

InGaAsP 에피막의 Spinodal분해 조직구조가 Photoluminescence 특성에 미치는 영향

이 종 원

대전산업대학교 재료공학과, 대전시 동구 삼성동

Influences of Spinodal Decomposition of InGaAsP Layer on Photoluminescence Characteristics

J. W. Lee

Taejon National University of Technology, Materials Engg. Dept., Taejon, Dong-Gu, Samsung-Dong

초 록 본 논문에서는 저압 유기금속 기상성장(low pressure metal organic vapor phase epitaxy) 장치에 의해 성장된 InGaAsP/InP 구조의 상(phase) 분리현상(Spinodal 분해)이 photoluminescence (PL)의 강도와 반치폭(full-width at half maximum, FWHM)에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 시료의 격자부정합은 double crystal x-ray diffractometer를 사용하여 측정하였고, InGaAsP에피막의 Spinodal분해조직은 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 사용하여 관측하였다. 격자부정합에서 도출된 부정합응력과 Spinodal 모듈레이션의 주기(periodicity)와 밀접한 관계가 있음이 밝혀졌다. 또한 이러한 InGaAsP에피막의 미세조직 구조와 시료의 광전 특성이 어떤 관계가 있는지 알기 위해 PL 실험을 수행했으며, PL강도와 FWHM이 조성 모듈레이션의 주기에 강하게 의존한다는 것을 알 수 있었다. 이 현상을 심층적으로 연구하기 위해 부정합응력이 야기할 수 있는 interaction 탄성변형 에너지라는 새로운 함수를 유도하였으며 이에 의하여 실험결과를 설명할 수 있었다.

Abstract The effects of Spinodal decomposition induced phase separated microstructure of InGaAsP/InP heterostructure on photoluminescence(PL) intensity and FWHM(full-width at half maximum) were investigated in this study. Lattice mismatches were measured by double crystal x-ray diffractometer, and the microstructures of phase separated InGaAsP were observed by transmission electron microscopy. It was found that the misfit stress calculated from lattice mismatch was related to the periodicity of Spinodal modulation. Strong dependence of PL intensity and FWHM on the modulation periodicity was also found. For systematic understanding of these observations, the interaction elastic strain energy function induced by misfit stress was proposed. The calculation illustrated that the microstructure of the epilayer such as Spinodal decomposition played an important role in determining the optoelectronic properties such as PL intensity and PL FWHM.

1. 서 론

최근에 $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ 사원혼정계(ternary)에피층에 대하여 많은 연구가 진행되었는데 이 물질은 레이저다이오드, 발광(light emitting)다이오드, 포토다이오드 등과 같은 여러가지 디바이스에 사용될 수 있는 중요한 재료이다. 이 물질이 특히 중요한 것은 silica계 광fiber의 광학적 손실을 최소화할 수 있

는 파장($1.3\sim 1.55\mu m$)을 제공하기 때문이다¹⁾. 이중접합구조의 성장에 있어서 고려해야 할 중요한 인자중의 하나가 기판과 막사이의 격자정합상태(coherency)임은 잘 알려진 바와 같다. 격자가 부정합되면 부정합응력이 발생하게 되는데 이 격자부정합(lattice mismatch)과 부정합응력(misfit stress)이 디바이스의 특성에 미치는 영향에 대하여는 많은 연구가 진행되어 왔다²⁾.

보고된 바에 의하면 InGaAsP/InP 구조에는 miscibility gap이 존재하는데³⁾, 이에 의한 InGaAsP내의 상분리(phase separation) 현상은 많은 관심을 끌어왔음과 동시에 많은 논란의 대상이 되어왔다. 그러나 진행된 연구의 대부분은 이 현상의 근원을 파악하는데 집중되었으며⁴⁻⁶⁾, 이 현상이 디바이스의 광전 특성에 미치는 영향에 대한 연구는 극히 미진한 상태이다. 이종접합구조의 접계면(hetero-interface)에는 격자부정합과 부정합응력이 항상 존재하므로 이들이 에피층의 미세구조, 특히 조성 modulation의 주기(periodicity)에 미치는 영향에 대한 연구는 중요하다고 하겠으며 더 나아가 에피막의 Spinodal 분해에 의한 조성 modulation이 photoluminescence(PL) 강도와 반치폭(full-width at half maximum, FWHM)에 미치는 영향을 이해한다는 것은 아직 연구가 극히 미진한 상태에 있는 중요한 분야라 하겠다.

PL은 III-V화합물 반도체의 특성을 평가하는데 많이 사용되는 방법으로서 막의 결정성(crystal quality)을 평가하는 간단하고 비파괴적인 방법이다⁷⁾. PL측정으로 많은 정보를 얻을 수 있는데 그 중 PL강도와 FWHM은 시료의 결정성의 간접적 척도로 간주되어 왔다. PL효율은 접합면의 격자정합도와 에피막의 균일성, 결정성에 따라 영향을 받는다는 것은 잘 알려져 있는 사실이지만 에피막 내의 조성의 modulation에 의해 야기되는 PL특성변화에 관해서는 거의 알려진 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 InGaAsP/InP 시료를 저압 유기금속 기상성장(low pressure metal organic vapor phase epitaxy, LP MOVPE)장치에 의해 성장하였고 에피막의 조성 모듈레이션 주기가 PL 강도와 FWHM에 미치는 영향에 대하여 연구하였으며 이를 통해 에피막의 미세조직 구조와 광전특성과의 관계를 정립하였다.

2. 실험 방법

이 연구에 사용되는 시편은 LP MOVPE 장치에 의해 성장되었고 세 층으로 구성된다: p-InP clad층($\sim 0.6\mu\text{m}$, $p\sim 1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$), 사원혼정계 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, 활성층($\sim 1\mu\text{m}$), n-InP buffer층($\sim 2\mu\text{m}$, $n\sim 1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$). 기판은

(100)n-InP($\sim 380\mu\text{m}$)이다. MOVPE 성장에 사용된 reactant는 triethylgallium, trimethylindium, arsine, phosphine이며 성장온도는 630°C 였다. p-clad층과 n-buffer층의 dopant는 zinc와 silicon이었다. 막 두께는 SEM으로 관찰하였고, 막 조성은 격자부정합이 $1.29\times 10^{-3} \sim 7.32\times 10^{-3}$ 정도가 되도록 변화되었다. 막 조성은 막의 격자상수와 에너지 밴드갭과의 관계에서 계산하였다⁸⁾. 격자부정합 측정을 위해 사용된 x-ray 장치는 double crystal x-ray diffractometry(DXRD)였으며 (100) InP monochromator(1st crystal)와 $\text{CuK}\alpha_1$ radiation($\lambda=0.154056\text{nm}$)을 이용하여 매우 평행한 beam을 얻을 수 있었다. 측정은 (400) 대칭 reflection과 {511} 비대칭 reflection을 이용하여 수직 및 평행부정합을 공히 측정했다. PL 측정시 시료는 밀폐 helium cryostat에 장착하여 상온에서 측정했다. 광원은 1064nm의 파장을 갖는 CW(continuous wave) Nd:YAG laser였고 45° 의 각도로 투명한 p-InP clad층을 통해서 활성층을 여기시켰다. Scan 범위는 1100-1400nm였고 PL스펙트럼에서 얻은 에너지 밴드갭은 약 0.95-0.98eV이었다. 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 관측을 위해 VCR Group Dimpler와 ion(Br^+ ion) milling machine을 사용하여 시편을 thinning하였다. Dark field mode에서 strong two beam case를 이용하여 막내의 조성 모듈레이션을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

시료의 격자정합상태(coherency state)를 파악하기 위해 격자부정합을 계산하였는데, 격자부정합은 (400) 대칭 및 {511} 비대칭 reflection을 통해 측정되었다. 알려진 바와 같이^{9, 10)}, 수직부정합(normal mismatch) $\Delta a_q^+/a_b$ 와 \equiv 평행부정합(parallel mismatch) $\Delta a_q^+/a_b$ 는 {511} reflection을 사용하면 동시에 측정되는데 이는 다음과 같이 정의된다.

$$\begin{aligned} \Delta a_q^+/a_b &= -(\tan\varphi\Delta\varphi + \cot\theta\Delta\theta) \\ \Delta a_q^+/a_b &= \cot\varphi\Delta\varphi - \cot\theta\Delta\theta \end{aligned} \quad (1)$$

여기서는 θ 는 {511} reflection의 Bragg각이고 φ 는 {511}면과 시료표면과의 사잇각이다. $\Delta\theta$ 와 $\Delta\varphi$ 는 각각, 막과 기판의 reflecting

면들의 서로 다른 d-spacing과 경사각(tilt angle)에서 기인한 변수이다.

격자 misfit(lattice misfit)은 에피성장을 시키기 이전에 조성에 의해서만 결정된 막과 기판의 격자상수 차이로서¹¹⁾ $(\Delta a/a)_0$ 로 표시되며, 이는 무응력 격자상수 차이가 되는 것이며 수직 및 평행부정합을 이용하면 계산된다.

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_0 = \frac{1-\nu}{1+\nu} \left(\frac{\Delta a_q^+}{a_b}\right) + \frac{2\nu}{1-\nu} \left(\frac{\Delta a_q^-}{a_b}\right) \quad (2)$$

여기서 ν 은 Poisson비이다($\nu=1/3$).

평행부정합을 이용하면 InGaAsP에 피층의 탄성변형 ϵ 를 계산할 수 있다.

$$\epsilon = (a_q^+ - a_q^{s,f}) / a_q^{s,f} \quad (3)$$

여기서 a_q^+ 는 접면에 평행한 방향으로의 막의 격자상수이고, $a_q^{s,f}$ 는 무응력상태에서의 막의 격자상수이다¹¹⁾. 즉 탄성변형은 막 자체의 변형에 의해 결정되는 것이다. 이같은 방법으로 계산된 탄성변형에서 시료에 가해지는 부정합응력을 계산할 수 있는데 부정합응력 σ_A 는 plane stress조건($\sigma_{xx}=\sigma_{yy}, \sigma_{zz}=0$)을 가정하여 계산할 수 있다.

$$\sigma_A = \{E/(1-\nu)\}\epsilon \quad (4)$$

여기서는 E는 탄성계수이고 6×10^{11} dynes/cm²으로 인용하였다¹¹⁾. Table 1에 본 연구에 사용된 모든 시료에 대하여 지금까지 기술한 수직 및 평행부정합, 무응력 격자 misfit, 탄성변형, 그리고 부정합응력을 실었다. 참고로 부정합응력은 automatic Bragg angle control 방법¹²⁾을 사용하여 얻은 격자굴곡(lattice curvature) 값을 통해 재차확인 계산되었으며,

Table 1. Normal mismatch $\Delta a_q^+ / a_b$, Parallel mismatch $\Delta a_q^- / a_b$, Lattice misfit $(\Delta a/a)_0$, Elastic strain ϵ , and Applied stress σ_A

Sample	$\Delta a_q^+ / a_b$ ($\times 10^{-3}$)	$\Delta a_q^- / a_b$ ($\times 10^{-3}$)	$(\Delta a/a)_0$ ($\times 10^{-3}$)	ϵ ($\times 10^{-3}$)	σ_A ($\times 10^8$ dynes/cm ²)
a	1.29	0.05	0.69	-0.64	-6.59
b	2.28	0.13	1.23	-1.10	-10.2
c	2.92	0.18	1.61	-1.49	-13.6
d	3.63	0.21	1.93	-1.73	-15.7
e	4.83	1.23	3.05	-1.81	-21.2
f	7.32	4.97	6.11	-1.14	-19.7

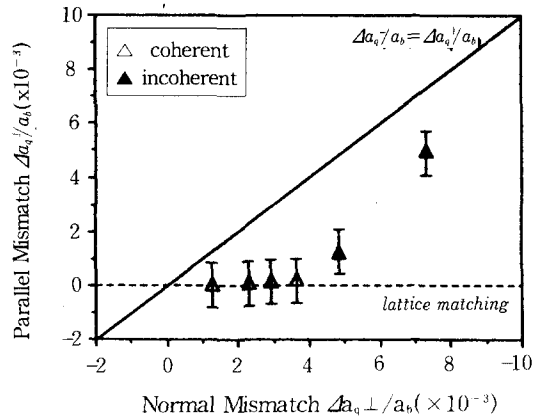


Fig. 1 Parallel mismatch plotted as a function of normal mismatch. A dotted line represents the lattice matching state, and a solid line stands for the cubic state.

탄성변형을 이용해 얻은 값(식(4) 참조)과 매우 근사한 값을 얻었다.

본 연구에 사용된 6개의 시료들의 격자정합상태, 즉 전위의 존재 유무를 파악하기 위해 Table 1에서 얻은 값을 사용하여 평행부정합을 수직부정합의 함수로 Fig. 1에 표시하였다. 그림에서 점선은 평행부정합이 0이 되는 상태, 즉 격자정합상태를 나타내며 실선은 수직 및 평행부정합이 상호 동일한 상태, 즉 bulk 상태에서의 cubic 격자상태를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, a, b, c, d시료는 격자정합상태를 보이고 있으며 e와 f시료는 이 경향에서 벗어나 cubic 격자상태 쪽으로 치우치고 있는데 이는 이들 두개 시료에 전위가 형성되어 있음을 단적으로 증명하고 있다. 따라서 a, b, c, d시료를 coherent시료로, e와 f시료를 incoherent 시료로 정의할 수 있겠으며 이 정의를 이 논문에서 계속 사용하겠다.

앞에서 언급한대로 본 연구의 목적은 InGaAsP에 피층내에 존재하는 Spindal 분해가 시료의 광학적 특성(PL특성)에 영향을 미칠 수 있는가를 파악하는 것이므로 먼저 Spinodal 분해에 의한 조성 modulation을 관찰하였다. 모든 시료에 대하여 TEM image를 얻었으나 그 중 b번 시료의 dark field TEM image를 Fig. 2에 예로 실었는데 이 image들은 전술한 대로 strong two beam 조건하에서 관찰한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 band contrast가

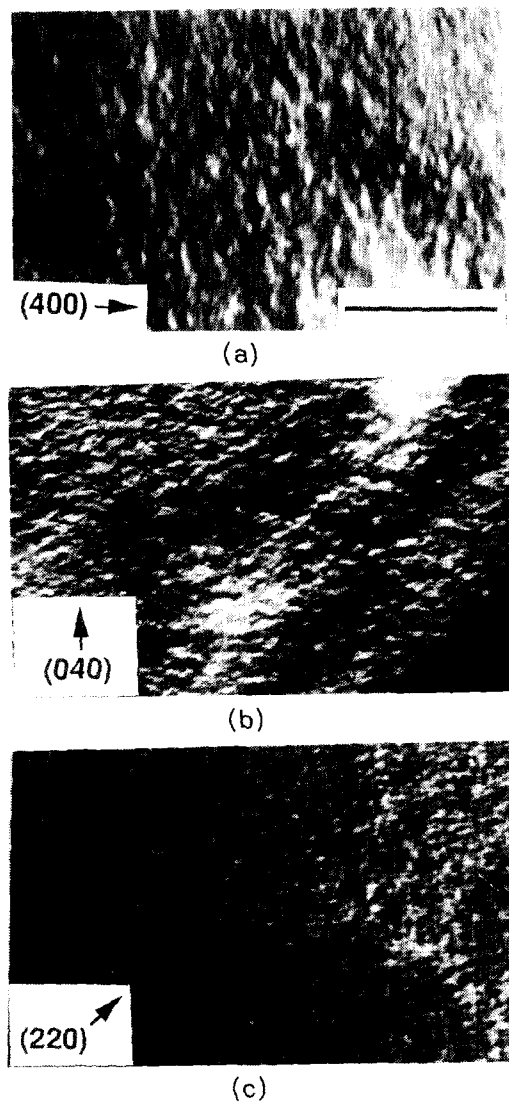


Fig. 2. TEM micrographs showing the composition modulations in InGaAsP epilayer. Images are obtained by strong two beam condition in dark field mode. (a) 400 reflection; (b) 040 reflection; (c) 220 reflection. A marker represents 200nm.

존재하는데 이를 통해 조성 모듈레이션, 즉 spinodal분해가 InGaAsP 에피층에 존재함을 알 수 있다. 400 reflection을 이용하면 [100] 방향으로의 모듈레이션만이 image되고 [010] 방향으로의 모듈레이션은 image되지 않는다 (Fig. 2(a)). 이와 유사한 개념으로 040 reflection을 이용하면 [010] 방향으로의 모듈레이션만이 image된다(Fig. 2(b)). 그러나 220 reflection이 사용되면 [100] 방향과 [010] 방향으로의 orthogonal 모듈레이션이 상호 교

차되어 점 (spot)의 형태로 모듈레이션이 image된다(Fig. 2(c)). 이와 같이 <100> 방향으로만 모듈레이션이 관측되었다고 하는 사실은 <100> 방향이 탄성적으로 가장 soft한 방향이라고 하는 이론¹³⁾과 잘 일치한다. 모듈레이션 주기, 즉 band간 거리는 400 및 040 reflection의 image에서 직접 측정할 수 있는데 시료마다 격자부정합, 즉 부정합응력의 차이에 따라 다른 모듈레이션 주기를 나타냈고, 약 5.5에서 9.5nm 사이의 값을 나타냈다. 주목할 것은 이 시료들에서 미세(fine scale) 모듈레이션만이 관측되고 광범위(coarse scale) 모듈레이션(주기~100nm)은 관측되지 않고 있다는 점이다. 이를 설명하기 위하여는 성장온도를 고려해야 하는데, 액상성장법(liquid phase epitaxy)과 같이 비교적 성장온도가 높은 경우(일반적으로 700°C 전후)에는 두가지 모듈레이션이 다 나타나며, MOVPE로 성장시킨 시료에서는 미세 모듈레이션만이 나타나는 것으로 알려져있다^{14, 15)}. 즉 MOVPE에서는 상대적으로 성장온도가 낮기 때문에(이 실험의 경우 630°C)원자들이 광범위 모듈레이션을 형성할 수 있을 정도의 높은 확산계수를 갖지 못하는 것이다.

Fig. 3에는 InGaAsP 에피막의 spinodal 분해의 상태를 실었다¹⁴⁾. 그림에서 점선은 InP 기판과 격자정합된 상태를 이루는 InGaAsP의 조성을 나타낸 것이고, 화살표로 표시된 점은 본 논문에 사용된 InGaAsP 에피막의 조성범위를 나타낸 것이다. 실선으로 표시된 원형선들은 등온(isothermal)선으로서 에피막의 결정성장온도에 해당된다. 어떤 특정 조성이 이 등온선 내에 포함되면 그 조성을 갖는 막은 성장온도에서 unstable하게 되어 spinodal분해가 일어나는 것이다³⁾. 본 논문에서 사용된 시료의 결정성장온도인 630°C (그림 3에는 이 온도에 해당하는 등온선이 표시되지 않았음)의 경우 InGaAsP 에피막의 조성이 이 온도의 등온선 내에 위치하므로 spinodal 분해가 일어나서 조성 모듈레이션이 야기된 것이다.

앞에서 서술한 바와 같이 격자부정합 상태가 조성 모듈레이션과 어떤 상호관계를 갖는지를 알아보기 위해 Fig. 4에 각 시료의 spinodal 주기를 격자 misfit의 함수로 표시하

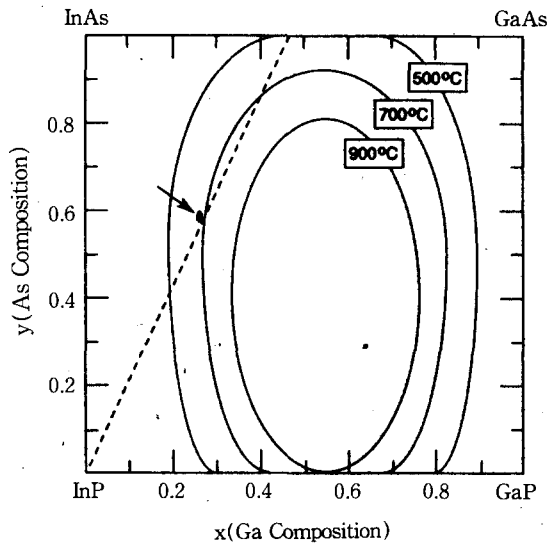


Fig. 3. Spinodal decomposition diagram calculated for the InGaAsP alloy systems¹⁰. A dotted line corresponds to the composition lattice matched to InP substrate.

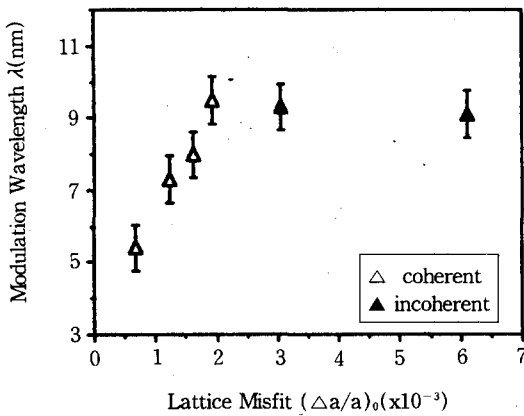


Fig. 4. Composition modulation wavelength λ plotted as a function of lattice misfit $(\Delta a/a)_0$.

였다. 그림에서 보듯이 coherent 시료의 경우에는 격자부정합이 증가함에 따라 모듈레이션 주기도 증가하지만 incoherent 시료의 경우에는 이 경향에서 벗어나서 modulation 주기가 미세하게 감소하였다. 이 현상은 격자부정합 자체로는 설명될 수 없고, 부정합응력에 의해 야기된 탄성에너지의 변화로써 설명될 수 있다.

Spinodal 분해가 존재하는 물질에 외부응력이 가해질 때 탄성 변형에너지 상태에 변화가 와서 modulation 진폭 및 주기에 영향을 줄 수

있음이 bulk 물질에 관하여 이미 밝혀진 바 있는데¹⁶, 이를 박막구조에 대하여도 응용하기 위해 간략하게 설명하면 다음과 같다. 일반적으로 상분리에 필요한 전체 자유에너지는 i) 단위체적당 자유에너지 $f(c)$, ii) 탄성 변형에너지 $\eta^2 Y(k)$, iii) 구배 (gradient) 에너지 K 등의 세가지 항목으로 구성된다¹⁷. 이중 막과 기판의 격자부정합 상태에 가장 많은 영향을 받을 수 있는 항목이 탄성 변형에너지인데, 부정합응력에 의해 형성되는 조직의 방향성과 형상 (morphology)은 탄성에너지 $\eta^2 Y(k)$ 의 orientation 의존성에 크게 영향 받는데¹³, 이 $\eta^2 Y(k)$ 는 spinodal 분해된 상 (phase) 간의 계면에서의 격자변형으로서 내부 변형에너지 (internal strain energy)로 정의된다. 이 내부 변형에너지가 최저가 되는 방향이 바로 $\langle 100 \rangle$ 모듈레이션 방향인 것이며 그림 2에서 이 현상은 이미 관측된 바 있다. 주목할 사항은 본 연구의 경우에서와 같이 어떤 외부 응력 (부정합응력)이 시료에 작용할 경우에는 추가 탄성에너지가 형성되는데 이는 상호작용에 의해 발생한 변형에너지, 즉 interaction 변형에너지 $\Delta Y(k)$ 로 정의된다. 이 $\Delta Y(k)$ 는 내부 변형에너지에 비해서는 적은 값이지만 spinodal 분해의 주기와 조직의 형상을 결정하는 중요한 인자가 된다. 전술한 바와 같이 조성 모듈레이션에 수반되는 전체 자유에너지를 구성하는 항목 중 변형에너지가 이 $\Delta Y(k)$ 에 의해 영향을 받게 되면 전체 에너지에 변화가 야기되고, 이에 따라 상분리조직의 성장을 등의 인자가 영향을 받게 되어 spinodal 분해조직의 주기와 같은 내부변수가 결정되므로 이 $\Delta Y(k)$ 는 매우 중요하다 하겠다. 이는 이 연구의 기본을 형성하는 중요한 사항이므로 다음과 같이 간략히 유도한다.

파동벡터 k 와 조성 모듈레이션의 진폭과의 관계를 다음과 같이 표시할 수 있다¹⁷.

$$A(k, t) = A(k, 0) \exp\{R(k)t\} \quad (5)$$

조성 모듈레이션의 증폭 (amplification) 인자 $R(k)$ 는

$$R(k) = -\frac{M}{N_v} \{f'' + \eta^2 Y(k) + 2Kk^2\} k^2 \quad (6)$$

으로 정의되는데 Fourier component의 진폭은 지수함수적으로 증가하므로 최대 $R(k)$ 를 갖

는 단일조성 wave가 모듈레이션의 우선적 orientation이 된다.

모든 cubic 결정에서 $R(k)$ 의 최대치는 $\langle 100 \rangle$ 방향에서 얻어지며 k_m 의 절대값은 식 (6)을 k 에 대해 미분하고 이를 zero로 놓으면 얻을 수 있다.

$$|k_m| = \frac{1}{\lambda} = \frac{\sqrt{-\{f'' + \eta^2 Y(k_m)\}}}{4K} \quad (7)$$

이 식은 내부 변형에너지에만 적용되는 식임에 주의해야하고, 전술한 바와 같이 부정합응력이 에피층에 가해지면 전체 자유에너지에 추가 탄성에너지가 가해지므로, 부정합응력 작용시에는 증폭인자가 달라진다.

$$R(k) = -\frac{M}{N_V} \{f'' + \eta^2 Y(k) + \Delta Y(k) + 2Kk^2\} k^2 \quad (8)$$

이에 따라 k_m 의 값도 달라지며 $\Delta Y(k)$ 와 모듈레이션 주기 λ 와는 다음과 같은 관계식을 갖는다.

$$|k_m| = \frac{1}{\lambda} = \frac{\sqrt{-\{f'' + \eta^2 Y(k_m) + \Delta Y(k_m)\}}}{4K} \quad (9)$$

식 (9)에서 알 수 있는 것은 조성 모듈레이션의 주기가 $\eta^2 Y$ 와 ΔY 의 합에 의해 결정된다는 것이다. 전술한 바와 같이 내부 변형에너지 $\eta^2 Y$ 는 모듈레이션되는 상(phase) 간의 탄성계수와 내부변형에 의해 결정되지만 interaction 변형에너지 ΔY 는 탄성계수와 내부 변형 뿐만 아니라 가해진 외부응력, 즉 부정합응력에도 영향을 받는 것이다.

$\langle 100 \rangle$ 방향으로의 탄성계수 Y 는 다음과 같이 정의된다¹⁷⁾.

$$Y[100] = C_{11} + C_{12} - 2(C_{12}^2/C_{11}) \quad (10)$$

$\langle 100 \rangle$ 방향으로의 interaction 변형에너지 ΔY (부정합응력이 $\langle 100 \rangle$ 방향으로 형성될 때)와 부정합응력 σ_A 는 다음과 같은 관계식을 갖는다.

$$\Delta Y[100] = \sigma^A \eta \left\{ \frac{(C_{11} + C_{12})\Delta C_{11} - 2C_{12}\Delta C_{12}}{C_{11}(C_{11} - C_{12})} - \frac{\Delta C_{11} + 2\Delta C_{12}}{C_{11} + 2C_{12}} \right\} \quad (11)$$

여기서 [100] 방향이 고려된 것은 이 방향

으로 탄성 변형에너지가 최소화되는 가장 soft한 방향이므로 조성 modulation이 일어나는 방향이 되기 때문이다(Fig. 2 참조)¹⁸⁾. 식 (9)와 (11)을 이용하면 Fig. 4의 결과를 잘 설명할 수 있는데 시료 a, b, c, d의 경우 격자부정합이 증가하면 압축응력도 증가하여 식 (11)의 ΔY 항목이 증가하여 식 (9)에서 modulation주기 λ 가 증가한 것이 되겠다. 시료 e, f의 경우에는 전위로 인해 압축응력이 완화(release)되어 ΔY 항목이 더이상 증가하지 않으므로 λ 도 더이상 증가하지 않은 것이다. 참고로 ΔY 계산에 있어서 C_{11} , C_{12} 등과 같은 상수는 Adachi씨의 data에서 인용하였다¹⁹⁾.

이와 같이 InGaAsP 에피막의 조성 modulation에 관해 알아본 후 InGaAsP 에피막의 광전(optoelectronic) 특성을 조사하기 위해 PL 실험을 수행하였는데, Fig. 5에는 PL 스펙트럼(b번시료)의 전형적인 예를 실었다. 스펙트럼이 단일피크를 나타낸 것으로 보아 밴드간 천이(band to band transition)가 일어나고 있음을 알 수 있고, 또 스펙트럼의 단파장(고에너지) 쪽에 tail이 나타났는데 이와 같은 단파장 tail은 높은 결정성과 낮은 doping 농도를 갖는 에피막의 PL 스펙트럼에 자주 나타나는 현상이다⁷⁾. 본 연구에 사용된 InGaAsP 에피막의 경우 capacitance-voltage profiler를 통해 측정한 background doping 농도는 10^{15}cm^{-3} 대로 나타나서 비교적 낮은 doping 농도를 보였으며 PL 스펙트럼의 단파장 tail도 이같은 측면에서 설명될 수 있겠고 또 이는 InGaAsP 에피막이 높은 결정성을 갖는다는 것을 간접적으로 보이고 있다 하겠다. PL을 수행하게 되면 막 내에서 광에 의하여 여기된 다수 운반자(majority carrier)가 재결합(recombination)이 일어날 때까지 활성층 내에 confine된다. 다수 운반자가 이중 접합면(double heterointerface) 내에 confine되므로 재결합효율이 격자부정합과 같은 접합면 특성에 영향을 받을 수 있음을 예상할 수 있는데 이같은 배경하에 모든 시료의 상은 PL 강도와 FWHM을 격자 misfit의 함수로 fig. 6에 표시하였다. 그림에서 보다시피 PL 강도는 격자부정합의 증가에 따라 감소하고 있으며 특히 전위가 형성되어 있는 incoherent 시료 e, f의 경우에는 PL 강도가 극히 낮은 것으로

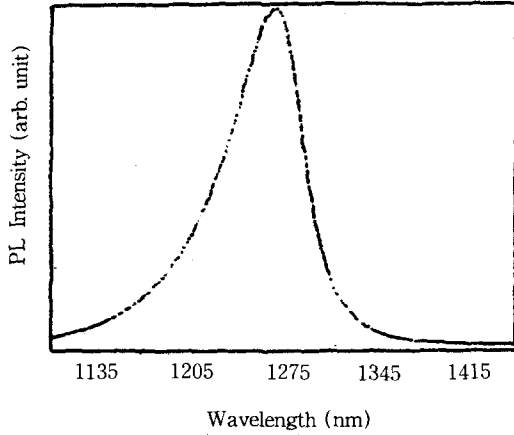


Fig. 5. A typical PL spectrum (room temperature) of InGaAsP epilayer.

나타났다. 이는 접합면 전위가 비방사(non-radiative) 천이를 야기하는 trap으로 작용하기 때문인데^{20, 21)}, 전위의 핵 주위의 dangling bond에 의해 양자효율이 낮아진 것에 기인한다. PL강도는 비탄성변형(전위)뿐만이 아니라 탄성변형에도 좌우되는데 이를 통해 발광 재결합의 효율이 접합면특성에 민감하게 반응하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6에는 PL FWHM이 격자 misfit의 함수로 표시되어 있는데 PL FWHM은 결정성의 간접적 척도로 사용될 수 있으며²²⁾ 높은 PL FWHM은 일반적으로 조성의 불균일²³⁾이나 스트레인, 전위, 불순물 등의 존재²⁴⁾에 의해 야기되는 것으로 알려져 있다. 이 연구에 사용되고 있는 시료들의 PL FWHM 값은 약 55-64meV정도이며 시료 a, b, c, d는 격자부정

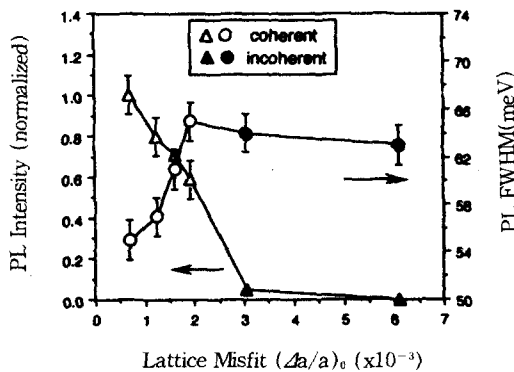


Fig. 6. PL intensity and FWHM Plotted as a function of lattice misfit.

합이 커질수록 높은 FWHM값이 얻어져서 위에 언급한 일반적 이론에 부합되는 경향이 나타났다. 여기서 주목할 중요한 사항은 incoherent시료 (e, f)들은 높은 격자부정합으로 인한 전위의 존재에도 불구하고 PL FWHM이 더이상 증가하지 않는 특이한 현상이 나타났다는 점이다. 이 현상은 Fig. 4의 결과로 설명될 수 있다. Fig. 4에서 전위의 존재로 인한 interaction 변형에너지의 감소로, 조성 modulation이 격자부정합의 증가에 따라 증가되는 추세가 억제되었다는 것은 이미 설명한 바와 같은데 이같은 현상이 PL FWHM에서도 관측되었다는 것이다. 이러한 배경을 토대로 Fig. 7에는 PL FWHM을 조성 modulation 주기 λ의 함수로 나타내었는데 그림에서 보듯이 PL FWHM과 modulation 주기와는 정성적으로 동일한 증감추세를 보이고 있다. 조성 modulation의 주기가 증가할수록, 즉 상(phase) 분리의 정도가 심해질수록 PL FWHM이 증가한다는 것이고, 전위가 있게 되면 변형에너지 왜해로 인한 modulation주기감소, 즉 상분리 정도의 경감으로 PL FWHM도 감소된 것이다. 여기에서 중요한 것은 이 시료들이 비록 전위를 가지고 있다 하더라도 전위에 의한 변형에너지 감소의 기여도가 우세한 경우에는 PL FWHM의 증가가 억제된다는 점이 되겠다. 참고로 본 연구에 사용된 시료들의 x-선 FWHM은 coherent시료의 경우 38~53arc sec 정도로 나타났고, incoherent 시료의 경우에는 100~230arc sec의 범위를 갖는

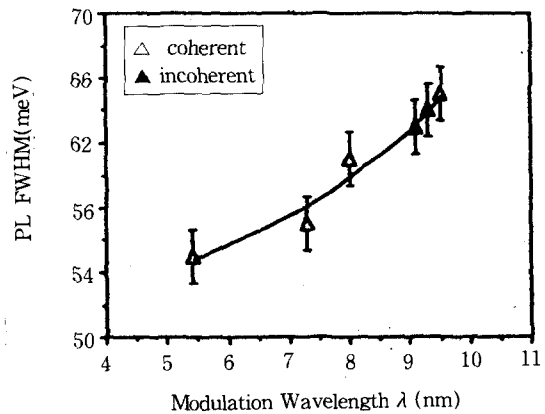


Fig. 7. Dependence of PL FWHM on modulation wavelength λ.

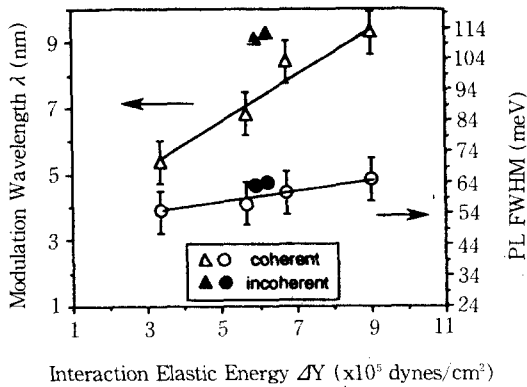


Fig. 8. Effects of interaction elastic energy ΔY on modulation wavelength λ and PL FWHM.

것으로 나타났다.

Fig. 6, 7의 결과와 같은 현상을 interaction 탄성변형 에너지의 관점에서 고려하기 위해 Fig. 8에는 조성 modulation 주기 λ 와 PL FWHM을 interaction 변형에너지 ΔY 의 함수로 표시하였다. 지금까지의 논의를 통해 예상할 수 있듯이, 변형에너지 ΔY 의 증가에 따라 modulation 주기와 PL FWHM이 같이 증가하는 경향을 볼 수 있으며 전위가 있는 incoherent 시료들은 이런 경향에서 벗어나 있음을 알 수 있다. 즉 격자부정합 자체만 고려하였을 경우에 이들 incoherent 시료들은 훨씬 높은 PL FWHM과 조성 modulation 주기를 가져야 하나 전위에 의한 응력의 와해, 즉 interaction 탄성변형 에너지의 와해로 인해 Fig. 8의 결과처럼 나타나는 것이다. 이를 통해 InGaAsP 에피막의 Spinodal 분해에 의한 조성 modulation 주기와 PL FWHM의 관계는 외부에서 가해진 응력에 의한 탄성 변형 에너지의 변화의 관점으로 설명될 수 있음을 알았다.

4. 결 론

본 논문에서는 InGaAsP 에피막에서 Spinodal 분해에 의한 조성 모듈레이션이 시료의 PL 특성(강도, FWHM)에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 격자부정합은 x-ray의 (400) 대칭 및 {511} 비대칭 reflection을 통해 계산하였고 이를 토대로 계산된 부정합응력과 막의 조성 모듈레이션의 주기와는 밀접

한 관계가 있음을 밝혔다. 또한 PL 강도와 FWHM이 접합면의 격자부정합과 조성 모듈레이션의 주기에 의존하는 현상을 발견하였고 이 현상을 설명하기 위해 외부응력(부정합응력)이 야기할 수 있는 탄성 변형에너지의 변화를 고려한 새로운 함수를 유도하였다. 따라서 이 연구를 통해 InGaAsP 에피막의 미세 조직구조, 특히 Spinodal 분해조직이 PL과 같은 광전자 특성에 중요한 변수가 됨을 밝혔다.

참 고 문 헌

1. C.J. Nuese, *J. Elec. Matls.* 6, 253(1977)
2. K. Ozasa, M. Yuri, S.Tanaka, H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* 68, 1(1990)
3. S.Mahajan, B. V. Dutt, H. Temkin, R.J. Cava, *J. Cryst. Growth* 68, 589 (1984).
4. G.B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.* 54, 404 (1983)
5. K. Takahei, H.Nagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20, L313(1981).
6. R.Kudela, M. Morvic, *J.Cryst. Growth* 82, 717(1987).
7. V.Swaminathan, A.T. Macrander, "Materials aspects of GaAs and InPbased structures", Prentice Hall Reference Series (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1991).
8. R. E. Nahory, M. A. Pollack, E. D. Beebe, J. C. DeWinter, *Appl. Phys. Lett.* 28, 19 (1976).
9. J. Matsui, K. Onabe, T. Kamejima, I. Hayashi, *J. Elechem. Soc.* 126, 664 (1979)
10. K. Oe, Y. Shinoda, K. Sugiyama, *Appl. Phys. Lett.* 33, 962(1978)
11. S. N. G. Chu, A. T. Macrander, K. E. Strege, W. D. J. Johnston, *J. Appl. Phys.* 57, 249(1985)
12. G. A. Rozgonyi, T. J. Ciesielka, *Rev. Sci. Instrum.* 44, 1053(1973).
13. J. W. Cahn, *Acta Metall.* 9, 795(1961).
14. A. G. Norman, G. R. Booker, *J. Appl. Phys.* 57, 4715(1985).
15. T. McDevitt, Ph. D Thesis, Carnegie Mellon University (1990).
16. T. Tsakalakos, Eds., *On the strain energy*

- of transformation inhomogeneities in solids* (Springer-Verlag, New York, 1990).
17. J. E. Hilliard, *Spinodal decomposition*. H. I. Aaronson, Eds., (American society of Metals, Ohio, 1970).
 18. T. Mura, *Micromechanics of Defects in Solids*, Martinus Nijhoff, Dordrecht, 177 (1987).
 19. S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 53, 8775(1982).
 20. M. Ettenberg, G. H. Olsen, *J. Appl. Phys.* 48, 4275(1977).
 21. K. Ishid, T. Kamejima, Y. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* 40, 16(1982).
 22. H. Asai, K. Oe, *J. Appl. Phys.* 54, 2052 (1983)
 23. S. Mukai, *J. Appl. Phys.* 54, 2635(1983)
 24. Y. K. Su, M. C. Wu, B. S. Chiu, *J. Crystal Growth* 96, 47(1989).