

저압 유기금속 화학증착법을 이용한 InAlAs 에피층과 InGaAs/InAlAs 양자 우물 구조의 성장과 분석

유경란 · 문영부 · 이태완 · 윤의준

서울대학교 재료공학부 및 반도체 공동연구소
(1998년 5월 11일 접수)

Growth and characterizations of InAlAs epilayers and InGaAs/InAlAs quantum well structures by low pressure metalorganic chemical vapor deposition

Kyeongran Yoo, Youngboon Moon, Tae-Wan Lee and Euijoon Yoon

School of Materials Science and Engineering & Inter-university Semiconductor Research Center (ISRC),
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received May 11, 1998)

요 약 - 저압 유기금속 화학증착법을 이용하여 (001) InP 기판 위에 격자 일치된 InAlAs 에피층을 성장하여 성장 조건에 따른 물성의 변화를 분석하였고, InGaAs/InAlAs 단일 양자우물구조와 다중 양자우물구조를 성장하였다. InAlAs 에피층 성장 결과 620~700°C 범위에서 성장 온도가 증가할수록 산소 유입량의 감소 때문으로 생각되는 광학적 성질의 향상이 관찰되었으나 750°C 이상의 고온에서는 InP 완충층의 열화에 의한 결정성의 감소가 발견되었다. 또한, AsH₃의 유량이 증가됨에 따라 성장된 InAlAs층의 Al 함유량이 증가하는 현상이 관찰되었고, 이는 Al-As와 In-As의 bond strength 차이로 설명하였다. InGaAs/InAlAs 단일 양자우물구조에서 측정된 우물두께에 따른 photoluminescence peak energy는 계산 값과 잘 일치하였고, high resolution x-ray diffraction 측정을 통하여 뚜렷한 satellite peak와 fine thickness fringe들이 관찰되는 우수한 계면특성을 가지는 다중 양자우물구조가 성장됨을 확인하였다.

Abstract - Lattice-matched InAlAs epilayers were grown on (001) InP substrate by low pressure metalorganic chemical vapor deposition. The effects of growth conditions on the properties of InAlAs were analyzed, and InGaAs/InAlAs single and multiple quantum wells were successfully grown. It was observed that the optical property of InAlAs epilayers was improved in the temperature range of 620~700°C as the growth temperature increased due to the reduction of oxygen incorporation, however, the crystallinity decreased at temperatures higher than 750°C due to the degraded crystallinity of the buffer layers. The enhanced incorporation of Al into epilayer was observed at high AsH₃ flow rates and it was explained in terms of the differences in bond strengths of Al-As and In-As. The measured photoluminescence peak energies from InGaAs/InAlAs single quantum wells were consistent with the calculated ones based on transfer matrix method. High-order satellite peaks and fine thickness fringes were observed by high-resolution x-ray diffraction, implying that the high-quality multiple quantum wells with abrupt heterointerfaces were grown.

1. 서 론

InAlAs는 InP나 InGaAs에 쉽게 격자 일치되고, InP 기판에 격자 일치된 InGaAs/InAlAs 양자우물구조는

InGaAs/InP 양자우물구조와 마찬가지로 1.55 μm 와 1.3 μm 파장을 구현할 수 있어 초고속 광통신용 광소자 제작에 사용될 수 있다. 특히, InGaAs/InAlAs 구조의 conduction band offset이 0.52 eV로 InGaAs/InP나

InGaAs/GaAs의 경우보다 커서 전자 구속력이 크므로, InGaAsP/InP 레이저와 달리 별도의 온도 유지 장치가 필요 없는 고풍력 레이저 제작이 가능하다[1].

그러나, InGaAs/InAlAs 구조는 InGaAs/InP 구조에 비해 성장에 많은 어려움이 있다. 유기금속 화학증착법으로 $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ 에피층을 성장하는 경우, background 도핑농도가 상온에서 10^{17} cm^{-3} 으로 높다[2]. 이는 일반적으로 Al 원료와 산소와의 반응성이 크기 때문에 산소가 에피층으로 인입되어 deep donor를 형성하기 때문이라고 알려져 있다[3,4]. 또, 산소의 농도가 높은 경우에 photoluminescence(PL) 강도를 감소시킨다[5]. 따라서 산소의 인입을 줄이기 위한 연구가 많이 진행되고 있다[3]. 또한, $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ 층의 최적 성장 온도가 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 의 경우보다 높아, 이러한 최적 성장조건들의 차이가 InGaAs/InAlAs 양자 우물 구조의 성장조건을 최적화하는데 문제가 될 수 있다[6].

본 연구에서는 저압 유기금속 화학증착법을 이용하여 InP 기판 위에 격자 일치된 InAlAs 에피층의 최적 성장에 대하여 연구하였다. 또한, 단일 양자우물구조를 성장하여 우물층 두께에 따른 PL peak의 변화를 관찰하였고, 20주기의 InGaAs/InAlAs 다중 양자우물구조를 성장하여, high resolution x-ray diffraction(HR-XRD)과 10 K PL 측정을 통하여 물성을 분석하였다.

2. 실험 방법

InAlAs 에피층과 InGaAs/InAlAs 양자우물구조는 수평형 반응기에서 저압 유기금속 화학증착법으로 성장되었다. 3족 원료로는 trimethylindium(TMIn), trimethylaluminum(TMAI), trimethylgallium(TMGA)을 사용하였고, 5족 원료로는 99.9997%의 PH_3 과 AsH_3 을 사용하였다. 화학 흡착법을 이용하여 정제된 수소(99.9999%)를 이송기체로 사용하였고 성장시 압력과 이송기체인 수소의 유량은 76 Torr와 12 slm으로 일정하게 유지하였다.

유기물 세척과 황산 식각을 거친 Fe 또는 Sn 도핑된 (001) InP 기판을 반응기에 장착하여 620°C 에서 5분간 PH_3 분위기로 *in situ* 산화막 제거 단계를 거친 후 620°C 에서 InP 완충층을 1000~1500 Å 성장하였다. 최적 성장을 위하여 반응기체의 유량과 성장온도, V/III 비 등의 성장 변수를 바꾸어가며 InAlAs 에피층을 $9 \text{ Å}/\text{sec}$ 의 속도로 $2 \mu\text{m}$ 성장한 뒤, 산화를 방지하기 위하여 InGaAs를 500 Å 성장하였다.

InGaAs/InAlAs 단일 및 다중 양자우물구조 성장시 완충층 성장후, P의 탈착을 막기 위하여 PH_3 분위기에서 온도를 670°C 로 높인 후 양자우물구조를 성장하였다. 반응기체의 유량은 TMIn 0.172 sccm, PH_3 200 sccm, TMGA 0.080 sccm, TMAI 0.111 sccm, AsH_3 28.3 sccm이고, V/III비는 100 이었다. InGaAs의 성장 속도는 $2 \text{ Å}/\text{sec}$, InP는 $1 \text{ Å}/\text{sec}$, InAlAs는 $2 \text{ Å}/\text{sec}$ 이었다.

구조적 특성을 분석하기 위하여 HR-XRD rocking curve를 측정하였고, 표면 형상은 atomic force microscopy(AFM)로 관측하였고, 광학적 성질은 저온 및 상온 PL 측정을 통하여 분석하였다. HR-XRD 측정에는 Cu target을 사용한 Bede사의 D³ 장비를 이용하였다. PL 측정에는 6328 Å 파장의 He-Ne laser를 광원으로, photomultiplier tube와 액체질소로 냉각한 Ge detector를 광 검출기로 사용하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 InAlAs 에피층의 성장

InAlAs 에피층을 성장하고, 성장 변수에 따른 물성의 변화를 관찰하였다. InAlAs 에피층의 조성은 TMIn의 양을 고정시키고, TMAI의 양만을 변화시키며 조절하였다. 이때 성장온도는 670°C , V/III 비는 25로 모두 일정하게 유지하였다. 성장된 시편의 조성과 결정학적 특성을 분석하기 위하여 HR-XRD로 측정하였다. 격자불일치가 감소할수록 에피층 피크의 강도가 증가하였고, 반가폭이 감소하였다. 격자불일치가 0.389%로 가장 큰 시편을 (115) 회절로 비대칭 측정(asymmetric x-ray reflection)을 통하여 격자의 이완정도를 알아본 결과, 기판에 평행한 방향으로의 격자불일치 정도는 0.008% 이었고, 수직 방향으로의 격자불일치는 0.396%로 coherent하게 성장되어 격자가 이완되지 않고, tetragonal distortion되었음을 알 수 있다. 따라서 이 시편보다 격자불일치가 작은 것에 대해서는 격자가 이완되지 않은 것으로 생각된다.

Fig. 1은 격자불일치에 따른 에피층의 표면 형상을 AFM으로 관측한 결과이다. 격자불일치가 가장 큰 경우 0.389%로 root mean square(RMS) roughness는 1.2 Å 이었고, 평균 높이는 6.1 Å 이었다. 격자불일치가 -0.075%로 감소한 경우의 RMS roughness는 0.9 Å 이었고, 평균 높이는 4.8 Å 이었다. 격자불일치가 줄어들수록 표면의 형상이 평탄하여졌음을 알 수 있다. -0.033%의 가장 적은 격자 불일치를 가진 시편의 경우, 10 K PL 측정결과

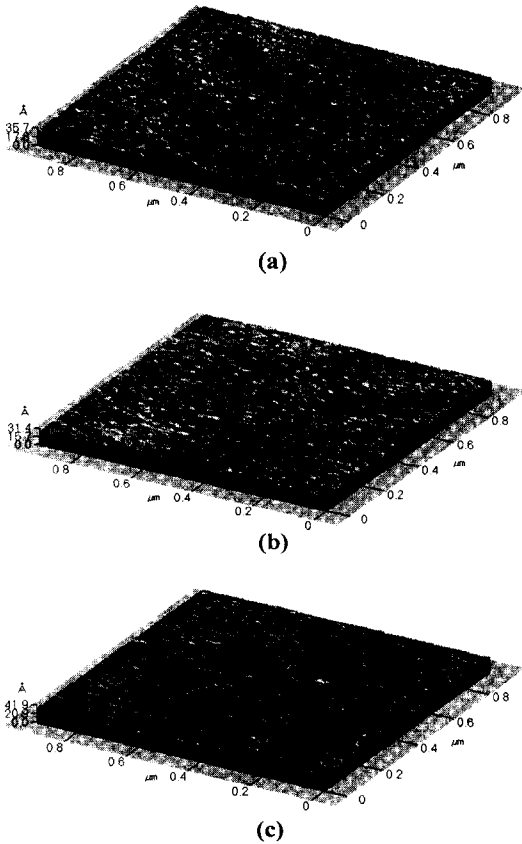


Fig. 1. Effect of lattice-mismatch on surface morphology of 2 μm thick InAlAs epilayers grown at 670°C at V/III ratio of 26 (a) epi706: $\Delta a/a = 0.389\%$, (b) epi707: $\Delta a/a = 0.190\%$, (c) epi708: $\Delta a/a = -0.075\%$.

26 meV의 반가폭이 얻어졌다.

다음으로 TMAI 0.530 sccm, TMIIn 0.715 sccm, AsH₃ 은 32.4 sccm, V/III 비는 26으로 일정하게 유지하며, 성장온도에 따른 InAlAs 에피층의 물성 변화를 관찰하였다. InP 완충층은 일정하게 620°C에서 성장하였고, InAlAs의 성장온도는 620°C에서 750°C까지 변화시켰다. InP 완충층과 InAlAs 에피층의 성장온도가 다르므로 온도 변화 시간동안은 PH₃을 공급하여 P의 탈착을 방지하였다. Fig. 2는 성장온도가 다른 InAlAs 에피층의 HRXRD rocking curve이다. HRXRD로 측정된 InAlAs 에피층의 격자불일치는, 620°C에서 700°C까지의 온도 범위에서 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나, 750°C에서 성장된 InAlAs 에피층의 격자불일치는 0.161%로 In의 몰분율이 증가하였다. 이 때, 620°C에서 700°C까지의 온도범위에서 성장된 시편의 표면은 거울면 같았으나,

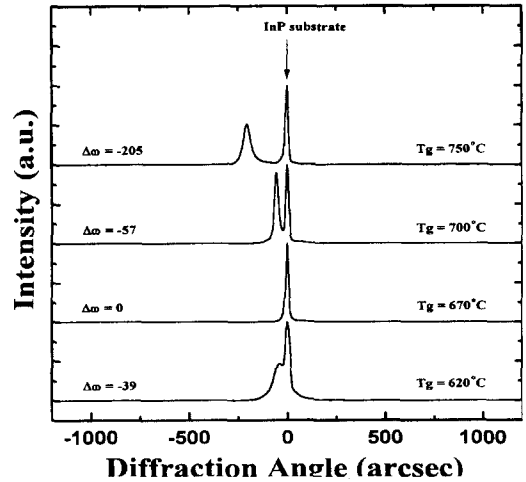


Fig. 2. HRXRD rocking curves for the (400) reflection of 2 μm thick InAlAs epilayers grown at 620°C, 670°C, 700°C and 750°C.

750°C에서 성장된 것은 표면이 뿌옇게 흐려졌다. 이것은 670°C에서 격자 불일치가 0.389%로 성장된 Fig. 1의 경우보다 표면 형상이 더 저하된 것으로, 격자 불일치에 의한 결과만으로 보기는 어렵다. Moon 등[7]이 보고한 바와 같이 성장 온도가 너무 높아서 InP 완충층에서의 P의 탈착 등으로 인하여 결정성이 저하되었고, 따라서 완충층의 결정성의 저하가 그 위에 성장된 InAlAs 에피층에 영향을 주어 결정성을 저하시킨 것으로 생각된다.

Fig. 3은 서로 다른 온도에서 성장된 InAlAs 에피층의 10 K에서의 PL spectra이다. 성장온도가 620°C인 경우

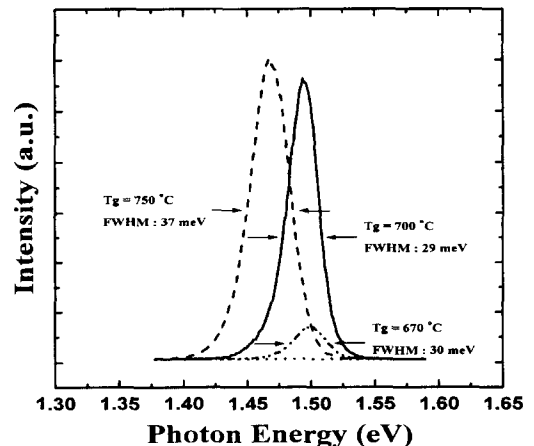


Fig. 3. 10 K PL spectra from 2 μm thick InAlAs epilayers grown at various temperatures.

에는 PL peak이 관찰되지 않았으며, 이는 Kamei 등[4,6, 8]이 보고한 바와 같이 낮은 성장 온도에서는 많은 양의 산소가 InAlAs 에피층으로 유입되어 이들이 non-radiative recombination center로 작용하고 있기 때문으로 생각된다. 670°C 이상의 성장 온도에서는 HRXRD 측정에서 관찰된 것처럼 In의 몰분율의 증가에 따른 밴드갭 에너지의 감소가 관찰되었고, 피크 강도는 750°C에서 가장 높았으나 반가폭은 700°C의 29 meV에서 37 meV로 증가하였다. 피크 강도가 가장 큰 750°C에서 반가폭이 가장 큰 것은 성장 온도의 증가에 따라 산소 유입량의 감소로 인한 non-radiative recombination center의 감소로 피크 강도는 증가했지만, 750°C와 같은 고온 성장에서는 HRXRD 측정에서 관찰된 InP 완충층의 열화에 의한 InAlAs 에피층의 결정성 저하가 PL 특성을 저하시키는 것으로 생각된다. 10 K PL 측정과 HRXRD 분석 결과로부터 성장온도의 증가에 따라 광학적 성질은 향상되었지만, 결정성은 저하된 것으로 판단된다.

V/III 비에 따른 InAlAs 결정성의 변화를 고찰하기 위하여 670°C에서 III족의 유량은 고정시키고, V족의 유량을 바꾸어 V/III 비를 8, 25, 42, 67로 변화시키며 InAlAs 에피층을 성장하였다. Fig. 4와 Fig. 5는 서로 다른 V/III 비에서 성장된 InAlAs 에피층의 HRXRD rocking curves와 10 K에서의 PL 측정 결과이다. V/III 비의 증가에 따라 InAlAs 에피층의 Al 함유량이 증가하였다. 이는 AsH₃ 유량의 증가에 따라, InAs보다 더 안정한 화합물인 AlAs을 형성하려는 경향이 강하기 때문이

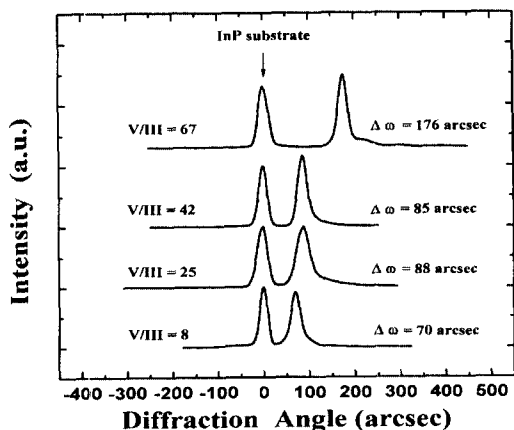


Fig. 4. HRXRD rocking curves for the (400) reflection of 2 μm thick InAlAs epilayers grown with various V/III ratios of 8, 25, 42, and 67.

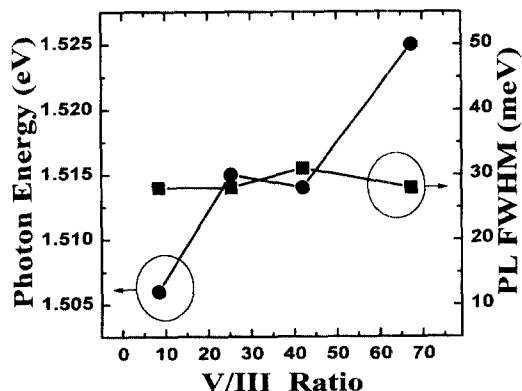


Fig. 5. The PL peak energy and FWHM at 10 K as a function of V/III ratio. The growth temperature of InAlAs epilayers was 670°C.

라고 판단된다[3]. 실제로 InAs의 녹는점은 1215 K, 결합에너지는 125.6 kcal/mole이고, AlAs의 녹는점은 2013 K, 결합에너지는 157.3 kcal/mole로 AlAs의 결합력이 더 강하여 AsH₃가 충분한 경우 Al과의 결합이 증가하는 것으로 생각된다[12]. HRXRD rocking curve와 PL peak의 반가폭의 변화는 크지 않았다.

3.2 InGaAs / InAlAs 양자우물구조의 성장

이상의 InAlAs 에피층의 성장 실험과 Park 등[9]의 InGaAs 에피층의 성장 실험 결과를 토대로 InGaAs/InAlAs 양자우물구조를 670°C에서 성장하였다. Barrier인 InAlAs의 광학적 특성이 670°C에서 700°C보다 다소 저하되기는 하지만, 우물층인 InGaAs의 최적성장온도가 620°C이어서[9] 중간온도인 670°C에서 양자우물구조를 성장하였다. 다중 양자우물구조 성장에 앞서 InGaAs/InAlAs 단일 양자우물구조를 성장하였다. 먼저 InGaAs reference층을 1000 Å 성장한 후, 500 Å 두께의 InAlAs barrier와 80 Å, 40 Å, 20 Å의 두께의 InGaAs 우물층을 성장하였다. 그 위에 InAlAs reference층을 1000 Å 성장하고 산화를 막기 위하여 InP를 50 Å 성장하였다.

Fig. 6은 InGaAs 양자우물층의 두께에 따른 실온에서의 PL peak energy 측정결과를 transfer matrix 방법으로 [11] 계산한 값과 비교한 것이다. 전도대 불일치 ΔE_c와 가전대 불일치 ΔE_v는 0.5 eV, 0.2 eV로 가정하였고, InAlAs의 전자의 유효질량 m_c는 0.075 m₀, 무거운 정공의 유효질량 m_{lh}은 0.41 m₀, 가벼운 정공의 유효질량 m_{lh}은 0.096 m₀로, InGaAs 우물층의 m_c는 0.0449 m₀, m_{lh}은 0.46 m₀, m_{lh}은 0.051 m₀로 가정하여 계산하였다

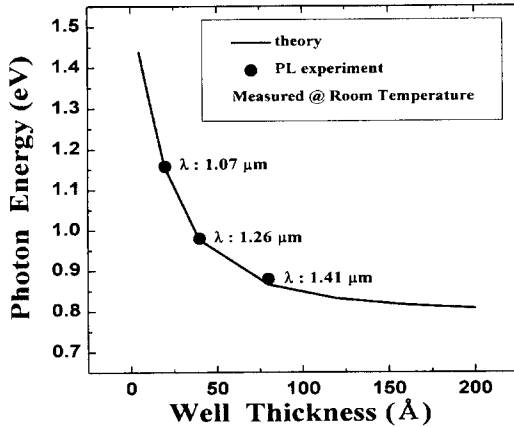


Fig. 6. Photon energy from InGaAs/InAlAs single quantum wells.

[10]. PL 측정 결과는 이론적으로 계산된 값과 잘 일치하였고, 1.3 μm 파장에 해당하는 InGaAs 우물층의 두께는 46 \AA 이었다.

46 \AA 우물층 두께를 가지는 20주기의 InGaAs/InAlAs 다중 양자우물구조를 성장하였다. 다중 양자우물구조 위에 InAlAs 층의 산화 방지를 위하여 InP 층을 200 \AA 성장하고, 마지막으로 InGaAs 층을 1000 \AA 성장하였다. Fig. 7은 성장된 InGaAs/InAlAs 다중 양자우물구조의 HRXRD rocking curve 이다. 0 arcsec의 피크가 InP 기판의 피크이고, 200 arcsec 부근의 피크가 영차의 피크(zero order peak)이다. 기판피크 바로 왼쪽의 피크는 표면의 InGaAs층의 피크이다. HRXRD 측정 결과 뚜

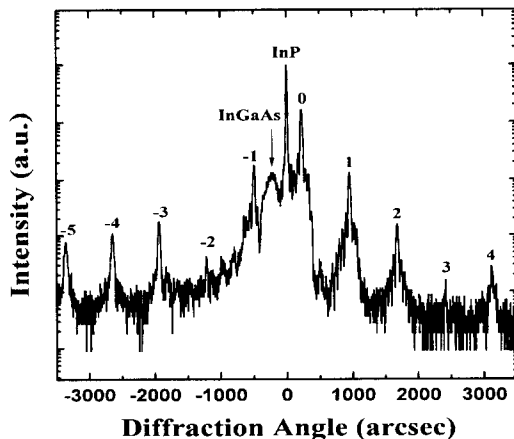


Fig. 7. HRXRD rocking curves for the (400) reflection of the InGaAs/InAlAs multi quantum well.

렷한 satellite peak와 계면이 abrupt한 경우에 보이는 satellite peak 사이의 fine thickness fringes를 관찰할 수 있어서 주기적인 구조가 잘 성장된 것으로 판단된다. 평균 격자불일치는 -0.17% , MQW period는 261 \AA 으로 계산되었다. 10 K PL 측정결과 peak은 0.985 eV이었고, 반가폭은 23 meV이었다. 이로부터 우수한 계면 특성을 가진 InGaAs/InAlAs 다중 양자우물이 성장된 것으로 판단된다.

4. 결 론

저압 유기금속 화학증착법을 이용하여 (001) InP 기판 위에 격자 일치된 InAlAs 에피층을 성장하였다. 620~700°C 범위에서 성장 온도가 증가할수록 산소 유입량의 감소로 인한 nonradiative recombination center의 감소로 광학적 성질은 향상되고, 성장 온도가 감소할수록 결정성은 향상되었으나 750°C 이상의 고온에서는 InP 완충층의 열화에 의한 결정성의 감소가 발견되었다. III족의 유량은 고정시키고, V족의 유량만을 바꾸며 V/III 비에 따른 성장양상의 변화를 연구하였다. V/III 비가 증가할수록 성장된 InAlAs층의 Al 함유량이 증가하였다. 이는 AsH₃의 유량 증가에 따라, InAs보다 더 안정한 화합물인 AlAs를 형성하려는 경향 때문으로 생각된다. InGaAs/InAlAs 단일 양자우물을 성장한 결과 우물 두께에 따른 PL peak이 계산 값과 일치하였고, 20주기의 다중 양자우물구조를 성장하여 HRXRD로 측정된 결과 뚜렷한 satellite peak와 계면이 abrupt한 경우에 보이는 satellite peak 사이의 fine thickness fringes를 관찰할 수 있었다. 이로부터 우수한 계면특성을 가진 다중 양자우물구조가 성장된 것으로 판단된다.

참고문헌

1. D. Vasileska, T. Eldridge and D. K. Ferry, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2780 (1996).
2. M. A. di Forte-Poisson, M. Razeghi and J. P. Duchemin, *J. Appl. Phys.* **54**, 7187 (1983).
3. R. Bhat, M. A. Koza, K. Kash, S. J. Allen, W. P. Hong, S. A. Schwarz, G. K. Chang and P. Lin, *J. Cryst. Growth* **108**, 441 (1991).
4. S. Naritsuka, T. Noda, A. Wagai, S. Fujita and Y. Ashizawa, *J. Cryst. Growth* **131**, 186 (1993).
5. M. Kamada, H. Ishikawa, S. Miwa and G. E. Stillman, *J. Appl. Phys.* **73**, 4004 (1993).

6. H. Kamei, K. Hashizume, M. Murata, N. Kuwata, K. Ono and K. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **93**, 329 (1988).
7. Y. Moon, H. Park and E. Yoon, *J. Korean Vac. Soc.* **4**, 394 (1995).
8. L. Aina, M. Mattingly, A. Fathimulla, E. A. Martin, T. Loughran and L. Stecker, *J. Cryst. Growth* **93**, 911 (1988).
9. H. Park, Y. Moon, E. Yoon, H. Cho and T. Kang, *J. Korean Vac. Soc.* **5**, 206 (1996).
10. S. L. Chuang, in *Physics of Optoelectronic Devices* (John Wiley & Sons Inc., 1995), p. 709.
11. Z. Sobiesierski, S. A. Clark, R. H. Williams, A. Tabata, T. Benyattou, G. Guillot, M. Gendry, G. Hollinger and P. Viktorovitch, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1863 (1991).
12. V. Swaminathan and A. T. Macrander, in *Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures* (Prentice-Hall, Inc., 1991), p. 4.