

## ZnSSe:Te계 청 - 녹색 발광다이오드의 고효율화 및 장수명화에 관한 연구

· 이 흥 찬\*, 이 상 태\*\*, 이 성 근\*\*\*, 김 윤 식\*\*\*

### Study of High-efficiency and Long-lived Blue - Green Light Emitting Diodes Using ZnSSe:Te System Grown by MBE

Hong Chan Lee, Sang-Tae Lee, Sung Geun Lee, Yoon-Sik Kim

\* Tottori University 대학원 전기전자공학과

\*\* 한국해양대학교 운항시스템공학부

\*\*\* 한국해양대학교 전기전자공학부

**Abstract:** We have investigated the optical properties of Te-doped ZnSSe:Te epitaxial layers grown on (100) GaAs substrates by molecular beam epitaxy. The Te-doped ternary specimen shows strong blue or green emission (at 300K) which is assigned to  $Te_1$  or  $Te_n$  ( $n \geq 2$ ) cluster bound exciton. Bright green and blue light-emitting diodes (LEDs) have been developed using ZnSSe:Te system as an active layer. The green LEDs exhibit a fairly long device lifetime ( $>2000$  h) when operated at 3 A/cm<sup>2</sup> under CW condition at room temperature. It is confirmed that the Te-doping induced "crystal-hardening effect" plays a significant role in both efficient and strong suppression of the optical device degradation.

**Key words:** Blue, Green, Light Emitting Diode, ZnSSe:Te, Molecular Beam Epitaxy

#### 1. 서 론

20세기가 전자(電子)의 시대라면 21세기는 광자(光子)의 시대라고 규정될 만큼 광산업이 21세기 디지털 경제시대의 총아로 급부상과 아울러 광산업은 정보화 시대를 선도하는 전자, 정보, 통신산업에 미치는 영향이 절대적일 뿐만 아니라 에너지, 의료를 포함한 거의 모든 산업 영역이 광기술을 바탕으로 날로 새롭게 바뀌어 가고 있으며, 환경친화적 산업이자 고부가가치의 선진국형 산업이다<sup>[1]</sup>.

가시광 발광다이오드(LED: Light Emitting Diode)는, 그 용도에 있어서 최근에 급속히 사용이 증가하는 휴대폰 Back Light, 자동차 계기판 및 정지램프, 교통신호기, 대면적 Full-color화 패널, 바이오 테크놀로지, 의료용 기기 등에 이용되고 있다. 또한, 백열전구 및 형광램프 대체용으로 일반조명에 응용하고자하는 움직임이 최근 확산

되고 있다. LED는 내구성, 장수명성, 경량소형화 등의 장점과 거대한 시장규모로부터, 에너지 절약의 관점에서 고효율 LED의 개발에 대한 기대가 크다<sup>[2]</sup>.

II-VI족 화합물 반도체인 ZnSe에 미량 첨가(doping)한 Te은 전기음성도가 모체원자 Se에 비해 작아서, Te을 중심으로 hole 및 electron [즉, 여기자(exciton)] 을 속박(trap)하는 속박여기자 상태를 형성하며, Te은 발광센터로써 역할을 한다. 하지만 ZnSe:Te은 저온영역에서는 강한 발광 특성을 나타내지만, 실온(300 K)에서 발광특성이 매우 약하다<sup>[3]</sup>. 그 원인으로는 Te 성분(composition)의 증가에 따른 GaAs 기판(substrate)과의 격자부정합(lattice mismatching)이 증가, 이로 인해 결정성이 악화되는 문제점이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해, S를 첨가하여 기판과 격자정합(lattice matching)한 상태에서 실온에서 강한 발광특성을 얻을 수 있었으며, 또한

Te성분의 제어가 가능하게 되었다.

본 논문에서는, ZnSSe:Te 박막의 기초적인 광학적 특성, 그리고 LED의 고효율화 및 장수명화에 관한 연구결과를 소개하고자 한다.

## 2. 실험 과정

MBE(molecular beam epitaxy) 장비를 이용하여 n'-GaAs (100) 기판 상에 이하의 각 박막(thin film) 및 LED를 성장·제작하였다. 사용한 원료로는 Zn(6N), Se(6N), ZnS(6N), Te(6N), Mg(6N), ZnTe(6N)이고, n형 dopant로는  $ZnCl_2$ , p형 dopant로는 radio-frequency (RF) plasma source에 의한 active nitrogen이 각각 사용되었다. 각 샘플의 성장온도( $T_{sub}$ )는 230°C이다.

□ 박막형 (epitaxial thin film) 샘플

- ZnSe:Te (Te: 0.2 - 4.2 %)
- ZnSSe:Te (Te: 0.4 - 7.4, S: ~11 %)

□ ZnSSe:Te/ZnMgSSe DH구조 LED

- 청색 LED (Te: ~0.5, S: ~6 %)
- 청-녹색 LED (Te: 2 - 3, S: ~11 %)
- 녹색 LED (Te: 4 - 5, S: ~11 %)

박막형 샘플의 광학적 특성(optical property)을 평가하기 위하여 PL(photoluminescence) 및 PLE(PL-excitation) 측정을 실시하였다. 결정성 평가를 위해 2결정 X선 회절(double crystal X-ray diffraction: DCXRD) 측정과, 각 샘플의 원소성분의 분석을 위해 EPMA(electron probe micro analysis) 장비를 사용하였다.

LED의 특성을 고찰하기 위해 EL(electroluminescence),  $I$ - $V$ (current-voltage) 특성,  $C$ - $V$ (capacitance-voltage) 특성,  $I$ - $L$  (current-optical output power) 및 aging 시험 등을 실시하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 결정성의 비교

ZnSe:Te 및 ZnSSe:Te의 DCXRD 측정결과, 격자정수(lattice constant) 와 FWHM(full-width at half maximum)의 Te성분에 의한 변화를 그림 1에서 나타내고 있다. 그림 1(a)에서, ZnSe:Te 경우는 Te doping량을 증가시키기에 따라 격자정수가 커지게 되고, 이로 인해 GaAs기판과의 격자부정합률이 증가한다. 그림 1(b)의 결정성을 보여주는 FWHM(>500 arcsec)이 증가, 즉 결정성이 악화

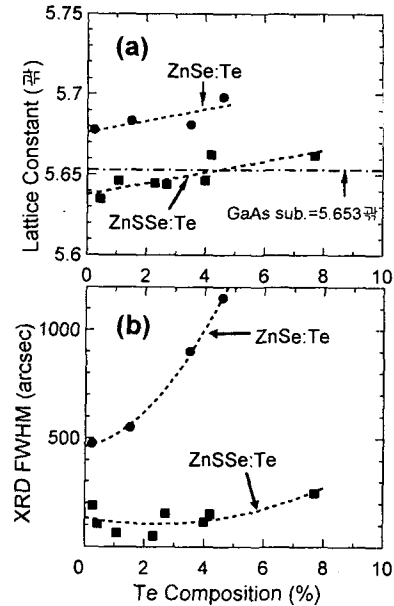


Fig. 1 Lattice constant and XRD FWHM in ZnSe:Te and ZnSSe:Te epilayers as a function of Te composition.

됨을 보여준다.

이러한 문제 해결을 위해서, S (~11 %)를 도입하여 Te doping을 제어함으로써 GaAs와 격자정합이 좋은 ZnSSe:Te 박막을 얻을 수가 있었다 [그림 1(a)]. 또한 그림 1(b)에서 보여주는 것과 같이 Te성분을 증가시켜도 결정성(FWHM<200 arcsec)이 매우 좋음을 알 수 있다.

따라서, ZnSSe:Te 경우는 Te 성분 영역 5% 이하에서 좋은 결정성을 가지고 있고 동시에 Te doping 제어가 매우 용이함을 알 수 있다.

### 3.2 광학적 특성

ZnSe:Te 및 ZnSSe:Te의 발광(radiative carrier recombination process)특성을 고찰하기 위해 온도 11 - 300 K까지 PL 실험을 실시하였다. 그림 2는 대표적으로 Te 성분이 0.4% 및 4.2%인 ZnSSe:Te의 PL 온도의존성을 나타낸다.

Te성분이 0.4 %인 샘플은 실온에서 2.72 eV peak (A)를 가진 청색의 발광특성을 보여준다. 이 발광은 ZnSc:Te경우는 볼 수 없는  $Te_1$  속 박여기자에 의한 발광( $Te_1$  발광)으로 생각된다<sup>[4]</sup>. 그리고, Te농도가 높은 Te=4.2 %의 경우에도 강한 녹색의 발광 (B, 2.48 eV)을 얻을 수가 있다. 이것은  $Te_n$  ( $n \geq 2$ ) cluster 속박여기자에 의한 발광( $Te_n$  cluster 발광)에 의한 발광이라 생각된다<sup>[5]</sup>.

다음으로, Gaussian fitting에 의하여 각 PL 스펙트럼을 피크 분리, 각 발광의 적분강도를 Arrhenius plot한 후, 활성화 에너지(thermal activation energy)를 구하였다.  $Te_n$  cluster 발광(green band, B) 및  $Te_1$  발광(blue band, A)의 활성화 에너지는 각각  $\Delta E_{Te_n} = 260 = 20$  및  $\Delta E_{Te_1} = 43 \pm 15$  meV의 값을 구하였다.

일반적으로, 이 활성화 에너지는 배치좌표(configuration coordinate energy diagram)에서 포텐셜 장벽(potential barrier)과 직접적

으로 관계가 있다.

배치좌표는 반도체 층의 물리적 현상을 이해할 때에 자주 사용된다. 여기에서는 간단한 모델을 생각하고자 한다. 그림 3에서의 황축은 결정격자를 형성하는 원자의 변위(Q), 종축은 전자-격자계의 전에너지(total energy)를 나타내며, 3개의 곡선은 기저상태(ground state)와 여기상태(F.E. or  $Te_1$  및  $Te_n$  cluster)를 나타내고 있다.

먼저, ZnSSe:Te (Te=4.2, S=11.2 %) 경우의 배치좌표를 이용하여 발광 메커니즘을 설명하고자 한다. 온도 11 K에서 녹색발광 (2.49 eV)은  $Te_n$  cluster에 의한 발광이라 생각된다. 이 발광의 센터역할을 하는  $Te_n$  cluster는 수백 meV이상의 binding energy (A-B간의 장벽, 그림 3)를 갖고 있기 때문에, 실온(300 K)에서도 강한 녹색 발광특성을 나타낸다.

다음으로, ZnSSe:Te (Te=0.4, S=10.3 %)경우는, 온도변화에 따른 3개 영역으로 분류하여 설명할 수가 있다.

(i) 10 - 100 K의 저온영역은 청-녹색 발광 (2.63 eV)을 나타낸다. Te=4.2 %경우와 같이  $Te_n$  cluster에 의한 발광이 지배적이다.

(ii) 100 - 200 K 영역은 청-녹색 및 청색 발광이 공존한다.  $Te_n$  cluster(B state)에 속박된 여기자는, 온도상승에 따른 열해리(thermal dissociation)작용에 의해 여기자의 일부가  $Te_1$

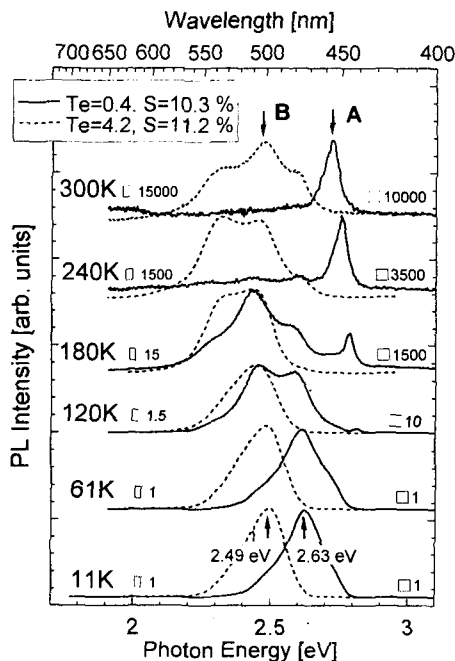


Fig. 2 Temperature dependent PL spectra for the ZnSSe:Te epitaxial layer.

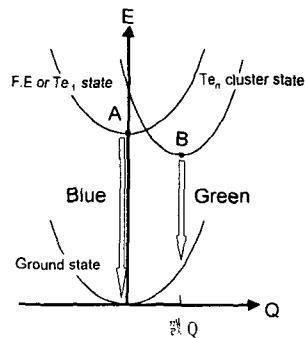


Fig. 3 Configuration coordinate energy diagram in the ZnSSe:Te epilayer.

state로 이동하여 청색발광이 관측된다.  
 (iii) 200 - 300 K의 고온영역에서는 청색 발광만 존재한다. 이것은 여기자의 열해리작용이 더욱 진행되어 A의 상태( $Te_1$  state)로부터 청색발광이 지배적이다.

이와 같이, ZnSSe:Te은 고온영역인 실온(300 K)에서도 강한 청색 또는 녹색 발광특성을 나타내고 있다. 이점은 발광디바이스에 응용함에 있어서 매우 중요한 파라메타의 하나이다.

### 3.3 LED의 제작 및 발광 특성

ZnSSe:Te를 활성층(active layer)으로 도입한 ZnSSe:Te/ZnMgSSe double-hetero(DH) 구조의 LED를 MBE장치를 이용하여 성장/제작하였다.  $n^+$ -GaAs (100) 기판 상에  $n^+$ -ZnSe를 성장시킨 후,  $n$ 형/ $p$ 형-ZnMgSSe cladding layer 간에 ZnSSe:Te를 도입·성장시켰다. 전극부에는 ohmic contact특성 뿐만 아니라 고효율의 LED를 얻기 위한 매우 중요한 초격자 전극 (superlattice electrode: SLE), 즉  $p$ -ZnSe/ $p$ -ZnTe multiple quantum well (MQW) layer를 도입하였다. 이 SLE 구조는 21Å ZnSe barrier로 분리된, 3, 6, 9, 12, 15Å 두께의 ZnTe를 성장시켰다. LED의  $p$ 측

표면전극으로는 Au 전극,  $n$ 측은 In 또는 Au-Ge 을 사용하였다.

그림 5는 각 LED의 실온에서의 EL 스펙트럼을 나타내고 있다. Te-doping량의 제어에 의하여 청색, 청-녹색 및 녹색 LED의 제작에 성공하였다. Active layer에 도입된 ZnSSe:Te layer에 있어, 각 LED의 Te 및 S 성분은 다음과 같다. (a) 청색 LED는 Te: ~0.5 %, S: ~6 %이고  $Te_1$  속박 여기자에 의한 발광이 지배적이며, (b) 청-녹색 LED는 Te: 2-3 %, S: ~11 %이고, (c) 녹색 LED는 Te: 4-5 %, S: ~11 %이다. 청-녹색 및 녹색 LED는  $Te_n$  cluster 발광특성이 지배적이다.

그리고, 각 LED의 I-V curve 특성은, 실온 및 암상태(dark condition)에서, turn-on 전압이 약 2.1 V를 나타냈으며, 이 전압은 시판되고 있는 InGaN-based LEDs (>3.2 V)에 비해서 대단히 적다. 이것은 ZnSe/ZnTe MQW SLE 구조의 최적화 설계에 따른, 좋은 ohmic contact의 형성된 결과로 생각된다. 또한, external quantum efficiency( $\eta_{ext.}$ )를 정확히 측정하기는 어려웠지만, 전류 20 mA [전류밀도(J)= 8 A/cm<sup>2</sup>에 상당]에서  $\eta_{ext.} \geq 0.6 \%$ 를 나타냈다<sup>[6]</sup>. 이는 bare LED chip상태임에도 불구하고 효율이 높은 수치를 의미한다.

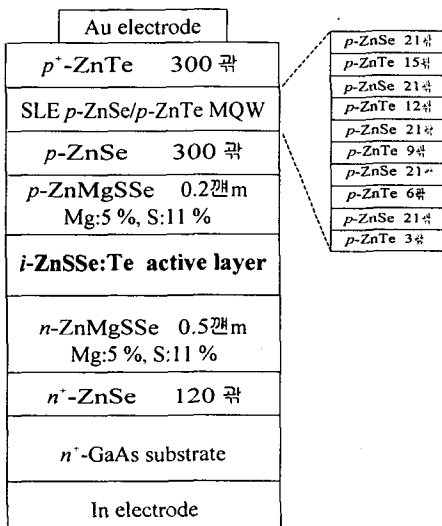


Fig. 4 Schematic structure of ZnSSe:Te-based DH LED grown by MBE.

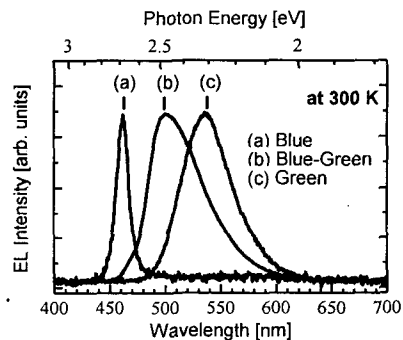


Fig. 5 EL spectra of ZnSSe:Te-based LEDs at 300 K: (a) Blue (b) Blue-Green (c) Green.

### 3.4 LED의 Aging시험 특성

LED 발광소자의 내구성을 살펴보기 위해 실

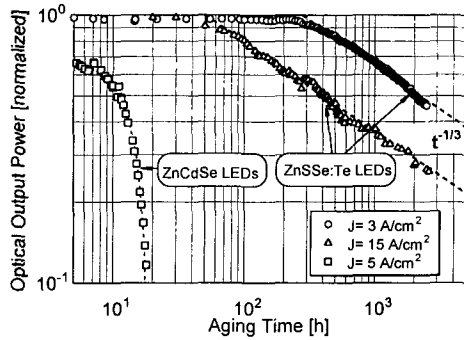


Fig. 6 Aging test of ZnSSe:Te- and ZnCdSe-based LEDs at room temperature.

온에서 aging 시험을 실시하였다. 그림 6은 ZnSSe:Te계 녹색 LED 및 ZnCdSe계 SCH (separate confinement hetero) 구조의 청-녹색 LED<sup>[7]</sup>의 aging 시간에 대한 발광출력 특성을 나타낸다.

ZnSSe:Te- 및 ZnCdSe-계 LEDs의 거시적 결함(macroscopic defect) 밀도는 각각  $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$  및  $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 이다. ZnCdSe계 LED는  $J=5 \text{ A/cm}^2$  조건에서, 수명이 20시간 이하를 나타낸다. 이에 반해서, ZnSSe:Te계 LED는 소자수명이 2000시간 이상(at  $J=3 \text{ A/cm}^2$ )의 장수명의 특성을 나타낸다. 또한 고전류밀도( $J=15 \text{ A/cm}^2$ ) 조건에서도 소자수명은 400시간 이상을 나타낸다. 이처럼 ZnSSe:Te계 녹색 LED는 다수의 거시적 결함을 포함하고 있음에도 불구하고 매우 긴 소자수명특성을 나타낸다. 이와 같이 ZnSSe:Te계 LED가 장수명화 특성을 나타내는 이유는 Te-doping 의한 "lattice-hardening effect"로 생각된다<sup>[8]</sup>.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 MBE 장치를 이용하여 ZnSSe:Te 박막을 성장시켜 광학적 및 물리적 특성을 살펴 보았으며, 그 특성을 이용한 ZnSSe:Te/ZnMgSSe DH구조 LED를 성장/제작하였다. 각 측정실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) ZnSSe:Te은 Te성분이 5 %이하에서 결정성이 좋고 Te doping량 제어가 용이하였으며 실온에서 강한 청색-및-녹색 발광특성을 나타냈다.

2) Active layer중 Te성분 제어에 의해, 실온에서 청색(462 nm)부터 녹색(535 nm)까지 발광하는 LED의 제작에 성공하였다.

3) 녹색 LED의 소자수명은 2000시간 이상 (at  $J=3 \text{ A/cm}^2$ , RT)을 나타냈다. 이것은 Te doping에 의한 lattice-hardening effect의 영향으로 생각된다.

위에서 보여준 결과와 같이, Te doping은 종래의 Cd계(ZnCdSe계)보다도 매우 뛰어난 특성을 보였으며, II-VI족 wide-bandgap 화합물 반도체에 있어서 고효율 및 장수명의 발광소자(LED 및 LD)에 응용가능성이 높다고 생각된다.

본 논문 연구수행에 조언을 주신 Prof. K. Ando, Dr. T. Abe 님과, Device 제작에 있어 지원해주신 Tottori Univ. 지역공동 연구센터의 관계자에게 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] <http://kr.seoulsemicon.co.kr>
- [2] S. Watanabe, J. Illum. Engng. Inst. Jpn. Vol. 86, No. 1, pp. 20-23, 2002
- [3] C. S. Yang, *et al.*, J. Appl. Phys. Vol. 83, No. 5, pp. 2555-2559, 1998
- [4] H. C. Lee *et al.*, Proc. of the 10th Int. Conf. on II-VI Compounds, Bremen, Germany, Tu-P63, 2001
- [5] H. C. Lee *et al.*, J. Cryst. Growth, Vol. 214/215, pp. 1096-1099, 2000
- [6] H. C. Lee *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41, pp. 1359-1364, 2002
- [7] M. Adachi *et al.*, J. Cryst. Growth, Vol. 214/215, pp. 1035-1039, 2000
- [8] K. Maruyama *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38, No. 12A, pp. 6636-6639, 1999