

가시광 InGaAsP/GaAs 결정성장을 위한 상평형도 해석*

홍창희** · 조호성** · 오종환***

예병덕** · 황상구** · 배정철**

An Analysis of the Phase Diagram for the Crystal Growth of InGaAsP/GaAs in the Visible Region

Tchang-Hee Hong · Ho-Sung Cho · Jong-Hwan Oh
Beyong-Deok Yea · Sang-Ku Hwang · Jung-Chul Bea

Abstract

LPE장치를 이용하여 GaAs기판위에 InGaAsP층을 성장시키기 위해서는 In-Ga-As-P 4원화합물에 대한 정확한 상평형도 마련되어야 한다. 그런데, 단파장 InGaAsP/GaAs의 전체 파장영역에 대한 상평형도가 아직 보고되지 않은 실정에 있다. 그러므로, 본 연구에서는 용액과 고체성분의 분자분율사이의 관계를 구하기 위하여 InGaAsP/GaAs에 대한 열역학 상태방정식을 사용하여 이론적인 계산을 수행하였다. 또한 계산치와 Kawanishi등의 실험 data와 비교하여 본 결과 계산에 의하여 얻어진 상평형도가 LPE장치를 이용하여 InGaAsP/GaAs를 성장시키는데 적용될 수 있음을 알 수 있었다.

1. 머릿말

고도 정보화사회 발달과 더불어 정보의 고밀도 기록 및 재생을 할 수 있는 광정보 처리기술의 발전은 필연적이라 할 수 있다.

최근, 광정보처리의 핵심기술로 손꼽히는 광원으로서의 가시광 반도체레이저는 성능면에서 비약적 발전을 이루어, 콤팩트디스크 플레이어, 레이저 프린터, 바코드 리더(barcode reader)등에

* 본 논문은 한국학술진흥재단 '90지방대학 육성연구비 지원사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

** 韓國海洋大學

*** 韓國技研修院

활용되고 있다. 이러한 장치에 주로 사용되고 있는 반도체레이저는 발진파장이 $0.78\mu\text{m}$ (적색)인 AlGaAs/GaAs 레이저이다.

고밀도 정보기록용량과 고분해능을 얻기 위해서는 발진파장을 단파장화 할 수록 유리해지기 때문에 세계적으로 1980년대 초반부터 연구가 진행되고 있는 실정이다.^{1)~2)}

현재, 단파장용 반도체레이저의 재료로는 AlGaAsP/GaAs¹⁾, InGaAsP/GaAsP²⁾³⁾, InGaAsP/GaAs⁴⁾ 레이저등이 제안되어 활발하게 연구가 전개되고 있으며, 한편으로는 AlGaAs/GaAs 양자우물구조(quantum well) 레이저에 대한 연구도 상당한 수준에 이르고 있다.⁵⁾

이러한 추세에 따라 본 연구에서는 가시광대역의 반도체 레이저를 제작하기 위한 기초조사단계로 결정성장을 위한 격자정합조건(lattice matching condition)과 조성비에 따른 파장의 변화 및 굴절율 등에 관한 이론계산을 행하였다.

특히, 액상성장(LPE : liquid phase epitaxy)에 있어서는 용액의 몰분율(mole percent)과 고체 성분과의 관계에 의해 성장층의 특성이 결정되므로, 이를 위해서는 상평형도(phase diagram)가 마련되어야 한다. 그런데 InGaAsP/GaAs의 경우 아직까지 전파장 영역에 걸친 상평형도는 거의 마련되어 있지 않은 실정에 있으므로 본 연구에서는 이론 계산으로 부터 상평형도를 마련하였다.

또한 이 연구에서 마련된 상평형도의 결과치와 Kawanishi등이 실행한 실험치⁶⁾와 비교하여 보았으며, 그 결과 본 연구에서 행한 상평형도가 실제로 응용될 수 있음을 확인할 수가 있었다.

2. $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{GaAs}$ 의 상평형도 계산

LPE방법은 용매(In)중의 용질(InP, InAs, GaAs, GaP)들이 과포화되는 정도에 따라 기관에 석출되는 정도가 결정되며, 이 성장층들의 특성은 성장온도, 기관의 종류, 용질들 간의 상호작용 등 여러가지 파라미터에 의해 결정된다. 그러므로 본 연구에서는 원하는 성장층을 얻기위해 성장층의 조성을 결정할수 있는 상평형도의 계산은 수치해석법으로 행하였다.

2.1 조성비에 따른 격자정합조건

격자상수는 고체구성분자의 분자분율(mole percent)에 따라 선형적으로 변화한다는 Vegard의 법칙으로 부터 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ (이하 略InGaAsP)의 격자상수 $a(x, y)$ 는 다음 식으로 부터 결정되어 진다⁷⁾.

$$a(x, y) = xy \cdot a(\text{GaAs}) + x(1-y) \cdot a(\text{GaP}) + (1-x) \cdot y \cdot a(\text{InAs}) + (1-x) \cdot (1-y) \cdot a(\text{InP}) \dots\dots\dots (2.1)$$

여기서

$$a(\text{GaAs}) = 5.6530 \text{ \AA}, \quad a(\text{GaP}) = 5.4512 \text{ \AA}$$

$$a(\text{InAs}) = 6.0590 \text{ \AA}, \quad a(\text{InP}) = 5.8696 \text{ \AA}$$

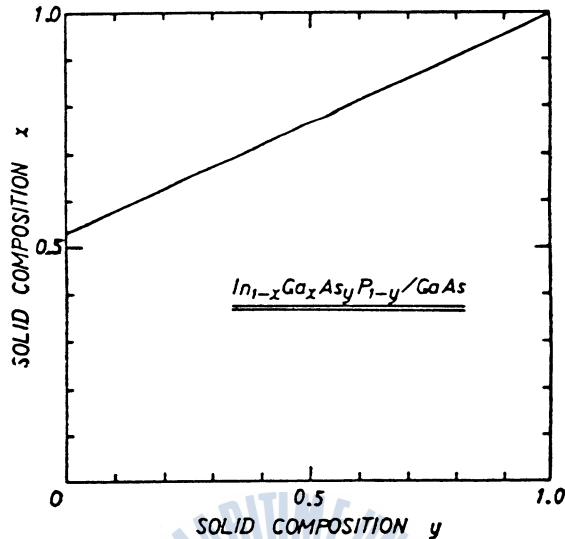


Fig. 1. InGaAsP가 GaAs기판과 격자정합을 이루기 위한 x와 y의 관계

이다.

(2.1) 식의 $a(\text{GaAs})$, $a(\text{GaP})$, $a(\text{InAs})$, $a(\text{InP})$ 는 GaAs, GaP, InAs, InP 각각의 격자상수이다.

$$a(x, y) = 0.1894y - 0.4184x + 0.0130xy + 5.8696(\text{Å}) \dots\dots\dots (2.2)$$

(2.2) 식에서 $a(x, y)$ 는 GaAs의 격자상수와 같아야만 하므로 GaAs기판과 InGaAsP 에피층이 격자정합을 이루기 위한 조건은 다음과 같다.

$$0.1894y - 0.4184x + 0.0130xy + 0.2166 = 0 \dots\dots\dots (2.3)$$

(2.3) 식에 의해 GaAs기판과 격자정합된 고체 조성비, x, y 의 관계가 그림1에 나타나 있다. 그림으로부터 y 의 증가에 따라 x 의 값은 선형적으로 증가하고 있음을 알 수가 있다.

2.2 조성비와 밴드갭 (Bandgap) 에너지와의 관계

실온에서의 InGaAsP의 밴드갭에너지 $E_g(x, y)$ 는 Moon 등에 의해⁸⁾ 2원화합물의 혼정으로부터 4원화합물로 확장시킨 다음식에 의해서 구해진다.

$$E_g = (1-y) \{ (1-x) E_g(\text{InP}) + x E_g(\text{GaP}) \} + y \{ (1-x) E_g(\text{InAs}) + x E_g(\text{GaAs}) \} - \delta E_g \dots\dots\dots (2.4)$$

(2.4)에서 δE_g 는 보우잉 팩터(bowing factor)이고 다음과 같다.

$$\delta E_g = \{ K_{\text{InGaP}}^{\text{III}} + (K_{\text{InGaAs}}^{\text{III}} - K_{\text{InGaP}}^{\text{III}}) \cdot y \} x(1-x)$$

$$x(1-x) \dots\dots\dots (2.5)$$

(2.4) 식과 (2.5) 식을 이용하여 밴드갭에너지 $E_g(x, y)$ 를 구하면 다음과 같고, 이식을 구하는데 사용된 각 E_g 와 K 의 값들은 표1과 같다.

$$E_g(x, y) = 1.35 + 0.672x - 1.091y + 0.758x^2 + 0.101y^2 - 0.157xy - 0.312x^2y + 0.109xy^2 \dots\dots\dots (2.6)$$

여기서 K_{InGaP}^{III} 등의 정수는 실험적으로 구해진 값들이다.

Table 1. 계산에 사용된 E_g 와 K

E_g (eV)		K	
InP	1.35	InGaP	0.758
GaP	2.78	InGaAs	0.446
INAs	0.36	InAsP	0.101
GaAs	1.43	GaASP	0.210

그림 2는 식(2.6)에 의해 계산된 고체조성비 y 에 따른 밴드갭에너지와 파장과의 관계를 나타낸다. 그림에서 InGaAsP/GaAs의 발진파장

대역은 $0.652\mu\text{m}$ 에서 $0.870\mu\text{m}$ 까지 변화시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

한 예로 그림 1과 그림 2로부터 반도체레이저 제작시 클래드(clad)층을 $0.67\mu\text{m}$, 활성층을 $0.78\mu\text{m}$ 로 하였을 경우 x 의 값은 각각 0.546, 0.813이고 y 의 값은 각각 0.075, 0.62임을 알 수가 있다. 그리고 이 경우의 밴드갭에너지차는 $\Delta E_g = 0.24\text{eV}$ 정도임을 알 수 있다.

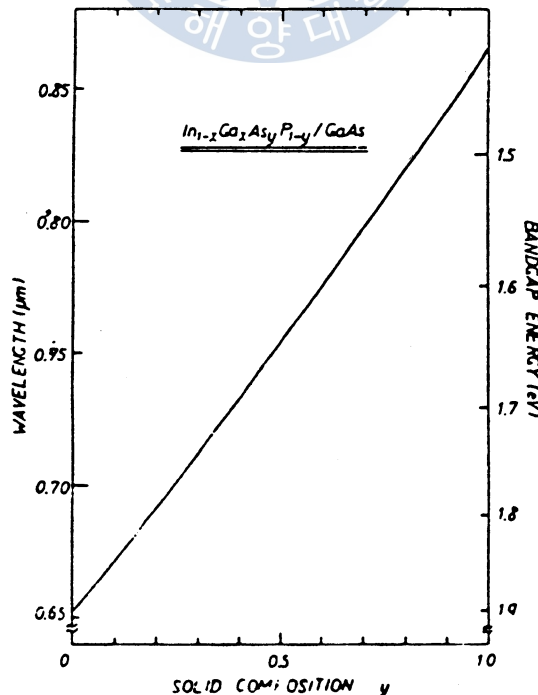


Fig. 2. y 값에 따른 밴드갭에너지와 파장과의 관계

2.3 InGaAsP/GaAs의 굴절율

이 연구에서 사용한 굴절율계산은 MSEO(Modified Single Effective Oscillator) 방법으로 굴절율 n 은 다음과 같이 주어진다¹⁰⁾.

$$n^2 - 1 = E_d/E_o + E^2 \cdot E_d/E^3 + \eta/\pi \cdot E^4 \times \ln[(E_f - E^2)/(E_g^2 - E^2)] \dots\dots\dots(2.7)$$

여기서

$E = h\nu$ (입사광의 에너지)

E_o : 기본 흡수영역에서의 SEO(Single-Effective-Oscillator)의 에너지

E_g : 밴드갭에너지

E_d : 분산에너지

$E_f : (2E_o^2 - E_g^2)^{1/2}$

$\eta = \pi E_d/2E_o^3 \cdot (E_o^2 - E_g^2)$

이다.

(2.7) 식에 사용된 E_o , E_d , E_g 값은 표2에 나타나 있다.

Table 2. 계산에 사용된 E_o , E_d , E_g 값¹⁰⁾

	E_o (eV)	E_d (eV)	E_g (eV)
GaAs	3.65	36.1	1.43
GaP	4.51	36.45	2.78
InAs	1.50	16.2	0.36
InP	3.39	28.91	1.35

그리고 InGaAsP/GaAs 결정에 관한 E_g , E_o , E_d 값은 2원결정에 대한 값을 내삽한 조성비 (x, y)의 관계로 구한다.

그림 3은 (2.7) 식에 의해 구한 값들의 예를 밴드갭에너지에 해당하는 파장과 입사되는 파장의 관계로 나타낸 것이다.

한 예로 그림 3에서 크래드층을 $0.67\mu\text{m}$ 로 하였을때 굴절율은 3.36이고, 활성층을 $0.78\mu\text{m}$ 으로

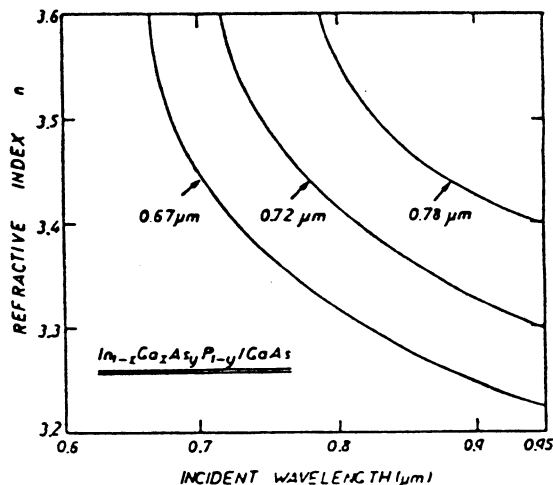


Fig. 3. 입사파장에 따른 굴절율변화

했을 경우, 3.62정도이고 굴절율의 차 $\Delta n=0.26$ 이 됨을 알 수가 있다. 이 값은 AlGaAs/GaAs 레이저의 $\Delta n=0.1\sim 0.2$ 에 비해 큰값이므로 광가둠(optical confinement) 효과의 면에 있어서 AlGaAs/GaAs 레이저보다 좋을 것으로 기대된다.

2.4 InGaAsP/GaAs의 상평형도

LPE 성장법으로 InGaAsP층을 GaAs기판에 성장시킬때 용액조성비와 성장시작온도, 과포화정도를 결정하기 위해서는 In-Ga-As-P 4원화합물의 정확한 상평형도가 마련되어야 한다. 한편, InGaAsP/InP의 상평형도는 이론적, 실험적으로 정확하게 구해져 있지만¹¹⁾, InGaAsP/GaAs의 전체 파장영역에 대한 상평형도 계산은 거의 이루어지지 않은 실정에 있다. 따라서 이 연구에서 이에 대한 계산을 수치해석 방법으로 계산하여, 그 결과를 Kawanishi등이 보고한 실험결과⁹⁾와 비교·검토하였다.

Ilegems등에 의해 개발된 ABCD형 4원화합물의 상평형도 계산방법¹²⁾을 도입하여 GaAs기판과 격자정합된 InGaAsP의 상평형도를 계산한 결과는 다음 식과 같다.

$$\begin{aligned}
 & EXP[1/RT\{-\Delta H_F^{13} + T \cdot \Delta S_F^{13} + RT \ln(x(1-y)/4) + M_{13}^I \\
 & + \alpha_{12}^S \cdot (1-x)^2 + \alpha_{34} \cdot y^2 - \alpha_c \cdot (1-x)y\}] - x_1^I \cdot x_3^I = 0, \\
 & EXP[1/RT\{-\Delta H_F^{14} + T \cdot \Delta S_F^{14} + RT \ln(xy/4) + M_{14}^I + \alpha_{12}^S \cdot (1-x^2) \\
 & + \alpha_{34}^S(1-y)^2 - \alpha_c \cdot (1-x)(1-y)\}] - x_1^I \cdot x_4^I = 0 \\
 & EXP[1/RT\{-\Delta H_F^{23} + T \cdot \Delta S_F^{23} + RT \ln((1-x)(1-y)/4) \\
 & + M_{23}^I + \alpha_{12}^S \cdot x^2 + \alpha_{34}^S \cdot y^2 - \alpha_c \cdot xy\}] + x_2^I \cdot x_3^I = 0 \dots\dots\dots (2.8)
 \end{aligned}$$

여기서

$$\begin{aligned}
 \Delta H_F^I &= T_F \Delta S_F^I \\
 M_{ij}^I &= \alpha_{ij}^I [0.5 - x_i^I(1-x_j^I) - x_j^I(1-x_i^I)] + (2x_j^I - 1) \sum_{k=1}^4 \alpha_{ik}^I x_k^I + (2x_j^I - 1) \sum_{k=1}^4 \alpha_{ik}^I \alpha_{jk}^I + \\
 & \sum_{k=1}^4 \sum_{m=1}^4 \alpha_{km}^I x_{km}^I x_m^I \quad (\text{단, } i \neq j \neq k \neq m) \dots\dots\dots (2.9)
 \end{aligned}$$

로 정의된다.

(2.8), (2.9) 식에 사용된 ΔS_F^I , T_F^I , α_{ij} 는 각각 2원화합물 i, j의 엔트로피(entropy), 용해온도, 그리고 i와 j원소의 상호작용계수(interaction parameter)를 나타낸다. 그리고 α_c 와 고체 상호작용 계수 α_{ij} 는 참고문헌(12)에 정의된 것을 사용하였다. (2.8) 식에서 x_i 의 첨자 1, 2, 3, 4

는 각각 Ga, In, P, As를 나타낸다.

이 수식계산에서 결과치를 좌우하는 상호작용 계수는 문헌에 따라 다소의 차이를 보이고 있는데, 이 연구에서는 Perea등이 사용한 계수¹³⁾들을 이용하였다. 계산결과를 그림 4, 5, 6에 나타내었고, 이 그림들은 각각 고체조성비 y 에 따른 Ga, As, P의 원자분율을 나타내고 있다.

그림으로 부터 $y=0.7$ 이상의 영역에서는 계산이 불가능 하다는 것을 알 수 있다. 이것은 본 연구에서는 In을 용매로 가정하였기 때문에 생겨난 것으로, 그림 4에서 보여주는 바와 같이 y 의 값이 증가할수록 Ga의 원자분율이 급격히 증가하고 있으므로 $y>0.7$ 인 영역에서는 Ga을 용매로 하여 제어해야만 한다는 사실을 알 수 있다.

동일한 방법으로 상평형도를 여러가지 상호작용계수를 사용하여 계산하고 그 결과는 Kawanishi 등이 구한 실험데이터와 비교하였다. 그림 7에 사용된 상호작용계수는 Perea¹³⁾, Nakajima¹⁴⁾, Cremoux¹⁵⁾등에 의해 구해진 값을 사용하였다.

그림 7로부터 Perea에 의한 상호작용계수가 실험치와 근접하고 있음을 알 수 있다. 그리고 계산치와 이론치와의 불일치는 GaAs기판과 InGaAsP의 열팽창계수가 다르기 때문에 완전한 격자정합조건으로 계산된 값과는 차이를 보이는 것으로 생각된다¹⁶⁾. 따라서 반도체레이저 제작을 위한 성장에서는 이러한 현상에 대한 고려가 뒤따라야 할 것으로 생각된다.

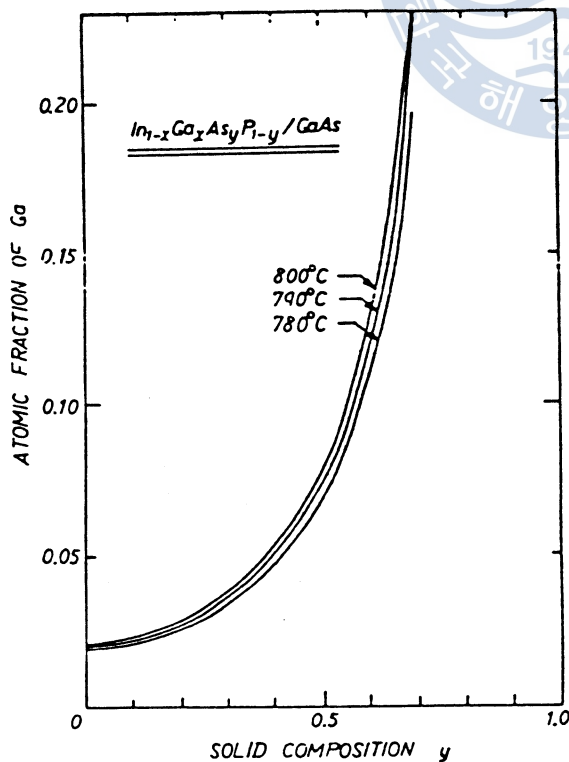


Fig. 4. 고체조성비 y 에 따른 Ga의 원자분율

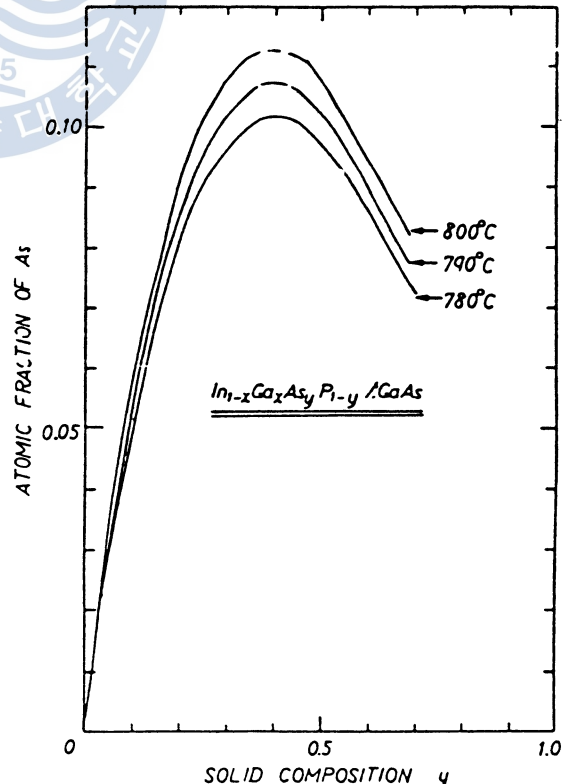


Fig. 5. 고체조성비 y 에 따른 As의 원자분율

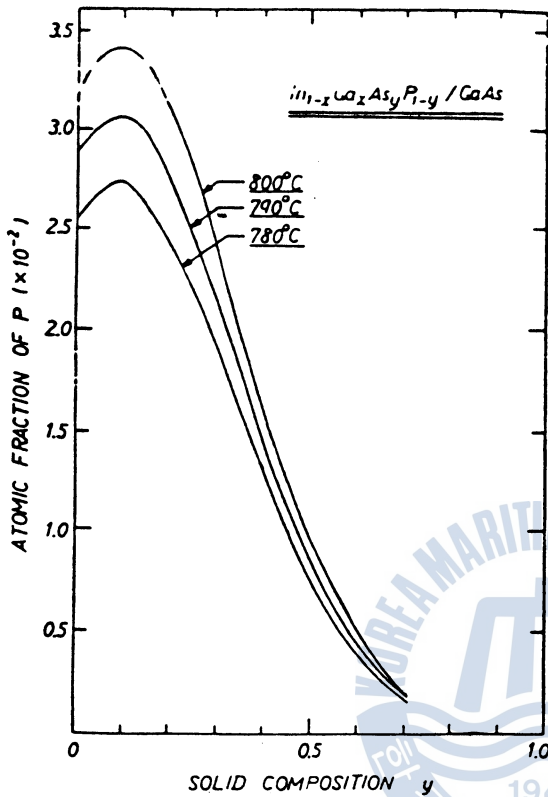


Fig. 6. 고체조성비 y에 따른 P의 원자분율

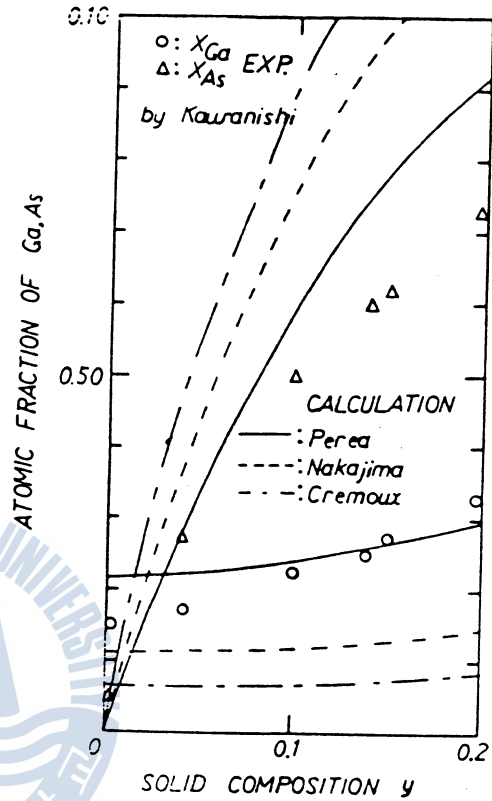


Fig. 7. 상호작용계수에 따른 계산치와 Kawanishi의 실험치와의 비교

3. 맺음말

이 연구에서는 GaAs를 기판으로 하는 InGaAsP층을 성장하기 위한 기초자료를 마련하기 위하여 격자정합조건과 파장변화 및 굴절율등에 관해 이론적으로 해석을 하였다.

이론계산을 통해 크래드층을 $0.67\mu\text{m}$, 활성층을 $0.78\mu\text{m}$ 로 하였을 경우에 대하여 고찰하면, y의 값이 각각 0.075, 0.62임을 알 수 있었다. 또한 밴드갭에너지 차 $\Delta E_g = 0.24\text{eV}$ 이고, 굴절율차 $\Delta n = 0.26$ 정도임을 확인할 수 있었다. 특히 LPE성장을 위해서는 고체-액체간의 열역학적 평형상태가 중요하므로 열역학 상태방정식으로부터 상평형도를 마련하였다. 이 결과치는 Kawanishi등의 실험치와 비교하였고, Perea의 상호작용계수를 써서 계산한 값이 실험치와 근접함을 확인할 수 있었다.

이 연구에서 마련한 상평형도를 토대로 LPE성장을 실행하면 성장조건에 관한 자료도 쉽게 얻어질 것이고, 장차 이러한 자료는 가시광대역의 반도체레이저제작을 위하여 유용하게 쓰여질 것으로 기대된다.

參考文獻

- 1) M. Kazumura, I Ohta, and I. Termoto "Feasibility of the LPE growth of $(Al_x Ga_{1-x})_y In_{1-x-y} P$ on Ga-As substrate", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 22, pp. 654-657, Apr. 1983.
- 2) A. Fujimoto, H. Yasuda, M. Shimura, and S. Yamashita, "Very short wavelength (621.4nm) room temperature pulsed operation of InGaAsP lasers", Jan. J. Appl. Phys., Vol. 22, pp. L488-L490, Aug. 1982.
- 3) S. Fujii, S. Sakaki, and M. Umemo, "Room temperature operation of visible ($\lambda=658.6\text{nm}$) InGaAsP DH laser diodes on GaAsP", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 24, pp. L551-L552, July 1985.
- 4) S. Mukai, H. Yajima, and J. Shimada, "Fabrication and visible-light-emission characteristic of room-temperature-operated InGaAsP DH diode laser grown on GaAs substrates", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 20, pp. L729-L732, Oct. 1981.
- 5) H. Iwamura, Y. Saku, Y. Hirayama, Y. Suzuki, and H. Okamoto, "Near room temperature CW operation of 660nm visible AlGaAs multi quantum well laser diodes grown by molecular beam epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp. 911-913, Dec. 1985.
- 6) H. Kawanishi, and T. Suzuki, "LPE growth of GaInAsP on (100)GaAs by two-phase-solution technique", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 23, No. 1, pp. L52-L54, Jan. 1984.
- 7) R. E. Nahory, M. A. Pollack, W. D. Johnston, Jr., and R. L. Barns, "Band gap versus composition and demonstration of Vegard's law for $In_{1-x} Ga_x As_y P_{1-y}$ lattice matched to InP", Appl. Phys. Lett., Vol. 33, pp. 659-661, Oct. 1978.
- 8) R. L. Moon, G. A. Antypas, and L. W. James, "Bandgap and lattice constant of GaInAsP as a function of alloy composition", J. Electronic Materials, Vol. 3, pp. 635-644, 1974.
- 9) A. Onton, M. R. Lorenz, and W. Reuter, "Electronic structure and luminescence process in $In_{1-x} Ga_x P$ alloys", J. Appl. Phys, Vol. 42, pp. 3420-3432, Aug. 1971.
- 10) Semiconductor and Semimetals, Vol. 3, Academic Press.
- 11) E. Kuphal, "Phase diagrams of InGaAsP, InGaAs and InP lattice-matched to(100) InP", J. Crystal Growth, Vol. 67, pp. 441-457, 1984.
- 12) M. Ilegems, and M. B. Panish, "Phase equilibria in III-V quaternary systems-application to Al-Ga-P-As", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 35, pp. 409-420, 1974.
- 13) E. H. Perea, and C. G. Fonstad, "Phase diagram calculation for $In_u Ga_{1-u} P_v As_{1-v}$ lattice matched to (111-B) InP, in the temperature range 600-660°C", J. Appl. Phys., Vol. 51, No. 1, pp. 331-335, 1980.
- 14) K. Nakajima, T. Kusunoke, K. Akita, and T. Kotani, "Phase diagram of the InGaAsP quaternary system and LPE growth conditions for lattice matching on InP substrates", J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 125, No. 1, pp. 123-127, 1978.
- 15) B. D. Cremoux, "The crystallization Path: A way to the $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$ phase diagram", IEEE. J. Q. E. QE-17, No. 2, pp. 123-127, Feb. 1981.
- 16) K. Kishino, Y. Koizumi, A. Yokochi, S. Kinoshita, and T. Tako, "0.67 μm room temperature operation of GaInAsP/AlGaAs laser on GaAs prepared by LPE", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 23, pp. L740-L742, Sep. 1984.

