

〈연구논문〉

(InAs)_n(AlAs)_n 단주기 초격자의 MBE 성장과 X선회절

우덕하 · 우종천

서울대학교 물리학과

(1992년 10월 5일 접수)

MBE Growth and X-ray Analysis of (InAs)_n(AlAs)_n Short Period Superlattice

Deok-Ha Woo and Jong-Chun Woo

Department of Physics, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received Oct. 5, 1992)

요약 – In_{0.5}Al_{0.5}As와 같은 조성을 갖는 합금인 n=1~4인 (InAs)_n(AlAs)_n 형태의 완벽한 층상구조의 단주기 초격자를 MBE 방법으로 성장하였다. 저온 PL 측정을 통하여 광학적 특성을 조사하였으며, Raman 산란실험을 통하여 구조적 특성을 조사하였다. X선회절 실험을 통하여 홀수 번호의 회절을 관측할 수 있었는데 이것은 초격자에 의한 새로운 주기의 형성을 직접적으로 보여 주는 것이다.

Abstract – Perfectly layered crystals of (InAs)_n(AlAs)_n, short period superlattice with n=1~4 which have the same alloy composition as In_{0.5}Al_{0.5}As random alloy have been grown by molecular beam epitaxy. Optical properties are investigated by low temperature photoluminescence and structural properties are studied by Raman scattering spectroscopy. Distinct odd numbered satellite peaks are observed in X-ray diffraction measurement, which is a direct verification of new superperiodicity introduced in superlattice formation.

1. 서 론

III-V족 화합물 반도체인 AlGaAs는 고속 전자소자, 광전자 소자 뿐만 아니라 기초과학의 연구에서도 중요한 물질이다. 이것은 Al의 성분 함량에 관계없이 AlGaAs의 격자상수가 GaAs의 격자상수와 거의 같기 때문이다(상온에서 격자부정합>0.15%). 따라서 이 물질로는 양질의 시료를 쉽게 얻을 수 있다. 그러나 bandgap, mobility 등 때문에 AlGaAs를 활용할 수 있는 데에 한계가 있다. 따라서 다른 특성을 갖는 반도체 소재를 개발하면 응용면에서 많은 이점이 있을 것이다. 최근에는 InGaAsP가, InP와 격자상수의 일치가 가능하며 또한 에너지 gap이 광통신 영역을 포함하고

(1.55 μm에서 최저손실, 1.3 μm에서 최저 분산) 있으므로 흥미를 모으고 있다. 그러나, 분자 선속 성장법 (molecular beam epitaxy, MBE)에서는 P의 증기압이 높고 As와 P의 비율을 조절하기 어려우므로 P를 포함하는 물질을 사용하기 어렵다. 이러한 제한들 때문에 MBE에 의한 기초연구 분야와 상온고속 전자소자 및 광소자의 응용에 InGaAs와 InAlAs가 중요한 물질로 부상하고 있다[1-3]. In_{0.53}Ga_{0.47}As와 In_{0.52}Al_{0.48}As는 비슷한 영역을 포함한다[4, 5]. InGaAs는 Γ-X가 멀리 떨어져 있고, 유효전자 질량이 작으며($m^*=0.041 m_0$), 전자의 포화속도가 크고($V_s=2.95 \times 10^7 \text{ cm/s}$)[6], 전자의 mobility가 크다. 또한 InGaAs와 InAlAs의 전도대 불연속이 크고, 모두 직접

에너지 gap 구조를 갖고 있기 때문에 상온소자의 응용, 특히 고속소자 등에의 활용도가 높을 것으로 기대된다.

그러나 이 물질들은 3원 또는 4원 합금으로 이루어져 있기 때문에 불리한 점들을 갖고 있다. 광부미네슨스(PL)과 전자수송실험결과 In_{0.53}Ga_{0.47}As는 어느 정도 양질이지만[7], In_{0.52}Al_{0.48}As는 InAs와 AlAs가 균일하게 분포되지 못하고 심한 풍침 현상이 있음을 보여 주고 있다[8-13]. In-As 결합에너지가 각각 114 와 140 kcal/mol로 차이가 크므로, MBE로 낮은 성장온도에서 성장하면 InAlAs가 심한 풍침현상을 보이게 된다[14-19].

T. Yao[20]와 J. Singh[21]은 이 합금의 풍침현상에 의한 산란을 줄이기 위하여 합금대신 단주기 초격자를 이론적으로 제안하였다. 즉 In_{0.5}Al_{0.5}As 대신 n개의 분자층(monolayer, ML)은 InAs, 다시 n개의 분자층은 AlAs가 되는 구성비의 (InAs)_n(AlAs)_n 단주기 층상구조를 갖는 초격자를 만들도록써 합금 풍침현상을 극복할 수 있을 것이라는 제안이다. (InAs)_n(AlAs)_n 초격자를 만드는데 있어서의 문제점은 InAs와 AlAs의 격자상수가 6.0583 Å과 5.6611 Å으로, 이 두 물질 사이에 7%나 되는 격자상수의 차이가 있다는 점이다. 즉 이 격자상수의 차이를 변형으로 극복하고 부정합 단층이 없는 양질의 시료를 만드는 것이 문제 해결의 관건이다. 그런데, InAs와 AlAs의 격자상수를 평균하면 InP의 격자상수 5.8687 Å과 거의 비슷하다. 따라서 InAs가 압축되고 AlAs가 팽창되면 계면에 많은 부정합 단층을 생성하지 않고도 InP 기판위에 양질의 초격자를 성장할 수 있을 것으로 기대된다. 본 실험에서는 InP 기판위에 n이 1~4인 4개의 (InAs)_n(AlAs)_n 단주기 초격자 시료를 성장하고, 이 초격자의 결정구조를 X-선회절을 통하여 분석하였다. 또 초격자 구성후 InAs와 AlAs층의 압축과 팽창상태를 Raman shift를 통하여 확인하였다.

실 험

초격자 시료의 성장은 초고진공 내부에서 effusion cell에 의해 발생되는 각 원소별 분자선속(molecular beam)의 흐름을 조절하여 epilayer를 성장하게 하는 MBE를 이용하여 이루어졌다. Source material을 가열하기 이전에 MBE의 성장 chamber의 기본 압력은

10⁻¹⁰ torr)이고, As flux가 있을 경우 배경 압력은 10⁻⁷ torr로 조절하였다. 각 원소의 source로는 As와 Al의 경우 10⁻⁷, In의 경우 10⁻⁶ 이하의 불순물을 갖는 고순도로 정제된 고체형태를 주입하여 사용하였고, InP 기판은 (100) 방향의 Fe-doped semi-insulating wafer를 썼다. InP wafer는 먼저 표면을 deionized (DI) water로 세척한 후, H₂SO₄와 H₂O₂, H₂O가 5 : 1 : 1로 혼합된 용액으로 10분간 식각하였다. 다음 DI water로 세척한 후, Br을 CH₃OH로 약 1000배 정도 희석시킨 용액에서 3분간 다시 식각하고, 세척하여 고순도 질소로 건조하였다. 위에 기술한 방법으로 처리된 InP 기판을 Mo로 된 기판 holder에 In으로 부착시키어 MBE 장치에 넣는다. 그리고 preparation chamber에서 200°C로 10분간 가열하여 대기중에서 불은 휘발성 불순물을 제거하였다.

이렇게 준비된 기판을 성장 chamber에 있는 manipulator에 장착한 다음, As flux를 open하여 As-rich를 배경으로 한 상태에서 먼저 기판을 520°C 정도로 가열하여 (4×2)의 RHEED 무늬가 나타나게 한다. (4×2)의 무늬가 관측되는 것은 기판 표면의 산화물이 떨어져 나가고, 표면이 In이 안정화된 상태로 재배열되었음을 의미한다. 다음 기판 온도를 내려서 480°C로 조절하면, 깨끗한 표면을 갖는 기판은 As이 InP 기판에 흡착되면서 As이 안정화된 (2×4)의 RHEED 줄무늬가 나타난다[22]. 이 온도에서 AlAs와 InAs를 각각 0.3 ML/sec, 0.56 ML/sec 정도의 낮은 성장 속도로 성장하였다. 이 성장속도는 RHEED의 밝기진동을 이용하여 미리 측정해 놓은 것이다. 초격자의 성장도중에는 균일성을 유지하기 위해 기판을 6 rpm으로 회전하였다. InAs가 성장되는 온도가 승화일치 온도보다 훨씬 높고[23], 또 이 온도에서는 As₄의 분해율이 낮기 때문에 As대 In의 선속비가 6 이상이 되도록 비교적 높은 As 선속을 사용하였다. 각 층의 편평도를 확실히 하기 위해 AlAs층 성장후 1초간 성장을 중지하였다. 각 시료 전체의 두께는 약 5000 Å이 되게 하였다.

성장된 시료의 결정구조를 조사하기 위하여 X-선회절 실험을 하였다. 변형층을 갖는 초격자를 연구하기 위해서는 X-선회절실험이 가장 많이 쓰여진다[24]. X-선회절무늬에서 기판과 초격자의 격자상수가 다르면, 짹수번호의 peak가 분리되어 나타나고, 초격자의 새로운 주기의 형성은 홀수번호 peak의 출현으

로 확인할 수 있다. Cu에서 나오는 K α 선($\lambda=1.54\text{ \AA}$)을 이용하여 X-선 회절무늬를 얻었다. 한편 Raman 측정을 통하여 결정의 격자진동 속박상태를 알 수 있는데, Raman 측정에서는 Ar이온 레이저의 파장이 5145 Å인 광으로 여기하였으며, 역산란형 실험배치로 행하였다. 이 때 시료는 폐쇄용 He 냉각기를 이용하여 12 K로 냉각하였고, 입사광의 편광은 (110) 방향과 평행하도록 하였으며, 산란광의 편광은 고려하지 않았다.

3. 결과와 토론

성장한 시료의 초격자 결정상태는 성장중에 *in-situ*로 관측한 RHEED 무늬의 변화로 판단이 가능하다. 성장한 4시료중 n=1, 2, 3인 세 시료의 경우 AlAs층이 성장된 후 약한 1/2선 줄무늬를 갖는 (2×1) 인 무늬가 보이며, 그 위에 InAs를 한층 이상 쌓은 후에는 (2×4) 무늬로 바뀌는데 이것은 As이 안정화된 표면을 나타낸다. 다시 AlAs를 성장하면 RHEED 무늬가 (2×1) 형태로 되돌아 가는데 이것은 낮은 온도에서의 AlAs의 전형적인 무늬이다. (InAs)_n(GaAs)_m에 대해 보고된 결과와는 달리[25], 이러한 무늬의 변화는 전체 시료 두께인 5000 Å를 성장하는 동안 반복적으로 계속된다. 그러나 n=4인 초격자 시료를 성장할 때에는 처음 1000 Å 정도까지는 줄무늬의 RHEED 형태를 보이지만 그후 점차 줄무늬에 겹쳐서 점무늬가 부분적으로 서서히 나타나는데, 이것은 2차원적인 면상 성장에서 3차원적 섬상 성장으로 변하고 있음을 나타내는 것이다. T. Andersson 등[26] 과 I.J. Fritz[27] 등은 격자상수의 차이가 있는 초격자를 성장할 때 부정합 단층이 생기지 않게 성장할 수 있는 임계 두께를 변형 에너지와 결합에너지가 같은 경우라고 보고하였다. 이 초격자의 경우 이 방법으로 계산한 이론적인 임계 두께는 4.7 ML 정도이다.

In과 Al의 원자배열이 잘 되어 있고, 초격자의 주기가 잘 형성되어 있는지 확인하기 위하여 X-선회절 실험을 수행하였다. 그림 1은 n=1, 2, 3, 4인 시료에 대한 X-선회절 실험결과이다. 초격자에서 회절되는 짹수번호에 해당하는 peak들은 기판의 (002)와 (004)에서 회절되는 peak로부터 크게 벗어나지 않는데, 이것은 성장한 층의 격자상수가 기판의 그것과 잘

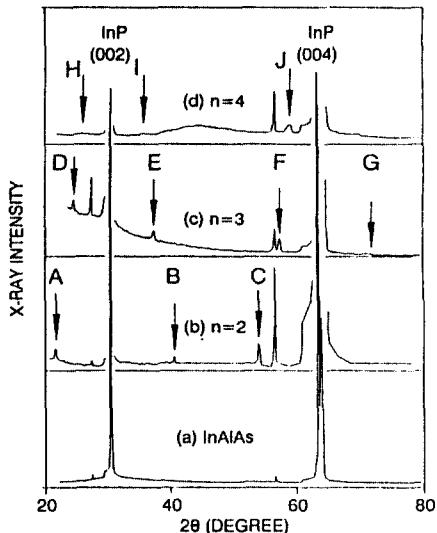


그림 1. (a) InAlAs 균일분포 합금과 (b) n=2, (c) n=3, (d) n=4인 (InAs)_n(AlAs)_m 초격자의 X-선회절 분광도.

일치됨을 보여준다. 나아가, n=2인 시료에서 그림 1에 A, B, C로 표시된 (003), (005), (007), n=3인 시료에서는 D, E, F, G로 표시된 (005), (007), (0,0,11), (0,0,13)에 해당되는 위성 peak들이 나타난다. 이러한 흘수 번호에 대한 X-선 회절의 structure factor는 InAlAs 합금에서는 0인 반면, 초격자에서는 0이 아니다. 따라서 흘수 번호에 해당하는 peak들의 관측은 초격자가 가져야 되는 총상구조가 형성되었음을 잘 입증하는 것이다[28]. n=4인 시료에서도 H, I, J로 표시된 (007), (009), (0,0,15)에 해당하는 peak이 관측된다. 그렇지만 n=2 또는 n=3과 비교할 때 강도도 대단히 약하고 선폭도 넓다. 이것은 n=4인 시료는 양질의 총상구조를 갖고 있지 않음을 보여주는 것이다. 이 결과는 다음에 설명할 PL이나 Raman에서 관측한 결과와도 일치한다. 따라서, n=2, 3인 초격자는 InAs와 AlAs가 잘 배열된 총상 결정체인 반면, n=4인 시료는 총상배열이 좋지 않음을 보여준다. n=1인 시료의 경우에는 흘수 번호에 대한 structure factor가 너무 작아서 흘수 번호에 해당하는 X-선회절이 관측되지 않는다.

초격자의 주기는 Bragg 법칙

$$2 d \sin\theta = m \lambda$$

으로부터 계산할 수 있는데, 관측된 θ값으로부터 계

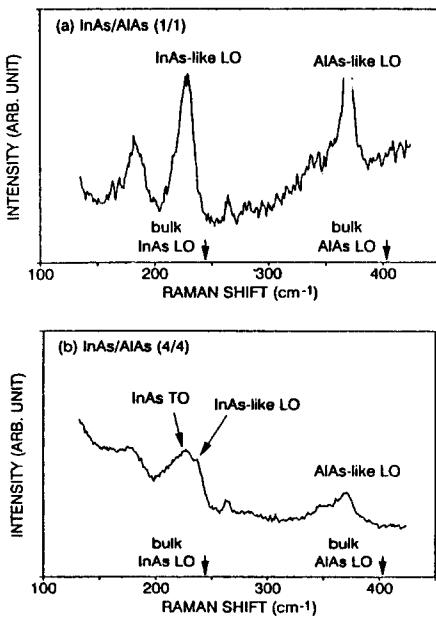


그림 2. (a) $n=1$ 과 (b) $n=4$ 인 $(\text{InAs})_n(\text{AlAs})_n$ 초격자의 Raman 분광도.

산해보면, $n=2$ 인 시료의 평균주기는 11.70 \AA 이고, $n=3$ 은 17.48 \AA 이며, $n=4$ 는 23.43 \AA 으로 나타난다. 계산한 각각의 주기를 n 으로 나눈 값은 InP 기판의 격자상수 5.8687 \AA 과 비교하여 볼 때 $n=2$ 의 경우는 99.7%, $n=3$ 은 99.3%, $n=4$ 는 99.8%에 해당된다. 이것은 각 층의 두께를 정확히 조절하여 성장할 수 있음을 보여준다.

그림 2(a)와 (b)에 12 K에서 관측한 $n=1$ 과 $n=4$ 인 두 시료의 Raman 분광이 소개되어 있다. 그림 2(a)에 220 cm^{-1} 와 375 cm^{-1} 에서, 그리고 그림 2(b)는 228 cm^{-1} 와 375 cm^{-1} 에서 두 개의 peak을 보여주고 있는데, 이들은 각각 InAs-like와 AlAs-like LO phonon 모드의 peak이다. Bulk InAs와 AlAs의 LO phonon 에너지는 각각 243 과 403 cm^{-1} 이다[29, 30]. 따라서 InAs-like peak의 경우는 bulk InAs peak보다 $n=1$ 일 때는 23 cm^{-1} , $n=4$ 일 때는 15 cm^{-1} 만큼 낮은 쪽으로 옮겨져 있고, AlAs-like peak의 경우에는 각각 28 cm^{-1} , 28 cm^{-1} 만큼 낮은 쪽으로 옮겨져 있음을 알 수 있다. 변형층으로 된 초격자의 phonon 에너지는 속박과 변형에 의해 결정된다[31-33]. InAs는 압축 변형되고 AlAs는 팽창 변형되므로, InAs LO phonon 에너지는 속박에 의해 감소하고 변형에 의해 증가하는

반면, AlAs의 경우는 속박과 변형모두에 의해 감소한다. $n=1$ 인 시료에서는 뾰족한 InAs-like 및 AlAs-like phonon 모드가 관측되는 반면, $n=4$ 인 시료에서는 peak의 강도도 약하고 선폭도 넓은데, 이것은 격자의 혼합과 부분적으로 형성된 InAlAs 합금의 영향이라고 생각된다. 또한 $n=4$ 인 시료에서는 InAs TO phonon 모드도 관측된다. (100)면에 역산란형으로 Raman 분광을 얻을 경우, 이론적으로는 TO phonon은 관측되지 않아야 한다. TO peak가 관측된다는 것은 (100) 이외의 방향을 갖는 격자배열이 있는 것으로 해석되며[34], 이는 $n=4$ 가 되면 격자배열이 잘못되기 시작한다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 RHEED나 X-선회절의 결과와도 일치한다.

$(\text{InAs})_n(\text{AlAs})_n$ 의 PL을 보면, $n=1$ 일 때는 exciton 과 관계되는 peak가 1.708 eV 의 위치에서, $n=2$ 의 경우는 1.723 eV , $n=3$ 의 경우에서는 1.702 eV 에서 관측되었다[35]. MBE로 이를 초격자 시료와 같은 조건에서 성장한 InAlAs 합금의 경우, exciton 관련 PL peak가 1.521 eV 에서 나타나며, 이는 참고문헌[36]에 보고된 값과 비슷하다. $n=1, 2, 3$ 의 초격자 PL의 밝기도 InAlAs에 비하여 10배 이상이나 되고, 분광의 선폭도 합금의 경우보다 좁다. 그러나 $n=4$ 의 경우에는 PL을 관측할 수 없었다. 이러한 결과는 $n=1, 2, 3$ 인 시료의 경우 InAs와 AlAs의 격자상수가 7%나 차이가 있음에도 불구하고 부정합 단층이 존재하지 않는 양질의 초격자가 형성되었음을 의미한다.

4. 맺음말

격자 부정합이 7%나 되는 $(\text{InAs})_n$ 와 $(\text{AlAs})_n$ 으로 된 초격자를 InP 기판위에 $n=1, 2, 3, 4$ 가 되게, 즉 각 분자층의 두께가 1, 2, 3, 4 ML가 되는 층상구조를 갖게 MBE로 성장하였다. 결정학적인 완전성을 규명하기 위하여 X선회절과 Raman 분산실험으로 분석하였다. $n=1, 2, 3$ 의 세 단주기 초격자 시료의 경우, X-선회절 분석결과와 Raman, PL 결과에서 볼 때, 우수한 결정구조를 갖는 초격자가 성장되었음을 확인하였다. 그러나 $n=4$ 인 시료는 PL 발광을 거의 관측하지 못하였고, Raman 분광에서도 TO phonon의 관측으로부터 층상구조가 아닌 3차원구조를 갖고 있음을 알 수 있었다. X선회절 실험에서도 $n=2, 3$ 인 경우는 뾰족한 위성 peak들을 관측할 수 있지만, $n=4$ 인 시

료는 peak의 밝기도 약하고 선폭도 큼을 알 수 있다. InP 기판위에 성장할 수 있는 AlAs의 이론적 임계 두께는 4.7 ML이지만, 층의 두께가 4 ML가 되면, 이미 부정합 단층을 많이 동반하며, 균일한 층상구조의 성장이 어려움을 알 수 있다. MBE로 성장한 (InAs)_n(AlAs)_n 단주기 초격자의 경우 이론적 임계 두께보다 작은 $n=4$ 인 시료에서 이미 상당한 부정합 단층을 갖는 반면, $n=1, 2, 3$ 인 초격자는 우수한 결정구조를 갖는 시료들은 성공적으로 성장하였음을 보고한다.

감사의 말씀

본 연구는 문교부와 ETRI 연구비의 지원을 받아 수행되었다. 또 X-선 회절 분석을 도와주신 서울대 공대 재료실험실의 조종희님과 많은 조언을 주신 오재웅 박사님, 분광측정을 도와준 김대우님께 감사드린다.

참고문헌

1. T. Mizutani and K. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L119 (1985).
2. K. Onabe, Y. Tashiro and Y. Ide, *Surf. Sci.* **174**, 401 (1986).
3. S. Gupta, P.K. Bhattacharya, J. Pamulapati and G. Mourou, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1543 (1990).
4. G. Bastard, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 591 (1983).
5. D.F. Welch, G.W. Wicks and L.F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 762 (1983).
6. S. Bandy, C. Nishimoto, S. Hyder and C. Hooper, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 817 (1981).
7. B.J. Baliga, R. Bhat and S.K. Ghandhi, *J. Appl. Phys.* **46**, 4608 (1975).
8. K.Y. Cheng, A.Y. Cho, T.J. Drummond and H. Mor-koc, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 147 (1982).
9. K. Najajima, T. Tanahashi and K. Akita, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 194 (1982).
10. J.P. Praseuth, L. Goldstein, P. Henoc, J. Primot and G. Danan, *J. Appl. Phys.* **61**, 215 (1987).
11. P. Chu, C.L. Lin and H.H. Wieder, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2423 (1988).
12. W.P. Hong, P.K. Bhattacharya and J. Singh, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 618 (1987).
13. S. Hong and J. Singh, *J. Appl. Phys.* **62**, 1994 (1987).
14. J. Singh, K.K. Bajaj, B. Davies and S. Dudley, *J. Vac. Sci. Technol.* **B4**, 558 (1986).
15. J. Singh, S. Dudley, B. Davies and K. Bajaj, *J. Appl. Phys.* **60**, 3167 (1986).
16. P.R. Berger, P.K. Bhattacharya and J. Singh, *J. Appl. Phys.* **61**, 2856 (1987).
17. W. Hong, A. Chin, N. Debbar, J. Jinckley, P.K. Bhattacharya, J. Singh and R. Clarke, *J. Vac. Sci. Technol.* **B5**, 800 (1987).
18. D.C. Radulescu, J.M. Ballingall, L.F. Eastman, S.D. Hersee, W.J. Schaft and G.O. Ramseyer, *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 111 (1989).
19. G. Scamarcio, O. Brandt, L. Tapfer, D.J. Mowbray, M. Cardona and K. Ploog, *J. Appl. Phys.* **69**, 786 (1991).
20. T. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L680 (1983).
21. J. Singh, *IEEE Electron. Dev. Lett.* **EDL 7**, 436 (1986).
22. G.J. Davies, R. Heckingbottom, C.E.C. Wood, H. Ohno and A.R. Calawa, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 290 (1980).
23. E.G. Scott, D.A. Andrews and G.J. Davies, *J. Vac. Sci. Technol.* **B4**, 534 (1986).
24. H. Yang, A. Ishida and H. Fujiyasu, *J. Appl. Phys.* **68**, 112 (1990).
25. J. Toyoshima, T. Anan, K. Nishi, T. Ichihashi and A. Okamoto, *J. Appl. Phys.* **68**, 1282 (1990).
26. T. Andersson, Z. Chen, V. Kulakovskii, A. Uddin and J. Vallin, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 752 (1987).
27. I.J. Fritz, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1080 (1987).
28. T. Fukui and H. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L521 (1984).
29. J.M. Rodriguez, G. Armelles, J. Silveira, M. Vazquez and F. Briones, *Phys. Rev.* **B40**, 8570 (1989).
30. R. Carles, N. Saint-Cricq, J.B. Renucci, M.A. Renucci and A. Zwick, *Phys. Rev.* **B22**, 4804 (1980).
31. A.K. Sood, J. Menendez, M. Cardona and K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1753 (1986).
32. D.J. Mowbray, M. Cardona and K. Ploog, *Phys. Rev.* **B43**, 1598 (1991).
33. G. Abstreiter, H. Brugger, T. Wolf, H. Jorke and H.J. Herzog, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2441 (1985).
34. M. Bazquez, J. Silveira, L. Gonzalez, M. Perez, G. Armelles, J. Miguel and F. Briones, *J. Cryst. Growth* **102**, 891 (1990).
35. D.H. Woo, D.W. Kim, Y.A. Leem, J.C. Woo, J.E. Oh and T.M. Hsu, *Surf. Sci.* **267**, 114 (1992).
36. D. Oertel, D. Bimberg, R.K. Bauer and K.W. Carey, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 140 (1989).