

InGaN/GaN 다중 양자우물 구조에서의 결정상 분리 현상 연구

이상준¹ · 김준오¹ · 김창수¹ · 노삼규^{1*} · 임기영²

¹한국표준과학연구원 전라기술연구부 양자점기술 국가지정연구실, 대전 305-600

²전북대학교 반도체과학기술학과, 전주 561-756

(2006년 11월 8일 받음)

양자우물의 두께가 다른 4종류의 $In_xGa_{1-x}N(x=0.15)/GaN$ 다중 양자우물 구조의 PL 스펙트럼을 분석하여 InGaN에서의 결정상 분리 현상을 조사하였다. 우물폭이 1.5 nm에서 6.0 nm로 증가함에 따라, PL 스펙트럼은 비대칭성이 점점 강해지는 이중 피크의 특성을 나타내었다. 곡선맞춤을 수행하여 분리한 2개의 피크를 분석하여, InGaN 우물에서의 부준위 천이에 해당하는 고에너지 피크의 세기는 줄어드는 반면, 상분리에 의하여 생성된 저에너지 피크의 강도는 점점 강해짐을 볼 수 있었다. 이것은 InGaN 우물에는 In 조성이 다소 다른 2개의 결정상이 존재하여, 우물폭 증가와 함께 InN 상분리가 강해지면서 In 조성이 큰 (In-rich) InGaN 결정상이 상대적으로 증대됨을 보여 주는 결과로 해석된다. 우물 두께가 6.0 nm인 시료에서는 저에너지 영역 (~ 2.0 eV)에서 또 하나의 피크가 관측되었는데, 이것은 GaN에서 잘 알려져 있는 결합에 기인한 황색준위 (YB)와 그 근원이 같은 것으로, InN의 상분리가 임계값 이상으로 발달하여 생성된 결합과 관련된 준위인 것으로 해석된다.

주제어 : InGaN/GaN, 다중양자우물, 발광 스펙트럼, 상분리, 황색 발광준위

I. 서 론

III-N 화합물 반도체 및 관련 이종접합 구조는 가시광에서부터 자외선에 이르는 광범위한 광전소자와 고효율-고주파수 전자소자에 아주 유용한 물질로 잘 알려져 있다. 이에 기초한 발광소자(light-emitting device, LED)와 레이저 다이오드(laser diode, LD)는 지난 10여 년간 지속적인 발전을 거듭하여 상용화에 성공하였으며, 최근에는 GaN 구조를 이용하여 테라헤르쯔(terahertz, THz) 전자기파 발생을 위한 양자폭포레이저(quantum cascade laser, QCL) 나 나노선(nano wire)에 관한 기초 연구도 활발하게 진행되고 있다 [1-4]. 특히, 양자점(quantum dot, QD)은 0차원(0 dimension, 0-D)계의 기초 물리학적 관심뿐만 아니라 LED, LD, 광검출소자(photodetector, PD)의 고효율화에 적합한 새로운 구조로서 많은 관심을 끌고 있다 [5-7]. 이러한 이유 때문에, 많은 연구자들은 QD의 성장기구 규명과 함께 다양한 방법을 도입하여 실용화 수준의 QD 구조 제작을 위한 노력을 계속하고 있다 [8, 9].

Damilano 등 [10]은 AlN 기판 위에 성장한 GaN QD가 오렌지색에서 청색에 이르는 발광이 가능함을 보여 준 바 있다. 그러나, 가시광에서 적외선에 이르는 보다 광범위한

영역에서 발광이 가능할 것으로 예상되고 있는 InGaN/GaN 계는 GaN/AlN 보다 상대적으로 응력(strain)이 작기 때문에 여러가지 방법으로(InGa)N QD를 실현하고자 하는 연구가 이루어지고 있다 [11]. InGaN에는 결정학적 비평형 상태 때문에 자발적으로 InN 결정으로 상분리(phase separation)가 일어남이 보고된 바가 있는데, 이러한 자발적 상분리를 적극적으로 이용하여 InN QD를 형성하고자 하는 연구가 시도되고 있다 [12, 13]. InN QD 제작에 앞서 본 연구에서는, InGaN/GaN 다중 양자우물(multiple quantum well, MQW) 구조를 이용하여 InGaN 우물폭(well width)이 변화할 때 InN 상분리 효과가 photoluminescence(PL) 스펙트럼에 미치는 변화를 조사한 기초 연구결과를 보고하고자 한다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 유기금속화학증착(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) 성장법을 이용하여 QW의 폭이 다른 4 종류의 $In_xGa_{1-x}N(x=0.15)/GaN$ MQW 구조를 제작하였다. (0001) sapphire(Al_2O_3) 기판을 사용하

* [전자우편] sknoh@kriss.re.kr

여 560°C 에서 25 nm의 저온 GaN 완충층(buffer layer)을 형성하고, 이어서 1130°C 에서 1 μm 두께의 GaN 에피층을 성장한 후, 10 주기의 InGaN/GaN MQW를 적층하였다. InGaN 우물 폭을 1.5 nm씩 증가시키면서 4 종류의 MQW 시료(1.5, 3.0, 4.5, 6.0 nm)를 제작하였는데, 이때 GaN 장벽 두께는 우물폭보다 충분히 두꺼운 7.5 nm로 고정하였다.

PL 측정은 폐쇄회로 액체헬륨 냉동기(10 K)가 장착되어 있는 가시광-근적외선 분광 시스템($f=3/4$ m)을 사용하여 수행하였으며, 이때 여기광원은 He-Cd 레이저($\lambda=325$ nm)를 이용하였다. GaAs 검출소자가 부착된 광증배관(photomultiplier tube, PMT)과 lock-in 증폭기로 신호를 처리하여 PL 스펙트럼을 얻었으며, 곡선맞춤(curve fitting)을 통하여 2개의 피크로 분리하여 신호를 분석하였다. InN 상분리에 의한 결정성의 변화를 관측하기 위하여, 4-crystal Ge(220) 단색광 장치가 부착되어 있는 고분해능 X선 회절법(x-ray diffractometry, XRD)(Philips X'pert MRD)을 이용하였다. (0002) 대칭 반사면에 대한 $\omega/2\theta$ -scan 결과로부터 역격자공간 분포도(reciprocal space mapping, RSM)를 취하여 결정성의 변화를 조사하였으며, (1015) 비대칭 회절면에 대한 역격자공간에서 분석한 격자 부정합(lattice mismatch)으로부터 수평방향의 평균 격자 상수를 계산하였다 [14].

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 InGaN 양자우물의 폭이 서로 다른 4개 MQW 시료(1.5, 3.0, 4.5, 6.0 nm)로부터 얻은 저온(23 K) PL 스펙트럼(실선)이다. 우물폭이 증가함에 따라 InGaN QW의 천이에 의한 PL 피크 에너지는 점진적으로 감소하고 있음을 볼 수가 있는데, 이것은 우물폭이 넓어짐에 따라 InGaN QW의 전도대/가전대 부준위(sublevel) 에너지가 하향/상승하는 QW의 일반적인 특성에 기인한 결과이다. 그러나, 우물폭이 넓어짐에 따라 PL 스펙트럼의 저에너지 영역이 우세해지는 비대칭성(asymmetry)이 점점 커지고 있음이 관측되었다. 이것은 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 에는 In 조성(composition, x)이 다소 다른 2개의 결정상이 존재하여 우물폭이 넓어짐에 따라 조성이 큰 결정상이 증대됨을 암시하는 결과로서, InN의 상분리(phase separation)로써 해석이

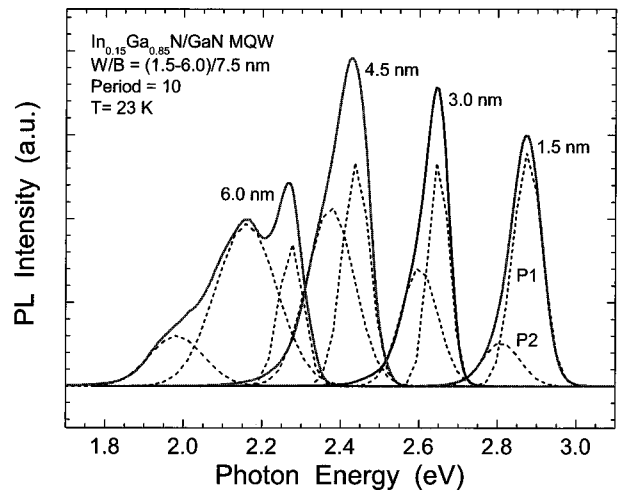


Fig. 1. PL spectra taken from 4 different InGaN/GaN MQW structures with well width of 1.5, 3.0, 4.5, 6.0 nm. The original spectra(solid lines) show asymmetric behavior overlapped by 2 peaks (dotted lines, P1/P2).

가능하다. 일반적으로, InGaN/GaN 청색 LED 구조에서 관측되고 있는 발광파장의 적색편이(red shift)는 InGaN 내의 InN 상분리 현상으로 설명하고 있는데, InGaN 내의 InN의 상분리는 결정학적 비평형 상태에 기인한 자발적인 과정으로 상분리에 의하여 형성된 InN는 QD와 유사한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다 [15, 16]. Fig. 1에는 PL 스펙트럼(실선)을 곡선맞춤(curve fitting)으로 분리(점선)한 2개의 피크(P1, P2)이 그려져 있다. PL 스펙트럼의 비대칭성은 2개의 피크의 중첩에 기인한 것임을 확인할 수 있으며, 두께가 증가함에 따라 저에너지 피크가 점진적으로 발달하고 있는 변화 모습을 분명하게 보여 주고 있는데, 이것은 우물폭이 증가함에 따라 InN 상분리 현상이 심화되면서 명목상의 In 조성(nominal composition, $x=0.15$) 보다 다소 높은(In-rich) InGaN 결정상이 많아지기 때문으로 해석할 수 있다. 특히, 우물 폭이 6.0 nm인 시료의 PL 스펙트럼에서는 저에너지 영역(~ 2.0 eV)에 또 하나의 피크가 나타나고 있음을 볼 수 있는데, 이것은 GaN에서 흔히 발견되는 결합준위로 알려진 황색 발광준위(yellow luminescence band, YB) [17]와 그 에너지 위치가 거의 일치하는 것으로 볼 때, InN 상분리가 임계수준 이상으로 발달하면서 생성된 결합준위로 판단된다.

Fig. 2(a)는 Fig. 1에서 곡선맞춤으로 얻은 2개 PL 피크(P1, P2)의 에너지를 우물폭의 함수로써 구성한 그래프이다. 고에너지 피크(P1)는 정상 InGaN($x=0.15$)의 천이에

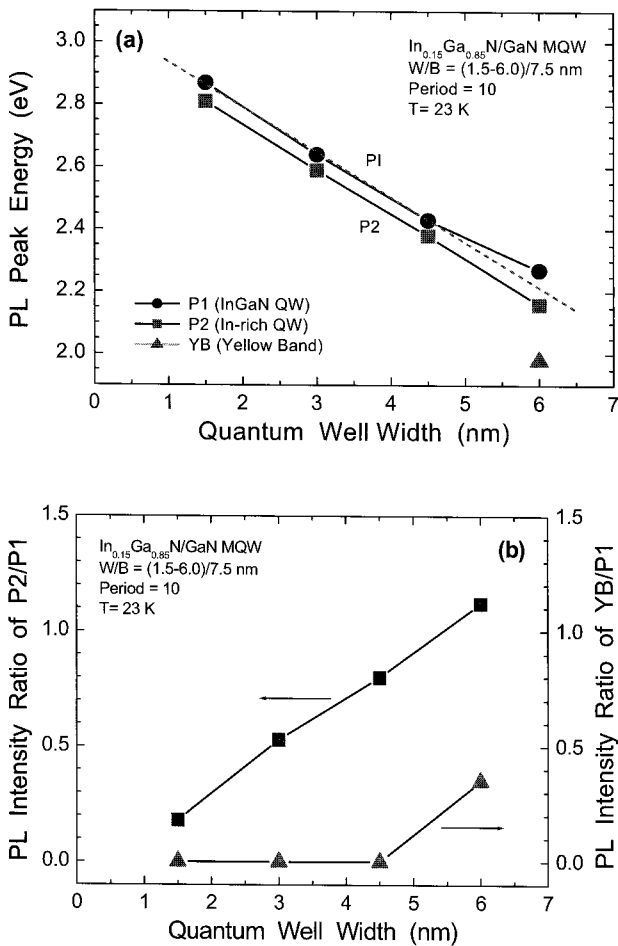


Fig. 2. (a) Plots for PL peak energies for 2 peaks(P1, P2) resolved from original spectra as a function of quantum well width. (b) Curves for PL intensity ratios of P2/P1(left scale) and YB/P1(right scale) as a function of quantum well width.

해당하는 것이며, InN 상분리가 개입된 저에너지 피크(P2)는 In-rich InGaN(x)0.15에 기인한 천이와 관련되어 있다. (일반적으로, $In_xGa_{1-x}N$ 와 같은 3원화합물에서 조성(x)에 대한 밴드갭 에너지의 변화 경향은 QW 구조에도 적용이 가능하다[18].) InGaN에는 자발적 InN 상분리에 의하여 2개의 상이 공존하고 있음을 알 수 있으며, 우물 폭이 넓어지면 성장시간의 증가 때문에 상분리 현상도 더 발달되는 것으로 판단된다. Fig. 2(a)의 곡선은 4.5 nm 이하까지는 대부분 결정성을 유지하지만, 6.0-nm 시료가 보여주는 바와 같이, InN 상분리가 임계수준 이상으로 발달하면 YB와 같은 결함을 생성하면서 Ga의 과잉으로 인한 미약한 에너지 증가가 일어날 수 있음을 보여 주고 있다.

Fig. 2(b)는 우물폭의 증가에 따른 상분리 효과의 발달

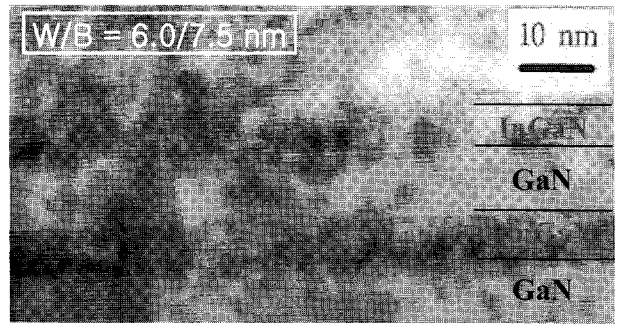
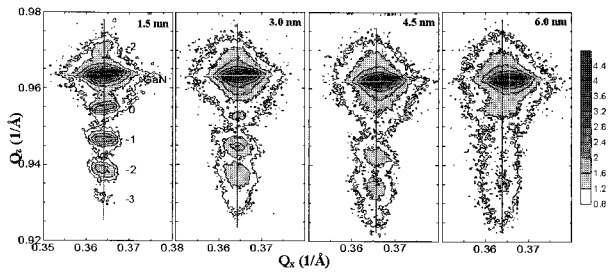


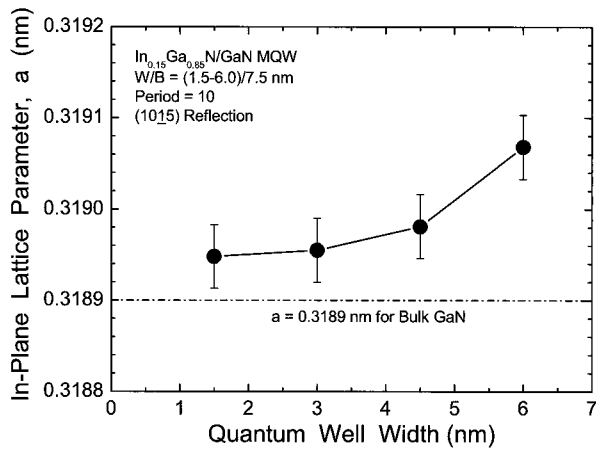
Fig. 3. TEM image for an InGaN/GaN MQW sample with the well/barrier width of 6.0/7.5 nm.

정도를 알아 보기 위하여, Fig. 1(a)의 곡선맞춤으로부터 얻은 정상 InGaN PL 강도에 대한 In-rich InGaN 피크(사각형) 및 YB(삼각형) 강도의 비(P2/P1, YB/P1)를 그려 놓은 그래프이다. 우물폭이 증가함에 따라 P2/P1의 상대 강도가 거의 선형적으로 증가하고 있음을 볼 수가 있는데, 이것은 InGaN 우물의 성장시간은 두께는 직접 비례하기 때문으로 해석된다. InN 상분리는 성장온도와 성장시간에 강하게 의존할 것은 분명하므로, 고온의 일정한 온도(1130°C)에서 성장한 InGaN의 상분리 발달 정도가 성장시간에 1차적으로 비례하는 관계를 보여 준 본 실험은 상당히 설득력 있는 결과인 것으로 판단된다. YB/P1 곡선이 보여 주고 있는 바와 같이, 4.5 nm 이하에서는 거의 관측되지 않았던 YB 피크가 6.0-nm 시료에서 갑자기 생성된 것은 우물폭이 6.0 nm 보다 작은 시료에서는 결정성을 유지하면서 미세한 상분리가 일어나지만, 상분리 정도가 임계수준을 넘어설 경우에는 비교적 많은 양의 InN 상분리가 형성되면서 결함을 생성할 수 있음을 보여 주는 결과이다. (10 nm 전후 크기의 InN precipitate는 InN-QD와 유사한 특성을 보이는 것으로 알려져 있으며 [15, 16], 1.5-6.0 nm 우물폭을 가지는 시료에서 관측한 본 연구 결과는 QD-like InN의 초기 형성과정을 보여 주는 결과이다.)

Fig. 3은 InN 상분리에 의하여 형성된 결정상을 직접 관측하기 위하여 시도한 6.0-nm 시료에 대한 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 사진이다. 상분리에 의한 InN 또는 In-rich InGaN로 추정되는 바탕과 구별되는 검고 작은 영상을 보여 주고 있으며, 정확하지는 않지만 3-5 nm 크기의 결정상이 임의분포하고 있음을 관측할 수 있었다. TEM 사진에서와 같이, 분리된 결정상이 임의분포할 경우에는 결정성과 격자상수에 영향을 미치기 때문에 고분해능 XRD로 그 평균적인 값을 결정할 수가



(a)



(b)

Fig. 4. (a) RSM profile for (0001)-reflection XRD obtained from 4 different InGaN/GaN MQW structures with the well width of 1.5, 3.0, 4.5, 6.0 nm. (b) Plot for in-plane lattice parameter determined by (1015)-reflection XRD as a function of the well width.

있음은 이미 보고한 바 있다 [14]. Fig. 4(a)와 (b)는 각각 우물폭이 서로 다른 4개의 시료에 대하여 (0002) 방향(대칭면)과 (1015) 방향(비대칭면)에 대하여 측정된 XRD 결과로부터 얻은 RSM 그래프와 평면 격자상수(in-plane lattice parameter, a)이다 [19]. Fig. 4(a)는 우물폭이 1.5 nm에서 6.0 nm로 커짐에 따라, InN 상분리가 발달하여 RSM의 퍼짐(broadening)이 점진적으로 증가하고 있고, 6.0-nm 시료에서는 급격히 넓어짐을 보여 주고 있다. Fig. 4(b)는 우물폭의 증가에 따라 개입된 상분리 InN에 의하여 발생한 수평방향의 변형(strain)으로부터 계산하여 얻은 격자상수의 변화를 보여주는 곡선이다. 우물폭이 1.5-4.5 nm인 시료들은 격자이완이 2.8% 이하로서 평균적으로 결정성을 유지하면서 완만한 변화를 보이는 반면, 6.0-nm 시료에서는 InN 상분리와 YB와 같은 결함이 생성됨에 따라 격자이완과 격자상수가 급격히 증가함을 보

여 주고 있다 [14, 20]. 이 변화 경향은 PL 스펙트럼에서 보여 준 상대강도(P2/P1)의 증가 및 YB의 발생과 잘 일치하는 결과이다.

IV. 요약 및 결론

InGaN에서의 상분리 현상을 연구하기 위하여, 양자우물의 폭이 다른 4종류의 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.15$)/GaN 다중양자우물 구조를 제작하고 PL 스펙트럼을 분석하였다. PL 스펙트럼은 우물폭이 1.5 nm에서 6.0 nm로 증가함에 따라 비대칭성이 점점 강해지는 이중 피크의 특성을 보여 주었다. 2중 피크로 곡선맞춤한 스펙트럼을 분석하여 InGaN 우물의 부준위 천이에 해당하는 고에너지 피크(P1)의 세기는 줄어드는 반면, 상분리가 개입된 저에너지 피크(P2)의 강도는 점점 강해짐을 볼 수 있으며, P2/P1의 상대강도는 우물폭에 대하여 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 InGaN QW에는 In 조성이 다소 다른 2개의 결정상이 존재하고 있어, 우물폭 (또는 성장시간)의 증가와 함께 InN 상분리가 발달하면서 In 조성이 다소 큰 InGaN 결정상이 증대된 결과임을 밝혔다. 또한, 우물 두께가 6.0 nm인 시료에서는 저에너지 영역에 새로운 피크가 관측되었는데, 이것은 InN 상분리가 임계수준 이상으로 발달하면서 생성된 결합준위로서 GaN 황색준위(YB)와 그 근원이 같은 것으로 해석하였다.

TEM 사진으로부터 InN 또는 In-rich InGaN로 추정되는 영상을 관측할 수가 있었으며, (0001) 대칭면과 (1015) 비대칭면에 대한 고분해능 XRD의 RSM 분포도와 평면 격자상수를 도출하여 우물폭에 따른 변화를 분석하였다. InN 상분리가 발달함에 따라 RSM의 퍼짐은 점진적으로 증가하고, 1.5-4.5 nm인 시료들의 격자이완은 결정성을 유지하면서 완만한 변화를 보이는 반면, 6.0-nm 시료에서는 InN 상분리와 YB와 같은 결함 생성에 따라 격자이완과 격자상수가 급격히 증가함을 보였다. XRD 분석은 PL 스펙트럼에서 보여 준 상대강도(P2/P1)의 증가 및 YB의 발생과 잘 일치하는 결과로서, 상분리에 의한 QD-like InN 연구에 기초 자료로 유용하게 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2001년도에 과학기술부가 지정한 양자점기술 국가지정연구실 사업(M1-0104-00-0127)의 일환으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] S. Nakamura and S. F. Chichibu, *Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes* (London, Taylor & Francis, 2000).
- [2] R. Ascazubi, I. Wilke, K. Denniston, H. Lu, and W. J. Schaff, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4810 (2004).
- [3] K. Kyhm, R. A. Taylor, J. F. Ryan, B. Beaumont, and P. Gibart, *J. Korean Phys. Soc.* **45**, S526 (2004).
- [4] S. G. Yu, T. W. Jeong, S. H. Lee, J. N. Heo, J. H. Lee, C. J. Lee, J. Y. Kim, H. S. Lee, Y. P. Kuk, and J. M. Kim, *J. Korean Vac. Soc.* **15**, 499 (2006).
- [5] F. Widmann, J. Simon, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouviere, N. T. Pelekanos, and G. Fishman, *Phys. Rev.* **B58**, R15989 (1998).
- [6] G. Bais, A. Cristofoli, F. Jabeen, M. Piccin, E. Carlino, S. Rubini, F. Martelli, and A. Franciosi, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 233107-1 (2005).
- [7] L. W. Ji, Y. K. Su, S. J. Chang, S. T. Tsai, S. C. Hung, R. W. Chuang, T. H. Fang, and T. Y. Tsai, *J. Vac. Sci. Technol.* **A22**, 792 (2004).
- [8] N. Preschilla, S. Major, N. Kumar, I. Samajdar, and R. S. Srinivasa, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1861 (2000).
- [9] P. R. Edwards, R. W. Martin, I. M. Watson, C. Liu, R. A. Taylor, J. H. Rice, J. H. Na, J. W. Robinson, and J. D. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4281 (2004).
- [10] B. Damilano, N. Grandjean, F. Semond, J. Massies, and M. Leroux, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 962 (1999).
- [11] B. Daudin, C. Adelmann, N. Gogneau, E. Sarigiannidou, E. Monroy, F. Fossard, and J. L. Rouviere, *Physica* **E21**, 540 (2004).
- [12] M.D. McCluskey, L.T. Romano, B.S. Krusor, D.P. Bour, N.M. Johnson, and S. Brennan, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1730 (1998).
- [13] R. Singh, D. Doppalapudi, T.D. Moustakas, and L.T. Romano, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1089 (1997).
- [14] Y. H. Kim, C. S. Kim, S. K. Noh, J. Y. Leem, K. Y. Lim, and B. S. O, *Sae Mulli* **43**, 82 (2001).
- [15] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 981 (1997).
- [16] K.P. O'Donnell, R.W. Martin, and P.G. Middleton, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 237 (1999).
- [17] I.-H. Lee, I. H. Choi, C. R. Lee, and S. K. Noh, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1359 (1997).
- [18] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors* (Chichester, John Wiley & Sons, 2005), pp.80-86.
- [19] D. Kapolnek, X. H. Wu, B. Heying, S. Keller, B. P. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1541 (1995).
- [20] H. Amano, T. Takeuchi, S. Sota, H. Sakai, and I. Akasaki, *Proc. Mater. Resear. Soc. Symp.* **449**, 1143 (1997).

Phenomenological Study on Crystal Phase Separation in InGaN/GaN Multiple Quantum Well Structures

S. J. Lee¹, J. O. Kim¹, C. S. Kim¹, S. K. Noh^{1*}, and K. Y. Lim²

¹*NRL on Quantum-Dot Technology, Division of Advanced Technology
Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-600*

²*Department of Semiconductor Science and Technology
Chonbuk National University, Jeonju 561-756*

(Received November 8, 2006)

We have investigated photoluminescence(PL) spectra of four $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}(x=0.15)/\text{GaN}$ multiple quantum well(MQW) structures with different well widths in order to study a phenomenon on crystal phase separation. The asymmetric behavior of PL spectra becomes stronger with increase of the well width from 1.5 nm to 6.0 nm, which indicates dual-peak nature. Analyzing the dual-peak fit PL spectra, we have observed that the intensity of low-energy shoulder peak rapidly becomes stronger, compared to that of high-energy peak corresponding to a transition in InGaN QW. It suggests that InGaN QW has two phases with tiny different In compositions, and that In-rich(InN-like) phase forms more and more relatively than stoichiometric InGaN($x=0.15$) phase by the InN phase separation mechanism as the QW width increases. PL spectrum of 6.0-nm sample shows an additional peak at low-energy region(~ 2.0 eV) whose energy position is almost the same as a defect band of yellow luminescence frequently observed in GaN epilayers. It may be due to a defect resulted from In deficiency formed with development of the phase separation.

Keywords : InGaN/GaN, Multiple quantum well(MQW), Photoluminescence, Phase separation, Yellow luminescence band

* [E-mail] sknoh@kriss.re.kr