

InAlAs 에피층의 상분리 및 규칙 현상에 관한 투과전자현미경 연구

조형균, 이정용

한국과학기술원 재료공학과

요 약

본 연구에서는 저온에서 InP 기판 위에 성장한 InAlAs 에피층에 존재하는 상분리와 규칙 현상을 투과전자현미경 관찰을 통해 관찰하였다. 저온에서 성장한 에피층에서 상분리의 거동이 크게 나타났으나 규칙 현상은 특정한 온도에서 최대를 나타낸다. 800 °C 이상에서 3분간의 열처리로 규칙 현상이 사라졌으나 상분리 현상은 변화를 보이지 않는다. 그러나 Zn가 포함된 장시간, 저온에서 열처리로 상분리 현상이 완전히 사라졌다.

1. 서론

3원계 화합물 반도체에서 임의의 분포를 보이는 성장에서 이탈하는 경우가 저온에서 발생한다. 이러한 비임의적인 분포를 보이는 성장을 하는 경우가 두 가지 현상에 의해 대표적으로 설명되고 있다. 즉, 상분리와 규칙 현상이다. 일종의 원자 응집(clustering) 현상인 상분리는 공용 간극(miscibility gap) 을 가지는 재료에서 나타나는 현상으로 AC 가 풍부한 상과, BC 가 풍부한 상으로 유도된다. 다른 임의의 분포로부터 이탈 현상인 규칙 현상은 수 격자 상수 거리의 주기를 가지고 특정한 결정학적 방향을 따라 조성이 변동이 되어 자발적인 초격자 구조를 형성한다. 이는 광학적, 전기적 성질에 중요한 영향을 미치게 된다.

상분리 현상과 규칙 현상은 열역학적으로 동시에 존재할 수 없는 현상이지만 최근에 연구에 의하면 이 두 현상이 동시에 존재하는 것이 관찰되어진다. 즉 열역학적으로 엔탈피 값이 양의 값을 보이는 경우 상분리 현상이 안정하고, 엔탈피 값이 음의 값을 보일 경우 규칙 현상이 안정한 상으로 존재한다.

상분리와 규칙 현상은 에피층에 결합으로 존재하게 되어 전하를 포획하는 자리로 역할을 하게 되어 이론적인 밴드갭 값보다 작은 밴드갭 값을 보인다. 이러한 결과는 상분리와 규칙 현상을 조절하는 연구를 통하여 다양한 밴드갭을 창출하는 소자를 구현할 수 있다. 또한 저온 성장을 통해 고온 성장 시 발생하는 계면의 문제와 성장의 어려움을 해결할 수 있다.

2. 실험방법

저압 MOCVD 장비를 이용하여 Fe가 도핑 된 반 절연성 (100) InP 기판 위에 InAlAs 층을 성장하였다. InAlAs 에피층의 성장속도는 대략 5.5~6.5 Å/s 다. 성장온

도는 이론적으로 상분리 현상이 존재하는 565 °C(A), 615 °C(C) 이고 상분리가 사라지는 이론적인 임계 온도 이상인 700°C(E)에서 성장하였다.

성장한 시편을 Bede 사의 DCXRD를 이용하여 결정학적 품질을 조사하고, 상분리와 규칙 현상을 거시적으로 연구할 수 있는 TEM 장비를 이용하여 박막의 결정 구조를 분석하였다.

MOCVD 로 저온에서 성장한 시편을 가지고 상분리 현상과 규칙 현상에 대한 열적 거동을 연구하기 위하여 열처리 실험을 행하였다. 규칙 현상의 조절을 위해 짧은 시간 열처리를 P 과압 분위기에서 행하였다. 열처리를 하기 위한 시편을 석영관 안에 P4 와 함께 첨가하여 진공처리를 하였다. P4 는 99.9999%의 순도를 가지고 있고 석영관 전체를 과압 시키기 위해 석영관의 전체 부피와 P4 의 양을 적절히 유지하였다. 확산 펌프를 사용하여 석영관 안의 진공을 10⁻⁶ 이하로 유지시켰다. 또한 상분리 현상을 조절하기 위해 장시간 열처리를 저온에서 행하였다. 이 경우 As 탈착으로 인한 표면을 보호하고 원자 확산을 쉽게 하기 위해 Zn 첨가제가 포함된 ZnAs₂를 함께 첨가하였다.

3. 실험 결과

A. 성장 후 관찰

각각의 성장 온도에서 성장한 시편을 DCXRD를 이용하여 분석한 결과에서 얻은 조성 값은 각각 0.535(A), 0.548(C), 0.52(E)이다. 반축폭 값은 C가 A 보다 작게 나타났다. E는 기판과 정합을 이루고 있기 때문에 이보다 훨씬 작은 값을 보일 것이다. 강도를 비교해 보면 반축폭과 반대의 경향을 보이는데 E,C,A의 순으로 크게 나타났다. 이러한 반축폭과 강도의 결과는 박막의 결정학적 품질이 E,C,A의 순으로 좋다는 것이다. 특히 A와 C는 모두 압축 응력이 걸려 있는데 DCXRD 결과를 보면 불일치 정도가 큰 C의 경우가 A보다 결정학적 품질이 좋게 나타나있는데 이는 불일치로 인한 전위이외에 다른 결정학적 품질을 저하시키는 요인이 존재한다는 것을 알 수 있다. 이는 TEM 으로 확인한 결과 상분리와 규칙 현상으로 인한 결과이다.

A와 C의 상분리의 차이를 보기 위해 그림 1에 평면에서 220B를 이용한 TEM 이미지 사진과 A 시편의 고분해능 사진을 보여준다. 상분리 현상을 비교하여 보면 A의 경우 상분리가 박막의 전체에 걸쳐 고르게 평면 형태로 관찰되었고 C의 경우 불연속적이고 상분리 사이의 계면이 불확실하게 존재하였다. 이미지 상에서 밝은 콘트라스트를 가진 상은 AlAs-rich한 영역이고 어두운 콘트라스트의 영역은 InAs-rich한 영역을 나타낸다. A에서 이들에 대한 두께는 각각 약 120 Å, 170 Å이고, C에서는 140 Å, 400 Å이다. 즉, 성장온도가 증가할수록 상분리의 주기가 길어지고 AlAs 영역보다 InAs 영역이 두껍게 형성된다. 저온에서 상분리의 주기가 짧아지기 때문에 상 계면이 많이 존재하게 되어 밴드갭의 감소가 발생한다. 700°C에서 성장한 E의 경우 어떠한 상분리 현상도 관찰되지 않는다. 이는 이론적인 임계온도의 계산 값과 일치하는 결과이다.

그림 2에 규칙 현상을 관찰하고자 보여준 [110] 정대축을 이용한 회절 패턴을 비교하여 보면 615°C에서 성장한 시편에서 규칙 현상이 가장 강하게 나타났고 고온이나 저온으로 갈수록 규칙 현상은 작아지는 경향을 보여 준다. 615°C에서 규칙 거동이 크나 밴

드갭의 감소량은 595°C에서 성장한 경우 더 크게 나타나는 것으로 보아 상분리로 인한 밴드갭의 감소량이 규칙으로 인한 감소량보다 훨씬 크다는 것을 알 수 있다.

B. 성장 후 열처리 실험 결과

상분리와 규칙 현상에 대한 열처리 실험을 통하여 밴드갭 조절을 위한 실험을 하였다. P 과압 분위기 하에서 3분간 행한 열처리를 통하여 최대 77 meV까지의 밴드갭 증가를 보였다. 그림 3은 880°C에서 3분간 열처리한 후 TEM을 이용하여 분석한 결과이다. 그림에서 보듯이 열처리로 규칙 현상이 제거되었으나 상분리 현상은 제거되지 않았다. 이 결과로 성장 시 규칙 현상으로 인한 밴드갭의 감소량은 77 meV 라는 것을 역으로 알 수 있다. 이러한 결과는 이론적으로 예상한 결과와 일치하는 결과로 규칙 현상은 layer-by-layer로 수 Å의 주기를 갖고 상분리는 TEM 결과에서 보듯이 100 Å 이상의 주기를 가지고 있다. 따라서 짧은 시간의 열처리에서 원자 이동거리는 수 Å의 정도에 불과하여 오직 규칙 현상 만이 사라진다.

상분리 현상에 조절을 위한 열처리 실험을 Zn 원자를 이용하여 행한 결과가 그림 4에 보여지고 있다. 이 실험은 650°C에서 2시간 열처리 한 결과이다. TEM 사진에서 보듯이 열처리로 상분리 현상이 완전히 제거된 것을 볼 수 있다. 그러나 Zn 원자의 확산으로 기판과의 계면에서 적층 결함이 존재한다는 것을 볼 수 있다.

이상의 열처리 실험에서 상분리 현상은 도펀트를 사용하여 조절할 수 있다는 것을 알 수 있으나 그에 따른 계면의 결함은 해결해야 할 과제이다.

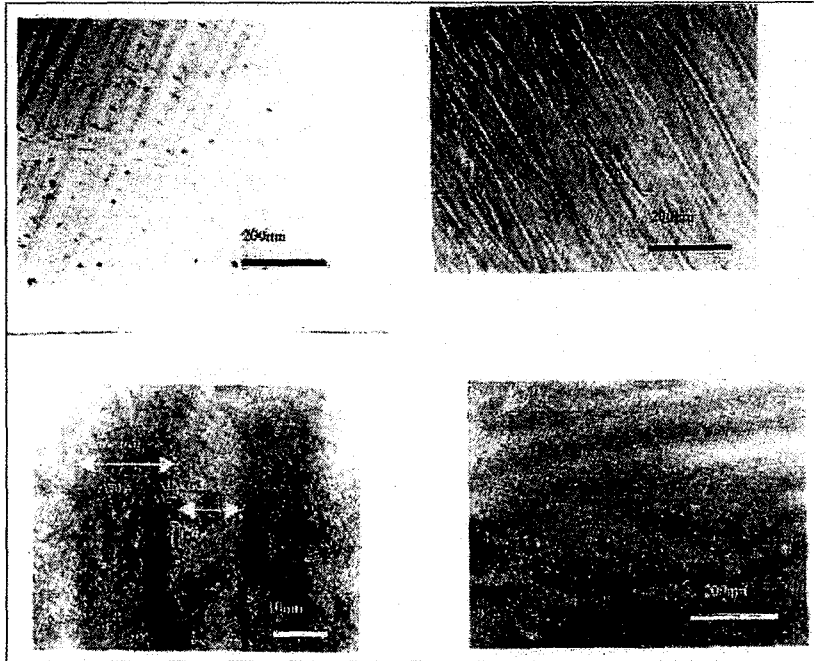


Fig. 1 Plan view $g=220$ TEM bright image of InAlAs grown at (a) 565°C (b) 615°C. (c)High-resolution. TEM of InAlAs grown at 565°C. (d) plan view $g=220$ TEM bright image of InAlAs grown at 700°C.

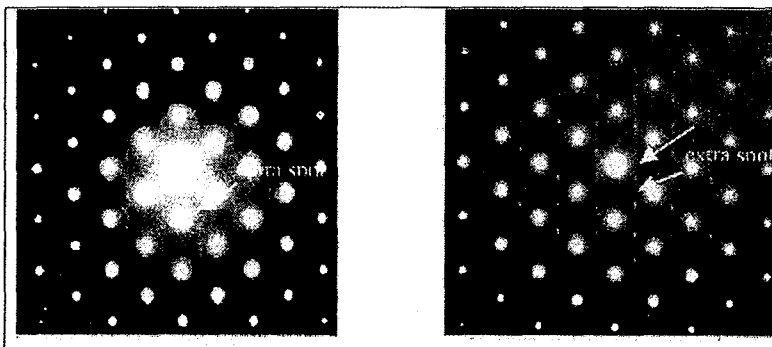


Fig. 2 [110] cross-section TED patterns obtained from InAlAs layers grown at (a) 565°C, (b) 615°C

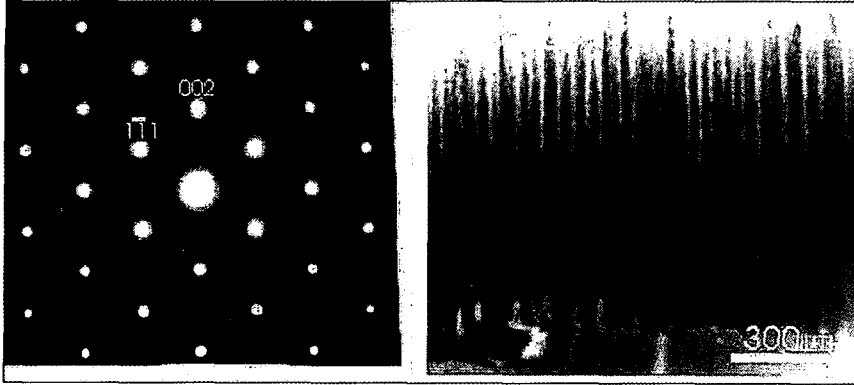


Fig. 3 The result of TED of 880°C, 3 min annealed InAlAs

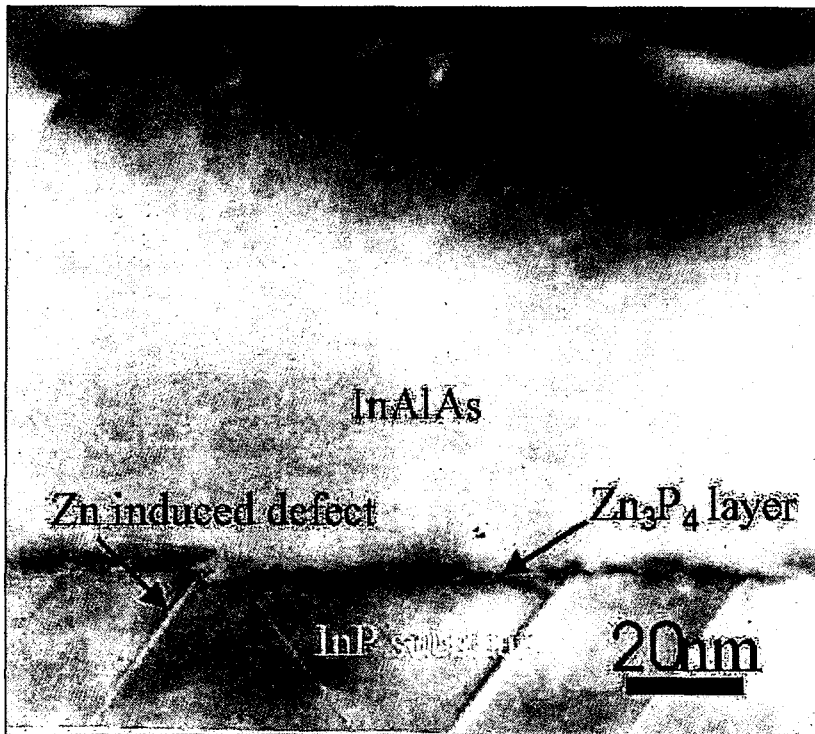


Fig. 4 The result of TEM image of 650°C, 2 hour annealed InAlAs