

## InGaN/GaN 다중 양자우물 구조에서의 In 응집 현상의 연구

### The Study of In Clustering Effects in InGaN/GaN Multiple Quantum Well Structure

조형균\* · 이정용\* · 김치선\*\* · 양계모\*\*

Hyung Koun Cho · Jeong Yong Lee · Chi Sun Kim · Gye Mo Yang

#### Abstract

InGaN/GaN multiple quantum wells (MQWs) grown with various growth interruptions between the InGaN well and GaN barrier by metal-organic chemical vapor deposition were investigated using photoluminescence, high-resolution transmission electron microscopy, and energy filtered transmission electron microscopy (EFTEM). The luminescence intensity of the MQWs with growth interruptions is abruptly reduced compared to that of the MQW without growth interruption. Also, as the interruption time increases the peak emission shows a continuous blue shift. Evidence of indium clustering is directly observed both by using an indium ratio map of the MQWs and from indium composition measurements along an InGaN well using EFTEM. The higher intensity and lower energy emission of light from the MQW grown without interruption showing indium clustering is believed to be caused by the recombination of excitons localized in indium clustering regions and the increased indium composition in these recombination centers.

**Key Words :** MQW, InGaN/GaN, TEM, EFTEM, In clustering

#### 1. 서론

GaN를 기반으로 하는 질화물 반도체는 청색, 녹색 발광 다이오드와 레이저 다이오드로 많은 연구 대상이 되고 있다 [1]. 활성층에 사용되고 있는 삼원계 화합물 InGaN의 밴드갭은 InN의 몰비에 따라 1.9 eV에서 3.44 eV까지 변화시킬 수 있다. 활성구조로 이용되고 있는 InGaN/GaN 다중양자 우물구조 (MQW)를 성장하는데 있어 성장 온도, In 조성, 우물층의 두께, 양자 우물층의 수 등의 변수는 실제 소자의 광학적, 구조적 특성에 상당한 영향을 주고 있다 [2,3].

지금까지 InGaN/GaN 다중양자 우물구조에서의 빛

의 발광은 In이 풍부한 영역에 국부적으로 제한되어 있던 엑시톤들의 재결합에 의해 발생되어, GaN 박막내에 존재하는 많은 결함에도 불구하고 강한 빛의 세기를 보인다고 보고되고 있다 [4,5]. 이러한 In 응집 현상은 스피노달 분해[6]로 인한 상분리[7] 또는 InGaN와 GaN 사이의 격자 불일치로 인한 변형 효과에서 기인한다. 다중양자 우물구조에서 관찰되는 In 응집현상에 대한 직접적인 증거는 투과전자현미경에서 관찰되는 어두운 콘트라스트 이미지의 영역 또는 에너지 분산 x-선(EDX)을 이용한 조성분석을 통하여 이루어졌다 [4]. 그러나, 투과전자현미경 사진에서 어두운 콘트라스트 이미지는 InN의 약한 결합 에너지로 인해 시편을 제작하는 중에 우선적으로 제거되는 InGaN층으로 부터도 관찰이 가능하고 또한 에너지 분산 x-선의 분해능은 실제 수 나노미터 크기의 In 응집 현상을 측정할 수 있을 정도로 좋지 않다. 따라서, 지금까지 이러한 기술적 제한으로

\* 한국과학기술원 재료공학과

\*\* 전북대학교 반도체과학기술학과

Fax: 042-869-4276

E-mail : jylee@mail.kaist.ac.kr

InGaN/GaN 다중양자 우물구조에서 관찰되는 In 응집 현상은 많은 논쟁의 여지를 남겨놓고 있으며 실제 In 응집 현상에서의 정확한 In 조성을 측정하는 것은 어렵다. 본 연구는 높은 In 조성을 가지는 InGaN 우물층과 GaN 장벽층 성장 사이에 간섭시간을 변화시켰을 때 관찰되는 광학적, 구조적 특성을 연구하였다. 또한 에너지 여과된 투과전자현미경(EFTEM)을 이용하여 InGaN 양자 우물층에서 관찰되는 In 응집 현상의 직접적인 증거를 제시하였다.

## 2. 실험

모든 InGaN/GaN 다중양자 우물구조가 유기금속 화학기상증착법(MOCVD)에 의해 25 nm의 GaN 완충층을 가진 (0001) 사파이어 기판위에 성장되었다. 6 주기의 InGaN/GaN로 이루어진 다중양자 우물구조는 2  $\mu\text{m}$  두께의 Si 도핑된 GaN 박막위에서 750  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 성장되었다. 다중양자 우물구조에서 In 조성은 고분해능 x-선 장비를 이용하여 완전 정합의 조건에서 계산되었다. 간섭시간이 없이 성장된 다중양자 우물구조에서의 InGaN의 In 조성은 30~33%의 값을 가진다. 또한 고분해능 x-선과 고분해능 투과전자현미경을 이용하여 구한 양자우물과 장벽층의 두께는 각각 15 Å과 85 Å이다. 본 실험에 사용된 모든 시료들은 간섭시간을 제외하고 모두 같은 성장 조건에서 성장되었다. 간섭시간은 0초에서 60초까지 변화시켰다. 성장된 시편들은 4 K의 저온에서 광학 투과 스펙트럼 (photoluminescence: PL)을 이용하여 광학적 특성을 조사하였고, 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 구조적 특성을 분석하였다. 고분해능 투과전자현미경 관찰을 위해서 200 kV에서 작동하는 JEOL JEM 2000EX를 이용하였고, 에너지 여과된 투과전자현미경 관찰을 위해서 Gatan 이미지 여과기가 달린 Philips CM300을 이용하였다. 에너지 여과된 투과전자현미경은 특정 원소의 에너지 손실값을 이용하여 각 원소에 대한 2차원 도식이 가능하도록 설계되었다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 각각 다른 간섭시간을 가지고 성장된 다중양자 우물구조에 대해 저온(4K)에서 측정된 PL 결과이다. 간섭시간이 증가함에 따라 PL 스펙트럼은 고에너지(단파장)쪽으로 지속적인 증가를 보인다. 또

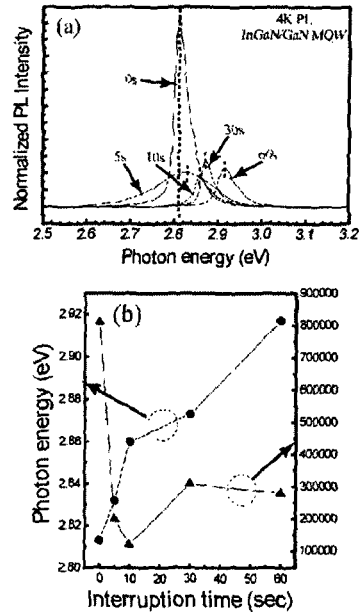


그림 1. (a) 다른 간섭시간들을 가지는 InGaN/GaN 다중양자층 구조에 대한 4K PL 결과 (b) PL의 위치와 강도에 대한 간섭시간의 영향.

Fig. 1. (a) 4 K PL spectra for InGaN/GaN MQWs with different growth interruption times and (b) PL peak position and emission intensity versus interruption time between  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  well and GaN barrier.

한 간섭시간이 없이 성장된 시편의 경우 간섭시간을 가지고 성장된 시편들에 비교하여 3배 이상 스펙트럼의 강도가 크게 관찰된다. 이러한 결과로부터 간섭시간 없이 양자우물과 장벽층을 연속적으로 성장할 경우 광학적 품질이 향상됨을 확인할 수 있다. PL 결과의 원인에 대한 구조적 원인을 조사해 보기 위해 고분해능 TEM을 이용하였다. 그림 2는 0, 5, 10, 30, 60 초 간섭시간을 가진 다중양자 우물구조로부터 얻은 이미지 사진들이다. 간섭시간이 없는 경우 InGaN 양자 우물층은 In 응집 현상과 관련이 있는 진한 어두운 형태의 콘트라스트가 관찰이 된다. 5 초 이상의 간섭시간을 가진 경우 이러한 콘트라스트의 이미지는 사라진다. 60 초 이상의 장시간의 간섭시간의 경우 InGaN 양자 우물층의 두께가 5 Å 미만으로 감소한다. 고 농도의 In이 포함된 InGaN 양자 우물층과 GaN 장벽층 사이에 큰 변형량은 양

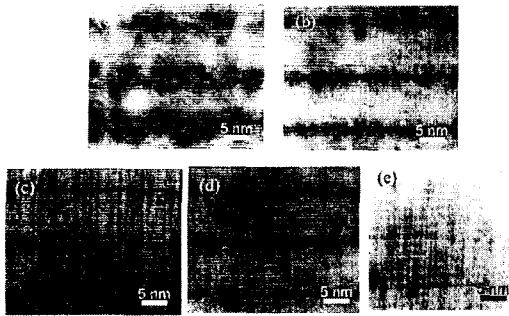


그림 2. 단면 TEM 명시야상 ; (a) 0 s, (b) 5 s, (c) 10, (d) 30, (e) 60초의 간섭시간을 가지고 성장된 다중우물 양자층 구조에서의 고분해능 사진.

Fig. 2. Cross-sectional HRTEM images obtained from MQWs grown with growth interruption of (a) 0 s, (b) 5 s, (c) 10, (d) 30, and (e) 60s. Because of the high magnification required for clear atomic scale images we have only reproduced a part of the 6 QWs grown.

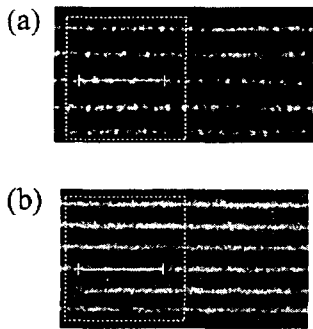


그림 3. EFTEM 이미지 사진 ; (a) 간섭시간이 없는 경우 (b) 5초의 간섭시간의 경우.

Fig. 3. EFTEM indium ratio maps of the MQWs with (a) no interruption (5 QWs) and (b) 5 s interruption (6 QWs), respectively. For no interruption, clear indium clustering is observed.

자 점과 같은 형태의 성장 거동을 가져 간섭시간이 없는 경우 In 응집 현상이 관찰이 된다. 그러나, 간섭시간을 가진 경우 변형은 열처리 효과에 의해 완화되어 이러한 In 응집 현상은 사라진다.

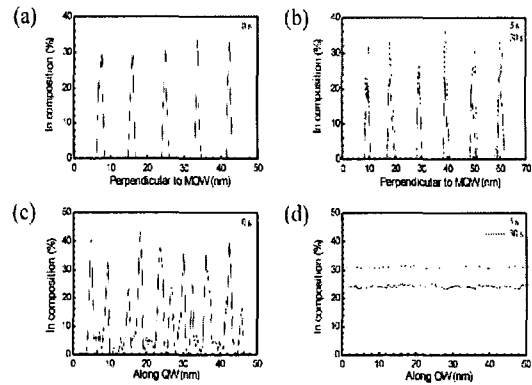


그림 4. EFTEM을 이용한 In 조성 분포 ; (a)와 (b)는 다중양자 우물구조를 가로질러 (c)와 (d)는 하나의  $In_xGa_{1-x}N$  층을 따라.

Fig. 4. The indium composition profiles (a) and (b) across the  $InGa_{1-x}N/GaN$  MQWs (the region marked with the dashed rectangle of Fig. 3), (c) and (d) along an  $In_xGa_{1-x}N$  well layer (the horizontal line of Fig. 3) using EFTEM.

TEM 시편제작 중에 발생할 수 있는 시편의 두께차에 의한 어두운 콘트라스트로부터의 오류를 줄이고 정확한 양자우물 구조에서의 In 조성을 측정하기 위해 EFTEM을 이용하여 실험을 수행하였다. 특히 이 방법은 시편의 두께차로 인한 문제와 회절 영향을 제거하였다 [8,9]. 그림 3은 EFTEM을 이용하여 간섭시간이 0과 5초를 가진 시료에서 얻은 In 비율에 대한 2차원 도식도이다. 간섭시간이 없는 경우 In 응집에 의한 강한 흰색의 콘트라스트를 관찰할 수 있다. 그러나, 5초의 간섭시간을 가진 경우 이러한 효과는 제거되고 고른 In 분포를 가진 양자 우물층이 형성되어 있다. 그림 4는 EFTEM을 이용하여 양자 우물 구조내에서 얻은 In의 정량적인 조성값을 보여준다. 그림 4(a)와 (b)는 다중양자 우물구조를 가로질러 얻은 값 (그림 3에 사각형 점선으로 표시된 영역)이고 그림 4(c)와 (d)는 양자 우물구조내의 한  $InGa_{1-x}N$  양자 우물층에서 양자 우물층을 따라서 구한 In의 조성이다. 그림 4(a)와 (b)에서 보듯이 5초의 간섭시간 동안에 양자 우물 구조내에서 평균 In 조성은 변화가 거의 없이 30%의 In 조성을 보여주고 있다. 그러나 30초 이상의 경우 평균 In 조성이 상당히 감소되어 있음을 확인할 수 있다. 그림 4(c)

는 간섭시간이 없는 경우 양자 우물층내에서 5 ~ 40 % 사이의 상당히 큰 In 분포의 변조를 보여준다. 그러나, 간섭시간이 있는 경우 고른 In 분포를 보여 주고 있다. 이러한 결과로부터 우리는 양자 우물구조 내에서 간섭시간이 없는 경우 In 응집이 형성되었음을 직접적으로 확인할 수 있다.

고분해능 TEM과 EFTEM을 이용하여 얻은 구조적 특성과 PL에서 얻은 광학적 특성을 연관지어보면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. (1) 같은 In 조성을 보이는 0 초와 5 초 사이의 간섭시간에도 불구하고 관찰되는 큰 스펙트럼 강도의 차이는 In 응집 현상과 관련되어 있다. 즉, 간섭시간이 없는 경우 관찰되는 국부적인 제한 효과가 큰 In이 풍부한 In 응집 지역에서의 엑시톤의 발산 효과가 클 것으로 기대되어 지기 때문이다. 또한 In 응집현상으로 인한 발산은 5 초의 간섭시간에 비해 같은 평균 In 조성에서도 불구하고 저에너지 (고 농도의 In)에서 스펙트럼이 관찰되도록 한다. (2) In 응집 현상이 관찰되지 않는 간섭시간 영역에서 간섭시간의 증가는 InGaN 양자 우물층의 열적 탈착 현상 (약한 InN 결합으로 인한)에 의한 In의 조성과 InGaN 양자우물 구조 두께의 감소로 지속적인 고에너지로의 이동을 유발한다.

#### 4. 결 론

PL, 고분해능 TEM, EFTEM을 이용하여 고 농도의 In 조성이 포함된 InGaN/GaN 다중양자 우물구조에의 간섭시간의 영향을 연구하였다. 간섭시간이 없는 경우 양자 우물층과 장벽층 사이의 불일치로 인한 변형에 의해 In 응집현상이 관찰되어지고, In 응집 현상은 PL의 발산 강도를 증가시키고 스펙트럼의 위치를 저에너지쪽으로 이동시킨다. In 응집 현상이 없는 간섭시간의 영역에서는 간섭시간이 약간 결합을 가지는 InN 결합을 탈착시켜 조성의 감소와 함께 양자 우물층의 두께를 감소시킨다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 사업 및 두뇌한국 21사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1]. F. A. Ponce and D. P. Bour, Nature (London) 386, 351 (1997)..
- [2]. S. Keller, B. P. Keller, D. Kapolnek, A. C. Abare, H. Masui, L. A. Coldren, U. K. Mishra,

and S. P. Den Baars, Appl. Phys. Lett. 68, 3147 (1996).

[3]. P. A. Grudowski, C. J. Eiting, J. Park, B. S. Shelton, D. J. H. Lambert, and R. D. Dupuis, Appl. Phys. Lett. 71, 1537 (1997).

[4]. Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. 70, 981 (1997).

[5]. S. Chichibu, K. Wada, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. 71, 2346 (1997).

[6]. K. Tachibana, T. Someya, and Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. 74, 383 (1999).

[7]. R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, and L. T. Romano, Appl. Phys. Lett. 70, 1089 (1997).

[8]. N. Sharma, P. Thomas, D. Tricker, and C. Humphreys, Appl. Phys. Lett. 77, 1274 (2000).

[9]. F. Hofer, W. Grogger, G. Kothleitner, and P. Warbichler, Ultramicroscopy 67, 83 (1997).