

가시광 InGaAsP/GaAs 결정성장을 위한 상평형도 해석*

홍 창 회** · 조 호 성** · 오 증 환***
예 병 덕** · 황 상 구** · 배 정 철**

An Analysis of the Phase Diagram for the Crystal Growth of InGaAsP/GaAs in the Visible Region

*Tchang-Hee Hong · Ho-Sung Cho · Jong-Hwan Oh
Beyong-Deok Yea · Sang-Ku Hwang · Jung-Chul Bea*

〈 목 차 〉

Abstract

- | | |
|--|------------------------|
| 1. 머릿말 | 2.2 조성비와 밴드갭에너지와의 관계 |
| 2. $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}/GaAs$ 의
상평형도 계산 | 2.3 InGaAsP/GaAs의 굴절율 |
| 2.1 조성비에 따른 격자정합조건 | 2.4 InGaAsP/GaAs의 상평형도 |
| | 3. 맺음말 |
| | 참고문헌 |

Abstract

In order to grow InGaAsP epitaxial layer on GaAs by LPE, an accurate phase diagram for In-Ga-As-P quaternary compounds is required. But the short wavelength InGaAsP/GaAs phase diagram for full wavelength range was not yet reported.

In this study, therefore, a theoretical calculation has been carried out by using thermodynamic's equation for InGaAsP/GaAs in order to get the relation between the mole fraction of the solute and solid phase

* 본 논문은 한국학술진흥재단 '90지방대학 육성연구비 지원사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

** 正會員, 韓國海洋大學

*** 正會員, 韓國海技研修院

compounds. And the calculation being compared with the data of Kawanishi et. al, the result has been shown that this phase diagram obtained by the calculation can apply to growing InGaAsP/GaAs by LPE.

1. 머릿말

고도 정보화사회의 발달과 더불어 정보의 고밀도 기록 및 재생을 할 수 있는 광정보 처리기술의 발전은 필연적이라 할 수 있다.

최근, 광정보처리의 핵심기술로 손꼽히는 광원으로서의 가시광 반도체레이저는 성능면에서 비약적 발전을 이루어, 콤팩트디스크 플레이어, 레이저 프린터, 바코드 리더(barcode reader)등에 활용되고 있다. 이러한 장치에 주로 사용되고 있는 반도체레이저는 발진파장이 0.78 μ m(적색)인 AlGaAs/GaAs 레이저이다.

고밀도 정보기록용량과 고분해능을 얻기 위해서는 발진파장을 단파장화 할 수록 유리해지기 때문에 세계적으로 1980년대 초반부터 연구가 진행되고 있는 실정이다⁽¹⁾⁻⁽²⁾.

현재, 단파장용 반도체레이저의 재료로는 AlGaAsP/GaAs⁽¹⁾, InGaAsP/GaAsP⁽²⁾⁽³⁾, InGaAsP/GaAs⁽⁴⁾ 레이저등이 제안되어 활발하게 연구가 전개되고 있으며 한편으로는 AlGaAs/GaAs 양자우물구조(quantum well) 레이저에 대한 연구도 상당한 수준에 이르고 있다⁽⁵⁾.

이러한 추세에 따라 본 연구에서는 가시광대역의 반도체 레이저를 제작하기 위한 기초조사단계로 결정성장을 위한 격자정합조건(lattice matching condition)과 조성비에 따른 파장의 변화 및 굴절율 등에 관한 이론계산을 행하였다.

특히, 액상성장(LPE : liquid phase epitaxi) 성장에 있어서는 용액의 몰분율(mole percent)과 고체성분과의 관계에 의해 성장층의 특성이 결정되므로, 이를 위해서는 상평형도(phase diagram)가 마련되어야 한다. 그런데 InGaAsP/GaAs의 경우 아직까지 전파장 영역에 걸친 상평형도는 거의 마련되어 있지 않은 실정에 있으므로 본 연구에서는 이론 계산으로부터 상평형도를 마련하였다.

또한 이 연구에서 마련된 상평형도의 결과치와 Kawanishi등이 실행한 실험치⁽⁶⁾와 비교하여 보았

으며, 그 결과 본 연구에서 행한 상평형도가 실제에 응용될 수 있음을 확인할 수가 있었다.

2. In_{1-x} Ga_x As_y P_{1-y}/GaAs의 상평형도 계산

LPE방법은 용매(In)중의 용질(InP, InAs, GaAs, GaP)들이 과포화되는 정도에 따라 기판에 석출되는 정도가 결정되며, 이 성장층들의 특성은 성장온도, 기판의 종류, 용질들 간의 상호작용 등 여러가지 파라미터에 의해 결정된다. 그러므로 본 연구에서는 원하는 성장층을 얻기위해 성장층의 조성을 결정할수 있는 상평형도의 계산은 수치해석법으로 행하였다.

2.1 조성비에 따른 격자정합조건

격자상수는 고체구성분자의 분자분율(mole percent)에 따라 선형적으로 변화한다는 Vegard의 법칙으로 부터 In_{1-x} Ga_x As_y P_{1-y}(이하 略 InGaAsP)의 격자상수 a(x, y)는 다음 식으로 부터 결정되어 진다⁽⁷⁾.

$$a(x, y) = xy \cdot a(\text{GaAs}) + x(1-y) \cdot a(\text{GaP}) + (1-x)y \cdot a(\text{InAs}) + (1-x) \cdot (1-y) \cdot a(\text{InP}) \dots [2.1]$$

여기서 a(GaAs)=5.6530Å, a(GaP)=5.4512Å, a(InAs)=6.0590Å, a(InP)=5.8696Å이다.

[2.1] 식의 a(GaAs), a(GaP), a(InAs), a(InP)는 GaAs, GaP, InAs, InP 각각의 격자상수이다.

$$a(x, y) = 0.1894y - 0.4184x + 0.0130xy + 5.8696(\text{Å}) \dots [2.2]$$

[2.2] 식에서 a(x, y)는 GaAs의 격자상수와 같아야만 하므로 GaAs기판과 InGaAsP 에피층이 격자정합을 이루기 위한 조건은 다음과 같다.

$$0.1894y - 0.4184x + 0.0130xy + 0.2166 = 0 \dots\dots\dots [2.3]$$

(2.3) 식에 의해 GaAs기판과 격자정합된 고체 조성비 x, y의 관계가 그림 1에 나타나 있다. 그림으로부터 y의 증가에 따라 x의 값은 선형적으로 증가하고 있음을 알 수가 있다.

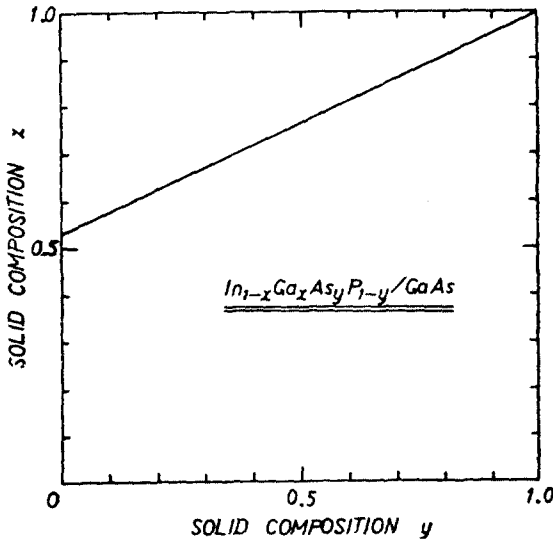


그림 1. InGaAsP가 GaAs기판과 격자정합을 이루기 위한 x와 y의 관계

2.2 조성비와 밴드갭(Bandgap) 에너지와의 관계

실온에서의 InGaAsP의 밴드갭에너지 $E_g(x, y)$ 는 Moon 등에 의해⁽⁸⁾ 2원화합물의 혼정으로부터 4원화합물로 확장시킨 다음식에 의해서 구해진다.

$$E_g = (1-y) \{ (1-x)E_g(\text{InP}) + x E_g(\text{GaP}) \} + y \{ (1-x)E_g(\text{InAs}) + x E_g(\text{GaAs}) \} - \delta E_g \dots\dots\dots [2.4]$$

(2.4)에서 δE_g 는 보우잉 팩터(bowing factor)이고 다음과 같다.

$$\delta E_g = \{ K_{\text{InGaP}}^{\text{III}} + (K_{\text{InGaAs}}^{\text{III}} - K_{\text{InGaP}}^{\text{III}}) \cdot y \} x(1-x)$$

$$+ \{ K_{\text{InAsP}}^{\text{V}} + (K_{\text{GaAsP}}^{\text{V}} - K_{\text{InAsP}}^{\text{V}}) \cdot y \} x(1-x) \dots\dots\dots [2.5]$$

(2.4) 식과 (2.5) 식을 이용하여 밴드갭에너지 $E_g(x, y)$ 를 구하면 다음과 같고, 이식을 구하는데에 사용된 각 E_g 와 K의 값들은 표 1과 같다.

$$E_g(x, y) = 1.35 + 0.672x - 1.091y + 0.758x^2 + 0.101y^2 - 0.157xy - 0.312x^2y + 0.109xy^2 \dots\dots\dots [2.6]$$

여기서 $K_{\text{InGaP}}^{(9)}$ 등의 정수는 실험적으로 구해진 값들이다.

표 1. 계산에 사용된 E_g 와 K

$E_g(\text{eV})$		K	
InP	1.35	InGaP	0.758
GaP	2.78	InGaAs	0.446
InAs	0.36	InAsP	0.101
GaAs	1.43	GaAsP	0.210

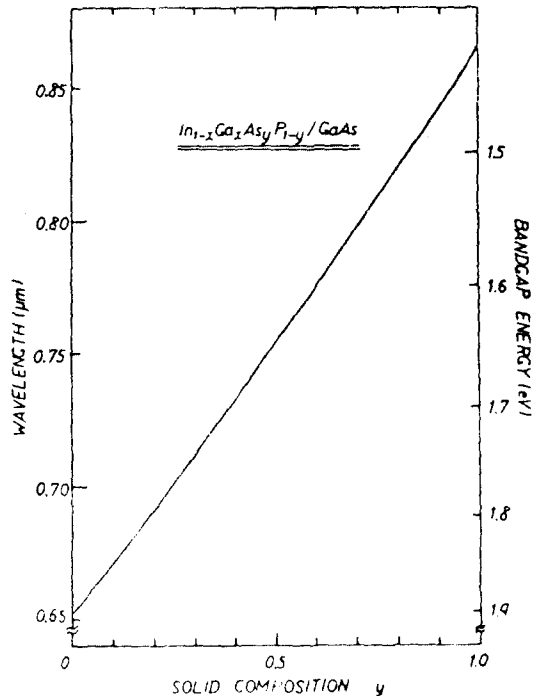


그림 2. y값에 따른 밴드갭에너지와 파장과의 관계

그림 2는 식(2.6)에 의해 계산된 고체조성비 y에 따른 밴드갭에너지와 파장과의 관계를 나타낸다. 그림에서 InGaAsP/GaAs의 발진파장대역은 0.652 μ m에서 0.870 μ m까지 변화시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

한 예로 그림 1과 그림 2로부터 반도체레이저 제작시 클래드(clad)층을 0.67 μ m, 활성층을 0.78 μ m로 하였을 경우 x의 값은 각각 0.546, 0.813이고 y의 값은 각각 0.075, 0.62임을 알 수가 있다. 그리고 이 경우의 밴드갭에너지차는 $\Delta E_g = 0.24eV$ 정도임을 알 수 있다.

2.3 InGaAsP/GaAs의 굴절율

이 연구에서 사용한 굴절율계산은 MSEO(Modified Single Effective Oscillator) 방법으로 굴절율 n은 다음과 같이 주어진다⁽¹⁰⁾.

$$n^2 - 1 = E_d/E_o + E^2 \cdot E_d/E^3 + \eta/\pi \cdot E^4 \times \ln[(E_t - E^2)/(E_g^2 - E^2)] \dots\dots (2.7)$$

여기서

E = hv(입사광의 에너지)

E_o : 기본 흡수영역에서의 SEO(Single-Effective-Oscillator)의 에너지

E_g : 밴드갭에너지

E_d : 분산에너지

E_t = (2E_o² - E_g²)^{1/2}

$\eta = \pi E_d / 2E_o^3 \cdot (E_o^2 - E_g^2)$

이다.

[2.7] 식에 사용된 E_o, E_d, E_g값은 표 2에 나타나 있다.

표 2. 계산에 사용된 E_o, E_d, E_g값⁽¹⁰⁾

	E _o (eV)	E _d (eV)	E _g (eV)
GaAs	3.65	36.1	1.43
GaP	4.51	36.45	2.78
InAs	1.50	16.2	0.36
InP	3.39	28.91	1.35

그리고 InGaAsP/GaAs결정에 관한 E_g, E_o, E_d 값은 2원결정에 대한 값을 내삽한 조성비(x, y)의 관계로 구한다.

그림 3은 [2.7] 식에 의해 구한 값들의 예를 밴드갭에너지에 해당하는 파장과 입사되는 파장과의 관계로 나타낸 것이다.

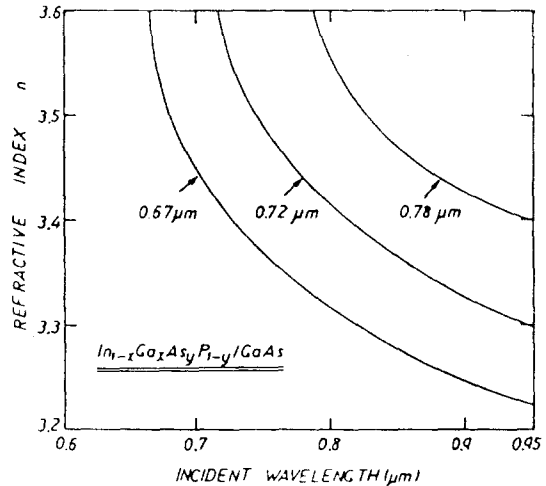


그림 3. 입사파장에 따른 굴절율변화

한 예로 그림 3에서 클래드층을 0.67 μ m로 하였을 때 굴절율은 3.36이고, 활성층을 0.78 μ m으로 했을 경우, 3.62정도이고 굴절율의 차 $\Delta n = 0.26$ 이 됨을 알 수가 있다. 이 값은 AlGaAs/GaAs 레이저의 $\Delta n = 0.1 \sim 0.2$ 에 비해 큰값이므로 광가둠(optical confinement) 효과의 면에 있어서 AlGaAs/GaAs 레이저보다 좋을 것으로 기대된다.

2.4 InGaAsP/GaAs의 상평형도

LPE 성장법으로 InGaAsP층을 GaAs기판에 성장시킬 때 용액조성비와 성장시작온도, 과포화정도를 결정하기 위해서는 In-Ga-As-P 4원화합물의 정확한 상평형도가 마련되어야 한다. 한편, InGaAsP/InP의 상평형도는 이론적, 실험적으로 정확하게 구해져 있지만⁽¹¹⁾, InGaAsP/GaAs의 전체 파장영역에 대한 상평형도 계산은 거의 이루어지지 않은 실정에 있다. 따라서 이 연구에서 이에 대한 계산을 수치해석 방법으로 계산하여, 그 결과를 Kawanishi등이 보고한 실험결과⁽⁶⁾와 비교·검토하였다.

Illegem등에 의해 개발된 ABCD형 4원화합물의 상평형도 계산방법⁽¹²⁾을 도입하여 GaAs기판과 격자정합된 InGaAsP의 상평형도를 계산한 결과는 다음 식과 같다.

$$\begin{aligned} & \text{EXP}[1/RT\{-\Delta H_{ij}^{\ddagger}+T \cdot \Delta S_{ij}^{\ddagger}+RT \ln(x(1-y)/4) \\ & +M_{ij}^{\ddagger}+\alpha_{ij}^{\ddagger} \cdot (1-x)^2+\alpha_{ij}^{\ddagger} \cdot y^2-\alpha_c \cdot (1-x)y\}] \\ & -x_1^{\ddagger} \cdot x_3^{\ddagger}=0 \\ & \text{EXP}[1/RT\{-\Delta H_{ij}^{\ddagger}+T \cdot \Delta S_{ij}^{\ddagger}+RT \ln(xy/4) \\ & +M_{ij}^{\ddagger}+\alpha_{ij}^{\ddagger} \cdot (1-x)^2+\alpha_{ij}^{\ddagger}(1-y)^2-\alpha_c \cdot (1-x)(1-y)\}] \\ & -x_1^{\ddagger} \cdot x_4^{\ddagger}=0 \\ & \text{EXP}[1/RT\{-\Delta H_{ij}^{\ddagger}+T \cdot \Delta S_{ij}^{\ddagger}+RT \ln((1-x) \\ & (1-y)/4)+M_{ij}^{\ddagger}+\alpha_{ij}^{\ddagger} \cdot x^2+\alpha_{ij}^{\ddagger} \cdot y^2-\alpha_c \cdot xy\}] \\ & +x_2^{\ddagger} \cdot x_3^{\ddagger}=0 \dots\dots\dots [2.8] \end{aligned}$$

여기서

$$\begin{aligned} \Delta H_{ij}^{\ddagger} &= T_F \Delta S_{ij}^{\ddagger} \\ M_{ij}^{\ddagger} &= \alpha_{ij}^{\ddagger} [0.5-x_i^{\ddagger}(1-x_j^{\ddagger})-x_j^{\ddagger}(1-x_i^{\ddagger})] \\ & + (2x_i^{\ddagger}-1) \sum_{k=1}^4 \alpha_{ik}^{\ddagger} x_k^{\ddagger} + (2x_j^{\ddagger}-1) \sum_{k=1}^4 \alpha_{jk}^{\ddagger} x_k^{\ddagger} \\ & + \sum_{k=1}^4 \sum_{m=1}^4 \alpha_{km}^{\ddagger} x_m^{\ddagger} x_k^{\ddagger} \quad (\text{단, } i \neq j \neq k \neq m) \\ & \dots\dots\dots [2.9] \end{aligned}$$

로 정의된다.

[2.8], [2.9] 식에 사용된 ΔS_{ij}^{\ddagger} , T_F , α_{ij}^{\ddagger} 는 각각 2원화합물 i, j의 엔트로피(entrophy), 용해온도, 그리고 i와 j원소의 상호작용계수(interaction parameter)를 나타낸다. 그리고 α_c 와 고체 상호작용계수 α_{ij}^{\ddagger} 는 참고문헌(12)에 정의된 것을 사용하였다. [2.8] 식에서 x_i^{\ddagger} 의 첨자 1, 2, 3, 4는 각각 Ga, In, P, As를 나타낸다.

이 수식계산에서 결과치를 좌우하는 상호작용계수는 문헌에 따라 다소의 차이를 보이고 있는데, 이 연구에서는 Perea 등이 사용한 계수⁽¹³⁾들을 이용하였다. 계산결과를 그림 4, 5, 6에 나타내었고, 이 그림들은 각각 고체조성비 y에 따른 Ga, As, P의 원자분율을 나타내고 있다.

그림으로부터 y=0.7 이상의 영역에서는 계산이 불가능하다는 것을 알 수 있다. 이것은 본 연구에서는 In을 용매로 가정하였기 때문에 생겨난 것으로, 그림 4에서 보여주는 바와 같이 y의

값이 증가할수록 Ga의 원자분율이 급격히 증가하고 있으므로 y>0.7인 영역에서는 Ga를 용매로 하여 제어해야만 한다는 사실을 알 수 있다.

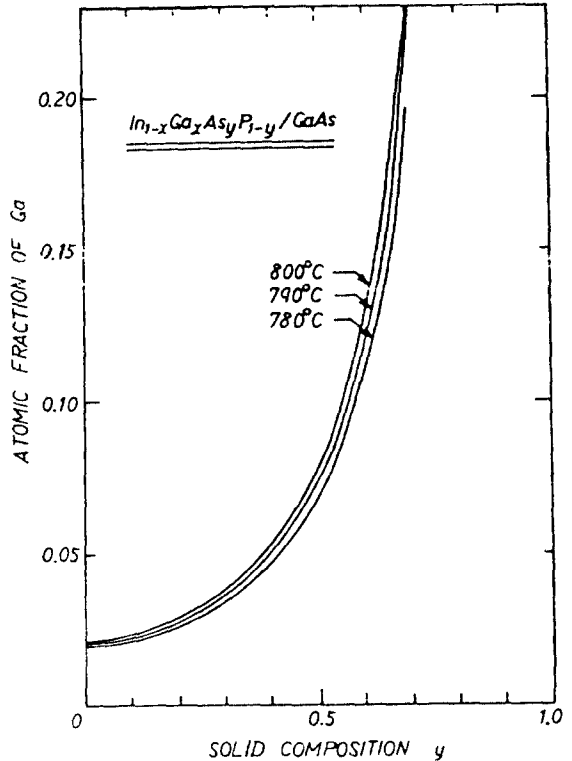


그림 4. 고체조성비 y에 따른 Ga의 원자분율

동일한 방법으로 상평형도를 여러가지 상호작용계수를 사용하여 계산하고 그 결과를 Kawani-shi 등이 구한 실험데이터와 비교하였다. 그림 7에 사용된 상호작용계수는 Perea⁽¹³⁾, Nakajima⁽¹⁴⁾, Cremoux⁽¹⁵⁾등에 의해 구해진 값을 사용하였다.

그림 7로부터 Perea에 의한 상호작용계수가 실험치와 근접하고 있음을 알 수 있다. 그리고 계산치와 이론치와의 불일치는 GaAs기판과 InGaAsP의 열팽창계수가 다르기 때문에 완전한 격자정합조건으로 계산된 값과는 차이를 보이는 것으로 생각된다⁽¹³⁾. 따라서 반도체레이저 제작을 위한 성장에서는 이러한 현상에 대한 고려가 뒤따라야 할 것으로 생각된다.

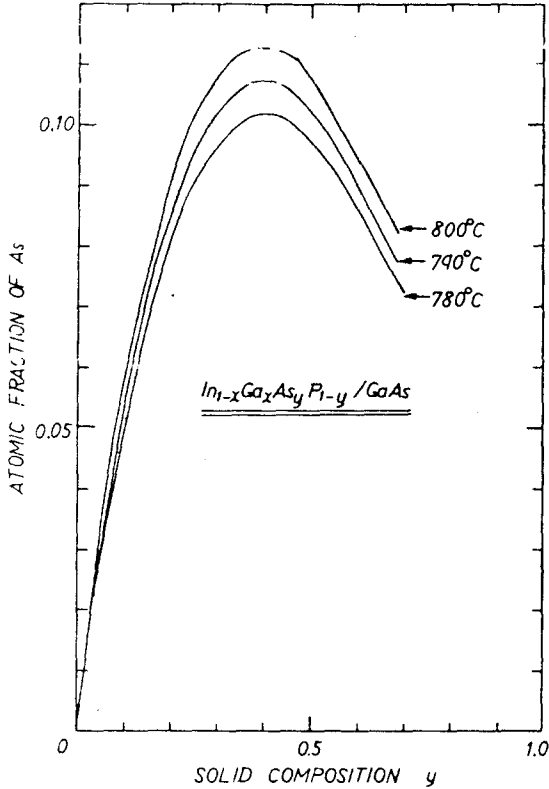


그림 5. 고체조성비 y에 따른 As의 원자분율

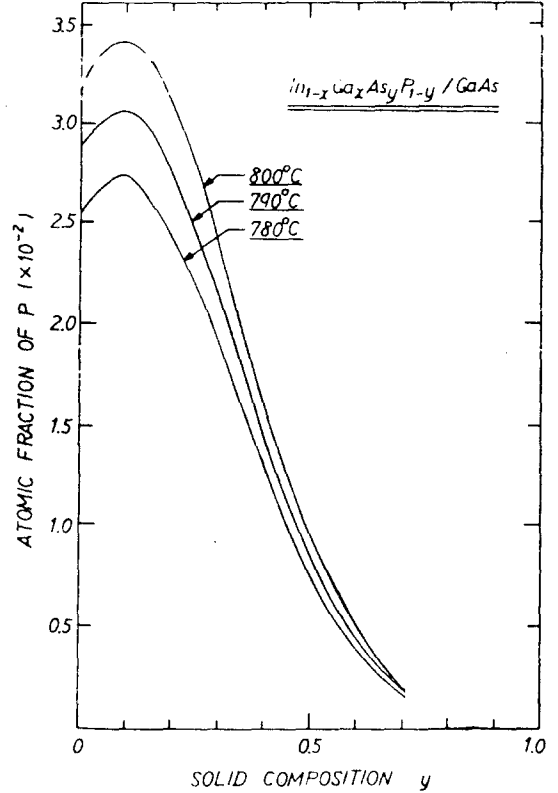


그림 6. 고체조성비 y에 따른 P의 원자분율

3. 맺음 말

이 연구에서는 GaAs를 기판으로 하는 InGaAsP층을 성장하기 위한 기초자료를 마련하기 위하여 격자정합조건과 파장변화 및 굴절율 등에 관해 이론적으로 해석을 하였다.

이론계산을 통해 크래드층을 0.67 μ m, 활성층을 0.78 μ m로 하였을 경우에 대하여 고찰하면, y의 값이 각각 0.075, 0.62임을 알 수 있었다. 또한 밴드갭에너지 차 $\Delta E_g = 0.24\text{eV}$ 이고, 굴절율 차 $\Delta n = 0.26$ 정도임을 확인할 수 있었다. 특히 LPE성장을 위해서는 고체-액체간의 열역학적 평형상태가 중요하므로 열역학 상태방정식으로부터 상평형도를 마련하였다. 이 결과치는 Kawanishi등의 실험치와 비교하였고, Perea의 상호작용계수를 써서

계산한 값이 실험치와 근접함을 확인할 수 있었다.

이 연구에서 마련한 상평형도를 토대로 LPE 성장을 실행하면 성장조건에 관한 자료도 쉽게 얻어질 것이고, 장차 이러한 자료는 가시광대역의 반도체레이저제작을 위하여 유용하게 쓰여질 것으로 기대된다.

〈參考文獻〉

- 1) M. Kazumura, I Ohta, and I. Teramoto "Feasibility of the LPE growth of $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ on Ga-As substrate", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 22, pp. 654-657, Apr. 1983.

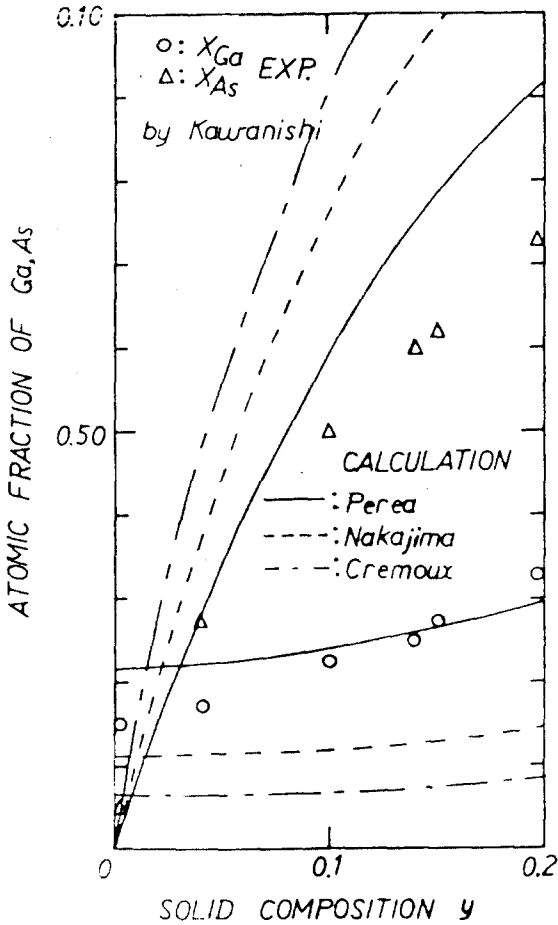


그림 7. 상호작용계수에 따른 계산치와 Kawanishi의 실험치와의 비교

- 2) A. Fujimoto, H. Yasuda, M. Shimura, and S. Yamashita, "Very short wavelength (621.4 nm) room temperature pulsed operation of InGaAsP lasers", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 22, pp. L488-L490, Aug. 1982.
- 3) S. Fujii, S. Sakaki, and M. Umeno, "Room temperature operation of visible ($\lambda=658.6\text{nm}$) InGaAsP DH laser diodes on GaAsP", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 24, pp. L551-L552, July 1985.
- 4) S. Mukai, H. Yajima, and J. Shimada, "Fabrication and visible-light-emission character-

istic of room-temperature-operated InGaAsP DH diode laser grown on GaAs substrates", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 20, pp. L729-L732, Oct. 1981.

- 5) H. Iwamura, Y. Saku, Y. Hirayama, Y. Suzuki, and H. Okamoto, "Near room temperature CW operation of 660nm visible AlGaAs multi quantum well laser diodes grown by molecular beam epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp. 911-913, Dec. 1985.
- 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-L54, Jan. 1984.
- 7) R. E. Nahory, M. A. Pollack, W. D. Johnston, Jr., and R. L. Barns, "Band gap versus composition and demonstration of Vegard's law for $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ lattice matched to InP", Appl. Phys. Lett., Vol. 33, pp. 659-661, Oct. 1978.
- 8) R. L. Moon, G. A. Antypas, and L. W. James, "Bandgap and lattice constant of GaInAsP as a function of alloy composition", J. Electronic Materials, Vol. 3, pp. 635-644, 1974.
- 9) A. Onton, M. R. Lorenz, and W. Reuter, "Electronic structure and luminescence process in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ alloys", J. Appl. Phys., Vol. 42, pp. 3420-3432, Aug. 1971.
- 10) Semiconductor and Semimetals, Vol. 3, Academic Press.
- 11) E. Kuphal, "Phase diagrams of InGaAsP, InGaAs and InP lattice-matched to(100) InP", J. Crystal Growth, Vol. 67, pp. 441-457, 1984.
- 12) M. Illegem, and M. B. Panish, "Phase equilibria in III-V quaternary systems-application to Al-Ga-P-As", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 35, pp. 409-420, 1974.
- 13) E. H. Perea, and C. G. Fonstad, "Phase diagram calculation for $\text{In}_u\text{Ga}_{1-u}\text{P}_v\text{As}_{1-v}$ lattice matched to (111-B) InP, in the temperature

- range $600-660^{\circ}\text{C}$ ", J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 1, pp. 331-335, 1980.
- 14) K. Nakajima, T. Kusunoke, K. Akita, and T. Kotani, "Phase diagram of the InGaAsP quaternary system and LPE growth conditions for lattice matching on InP substrates", J. Electrochem. Soc. : Solid-State Science and Technology, Vol. 125, No.1, pp. 123-127, 1978.
- 15) B. D. Cremoux, "The crystallization Path : A way to the $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ phase diagram", IEEE. J. Q. E. QE-17, No. 2, pp. 123-127, Feb. 1981.
- 16) K. Kishino, Y. Koizumi, A. Yokochi, S. Kinoshita, and T. Tako, "0.67 μm room temperature operation of GaInAsP/AlGaAs laser on GaAs prepared by LPE", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 23, pp. L740-L742, Sep. 1984.