

수직형 LPE장치에 의한 InGaAsP/GaAs 단결정 성장

조 호 성* , 황 상 구* , 오 종 환** ,
예 병 덕* , 박 윤 호* , 홍 창 희*

* 한국해양대학교 전자통신공학과

**한국해기연수원 기관학과

1. 머릿말

1980년대에 들어서면서 통신용을 목표로 개발되었던 AlGaAs/GaAs레이저의 제작 기술은 적외선 보다는 오히려 가시광영역으로 이동되어, 1980년도 후반부터는 CD, 레이저프린터들의 광원으로 사용되어 지고 있는 형편이다. 그런데 정보의 량을 증가시키기 위하여서는 레이저의 파장이 짧을 수록 현격하게 증가하므로 기존의 AlGaAs레이저에 비해 짧은파장을 낼 수 있는 AlGaInP/GaAs, InGaAsP/AlGaAs등에 관한 연구가 급격하게 증가하고 있는 추세에 있다.

특히, GaAs 에 격자정합되는 InGaAsP 4원 화합물은 가시광 영역 발광소자로서 각광 받는 재료중의 하나이다. 그러나 열역학적 계산에 의해 890° C 이하의 온도에서는 miscibility gap 을 가지고 있어서 그 유용성을 제한하는 요소로 작용한다.(1)

LPE 성장에서는 성장층의 고체조성이 성장온도에서 miscibility gap 안에 있을 때 성장이 매우 힘들거나 거의 불가능하게 된다. 하지만 miscibility gap 내에 있는 경우에서도 기판에 의해 발생하는 안정화 효과 (substrate-induced stabilization) 때문에 액상성장이 실제로 가능한 경우가 생기게 되며,(1) 그 때 얻어진 성장층은 immiscibility 와 관련된 여러가지 특징을 갖는다. immiscible 성장층의 특징은 (1) 좋지않은 표면 morphology, (2) 낮은 성장속도, (3) 낮은 홀 이동도, (4) x-ray rocking curves 상의 넓은 peak, (5) 광여기 발광특성의 넓은 peak, (6) 저온 광여기 발광특성 에서 peak 가 2개 나타나는 현상, (7) 액상 성장층의 조성변화등 여러가지 현상을 보이게 된다.

특히 (100) 면에서는 (111)A 나 (111)B 기판보다 성장용액의 불안정성은 더욱 심한데 즉, miscibility gap 의 범위가 더 넓기 때문에 초창기의 액상성장은 (111)A 나 B 기판에서 주로 이루어져 있다.(5)

한편, 반도체레이저를 제작할 경우 공진기의 mirror면을 만들어 주기 위해서는 (100)GaAs 기판에 InGaAsP 층을 성장시켜야 할 필요가 있기 때문에 이에 대한 연구는 1980년도에 들어서면서 연구가 활발하게 이루어지고 있다.(2)(3)(4)(5)

(100)GaAs 는 (111)A 나 B 에 비해 용액조성의 정확도가 요구되며 그렇지 않은 경우에는 이상성장이 일어나서 성장과 동시에 etchback 되는 경우가 많다. 따라서 안정된 성장을 위해서는 성장온도, soak온도 와 시간, 과포화 온도 ΔT , 냉각속도 등에 대한 세심한 배려가 뒤따르지 않는다면 재현성 있는 성장을 해내기는 상당히 어렵다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여, 본 연구에서는 670nm 대역의 InGaAsP 성장에는 GaP 2상 용액법을 780nm 대의 InGaAsP 성장에는 InP 2상 용액법(5)을 사용하여 성장을 행한 결과 재현성 있는 성장이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 성장된 에피층에 대한 X-ray Diffraction 측정을 통하여 $In_{0.46}Ga_{0.54}As_{0.07}P_{0.93}/GaAs$ 의 경우 약+0.3%의 격자부정합도를 가지며, $In_{0.19}Ga_{0.81}As_{0.62}P_{0.38}/GaAs$ 는 약 +0.1%의 부정합도를 가지는 것을 알 수 있었다.

2. $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{Po}_{0.93}/\text{GaAs}$ 와 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{Po}_{0.38}/\text{GaAs}$ 결정성장

1) $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{Po}_{0.93}/\text{GaAs}$ 결정성장

반도체 레이저를 제작할 경우 크래드층은 전하가둠(carrier confinement)의 효율을 증대 시키기 위하여 될 수 있는한 밴드갭이 큰 재료를 사용하는 것이 바람직 한데 GaAs 기판과 격자정합되는 물질중에서 InGaP가 가장 큰 밴드갭을 가진다. InGaP성장의 경우는 GaAs 기판과 접촉하게 되면 As 성분이 없으므로 해서 기판에 meltback 과 동시에 성장이 일어남으로 성장 재현성을 기대하기 어려운 점이 있다.(2)

이러한 점을 해결하기 위하여 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ($y \leq 0.01$)에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔는데, 이 경우 In 1g당 InAs 량이 1mg 이하이므로 정량오차와 함께 성장의 재현성을 확보하기 다소 어렵다.

따라서 본 연구에서는 가능한한 InAs량을 늘리는 한편, 활성층을 780nm 근처로 하였을 경우, 반도체 레이저의 clad층에서 요구되는 밴드갭 차 0.2eV를 확보하기에 충분한 $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{Po}_{0.93}$ (670nm)에 대한 성장을 행하여 보았다.

사용된 기판은 (100)GaAs 단결정을 사용하였고 source 는 InAs, InP, GaP의 poly crystal을 사용하였다. 이 경우 Kawanishi 등은 InP, GaP, GaAs를 사용하여 InP 2상 용액법을 사용하면 Ga 성분은 GaAs와 중복되고 P 성분은 InP와 중첩되어 2상 용액법으로 불가능하다는 사실을 지적해 놓고 있다.(3)

그러나 이러한 사실과는 달리 문헌에는(2)(3) 언급되어 있지 않지만 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ($y < 0.01$)의 경우와 그 근처의 파장 영역에서는 주로 GaP 2상 용액법을 사용하고 있는 것으로 생각되어지며 본 연구에서도 이와 같은 실험을 행해본 결과 GaP 2상 용액법으로도 이 조성의 결정을 하자없이 성장시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

한편 670nm대역의 $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{Po}_{0.93}$ 은 source로서 InP, GaP, GaAs를 사용하는 InP 2상용액법을 사용할 수 있으나, 이 경우에는 $x_{\text{Ga}}^1 \geq x_{\text{As}}^1$ 의 경우에만 적용가능 하기 때문에 상평형 계산으로 부터 성장온도 785°C에서 As의 고체 성분비가 0.02이하인 경우에는 사용될 수 없다. 따라서 InGaP의 밴드갭에 가까운 InGaAsP층을 성장 시킬때에는 다시 GaP 2상 용액법을 써야하는 번거로움이 있기 때문에 본 연구에서는 GaP 2상 용액법을 사용 하였다.

GaAs 기판상에 InGaAsP를 성장시킬때 고상과 액상간의 계면에 발생하는 불안정 현상 때문에 표면과 계면이 균일하지 않을 경우가 많으므로 평탄한 성장층을 얻기 위해서는 이러한 계면 불안정 현상이 발생하지 않는 조건을 찾아 성장시킬 필요가 있다.(3)

K.Hiramatsu 등은 supercooling 방법이 step-cooling 방법에 비해 우수한 것으로 보고하고 있으며, 충분한 과포화 온도와 성장시간을 확보하는 것이 성장층의 평탄도를 높일 수 있는 것으로 보고되어 있다.(3)

그러나 본 실험을 통해 조사한 바에 의하면 Hiramatsu 등의 경우와는 조성비가 약간 다르기는 하지만 step-cooling의 경우가 supercooling에 비해 성장조건이 양호함을 확인할 수 있었는데 이렇게 상반된 결과에 대해서는 확실한 원인을 알 수 없다. 실험을 통해 supercooling의 경우에는 용액이 완전히 wipe-off 되지 않는 현상들이 자주 발생하였으나 step-cooling의 경우는 In-drop이 남는 현상은 거의 발견되지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 그림1에 나타나 있는 온도프로그램으로 step-cooling 방법으로 성장을 행하였다.

실험에 사용된 InP, InAs, GaP 량은 상평형도 계산에 의하여 얻어진 값들을 기준으로 성장이 이루어질 때까지 In-Ga-As-P 각각의 조성비를 약간씩 조정해 가면서 반복실험을 수행하여 결정하였다.

그림2.에는 성장온도 785°C에서 1분간 성장하였을 때 표면morphology 사진을 보여주고 있다. 그림을 통해 표면이 완전히 mirror-like하지는 않지만 성장은 거의 균일하게 일어났음을 알 수가 있다. mirror-like 한 표면을 얻기위해 조성비를 변화시켜 가면서 수십회의 실험을 거듭하였지만 morphology는 향상되지 않음을 확인 하였다. .

그림 3.에는 그림 2의 단면을 A-B etchant로 [A;HF:AgNO₃:H₂O=40cc:300mg:40cc, b; CrO₃:H₂O = 40g:400cc] stain etching하여 관찰한 사진이다. 이 때 성장두께는 약 1.5μm정도이며 기판과 성장층의 계면이 다소 불균일 한것은 기판표면에서 성장초기에 성장과 meltback 이 동시에 일어났기 때문으로 추정된다.

그림 4 에는 성장된 InGaAsP층을 Cu-κ α₁(400)reflection 에 의해 single crystal diffraction 측정결과를 나타낸 것이다. θ가 작은 쪽은 + 격자 부정합, θ가 큰 쪽은 - 격자 부정합을 가지므로 그림 4 로부터 약 +0.3%의 격자 부정합이 발생하였다는 것을 보여준다. 이 경우 성장온도에서 +0.1%이상의 격자 부정합이 발생하여 표면 morphology가 나빠진 것으로 생각된다.

그림 5는 GaP와 InAs를 고정시켜 놓고 InP의 변화를 주었을 때의 x-ray single crystal diffraction에 의해 측정된 격자 부정합도의 변화를 나타낸 것이다.

그림 5 에서 보여주는 바와 같이 InP 량의 변화에 따라 격자 부정합도는 거의 +0.3%근처에 고정되어 있는데, 이는 InGaAsP/GaAs계에 있어서 step-cooling 방법에서 나타나는 lattice latching effect(or composition-pullig effect)에 기인 하는 것으로 생각되어 진다.(7)

lattice-latching effect는 과포화 정도가 적을 경우 GaAs기판이 meltback과 동시에 성장이 일어남으로 해서 조성이 변화하더라도 격자 부정합도는 거의 변화하지 않는 현상을 말한다. 물론, 과포화도를 크게하면 이러한 효과는 사라지게 되는 것으로 알려져 있는데 본 실험의 경우 성장온도를 변화시켜 주더라도 이러한 현상은 사라지지 않았으며, 오히려 과포화도를 크게 하였을때 용액이 완전히 wipe-off 되지 않는 것을 알 수 있었다.

이러한 사실로 부터 step-cooling 에 의한 성장을 통하여는 mirror-like한 표면을 얻어낼 수 없다는 것을 알 수 있다. 또한, 광여기 발광특성을 조사하였으나 특성파장이 검출되지 않았다. 향후 이 경우에 대한 에피층의 질을 향상시키기위한 연구가 계속되어져야 할 것으로 생각되어진다.

2) In_{0.19}Ga_{0.81}As_{0.62}P_{0.38}/GaAs 결정성장

반도체 레이저의 경우에 있어서는 활성층과 크래드층간의 밴드갭 차가 0.2eV 이상이어야 하므로 활성층을 780nm파장대역을 갖도록 하였는데, 우선 그 기초자료를 마련하기 위하여 (1)결과 동일한 과정을 통하여 780nm파장에 해당하는 재료인 In_{0.19}Ga_{0.81}As_{0.62}P_{0.38} 층을 성장시켜 보았다.

성장에 사용된 source로는 InP, GaAs, InAs 이며 이 경우는 InP 2상 용액법이 가능하므로 InP를 과량으로 넣어 P성분이 항상 포화될 수 있도록 하였다. 그림 6 에는 1분간 성장을 행하였을때의 성장층의 표면 morphology 가 나타나 있다. 그림에서 알 수 있듯이 670nm 대역의 InGaAsP층에 비해 다소 성장표면은 좋아진 것을 알 수 있는데 이는 조성이 거의 GaAs에 가깝기 때문에 나타나는 현상으로 보여진다. 그렇지만 성장이 가능한 조성으로 부터 Ga성분과 As성분을 약간씩 조정하더라도 완전히 mirror-like한 표면은 얻을 수가 없었다. 그림 6 의 단면을 A-B etchant로 etching하여 현미경으로 관찰한 사진이 그림 7 에 나타나 있다. 그림으로 부터 성장두께는 약 $2\mu\text{m}$ 정도 되었음을 알 수 있다.

DCD(Double Crystal Diffraction)를 이용하여 격자 부정합도를 측정한 것이 그림 8 에 나타나 있으며, 이 때 GaAs기판 peak의 broadening이 일어난 것을 알 수 있는데, 이는 성장층과 기판이 완전한 평형을 이루지 못하여 계면상태가 상당히 불균일 하다는 사실을 보여주는 것으로 생각된다. 이 때의 성장층과 기판의 격자 부정합도는 약 +0.1% 정도임을 알 수 있다.

670nm대역의 InGaAsP성장층에서는 상온 광여기 발광특성이 검출되지 않았으나 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{Po}_{.38}/\text{GaAs}$ 성장층에 있어서는 광여기 발광특성이 검출되어 졌는데 기판표면 상태가 670nm에 비해 양호 하였기 때문으로 생각된다.

그림 9 에는 측정된 상온 광여기 발광특성을 나타내었는데 DCD측정에서와 마찬가지로 성장층의 스펙트럼의 broadening이 일어나서 FWHM치가 약 50nm 정도로 상당히 크다는 것을 확인할 수 있으며 이 때 peak치는 790nm 근처임을 알 수 있다.

3. 맺음말

본 연구에서는 InGaAsP/GaAs 가시광 반도체레이저를 제작하기 위한 기초조사단계로서 수직형LPE장치를 이용하여 670nm 와 780nm에 해당하는 조성비를 가진 InGaAsP 4원 화합물의 단결정 성장을 행하였다.

냉각방법은 용액의 불안정성을 배재할 수 있는 step-cooling방법을 사용하였으며, 성장시간은 1분으로 하여 성장된 표면 morphology와 단면을 관찰하였다.

GaP 2상용액법으로 성장된 670nm파장을 갖는 $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{Po}_{.93}$ 의 경우 X-ray diffraction 측정결과로부터 격자부정합도는 약 +0.3% 정도로 상당히 크다는 것을 알 수가 있었으며, mirror-like한 표면은 얻어지지않아서 광여기발광특성은 측정할 수 없었다.

InP 2상용액법으로 성장을 행한 780nm파장 영역의 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{Po}_{.38}$ 은 670nm의 경우보다 성장표면 morphology 와 성장층과 기판의 계면이 상당히 양호함을 알 수 있었으며, 이는 GaAs기판근처의 조성비를 가짐으로 해서 성장특성이 좋아진 것으로 생각된다.

이상의 결과로 부터 가시광반도체레이저제작을 위한 활성층 및 clad층의 조성비에 해당하는 InGaAsP층에 대한 기초 자료가 확보되었으며, 향후 에피층의 질을 더욱 향상 시키기 위한 방법에 대한 연구가 계속된다면 InGaAsP/GaAs 가시광반도체레이저제작이 가능하여 질 것으로 생각되어진다.

<<참고문헌>>

- (1) B. De Cremoux, "The crystallization path : A way to the $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ phase diagram", IEEE J. Q. E. vol. QE-17, No. 2, pp. 123-127, Feb. 1981.
- (2) A. Suzuki, H. Kyuragi, S. Matsumura and H. Matsunami, "Lattice matched LPE growth of $In_{1-x}Ga_xP_{1-y}As_y$ layers on (100) GaAs substrates," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 19, pp. L207-L210, Apr. 1980.
- (3) S. Mukai, M. Matsuzaki and J. Shimada, "LPE growth and luminescence of $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ on (100) GaAs with band-gap energy in the region of $1.569eV \leq E_g \leq 1.893eV$," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 19, pp. L505-L508, Sep. 1980.
- (4) K. Hiramatsu, S. Tanaka, N. Sawaki and I. Akasaki, "Analysis of compositional variation at initial transient time in LPE growth of InGaAsP/GaAs system," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 24, pp. 1030-1035, Aug. 1985.
- (5) K. Kishino, A. Harada and Y. Kaneko, "Fabrication and lasing characteristics of $0.67 \mu m$ GaInAsP/AlGaAs visible lasers prepared by liquid phase epitaxy on (100) GaAs substrates," IEEE J. Quantum Electron., vol. QE-23, pp. 180-187, Feb. 1987.
- (6) H. Kawanishi and T. Suzuki, "LPE growth of GaInAsP on (100) GaAs by two-phase-solution technique", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 23, No. 1, pp. L52-54, Jan. 1984.
- (7) G. B. Stringfellow, "The importance of lattice mismatch in the growth of $Ga_xIn_{1-x}P$ epitaxial crystals," J. Appl. Phys., vol. 43, No. 3, pp. 3455-3460. 1972.

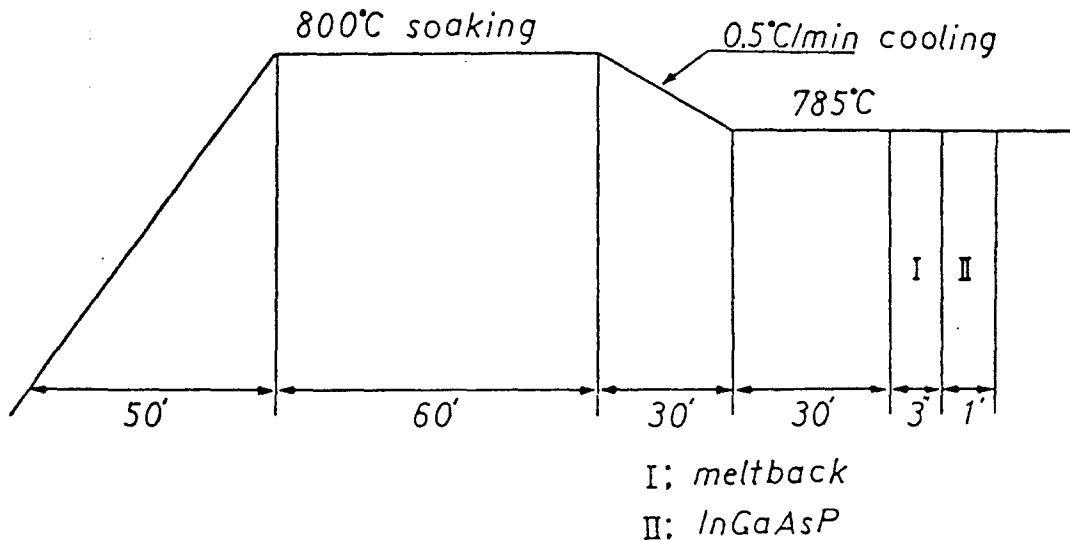


그림 1. InGaAsP/GaAs 단결정 성장에 사용된 온도 프로그램의 예

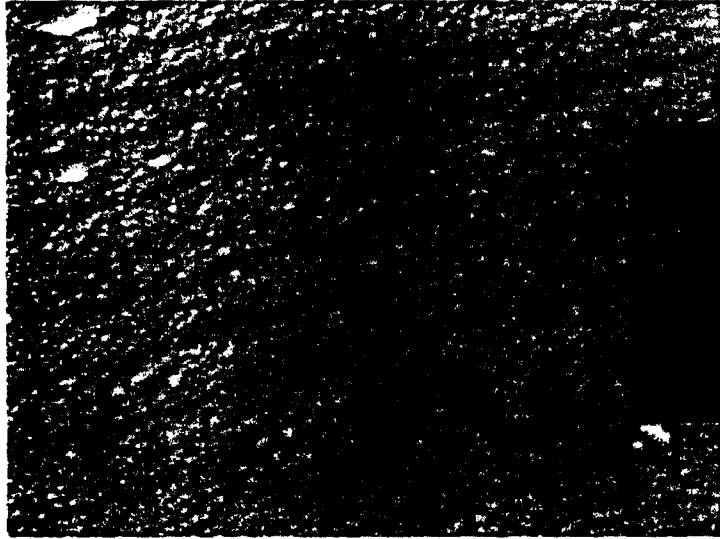


그림2. 성장된 $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{Po}_{0.93}$ 의 표면 morphology (X400)

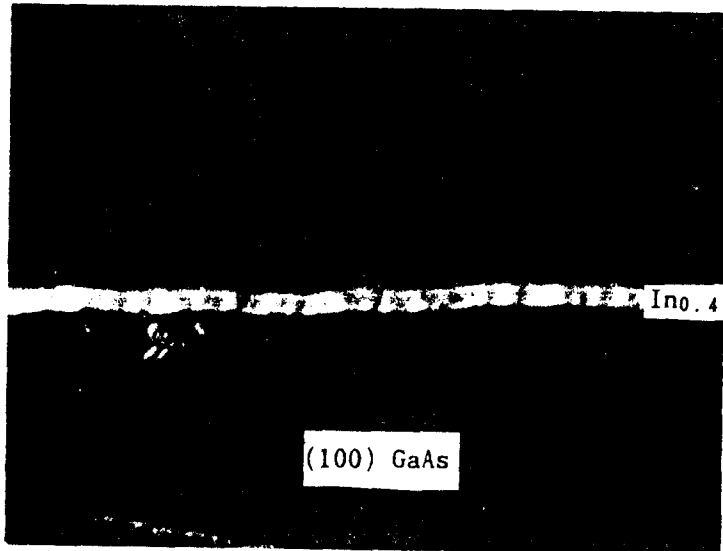


그림3. 성장된 $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{Po}_{0.93}$ 의 단면 (X2000)

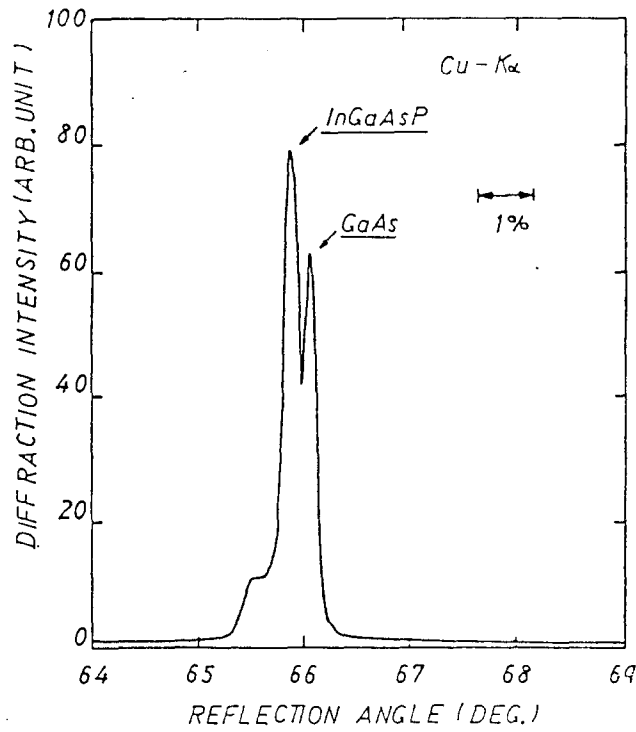


그림4. 성장된 $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{Po}_{0.93}$ 의 single crystal diffraction에 의한 격자 부정합도

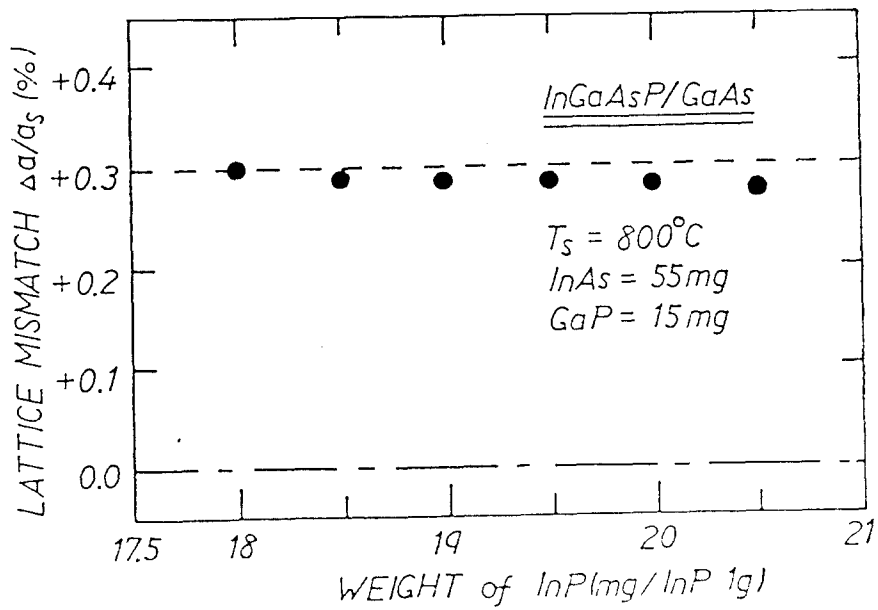


그림5. $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{Po}_{0.93}$ 성장층의 InP량에 따른 격자부정합도의 변화

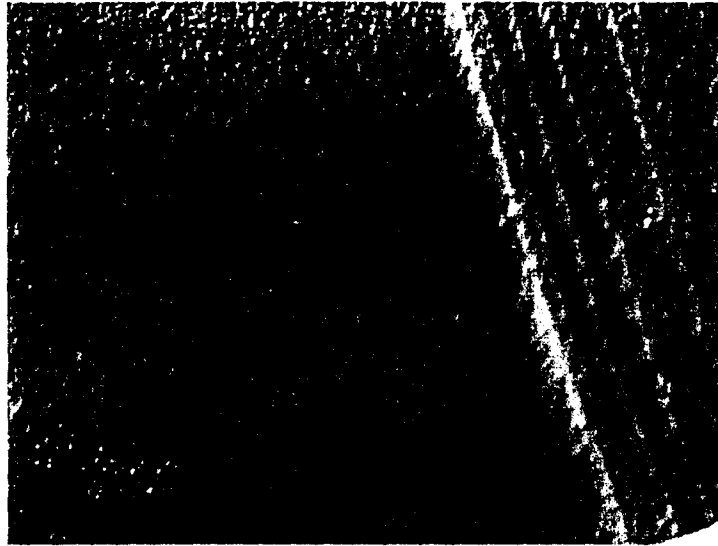


그림6. 성장된 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{Po}_{0.38}$ 의 표면 morphology (X100)

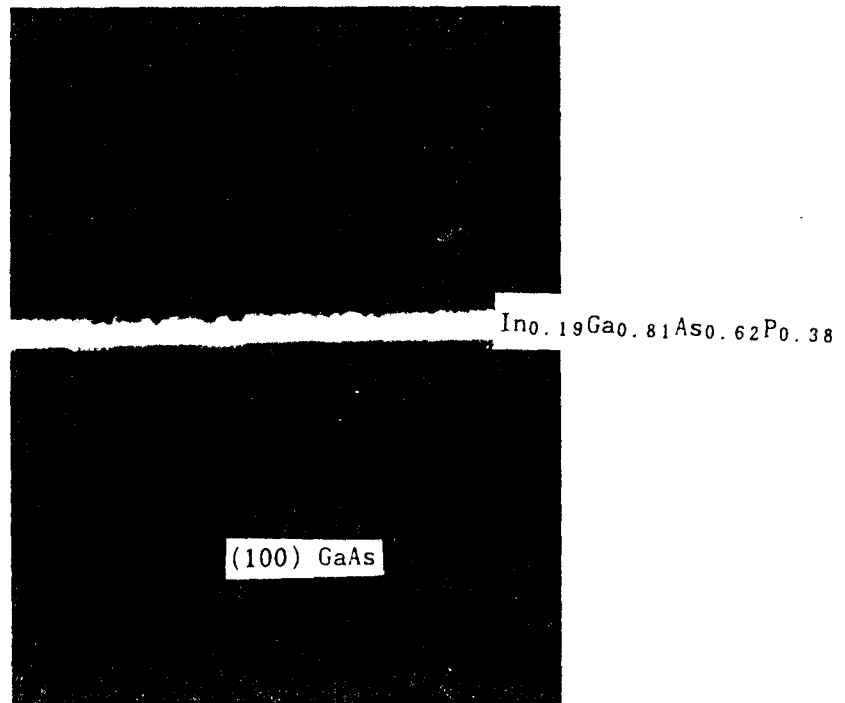


그림7. 성장된 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{Po}_{0.38}$ 의 단면(X2000)

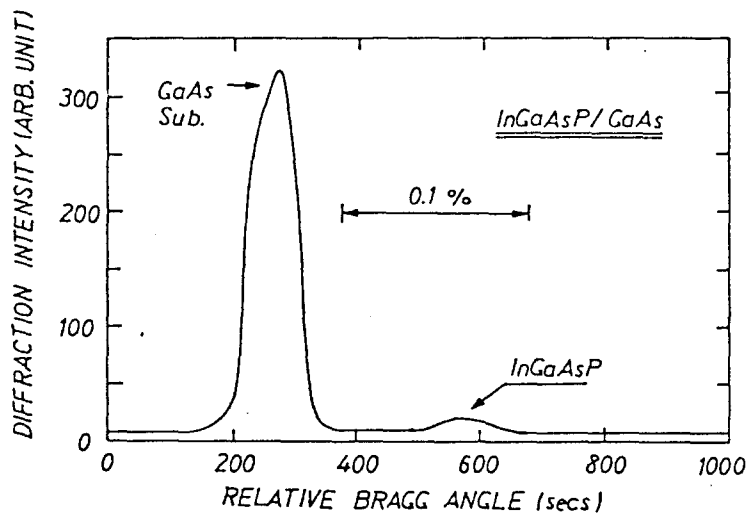


그림8. 성장된 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}$ 의 격자 부정합도

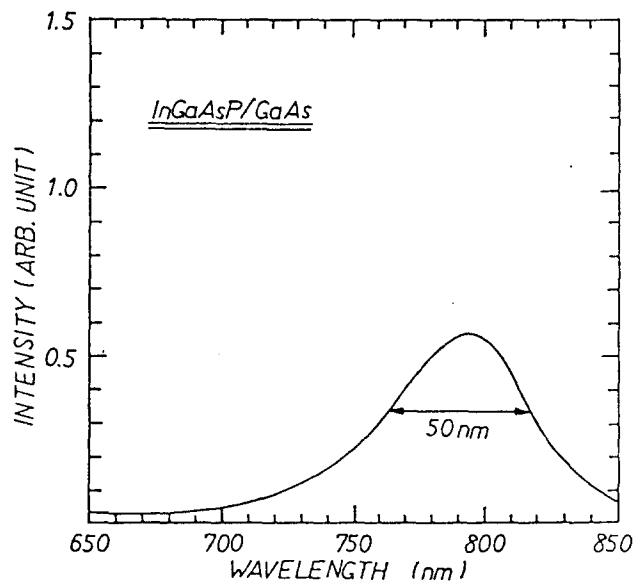


그림9. 성장된 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}$ 의 상온 광여기 발광특성