≪연구논문≫ 한국진공학회지 제22권 6호, 2013년 11월, pp.321~326
http://dx.doi.org/10.5757/JKVS.2013.22.6.321

디지털 합금 InGaAlAs 다중 양자 우물의 열처리 온도에 따른 발광 특성

조일욱[a] · 변혜령[a] · 류미이[a]* · 송진동[b]

[a]강원대학교 물리학과, 춘천 200-701
[b]한국과학기술연구원 다원물질융합연구소 광전융합시스템연구단, 서울 136-791

(2013년 10월 9일 받음, 2013년 10월 25일 수정, 2013년 11월 6일 확정)

디지털 합금(digital alloy) InGaAlAs 다중 양자 우물(multiple quantum wells: MQWs) 구조의 열처리(rapid thermal annealing: RTA) 온도에 따른 발광 특성을 PL (photoluminescence)와 TRPL (time-resolved PL)를 이용하여 분석하였다. 700°C에서 850°C까지 온도를 변화시켜 RTA한 디지털 합금 MQWs의 PL 결과는 750°C에서 RTA한 시료가 가장 강한 PL 세기와 가장 좁은 반치폭을 나타내었다. 이것은 750°C에서 30초 동안 RTA하였을 때 비발광 재결합 센터가 감소하고 가장 매끄러운 경계면이 형성되는 것을 나타낸다. RTA 온도를 800°C와 850°C로 증가하였을 때 PL 피크는 청색편이 하였으며 PL 세기는 감소하였다. PL 피크의 청색편이는 RTA 온도가 증가함에 따라 InGaAs/InAlAs SPS (short-period superlattice)의 경계면에서의 Ga과 Al의 혼합(intermixing)으로 Al 함량이 증가한 것으로 설명되며, PL 세기의 감소는 경계면의 거칠기의 증가와 인듐의 상분리(phase separation)로 인한 비균일 조성(compositional fluctuation)으로 설명된다. RTA 온도를 증가하였을 때 PL 소멸시간은 증가하였으며, 이것은 비발광 재결합 센터(결정 결함)가 감소한 것을 나타낸다. 디지털 합금 InGaAlAs MQWs 시료의 PL 특성은 적절한 RTA 조건에서 현저히 향상되는 것을 확인하였다.

주제어 : 디지털 합금, InGaAlAs, 포토루미네션스, 시간분해 포토루미네션스, 열처리

I. 서 론

InGaAlAs/InP은 1.3~1.55 μm 영역대의 InGaAsP/InP 레이저 다이오드(laser diode: LD)를 대체할 수 있는 물질로 많은 관심을 받아왔다 [1-7]. 특히 1.3 μm InGaAlAs 다중 양자 우물(multiple quantum wells: MQWs) LD 구조 성장을 위해 디지털 합금(digital alloy) 기술을 이용하여 다중 합금 InGaAlAs/InGaAlAs (우물/장벽) 구조를 성장하였다. 디지털 합금 기술은 MBE (molecular beam epitaxy)를 이용하여 구성성분(constituents)의 반복 주기를 조절하여 이원(binary) 또는 삼원(ternary) 합금의 매우 얇은 단분자층(a few monolayers)의 SPS (short-period superlattice)를 성장하기 위하여 사용된다 [2-5]. 디지털 합금 기술은 MBE를 이용한 삼원(ternary) 또는 사원(quaternnary) 물질(InGaAs, InAlAs, InGaAlAs)을 성장할 때 요구되는 소스 셀 온도 변화와 성장 중단 등과 같은 복잡한 과정을 생략할 수 있어서 1.3 μm InGaAlAs/InGaAlAs MQW LD 구조 성장에 이용하였다. 그러나 디지털 합금은 SPS 성장으로 많은 이종접합 계면(interfaces)이 MQWs에 포함되고 이러한 계면들이 비발광 재결합 센터가 될 수 있다 [8,9]. 또한 InGaAlAs의 최적의 성장온도(~510°C)는 InGaAs 합금의 승화온도와 거의 동일하지만 InAlAs 합금의 승화온도(~610°C) 보다는 훨씬 낮은 온도이다. 그러므로 알맞은 성장온도 보다 훨씬 낮은 온도에서 성장한 InAlAs 합금에 비발광 재결합 중심으로 작용하는 결함들이 형성되는 것이 디지털 합금의 단점이다. 그러나 적절한 조건에서 열처리를 함으로써 이러한 비발광 재결합 센터가 제거되고 PL 특성이 크게 향상된다는 결과가 보고되었다 [8]. 본 연구에서는 디지털 합금 InGaAlAs MQWs 시료들의 열처리 온도에 따른 발광 특성을 PL (photoluminescence)과 TRPL (time-resolved PL) 측정을 이용하여 분석하였다.

* [전자우편] myryu@kangwon.ac.kr

Ⅱ. 실험방법

디지털 합금 InGaAlAs/InGaAlAs MQWs 시료는 MBE 장비를 이용하여 n-InP 기판에 성장하였다. InP 버퍼층을 480°C에서 성장한 후 510°C에서 InAlAs 클래딩층(cladding layer)을 100 nm 두께로 성장하였다. Fig. 1에서 보여주듯이 MQWs 성장하기 전과 후에 각각 50 nm 두께의 $(InGaAs)_{0.4}(InAlAs)_{0.6}$ (30 pairs) SCH (separate-confinement heterostructure)를 510°C에서 성장하였다. MQWs의 우물(well)과 장벽(barrier)은 각각 $(InGaAs)_{0.8}(InAlAs)_{0.2}$ SPS와 $(InGaAs)_{0.4}(InAlAs)_{0.6}$ SPS로 510°C에서 성장하였다. 모든 InGaAs와 InAlAs는 InP와 살창 상수가 일치되게 성장하였다. SCH와 장벽은 6.6 Å 의 $(InGaAs)_{0.4}$와 9.8 Å 의 $(InAlAs)_{0.6}$ 증착을 각각 30회와 4회 반복하여 30 nm와 6.56 nm 두께로 성장하였으며, 우물은 15 Å 의 $(InGaAs)_{0.8}$와 3.75 Å 의 $(InAlAs)_{0.2}$ 증착을 5회 반복하여 9.38 nm 두께로 성장하였다. 디지털 합금 $(InGaAs)_{1-z}(InAlAs)_z$의 성분 z는 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$층과 $In_{0.52}Al_{0.48}As$층의 두께 비로 결정하고, 밴드갭은 광흡수(photoabsorption)과 PL 측정을 이용하여 결정하였다 [10]. MQWs의 우물과 장벽으로 사용된 $(InGaAs)_{0.8}(InAlAs)_{0.2}$ single layer와 $(InGaAs)_{0.4}(InAlAs)_{0.6}$ single layer의 9 K에서의 밴드갭 에너지는 각각 0.95 eV (1,305 nm)와 1.39 eV (1,008 nm)이고, 300 K에서는 각각 0.88 eV (1,408 nm)와 1.19 eV (1,042 nm)로 측정되었다 [10]. 마지막으로 25 nm 두께의 InAlAs 캡층(capping layer)을 510°C에서 성장하였다. 그리고 열처리(rapid thermal annealing: RTA) 동안 비소(As)의 재증발을 막기 위하여 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition)법으로 150 nm 두께의 SiO_2를 증착하였다. Fig. 1에 디지털 합금 InAlGaAs MQWs의 구조를 나타내었다.

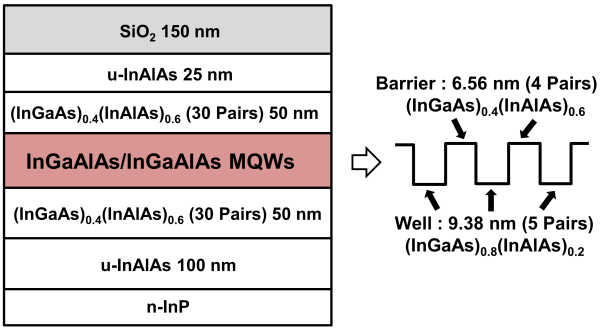

Figure 1. Schematic structures of digital-alloy InGaAlAs MQWs.

디지털 합금 기술로 성장한 InGaAlAs MQWs 시료는 발광 특성을 향상하기 위하여 700°C (A700), 750°C (A750), 800°C (A800), 850°C (A850)에서 30초 동안 질소분위기에서 RTA 하였으며, PL 측정을 위하여 RTA 후 SiO_2층을 제거하였다. RTA 온도에 따른 InGaAlAs MQWs의 발광 특성을 분석하기 위하여 PL과 TRPL 측정을 하였다. PL과 TRPL의 여기 광원으로 각각 cw 다이오드 레이저(λ=660 nm)와 펄스 다이오드 레이저(λ=634 nm, pulse width=50 ps)를 사용하였으며, PL 신호는 NIR-PMT (Hamamatsu R5509-73) 검출기를 사용하여 측정하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 논의

InGaAlAs MQWs 시료들의 저온(10 K)에서 측정한 PL 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 700°C에서 RTA한 A700 시료의 PL 피크는 1,242 nm에서 나타나고 750°C에서 RTA한 A750 시료의 PL 피크는 1,245 nm로 장파장 영역으로 이동하였다. 800°C와 850°C에서 RTA한 A800 시료와 A850 시료의 PL 피크는 각각 1,243 nm과 1,239 nm에서 나타났으며, A750 시료의 PL 피크보다 단파장 영역에서 나타났다. Fig. 2에서 보여주듯이 PL 세기는 A700 시료의 PL 세기가 가장 약하게 나타나고, A750 시료가 가장 강하게 나타났다. RTA 온도를 800°C와 850°C로 증가하였을 때

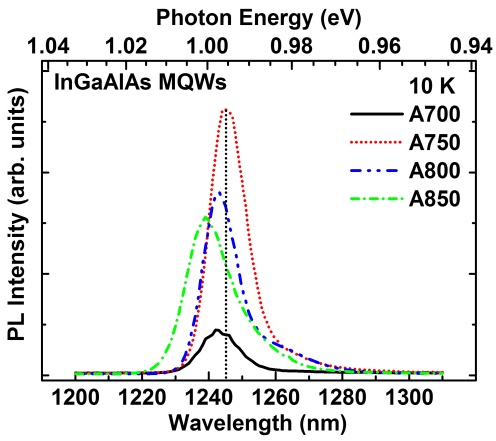

Figure 2. 10 K PL spectra for digital-alloy InGaAlAs MQWs samples annealed at different temperatures from 700 to 850°C.

PL 피크는 청색편이(bluehsift)가 나타나고 PL 세기는 점차 감소하였다. A800 시료와 A850 시료의 PL 피크의 청색편이는 RTA 온도를 증가하였을 때 InGaAs/InAlAs SPS의 경계면에서 Ga과 Al의 혼합(intermixing)으로 인한 Al 함량이 증가하여 양자우물의 밴드갭이 커지기 때문으로 설명할 수 있다.

디지털 합금 InGaAlAs MQWs 시료의 RTA 후 PL 세기의 증가는 RTA 온도에 따른 우물/장벽의 경계면의 변화와 적정한 온도보다 낮은 온도에서 성장한 InAlAs층에 형성된 결함의 제거에 의해 설명할 수 있다. Song et al. [8]은 디지털 합금 InGaAlAs MQWs 시료를 650°C에서 60초 동안 열처리하였을 때 PL 세기가 열처리하지 않은 시료(as-grown MQWs) 보다 약 500배 증가하였다고 보고하였다. STM (scanning-tunneling microscopy) 측정에서 750°C에서 RTA한 A750의 양자우물과 장벽의 경계면은 A700 시료에 비해 매끄러운(smoothing) 경계면을 이루고, RTA 온도를 800°C로 증가하였을 때 Ga과 Al의 상호확산(interdiffusion)으로 인한 우물/장벽의 혼합으로 거칠어진(roughening) 경계면이 형성된 것을 확인하였다 [9]. 또한 800°C RTA 시료의 filled states topography 영상에서 인듐의 상분리(phase segregation)로 인한 비균일 조성(lateral composition modulation)이 나타났다. Fig. 2에서 보여주듯이 A750 시료는 가장 매끄러운 경계면과 비발광 재결합 센터의 감소로 PL 세기가 가장 강하게 나타났다. 그러나 A800과 A850 시료들은 RTA 온도가 증가함에 따라 우물/장벽의 혼합에 의한 경계면의 거칠기가 증가하고, InGaAs/InAlAs 합금의 상분리로 인한 비균일 조성으로 PL 세기가 다시 감소하였다.

Fig. 3(a)는 여기 광원의 세기에 따른 InGaAlAs MQW 시료들의 PL 피크의 반치폭(full width at half maximum)을 나타낸다. 여기 광원의 세기가 가장 낮을 때 반치폭이 가장 크게 나타나고, 여기 광원의 세기를 증가함에 따라 반치폭이 감소하다가 $0.1I_0$일 때 반치폭인 가장 작게 나타난다. 여기 광원의 세기를 더 증가하였을 때 반치폭이 다시 증가하였으며, A750 시료의 반치폭이 모든 영역에서 가장 좁게 나타났다. 반치폭은 시료의 균일도(uniformity)를 나타내는 것으로 작은 반치폭은 균일도가 좋은 것을 나타낸다. 그러므로 750°C로 RTA한 A750 시료의 균일도가 가장 좋다고 할 수 있다. 여기 광원의 세기를 $0.001I_0$ 에서 I_0로 증가하였을 때 모든 MQWs 시료의 PL 피크는 청색편이를

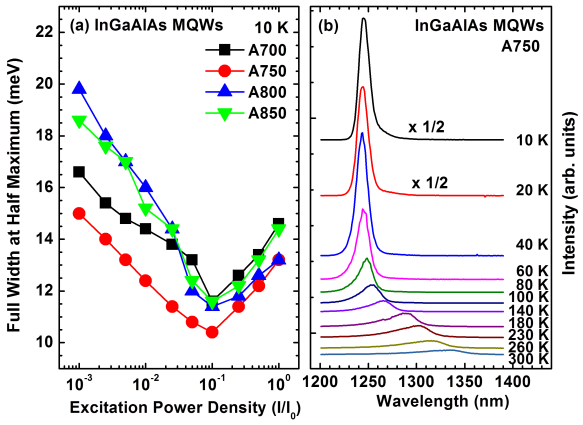

Figure 3. (a) Full width at half maximum for digital-alloy InGaAlAs MQWs samples as a function of excitation laser power density. (b) Temperature-dependent PL spectra for A750 sample.

보였다(not shown here). A700 시료는 7.4 meV, A750 시료는 6.5 meV, A800 시료는 14.3 meV 청색편이가 나타났다. A800 시료의 청색편이는 A700과 A750 시료보다 약 2배 크게 나타났으며 이것은 인듐의 상분리로 인한 alloy compositional fluctuations에 의한 localized states의 filling 효과로 설명할 수 있다 [9]. 디지털 합금 InGaAlAs MQWs 시료를 700°C에서 850°C까지 온도를 변화시켜 RTA한 후 저온에서 측정한 PL 결과는 750°C에서 RTA한 시료가 가장 강한 PL 세기와 가장 좁은 반치폭을 나타내었다. 이러한 결과는 750°C에서 30초 동안 질소분위기에서 RTA하였을 때 디지털 합금 InGaAlAs MQWs 시료의 PL 특성이 가장 우수하다는 것을 나타낸다.

A750 시료의 온도에 따른 PL 스펙트럼을 Fig. 3(b)에 나타내었다. PL 피크 에너지는 60 K까지 일정하다가 온도가 증가함에 따라 빠르게 감소함을 보였다. PL 세기는 온도가 증가함에 따라 급격히 감소하였다. A700 시료와 A800 시료의 온도에 따른 PL 특성은 유사하게 나타났다 (not shown here).

Fig. 4(a)는 10 K에서 측정한 InGaAlAs MQWs 시료들의 PL 피크에서의 소멸곡선을 나타내었다. PL 소멸곡선은 빠르게 감소하는 성분과 느리게 감소하는 성분으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 그러므로 PL 소멸시간은 이중지수함수인 $I(t)=A_1 \exp(-t/\tau_1)+A_2 \exp(-t/\tau_2)$을 이용하여 운반자의 빠른 소멸시간 τ_1과 느린 소멸시간 τ_2를 얻었다. 여기서 A_1과 A_2는 각각 빠른 소멸성분과 느린 소멸성분의 PL

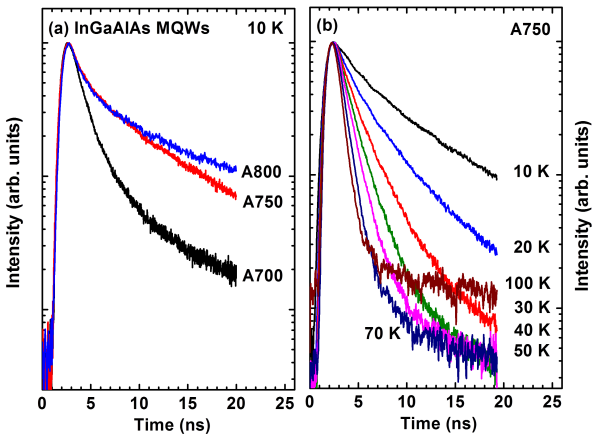

Figure 4. (a) PL decay curves for digital-alloy InGaAlAs MQWs samples at the PL peak wavelength measured at 10 K. (b) Temperature-dependent PL decay curves for A750 sample measured at the PL peak wavelength.

진폭을 나타낸다. Table 1에 10 K에서 측정한 각 시료의 PL 피크에서 구한 PL 소멸시간과 진폭을 나타내었다. Fig. 4(a)와 Table 1에서 보여주듯이 A700 시료의 운반자 소멸시간 τ_1의 PL 진폭이 느린 소멸시간 τ_2 보다 우세하게 나타났다. 그러나 A750 시료와 A800 시료는 느린 소멸시간 τ_2의 PL 진폭이 빠른 소멸시간 τ_1 보다 우세하게 나타났다. A700 시료의 빠른 PL 소멸은 상대적으로 낮은 온도에서의 RTA로 저온 성장으로 형성된 결함의 치유가 미흡하여 저온에서 비발광 재결합 과정의 기여가 큰 것으로 설명된다. 그리고 A750 시료와 A800 시료의 PL 소멸시간의 증가는 RTA 온도를 증가함에 따라 결정 결함이 현저히 개선되어 비발광 재결합 과정이 감소하고 발광 재결합 과정이 우세해 진 것으로 설명된다. Fig. 4(b)는 A750 시료의 PL 피크에서 측정한 온도에 따른 PL 소멸곡선을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 PL은 점차 빠르게 소멸한다. A700 시료와 A800 시료의 온도에 따른 PL 소멸은 유사한 특성을 나타내었다(not shown here). 온도가 증가함에 따라 PL 세기의 감소와 빠른 PL 소멸시간은 포논의 증가로 인한 비발광 재결합 증가로 설명할 수 있다.

IV. 결 론

디지털 합금 MBE법으로 성장한 1.3 μm InGaAlAs MQWs 시료들의 RTA 온도에 따른 발광 특성을 PL과 TRPL을 이용하여 분석하였다. 700°C에서 RTA한 A700 시료의 PL 세기가 가장 약하게 나타났으며, 750°C에서 RTA한 A750 시료의 PL 세기가 가장 강하게 나타났으며 반치폭도 가장 좁게 나타났다. 이러한 A750의 PL 세기의 증가와 반치폭의 감소는 750°C에서 RTA하였을 때 낮은 온도에서 성장한 InAlAs층에 형성된 결함이 치유되어 비발광 재결합 센터가 감소하고 가장 매끄러운 우물/장벽 경계면이 형성되는 것으로 설명할 수 있다. 그러나 RTA 온도를 800°C와 850°C로 증가하였을 때 PL 세기는 다시 감소하고 PL 피크는 청색편이 하였다. 이것은 RTA 온도가 증가함에 따라 우물/장벽의 혼합으로 경계면이 더 거칠어지고 합금의 상분리로 인한 비균일 조성으로 PL 세기가 감소한다. 또한 InGaAs/InAlAs SPS 경계면에서 Ga과 Al의 혼합으로 Al 함량이 증가하여 PL 피크의 청색편이가 나타난다. PL 피크에서의 PL 신호는 A700 시료가 가장 빠르게 소멸하였으며 RTA 온도를 증가함에 따라 PL은 느리게 소멸하였다. RTA 온도가 증가하였을 때 PL 소멸시간의 증가는 결정 결함이 개선되어 비발광 재결합 과정이 감소하고 발광 재결합 과정이 우세해 진 것으로 설명된다. 이러한 PL과 TRPL 결과는 디지털 합금 기술로 성장한 InGaAlAs MQWs의 PL 특성은 최적의 RTA 조건을 결정함으로써 크게 향상할 수 있다는 것을 나타낸다. 그러므로 1.3 μm InGaAlAs/InP 레이저 다이오드 소자 개발을 위해 디지털 합금 InGaAlAs MQWs의 최적의 RTA 조건을 결정하는 것은 매우 중요하다.

Table 1. Calculated PL decay times and amplitudes for the InGaAlAs MQWs samples at the PL peak position measured at 10 K.

Sample	PL peak (nm)	τ_1 (ns)	A_1 (%)	τ_2 (ns)	A_2 (%)
A700	1,242	1.2	65	7.0	35
A750	1,245	1.3	20	8.5	80
A800	1,243	1.7	14	14.5	86

감사의 글

이 논문은 2013년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음(과제번호-C1009858). 본 연구는 강원대학교 공동

실험실습관의 기기를 이용하여 수행되었음.

References

[1] C. E. Zah, R. Bhat, B. N. Pathak, F. Favire, W. Lin, M. C. Wang, N. C. Andreadakis, D. M. Hwang, M. A. Koza, T. P. Lee, Z. Wang, D. Darby, D. Flanders, and J. J. Hsieh, IEEE J. Quantum Electron. **30**, 511 (1994).

[2] I. J. Fritz, M. J. Hafich, J. F. Klem, and S. A. Casalnuovo, Electron. Lett. **35**, 171 (1999).

[3] A. J. Springthorpe, T. Garanzotis, P. Paddon, G. Pakulski, and K. I. White, Electron. Lett. **36**, 1031 (2000).

[4] D. Heo, J. D. Song, I. K. Han, W. J. Choi, and Y. T. Lee, IEEE J. Quantum Electron. **49**, 24 (2013).

[5] J. D. Song, W. J. Choi, J. M. Kim, K. S. Chang, and Y. T. Lee, J. Crystal Growth **270**, 295 (2004).

[6] H. Y. Kim, M. -Y. Ryu, J. Y. Lim, S. H. Shin, S. Y. Kim, and J. D. Song, J. Korean. Vac. Soc. **20**, 449 (2011).

[7] J. W. Oh, S. R. Kwon, M. Y. Ryu, B. Jo, and J. S. Kim, J. Korean. Vac. Soc. **20**, 442 (2011).

[8] J. D. Song, J. S. Yu, J. M. Kim, S. J. Bae, and Y. T. Lee, Appl. Phys. Lett. **80**, 4650 (2002).

[9] P. Offermans, P. M. Koenraad, J. H. Wolter, J. D. Song, J. M. Kim, S. J. Bae, and Y. T. Lee, Appl. Phys. Lett. **82**, 1191 (2003).

[10] J. D. Song, J. M. Kim, J. S. Yu, S. J. Bae, and Y. T. Lee, Proceedings of 14th International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, 335 (2002).

≪Research Paper≫ Journal of the Korean Vacuum Society Vol.22 No.6, November 2013, pp.321~326
http://dx.doi.org/10.5757/JKVS.2013.22.6.321

Effect of Annealing Temperature on the Luminescence Properties of Digital-Alloy InGaAlAs Multiple Quantum Wells

Il Wook Cho[a], Hye Ryoung Byun[a], Mee-Yi Ryu[a]*, and Jin Dong Song[b]

[a]*Department of Physics, Kangwon National University, Chuncheon 200-701*
[b]*Center for Opto-Electronic Convergence Systems, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791*

(Received October 9, 2013, Revised October 25, 2013, Accepted November 6, 2013)

The effect of rapid thermal annealing (RTA) on the optical properties of digital-alloy InGaAlAs multiple quantum well (MQW) structures have been investigated by using photoluminescence (PL) and time-resolved PL measurements as a function of RTA temperature. The MQW samples were annealed from 700°C to 850°C for 30 s in a nitrogen atmosphere. The MQW sample annealed at 750°C exhibited the strongest PL intensity and the narrowest FWHM (Full width at half maximum), indicating the reduced nonradiative recombination centers and the improved interfaces between the wells and barriers. The MQW samples annealed at 800°C and 850°C showed the decreased PL intensities and blueshifted PL peaks compared to 750°C-annealed sample. The blueshift of PL peak with increasing RTA temperatures are ascribed to the increase of aluminum due to intermixing of gallium (Ga) and aluminum (Al) in the interfaces of InGaAs/InAlAs short-period superlattices. The decrease of PL intensity after annealing at 800°C and 850°C are attributed to the interface roughening and lateral composition modulation caused by the interdiffusion of Ga and Al and indium segregation, respectively. With increasing RTA temperature the PL decay becomes slower, indicating the decrease of nonradiative defect centers. The optical properties of digital-alloy InGaAlAs MQW structures can be improved significantly with optimum RTA conditions.

Keywords : Digital-alloy, InGaAlAs, Photoluminescence, Time-resolved photoluminescence, Rapid thermal annealing

* [E-mail] myryu@kangwon.ac.kr