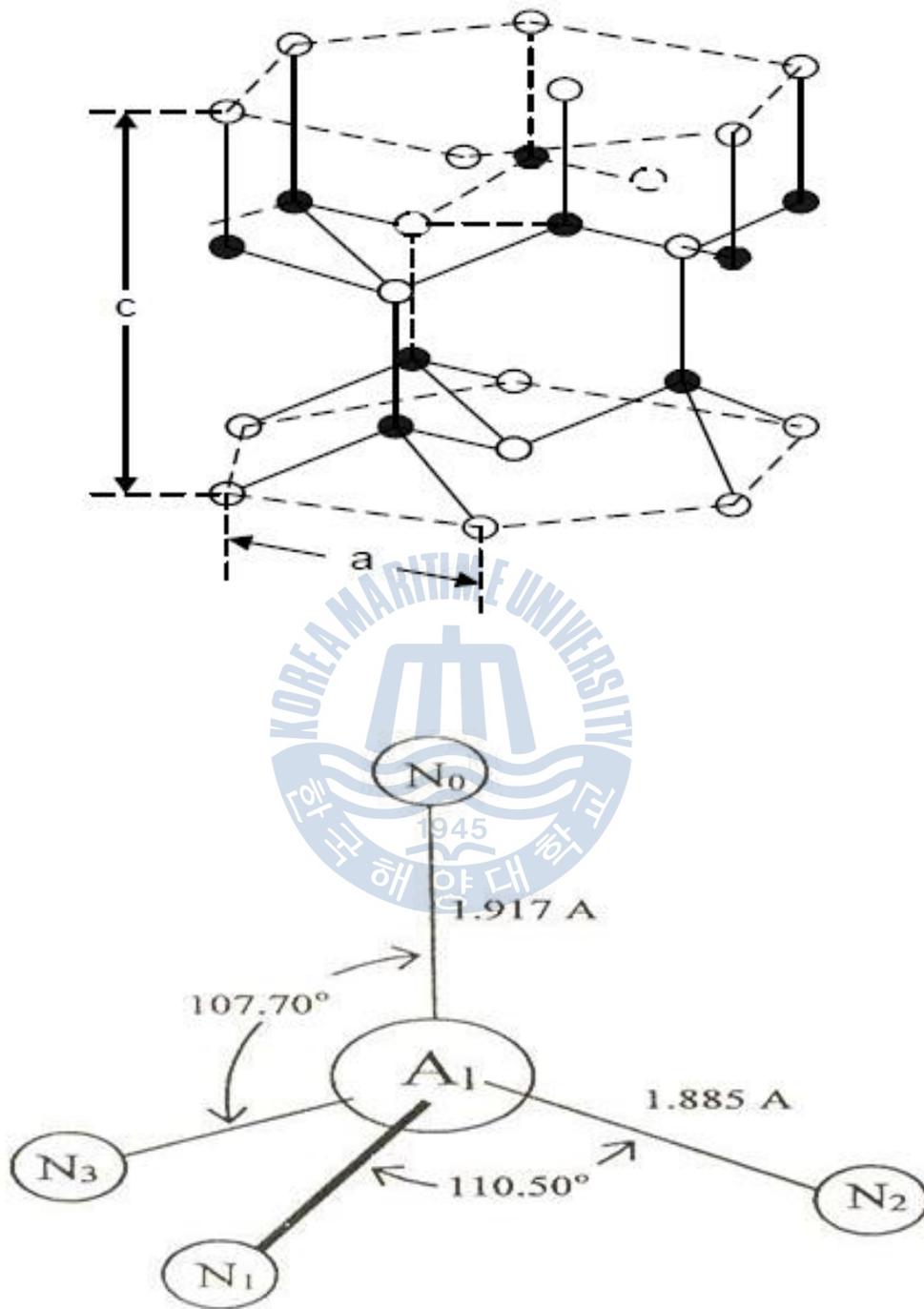
본 연구에서는 AlN와 비롯한 III족 질화물 반도체의 특성에 대해서 알아보고, AlN의 많은 응용분야에 대해서 조사해보았다. 다양한 AlN 단결정 성장법들 중 Hydride Vapor Phase Epitaxy를 사용하여 사파이어기판위에 AlN에피택시 성장을 시도하였다. 성장된 에피층의 구조를 SEM을 통해 관찰하였고, SEM과 함께 부착된 EDS를 통해 에피층의 표면과 단면의 원자구성에 대해 조사하였다. 또한 XRD측정을 통해 성장된 에피층의 구조적인 특성을 FWHM과 2 theta의 peak점을 이용하여 연구하였다. 마지막으로 FT-IR을 통해 AlN의 고유한 특성에 대해 알아보았다. 최종적으로 고품질의 AlN 에피층을 구현함으로써 이를 바탕으로 하는 소자의 고성능화와 고효율을 이끌어 낼 것이라 예상한다.

II. 이론적 배경

1. AlN의 물성

질화알루미늄은 직접천이형 반도체로 높은 밴드갭에너지 (6.2 eV)를 가지고 있다. 직접천이형의 반도체이기 때문에 효율적인 발광효과를 나타내며, 이를 통해 GaN, InN등의 III족 질화물 반도체와 함께 LED 및 LD 광학소자에 자주 쓰인다 [39-44]. 다른 물질과는 달리 큰 밴드갭에너지로 인해 파장이 짧은 UV 및 DUV 발광 소자에 필수적으로 필요한 물질이다. 게다가 가시광 영역에서는 높은 투과율을 보여준다. 그림II-1는 AlN의 가장 안정적인 형태인 Wurtzite Hexagonal 구조를 나타낸 것이다.

격자상수는 $a=3.111\text{\AA}$, $c=4.797$ 이고, Al원자와 N가 이루는 결합각도는 각각 107.7° , 110.5° 이다. 사면체의 중심에 Al원자가 있고 사면체의 꼭짓점에 4개의 N원자가 위치해 있는 구조이며 서로 공유결합을 하고 있다. 이러한 구조를 가진 AlN은 다른 질화물 반도체에 비해 우수한 내구성을 가지고 있다. 화학적으로도 안정된 모습을 보여 내화재료 등에도 사용된다. 열전도도도 다른 질화물 반도체에 비해 높기 때문에 발열이 많은 소자 및 고온동작소자에도 자주 사용된다. 또한 자주 사용되고 있는 GaN의 열팽창계수가 비슷하고 같은 결정 구조의 GaN와의 c축에 대한 격자부정합이 약 2.4%정도이기 때문에 고품질의 GaN 성장을 위한 버퍼층으로도 많이 쓰인다. AlN의 여러 가지 기본 특성을 표II-1에 나타내었다.



그림II-1. AlN의 wurtzite구조와 결합각도 [45-47]

표II-1. AlN의 기본 물성

Molecular formula	AlN
Crystal structure	Wurtzite
Lattice constant	$a = 3.111\text{\AA}$, $c = 4.979\text{\AA}$
Molar mass	40.9882 g/mol
Appearance	White to pale-yellow solid
Density	3.26 g/cm ³
Melting point	2200°C
Boiling point	2517°C
Band gap	6.2eV (direct)

1.1 열적 특성

AlN은 높은 열전도도와 절연성으로 소자의 방열 기능을 담당하는 물질로 각광받고 있다. 많은 소자들의 소형화가 요구되어짐에 따라 고집적, 고밀도화가 필요하게 되고, 단위체적 당 발생하는 열도 증가하게 되었다. 이 열로 인해 소자의 성능에 미치는 영향을 무시할 수 없게 되었고 방열기능의 중요성이 대두되었다.

Slack 등에 의해 열전도도는 $2\text{W/cm}\cdot\text{K}$ 로 비교적 높게 측정되었다 [51]. 이후 고순도의 AlN의 경우에는 상온의 구리에 근접하는 $3.19\text{W/cm}\cdot\text{K}$ 의 값을 가지기도 하지만 단결정과 다결정처럼 결정질에 따라 다른 값을 보이기도 한다. 열팽창계수는 c축 방향으로 $a_c=5.27\times 10^{-6}/\text{K}$ 이고 c축과 수직인 방향으로 $a_a=4.15\times 10^{-6}/\text{K}$ ($T=20\text{-}800^\circ\text{C}$)이고 다른 온도 범위에 따라 각기 다른 값을 가지기도 한다 [52]. 보통 절연체의 열전도는 phonon의 진동에 의해 이루어진다. 그래서 높은 열전도도를 가지기 위해서는 결정구조의 대칭성이 좋아야하고, 원자간의 강한 결합으로 인해 결정구조가 단단해야한다. 다음 표II-2는 각 재료에 대한 열전도도와 열팽창계수를 나타낸 것이다.

기관으로 자주 사용되는 사파이어에 비해 AlN이 높은 열전도도를 갖는 것을 볼 수 있다. 다이아몬드나 BN와 같이 열전도도가 매우 높은 물질들이 있지만 가격과 반도체로서의 응용가능성을 고려해보았을 때 AlN가 소자의 방열재료로 가장 적절하다고 생각된다.

표II-2. 각종 물질들의 열전도도와 열팽창계수 [48-50]

	Crystal structure	Thermal conductivity(RT)	Coefficient of thermal expansion (RT-100℃)
Diamond	Diamond	2000 W/m·K	$0.8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
BN	Zincblende	1300 W/m·K	$-2.7 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
BeO	Wurtzite	370 W/m·K	$5.4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$
AlN	Wurtzite	320 W/m·K	$2.65 \cdot 10^{-6}/\text{K}$
Al ₂ O ₃	Corundun	35 W/m·K	$5.5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$

1.2 기계적 특성

AlN은 기계적으로 우수한 강도를 가지고 있는 물질로, 열적이나 화학적으로 안정성을 보인다. 그래서 엔진 등의 마모를 방지하기 위한 마찰코팅 및 보호층으로 많이 사용된다. 하지만 강도가 강한 만큼 반도체 공정 과정 중 하나인 etching공정을 할 경우에는 많은 데미지를 입게 되어 가공이 취약하기도 한다. 밀도는 $3.26(\text{g}/\text{cm}^3)$ 이고 녹는점도 높은 편이다. 다음 표II-3는 각 재료에 대한 기계적 특성을 나타낸 것이다.

표II-3. 각종 물질들의 기계적 특성 [53]

Material	AlN	Al ₂ O ₃	BeO	SiC	SiO ₂
Density (g/cm ³)	3.26	3.9	2.9	3.2	2.1
Bending strength (N/mm ²)	280-350	240-250	170-230	500	67
Melting point (°C)	2400	2030	2530	2700	1750

1.3 전기적 특성

AlN의 전기적 특성은 낮은 진성캐리어 농도와 deep native defect, 그리고 불순물 준위에 의해 크게 의존한다. 특히 불순물의 일종인 산소가 함유된 경우에는 AlN의 저항 값이 크게 달라지기 때문에 높은 저항을 가지는 AlN 박막을 성장시키는 것은 어려운 일이다. 하지만 다른 부분에서는 많은 전기적 장점을 지니고 있어 MIS 구조의 절연막 부분에 많이 응용되고 있다. Wang의 연구에 따르면 RF스퍼터링에 의해 증착된 AlN박막의 절연과괴전계는 3.6~9.1 MV/cm로 높은 절연과괴강도를 가지는 것으로 측정되었다. 이를 통해 AlN의 높은 절연성을 확인 할 수 있다. 또한 낮은 전자친화도(0.6eV)를 가지고 있기 때문에 외부에서 전기장을 걸어주어 전자를 방출시키는 전계 방출 소자로써의 연구도 진행되고 있다. 다음은 AlN에 대한 전기적 특성을 나타내는 표이다.

표II-4. AlN의 전기적 특성 [54-56]

Dielectric constant	8.5 (static)
	4.77 (high frequency)
Electron affinity (eV)	0.6
Mobility (cm ² /V·s)	135 (electron)
	14 (hole)
Diffusion coefficient (cm ² /s)	3.3 (electron)
	0.3 (hole)

1.4 광학적 특성

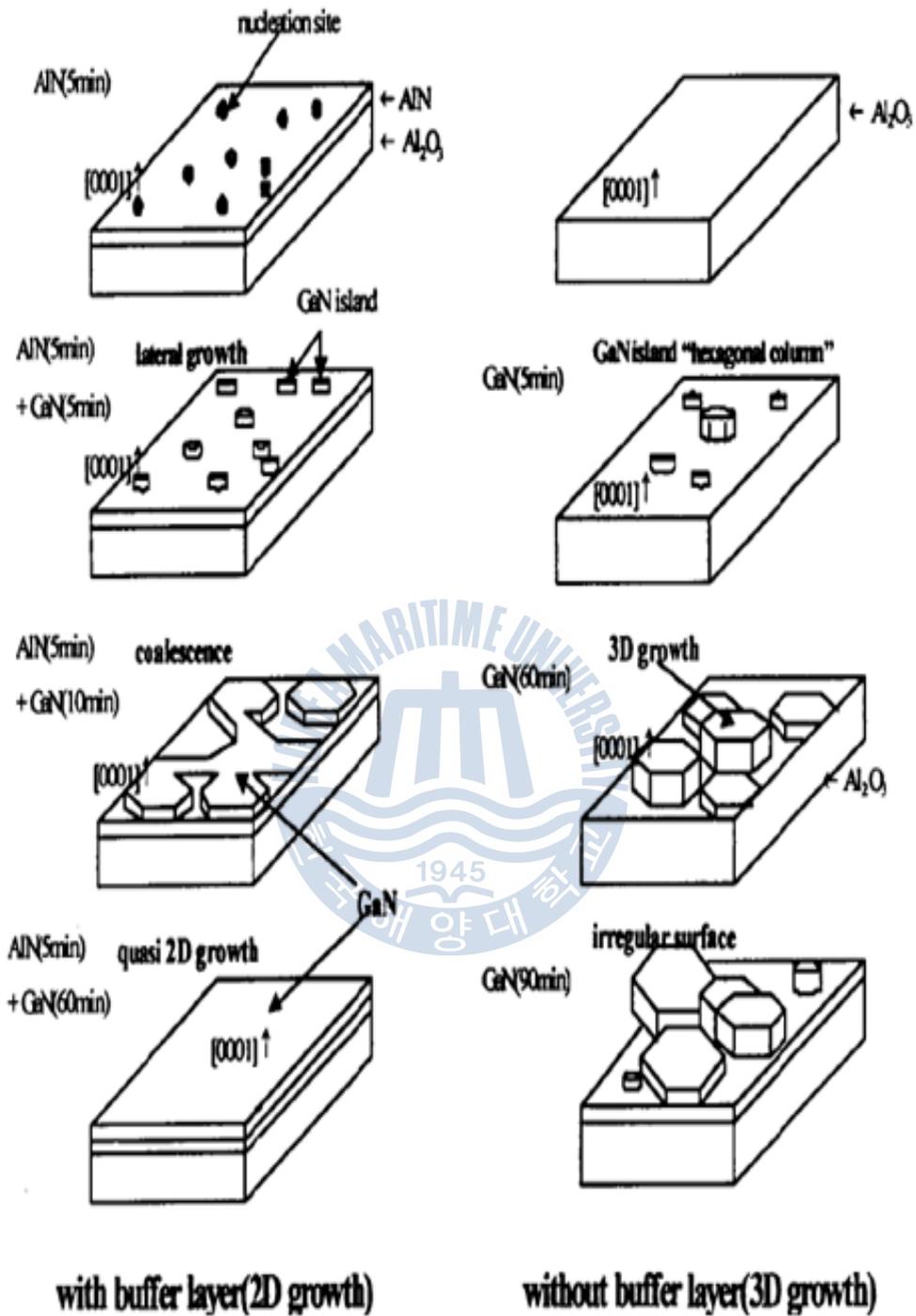
넓은 밴드갭 영역을 가지는 AlN은 특히 UV와 관련된 소자에 적용가능성이 크다. 특히 발광소자의 효율을 높이는 것이 중요하다. 실제 발광과 관련 있는 AlN의 발광 재결합계수 (radiative recombination coefficient)는 $0.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ 로 알려져 있다. 적외선대역의 빛을 이용하여 AlN의 굴절률을 측정하게 되면 AlN의 결정질에 따라 다르게 나타난다. 상온에서 epitaxial layer나 단결정일 경우 2.1-2.2, 다결정 박막일 경우 1.9-2.1, 비정질 박막은 1.8-1.9의 값들을 가진다. 산소와 같은 불순물들에 의해 결정질에 변화되면서 생기는 결과라고 여겨진다. O, C, B, Si과 같은 많은 불순물들이 AlN 단결정 성장을 할 때 Al원자와 치환되어 침입할 수 있다. 불순물이 많이 들어간 단결정은 품질이 저하되고 투명도가 떨어져 광학적 소자의 응용에 어려움이 생긴다. 다양한 장점을 지닌 AlN은 다른 장점과 마찬가지로 불순물이 거의 없는 제조 환경이 필요하다.



2. AlN의 응용분야

2.1 버퍼층

III-V족 질화물 반도체들은 0.56 eV에서 6.2 eV에 이르는 매우 넓은 범위의 밴드갭에너지를 가지고 있다. 특히 단파장 영역의 발광을 위해서는 밴드갭에너지가 큰 AlN계의 화합물 반도체가 필요하다. 다양한 특징들로 인해 AlN는 많은 분야에 쓰이지만 특히 고품질의 에피성장을 위해 버퍼층으로서 많이 쓰인다. 위에서 언급한 바대로 III-V족 질화물 반도체의 고품질 에피성장은 힘든 일이다. 일반적으로 높은 온도에서 성장되는 질화물 반도체들의 특성을 고려하여 주로 사파이어를 성장용 기판으로 많이 사용한다. 하지만 두 물질간의 격자 부정합 및 열팽창계수의 차이로 인해 변형력이 발생된다. 변형력이 가지는 에너지는 계속 증가하다가 어느 정도의 두께에 다다르면 결함을 만들어 변형력을 해소시킨다 [57-59]. 이 때 응력을 이겨내지 못하고 결함을 만들어 낼 때까지의 두께를 임계두께 (critical thickness)라고 하며 물질과 성장조건에 따라 다른 값을 가진다. 임계두께를 넘어서면 관통전위와 같은 많은 결함이 발생하게 되고 고품질 에피성장이 힘들게 된다. 주로 사파이어기판위에 GaN을 성장할 때, GaN와 비교적 비슷한 격자상수를 가진 AlN이 버퍼층으로 쓰인다. Al과 N의 강한 결합력을 가진 AlN는 격자상수 차이 및 외부요인의 영향을 크게 받지 않고 2차원 평면성장을 하게 된다. 저온에서 성장된 버퍼층의 내부에는 많은 결함들이 있지만 승온을 하는 과정에서의 열처리를 통해 결함들이 재배열하여 안정한 상태로 변화된다. 그 위에 GaN를 성장하게 되면 낮아진 표면에너지에 의해 높은 밀도의 핵생성을 하게 된다. 성장이 지속되면 육각기둥 형태의 GaN의 측면성장이 촉진되어 기둥들이 서로 합쳐진다. 버퍼층의 표면 구조는 위의 에피층에 그대로 전달되기 때문에 기본적으로 질화처리를 해줌으로써 2차원 평면의 표면을 가지는 것이 좋다 [60-62]. 결과적으로 격자부정합과 열부정합을 완화시키고 2차원 평면성장을 통해 고품질의 GaN에피성장에 큰 발전을 가져 주었다 [63-66]. 그림II-2은 버퍼층의 유무에 따른 GaN/sapphire의 성장을 성장시간에 따라 나타낸 그림이다.



그림II-2. AlN버퍼층 유무에 따른 GaN/sapphire 성장 모델 [67, 68]

버퍼층이 있는 경우에는 초기 GaN핵이 형성되면서 평면성장이 촉진되고, 각각의 GaN 기둥들이 합쳐지는 과정(coalescence)을 통해 평면이 깔끔한 2차원 성장을 일으킨다. 그러나 버퍼층이 없는 경우에는 기판위에 생성된 GaN핵은 표면에너지에 의해 수직성장이 촉진되고 3차원 성장이 이루어지면서 최종적으로 박막의 질이 떨어지는 결과를 초래한다.



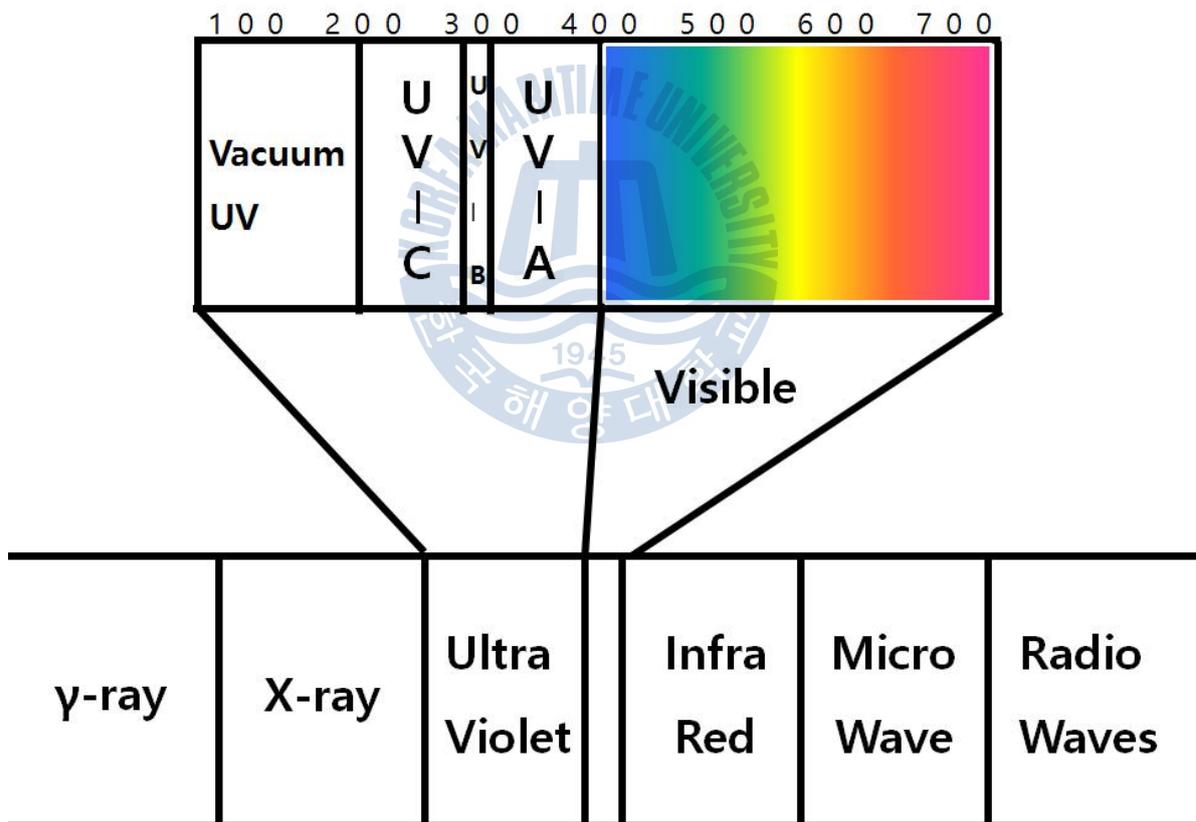
2.2 단파장 LED

현재는 청색 뿐만 아니라 형광체를 이용한 백색LED구현도 가능해졌다. 이렇게 개발된 발광다이오드는 고효율과 저전력의 장점을 내세우면서 일반조명시장 및 디스플레이시장에 큰 영향을 끼쳤다. 가시광 영역의 빛의 구현에 성공함으로써 점차 단파장대의 빛으로 시선이 쏠리고 있다. 일반적으로 400nm 이하의 파장대를 일컫는다. 더욱 짧은 파장의 발광소자를 얻기 위해서 AlN박막의 고품질화와 bulk AlN의 개발이 필수적이다. 또한 AlN의 고품질화 뿐만 아니라 소자제작을 위한 공정기술 개발도 동반되어야 한다.

기존의 발광소자는 sapphire기판을 사용하여 성장시킨 반도체를 사용한다. 현재는 sapphire기판과의 격자부정합으로 인한 결함도 고려해야하지만 AlN을 쓸 경우, 비교적 비슷한 격자상수와 열팽창계수를 가진 물질을 성장시키므로 막질이 개선된다고 여겨진다. 결과적으로 내부 양자효율이 증가하게 되어 앞으로의 LED시장에 변화를 줄 수 있는 물질이다. 차후 AlN 단결정 기판이 보급되면 특히 자외선 영역의 발광소자에서 기존의 기판들에 비해 투명하여 광투과율이 높고 열전도율이 뛰어나 소자의 특성이 향상될 것이라고 예상하고 차세대 기판 소재로서의 역할 또한 기대된다 [69, 70].

2.3 AlN DUV LED

UV는 ultra-violet의 약자로 ‘극단적인’이라는 뜻을 가지는 ultra와 보라색을 나타내는 violet이 합쳐져서 생긴 단어이다. 자외선이라는 한자어에서도 자색의 바깥을 나타내는 말로도 풀이할 수 있다. 실제로 그림II-3에서 볼 수 있듯이 보라색보다 짧은 파장 쪽의 부근을 UV라는 것을 알 수 있다. UV는 크게 UV-A(315~400nm)와 UV-B(280~315nm), UV-C(100~280nm)로 나눌 수 있다. 마지막으로 모든 기체에 흡수되어 진공상태에서만 측정이 가능한 200nm 이하의 파장을 가진 진공자외선(vacuum UV)가 있다. 그리고 각각의 파장에 따라 가지는 특성으로 주로 사용되는 분야도 세분화 되어 있다.



그림II-3. 파장에 따른 빛의 스펙트럼과 UV영역

UV는 1801년에 처음 독일의 화학자 J.W.리터에 의해 발견되었고, 이후 많은 연구를 통해 UV에 대한 현재의 이해수준까지 도달했다. 극히 짧은 파장의 특성을 가진 UV는 눈에 보이지 않지만 매우 다양한 곳에서 응용되고 있다. UV-A는 주로 화학반응에 관여하는 파장대로 태양자외선의 95%를 차지한다. 각종 화학반응 및 위폐 감별, 산업용 UV경화 등에 쓰인다. UV-B는 피부 질환 및 기타 치료기기 및 비타민D 합성과 같은 의료/바이오 분야에 많이 쓰인다. UV-C는 주로 살균/소독용으로 쓰인다. 파장이 가장 짧은 만큼 가장 큰 에너지를 가지고 이를 통해 살균 및 소독, 정수 등의 환경분야에 응용된다. 하지만 파장이 짧기 때문에 침투력도 약하여 오존층을 통과하지 못해 지상에는 도달하지 못한다. 그리고 짧은 파장을 이용한 초고효율 태양전지 및 고분해능의 분석기기 등에도 사용된다.

매우 광범위한 분야에 쓰이는 UV는 현재 인체에 유해한 수은(Hg)이나 제논(Xe)등의 가스가 쓰이고 오존을 유발하는 등의 인체환경에 악영향을 끼칠 가능성이 있다. 하지만 UV 발광소자는 위에서 언급된 유해물질들을 사용하지 않는 친환경소재이다. 그리고 기존의 UV램프에 비해 수명시간도 길며, 에너지 효율도 높다. 또한 UV램프는 사용하기 전 UV가 발생되기 까지 기다려야 했지만 UV 발광소자는 바로 turn-on이 가능하여 예열시간이 따로 필요 없다. LED인 만큼 크기도 기존의 UV램프에 비해 작아졌기 때문에 다양한 공간활용 및 UV 응용분야 기기의 소형화도 가능하게 할 수 있다. 기존의 UV램프는 발열에 의한 영향을 많이 받았지만 UV 발광소자는 발열문제도 해결할 수 있다. 표II-5은 위의 내용을 바탕으로 기존의 UV램프와 UV 발광소자를 비교하여 나타낸 것이다.

기존의 UV램프에 비해 매우 많은 장점을 가지는 AIN 기반의 UV 발광소자는 의료, 바이오, 환경, 가전제품 등 넓은 분야에 걸쳐 응용될 수 있는 가능성이 크기 때문에 미래의 UV조명산업의 시장을 주도할 것으로 전망한다.

표II-5. 기존의 UV lamp와 UV LED의 비교

	Conventional UV lamp	UV LED
Size	heavy, complex	compact, simple
Life time (hr)	2000-10000	10000-50000
Energy consumption	high	low
Heat generation	high	low
Emission wavelength	multiple peaks	single UV band
Warm-up	long	none
Harmful substance	Hg, Xe	none

2.4 SAW필터

정보통신 분야의 발전과 함께 그에 따른 이동 통신 기기의 소형화, 경량화가 진행되고 있다. 특히 무선 통신 기술을 사용하면서 점차 높은 주파수 대역을 선택하여 사용하는 추세이다. 이에 따라 고주파 통신을 위한 소자로 표면탄성파(SAW, surface acoustic wave)필터이다. 표면탄성파는 고체의 표면을 따라 전파되는 탄성파로서, 지연선 소자, 증폭기, 주파수필터 등에 사용되고 있다. 1885년 Lord Rayleigh에 의해 표면탄성파 현상이 제안되었고 Rayleigh파라고도 불린다. 표면탄성파를 이용하기 위해서는 압전특성을 가지는 재료가 필요하다. 간단하게 기계적인 변형으로 인해 전기적 에너지가 발생되거나 역으로 일어나는 현상을 압전효과라고 한다.

이런 특성을 가지는 재료로는 LiNbO_3 , LiTaO_3 등의 압전단결정과 ZnO 와 AlN 과 같은 압전박막이 있다. SAW소자로 이용되기 위해서는 우선 우수한 압전특성과 SAW의 재현성, 그리고 온도에 따라 탄성파의 속도의 변화율을 나타내는 온도계수도 낮아야 한다. 주로 bulk형태의 압전단결정을 많이 이용하였지만 최근에 우수한 특성들과 함께 다른 반도체와의 공정이 쉽고 소형화, 경량화에 용이한 박막형 재료들이 각광받고 있다 [71]. 특히 열적, 기계적, 화학적 안정성뿐만 아니라 빠른 표면탄성파 전파속도와 적절한 압전특성을 가지고 있는 AlN 은 SAW속도도 우수하여 통신산업의 발달에 따라 고주파대역의 SAW소자의 개발에 큰 영향을 끼친다 [72-74]. AlN 박막을 이용한 SAW소자에서 AlN 의 표면의 상태는 전파손실의 원인이 될 수가 있고, 이를 보완하기 위해서는 c축으로의 우선배향성을 가져야하고 표면의 거칠기도 낮아야한다.

2.5 방열기능

빠른 신호처리 및 소형화를 위해 반도체기술의 고집적화가 이루어지면 자연스레 소자의 회로간의 거리가 짧아지게 된다. 그만큼 처리속도와 같은 성능이 향상되고, 크기도 줄어드는 반면에 단위면적당 들어있는 회로의 수도 증가하여 발열량도 증가하게 된다. 좁은 면적에서 나오는 열들은 소자의 성능과 수명을 저하시키는 요인으로 꼽힌다. 그래서 소자의 방열기능을 향상시키기 위해서 열전도성이 뛰어난 물질을 이용하여 소자의 기판 및 패키징에 사용한다. 위의 표 II-2에 표시된 것처럼 방열과 관련된 열전도성이 좋은 물질들은 많이 있지만 소자의 특성과 관련지어 적용 가능한 물질을 찾는 것이 중요하다. 현재 발광소자의 기판으로 많이 쓰이는 Al_2O_3 는 열전도도가 낮은 값을 가지고 BeO는 독성을 가지는 물질이다. 또한 절연성 기판이 필요한 RF소자의 경우 SiC는 절연성이 떨어져 고주파의 특성이 좋지 않다.

예를 들어 예전의 발광소자는 주로 표시의 용도로만 쓰여 열이 많이 날 만큼의 성능이 필요하지 않았다. 그러나 점차 표시의 기능뿐만 아니라 직접조명 및 디스플레이 영역까지 넘어오면서 고휘도, 고효율의 소자가 필요하게 되었고 자연스럽게 발열도 많아지게 되었다. 이에 따라 발광소자에도 방열대책이 필요하게 되었다. 또 고전력의 소자에도 당연히 방열기술이 필요하다. 고주파 집적회로인 MMIC chip에서는 고전력이 사용되기 때문에 그만큼 발열이 심하다. 그리하여 기존의 세라믹을 이용한 기판을 대신하여 비교적 간단한 소자 구조를 가질 수 있게 하는 AlN의 기판을 사용하는 연구도 진행되고 있다. 좋은 열전도도를 가진 AlN기판은 레이저소자용 기판 및 자동차 전원제어용 기판 등 다양한 분야에 적용되고 이를 통해 소자의 성능이 향상됨에 따라 에너지효율도 증가하여 결과적으로 에너지소비에 큰 도움이 될 것이라 예상된다.

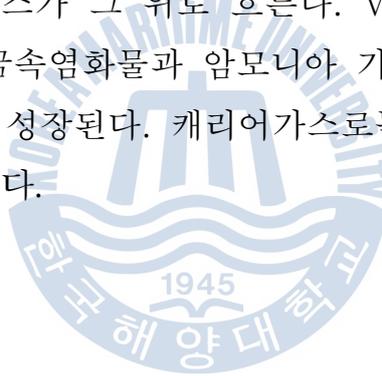
2.6 반도체소자의 절연막

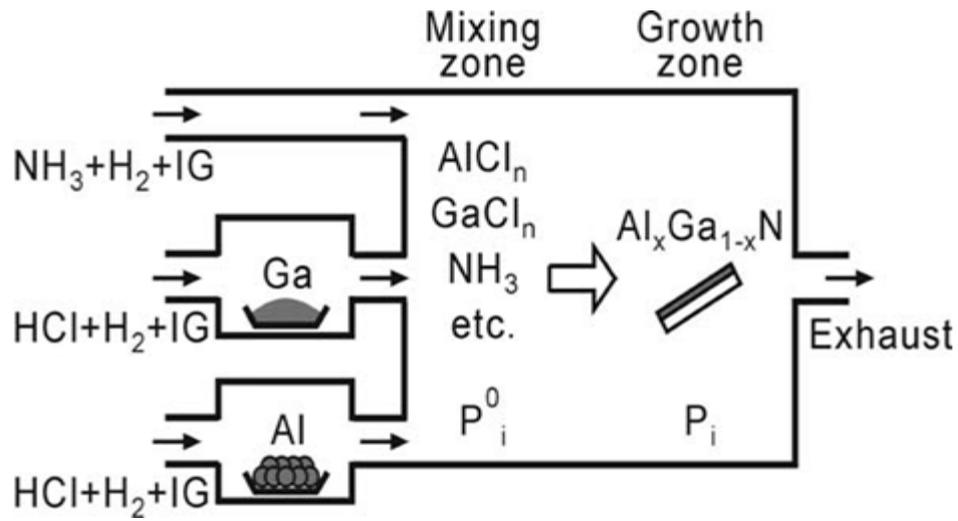
AlN은 에너지 밴드갭이 매우 크고 고온에서의 안정성도 뛰어나기 때문에 반도체 소자의 절연층 및 보호층으로 많은 부분이 적용가능하다. 또한 AlN은 높은 캐리어 이동도와 낮은 누설전류로 절연성이 뛰어나기 때문에 MIS와 같은 구조의 반도체 소자에서 절연체 혹은 패키징 재료로도 쓰인다 [75]. 특히 GaAs의 표면에 많이 존재하는 dangling bond를 원자적으로 결합시켜 GaAs의 MISFET에서 절연체나 passivation막으로써의 유망한 재료로 알려져 있다 [76-78]. GaAs나 Si과의 열팽창계수가 비슷하여 열에 의한 응력도 최소화시킬 수 있으며, 높은 비저항($>10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$)과 절연파괴강도를 가졌기 때문에 절연막으로써 우수한 재료로 주목받고 있다. 절연막에서의 누설전류 특성은 전자나 이온에 의해 이루어진다. 그러나 bulk형태와는 달리 박막의 형태에서는 열에 의해 전자가 금속의 일함수와 절연막의 페르미준위와의 차이만큼의 에너지 장벽을 뛰어넘어 전류의 흐름을 보이는 경우가 있다. 특히 박막의 두께가 매우 얇은 경우에는 전자의 터널링효과에 의해서도 누설전류가 생기는 경우가 있기 때문에 이를 고려하여 절연막을 적용하여야 한다.

3. HVPE

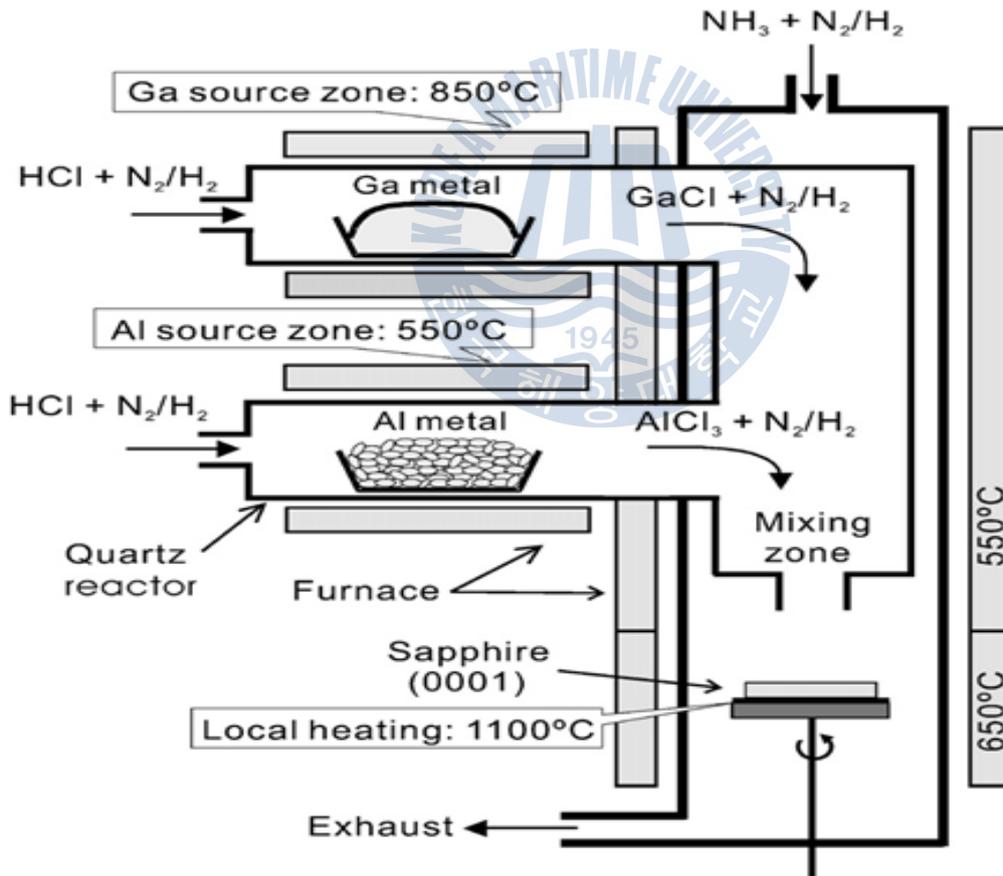
HVPE는 역사적으로 가장 오래된 성장 방법으로 초기 RCA 연구소에서 Ge 기판에 GaAs를 성장 시킨 것이 최초이다 [79, 80]. III족 질화물 반도체 성장에 주로 쓰이는 MOCVD에 비해 빠른 성장률을 가지고 있어 수십~수백 μm 의 후막증착에 유리하다. 이를 이용하여 free-standing된 bulk 기판제작에도 이점을 가지고 있다. 최근에는 빠른 성장률과 함께 성장률 제어도 가능해지면서 HVPE를 이용한 다층구조 성장에 대한 연구도 진행되고 있다 [81-83]. 다음 그림은 반응관이 수직형인 HVPE와 수평형인 HVPE를 나타낸 것이다.

내부 가스의 흐름은 수평형이 균일하게 흐르기 쉬운 구조이지만 수직형 구조와는 반응관의 모양만 다르고 내부구조는 비슷하다. 크게 소스영역과 성장영역으로 나누어진다. 소스영역에는 III족 물질이 담긴 도가니와 가스형태의 금속염화물을 만들기 위해 HCl가스가 그 위로 흐른다. V족 소스로는 주로 NH_3 가스를 흘려준다. 기체상태의 금속염화물과 암모니아 가스가 성장영역에서 만나 고체상태의 물질이 합성되어 성장된다. 캐리어가스로는 주로 N_2 와 H_2 , Ar 등 반응성이 낮은 가스를 사용한다.





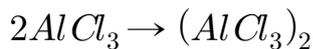
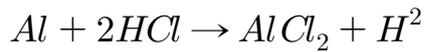
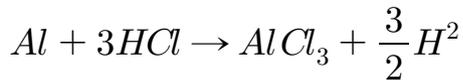
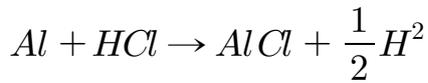
(a)



(b)

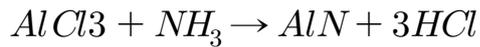
그림II-4. 수평형반응관 HVPE(a)와 수직형반응관 HVPE(b) [84, 85]

이 논문에서 다루는 AlN이 성장되기 위해 소스영역에서 일어나는 반응식을 나타내면 다음과 같다.



이 중에서 AlCl₃와 (AlCl₃)₂는 AlCl과 AlCl₃보다 매우 낮은 부분압을 가지고 있다 [86]. 그래서 성장에 관여하는 주된 물질은 AlCl과 AlCl₃이다. AlCl과 AlCl₃이 형성되기 위한 성장조건은 원료물질의 온도이다. 소스영역의 온도에 따라 AlCl 혹은 AlCl₃가 형성 될지 결정된다. Kumagai 등의 연구에 의하면 열적 평형일 때, 소스영역의 온도가 790℃ 이하일 때는 AlCl₃의 기압이 우세하고 온도가 790℃ 이상일 때는 AlCl의 기압이 우세하다고 보고되어진다 [87]. 그러나 통상적으로 AlN을 성장하기 위해 AlCl₃형태의 금속염화물을 사용하는 것을 선호한다. HVPE의 반응관은 고온에서 잘 버틸 수 있는 석영(Quartz)을 주로 이용한다. 석영은 주로 SiO₂로 이루어져 있는데 소스영역에서 발생하는 고온의 AlCl 가스가 석영으로 이루어진 반응관과 반응하여 손상을 입힌다. 그리고 이에 따른 성장물질의 오염도 피할 수 없는 단점이 된다. 그래서 초기에는 분말 형태의 AlCl₃를 Al 공급원으로 사용하기도 했지만 분말형태의 AlCl₃는 대기 중의 습기를 흡수하려는 성질이 강해서 원료물질의 순도가 문제가 되었었다.

소스영역에서 만들어진 금속염화물들은 캐리어가스에 의해 성장영역까지 흘러오게 된다. 성장영역은 소스영역에 비해 고온의 환경이 필요하며, 실제로 기판위에 성장이 이루어지는 곳이다. 반응관에서의 가스흐름에 의해 발생된 가스 경계층(boundary layer)은 기판위에 형성되고 이 곳에서의 열분해와 확산작용에 의해 고체형태의 물질이 성장된다. 이 작용들에 의해 성장속도가 결정된다. 마찬가지로 AlN을 성장하기 위한 성장영역에서의 반응식을 나타내면 다음과 같다.



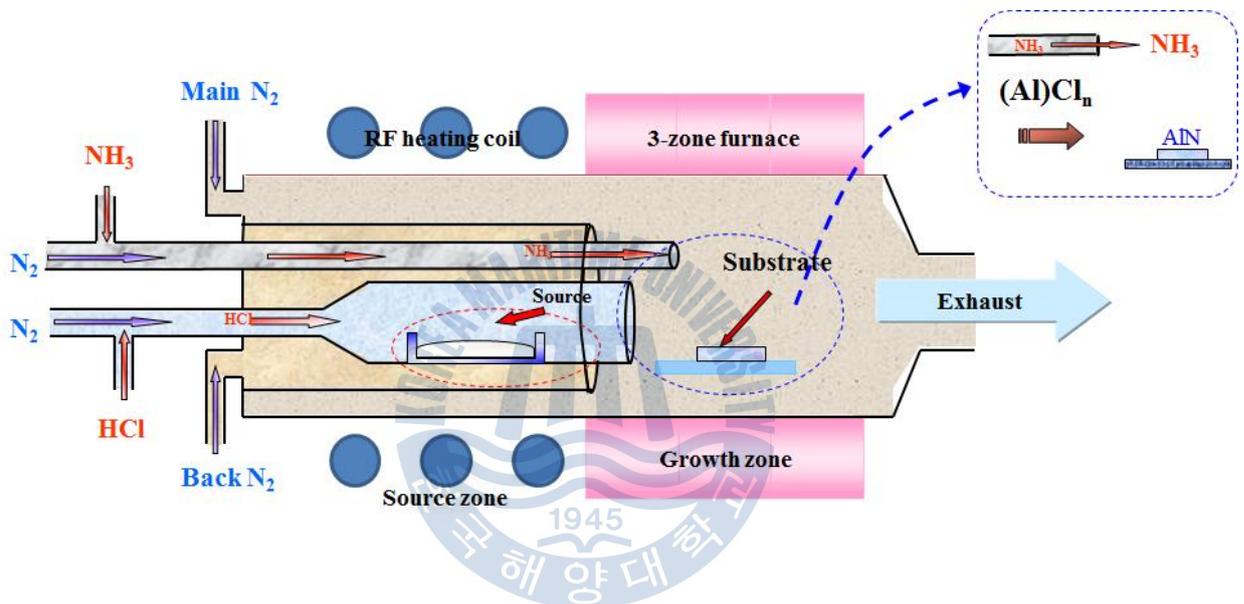
이 외의 반응하지 않는 물질은 exhaust를 통해 scrubber로 빠져나간다. 성장영역에서는 다양한 금속염화물들 중에 온도조건에 따라 가장 기압이 높은 금속염화물과 반응을 한다. 성장영역까지 수송된 암모니아 가스는 금속염화물과 반응한다. 암모니아 가스는 성장하기 전에 미리 흘려주는 경우가 많다. 이를 질화처리(nitridation)이라고 한다. 성장하기 전 기판 표면위로 암모니아 가스를 흘려주는 것이다. 고온에서 N이 탈착되어 Al의 성장률을 감소시키거나 질소공공(nitrogen vacancy)을 최소화하려는 의도이다. 따라서 원활한 성장을 위해 높은 농도의 질소성분을 공급시켜 탈착을 최소화시켜주어야 한다 [88].

HVPE 구조에서 원료물질의 화학적 반응이 다른 성장법과 마찬가지로 매우 중요한 성장메커니즘이다. 원료물질과 염화수소 가스가 만나 금속염화물이 발생하는 비율과 V/III비, 성장온도 등 다양한 성장변수들 또한 고려해야 하는 점이다. 이러한 변수들은 상호유기적인 관계를 가지고 있다. 예를 들어 성장온도가 알맞지 않으면 화학적 반응이 제대로 일어나지 않게 되고 최종적으로 성장에 큰 영향을 미치게 된다. 다양한 변수들을 정확히 조절하는 것이 중요한 일이다.

III. 실험

1. AlN 성장 조건 및 방법

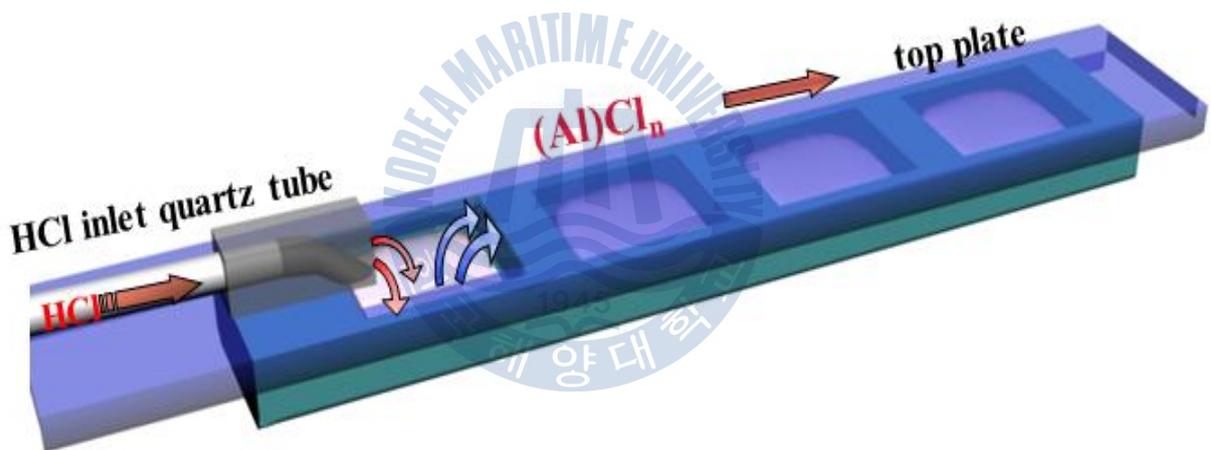
본 논문에서는 수평형 HVPE를 사용하여 AlN 에피층을 c면 사파이어 기판위에 성장하였다. 그림III-1은 논문에서 쓰인 HVPE의 개략도이다.



그림III-1. 실험에 사용된 HVPE의 모식도

소스영역과 성장영역으로 나눌 수 있으며, 성장영역은 각각 독립적으로 온도를 조절할 수 있다. 성장을 위한 승온은 각각의 영역에서 독립적으로 이루어진다. 소스영역은 RF 유도가열 방식을 통해 가열시킨다. 유도가열을 하기 위해 전도성을 가지고 고온에서 잘 버틸 수 있는 graphite물질로 소스를 담은 boat를 설계하였다. 성장영역은 전기로(furnace)로 이루어져있고 3개의 영역으로 나누어 가열한다. 3개의 영역중 가운데의 영역에 기판이 위치해 있다. 소스영역의 온도는 950℃로 설정하였고 성장영역은 각각 1135, 1145, 1130℃로 설정하였다. 소스영역의 온도는 AlN을 성장하기에 비교적 높은 온도이지만, GaN와의 다층구조 형성을 위해 GaN의 적정 성장온도를 고려하여 설정하였다.

반응관 및 susceptor는 고온에서 성장물질과의 화학적 반응 없이 잘 버틸 수 있는 quartz로 이루어져있다. III족 원료로는 금속형태의 알루미늄을 사용하였고, V족 원료로는 암모니아(NH₃)가스를 이용하였다. 가스를 이동시켜주는 carrier가스와 반응관 내부의 안정된 분위기를 위해 inert gas인 N₂를 사용하였다. HCl관은 소스영역의 알루미늄과 반응하고, 생성된 금속염화물은 성장영역까지 흘러오는 암모니아가스와 반응한다. HCl과 암모니아가스는 100sccm과 1000sccm씩 각각 흘러주었다. 암모니아가스는 표면의 질화처리를 위해 성장영역의 가운데부분이 약 1000℃가 되었을 때(대략 가열시작 후 한 시간) 미리 기판으로 흘러주었다. main N₂와 back N₂는 각각 5500, 2200 sccm만큼 성장전후로 안정된 분위기를 위해 흘러주었다. 실험에서 사용한 보트의 구조는 그림III-2와 같다.

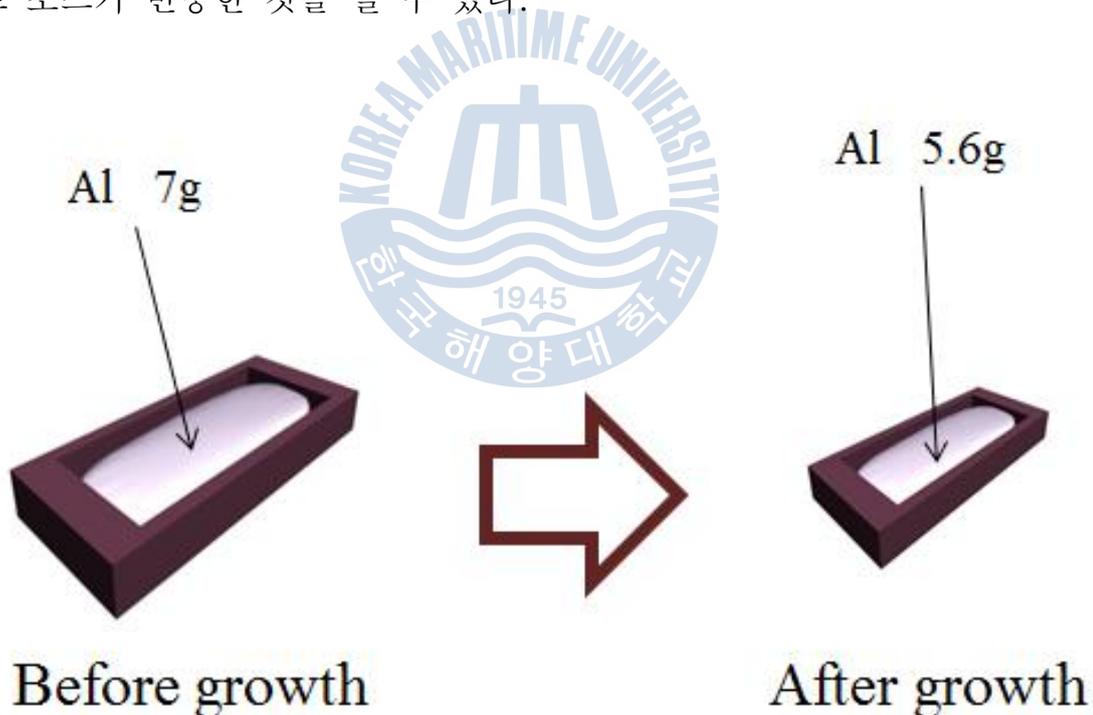


그림III-2. 실험에 사용한 HVPE에 적용된 source boat의 구조

LPE에서 볼 수 있었던 다층구조를 위한 multi sliding boat를 사용하였다. 보트덮개(top plate)와 연결되어 있는 HCl관을 움직여줌으로써 보트덮개가 이동하게 된다. HCl관을 소스가 있는 영역으로 움직여 흘려주며, 여기서 생성된 기체형태의 금속염화물은 캐리어가스를 통해 보트 밖으로 빠져나오게 된다. 고온에서의 보트의 안정화를 위해 성장하기 전 한 차례 소스없이 가열시켜주는 baking과정을 거쳤다. 본 논문에서는 단일 물질을 사용하였기 때문에 이동은

한번만 하였다.

AIN을 성장하기 전에 기관세척을 실시하였다. 사파이어의 등급은 dummy이며, HVPE에 기관을 장착하기 전에 불산(HF)에 약 30분간 넣어 표면의 불순물 제거를 하였다. 이후 DI water와 N₂ gas를 이용하여 깨끗이 세척하였다. 세척이 마친 후 기관 표면의 산화 및 다른 불순물들을 막기 위해 곧바로 HVPE의 성장영역에 loading하였다. 금속형태의 알루미늄소스도 전처리 과정을 통해 세척을 하였다. 세척은 희석시킨 염산을 통해 표면의 산화층을 제거하였다. 기관 tray의 아랫면에는 소용돌이 모양의 홈을 내어 작은 구멍을 통해 N₂에 의해 기관이 회전할 수 있게 설계되었다. 기관의 회전을 통해 균일성(uniformity)를 향상시킬 수 있는 효과를 기대할 수 있다. 성장시간은 HCl을 흘려주기 시작할 때부터 한 시간 성장하였으며, 성장 전후의 알루미늄 소스 무게변화를 그림 III-3에 나타내었으며, 60분의 성장시간을 고려해보았을 때 약 0.022g/min의 속도로 소스가 반응한 것을 알 수 있다.



그림III-3. 성장과정 중에 Al소스의 변화량

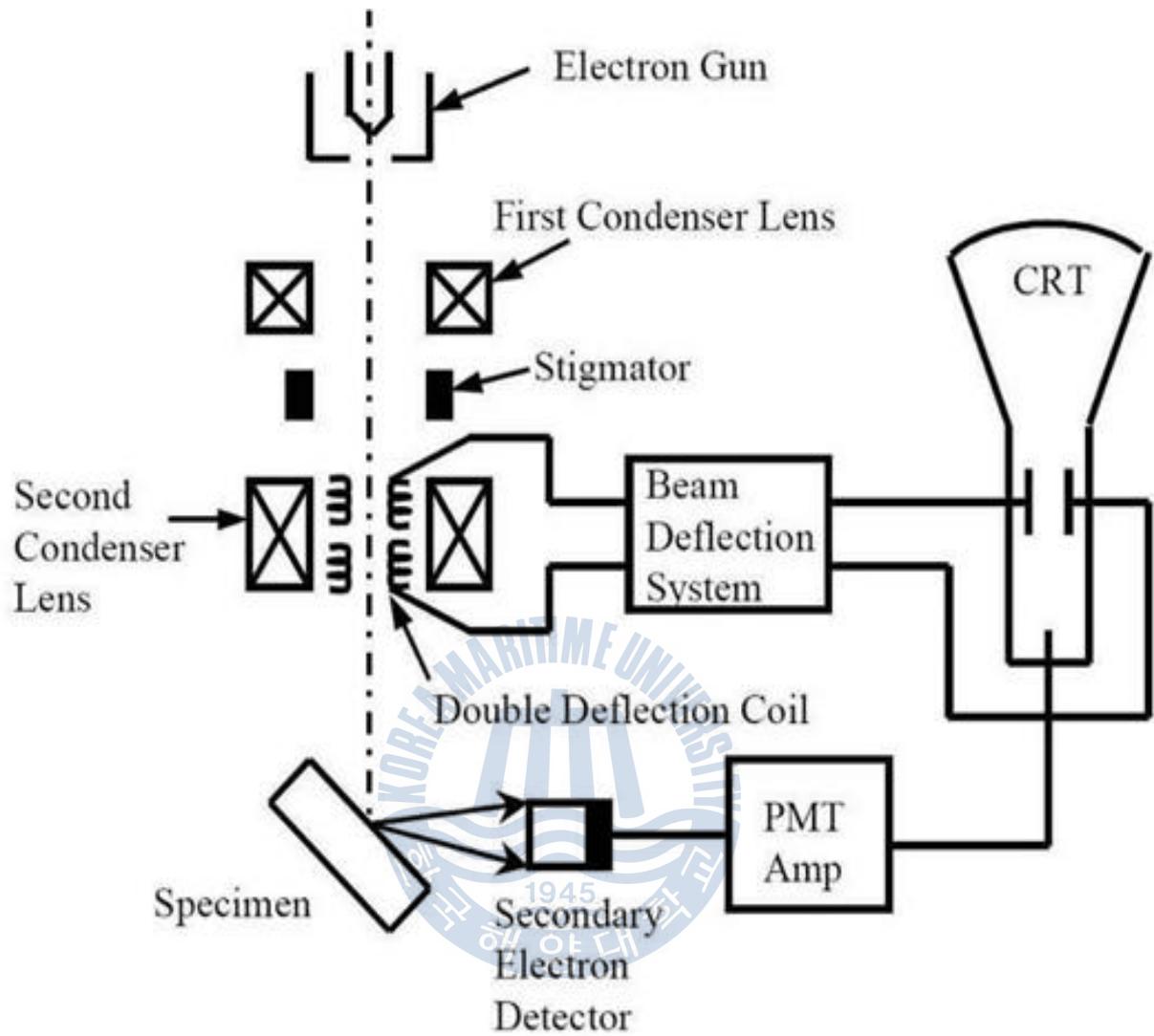
2. 측정 장비

2.1 SEM

FE-SEM의 FE는 field emission의 약자로 전계방출형 SEM이다. 보통 SEM은 10^{-3} Pa이상의 진공챔버에 놓인 시료를 xy 2차원 방향으로 전자빔을 주사하여 표면을 측정한다. 전자빔에 의해 다른 원자와의 상호작용을 통해 표면에서 발생하는 이차전자(secondary electron) 및 후방산란전자(back scattering electron)를 검출해서 증폭하여 화면상에 나타나게 한다. 이를 통해 시료의 형태 및 미세구조 관찰 등 다양한 분석이 가능하다.

일반적인 SEM과 FE-SEM의 차이점은 측정을 위한 전자를 만드는 전자총(electron gun)에 있다. 일반적인 SEM은 텅스텐 필라멘트에 전류를 흘려 가열을 시킨다. 이 때 필라멘트가 높은 온도로 가열되면 표면의 원자에 구속되어 있던 전자가 진공중으로 튀어나오게 되고 이를 열전자라고 부른다. 이 열전자를 통해 관찰하는 것이 일반적인 SEM의 원리이다. FE-SEM은 냉음극 전자방출이라고도 부른다. 음극팁을 nm이하의 수준으로 가공하여 고압을 걸어주게 되면 전자는 터널링효과에 의해 방출된다. 이를 이용하여 측정하는 것이 FE-SEM의 원리이다. FE-SEM은 일반적인 SEM에 비해 전자총의 크기가 작으므로 전자빔의 직경도 크게 줄일 수 있다. 이 점은 SEM의 분해능과 배율을 증가시킨다. 또한 휘도가 높아 낮은 가속전압에서도 좋은 분해능을 가진다.

이렇게 방출된 전자들은 양극에 의해 가속되어 column에 들어가게 되고, 그 안에 있는 집속렌즈를 거쳐 probe형태의 전자빔이 형성된다. 집속렌즈와 대물렌즈사이에 있는 주사코일을 통해 전자빔을 대물렌즈 중심에 편향시킨다. 이를 대물렌즈를 통해 확대시킨다. 여기서 전자빔과의 충돌로 인해 튀어나온 전자들을 detector를 이용하여 수집된다. 수집된 신호들은 증폭되어 모니터상의 화면에 나타나게 된다. SEM의 가장 큰 장점은 초점심도가 깊기 때문에 단차가 나는 샘플에서도 뛰어난 해상도를 가진 측정을 할 수 있으며, 시편의 준비와 측정 준비 시간이 짧다. 하지만 수분을 가지는 시료는 불가하고 진공이 필수적이다. 그림III-4은 SEM의 개략도를 나타낸 것이다.



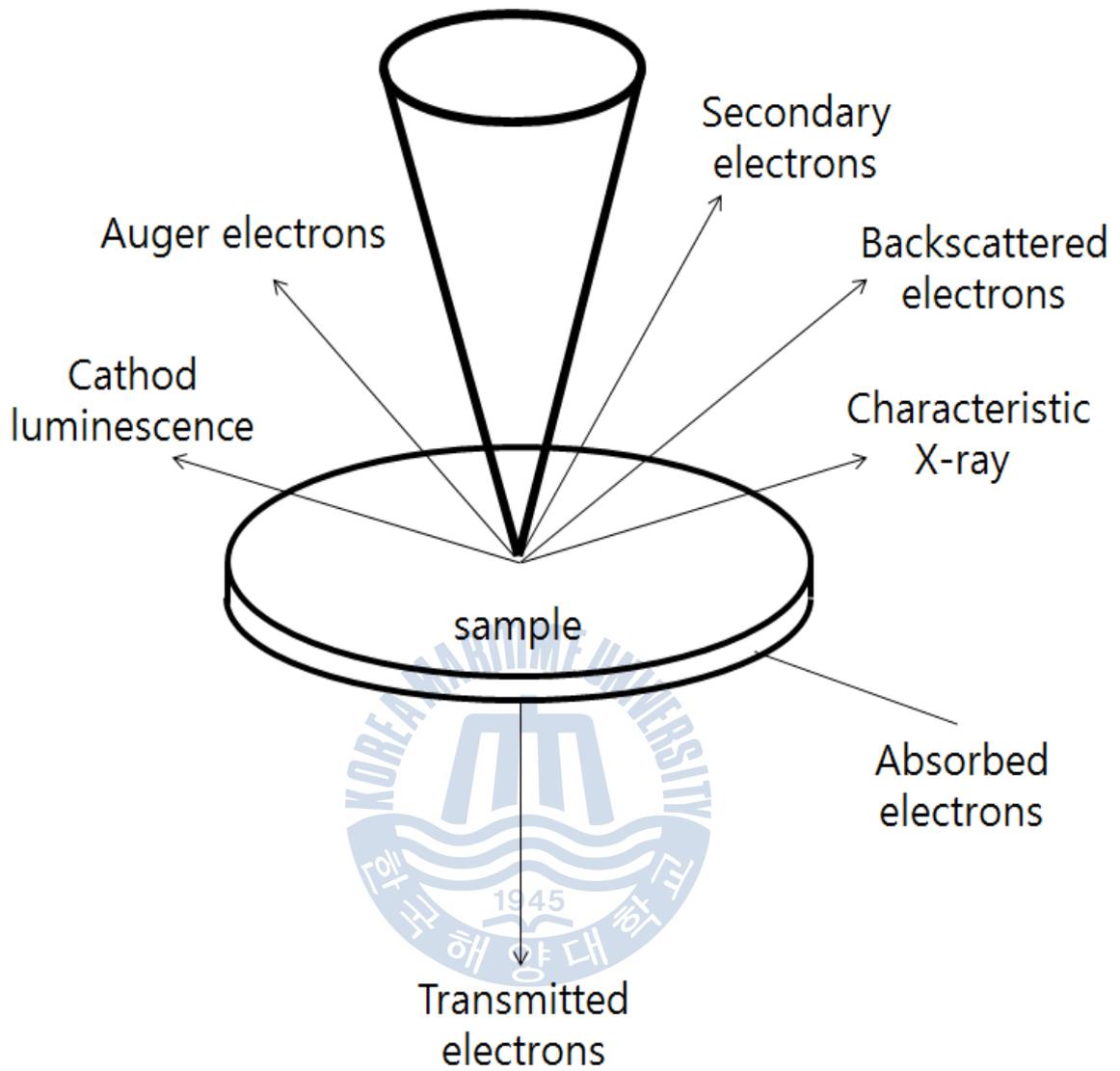
그림III-4. SEM의 개략도

2.2 EDS

EDS는 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy의 약자로 에너지 분산 x-선 분광분석기라고 불린다. SEM의 원리와 마찬가지로 전자빔이 시료에 충돌하게 되면 많은 신호들이 밖으로 나오게 되고 여기서 나오는 특성 X-ray를 이용하여 측정한다.

표면에 전자빔이 충돌하여 나오는 신호들을 크게 산란전자, 흡수전자, 투과전자로 나눌 수 있다. 투과된 전자(transmitted electron)들은 TEM 측정에 사용되고 이외에도 에너지손실전자(energy loss electron)와 회절된 전자(diffraction electron)들이 시료뒷면으로 투과되어 나온다. 그리고 일부는 시료속으로 흡수되는 전자도 있다. 산란되는 전자에는 전자빔과 충돌하는 1차전자에 의해 나오는 2차전자와 핵을 선회한 후 속도가 줄어들지 않고 다시 시료밖으로 튀어나가는 후방산란전자가 있다. 그 외에 Auger전자와 가시광선(cathode luminescence), 그리고 특성 X-ray가 방출된다. 그래서 보통 EDS는 SEM과 함께 부착되어 있다. 본 논문에 쓰인 EDS도 SEM과 함께 부착된 장비이다.

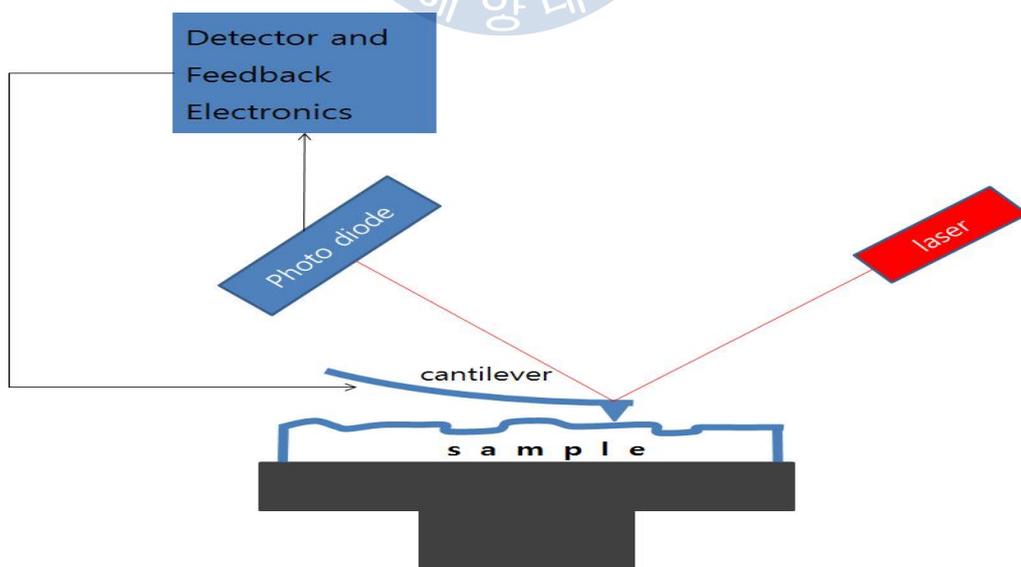
전자빔에 의해 내각(K, L, M각)의 전자가 빠져나가게 되고 외곽에 있는 높은 에너지를 가진 전자가 그 자리를 채우면서 그 에너지 차이만큼의 X-ray를 방출한다. 이 X-ray는 원자의 종류 및 전자궤도에 따라 다르기 때문에 특성 X-ray라고 부른다. EDS를 통해 시료의 정성·정량 분석 및 multi point, line scan, mapping 등 다양한 측정을 할 수 있다. X-ray를 발생시키기 위해서는 시료의 원자가 가지는 이온화 에너지보다 높은 값의 에너지를 가지는 가속전자가 필요하지만 일반적으로 15~25kV 정도의 가속전압에서 대부분의 원소에 대해 적용할 수 있다. 그림III-5은 전자빔이 시료와 충돌하였을 때 나오는 신호들을 나타낸 것이다.



그림III-5. 전자빔과 시료간의 충돌에 의해 발생하는 다양한 현상들

2.3 AFM

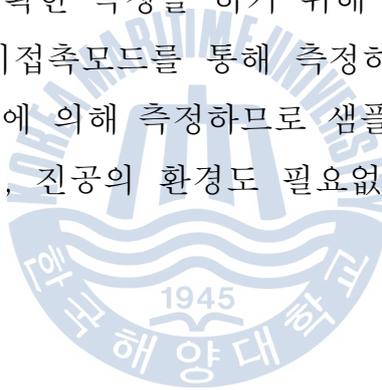
원자 크기 수준으로 표면을 관찰 할 수 있는 SPM(scanning probe microscope)의 한 종류이다. SPM의 또 다른 대표적인 관측 장비로는 STM(scanning tunneling microscope)가 있다. 모두 나노사이즈의 매우 작은 형태 및 원자 수준의 크기까지 측정할 수 있기 때문에 원자현미경이라고도 불린다. 1981년 게르트 비니히와 하인리히 로러에 의해 개발된 주사터널현미경(STM)은 매우 획기적인 측정 장비였지만 탐침과 시료표면의 터널링 전류를 이용하는 원리였기 때문에 전기가 흐를 수 있는 도체 샘플만 가능하다는 단점이 있었다. 그래서 STM을 개발했던 게르트 비니히에 의해 절연체의 표면도 원자 수준으로 측정가능한 AFM(atomic force microscope)를 개발해냈다. AFM에서는 캔틸레버(cantilever)라는 매우 작은 탐침을 이용한다. 이 캔틸레버는 매우 미세한 힘에 의해서도 쉽게 휘어지게 만들어졌으며 끝부분에는 뾰족한 바늘이 달려있다. 바늘 끝부분은 원자 몇 개 정도의 크기로 샘플표면의 원자들과 상호작용을 한다. 바늘 끝과 표면원자의 사이의 거리에 따라 인력과 척력의 원자간 힘(atomic force)에 의해 캔틸레버가 휘어지게 되고 이를 이용하여 측정한다. 그림III-6은 AFM의 개략도를 나타낸 것이다.



그림III-6. AFM의 개략도

AFM은 크게 접촉모드(contact mode)와 비접촉모드(non-contact mode)를 통해 측정할 수 있다. 접촉모드에서는 원자간의 척력을 이용하는 하는데 미세한 힘이지만 캔틸레버는 그 힘에도 휘어지게 된다. 레이저를 캔틸레버에 비추고 캔틸레버가 휘어짐에 따라 레이저의 반사각도가 달라지는 것을 photodiode가 검출하여 측정한다. 비접촉모드에서는 원자 간의 인력을 이용한다. 하지만 인력의 크기는 측정하기 힘들 정도로 매우 작아 비접촉모드에서는 캔틸레버를 고유한 진동수만큼 진동시켜준다. 그래서 인력에 의한 진동수변화를 이용하여 측정한다.

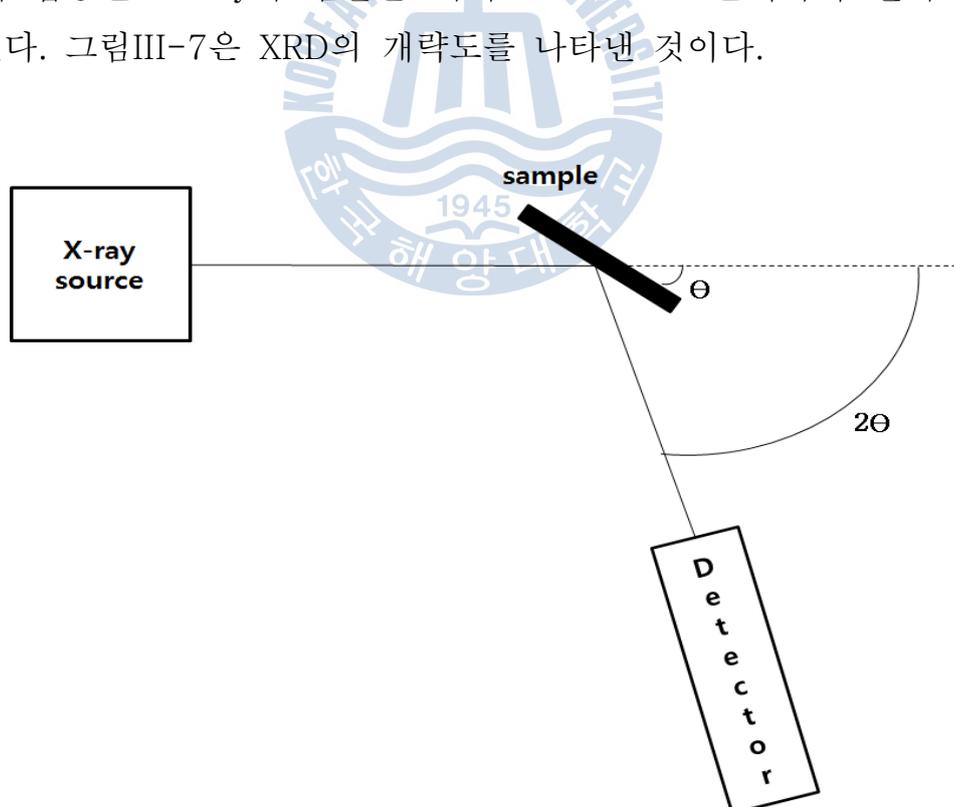
접촉모드에서는 탐침의 원자와 샘플표면의 원자가 서로 밀어내기 때문에 표면형태의 변화가 가능한 샘플표면의 원자가 힘을 많이 받게 될 경우 캔틸레버로 가야될 힘이 표면원자로 가기 때문에 정확한 측정이 어렵게 된다. 그래서 용수철상수가 낮은 캔틸레버를 사용하기도 하지만 어느 정도의 기술적인 한계가 있다. 그래서 가급적 정확한 측정을 하기 위해 표면형태가 변하기 쉬운 부드러운 샘플일 경우에는 비접촉모드를 통해 측정하는 것이 적합하다. AFM은 원자 간의 상호작용하는 힘에 의해 측정하므로 샘플의 전기적 성질에 관계없이 고분해능으로 측정가능하며, 진공의 환경도 필요없고 액체샘플도 가능한 여러 가지 장점을 가지고 있다.



2.4 XRD

X-ray는 1895년 독일의 물리학자 Rontgen에 의해 발견되었다. 그 당시에는 발견했던 것이 정확하게 어떤 복사선인지 알 수 없었기 때문에 X-ray라고 불렀다. 이후 X-ray가 빛의 일종이라는 것을 알게 되었고 짧은 파장을 이용하여 물질의 미세구조 연구에 널리 쓰이게 되었다. 그 중에서 X-ray의 회절현상을 이용하여 분석하는 것이 XRD(X-ray Diffractometer)이다. 1912년 독일의 Laue에 의해 회절된 X-ray를 관찰하는데 성공하였고, 이후 Bragg가 간단한 회절 조건을 Bragg's law로 나타내었다.

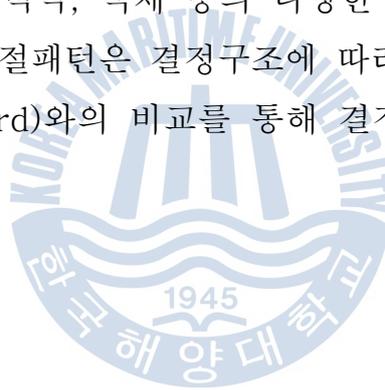
XRD는 크게 X-ray 발생장치와 고니오미터, detector로 이뤄져있다. X-ray 발생장치는 고압의 전기를 걸어주어 튀어나온 전자를 target에 충돌시킨다. 이 과정에서 많은 열이 발생하므로 냉각수가 필요하다. 전자와 충돌한 target에서 나온 X-ray를 여러 가지 작동을 통해 밖으로 나오게 하여 측정한다. 고니오미터를 통해 집중된 X-ray가 샘플을 거쳐 detector로 들어가서 전기적 신호로 바뀌게 된다. 그림III-7은 XRD의 개략도를 나타낸 것이다.



그림III-7. XRD의 개략도

XRD에는 몇 가지 측정법이 있다. 첫 번째로 θ - 2θ 측정이 있다. X-선원은 고정되어 있는 상태에서 측정하고자 하는 샘플은 θ 만큼, detector는 2θ 만큼 회전하면서 측정한다. 가장 보편적이고 방향성을 찾는데 유용한 측정법이다. 두 번째로 2θ 측정법은 샘플을 X-선원과 매우 좁은 각도($\leq 1^\circ$)로 고정하고 detector만 2θ 만큼 움직이면서 측정한다. 이 측정법은 많은 양의 X-ray가 샘플에 맞을 수 있기 때문에 얇은 박막을 가진 샘플에 적합하다. 그리고 detector가 2θ 로 고정되어 있고 샘플만 θ 만큼 움직이는 θ 측정법은 방향성의 정도에 대해 알아볼 수 있기 때문에 rocking curve측정시 사용된다. 마지막으로 샘플은 고정되어있고 X-선원과 detector가 같이 샘플을 기준으로 θ 만큼 움직이는 θ - θ 측정법이 있다. 이 측정법은 샘플이 움직이지 않기 때문에 샘플의 상태가 분말이거나 액상일 경우에 사용한다.

XRD 분석법은 샘플의 손상이 없는 비파괴 분석으로 금속, 유기물, 생체 재료 등의 다양한 종류와 분말, 박막, 액체 등의 다양한 형태의 샘플들을 측정할 수 있다. 측정을 통해 얻은 회절패턴은 결정구조에 따라 다르게 나타나게 된다. 표준물질의 데이터(ICDD Card)와의 비교를 통해 결정구조 및 결정성에 대한 정보를 얻을 수 있다.

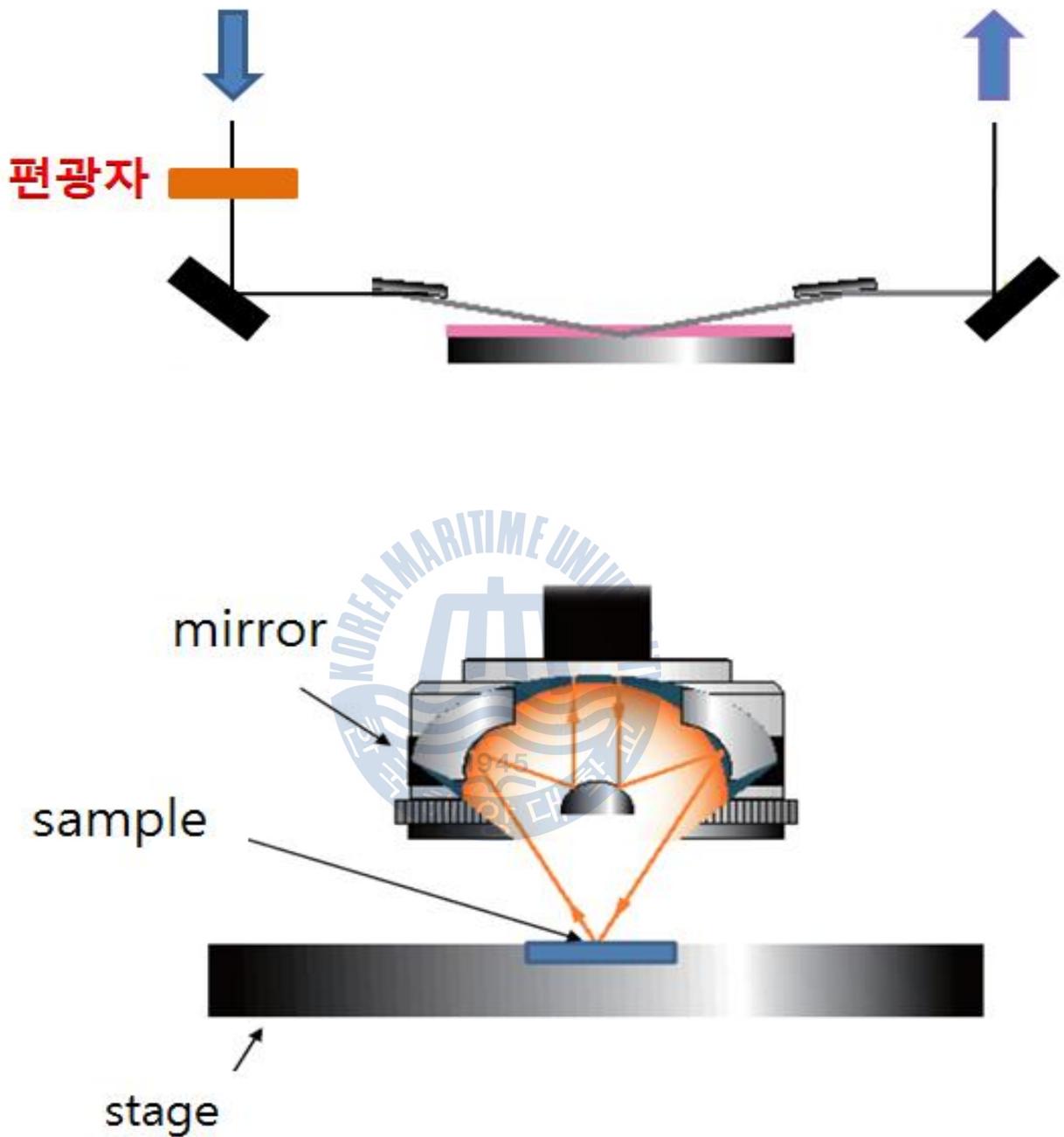


2.5 FTIR

FT-IR은 Fourier Transform Infrared Spectrometer를 나타내는 것으로 적외선을 이용하여 물질의 특성을 알아내는 비파괴 측정법이다. 분자들은 화학적인 결합을 하고 있는 원자들로 이루어져있다. 이 원자들은 용수철과 같이 신축성이 있는 결합을 통해 운동(vibration)한다. 원자들의 운동은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 원자들 사이의 결합의 길이가 변하는 신축운동(stretching vibration)과 원자들의 사이의 결합의 각이 변하는 굽힘 운동(Bending)이 있다. 항상 운동을 하고 있는 원자들로 이루어진 분자에 적외선을 조사하면 원자들의 운동에 관련된 고유한 진동수와 같은 진동수를 가진 적외선을 흡수하게 된다. 반대로 같은 진동수를 가진 결합이 없는 경우에는 적외선은 분자를 그대로 통과한다. 이런 점을 이용하여 샘플에 적외선의 파장을 일정 범위내에서 순차적으로 변화시키면서 조사를 시켜주면 결합이 가지는 특정 진동수와 같은 진동수의 적외선이 흡수가 된다. 보통 2.5~15 μm 의 중적외선을 이용한다. 흡수된 적외선은 에너지가 감소하기 때문에 파장에 따라 적외선의 강도를 분류하면 적외선 흡수 스펙트럼을 얻을 수가 있다. 그러나 결합을 가진 모든 분자들이 적외선을 흡수하는 것이 아니다. 분자가 가지고 있는 쌍극자모멘트(dipole moment)를 변화시켜 진동에 기인해야 한다. 비활성 기체 및 단일 핵을 가지는 분자와 같이 대칭결합을 하고 있는 분자들은 반응하지 않는다. 적외선 흡수 스펙트럼은 분자의 구조를 기초로 하여 측정이 이루어지고, 모든 물질이 결합의 길이와 원자의 질량에 의해 각자 고유의 진동수를 가지고 있으므로 이를 통해 물질 판별 및 분자의 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다.

FT-IR은 대기 중의 습도와 진동에 민감하다. 습도에 의해 적외선의 흡수에 영향을 끼칠 수 있다. 또한 그림에 나오는 mirror는 주변의 미세한 진동 및 충격에 의해 틀어지게 되어 noise가 발생하기 쉽기 때문에 항상 이 점에 유의하여 측정해야 한다. 그림과 같이 두 개의 거울을 포함하는 마이켈슨 간섭계(Michelson Interferometer)에 의해 생긴 간섭도(interferogram)은 적외선의 강도를 시간의 함수로 나타내고 있다. 이를 컴퓨터를 이용한 Fourier 변환(Fourier Transform)으로 알려진 수학적 연산을 통하여 각각의 적외선 강도를

진동수에 대한 함수로 나타낼 수 있다. 다음은 FT-IR의 개략도이다.



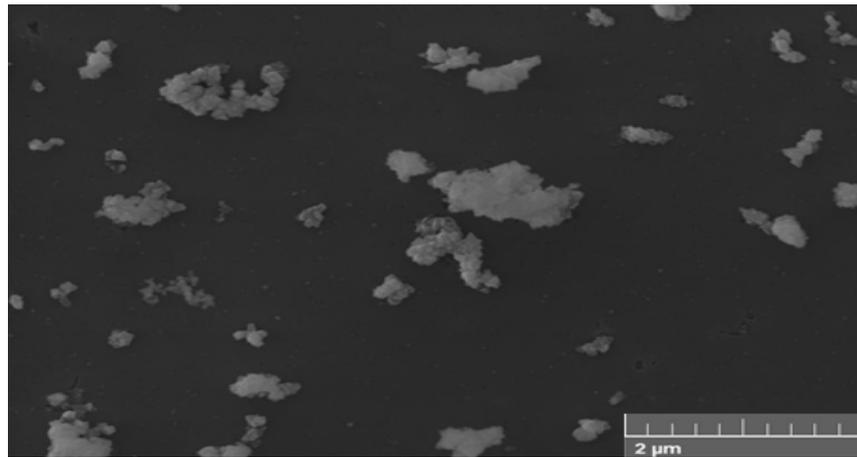
그림III-8. FTIR의 개략도

IV. 결과 및 고찰

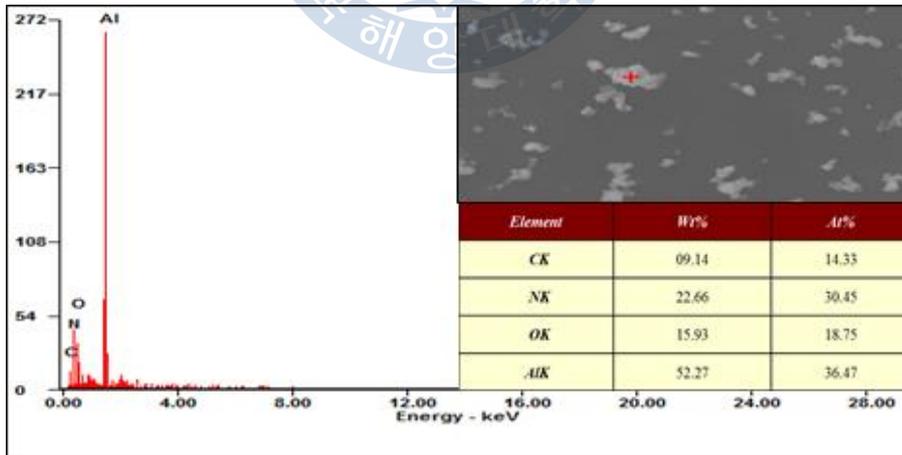
1. SEM & EDS

성장 후 샘플의 표면 및 단면을 관찰하기 위해 FE-SEM을 이용하여 관찰하였고 성분분석은 SEM에 부착된 EDS를 이용하였다. 성장하고 난 뒤, furnace를 충분히 식혀 열었을 때 기관의 회전이 멈추어있는 것으로 보아 연속적인 회전운동이 이루어지지 않았다는 것을 알 수 있었다. 기관 tray의 수평 및 적절한 가스 압력, 혹은 성장 중에 생긴 각종 poly들에 의한 원활하지 못한 움직임이 요인이라고 예상한다. 연속적이지 못한 회전 운동으로 인해 웨이퍼의 균일성은 떨어졌지만 웨이퍼의 각각 다른 위치에서 다른 형태의 성장모습을 관찰할 수 있었다. 그림123은 샘플의 단면을 촬영한 SEM사진들과 각각의 위치에서 point scan을 한 EDS결과이다. EDS결과에 삽입된 표는 성분표를 나타낸 것이다. 십자로 표시된 부분을 scan하였다.

그림IV-1는 비교적 깨끗한 표면위에 덩어리진 결정들을 관찰 할 수 있다. 아래 확대된 사진은 70kx로 덩어리진 결정을 확대한 것이다. 그리고 각진 모양들을 관찰 할 수 있다. EDS결과를 통해 Al과 N성분이 측정되었으며 C와 O성분의 불순물도 포함되어 있는 것을 볼 수 있다. C성분은 graphite로 이루어진 보트에서 기인한 것이라 예상한다. 성분표의 원자백분율(atomic percent)로부터 Al의 성분과 N의 성분이 대략 비슷한 것을 보아 AlN합성 물질임을 알 수 있다. 서론에서 언급한 대로 HVPE의 소스영역의 온도가 790°C이상일 경우에는 금속 Al소스와 HCl이 반응하여 만들어내는 다양한 금속염화물들 중에 AlCl의 분압이 가장 높다고 보고되어졌고, Baker 등의 연구에 의하면 1450°C에서의 AlCl와 암모니아의 높은 구동력(driving force)은 AlN powder를 형성하는 전구체를 야기시킨다고 전해진다 [89]. 그래서 power형태의 AlN이 고온에서 뭉쳐진 것으로 추정된다. 하지만 박막의 성장과정에서 열역학적인 현상은 매우 국부적이고 이보다 표면에 생성된 핵과 흡착원자(adatom)의 표면결합등에 의한 성장이 우세하므로 이를 통해 박막을 형성한다고 보기는 힘들다 [90, 91].



(a)

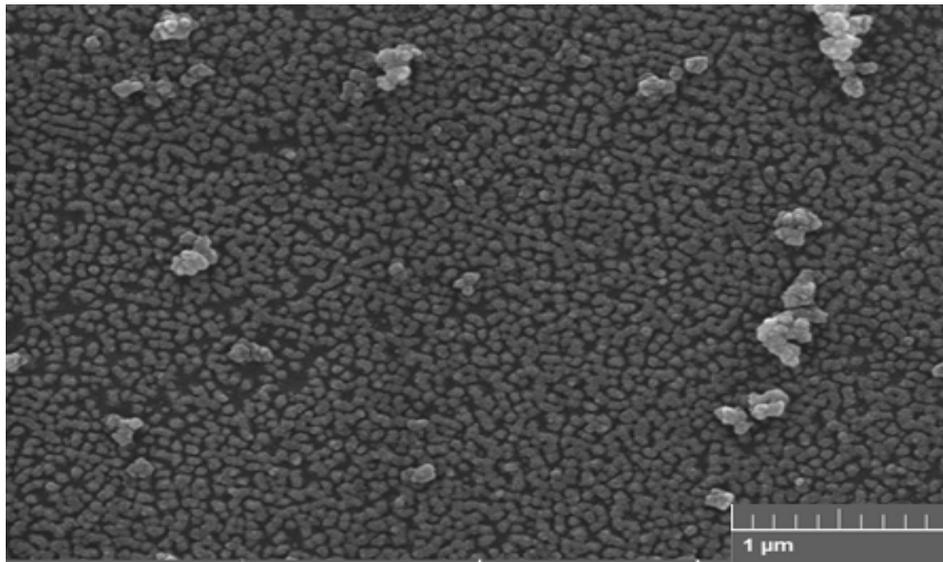


(b)

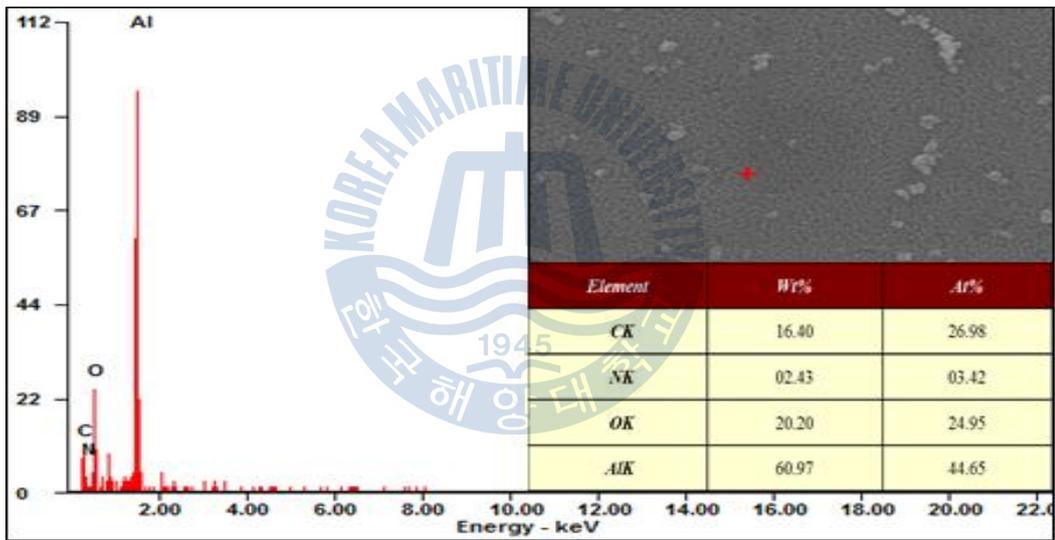
그림IV-1. 표면 FESEM사진(a)과 EDS결과(b)

그림IV-2은 그림IV-1와 달리 표면에 작은 알갱이로 이루어진 것을 관찰 할 수 있다. 표면을 EDS로 point scan한 결과, Al과 N성분이 관찰되었으며 C와 O성분의 불순물도 확인하였다. 성분표의 원자백분율(atomic percent)로부터 Al의 성분이 N의 성분보다 지배적이라는 것을 볼 수 있다. 상대적으로 높은 N공급에 의해 Al의 표면에서의 확산거리가 감소하게 되어 2차원의 평면성장이 어려워졌던 것으로 판단된다 [92]. 또한 기판표면에서의 질화처리로 인해 산소원자가 떨어져 나가고 질소원자가 Al과 반응한 현상도 포함된 결과라고 예상된다. 박막을 성장하기 위해서는 초기 핵생성이 중요하다. 임계핵의 크기 및 밀도와 원자들의 표면 이동도에 의해 영향을 받는다. 성장물질의 원자들이 기판표면에 충돌하고 느슨하게 연결된 adatom이 되어 격자들 간의 에너지를 주고 받는 과정에서 activated site를 형성하게 되고 이 위치에서 초기 핵으로 성장하게 된다. 그러나 격자상수 부정합의 영향 및 기판과의 결합력보다 이웃원자간의 인력이 더 강한 경우 3차원 형태의 island성장을 하게 된다. 이러한 초기 성장모드는 이후 결정의 방향성 및 대칭성을 결정짓는 중요한 역할을 한다.





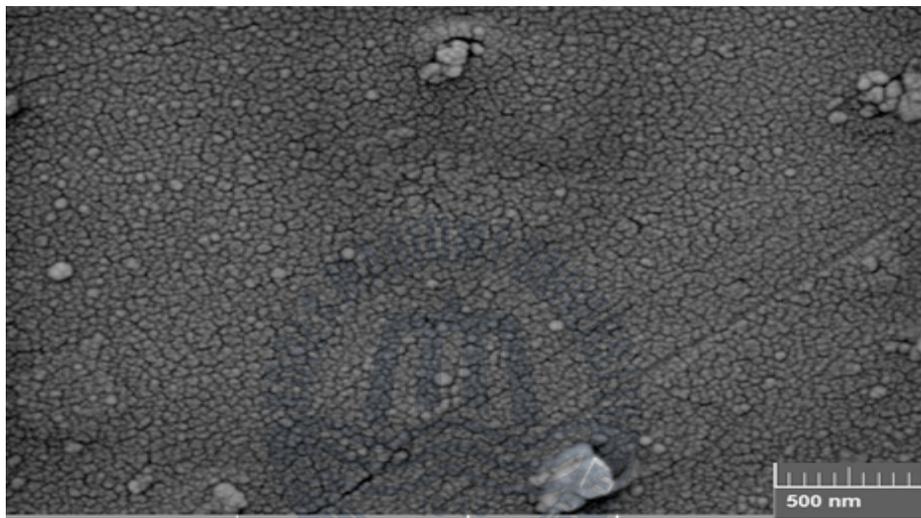
(a)



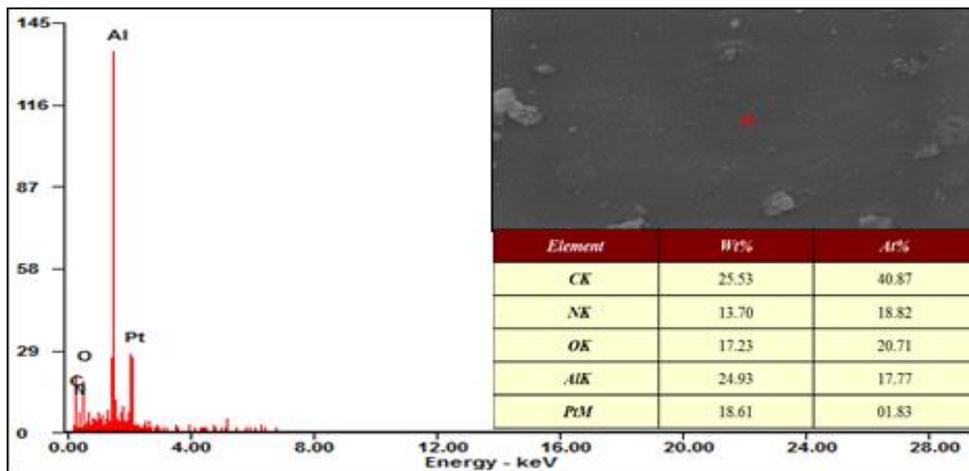
(b)

그림IV-2. 표면 FESEM사진(a)과 EDS결과(b)

그림IV-3에서는 그림IV-2보다 비교적 촘촘한 모습의 표면을 관찰 할 수 있다. 역시 EDS를 통해 Al과 N를 확인하였고 원자백분율을 또한 서로 비슷한 값을 가지는 것을 볼 수 있다. 구성원자들 중에 백금(platinum, Pt)은 절연성이 강한 물질에 전자가 머무르는 charging 현상을 방지하기 위한 코팅물질이다. 초기 고온에서 뭉쳐진 AlN 덩어리도 계속해서 남아있는 것도 관찰하였다. 초기 3차원 형태의 모습에서 수평방향의 성장도 어느 정도 이루어진 형태라는 것을 예상할 수 있다. 그림IV-4는 비교적 성장이 이루어진 그림IV-3 근처의 단면을 측정된 사진이다. 약 15 μm 두께의 AlN layer가 성장되어있는 것을 볼 수 있다.

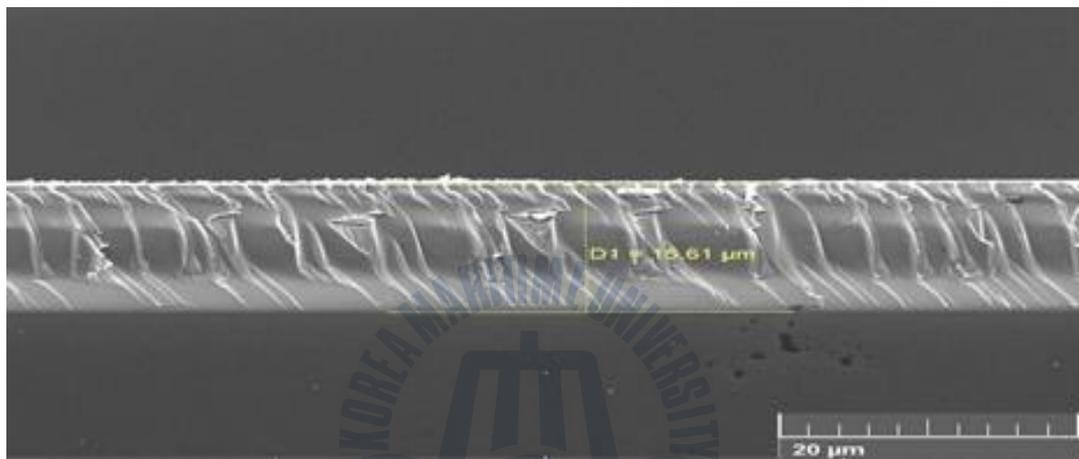
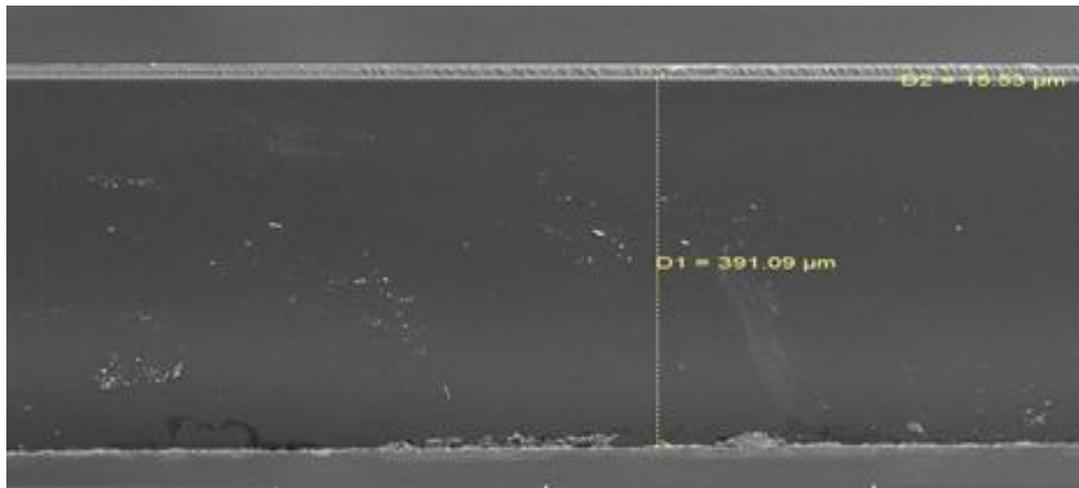


(a)

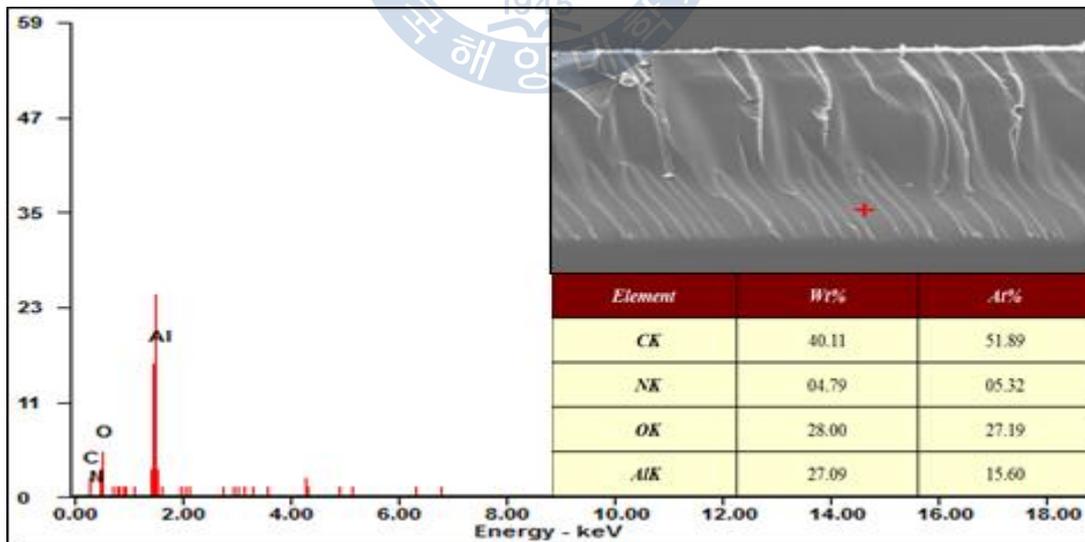


(b)

그림IV-3. 표면 FESEM사진(a)과 EDS결과(b)



(a)

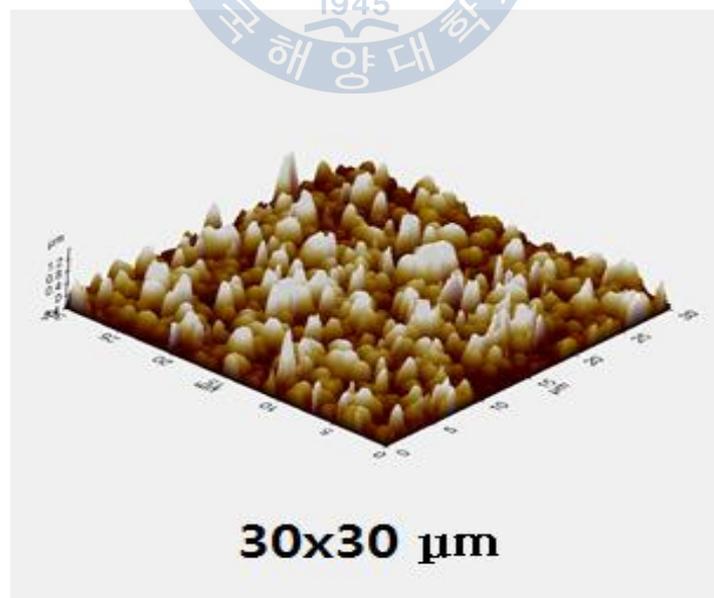


(b)

그림IV-4. 단면 FESEM사진(a)과 EDS결과(b)

2. AFM

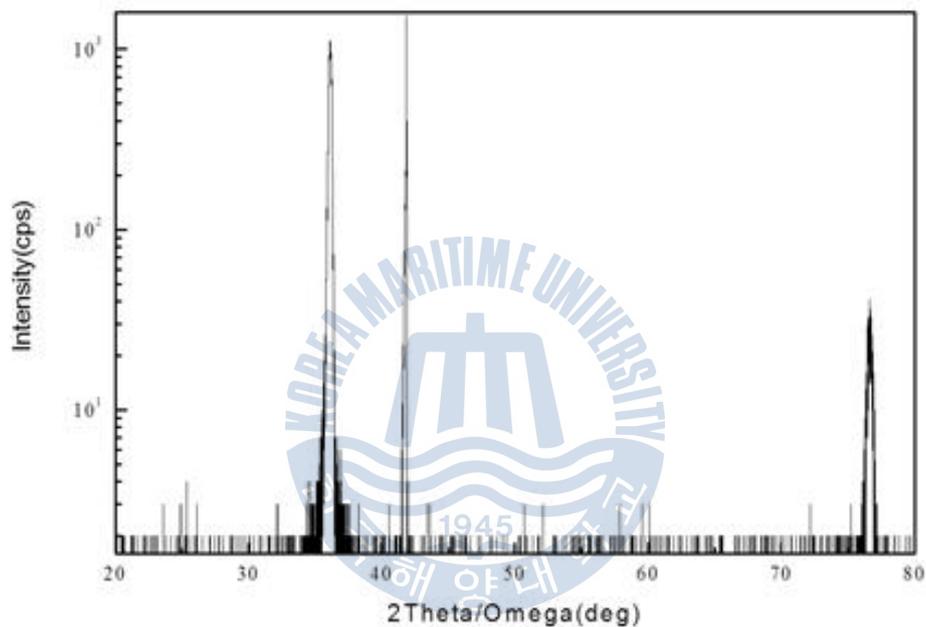
그림IV-5은 AFM에 대한 측정결과이다. 캔틸레버가 표면에 닿지 않는 non-contact모드로 진행하였다. 그림을 통해 알 수 있듯이 2차원 평면성장보다는 3차원의 성장이 많이 이루어졌다는 것을 볼 수 있다. 최대 높이는 약 $0.8\ \mu\text{m}$ 임을 알 수 있었다. 이는 위에서 언급한 대로 높은 N의 활성화로 인해 Al원자가 기판표면에서의 충분한 이동을 하기 전에 합성으로 인해 야기되어진 결과라고 볼 수 있다. RMS roughness 값 역시 약 268nm 로 다른 연구에 비해 높은 수치를 보였다. 초기 핵성장에서 다양한 방향의 결정이 생성되었다가 점차 에너지적으로 불안정한 면들은 소멸되고 가장 안정된 면으로의 성장이 활발히 이루어진다. 초기 핵성장의 방향성은 이후 성장형태에도 큰 영향을 끼치는데 초기의 3차원적인 형태가 현저히 보였던 것과 같이 성장이 어느 정도 진행된 이후에도 같은 형태의 성장이 이루어진 것을 볼 수 있다. 그러나 성장 핵의 배향성은 단순히 표면에너지만의 원인이 아닌 초기 성장의 전체적인 조건에서 비롯된 과포화(supersaturation)가 중요하기 때문에 기판과 기상물질간의 반응성을 높이는 방향으로 연구를 해야 한다.



그림IV-5. $30\times 30\ \mu\text{m}$ 범위의 AFM 측정결과

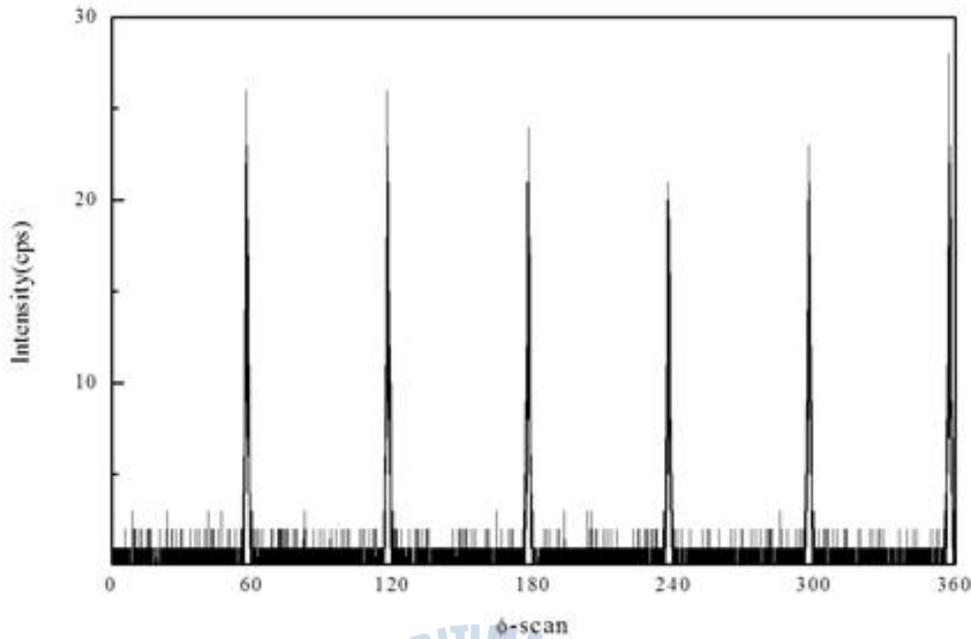
3. XRD

샘플의 결정학적 구조와 결정질을 알아보기 위해 XRD를 이용하여 2theta peak값과 rocking curve를 통한 반치폭(full width at half maximum, FWHM)을 측정하였다. 그림IV-6는 (002)면에 대해 20° ~ 80° 범위에서 2theta/omega scan을 한 결과이다.



그림IV-6. (002)면에 대한 2theta/omega scan 결과

36.12°에서 강한 (002) AlN peak가 관찰되었으며, 이후 76.54°에서 (004)면에 대한 peak와 41.76°의 사파이어 기판 peak도 같이 볼 수 있다. 기판과 평행한 면을 측정하는 2theta/omega scan에서의 peak는 브래그법칙을 만족한다는 것을 의미한다. 그리고 c축 방향을 제외한 다른 방향으로 향하는 면에 대한 peak가 관찰되지 않았기 때문에 우선 결정성을 가진 성장을 했다고 볼 수 있다. 그림IV-7는 (102)면에 대해 회전하면서 측정한 ϕ -scan이다.



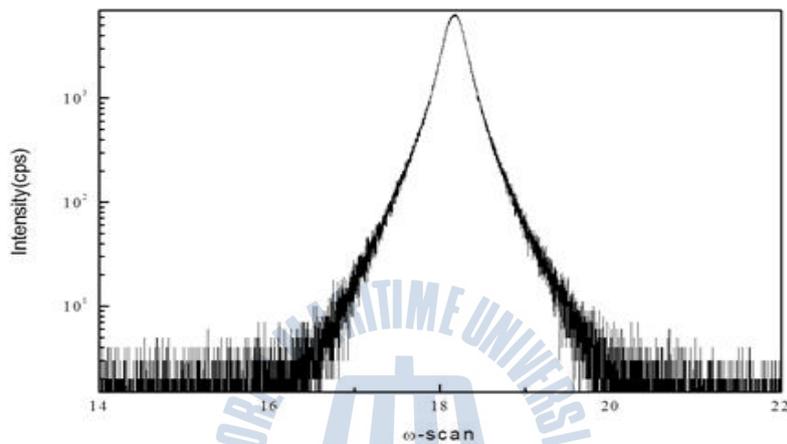
그림IV-7. (102)면에 대한 ϕ -scan 결과

그림123(b)와 같이 (102)면에 대한 여섯 개의 peak가 나왔으며, 각 peak사이의 각도는 hexagonal의 구조에서 알 수 있듯이 57.57° 를 시작으로 60° 의 각도차이를 이루면서 관찰되었다. 이를 통해 hexagonal구조로 에피택시하게 성장된 결정임을 알 수 있다.

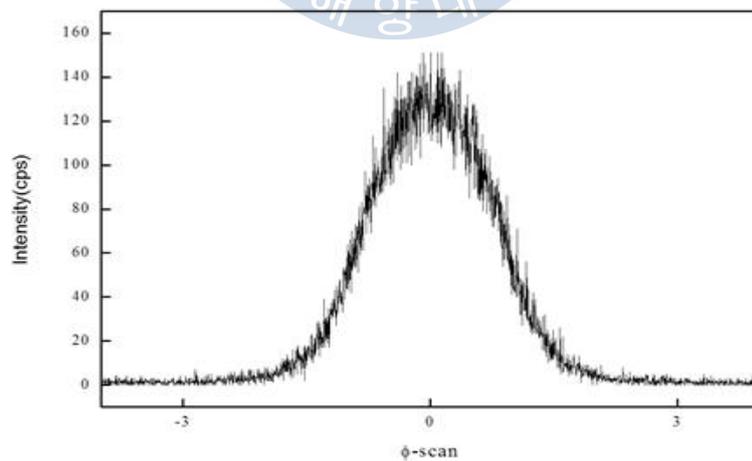
좀 더 자세한 결정질에 대한 정보를 얻고자 (002) 대칭면과 (102) 비대칭면에 대한 rocking curve를 측정하였다. 대칭면과 비대칭면의 FWHM을 통해 격자내 관통전위(threading dislocation)에 대해 예측할 수 있다.

AlN과 sapphire기판사이의 헤테로계면에서는 격자부정합으로 인해 많은 응력(stress)이 발생하게 되고 점차 계면에 영향을 주게 되면서 결국엔 관통전위 및 공극(void)을 통해 격자를 완화시킨다 [93-95]. 점차 성장이 진행되면서 관통전위만이 남게 되는데 관통전위는 크게 칼날전위(edge dislocation)과 나선전위(screw dislocation), 혼합전위(mixed dislocation)로 이뤄져있다. 이 전위들의 차이는 전위주변의 원자를 연결하였을 때 보이는 버거스벡터와 수직일 경

우 칼날전위, 평행일 경우 나사전위이다. 여기서 나사전위의 밀도가 높을 경우에는 대칭면 (002)에 대한 tilt성분을 증가시켜 rocking curve의 반치폭을 증가시키게 된다. 칼날전위의 밀도가 높은 경우에는 twist성분을 증가시켜 반치폭을 증가시킨다. 비대칭면 (102)에 대한 반치폭은 (002)면에 대한 반치폭보다 높는데 그 이유는 c축 뿐만 아니라 a축에 대한 관통전위의 정보를 담고 있기 때문이다 [96, 97]. 그림IV-8는 대칭면 (002)와 비대칭면 (102)에 대한 rocking curve를 나타낸 것이다.



(a)



(b)

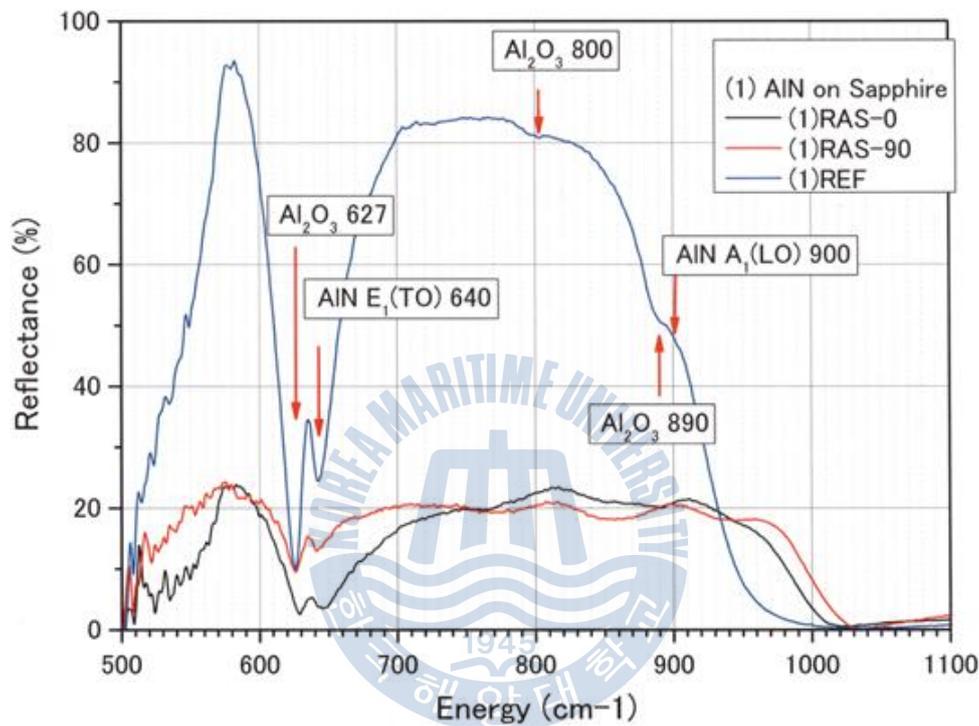
그림IV-8. (002) 대칭면(a)와 (102) 비대칭면(b)에 대한 rocking curve

(002)면에 대한 반치폭 값은 약 0.27° 가 나왔다. 다른 연구와 비교했을 때 높은 반치폭 값이다. 또한 (102)면에 대한 반치폭값은 1.16° 가 나왔다. 대칭면과 비대칭면에 대한 반치폭이 크다는 것은 관통전위의 밀도가 높다는 것을 의미한다. 위의 측정결과와 마찬가지로 3차원 성장에 의해 나사전위와 칼날전위의 밀도가 증가한 것으로 볼 수 있다. 결정질을 향상시킬 수 있는 알맞은 초기 성장조건 및 V/III족 비율을 찾는 것이 중요하다.



4. FTIR

적외선 흡수 스펙트럼을 이용한 원자들의 고유한 진동수를 가지는 운동에 해당하는 흡수현상을 이용하는 것이므로 샘플을 이루는 원자 및 분자 구조에 대해 알 수 있다. 그림IV-9은 FTIR의 측정결과를 나타낸 것이다.

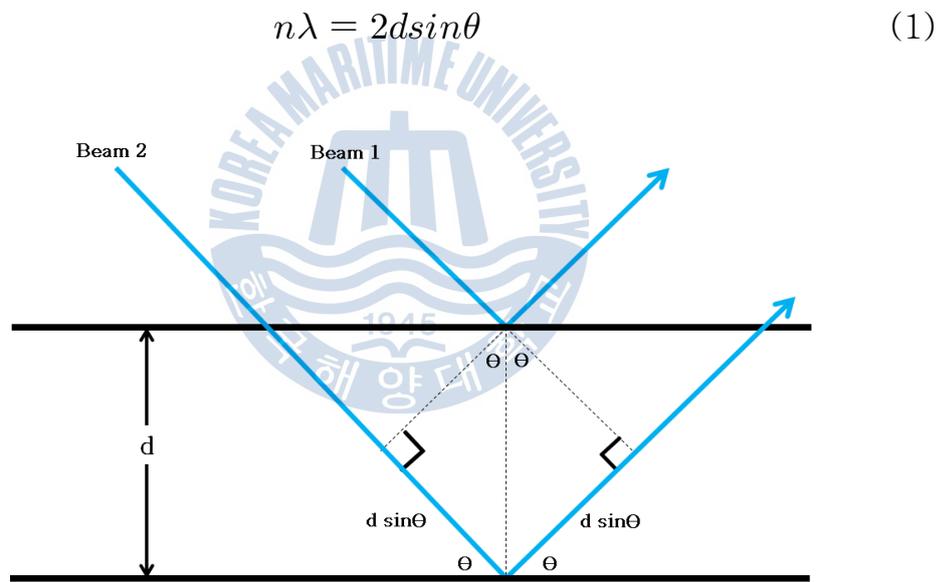


그림IV-9. FTIR의 측정결과

실험에 사용한 FTIR 측정은 반사법을 이용하였기 때문에 흡수가 일어나는 파수에서는 반사율이 감소하는 결과를 얻는다. 단위는 에너지와 직접적으로 비례하는 파수(cm^{-1})를 사용한다. 그래프에서 볼 수 있듯이 기판인 사파이어와 AlN의 고유 진동수에 해당하는 부분이 관찰 되었다. Hexagonal 구조의 AlN은 c축을 기준으로 평행한 세로광학모드인 Al(LO)모드에서는 893 cm^{-1} , c축에 수직인 가로광학모드인 E1(TO)모드에서는 677 cm^{-1} 의 고유한 파수를 가지고 있다고 보고되어졌다 [98]. 위와 같은 진동수를 가지고 원자들은 고유한 운동

(vibration)을 하고 있다. 측정된 값에서는 가로광학모드와 세로광학모드가 각각 640 cm^{-1} , 900 cm^{-1} 을 나타내고 있다. 가로광학모드의 경우에는 고유한 값에 비해 감소하였고 세로광학모드는 증가한 형태를 보이고 있다. 이를 위의 XRD측정을 통한 2θ 값을 이용하여 격자상수와 연관 지어 설명 할 수 있다.

격자층의 면간거리를 d 만큼을 가진 평행한 격자면들이 있다고 가정해보자. 결정내의 원자들이 규칙적인 배열을 하고 있는 면을 향해 X-선이 입사각 θ 만큼 입사하여 원자에 의해 산란되고 X-선과 결정 내에 d 만큼 떨어져있는 다음 층에도 X-선이 입사하여 산란된다. 산란된 두 X-선사이의 경로차이가 파장의 정수배 $n\lambda$ 와 같으면 보강간섭에 의한 회절현상을 일으키는데 이를 브래그 법칙이라 하고 식(1)에 나타내었다. 그림IV-10은 브래그 법칙을 나타낸 그림이다.



그림IV-10. 브래그 법칙을 나타내는 개략도

여기서 n 은 정수를 가지는 반사차수이지만, 그만큼 면간거리가 d/n 으로 줄어드는 것과 같으므로 $n=1$ 로 보고 사용해도 무방하다. 브래그법칙은 격자점에 의해 산란되는 보강간섭의 조건을 잘 나타내고 있다. 그리고 면간거리 d 는 구조에 따라 격자상수와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\text{hexagonal} : \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

여기서 h, k, l은 면에 대한 밀러지수이다. XRD의 (002)면과 (102)면의 2theta 값을 이용하여 브래그법칙과 면간거리 공식을 통해서 격자상수 a와 c를 구할 수 있었다. 이론적 수치인 hexagonal AlN의 격자상수 a=3.111 Å, c=4.979 Å보다 계산에 의해 얻은 격자상수a는 증가하였고 c는 감소했다는 것을 알 수 있었다.

일반적인 광학스펙트럼의 경우에는 조화진동자 모델을 사용하여 진동모드를 설명한다. 조화진동자모델에서 진동모드의 에너지는 격자간의 거리가 변화함에 따라 바뀌게 된다. 다시 말해 격자간의 거리가 증가하면 진동모드의 에너지는 감소하는 것이다. FTIR측정결과에서 가로광학모드의 에너지는 감소하였고 세로광학모드는 증가하였다. 이는 c축을 기준으로 수직한 격자간의 거리는 증가하였고 평행한 격자간의 거리는 감소한 것을 의미한다. 계산을 통해 구한 격자상수의 변화와 같다는 것을 볼 수 있다. 격자상수의 변화의 요인은 vacancy, stress에 의한 strain, dislocation 등 다양하다. AlN과 사파이어 기판과의 격자상수 차이 및 열팽창계수 차이가 작지 않은 만큼 이에 따른 영향이 크다고 생각한다.

V. 결론

본 연구에서는 2인치 c면 사파이어기판위에 AlN층을 수평형 HVPE를 이용하여 성장하고자 하였다. III족 소스로는 금속형태의 알루미늄과 HCl가스를 반응시켜 만든 금속염화물을 사용하였다. V족 소스로는 NH₃ 가스를 사용했고 캐리어 가스로는 N₂를 흘려주었다. 소스영역의 RF가열을 위해 전도성을 지닌 graphite를 이용하여 보트를 만들고 다층구조를 위해 여러 개의 소스를 담을 수 있는 구조로 설계하였다.

성장 이후 회전이 멈추어 있는 것으로 보아 성장 중에 회전이 잘 이루어지지 않았던 것으로 짐작 할 수 있다. 그로 인해 기판의 uniformity는 좋지 않았지만 다양한 형태의 표면을 SEM을 통해 관찰 할 수 있었다. 비교적 높은 소스영역의 온도로 인해 AlCl의 반응이 활발해졌으며 powder형태가 뭉쳐진 것으로 보이는 덩어리도 발견되었다. 하지만 이러한 열역학적인 현상보다 표면의 성장된 핵에 의한 성장이 우세하므로 이를 통한 박막형성은 어렵다고 볼 수 있다. 또한 기판 표면에 초기 핵으로 보이는 알갱이들은 높은 N공급에 의해 Al의 표면확산거리가 감소하여 평면성장이 잘 이루어지지 않았던 것으로 볼 수 있다. 또한 기판표면의 질화처리과정 중에 산소원자가 질소원자로 치환되어지면서 Al과 반응한 현상도 포함된 것이라 예상할 수 있다. 이러한 초기 핵 성장은 이후 결정의 방향성과 대칭성을 결정짓는 중요한 인자이다. 이후 단면촬영을 통해 15 μ m 두께의 AlN층이 성장했다는 것을 관찰 할 수 있었다. EDS결과를 통해서도 불순물이 포함되긴 했지만 Al과 N성분이 모두 포함된 것을 관찰 할 수 있었다.

AFM결과를 통해 성장된 AlN의 표면상태를 확인 하였다. 30x30 μ m의 면적에서 RMS roughness는 약 268 nm로 비교적 높은 값이 관찰되었다. 이를 통해 성장이 어느 정도 진행된 이후에도 3차원 성장이 진행되었다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결정의 배향성은 단순히 기판과의 표면에너지 사이의 관계 뿐만 아니라 전체적인 성장조건에서 비롯된 성장분위기가 중요하다.

결정성과 결정질을 XRD를 통해 평가하였다. 2theta-omega scan을 통해 (002)면에 대한 peak를 확인하였고 ϕ -scan을 통해 6개의 peak를 가지는

hexagonal 구조의 결정임을 확인하였다. 또한 성장된 결정의 품질을 알아보고 자 대칭면 (002)면과 비대칭면 (102)면에 대해 rocking curve의 FWHM을 측정하였다. (002)면에 대한 반치폭은 약 0.27° 가 나왔고 (102)면에 대한 반치폭은 1.16° 가 나왔다. (102)면은 c축과 a축에 대한 나사전위밀도의 정보를 모두 포함하기 때문에 일반적으로 (002)면에 비해 높은 값을 가진다. 이를 통해 높은 밀도의 전위가 포함된 것을 알 수 있었다.

마지막으로 적외선 흡수 스펙트럼을 통해 AlN의 원자구조에 대한 정보를 얻을 수 있었다. AlN의 고유한 진동수와 비교했을 때 가로광학모드의 파수는 감소하였고 세로광학모드의 파수는 증가한 것을 알 수 있었다. 파수는 에너지와 직접적인 비례관계이므로 파수의 변화를 에너지의 변화로 보아도 무방하다. 격자진동의 모델에 의해 격자간의 거리와 에너지를 반비례하는 관계를 가진다. 그리하여 진동모드 에너지의 변화를 통해 격자간의 거리에도 변화가 있었음을 알 수 있었고 브래그법칙과 면간거리공식에 의해 계산된 격자상수와 일치한 결과를 볼 수 있었다.

결과적으로 결정성을 가진 epitaxial 성장은 이루어졌지만 다른 측정 결과를 통해 결정의 품질은 떨어지는 것으로 판단되어진다. 그러나 약 $15\mu\text{m}$ 두께의 에피층이 성장하였고 더욱 활발한 성장을 하기 위해서는 기판과 성장에 필요한 기상물질간의 충돌과 같은 반응성을 높이는 방향의 연구가 필요하다고 생각되어진다. 또한 알맞은 성장온도 및 V/III 비에 대한 조사를 통해 AlN의 품질을 향상시킬 수 있는 방안을 강구해야 한다. 평탄한 표면은 결과적으로 소자의 특성과 수명에 큰 영향을 끼치므로 높은 성장률을 가진 HVPE가 새로운 AlN 단결정 성장법으로 자리매김을 할 수 있는 가능성을 높여야 한다.

참고문헌

- [1] W. A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids : The Physics of the Chemical Bond* (Dover, New York, 1989) p. 176
- [2] S. Strite and H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10(4), 1237 (1992)
- [3] T. Palacios, *Mater.Sci.Eng.* B93, 154 (2009)
- [4] S. J. Pearton, *Mater.Sci.Eng.*, R30, 55 (2000)
- [5] X.L. Wang, *Solid-State Electron*, 53, 332 (2009)
- [6] Md H. Rahman, *Sensors and Actuators B*, 129, 35 (2008)
- [7] 강승민, 인경철 ., 광전소자 및 전력소자용 AlN 반도체 단결정 소재 및 응용분야., *한국세라믹학회지*, 16, 4, 12 (2013)
- [8] http://en.wikipedia.org/wiki/Direct_bandgap
- [9] McLintosh et al., *Appl. Phys. Lett.* 68, 40 (1996)
- [10] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, “InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes,” *J. Appl. Phys. Lett.*, 70, 14-17 (1997)
- [11] B. Raghothamachar, R. Dalmau, B. Moody, S. Craft, R. Schlessler, J. Xie, R. Collazo, M. Dudley, and Z. Sitar, *Mater. Sci. Forum*, 717-720, 1287-90 (2012)
- [12] K. A. Aissa, A. Achour, J. Camus, L. L. Brizoual, P. Y. Jouan, and M. A. Djouadi, *Thin Solid Films*, 550, 264-267 (2014)
- [13] X. Meng, C. Yang, and J. Yang, *J. Cryst. Growth*, 386, 57-61 (2014)
- [14] D. Godwinraj, H. Pardeshi, S. K. Pati, N. Mohankumar, and C. K. Sarkar, *Superlattices Microstruct.*, 54, 188-203 (2013)
- [15] S. B. Sudip and K. Mazumder, *Solid-State Electron*. 62(1), 5-13 (2011)
- [16] H. Kamata, Y. Ishii, T. Mabuchi, K. Naoe, S. Ajimura and K.

Sanada., Single Crystal Growth of Aluminum Nitride., Fujikura Technical Review. (2009),

[17] R. Schlessler and Z. Sitar, J. Cryst. Growth, 234(2-3), 349-53 (2002)

[18] R. Schlessler, R. Calmau, R. Yakimova, and Z. Sitar, Mat. Res. Symp. Proc., 693, I941, (2001)

[19] J. C. Rojo, G. A. Slack, K. Morgan, L. J. Schowalter, and M. Dudley, Mat. Res. Symp. Proc., 639, G1.10.1, (2001)

[20] J. C. Rojo, G. A. Slack, K. Morgan, B. Raghothamachar, M. Dudley, and L. J. Schowalter, J. Cryst. Growth, 231, 317 (2001)

[21] G. A. Slack, J. Whitlocka, K. Morgana, and L. J. Schowalter, Mat. Res. Symp. Proc., 798, 293-296 (2004)

[22] G. A. Slack and T. F. McNelly, J. Cryst. Growth, 34, 263 (1976)

[23] G. A. Slack and T. F. McNelly, 42, 560 (1977)

[24] B. M. Epelbaum, C. Seitz, A. Magerl, M. Bickermann, and A. Winnacker, J. Cryst. Growth, 265(3-4), 577-581 (2004)

[25] S. M. Kang, J. Kor. Crystal Growth Crystal Tech., 18, 68 (2008)

[26] S. M. Kang, J. Kor. Crystal Growth Crystal Tech., 22(6), 265-268 (2012)

[27] D. Elwell and H. J. Scheel., Academic Press, London, (1975)

[28] M. Bockowski., Cryst. Res. Technol., 36(8-10), 771-787 (2001)

[29] B. Forslund, J. Zheng., J. Mater. Sci., 28, 3132-3136 (1993)

[30] Y. Baik, K. Shanker, J. R. McDermid, and Robin A. L. Drew., J. Am. Ceram. Soc., 77, I81. 2165-2172 (1994)

[31] S. A. Chowdhury, H. S. Maiti, S. Biswas., J. Mater. Sci., 41, 4699-4705 (2006)

[32] T. S. Bartnitskaya, N. F. Ostrovskaya, G. N. Makarenko, Y. R. Mahajan, N. Thiyagarajan, K. Radha, and S. V. Bhaskar., P. Metallurgy and Metal Ceramics, 41, Nos. 5-6 (2002)

[33] Krukowski, S., Diamond and Related Materials, 6, 1515-1523

(1997)

[34] Avdeev, O. V. et al., Manufacturing of bulk AlN substrates, in P. Capper & P. Rudolph, Cryst. Growth Technology: Semiconductors and Dielectrics., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 121-136 (2010)

[35] Avdeev, O. V. et al., Growth of bulk AlN crystals, in P. K. Bhattacharya et al, Comprehensive Semiconductor Science and Technology, Elsevier Science Ltd, Vol. 3, 282-301 (2011)

[36] Avrutin, V. et al., Growth of bulk GaN and AlN: Progress and challenges, Proceedings of the IEEE 1302 - 1315. Bakhtizin, R. Z. et al. (2004)

[37] R. Schlessler, R. Dalmau, Z. Sitar, J. Crystal Growth 241, 416 (2002)

[38] K. Kamei, S. Inoue, Y. Shirai, T. Tanaka, N. Okada, Y. Yauchi, Phys. Status Solidi A 203, 1720 (2006)

[39] Y. Xia, Peidong Yang et al. Adv. Mater. 15, No. 5, 353 (2003)

[40] Radovanovic, P. V., Barrelet, C.J., Gradečak, S., Qian, F. & Lieber, C.M. Nano Lett. 5, 574-580 (2006)

[41] R. Schlessler, R. Dalmau, and Z. Sitar., J. Cryst. Growth., 241(4), 416-420 (2002)

[42] V. Noveski, R. Schlessler, S. Mahajan, S. Beaudoin, and Z. Sitar., Mass Transfer in AlN Crystal Growth at High Temperatures., J. Cryst. Growth., 264(1-3), 369-378 (2004)

[43] Y. G. Cao, X. L. Chen, Y. C. Lan, J. Y. Lia, Y. P. Xua, T. Xua, Q. L. Liua, and J. K. Liangb., Blue Emission and Raman Scattering Spectrum from AlN Nanocrystalline Powders., J. Cryst. Growth, 213(1-2) 198-202 (2000)

[44] R. Schlessler and Z. Sitar., Sublimation Growth of AlN Crystals., Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 1-9 (2005)

[45] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur., John Wiley and Sons, New York, 2001.

- [46] R. Rodriguez-Clemente, B. Aspar, N. Azema, B. armas, C. Combescure, J. durand, and A. figuras., J. Crystal Growth 133, 59-70 (1993)
- [47] H. Schula and K. H. Thiemann, Solid State Commun. 23, 815-819 (1977)
- [48] K. M. Taylor and E. Lenie, J. Electrochem. Soc., 107(4), 308-314 (1960)
- [49] K. Shinozaki et al., 22nd Symposium on Basic Science of Ceramics, January (1984)
- [50] S. Noguchi et al., IEEE Trans. Comp., Hybrid Manut. Technol., 8(2), 2472-52 (1985)
- [51] G. A. Slack, J. Phys. Chem. Solids, 34, 321 (1973)
- [52] H. Harima, Journal of Physics: Cond.Matter, 14, R967-R993 (2002)
- [53] Data on AlrOp, BeO, S&N4 and SiOz from leaflets of Annawerk, Brush Wellmann, ESK, Rosenthal, Friedrichsfeld, and Union Carbide.
- [54] Bermudez V. M., T. M. Jung, K. Doverspike, A, E. Wickenden, J. Appl. Phys., 79 110-119 (1996)
- [55] Monemar, J. Materl Sci.:material in Electronics, 10, 227-254 (1999)
- [56] S. K. O'Leary, B. E. Fouytz, M. S. Shur, U. V. Bhapkar and L. Eastman, Sol. St. Comm., 105, 621-626 (1998)
- [57] J. W. Matthews, S. Mader, and T. B. Light, J. Appl. Phys., 41, 3800 (1970)
- [58] S. Blunier, H. Zogg, C. Maissen, and A. N. Tiwari, Phys. Rev, Lett., 68, 3599 (1992)
- [59] C. Kim, I. K. Robinson, J. Myoung, K. Shim, M. C. Yoo and K. Kim, Appl. Phys. Lett. 69, 2358 (1996).
- [60] S. Keller, B. P. Keller, Y. F. Wu, B. Heying, D. Kapolnek, J. S. Speck, U. K. Mishra and S. P. Den Baars, Appl. Phys. Lett. 68, 1525 (1996).

- [61] K. Uchida, A. Watanabe, F. Yano, M. Kouguchi, T. Tanaka and S. Minagawa, *J. Appl. Phys.* 79, 3487 (1996).
- [62] N. Grandjean, J. Massies and M. Leroux, *Appl. Phys. Lett.* 69, 2071 (1996).
- [63] F. A. Ponce, J. S. Major Jr., W. E. Plano and D. F. Welch, *Appl. Phys. Lett.* 65(18), 2302 (1994)
- [64] H. Amano and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L205 (1990)
- [65] Y. Koied, N. Itoh, K. Itoh, N. Sawaki and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, 1156 (1988)
- [66] J. N. Kuznia. M. A. Khan, D. T. Oslen, R. Kaplan and J. Freitas, *J. Appl. Phys.* 74, 4700 (1993)
- [67] I. Akasaki and H. Amano, "Leos '93 Conference Proceeding, IEEE laser and Electro-Optics Society 1993 Annual Meeting", P652-653
- [68] H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, N. Koide, and N. Sawaki, *Thin Solid Films* 163, 415 (1988)
- [69] Y. Kumagai, Y. Kubota, T. Nagashima, T. Kinoshita, R. Dalmau, R. Schlessler, B. Moody, J. Xie, H. Murakami, A. Koukitu, and Z. Sitar, *Appl. Phys. Express*, 5(5) 055504-3 (2012)
- [70] M. Tanaka, S. N akahata, K. Sogabe, H. Nakata, and M. Tobioka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L1062 (1997)
- [71] R. Dalmau, B. Moody, R. Schlessler, S. Mita, J. Xie, M. Feneberg, B. Neuschl, K. Thonke, R. Collazo, A. Rice, J. Tweedie, and Z. Sitar, *ECS Trans.*, 33(13), 43-54 (2010)
- [72] R. M White and F. W Voltmer, *Apply Phys. Lett.* 7, 314-316 (1965)
- [73] Supriyo Datta, "Surface Acoustic Wave Devices", Prentice-Hall, (1986)
- [74] S. Inoue, H. Uchida, A. Hioki, K. Koterazawa and R. P. Howson, *Thin Soild Films*, 271, 15 (1995)
- [75] E. S. Dettmer, B. M. Romenesko, H. K. Charles Jr., B. G. Carkhuff,

- and D. J. Merrill, IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol., 12, 543 (1989)
- [76] G. Este, R. Surridge, and W. D. Westwood, J. Vac. Sci. Technol. A4, 989 (1989)
- [77] A. Fathimulla and A. A. Lakhani, J. Appl. Phys., 54 4586 (1986)
- [78] R. Bensalem, A. Abid and B. J. Sealy, Thin Solid Films, 143, 141 (1986)
- [79] W. C. Johnson, J. Phys. Chem. 36, 2651 (1932)
- [80] H. P. Maruska, Appl. Phys. Lett. 15, 327 (1969)
- [81] S. L. Hwang, Journal of Society for information display, 16, 541 (2008)
- [82] H. S. Jeon, Jpn. J. Appl. Phys., 51, 01AG01 (2012)
- [83] III-NITRIDE SEMICONDUCTOR MATERIALS, CHEAPTER 1
- [84] A. Koukitu, J. Kikuchi, Y. Kangawa, Y. Kumagai, J. Crystal Growth, 281, 47 (2005).
- [85] A. Koukitu, F. Satoh, T. Yamane, H. Murakami, Y. Kumagai, J. Crystal Growth, 305, 335 (2007)
- [86] Y. Kumagai, T. Yamane, T. Miyaji, H. Murakami, Y. Kangawa, A. Koukitu, Phys. Stat. Solidi (c), N7, 2498 (2003)
- [87] A. S. Usikov, D. W. Kim, A. I. Pechnikov, Y. V. Ruban, M. A. Mastro, Y. Melnik, V. A. Soukhoveev, O. V. Kovalenkov, G. H. Gainer, S. Mahajan, V. A. Dmitriev, Phys. Stat. Solidi (a), N7, 2580 (2003)
- [88] R. J. Molnar and T. D. Moustakas, J. Appl. Phys. 76, 4587 (1994)
- [89] T. Baker, A. Mayo, Z. Veisi, P. Lu and J. Schmitt, Phys. Status Solidi c11(3-4), 373-376 (2014)
- [90] R. W. Vook, Inter. Met. Reviews 27(4), 209 (1982)
- [91] H. Luth, Springer- Verlag Berlin Heideberg, 102-109 (1997)
- [92] S. Corekc-i, M. K. Ozturk, M. Cakmak, S. Ozc-elik and E.Ozbay, Mater. Sci. Semicond. Process, 15(1), 32-36 (2012).
- [93] D. Winau, R. Koch, K. H. Rieder, J. Appl. Phys., 70, 3081 (1991)

- [94] Y. Sugita, M. Tamura and K. Sugawara, J. Appl. Phys., 40 3089 (1969)
- [95] J. Homstara, W. J. Bartels, J. Crystal Growth, 44, 513 (1978)
- [96] K. H. Chang, M. S. Kwon and S. I. Cho, J. Institute of Industrial Technology, 12, 123 (2004)
- [97] J. Bai, T.Wang, P. J. Parbrook, K. B. Lee and A. G. Cullis, J. Cryst. Growth, 282, 290 (2005)
- [98] V. Yu. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova et al., Phys. Rev. B, 58(19), 12899-12907 (1998)

