

Impurity-free vacancy diffusion 방법을 이용하여 압축 응력을 가진 InGaAs/InGaAsP 다중양자우물 구조의 무질서화

김현수 · 박정우* · 오대곤** · 최인훈

고려대학교 재료공학과

*서울대학교 전자공학과

**한국전자통신연구원 원천기술본부

(1999년 12월 8일 접수)

Quantum well intermixing of compressively strained InGaAs/InGaAsP multiple quantum well structure by using impurity-free vacancy diffusion technique

Hyun Soo Kim, Jeong Woo Park,* Dae Kon Oh,** and In-Hoon Choi

Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701

*School of Electrical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

**Electronics and Telecommunications Research Institute, Taejon 305-600

(Received December 8, 1999)

요 약 - Impurity-free vacancy diffusion 방법을 이용하여 압축 응력을 가진 InGaAs/InGaAsP 다중 양자 우물 구조에서 열처리 온도에 따른 무질서 정도를 조사하였다. InGaAs/SiO₂ cap 구조가 InP/SiO₂ cap 구조보다 급속열처리 (rapid thermal annealing : RTA) 과정에서 더 많은 청색 천이를 나타내었다. 열처리 온도 700°C에서, InGaAs/SiO₂ cap 구조의 경우 다중양자우물의 밴드갭 파장은 1.55 μm대역에서 1.3 μm 대역으로 이동하였으며, InGaAs/SiO₂ cap 구조와 InP/SiO₂ cap 구조의 밴드갭 파장차이는 195 nm (123 meV)로 높은 선택성을 나타내었다. 또한, DCXRD 스펙트럼으로부터 다중양자우물 구조에서 균일한 합금형태로 완전히 무질서화 되는 것을 볼 수 있었다.

Abstract - We investigated the quantum well intermixing (QWI) of a compressively strained InGaAs/InGaAsP multiple quantum well (MQW) by using impurity free vacancy diffusion technique. The samples with InGaAs/SiO₂ capping layer showed a higher degree of intermixing compared to that of InP/SiO₂ capping layer after rapid thermal annealing (RTA). Band-gap shift difference as large as 123 meV (195 nm) was observed between samples capped with InGaAs/SiO₂ and with InP/SiO₂ layer at RTA temperature of 700°C. Using the InGaAs/SiO₂ cap layer, the band-gap wavelength of MQW was changed by the intermixing from 1.55 μm band to 1.3 μm band with a wavelength shift of a 237 nm. The transform from MQW structure to homogenous alloy was observed above the RTA temperature of 700°C.

1. 서 론

압축 응력을 가진 InGaAs/InGaAsP 다중양자우물 구조는 광통신에 사용되는 레이저 다이오드나 광 변조기 등에 널리 사용되고 있다 [1, 2]. 최근에는 1550 nm 파장 대역근처의 능동 소자와 수동 소자를 집적하려는 연구들이 활발히 이루어지고 있으며, 이러한 광집적 회로를 구현하는 방법들에는 선택적 재성장(selective

regrowth), 선택적 영역 성장(selective area growth), 양자우물 무질서화 방법들이 주로 연구되고 있다. 선택적 재성장 방법은 광도파로와 레이저 다이오드간의 높은 광 결합 효율을 얻기 위해서는 정밀한 식각 및 재성장 과정이 필요하다 [3]. 선택적 영역 성장 방법은 기판 위에 유전체 박막으로 패틴을 형성하여 성장 과정에서 다른 조성과 두께를 가지는 에피층을 동시에 형성할 수 있다 [4]. 그러나, 고 품질의 에피층을 재현성 있

계 형성하기 위해서는 많은 수의 성장 변수를 대한 면밀한 조사가 요구된다. 그러나, 양자우물 무질서화 방법은 에피층 성장 후 열처리 과정을 이용하여 양자우물의 파장을 변화 시킴으로써 많은 수의 공정이 필요하지 않으며, 비교적 간단하다는 장점이 있다. 이러한 파장변화는 열처리 과정에서 양자우물과 장벽간에 상호 확산에 의해 양자우물의 조성과 모양이 변화하여 양자우물의 밴드갭 파장이 청색 천이를 일으킨다고 알려져 있다 [5-8]. 양자우물 무질서화 방법에는 impurity-induced disordering (IID) [5], ion-implantation enhanced interdiffusion (IIEI) [6], laser-induced disordering [7], impurity-free vacancy diffusion (IFVD) [8] 방법 등이 있다. 기존의 논문들은 주로 불순물을 확산시키거나 이온 주입을 이용하여 다중양자우물 구조를 무질서화 시켰다. 그러나, 에피층 내로 주입된 불순물들은 에피층의 특성을 변화 시키거나 광손실을 일으키는 단점이 있다. 현재 까지 많은 논문들이 GaAs계 다중양자우물 구조나 격자정합된 InGaAs/In(GaAs)P 다중양자우물 구조에서의 무질서화에 대해 조사하였으나, 스트레인을 가지는 InGaAs/InGaAsP 양자우물구조의 무질서화에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

따라서, 본 논문에서 IFVD 방법을 이용하여 압축 응력을 가진 InGaAs/InGaAsP 다중양자우물 구조에서 InGaAs/SiO₂ cap 층과 InP/SiO₂ cap 층에 대하여 열처리 온도를 바꾸어 가며 무질서화 정도를 살펴보았다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 시편은 수평반응관 구조를 가지는 저압 유기금속 기상증착장비(AIX 200/4 system)를 이용하여 성장하였다. 성장조건은 성장온도 650°C, 성장압력 100 mbar, 총유량은 12500 sccm 정도이다. 에피층의 성장률은 InGaAsP는 2~2.3 μm/h 정도이며, InGaAs는 3.6 μm/h이다. 본 실험에 사용된 소스로는 III족은 trimethyl-indium(TMIn)과 trimethyl-gallium(TMGa)이며, V족은 arsine(AsH₃, 10% diluted in hydrogen)과 phosphine (PH₃)을 사용하였다. 도핑 소스는 silane (SiH₄)과 diethyl-zinc (DeZn)를 사용하였다. 사용된 기판은 (001)-exactly oriented n-InP이다. 본 실험장비에서 성장된 undoped InP과 InGaAs 에피층의 불순물 농도는 약 10¹⁵ cm⁻³ 이하로 나타났다.

그림 1은 본 실험에 사용된 InGaAs/InGaAsP 다중

p-InGaAs cap ($t = 0.1 \mu\text{m}$, $N_a = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)
p-InP clad ($t = 0.2 \mu\text{m}$, $N_a = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)
u-InGaAsP SCH ($t = 0.1 \mu\text{m}$, $\lambda_g = 1.2 \mu\text{m}$)
7 × InGaAs well ($t = 37 \text{ \AA}$, 0.47% compressive) / InGaAsP barrier ($t = 100 \text{ \AA}$, $\lambda_g = 1.2 \mu\text{m}$, matched)
u-InGaAsP SCH ($t = 0.1 \mu\text{m}$, $\lambda_g = 1.2 \mu\text{m}$)
n ⁺ -InP buffer ($t = 0.6 \mu\text{m}$, $N_d = 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)
n ⁺ -InP substrate

그림 1. Epitaxial structure of strained InGaAs/InGaAsP MQW.

양자 우물의 구조를 나타내었다. 도핑 시키지 않은 다중양자우물은 7 쌍의 InGaAs ($t = 37 \text{ \AA}$, 0.47% 압축 응력) 양자우물과 격자정합된 InGaAsP ($t = 100 \text{ \AA}$, $\lambda_g = 1.2 \mu\text{m}$, 여기서, t_n 는 에피층의 두께, λ_g 는 밴드갭 파장)로 구성되어 있으며, 다중양자우물 양쪽으로는 InGaAsP($t = 1000 \text{ \AA}$, $\lambda_g = 1.2 \mu\text{m}$) separate confinement heterostructure(SCH) layer로 이루어져있다. 위쪽 SCH layer 위로는 p-InP($t = 2000 \text{ \AA}$, $N_a = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)와 p-InGaAs($t = 1000 \text{ \AA}$, $N_a = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) cap 층을 성장시켰다. 성장된 다중양자우물 구조에 plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 장비를 이용하여 SiO₂ 박막을 증착하였다. 이때, SiO₂ 박막의 증착두께는 1500 Å이며, 증착온도는 250°C이다. 증착이 끝난 시편은 급속 열처리 장비를 이용하여 열처리 하였다. 열처리는 고순도 질소 분위기 하에서 30초간 유지 하였으며, 열처리 온도는 600°C에서 800°C까지 변화 시켰다. 열처리 동안 시편에서 phosphorous와 같은 물질이 휘발 되는 것을 막기 위하여 시편 주위에는 InP 기판을 배치하였으며, 시편 위에는 Si 기판을 올려두었다. 열처리에 의한 밴드갭 파장 변화를 측정하기 위하여 상온에서 μ-PL (micro-photoluminescence)을 사용하여 측정하였다. 이때, 충분한 PL intensity를 얻기 위하여 SiO₂ 층과 InGaAs cap 층을 buffered oxide etchant 와 InGaAs/InP 선택적 식각액인 H₃PO₄:H₂O₂:H₂O (1:1:10)을 사용하여 식각하였다. 자세한 패턴 형성 과정과 측정 방법은 그림 2에 나타내었다. 또한, 에피층

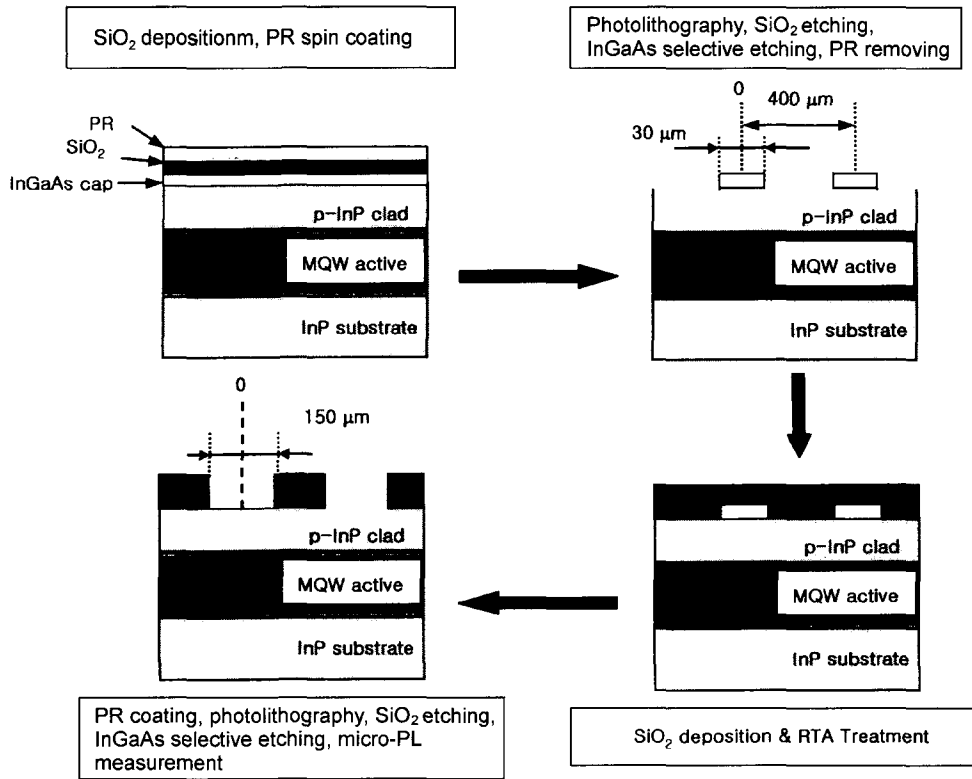


그림 2. The process flow of sample preparation.

의 결정성을 평가하기 위하여 DCXRD (double crystal X-ray diffractometry)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

그림 3는 열처리 전과 750°C에서 열처리 한 후의 시편의 PL 스펙트럼을 나타내었다. 양자우물의 무질서화로 인해 시편의 밴드갭 파장이 1545 nm에서 1308 nm로 청색 천이를 나타내었다. 이는 1.55 μm 대역의 관점에서 다중 양자 우물이 활성층의 성격에서 광도파로 층으로 변화하는 것을 의미한다. 그림 3에서 볼 수 있듯이, RTA 처리를 한 시편의 PL intensity가 RTA 처리를 하지 않은 시편과 비교해 볼 때 큰 감소를 나타내지 않았다.

그림 4은 InGaAs/SiO₂ cap 층을 가진 시편과 InP/SiO₂ cap 층을 가진 시편에서 열처리 온도에 따른 PL 파장을 측정된 결과이다. 그림 4에서 볼 수 있듯이, InGaAs/SiO₂ cap 층을 가진 시편이 InP/SiO₂ cap 층

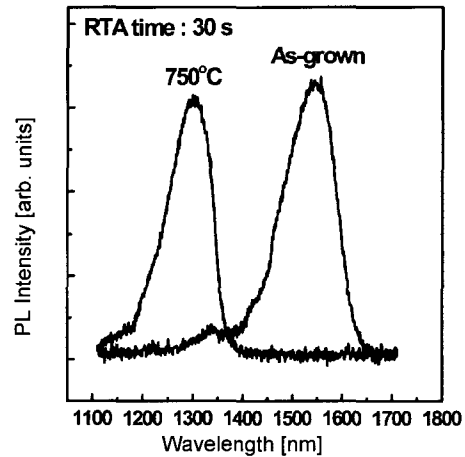


그림 3. Room-temperature PL spectra of as-grown sample and the intermixed sample.

을 가진 시편에 비해 큰 청색 천이를 나타내었다. 위의 경향은 다음과 같이 설명할 수 있다. AlGaAs/GaAs

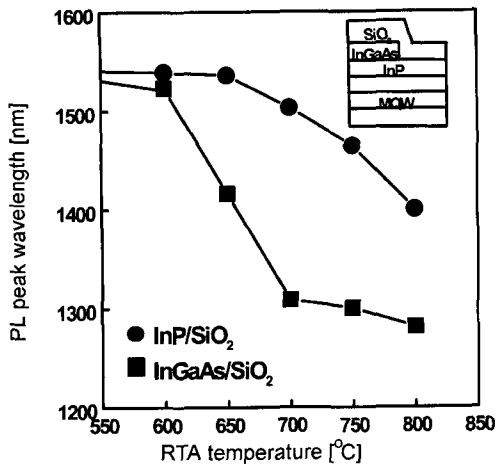


그림 4. PL wavelength of sample capped with InGaAs/SiO₂ and with InP/SiO₂ as a function of RTA temperature.

QW 구조에서, GaAs-SiO₂ 계면에서 Ga이 SiO₂ 박막으로 흡수되어 III 족의 공공이 형성된다고 알려져 있다 [9]. 이렇게 형성된 공공은 다중양자우물로 확산되어 양자우물과 장벽간의 상호확산을 증대 시킨다. InP/SiO₂ cap 층에서는 Ga이 없으므로, InGaAs/SiO₂ cap 층에 비해 공공이 적게 형성될 것으로 생각되어 진다. 따라서, InGaAs/SiO₂ cap 층을 가진 시편이 InP/SiO₂ cap 층을 가진 시편에 비해 큰 무질서 정도를 나타내었다. 또한, 열처리 온도 700°C에서 InGaAs/SiO₂ cap 층을 가지는 시편과 InP/SiO₂ 층을 가지는 시편의 밴드갭 파장 차이가 195 nm(123 meV)로 높은 선택성을 나타내었다. 이러한 현상은 동일한 양자우물 구조를 가지는 시편에서 레이저 다이오드와 광도파로를 동시에 형성할 수 있으므로, 광집적회로의 제작에 매우 유리하다. 그림 4에서 볼 수 있듯이, 열처리 온도가 700°C 이상에서는 밴드갭 파장 변화가 포화 되는 것을 볼 수 있다. 이는 시편이 다중양자우물 구조에서 완전히 균질한 합금으로 변화하는 것을 의미한다 [10].

다중양자우물 구조에서 완전히 균질한 합금으로 변화하였다는 좀 더 명확한 증거로는 그림 5에 제시한 DCXRD 측정 결과이다. 그림 5(a)에서 볼 수 있듯이, 열처리 전의 시편에서는 여러 개의 위성 피크들이 뚜렷이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 위성피크들은 양자우물과 장벽의 주기적인 계면에 의해 나타내는 것이다. 하지만, 750°C에서 열처리 과정을 거친 시편에서는 모든 위성 피크들이 완전히 사라진 것을 볼 수 있었다.

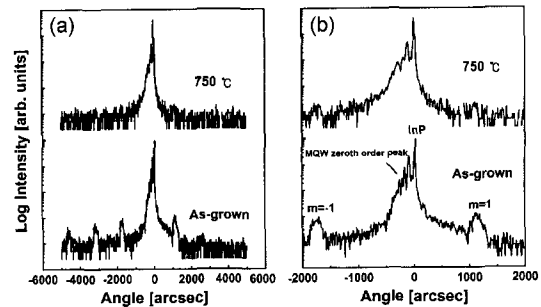


그림 5. Double crystal rocking curves of as-grown samples and the intermixed sample; (a) wide scan range, (b) magnified view of (a) around InP peak.

이는 위에서 언급했듯이, 시편이 다중양자우물 구조에서 완전히 균질한 합금으로 변화하는 것을 의미한다 [11-12]. 그림 5(b)는 그림 5(a)에 제시한 DCXRD 스펙트럼을 InP 피크 중심으로 확대하여 다중양자우물 구조의 zeroth order peak을 관찰하기 위해서이다. 그림 5(b)에서 볼 수 있듯이, 열처리 전과 750°C에서 열처리 과정을 거친 시편을 거친 시편과 비교해 볼 때, 다중양자우물의 zeroth order peak의 큰 위치 변화는 보이지 않았다. 이는 750°C에서 열처리 과정을 통해 다중양자우물에서 양자 우물과 장벽이 무질서화 되어 In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y bulk 구조로 바뀌었지만, 전체적인 스트레인은 변화하지 않았음을 나타내고 있다 [12].

본 실험에 사용된 InGaAs (0.47% 압축응력) 양자우물과 격자정합된 1.2 μm-InGaAsP 장벽의 고상 조성은 In_{0.6}Ga_{0.4}As과 In_{0.785}Ga_{0.215}As_{0.469}P_{0.531}에 각각 해당된다. 이들 합금의 평균 조성은 In_{0.735}Ga_{0.265}As_{0.612}P_{0.388}으로 계산되며, 이는 밴드갭 파장으로는 1.325 μm에 해당된다 [13]. 계산된 1.325 μm 파장은 그림 3의 측정된 PL 파장과 거의 일치하였다.

본 실험에서는 750°C의 열처리 온도에서 밴드갭 천이가 237 nm(147 meV)로서 Kowalski 등이 보고한 45 meV에 비해 큰 무질서도를 나타내었다 [14]. Kowalski 등이 사용한 구조는 격자정합된 InGaAs (t = 60 Å) 양자우물과 격자정합된 InGaAsP (t = 120 Å, λ_g = 1.18 μm) 장벽으로 구성된 다중 양자우물이다. 이러한 무질서도의 큰 차이는 양자우물의 스트레인과 두께의 차이로 생각되어 진다. 즉, 스트레인을 가지는 양자우물의 경우 격자정합된 구조보다 열적으로 덜 안정할 것으로 생각된다. 따라서, 양자우물의 두께가 더욱 얇아질수록 (스트레인이 더 증가될수록) 더 높은 무질서도를 나타낸

다. InP/SiO₂ cap 층의 경우에도 700°C의 열처리 온도에서 밴드갭 천이가 32 nm (22.3 meV)로서 Bradshaw 등이 보고한 3 meV에 비해 큰 무질서 정도를 나타내었다 [15]. Bradshaw 등이 사용한 구조는 격자정합된 InGaAs ($t = 100 \text{ \AA}$) 양자우물과 격자정합된 InGaAsP ($t = 100 \text{ \AA}$, $\lambda_g = 1.18 \mu\text{m}$) 장벽으로 구성된 다중 양자우물이다. 이 같은 결과도 위의 언급한 해석결과로 설명될 수 있다.

4. 결 론

Impurity free vacancy diffusion 방법을 이용하여 압축 응력을 가진 InGaAs/InGaAsP 다중양자우물 구조에서 열처리 온도에 따른 무질서화 정도를 조사하였다. InGaAs/SiO₂ cap 구조에서 InP/SiO₂ cap 구조보다 rapid thermal annealing(RTA) 과정에서 더 많은 청색 천이를 나타내었으며, 열처리 온도가 700°C에서 InGaAs/SiO₂ cap 층과 InP/SiO₂ cap 층 구조에서 밴드갭 파장차이는 195 nm (123 meV)로 높은 선택성을 나타내었다. 이러한 특성은 광집적 회로 제작에 응용될 수 있다.

참고문헌

- [1] O. K. Oh, M. G. Kim, H. S. Kim, N. Hwang, H. T. Lee, K. E. Pyun, and C. D. Park, J. Korean Phys. Soc. **34**, S92 (1999)
- [2] Ku-ho chung and Jong-in shim, IEEE J. Quantum Electron. QE-**35**, 730 (1999)
- [3] Y. Kawamura, K. Wakita, Y. Yoshikuni, Y. Itaya and H. Ashai, IEEE J. Quantum Electron. QE-**23**, 915 (1987).
- [4] M. Suzuki, M. Aoki, T. Tsuchiya, and T. Taniwatari, J. Crystal Growth **145**, 249 (1994)
- [5] Nguyen Hong Ky, J. D. Ganiere, M. Gaihanou, B. Blanchard, L. Pavesi, G. Burri, D. Araujo, and F. K. Reinhart, J. Appl. Phys. **73**, 3769 (1993)
- [6] J. Z. Wan, J. G. Simmons, and D. A. Thompson, J. Appl. Phys. **81**, 765 (1997)
- [7] B. S. Ooi, C. J. Hamilton, K. McIlvaney, A. C. Bryce, R. M. De La Rue, J. H. Marsh, and J. S. Roberts, IEEE Photon. Technol. Lett. **9**, 587 (1997)
- [8] I. Gontijo, T. Krauss, J. H. Marsh, and R. M. De La Rue, IEEE J. Quantum Electron. **30**, 1189 (1994)
- [9] M. Katayama, Y. Tokuda, Y. Inoue, A. Usami, and T. Wada, J. Appl. Phys. **69**, 3541 (1991)
- [10] E. V. K. Rao, A. Hamoudi, Ph. Krauz, M. Juhel and H. Thibierge, Appl. Phys. Lett. **66**, 471 (1995)
- [11] N. H. Ky, J. D. Ganiere, M. Gaihanou, B. Blanchard, L. Pavesi, G. Burri, D. Araujo and F. K. Reinhart, J. Appl. Phys. **73**, 3769 (1993)
- [12] W. Xia, S. A. Pappert, B. Zhu, A. R. Clawson, P. K. L. Yu, S. S. Lau, D. B. Poker, C. W. White and S. A. Schwarz, J. Appl. Phys. **71**, 2602 (1992)
- [13] V. Swaminathan and A. T. Macrander, Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures (Prentice Hall, New Jersey, 1991), Chap. 1.
- [14] O. P. Kowalski, C. J. Hamilton, S. D. McDougall, J. H. Marsh, A. C. Bryce, R. M. De La Rue, B. Vogeles, C. R. Stoney, C. C. Button and J. S. Roberts, Appl. Phys. Lett. **72**, 581 (1998)
- [15] A. Bradshaw, J. H. Marsh and R. W. Glew, 4th InP & Related Materials, 604 (1992)