

수직형 LPE장치에 의한 InGaAsP/GaAs 단결정 성장에 관한 연구

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

A Study on the Single Crystal Growth of InGaAsP/GaAs by Vertical LPE System

*Tchang-Hee Hong · Ho-Sung Cho · Sang-Ku Hwang
Jong-Whan Oh · Byeong-Deok Yea · Yoon-Ho Park*

〈 목 차 〉

Abstract

1. 머릿말
2. $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{P}_{0.93}/\text{GaAs}$ 와 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}/\text{GaAs}$ 결정 성장
 - 1) $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{P}_{0.93}/\text{GaAs}$ 결정 성장
 - 2) $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}/\text{GaAs}$ 결정 성장
3. 맺음말

Abstract

Shortening the lasing wavelength (particularly below infrared ; the visible region) of laser diodes is very attractive because it can provide a wide range of applications in the fields of optical information, measurement, sensor, the development of medical instrument, and optical communication through plastic fibers.

According to the recent researches on the field, InGaAsP/GaAs was suggested as a material for red-light laser.

In this study, in order to grow InGaAsP epitaxial layer on GaAs by LPE, we used GaP and InP two-

* 한국해양대학교

** 한국해기연수원

<이 연구는 1990년도 학술진흥재단의 지방대육성연구비지원으로 이루어졌음>

phase solution technique for 670nm and 780nm region, respectively.

Through the X-ray diffraction measurement for the epitaxial layer grown from the experiments, we found that the lattice mismatch of $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{P}_{0.93}/\text{GaAs}$ and $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}/\text{GaAs}$ was about +0.3% and +0.1%, respectively.

1. 머릿말

1980년대에 들어서면서 통신용을 목표로 개발되었던 AlGaAs/GaAs레이저의 제작기술은 적외선보다는 오히려 가시광영역으로 이동되어, 1980년도 후반부터는 CD, 레이저프린터등의 광원으로 사용되어 지고 있는 형편이다. 정보의 량을 증가시키기 위하여서는 레이저의 파장이 짧을 수록 유리하므로 기존의 AlGaAs레이저에 비해 짧은파장을 낼 수 있는 AlGaInP/GaAs, InGaAsP/AlGaAs등에 관한 연구가 급격하게 증가하고 있는 추세에 있다.

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

LPE 성장에서는 성장층의 고체조성이 성장온도에서 혼화성 갭안에 있을때 성장이 매우 힘들거나 거의 불가능하게 된다. 하지만 혼화성 갭(miscibility gap)내에 있는 경우에서도 기판에 의해 발생하는 안정화 효과(substrate-induced stabilization) 때문에 액상성장이 실제로 가능한 경우가 생기게 되며,¹⁾ 그때 얻어진 성장층의 특징은 (1) 좋지않은 표면 형상, (2) 낮은 성장속도, (3) 낮은 홀 이동도, (4) X-선 회절특성곡선의 퍼짐, (5) 광여기 발광특성의 넓은 peak, (6) 저온 광여기 발광특성에서 정점이 2개가 나타나는 현상, (7) 액상 성장층의 조성변화등 여러가지 현상을 보이게 된다.

특히 (100) 면에서는 (111)A나 (111)B 기판보다 성장용액의 불안정성은 더욱 심한데 즉, 혼화

성 갭의 범위가 더 넓기 때문에 초창기의 액상성장은 (111)A나 B 기판에서 주로 이루어졌다.⁵⁾

한편, 반도체레이저를 제작할 경우 공진기의 반사경을 만들어 주기 위해서는 (100)GaAs 기판에 InGaAsP 층을 성장시켜야 할 필요가 있기 때문에 이에 대한 연구는 1980년도에부터 활발하게 이루어지고 있다.^{2) 3) 4) 5)}

(100)GaAs 는 (111)A나 B에 비해 용액조성의 정확도가 요구되며 그렇지 않은 경우에는 이상성장이 일어나서 성장과 동시에 되녹임(etchback)되는 경우가 많다. 따라서 안정된 성장을 위해서는 성장온도, 소오크(soak) 온도와 시간, 과포화 온도 ΔT , 냉각속도 등에 대한 세심한 배려가 뒤따르지 않으면 재현성 있는 성장을 수행하기에는 상당히 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 본 연구에서는 670nm 대역의 InGaAsP 성장에는 GaP 2상 용액법을 780nm 대의 InGaAsP 성장에는 InP 2상 용액법⁵⁾을 사용하여 성장을 실행한 결과 재현성 있는 성장이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 성장된 에피층에 대한 X-선 회절특성 측정을 통하여 $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{P}_{0.93}/\text{GaAs}$ 의 경우 약 +0.3%의 격자부정합도를 가지며, $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}/\text{GaAs}$ 는 약 +0.1%의 부정합도를 가지는 것을 알 수 있었다.

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

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

반도체 레이저를 제작할 경우 클래드(clad)층은 전하가둠(carrier confinement)의 효율을 증대시키기 위하여 될 수 있는한 밴드갭이 큰 재료를

사용하는 것이 바람직 하며 GaAs 기판과 용액이 격자정합되는 물질중에서 InGaP 가 가장 큰 밴드갭을 가진다. InGaP 성장의 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 $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ ($y \leq 0.01$)에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔는데, 이 경우 In 1g당 InAs 량이 1mg 이하이므로 정량오차와 함께 성장의 재현성을 확보하기에는 다소 어려운 점이 있다.

본 연구에서는 가능한 InAs량을 늘리는 한편, 활성층을 780nm 근처로 하였을 경우, 반도체 레이저의 클래드층에서 요구되는 0.2eV의 밴드갭차를 확보하기에 충분한 $In_{0.46}Ga_{0.54}As_{0.07}P_{0.93}$ (670nm)에 대한 성장을 행하여 보았다.

사용한 기판은 (100)GaAs 단결정을 사용하였고 source는 InAs, InP, GaP의 다결정(poly crystal)을 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⁾

사실과는 달리 문헌에는²⁾³⁾ 언급되어 있지 않지만 $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ ($y < 0.01$)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 이상없이 성장시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

한편 670nm대역의 $In_{0.46}Ga_{0.54}As_{0.07}P_{0.93}$ 은 source로서 InP, GaP, GaAs를 사용하는 InP 2상용액법을 사용할 수 있으나, 이 경우에는 $x_{Ga} \geq x_{As}$ 의 경우에만 적용가능 하기 때문에 상평형 계산으로부터 성장온도 785에서 As의 고체 성분비가 0.02 이하인 경우에는 사용될 수 없다. 따라서 InGaP의 밴드갭에 가까운 InGaAsP층을 성장 시킬때에는 다시 GaP 2상 용액법을 사용하여야 하는 번거로움이 있기 때문에 본 연구에서는 GaP 2상 용액법을 사용 하였다.

GaAs 기판상에 InGaAsP 를 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 과냉각(supercooling) 방법이 계단냉각(step-cooling) 방법에 비해 우수한 것으로 보고하고 있으며, 충분한 과포화 온도와 성장 시간을 확보하는 것이 성장층의 평탄도를 높일 수 있는 것으로 보고되어 있다.³⁾

본 실험을 통해 조사한 바에 의하면 Hiramatsu 등의 경우와는 조성비가 약간 다르기는 하지만 계단냉각의 경우가 과냉각의 경우에 비해 성장조건이 양호함을 확인할 수 있었는데 이렇게 상반된 결과에 관해서는 확실한 원인을 알 수 없다. 실험을 통해 과냉각의 경우에는 용액이 완전히 제거되지 않는 현상들이 자주 발생하였으나 계단냉각의 경우는 In-방울이 남는 현상은 거의 발견되지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 그림 1에 나타나 있는 온도프로그램을 가지고 계단냉각 방법으로 성장을 행하였다. 실험에 사용된 InP, InAs, GaP량은 상평형도 계산에 의하여 얻어진 값들을 기준으로 성장이 이루어질 때까지 In-Ga-As-P 각각의 조성비를 약간씩 조정해 가면서 반복실험을 통하여 결정하였다.

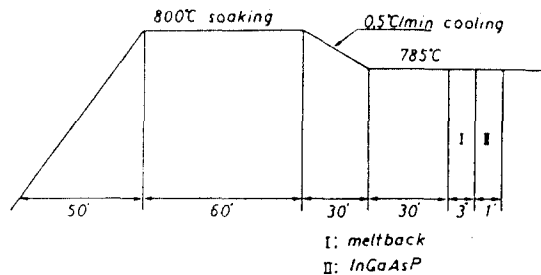


그림 1. InGaAsP/GaAs 단결정 성장에 사용된 온도 프로그램의 예

Fig. 1 The temperature program for the growth of InGaAsP/GaAs single crystal.

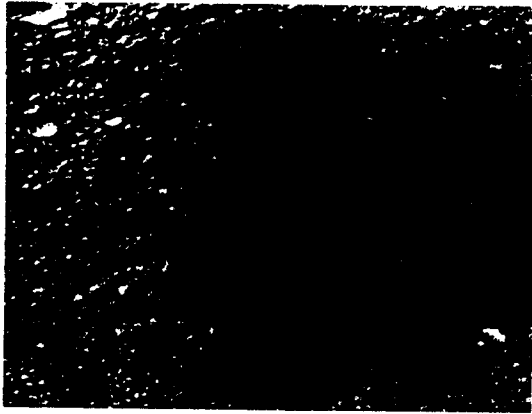


그림 2. 성장된 $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{P}_{0.93}$ 의 표면 morphology(X400)

Fig. 2 The surface morphology of $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{P}_{0.93}$ single crystal.

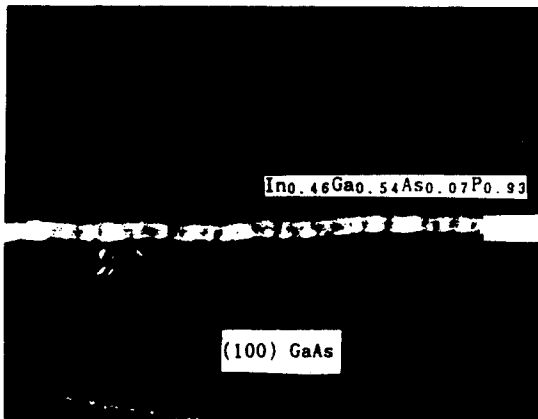


그림 3. 성장된 $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{P}_{0.93}$ 의 단면(X2000)

Fig. 3 The cross-section of $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{P}_{0.93}$ ($\times 2000$).

그림 2에는 성장온도 785°C 에서 1분간 성장하였을 때의 표면형상 사진을 보여주고 있다. 그림을 통해 표면이 완전히 거울면과 같지는 않지만 성장은 거의 균일하게 일어났음을 알 수가 있다. mirror-like한 표면을 얻기위해 조성비를 변화시켜 가면서 수십회의 실험을 거듭하였지만 표면형

상은 향상되지 않음을 확인 하였다.

그림 3에는 그림 2의 단면을 A-B 에칭액(etchant) [A ; HF : AgNO_3 : H_2O = 40cc : 300mg : 40 cc, b ; CrO_3 : H_2O = 40g : 400cc]로 단면에칭하여 관찰한 사진이다. 이 때 성장두께는 약 $1.5\mu\text{m}$ 정도이며 기판과 성장층의 계면이 다소 불균일 한 것은 기판표면에서 성장초기에 성장과 되녹임 현상이 동시에 일어났기 때문으로 추정된다.

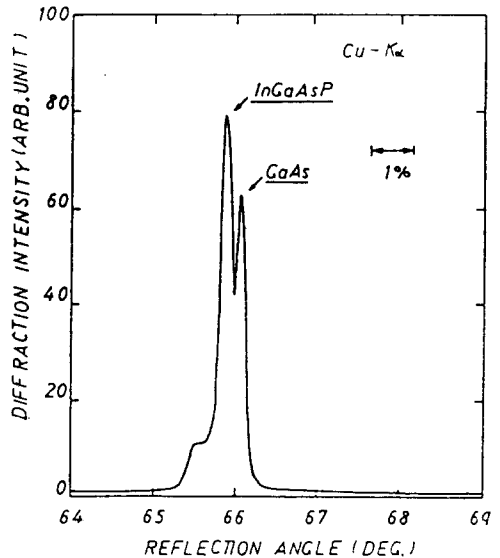


그림 4. 성장된 $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{P}_{0.93}$ 의 single crystal diffraction에 의한 격자 부정합도

Fig. 4 The lattice mismatching characteristics of $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{P}_{0.93}$ single crystal measured by using single crystal X-ray diffractometer.

그림 4에는 성장된 InGaAsP층을 $\text{Cu-K}\alpha_1(400)$ 반사에 의해 단결정회절(single crystal diffraction) 측정결과를 나타낸 것이다. θ 가 작은 쪽은 +격자 부정합, θ 가 큰 쪽은 -격자 부정합을 가지므로 그림 4로부터 약 +0.3%의 격자 부정합이 발생하였다는 것을 보여준다. 이 경우 성장온도에서 +0.1%이상의 격자 부정합이 발생하여 표면 형상이 나빠진 것으로 생각된다.

그림 5는 GaP와 InAs를 고정시켜 놓고 InP의 양을 변화시켰을 때의 X-선 단결정회절방법에 의해 측정된 격자 부정합도의 변화를 나타낸 것이다.

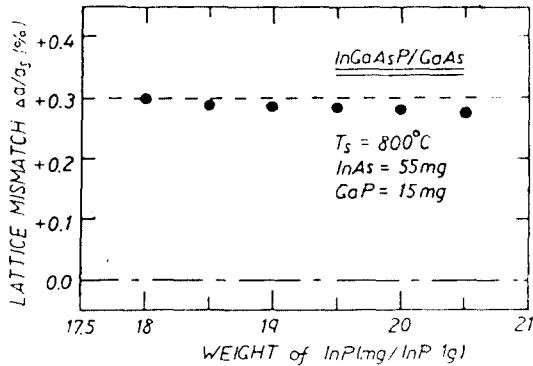


그림 5. In_{0.46}Ga_{0.54}As_{0.07}P_{0.93} 성장층의 InP량에 따른 격자부정합도의 변화

Fig. 5 The variation of lattice mismatching characteristics of In_{0.46}Ga_{0.54}As_{0.07}P_{0.93}.

그림 5에서 보여주는 바와 같이 InP 양의 변화에 따라 격자 부정합도는 거의 +0.3% 근처에 고정되는데, 이는 InGaAsP/GaAs계에 있어서 계단냉각 방법에서 나타나는 격자정수 묶임효과(lattice latching effect) 또는 조성비고정효과(composition-pullig effect)에 기인하는 것으로 생각되어진다.⁷⁾

격자정수 묶임효과는 과포화 정도가 적을 경우 GaAs기판이 되눅임과 동시에 성장이 일어나기 때문에 조성이 변화하더라도 격자 부정합도는 거의 변화하지 않는 현상을 말한다. 물론, 과포화도를 크게하면 이러한 효과는 사라지게 되는것으로 알려져 있는데 본 실험의 경우 성장온도를 변화시켜 주더라도 이러한 현상은 사라지지 않았으며, 오히려 과포화도를 크게 하였을때 용액이 완전히 제거되지 않는 것을 알 수 있었다.

이상의 사실로 계단냉각에 의한 성장방법으로는 거울면과 같은 표면을 얻어낼 수 없다는 것을

알 수 있다. 또한, 광여기 발광특성을 조사하였으나 특성파장이 검출되지 않았다. 향후 이 경우에 관한 에피층의 질을 향상시키기위한 연구가 계속 되어야 할 것으로 생각된다.

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 하였으며, 우선 그 기초자료를 마련하기 위하여 (1)절과 동일한 과정을 통하여 780nm파장에 해당하는 재료인 In_{0.19}Ga_{0.81}As_{0.62}P_{0.38} 층을 다음과 같이 성장시켜 보았다.

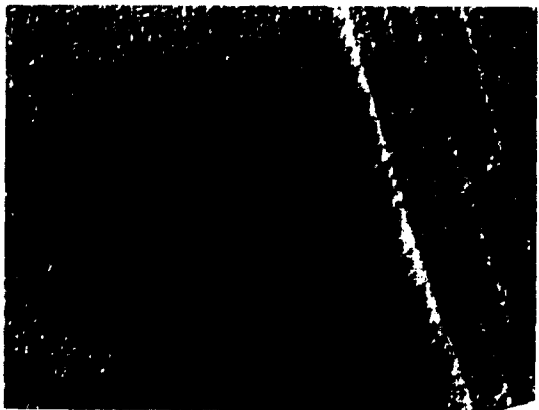


그림 6. 성장된 In_{0.19}Ga_{0.81}As_{0.62}P_{0.38}의 표면 morphology(X100)

Fig. 6 The sureface morphology of In_{0.19}Ga_{0.81}As_{0.62}P_{0.38} single crystal.

성장에 사용된 재료로는 InP, GaAs, InAs이며 이 경우는 InP 2상 용액법이 가능하므로 InP를 과량으로 넣어 P성분이 항상 포화될 수 있도록 하였다. 그림 6 에는 1분간 성장을 실행하였을때의 성장층의 표면형상이 나타나 있다. 그림에서 670nm 대역의 InGaAsP층에 비해 다소 성장표면은 좋아진 것을 알 수 있고, 이는 조성이 거의

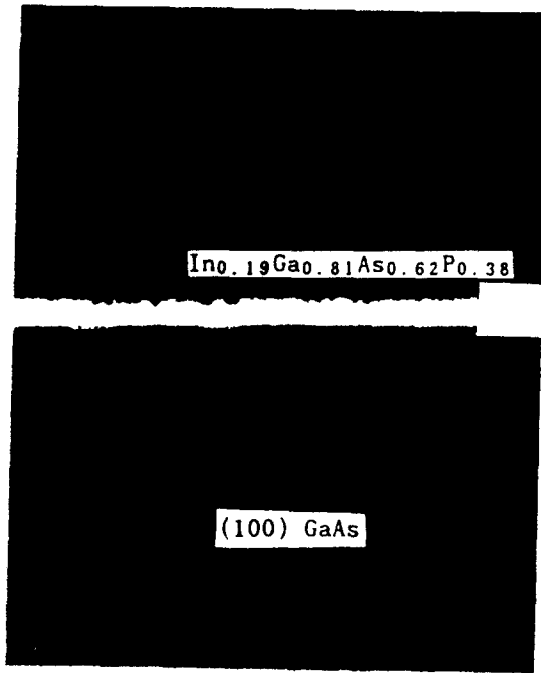


그림 7. 성장된 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}$ 의 단면(X2000)

Fig. 7 The cross-section of $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}$ (X2000).

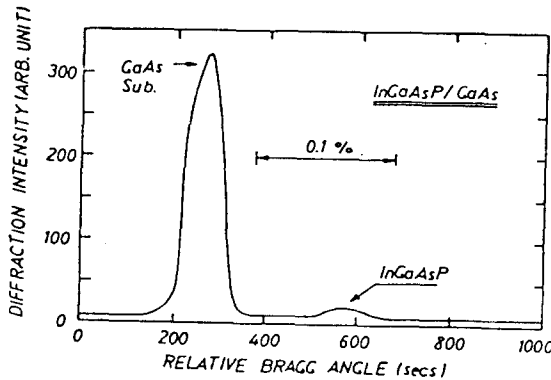


그림 8. 성장된 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}$ 의 격자 부정합도

Fig. 8 The lattice mismatching characteristics of $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}$.

GaAs에 가깝기 때문에 나타나는 현상으로 보여진다. 그러나 성장이 가능한 조성으로부터 Ga 성분과 As성분을 약간씩 조정하더라도 완전히 거울면과 같은 표면은 얻을 수가 없었다. 그림 6의 단면을 A-B 에칭용액을 에칭하여 현미경으로 관찰한 사진을 그림 7에 나타내었다. 그림으로부터 성장두께는 약 $2\mu\text{m}$ 정도 되었음을 알 수 있다.

DCD(Double Crystal Diffraction)를 이용하여 격자 부정합도를 측정된 것을 그림 8에 나타내었다. 이 때 GaAs기판의 피이크가 다소 퍼져 있음을 알 수 있는데, 이는 성장층과 기판이 완전한 평형을 이루지 못하여 계면상태가 상당히 불균일한 상태를 나타낸 것으로 생각된다. 이 때의 성장층과 기판의 격자 부정합도는 약 +0.1% 정도임을 알 수 있다.

670nm대역의 InGaAsP성장층에서는 상온 광여기 발광특성이 검출되지 않았으나 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}$ /GaAs 성장층에 있어서는 광여기 발광특성이

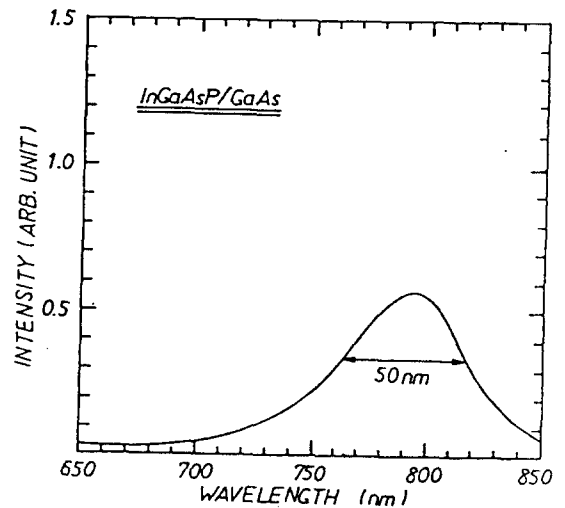


그림 9. 성장된 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}$ 의 상온 광여기 발광특성

Fig. 9 The photoluminescence characteristics of $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}$ at room temperature.

검출되어 졌고 이는 기판표면 상태가 670nm에 비해 양호 하였기 때문으로 생각된다.

그림 9는 측정된 상온 광여기 발광특성을 나타낸 것으로 DCD측정에서와 마찬가지로 성장층의 스펙트럼의 퍼짐이 일어나서 FWHM치가 약 50 nm 정도로 상당히 크다는 것을 확인할 수 있으며 이 때 피이크의 정점은 790nm 근처임을 알 수 있다.

3. 맺음말

본 연구에서는 InGaAsP/GaAs 가시광 반도체 레이저를 제작하기 위한 기초조사단계로서 수직형 LPE장치를 이용하여 670nm와 780nm에 해당하는 조성비를 가진 InGaAsP 4원 화합물의 단결정 성장을 실행하였다. 냉각방법은 용액의 불안정성을 배재할 수 있는 계단냉각방법을 사용하였으며, 성장시간은 1분으로 하여 성장된 표면 형상과 단면을 관찰하였다. GaP 2상용액법으로 성장된 670nm 파장을 갖는 $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}_{0.07}\text{P}_{0.93}$ 의 경우 X-선 회절특성 측정결과로부터 격자부정합도는 약 +0.3% 정도로 상당히 크다는 것을 알 수가 있었으며, 거울면 같은 표면은 얻어지지 않아서 광여기 발광특성은 측정할 수 없었다. InP 2상용액법으로 성장을 실행한 780nm 파장 영역의 $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{As}_{0.62}\text{P}_{0.38}$ 은 670nm의 경우보다 성장표면 형상과 성장층과 기판의 계면이 상당히 양호함을 알 수 있었으며, 이는 GaAs 기판 근처의 조성비를 가짐으로 해서 성장특성이 좋아진 것으로 생각된다. 이상의 결과로 부터 가시광반도체 레이저 제작을 위한 활성층 및 클래드층의 조성비에 해당하는 InGaAsP층에 대한 기초 자료가 확보되었으며, 향후 에피층의 질을 더욱 향상 시키기 위한 방법에 대한 연구가 계속된다면 InGaAsP/GaAs 가시광반도체 레이저 제작이 가능하여 질 것으로 생각된다.

<감사의 글>

본 연구를 수행함에 있어서 동국대학의 강태원 교수님과 위영호, 최성은씨 부산대학의 윤수민교

수님과 권택용씨로부터 유익한 조언과 연구협력을 얻었기에 이 지면을 빌어 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) B.De.Cremoux, "The crystallization path: A way to the $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 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 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ 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 $\text{In}_{a-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ on (100) GaAs with band-gap energy in the region of 1.569eV Eg 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 μm 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 grown of GaInAsP on(100) GaAs by two-phase-solution technique", Jpn.J.Appl.Phys., vol. 23, No. 1, pp. L52-L54, Jan. 1984.
- 7) G.B.Stringfellow, "The importance of lattice mismatch in the growth of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ epitaxial crystals," J. Appl. Phys., vol. 43, No. 3, pp. 3455-3460. 1972.