

청녹색 레이저 다이오드 구조에 관한 TEM 관찰

이 확주 · 류 현 · 박해성* · 김태일*

한국표준과학연구원 소재평가센터

*삼성종합 기술원

TEM Observations on the Blue-green Laser Diode

Hwack Joo Lee, Hyun Ryu, Hae Sung Park* and Tae il Kim*

Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon, 305-600, Korea

*Samsung Advanced Institute of Technology, Suwon, 440-600, Korea

(Received July 14, 1997)

Abstract

Microstructural characterizations of II-VI blue laser diodes which consist of quaternary $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ cladding layer, ternary ZnS_ySe_{1-y} guiding layer and $Zn_{0.8}Cd_{0.2}Se$ quantum well as active layer were carried out using the transmission electron microscope working at 300 kV. Even though the entire structure is pseudomorphic to GaAs substrate, the structure had contained numerous extended stacking faults and dislocations which had created at ZnSe/GaAs interfaces and then further grown to the top of the epilayers. These faults might be expected to cause the degradation and shortening the lifetime of laser devices.

Key words : II-VI compounds, blue-green laser diode, stacking fault, superlattice, TEM, pseudomorphic

서 론

최근 양질의 ZnSe/GaAs 에피층 성장에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이는 ZnSe가 상온에서 2.7 eV의 큰 direct bandgap을 갖는 반도체 재료로서, 청색을 발광하는 레이저 다이오드로 사용될 수 있기 때문이다. 1991년 최초로 MBE법에 의한 ZnCdSe/ZnSe 양자구조를 이용한 청록색 레이저 다이오드 개발(Haase 등, 1991)에 이어서 ZnMgSSe/ZnSe 양자

구조로 상온에서 청색 연속 파장 발진의 성공(Itoh 등, 1993)으로 ZnSe는 화합물 반도체 분야에서 많은 관심을 끌고 있다. SCH (separate confinement heterostructure) 레이저 구조는 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 를 cladding 층으로 ZnS_ySe_{1-y} 를 guiding층 그리고 $Zn_{0.8}Cd_{0.2}Se$ 를 active층으로 하는 양자우물로 구성되어 있다.

그러나 현재까지 제작된 레이저 다이오드는 짧은 수명으로 쉽게 열화되는데, 이에 대한 주요 요인으로 GaAs(100) 기판을 포함한 관련 물질간의 격자부정

합, 결함 등의 존재에 기인한다. 특히 II-VI 화합물은 적층결함 에너지 (stacking fault energy)가 III-V 화합물의 그것에 비하여 작기 때문에 면결함 (planar defect)를 형성하기가 쉬워 넓은 범위에 걸쳐 미세 조직에 나타난다 (Brown *et al.*, 1994). 이는 II족 금속 원자들에 의한 이온결합 성질을 띄고 있기 때문이다. 이들 적층결함들은 vacancy 등이 많이 함유된 결합들이다. 이는 잘 알려져 있지 않은 이유에서 용이하게 형성되어 surface 에너지가 많이 존재하는 준안정 (metastable) 상태를 이루고 있는 것으로 생각된다. 본 연구그룹은 레이저 다이오드를 이루는 2원계 ZnSe/GaAs층 (Lee *et al.*, 1995a), 3원계 ZnSSe/GaAs층 (Lee *et al.*, 1995b), 4원계 ZnMgSSe/GaAs층 (Lee *et al.*, 1995c)의 성장에 있어 미세구조 특성을 각각 보고한 바 있다. 면결함의 형성은 성장조건에 아주 예민하고 조심스런 성장제어로 이를 감소시킬 수 있음을 보고하였다 (Lee *et al.*, 1996).

본 연구에서는 MBE 시스템으로 SCH 청녹색 레이저 다이오드를 성장시켜 그 구조를 투과전자현미경 (transmission electron microscope)를 사용하여 계면 및 에피층의 미세구조와 결합의 존재를 밝히고자한다.

실험 방법

레이저 구조는 RIBER 32P MBE 시스템으로 성장시켰다. 기판은 (001)으로 성장한 단결정 GaAs로 A-Xtal 회사에서 제작된 에피성장용 GaAs를 사용하였다. GaAs기판은 고순도 In을 사용하여 Mo 블락에 여분의 In이 남아 있지 않도록 주의하여 접합시켰다. 시료는 모듈내에서 473 K로 30분간 예비 아닐링을 해주었다. GaAs 기판은 III-V 성장챔버에 장입한 후에는 천연의 산화층을 제거하기 위하여 863 K에서 10분간 As-rich 조건으로 열처리한다. 이때 산화층의 완전 제거는 (2×4)의 RHEED 패턴의 관찰로 확정짓는다. 기판 위의 GaAs 버퍼층은 833 K에서 As-rich 조건에서 C(4×4)의 표면조건으로 성장시킨다. 버퍼층의 두께는 0.5 μm로 40분동안 성장시켰다.

GaAs 버퍼층을 성장시킨 후 II-VI 성장챔버로 성

장시킨다. 소스로 사용되는 재료는 Zn, Se, Cd, Mg, ZnS(S 소스), ZnCl(n dopant) 그리고 N₂(p dopant)을 사용하였다. 성장온도는 573 K이었고 4원계 cladding층에서의 S와 Mg의 명목상의 분율은 0.08에서 0.12사이였다. Fig. 1은 LD 구조의 개략적인 그림을 나타낸다. 그림에서 각 층의 이름과 함께 목표치의 두께도 함께 나타냈다. 상층부에는 ZnSe가 2 nm, 그리고 ZnTe가 약 1 nm 두께로 하여 교대로 초격자층을

----- p-ZnTe 30 nm
----- ZnSe/ZnTe 7 pair
----- p-ZnSe 0.1 μm
p-ZnSSe layer 0.3 μm
p-ZnMgSSe layer 0.8 μm
ZnSSe layer 0.1 μm
ZnCdSe layer 7 nm
ZnSSe layer 0.1 μm
n-ZnMgSSe layer 1 μm
n-ZnSe buffer layer 20 nm
n-GaAs buffer layer 0.5 μm
n-GaAs substrate

Fig. 1. Schematic diagram of the blue laser diode structure.

쌓아 전체적으로 7쌍의 두께가 20 nm가 되게 하였다.

단면관찰용 TEM 시편은 3 mm 디스크로 만들어 100 μm 이하로 기계적 연마를 한 후, 중앙부가 1 μm 이하가 되도록 dimpling한 후에 표면을 폴리싱하였다. 이온밀링중 가속전압이 크면, 적층결함이 생겨날 수 있으므로 가능한 낮은 가속전압을 사용하는 것이 좋다. 따라서 시편의 손상을 적게 하기 위하여 상온에서 4 kV에서 이온 밀링을 하여, 대부분 30분이내에 마쳤다. 고분해능 TEM 이미지 관찰은 300 kV에서 작동되는 H-9000NAR을 사용하여 관찰하였다. 이 장비의 분해능은 0.18 nm이고 최적 Scherzer focus는 약 -43 nm이다.

실험 결과

Fig. 2는 LD시료의 저배율 단면 관찰 TEM 사진을 나타낸다. 사진 하부에 버퍼 GaAs층과 ZnSe층의 경계면의 구별되고 중앙의 ZnCdSe층이 콘트라스트 차이로 구별되고 있으나 이원계, 삼원계, 사원계 간의 층상구별은 콘트라스트 차이가 극히 작아 구별되지 않고 있다. LD 구조의 화살표로 나타낸 상층부, 초격자 성장 위치에는 층상구별과 함께 약간의 결함이 존재하는 것이 보인다.

Fig. 3은 ZnSse/ZnCdSe/ZnSse active층의 고분해능 사진이다. ZnCdSe층의 명확한 구별은 어려우나 계면에서 발생하는 스트레인 장의 효과로 콘트라스트 차이를 보이고 있다. 두께도 다소 불균일하여 7 nm에서 20 nm 값을 취한다. Fig. 3에서는 두께가 약 17 nm이다. Guide층과 active층과의 격자 일치는 잘 이루어져 있어 Misfit Dislocation (MD)의 존재의 관찰은 어려웠다. Active 층에는 작은 크기의 적층결함과 무와레 줄무늬가 보였고 크게 성장하는 적층결함의 존재는 확인되지 않았다. 그러나 저배율의 사진에는 이 결함들의 존재를 확인할 수 있었다. Fig. 4는 큰 적층

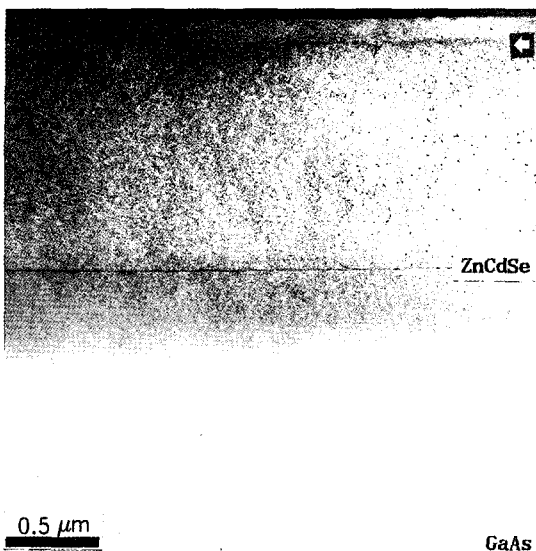


Fig. 2. Cross-sectional bright field TEM micrograph of LD structure.

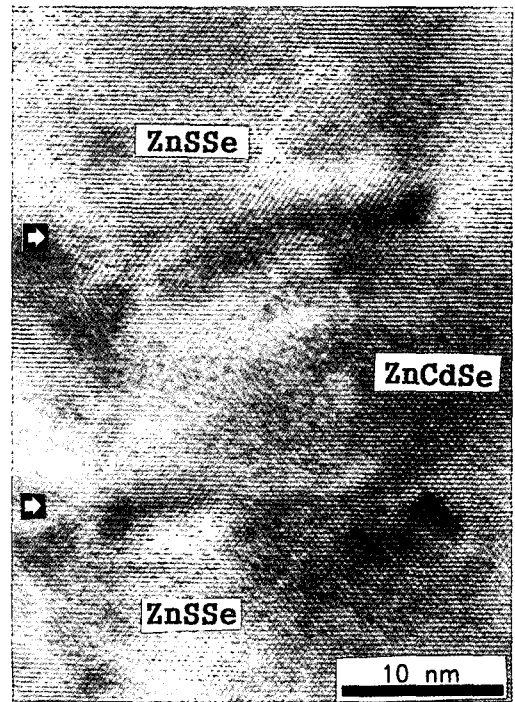


Fig. 3. Cross-sectional high resolution TEM image of ZnSse/ZnCdSe/ZnSse layers in LD structure.

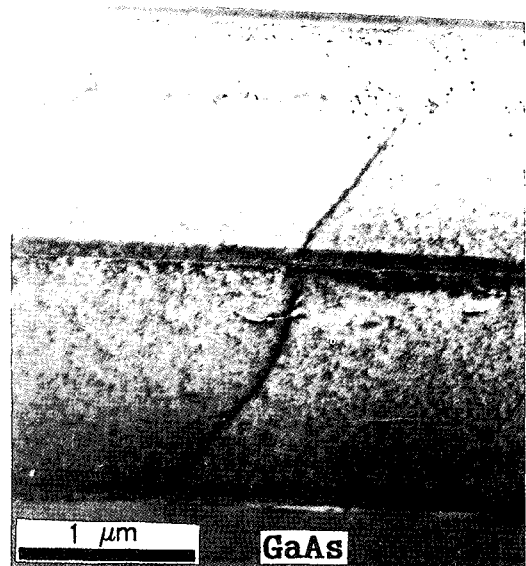


Fig. 4. Cross-sectional bright field TEM micrograph of LD structure showing the propagation of the long extended stacking faults.

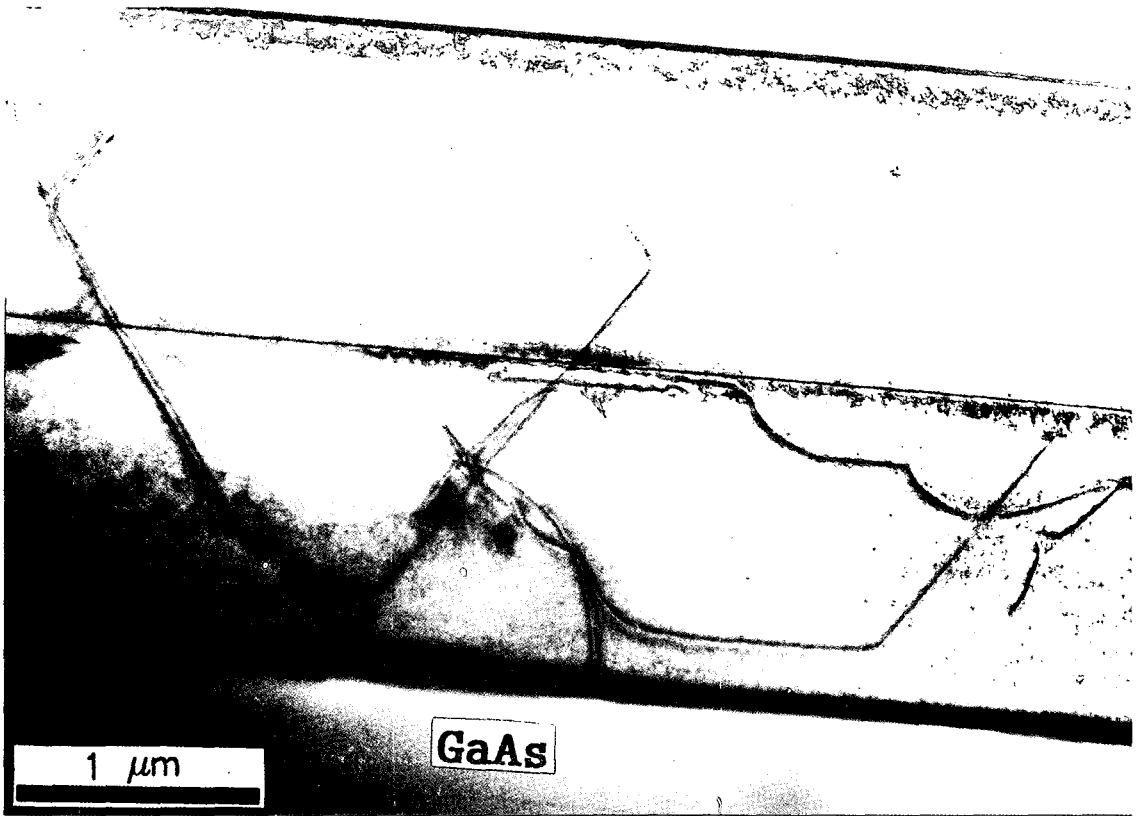


Fig. 5. Cross-sectional bright field TEM image of LD structure demonstrating the extended stacking faults in lower part of epilayer.

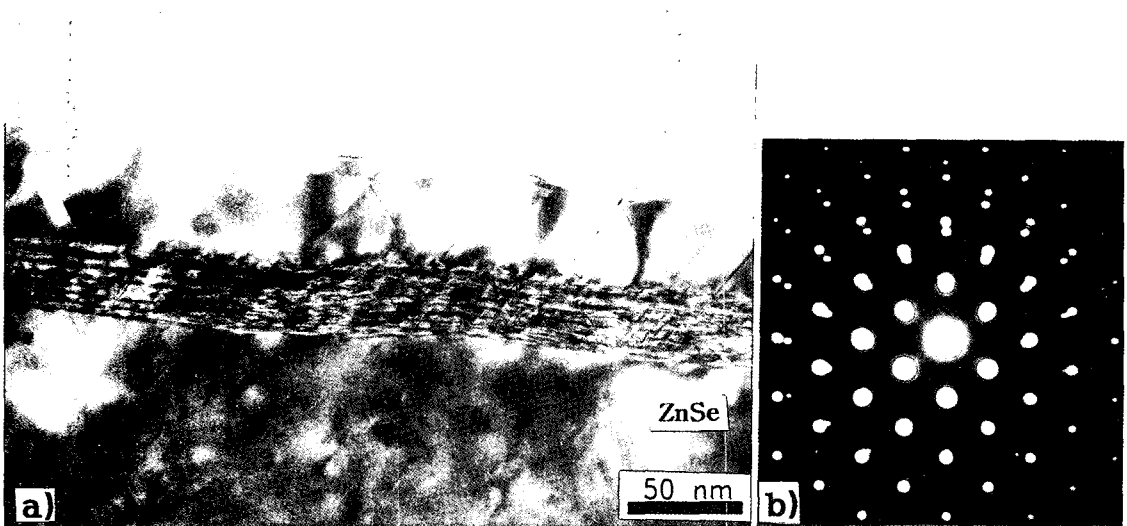


Fig. 6. a) Cross-sectional bright field TEM micrograph of the superlattices in LD structure, b) [110] diffraction pattern obtained from the superlattice.

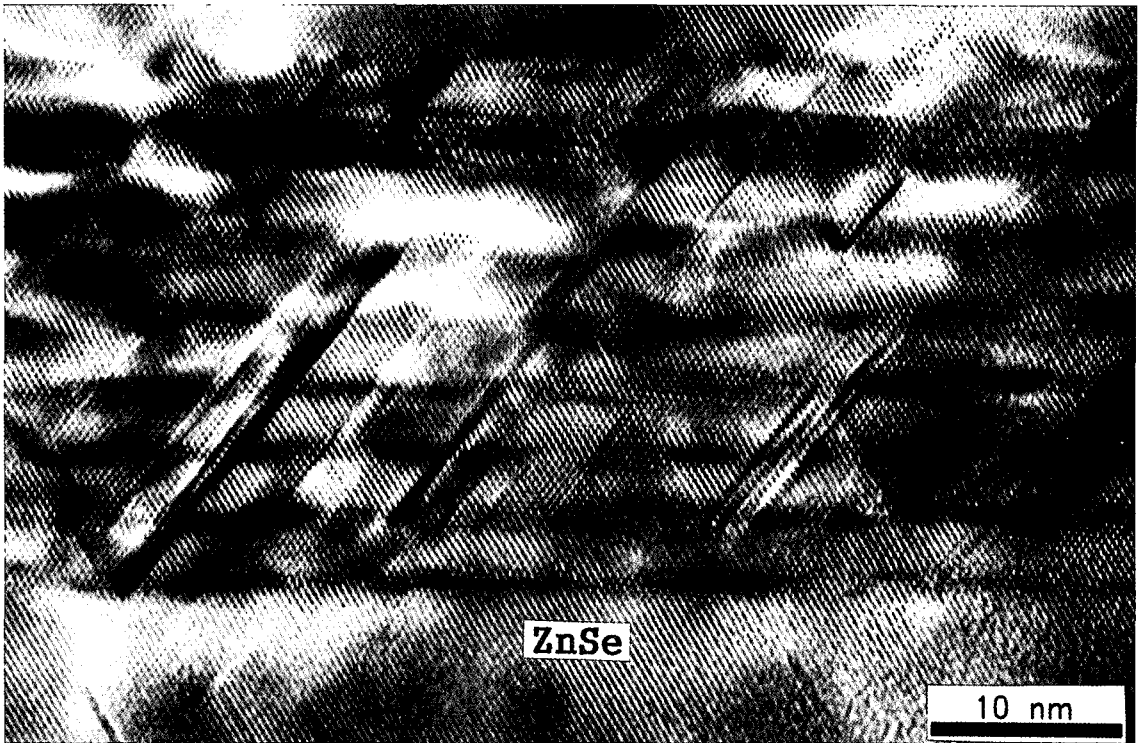


Fig. 7. High resolution TEM image of superlattice structure in laser diode with [110] zone axis.

결합이 존재하는 시료의 LD 구조를 나타낸다. 이 적층결합은 GaAs 버퍼 층과 ZnSe계면에서 생성되어 active ZnCdSe층을 통과하여 계속 성장하다가 상층부에서 왼쪽으로 수평방향으로 이동하고 있는 것을 보여준다. Fig. 5는 같은 시료에서 적층결합과 전위가 존재하는 그림을 나타내며 서로 교차하며 반응을 일으키고 있음을 보여준다. 많은 결합들이 주로 active ZnCdSe층아래부분에서 형성되어 성장하고 있음을 보여 주고 있다. 이 LD구조에서는 일단 적층결합이 생성되면, 여러층을 통과하면서 길게 성장해 나가는 것을 보여주고 있다.

Fig. 6은 Ohmic contact을 위한 LD 구조의 상층부의 초격자구조를 나타낸다. 이 사진은 고분해능 모드에서 찍은 저배율 사진이다. ZnSe가 0.1 μm 성장시킨 다음에 ZnTe와 ZnSe를 교대로 성장시킨 구조를 보여주고 있다. 이들 두 층은 격자불일치가 8%나 되는 격자불일치가 큰 시스템으로 Fig. 6b)에서 처럼 회절 spot의 분리가 뚜렷하게 나타나고 있으나 에피성장

이 이루어지고 있음을 보여준다. 정대축은 [110]이다. Fig. 6a)에서 미세조직은 층의 성장에 있어 직선성을 유지하지 못하고 곡선으로 성장하고 있으며, 많은 수의 적층결합이 ZnSe층과 초격자층 그리고 cap층에도 성장되어 있음을 알 수 있다. 이는 초기의 GaAs 웨이퍼의 초기 curvature에 의한 영향이 크며 성장이 계속됨에 따라 그 크기는 증가하여 나타난 현상이다. Fig. 7은 Fig. 6에서 관찰된 초격자 구조의 고배율의 구조영상으로 첫 번째 층에서 형성되어 계속 성장되는 적층결합과 각층에서 생겨난 적층결합의 존재를 보여주며, 또한 오른쪽 방향으로 위로 성장하는 적층결합이 더 많이 있는 성장방향에서 이방성을 보여주고 있다. 반면, 다른 시료에서는 왼쪽 및 오른쪽 방향으로 서로 교차하면서 등성성을 보이며 계속 성장하는 양상도 보여준다. 이들 왼쪽으로 성장하는 적층결합과 오른쪽으로 성장하는 적층결합의 교차점은 ZnSe층, 또는 ZnTe층에서 이루어지고 있다.

고찰 및 결론

최초로 제작된 청녹색 레이저 다이오드는 $ZnS_{0.06}Se_{0.94}$ 를 cladding층으로, ZnSe를 guiding 층으로 그리고 $Zn_{0.8}Cd_{0.2}Se$ 를 active층의 양자우물로 구성된 SCH레이저이다(Haase *et al.*, 1991). 그러나 이와 같이 제작된 레이저는 구조에서 cladding층과 guiding층과의 격자불일치가 0.27%에 달하게 된다. Guiding층은 전형적으로 계면에서 이완이 충분히 일어날 정도의 두께로 성장시키므로 격자불일치의 이완은 계면에서 misfit dislocation(MD)의 생성으로 이루어진다. 이 MD들은 웨이퍼 표면으로 빠져나가거나 또는 threading dislocation(TD)에 연결되게 된다. 이때 TD들이 레이저의 active층을 교차하여 레이저의 특성을 열화시킨다. 따라서 이와 같은 결함의 생성을 피하기 위해서는 성장하는 층은 격자가 일치되는 pseudomorphic이어야 한다. 이를 이루기 위하여 4원계의 $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ 를 사용한다(Petruzzello *et al.*, 1994).

본 연구에서는 이 pseudomorphic구조를 목표로 성장시켰음에도 불구하고 큰 적층결함이 존재함이 밝혀졌다. 특히 이 결함은 기판인 GaAs로부터 생성되어 성장이 계속됨에 따라서 상층부 에피 층까지 성장하고 있다. 이러한 적층결함은 조성 등의 성장중에 생겨난 국부적인 불균일에 아주 민감하다. 더욱이 n형과 p형 doping으로 인하여 이러한 결함의 형성을 더욱 조장시킬 수 있다. Ohmic contact의 초격자 시스템은 ZnSe와 ZnTe와의 격자불일치가 크므로 임계 두께가 작고 strain 축적이 많이 되어 있는 시스템으로 적층결함이나 misfit dislocation이 쉽게 형성될 것으로 기대되고 또한 실험적으로 그러한 결과를 보여주고 있다.

이 적층결함과 전위들은 photoluminescence 측정시에 dark line을 형성하여 시료를 빠르게 열화시키는 것으로 보고되고 있다(Petruzzello *et al.*, 1994). 따라서 양질의 레이저 다이오드의 제작에는 초기 성장에서부터 엄격한 통제가 필요하다. Lee *et al.*(1996)은 ZnSe/GaAs 성장에 있어서 GaAs 기판을 공기중에 노출시키지 않고 GaAs 버퍼층을 성장시킨 후 이어서 II-VI 반도체 화합물의 성장이 가능한 이중성장층버

를 사용하여 많은 수의 결함을 제거할 수 있음을 밝혔다.

결론적으로 pseudomorphic 구조를 갖는 blue-green 레이저 다이오드를 제작하고 그 미세구조를 TEM으로 관찰한 결과 많은 수의 적층결함이 발견되었으며 이들은 ZnSe/GaAs계면에서 생성되어 성장이 계속됨에 따라 에피층에 계속 성장해간다. 이는 II-VI 화합물에서의 적층결함 에너지가 작으므로 성장중 작은 동요로부터 쉽게 성장해 나감을 알 수 있다. 초격자 내에서 성장되는 적층결함은 성장중에 생성되는 것으로 ZnSe에서 생성된 적층결함이 그대로 성장하는 것도 있고 각층에서 생성되어 성장하는 것도 있다. 이 초격자 시스템은 격자불일치가 크므로 임계 두께가 작고 strain 축적이 많이 되어 있는 시스템으로 이 에너지들은 이들 SF 성장을 촉진시키는 방향으로 소비되고 있으므로 다양한 성장 조건의 시도를 통하여 이들 적층결함의 생성이 억제되는 최적의 조건을 도출하여야 한다.

참고 문헌

- Brown PD, Loginov YY, Mullins JT, Durose K, Brinkman AW, Humphreys CJ, 1994. Transmission electron microscopy investigations of II-VI/GaAs heterostructures, J. Crystal Growth 138, 538-544
- Haase MA, Qiu J, DePuydt JM, Cheng H, 1991. Blue-green laser diodes, Appl. Phys. Lett. 59(11), 1272-1274
- Itoh S, Okuyama H, Matsumoto S, Nakayama T, Ohata T, Miyajima T, Ishibashi A, Akimoto K. 1993. Room temperature pulsed operation of 498 nm laser with ZnMgSSe cladding layers, Electronics Letters 29, 766-768
- Petruzzello J, Herko SP, Gaines JM, Marshall T, 1994. Structural Properties of II-VI Heterostructures for Blue-Green Lasers, International Workshop: ZnSe-Based Blue-Green Laser Structures, Wurzburg, Germany 35-40
- 이확주, 류 현, 박해성, 김태일, 1995a. "MBE로 성장시킨 ZnSe/GaAs의 고분해능 TEM에 의한 계면관찰", 한국전자현미경학회지 25(2), 65-72

- 이확주, 류 현, 박해성, 김태일, 1995b. "MBE로 성장시킨 3원계 ZnSSe/GaAs 에피층의 미세구조 특성", 한국전자현미경학회지 25(2), 75-81
- 이확주, 류 현, 박해성, 김태일, 1995c. "MBE로 성장시킨 4원계 ZnMgSSe/GaAs 에피층의 미세구조 관찰", 한국전자현미경학회지 25(3), 82-89
- 이확주, 류 현, 임재영, 노삼규, 1996. "이중 성장챔버의 MBE로 성장한 ZnSe/GaAs의 미세조직 관찰", 새물리 36(2), 130-134