Journal of the Korean Vacuum Society
Vol. 8, No. 3(2), August 1999, pp. 290~296

저압 MOCVD 방법으로 성장된 InAlAs 에피층에서 상분리와 규칙 현상의 관찰

조형균* · 이 번** · 백종협** · 한원석** · 이정용* · 권명석*

*한국과학기술원 재료공학과, **한국전자통신연구원 원천기술부

(1999년 4월 20일 접수)

Observation of phase separation and ordering in the InAlAs epilayer grown on InP by MOCVD

Hyung Koun Cho*, Bun Lee, Jong-Hyeob Baek**, Won Seok Han**, Jeong Yong Lee* and Myoung Seok Kwon***

**Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon 305-701, Korea*

***Electronics and Telecommunications Research Institute, Yusong P.O. Box 106, Taejon 305-600, Korea*

(Received April 20, 1999)

요 약 – LP-MOCVD 방법에 의해 InP 기판 위에 성장된 InAlAs 에피층의 상분리와 규칙 현상을 DCXRD, PL, TEM을 이용하여 분석하였다. DCXRD와 PL의 반측폭과 강도로부터 InAlAs 에피층의 구조적, 광학적 품질이 성장 온도가 증가함에 따라 향상되었다. 상분리와 규칙 현상으로 인한 밴드갭의 감소량은 565°C, 615°C, 700°C의 성장 온도에서 각각 291, 246, 28 meV이고 구조적, 광학적 품질과 같은 경향성을 보여주었다. TEM으로부터 상분리 현상은 565°C의 성장 온도에서 가장 강하게 관찰되었고, HRTEM 이미지 사진에서 InAs가 풍부한 영역과 AlAs가 풍부한 영역 사이에 조성 차이로 인하여 약 2°의 격자 줄무늬의 회전이 발생하였다. 565°C에서 성장된 시편에 대한 RTA 열처리 실험은 880°C에서 3분간의 열처리로 약 78 meV 정도의 밴드갭 증가를 보여주고, TEM을 통해 밴드갭의 증가는 규칙 현상의 완전한 사라짐이라는 것이 관찰되었다. 이 결과는 열처리 전에 발생한 밴드갭 감소량의 3/4가 상분리 현상으로 발생하였다는 결론을 얻을 수 있다.

Abstract – We have studied the phase separation and ordering phenomenon of InAlAs epilayers grown on InP substrate by LP-MOCVD with DCXRD, PL, and TEM. From the intensity and FWHM of DCXRD and PL, we observed that the structural and optical quality of InAlAs epilayers were improved as growth temperature increased. The band-gap reduction due to phase separation and ordering is 291, 246, and 28 meV in the InAlAs epilayers grown at 565°C, 615°C, and 700°C, respectively, and shows the same trends as structural and optical quality. The maximum degree of phase separation was obtained by TEM from the InAlAs epilayer grown at 565°C in which the HRTEM micrograph showed the lattice fringe between InAs-rich and AlAs-rich regions was tilted by 2° due to composition difference. However, the maximum degree of ordering by intensity of extra spots was obtained at the medium growth temperature. The annealing experiment by RTA of sample grown at 565°C shows a maximum band-gap shift of 78 meV at 880°C for 3 min, and TEM shows that the origin of the blue shift of band-gap is the complete disappearance of ordering. Through annealing we can conclude that short time annealing affects only ordering and that most of the total band-gap reduction (~3/4) occurs by phase separation.

1. 서 론

III-V 화합물 반도체는 직접적 천이를 하는 밴드갭을 가지기 때문에 Si 보다 광소자로 많은 관심의 대상이 되어왔으며 InP나 GaAs 기판 위에 금속유기물 화학 증착(MOCVD) 또는 분자선 증착법(MBE) 등의 방법에 의해 고품질의 박막을 얻을 수 있다. 0.52의 In 조성을 가지는 $In_{0.52}Al_{0.48}As$ 에피층은 밴드갭(1.45 eV at 300 K)이 크기

때문에 장벽층으로써 좋은 재료이다. $In_{0.52}Al_{0.48}As$ 에피층은 InP 기판과 격자 정합을 이루며, 또한 장파장 광통신용 소자에 활성층으로 연구되고 있는 $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ 층과도 격자 정합을 이룰 수 있다. 이러한 격자 정합을 이용하여 전위, 변형과 같은 격자 결함이 없는 구조의 성장이 가능하다. InP 에피층을 장벽층으로 이용하는 InGaAs/InP 이종접합 구조와 비교하였을 때, InAlAs 에피층의 큰 전도대 불일치(0.5 eV, InP의 경우 0.22 eV)는 더 우수한 전자와 광자 제한 효과를 가져오고, 고 품질의 향상된 양자 효율을 가진 소자의 제작을 가능하게 한다.

InAlAs 에피층의 품질을 향상시키기 위해 고려되어야 할 가장 중요한 변수는 성장 온도(T_g)이다. 성장 온도는 Al 원자의 이동도를 조절하여 에피층과 기판 사이 계면의 품질을 결정한다. 일반적으로, 표면에서 Al 원자의 이동은 성장 온도가 증가함에 따라 더 활성화 되고 에너지적으로 안정한 자기 자신의 위치를 찾을 확률이 증가하므로 에피층의 품질이 향상된다[1, 2]. 그러나 매우 높은 성장 온도에서는 In의 탈착 현상과 계면에서 원자의 확산으로 구조적, 광학적, 전기적 특성이 저하를 일으킨다[3,4]. 낮은 온도에서의 성장은 Al 원자의 이동도가 느리고 자기 자신의 위치를 찾을 확률이 감소하기 때문에 우수한 품질의 에피층을 얻는 것이 어렵다.

III-V 화합물 반도체에서 발생하는 장범위 규칙 현상에 대해서는 많은 연구가 이루어졌다. 또한 MOCVD에 의해 성장된 InAlAs 에피층의 규칙 현상도 앞선 논문에서 보고가 되었다[5, 6]. 또 다른 흥미 있는 III-V 화합물 반도체의 구조적 특징은 상분리 현상이다[7, 8]. 임계 온도 이하의 성장 온도에서 성장 동안 국지적으로 다른 조성을 갖는 영역이 자발적으로 형성된다. $A_xB_{1-x}C$ 형태의 합금에서 열역학적으로 단범위 규칙 변수(α_{th})는 다음과 같은 식에 의해 주어진다.

$$\alpha_{th} = X_A X_B \left[\exp\left(\frac{2\Omega}{ZRT}\right) - 1 \right]$$

여기서 X_A, X_B는 각각 A와 B의 조성이고, Ω는 상호작용 변수이다. Zinc-blend 구조를 갖는 화합물 반도체에서 Z=12이다. 저온에서 Ω=0인 경우 완전한 임의의 분포를 보이고, Ω<0인 경우 단범위 규칙 현상을, Ω>0인 경우 상분리 현상을 보인다. 대부분의 화합물 반도체는 음의 Ω값을 가지며, InAs-AlAs 합금계도 2500 cal/mole의 상호작용 변수값을 가진다[9]. 즉, 이론적으로 임계온도 이하에서 오직 상분리 현상만이 관찰될 것으로 기대되어진다. 그러나 저온 성장한 일부 에피층에서는 상분리 현상과 규칙 현상이 동시에 관찰된다[10]. 이러한 현상에 대한 정확한 기구는 아직까지 밝혀지지 않고 있다. 앞선 연구 결과에 의하면 InAlAs의 에피층에서 상분리와 규칙 현상으로 인하여 약 300 meV 정도의 밴드갭 에너지 감소가 관찰되었다[6].

본 논문에서는 밴드갭 감소를 유발하는 상분리 및 규칙 현상의 제거 또는 밴드갭 변조를 위한 상분리와 규칙 현상의 강화를 위하여, 성장 온도와 열처리 조건에 따른 상분리와 규칙 현상의 정도를 분석하였으며, 발광 파장의 변화와 그에 따른 미세 구조 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 시편은 반 절연성(001) InP 기판 위에 격자 정합을 이루며 성장된 도핑되지 않은InAlAs을 MOCVD 방법으로 성장하였다. 사용된 III족 소스는 Trimethylindium(TMIn), Trimethylaluminum(TMAl), Triethylgallium(TEGa)이고, V족 소스로 100% 순수한 AsH_3을 사용하였다. 성장 전에 570°C, PH_3 분위기에서 기판 표면의 자연 산화막을 제거하기 위해 기판을 3분간 열분해 시켰다. 성장 온도는 이론적인 임계온도 이하인 565°C(A), 615°C(B)와 상분리 현상의 임계온도(T_c) 이상인 700°C(C)에서 성장한 시편을 이용하였다[11]. 성장된 InAlAs의 에피층의 구조적, 광학적 특성의 분석은 쌍결정 x-ray 회절법(DCXRD)과 상온 PL(photoluminescence)을 사용하였다. 또한 TEM(transmission electron microscopy)을 사용하여 에피층의 특성을 관찰하였다. 평면 시편의 관찰을 위해 메탄올에 1%의 브롬이 첨가된 용액을 이용하여 화학적 연마를 하고 마지막으로 저각 이온 연마를 하였다. 단면 시편은 Ar ion 연마를 행하여 준비하였다. 연마된 시편은 200 keV에서 작동하는 JEOL JEM 2000EX 전자 현미경을 통하여 관찰하였다.

관찰된 시편을 이용하여 800°C~950°C 사이의 온도에서, 30~180 초간, N_2 분위기에서 100°C/초의 상승 속도를 가지는 RTA(rapid thermal annealer) 장비에서 열처리를 하였다. 열처리 동안 시편 표면의 탈착 현상을 방지하기 위해 시편은 GaAs 기판으로 양쪽면을 덮어서 열처리 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. As grown 시편

Table 1은 DCXRD의 결과를 보여준다. A(565°C)와 B(615°C) 시편은 에피층이 인장 응력을 받고 있음을 보여주고 있고 C(~700°C) 시편은 격자 정합의 상태를 보여주고 있다. 보고된 식을 이용하여[12-14] $In_xAl_{1-x}As$에 피층의 In 조성과 이론적인 밴드갭 에너지를 예상할 수 있다. DCXRD 강도비(I_{epi}/I_{sub})는 기판의 피크의 강도에 대한 에피층의 강도의 비를 나타내는데, B(615°C)가 A (565°C)보다 크다. 비록 C 시편의 반측폭이 B 보다 넓게 보이지만 C 시편은 기판과 에피층의 피크가 동시에 관찰되기 때문에 실제 에피층의 피크는 상당히 작을 것이다. DCXRD의 반측폭과 강도로부터 고품질의 구조적 특성을 가지는 InAlAs 에피층은 성장 온도가 증가함에 따라 얻어진다는 것을 알 수 있다. 주목할 만한 특징은 비록 B 시편이 A 보다 불일치의 정도가 크지만 구조적 특성은 B가 좋다는 것이다. 이는 불일치 이외에 에피층의 품질을 저하 시키는 다른 요인이 존재한다는 것인데 실제로 TEM을 이용하여 이러한 현상의 원인이 에피층의 상분리와 규칙 현상의 존재라는 것을 관찰하였다.

Table 2에 PL 결과를 요약하였는데 피크의 강도는 C에서 최대값을 보이고 반측폭은 강도와 반대의 결과를 보여주고 있다. 즉, DCXRD와 PL은 모두 고온에서 더 우수한 품질을 보여준다. DCXRD로부터 유도된 조성에서 계산된 밴드갭 값과 상온 PL에서 얻은 밴드갭 값을 비교해보면, $\Delta E=E_{XRD}-E_{PL(300K)}$는 성장 온도에 좌우한다. E_{XRD}과 $E_{PL(300K)}$ 사이에 차이는 565°C에서 최대값을 보이고 성장 온도가 증가함에 따라 감소한다. 변형장[15]에 의한 밴드갭 값의 변화가 전체 밴드갭의 변화에 큰 영향을 주지 못하기 때문에 밴드갭 계산에 있어 변형 관련 항을 고려하지 않았다. 그러므로, 저온에서 성장한 시편에서 보이는 큰 밴드갭 차이는 700°C 이상의 성장 온도에서 성장된 시편과 비교시 상분리와 규칙 현상의 증가라는 것을 나타낸다. 위의 결과에서 구조적 특성, 광학적 특성, 밴드갭 감소가 같은 결과를 보여주는 것을 알 수 있다.

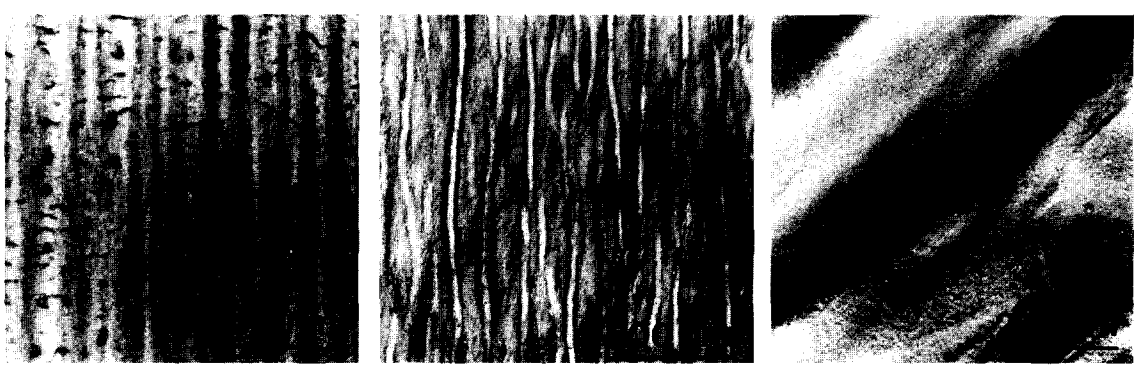
Figs. 1과 2는 투과 전자현미경(TEM)의 평면 이미지, [1$\bar{1}$0] 정대축의 단면 이미지 사진과 회절 패턴을 보여준다. 임계 온도 이하의 성장 온도에서 성장된 A(565°C)와 B(615°C) 시편의 이미지 사진에서 성장 방향에 수직한

Table 1. The DCXRD data of InAlAs epilayer grown at 565°C, 615°C, and 700°C by MOCVD

Result \ Sample	A (565°C)	B (615°C)	C (700°C)
Peak position (Δθ)	−234	-460	0
In composition	0.53492	0.5481	0.52
Misfit ($\times 10^{-3}$)	0.918	1.806	0
FWHM (Δθ)	84.7	24.4	49.3 (+InP)
I_{epi}/I_{sub}	0.3074	0.706	+InP
Expected E_g (E_{XRD})	1.416 eV	1.386 eV	1.45 eV

Table 2. The PL data of InAlAs epilayer grown at 565°C, 615°C, and 700°C by MOCVD

Result \ Sample	A (565°C)	B (615°C)	C (700°C)
Peak position (at 77K)	1.163 eV	1.15 eV	1.4174 eV
FWHM (ΔE_g at 77K)	85.6 meV	82.9 meV	43.47 meV
Intensity	375250	420170	445000
Peak position (at 300 K)	1.125 eV	1.14 eV	1.422 eV
$\Delta E=E_{XRD}-E_{PL(300K)}$	291 meV	246 meV	28 meV



(a) (b) (c)

Fig. 1. Plane-view (220) bright field TEM micrograph of InAlAs layers grown at (a) 565°C, (b) 615°C, and (c) 700°C.

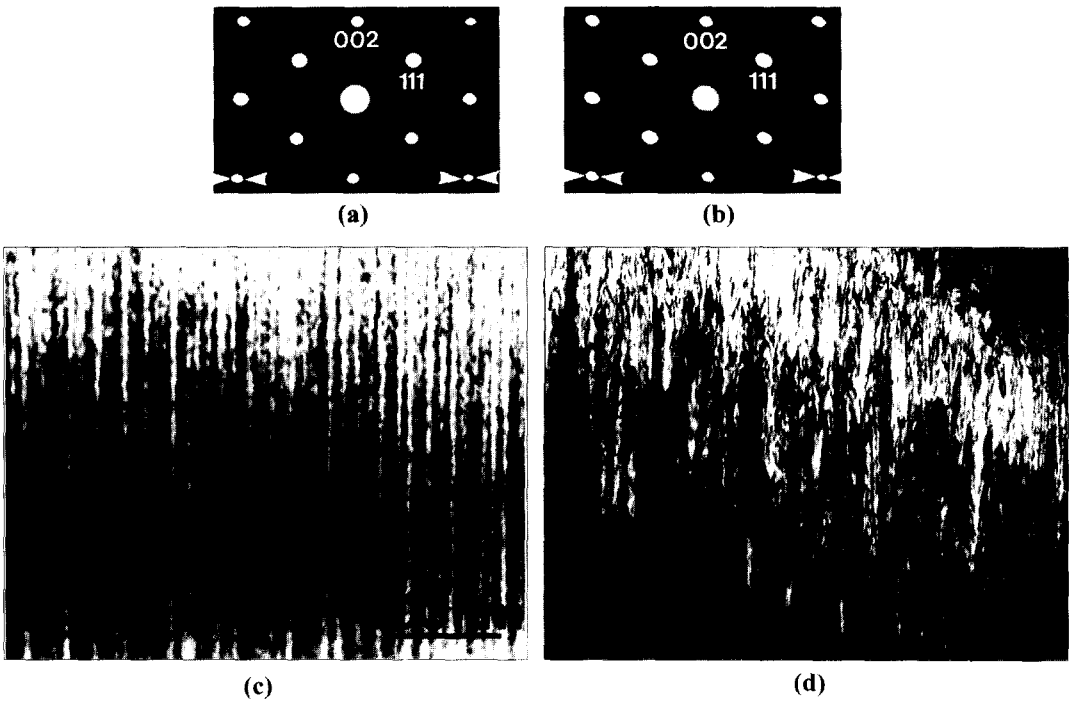


Fig. 2. [1$\bar{1}$0] cross-sectional diffraction pattern micrograph of InAlAs layers grown at (a) 565°C, (b) 615°C and bright field TEM micrograph of InAlAs layers grown at (c) 565°C, (d) 615°C.

[110] 방향을 따라 강한 콘트라스트의 변화가 관찰된다. 그러나, 임계온도 이상의 성장 온도인 C(700°C)에서 성장된 시편에서는 이러한 콘트라스트의 차이가 관찰되지 않는다. Fig. 2에 상분리 현상을 보이는 에피층의 회절 패턴에서 회절 점들이 [220] 방향을 따라 띠 모양의 회절 패턴을 보여준다. 평면 이미지 사진은 상분리 현상에 대한 결과를 더욱 잘 나타내고 있는데, B 시편은 상과 상 사이에 불연속적인 경계면을 가진 상분리 현상을 보여주고, 반면에 A 시편은 plate-like하고 연속적인 경계면을 가진 상분리 현상을 보여준다. 이미지 사진에서 밝은 영역은 AlAs가 풍부한 상을, 어두운 영역은 InAs가 풍부한 상을 나타낸다. Fig. 3(a)은 A 시편의 AlAs가 풍

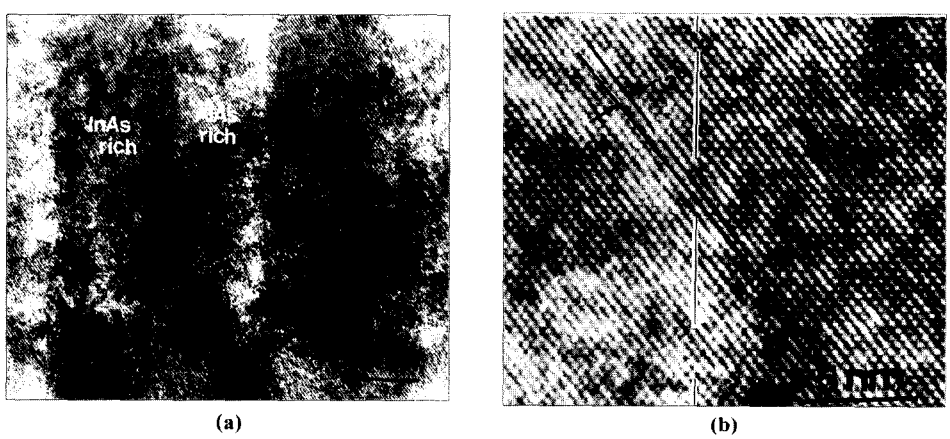


Fig. 3. [1$\bar{1}$0] cross-sectional HRTEM image obtained from InAlAs epilayer grown at 565°C (a) shows the compositionally modulated regions to be on average about 300 Å and (b) the magnified micrograph of boundary in (a).

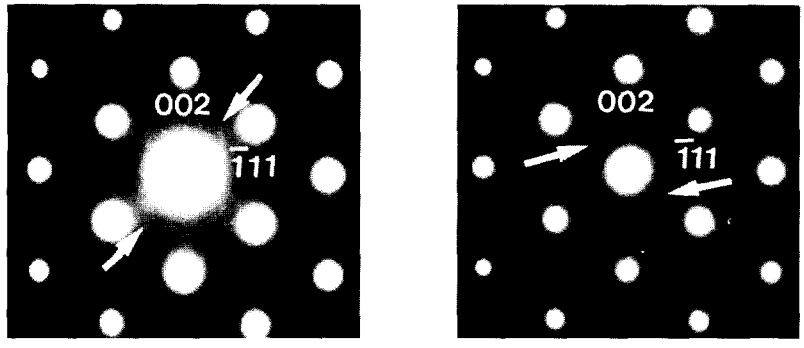


Fig. 4. [110] diffraction pattern from InAlAs epilayers grown at 565 °C and 615°C showing the ½{1$\bar{1}$1} extra spots.

부한 영역과 InAs가 풍부한 영역 사이에 경계면을 고분해능 투과 전자 현미경(HRTEM)을 이용하여 보여준다. Fig. 3(b)는 경계면을 확대한 고분해능 사진으로 두 상 사이에 InAs가 풍부한 영역과 AlAs가 풍부한 영역 사이에 조성의 차이로 인하여 약 2° 정도의 격자 줄무늬의 회전이 관찰된다. 시편 A는 [110] 방향으로 평균 약 300 Å 정도의 주기를 가지며 상분리가 관찰되었고, 이 중에 100 Å~130 Å은 AlAs가 풍부한 영역의 상이고, 약 150 Å~180 Å 정도가 InAs가 풍부한 영역의 상이다. 반면에 B는 전체 주기, AlAs 풍부한 영역, InAs 풍부한 영역이 각각 약 500 Å, 140 Å, 400 Å의 값을 가진다. 성장 온도가 증가함에 따라 상분리의 주기와 AlAs가 풍부한 영역의 폭이 증가한다. 조성의 변화로 발생하는 많은 경계면은 분명하게 non-radiative 재결합 준위의 역할을 하고, 이러한 상분리 현상은 저온의 성장 온도에서 가장 크게 관찰되었다.

Fig. 4는 565°C와 615°C에서 성장된 InAlAs 에피층의 전형적인 회절 패턴으로 ½{1$\bar{1}$1}의 위치에 일반적인 zinc-blend 구조에서 관찰되는 회절 점 이외에 잉여 회절 점이 관찰된다. 이러한 ½{1$\bar{1}$1} 회절 점은 CuPt 형태의 규칙 현상을 보여주는 것이다. 관찰된 시편에서 보이는 잉여 회절 점의 강도는 성장 온도에 따라 조금씩 차이가 난다. B에서 잉여 점은 A에서 보다 강하게 나타난다. 회절 점의 강도의 차이는 규칙 현상의 정도가 615°C에서 최대라는 것을 나타낸다. 반면에 C(700°C)에서 성장된 시편에서는 어떠한 잉여 회절 점도 보이지 않아 에피층이 임의의 분포를 가진 성장이 되었다는 것을 알 수 있다.

TEM을 이용하여 상분리의 정도는 저온 성장에서 최대를 보여주고 있고, 규칙 현상의 정도는 중간의 성장 온도에서 최대를 보여주고 있다. DCXRD와 PL에서 얻은 밴드갭의 감소값이 저온에서 가장 크게 발생하였기 때문에 상분리에 의해 발생한 밴드갭의 감소량이 규칙 현상에 의한 밴드갭 감소량보다 크다는 것을 예측할 수 있다.

3.2. 열처리 실험

상분리와 규칙 현상 모두를 보여주는 A(565°C) 시편을 가지고 질소 분위기에서 RTA 장비를 사용하여 열처리 실험을 하였다. Fig. 5는 성장 후 측정한 PL 결과와 880°C에서 3분간 열처리를 한 후 측정한 PL 결과를 함께 보여주고 있다. 상분리와 규칙 현상을 보여주는 InAlAs 에피층에서 나오는 PL 피크의 위치는 1.125 eV 이고, 열처리 실험을 통하여 약 78 meV 정도의 밴드갭

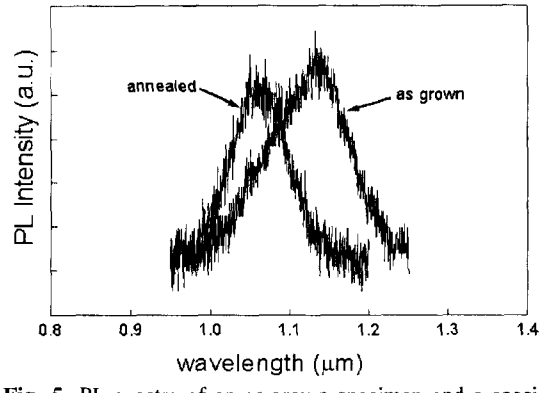


Fig. 5. PL spectra of an as-grown specimen and a specimen annealed at 880°C for 3 min. After annealing, a blue-shift of 78 meV was observed.

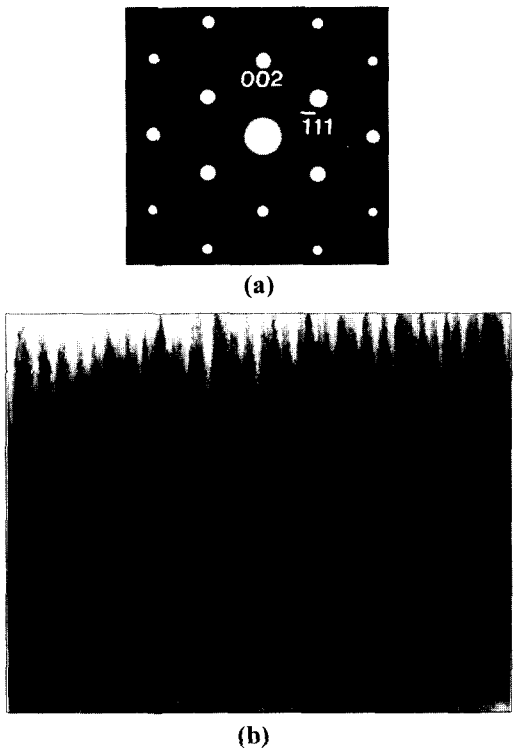


Fig. 6. (a) [110] diffraction pattern and (b) [$1\bar{1}0$] cross-sectional bright field TEM micrograph of the specimen annealed at 880°C for 3 min.

의 blue-shift가 발생하였다. 78 meV의 밴드갭의 증가는 열처리 실험에서 얻은 가장 큰 밴드갭의 증가이다. 더 높은 온도와 더 많은 시간에서도 그 이상의 밴드갭의 변화는 보여주지 않았다. 열처리 실험에서 발생한 밴드갭의 증가의 원인을 알아보기 위해 열처리를 한 시편을 가지고 TEM 관찰을 하였다. Fig. 6(a)는 열처리 전에 잉여 회절 점을 보여 주었던 시편의 열처리 후의 회절 패턴이다. 열처리 후에 모든 잉여 회절 점들이 완전히 사라졌다. 그러나, Fig. 6(b)에서 보듯이 이러한 열처리를 통하여 상분리 현상은 큰 변화를 보여주지 못했다. 그러므로, 규칙 현상만이 열처리 실험을 통하여 영향을 받고 밴드갭의 증가는 규칙 현상의 완전한 사라짐으로 발생했다는 결론을 내릴 수 있다. 따라서 열처리 전에 관찰된 밴드갭의 감소량(~300 meV) 중 약 1/4(~80 meV)이 규칙 현상으로 발생한 밴드갭의 감소량이고 약 3/4 (~200 meV)이 상분리 현상으로 발생한 밴드갭의 감소량이라는 것을 알 수 있다. 규칙 현상은 [$1\bar{1}0$] 방향을 따라 In 원자와 Al 원자의 층이 교대로 layer-by-layer의 수 Å의 주기를 가지고, 반면에 상분리 현상은 TEM에서 관찰한 봐와 같이 수백 Å의 주기를 가지기 때문에, 열처리 실험을 통하여 규칙 현상이 짧은 시간의 열처리에서 영향을 받을 것이다.

4. 결 론

DCXRD, PL, TEM을 이용하여 MOCVD 방법으로 성장된 InAlAs 에피층을 분석하였다. InAlAs 에피층의 구조적, 광학적 품질은 성장 온도가 증가함에 따라 향상되었다. 상분리의 주기로부터 가장 낮은 성장 온도에서 상분리의 정도가 크게 나타났고, 잉여 회절 점의 강도로부터 규칙 현상의 정도는 중간의 성장 온도에서 가장 크게 존재하였다. PL과TEM 분석 결과는 상분리로 인한 밴드갭의 감소량이 규칙 현상으로 인한 밴드갭의 감소량보다 훨씬 크다는 결론을 내릴 수 있고 열처리 실험을 통하여 이를 확인하였다. 565°C에서 성장된 시편의 열처리 실험은 전체 밴드갭 감소량의 약 ~3/4(300 meV 정도)이 상분리 현상으로 발생하였다는 것을 알 수 있다.

참고문헌

[1] F. Alexandre, L. Goldstein, G. Leroux, M. C. Joncour, H. Thibierge and E. V. K. Rao, J. Vac. Sci. & Technol. **B3**, 950 (1985).

[2] S. T. Chou and K. Y. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2815 (1993).

[3] C. E. C. Wood, D. V. Morgan and L. Rathbun, *J. Appl. Phys.* **53**, 4524 (1982).

[4] E. Tournie, Y. -H. Zhang, N. Pulsford and K. Ploog, *J. Appl. Phys.* **70**, 7362 (1991).

[5] J. H. Lee, B. Lee, J. -H. Baek, W. S. Han, H. M. Kim, S. W. Choi, E. -H. Lee and T. -Y. Seong, unpublished.

[6] W. S. Han, B. Lee, J. H. Baek, J. -H. Lee, B. S. Jung and E. -H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1905 (1998).

[7] K. Lee, B. A. Philips, R. S. McFadden and S. Mahajan, *Mater. Sci. & Eng.* **B32**, 231 (1995).

[8] R. R. LaPierre, T. Okada, B. J. Robinson, D. A. Thompson and G. C. Weatherly, *J. Cryst. Growth* **155**, 1 (1995).

[9] J. E. Oh, P. K. Bhattacharya, Y. C. Chen, O. Aina and M. Mattingly, *J. Electron. Mater.* **19**, 435 (1990).

[10] D. M. Follstaedt, R. P. Schneider, Jr. and E. D.

Jones, *J. Appl. Phys.* **77**, 3077 (1995).
[11] G. B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.* **54**, 404 (1983).
[12] V. Swaminathan and A. T. Macrander, *Materials Aspects of GaAs and InP Based Structure* (Prentice-Hall, New Jersey, 1991) p. 186.
[13] B. Wakefield, M. A. G. Halliwell, T. Kerr, D. A. Andrews, G. J. Davies and D. R. Wood, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 341 (1984).
[14] H. Kamei, K. Hashizume, M. Murata, N. Kuwata, K. Ono and K. Yoshida, *J. Cryst. Growth* **93**, 329 (1988).
[15] Won-Jin Choi, Jong-Seok Kim, Hyun-Chul Ko, Ki-Woong Chung and Tae-Kyung Yoo, *J. Appl. Phys.* **77**, 3111 (1995).