

HWE 방법에 의한 ZnSe/ZnSe(bulk) 박막 성장

신영진 · 정태수 · 신현길 · 김택성 · 정철훈 · 이 훈 · 신영신

전북대학교 물리학과, 전주, 560-756

(1993년 1월 6일 접수)

Growth of ZnSe/ZnSe(bulk) Epilayer by HWE Method

Yeong Jin Shin, Tae Soo Jeong, Hyun Keel Shin, Taek Sung Kim
Cheol Hoon Jeong, Hoon Lee and Yeong Shin Shin

Department of Physics, Jeonbuk National University

(Received January 6, 1993)

요 약—Hot-Wall Epitaxy(HWE) 방법으로 ZnSe/ZnSe(bulk) 박막을 성장하였다. 이 때 사용되어진 ZnSe 기판은 승화법으로 증발부분의 온도를 1160°C 성장부분의 온도를 1130°C 로 하여 약 2주 동안 직경 20 mm, 높이 18 mm인 원추형의 ZnSe 단결정을 얻었다. 양질의 ZnSe 박막을 얻기 위한 조건은 증발부분의 온도는 610°C, 기판의 온도는 490°C 이었다. ZnSe(bulk) 기판위에 성장한 ZnSe 박막의 광발광에서는 강한 D-A pair emission과 Cu 불순물에 의한 녹색과 적색 발광이 관측되었고 SA 발광은 관측되지 않았다.

Abstract—ZnSe/ZnSe(bulk) epilayer have been grown by Hot-Wall Epitaxy(HWE) method. ZnSe substrate used in this experiment was made by sublimation method under controlled temperature at 1160°C in source part and at 1130°C in growth part for about 2 weeks. By this process, cone typed single crystal was obtained and its size was 20 mm in diameters and 18 mm in heights. ZnSe epilayer with high crystalline quality was obtained under controlled temperature at 610°C in evaporation part and 490°C in substrate. It was shown strong D-A pair emission on ZnSe epilayer grown on the ZnSe(bulk) substrate and also green color and red color emission due to Cu impurity was observed but SA emission was not observed.

1. 서 론

ZnSe는 II-VI족 화합물 반도체로서 보통 n형이고 상온에서 2.67 eV의 직접천이 띠틈격을 갖기 때문에 최근 청색 발광소자를 개발하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다[1-5]. ZnSe는 zinc blende 구조이면서 이온결합이 커서 원자간 결합력이 비교적 약함에도 불구하고 용융점이 높아 일반적으로 고온 고압에서 결정이 성장되므로 성장된 결정내에 많은 결함이 형성되어 전기적 광학적 성질이 변하게 된다. 결정내에

형성되는 결함은 주입된 불순물에 의한 결함과 고유 결함의 두종류를 생각할 수 있으나 ZnSe는 주입된 불순물에 의한 각각의 결함이 고립되어 존재하기보다 오히려 전기적으로 상반되는 결함끼리 짝지어져 이른바 self-activated(SA)로 형성되어 띠틈격 내에 깊은 준위를 형성하기 때문에 성장된 결정은 비저항이 크게 된다[6]. 이 SA 결함은 원자간 결합력이 약한 것이 원인으로 해석되며 결함을 억제하기 위하여 저온에서 이온주입 또는 MBE[7], MOCVD[5] 등의 방법으로 저온에서 결정을 성장시킴으로써 많은 성과를 올리고

있다. 이들은 주로 GaAs 기판위에 ZnSe막을 성장시키는데 이 때 lattice mismatch, 열팽창 계수 등이 발광봉우리에 영향을 주게된다. 본 연구에서는 Hot-Wall Epitaxy(HWE) 방법을 사용하여 저온에서 양질의 ZnSe 박막을 성장시키기 위하여 승화법으로 ZnSe 단결정(bulk)을 성장한 후 이 결정을 기판으로 하여 ZnSe 박막을 성장시켰다. 성장된 박막의 morphology를 관찰한 후 광발광을 측정하여 source로 사용한 ZnSe 분말의 광발광 및 기판의 광발광과 함께 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1. ZnSe (bulk) 기판 제작

기판으로 사용된 ZnSe 단결정은 수직 2단 전기로를 사용하여 승화법[8]으로 성장하였다. 이 때 증발부분의 온도를 1160°C, 성장부분의 온도를 1130°C, reservoir의 온도를 300°C로 하였으며, reservoir는 Se를 사용하였다. 약 2주 동안 성장하여 그림 1과 같이 직경 20 mm, 높이 18 mm인 원추형의 ZnSe 단결정을 얻었다. 이 결정의 (100)면을 Laue 배면반사법으로 확인하여 자른 후 기계적연마와 화학적연마를 하여 그림 2와 같이 투명한 기판을 제작하였다.

2.2. ZnSe 박막성장

준폐관 형태의 HWE 방법으로 pyrex기판과 ZnSe 결정 기판위에 ZnSe 박막을 성장하였다. 본 연구에 사용된 HWE 장치의 개략도를 그림 3에 보였다. 증발원은 순도 6 N의 ZnSe 분말을 사용하였고 기판으로



그림 1. 승화법으로 성장한 ZnSe 단결정.

사용된 pyrex는 중성세제, 증류수, 트리클로로 에틸렌, 아세톤, 메탄올, 증류수 순으로 초음파 세척한 후 건조시켰다. ZnSe 결정 기판은 포화 NaOH 용액을 사용하여 화학적연마를 하였다.

박막성장은 기판과 증발원을 HWE 장치속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 충분히 배기시킨후 기판에 흡착된 불순물을 제거하기 위하여 계속 배기하면서 기판의 온도를 600°C로 상승시켰다. 다시 기판의 온도를 450~530°C로 유지하고 증발원의 온도를 590~650°C로 상승시켜 30분에서 1시간 30분 동안 박막을 성장하였다. 증발원의 온도를 610°C, 기판의

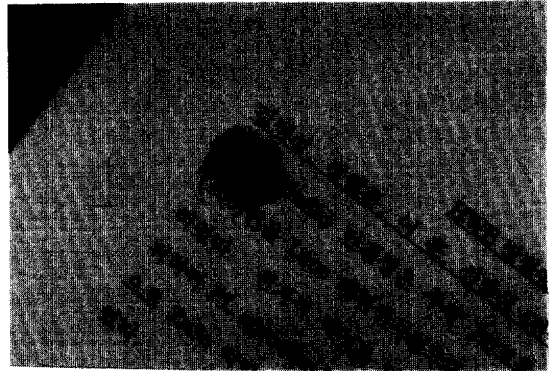


그림 2. ZnSe 단결정 기판그림.

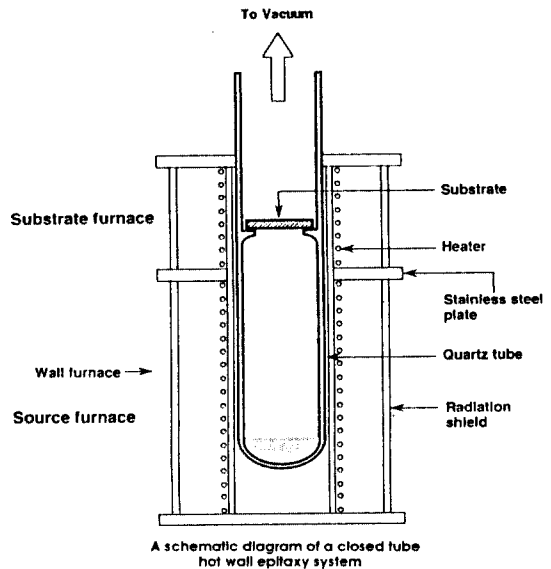


그림 3. HWE 장치의 개략도그림.



그림 4. HWE 방법으로 성장한 ZnSe/ZnSe (bulk) 박막



그림 5. ZnSe 단결정 기판의 morphology.

온도를 490°C 로 하여 1시간 동안 성장한 ZnSe 박막을 그림 4에 보였다.

2.3. 측 정

성장된 ZnSe 단결정(bulk) 기판과 박막의 표면상태를 SEM으로 관찰하였고 박막의 성장조건에 따른 광발광 스펙트럼을 측정하였다. 광발광 측정은 cryostat 안에 있는 시료고정대에 시료를 고정하고 고압 수은등(HBO-100Watt)에서 나오는 빛을 UV-필터(corning cs 7-54)로 걸러서 365 nm의 자외선을 시료에 조사하여 나오는 빛을 Monochromator(1/2m)로 분광하였다. 분광된 빛을 PM tube로 받아 Lock-In-Amp로 증폭하여 X-Y기록계로 기록하였다. 저온장치는 헬륨 냉각기를 사용하였으며 cryostat의 온도를 300 K에서 20 K까지 조절할 수 있게 하였다.

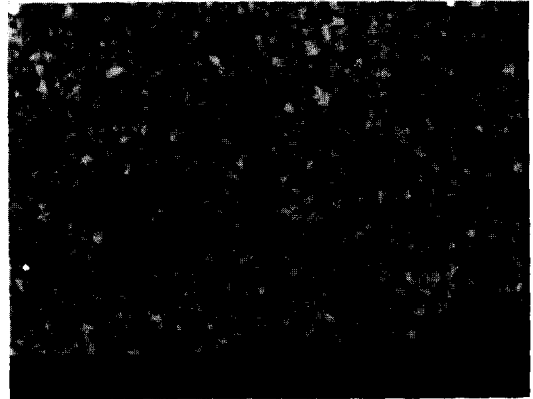


그림 6. Pyrex 기판위에 성장한 ZnSe 박막의 morphology.

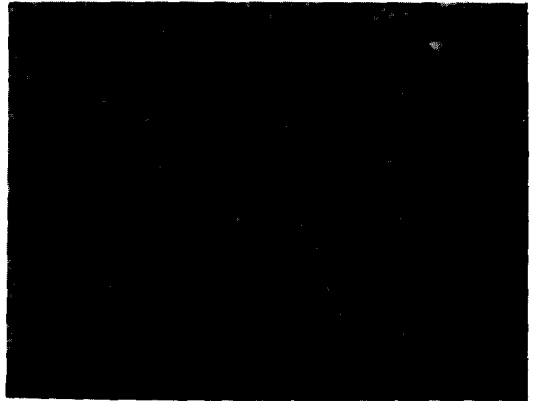


그림 7. Pyrex 기판위에 성장한 ZnSe 박막의 morphology.

3. 결과 및 고찰

3.1. Morphology

연마한 ZnSe 단결정의 morphology를 그림 5에 보였다. 표면상태는 기계적연마를 할때 굽힌 자국을 제외하고는 비교적 양호함을 알 수 있다. Pyrex기판 위에 성장시킨 ZnSe 박막의 성장조건에 따른 morphology를 그림 6, 7에 보였다. 다결정형태로 성장되었으며 grain size가 그림 7보다 그림 6이 더 큰 것을 알 수 있는데 투명도도 그림 6의 시료가 더 좋았다. 따라서 그림 6의 시료를 성장한 조건은 증발원의 온도를 610°C, 기판의 온도를 490°C 로 하였는데 이 조건을 양질의 ZnSe 박막을 성장하는 조건으로 하였다.

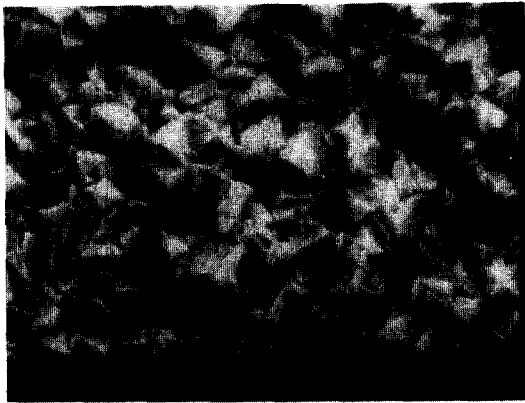


그림 8. ZnSe 단결정 기판위에 성장한 ZnSe 박막의 morphology.



그림 9. ZnSe 단결정 기판위에 성장한 ZnSe 박막의 morphology



그림 10. ZnSe 단결정 기판위에 성장한 ZnSe 박막의 morphology.

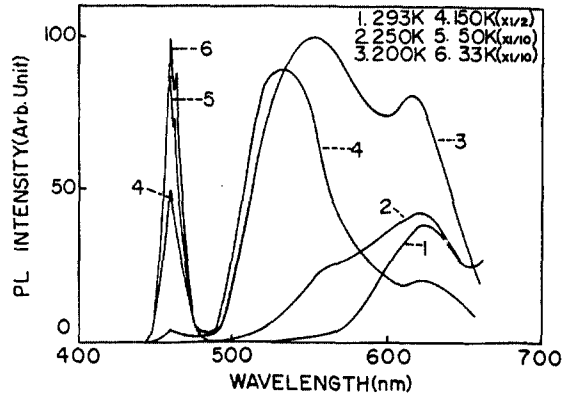


그림 11. Source로 사용한 ZnSe 분말의 온도에 따른 PL 스펙트럼.

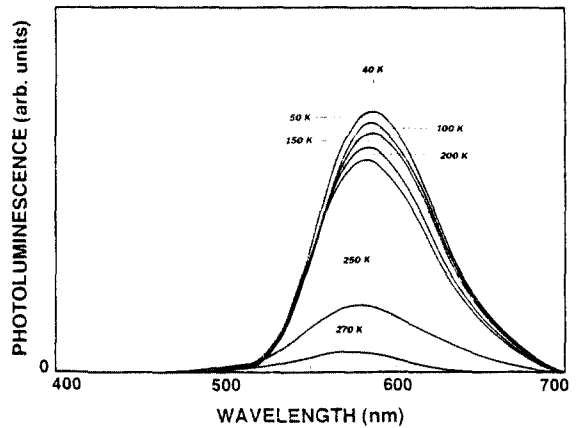


그림 12. ZnSe 단결정 기판의 온도에 따른 PL 스펙트럼.

ZnSe 단결정 기판위에 성장시킨 ZnSe 박막의 성장 조건에 따른 morphology를 그림 8, 9, 10에 보였다. 그림 8과 9는 pyrex 기판위에 성장하였을때 보다 더 큰 grain size를 갖는 것을 알 수 있으며 불투명하였다. 그림 10은 비교적 표면상태가 고르며 그림 2의 기판 처럼 투명하여 단결정막으로 성장되어진 것으로 생각된다.

3.2. 광발광(PL)

증발원인 ZnSe 분말의 광발광 스펙트럼을 그림 11에 보였다. 상온에서 200 K까지는 핑크빛 발광을 하고 있으며 200 K와 150 K에서는 연노랑빛의 발광이 강

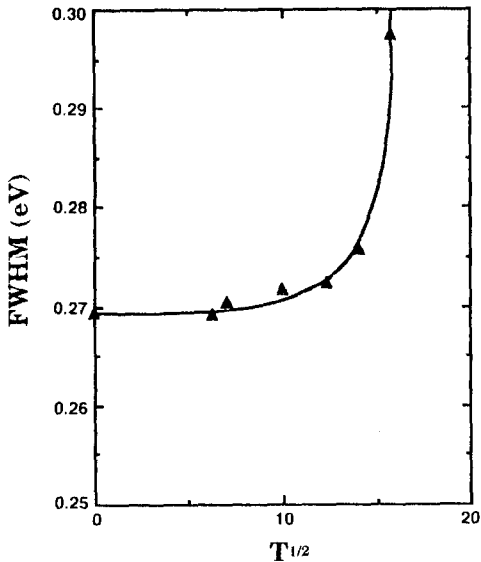
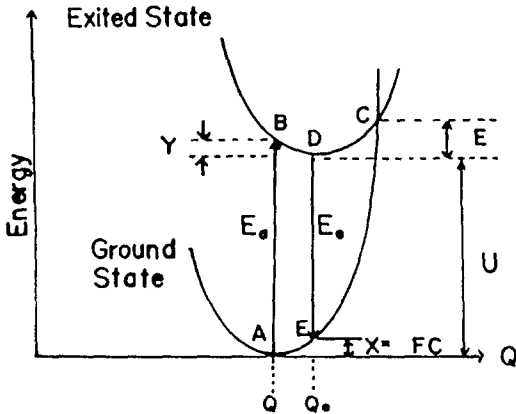


그림 13. ZnSe 단결정 기관의 온도에 따른 PL 스펙트럼의 반폭치와 T의 관계 그래프.



Configurational coordinate diagram to analyze transitions between two electronic states G and E

- ΔE : activation energy
- ΔFC : Franck-Condon shift
- ΔSS : Stokes shift ($E_a - E_e$)
- E_a : absorption energy
- E_e : emission energy
- Y : $E_a - U$

그림 14. 배위좌표 모델.

하게 나타나고 150 K 이하에서는 강한 청색발광이 나타나고 있는데 Cu 불순물에 의한 발광과 D-A pair emission으로 관측되어진다.

기관으로 사용한 ZnSe 단결정의 광발광 스펙트럼을 그림 12에 보였다. 580 nm 근처에 고정되어 주황빛의 발광을 하는데 고온 성장으로 인한 SA 봉우리로 관

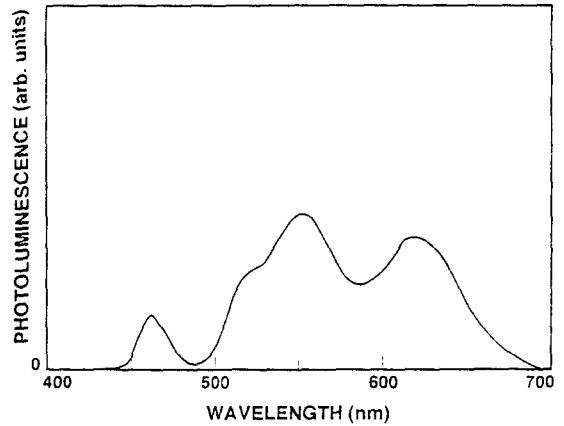


그림 15. Pyrex 기관위에 성장한 ZnSe 박막의 30 K에서 PL 스펙트럼.

측되어진다. 이 발광에서 배위좌표(configurational coordinate) 모형[9, 10]에 따라 반폭치와 온도 $T^{1/2}$ 와의 관계는 그림 13의 곡선과 같다. 이 곡선은 $\{\coth(\hbar\omega_e/2k_B T)\}^{1/2}$ 에 비례함을 알 수 있다. 여기에서 $\hbar\omega_e$ 는 들뜬전자 상태에 있는 효과적인 격자의 진동수이다. k_B 는 Boltzmann 상수이고 T는 절대온도이다. 온도가 상온에서 저온으로 갈수록 봉우리의 세기 I가 증가하므로 열소광(Thermal quenching)에 의한 활성화에너지 ΔE 를 $I = K \cdot \exp(\Delta E/k_B T)$ 로부터 구하면 0.21 eV 정도이다. 여기서 K는 비례상수이다. 그림 13에서 A_0 는 0.2693이며, 온도 T에서 반폭치 $W(T)$ 는

$$W(T) = A_0 \{\coth(\hbar\omega_e/2k_B T)\}^{1/2} \quad (1)$$

이고 $A_0(8S_0 \ln 2)\hbar\omega_e$ 인 관계가 있으므로 $\hbar\omega_e = 0.026$ eV로 포논에너지[11] 정도이고 Huang-Rhys Coupling 상수 S_0 는 19.3649이므로 Franck-Condon 변위 $\Delta FC (= S_0 \hbar\omega_e)$ 는 0.5028 eV 정도이다. ΔE 와 ΔFC 를 배위좌표 모형으로 나타내면 그림 14와 같다. 기저상태에 전자가 있을 때 발광중심의 위치는 평균하여 배위좌표 Q에 있다. 기저상태의 퍼텐셜은 $1/2 K_g Q^2$ 이다. K_g 는 기저상태에서 진동계의 힘의 상수이다. 들뜬상태의 퍼텐셜은 $U + 1/2 K_g (Q - Q_0)^2$ 이다. U 는 $(E_e + \Delta FC)$ 로서 들뜬상태의 에너지이고 K_g 는 들뜬상태에서 진동계의 힘의 상수이다. 그림 12의 PL 스펙트럼은 상온에서 저온으로 갈수록 고정된 파장에서 발광의 세기가 증가하고 있다. 그림 14에서 B로 들뜬전자가 $1/2 K_g Q^2$ 에 따라 운동하다가 점 D에 이르면 E로 전이하면서 E_e 를

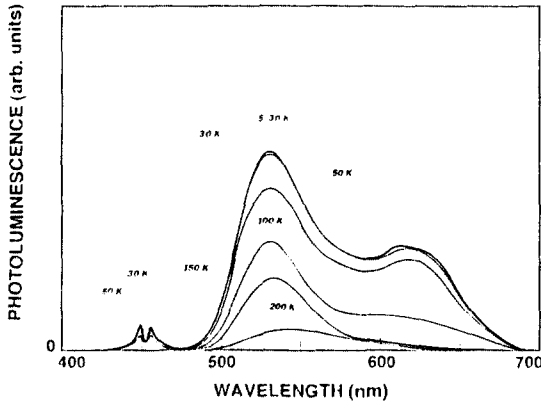


그림 16. ZnSe/ZnSe(bulk) 박막의 온도에 따른 PL 스펙트럼.

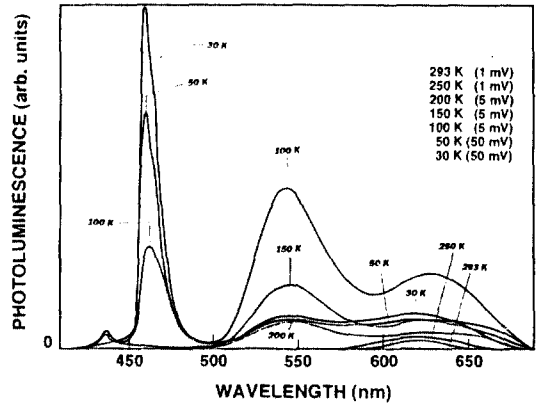


그림 18. ZnSe/ZnSe(bulk) 박막의 온도에 따른 PL 스펙트럼

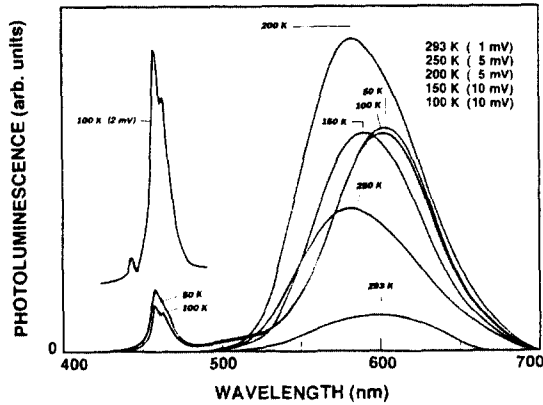


그림 17. ZnSe/ZnSe(bulk) 박막의 온도에 따른 PL 스펙트럼.

방출하여 주황색 발광을 한다. 점 C, D 사이의 에너지는 열소광에 의한 활성화에너지 ΔE 인데 점 C에 오는 전자의 확률은 저온일 때보다 상온으로 온도가 올라가면 더 증가하므로 저온일 때 PL intensity가 제일 강하게 된다. 그림 14의 배위좌표 모형은 그림 12의 PL 스펙트럼의 intensity를 잘 설명하고 있다. 점 D, E 사이의 에너지는 실험에서 측정된 PL 봉우리에 해당하고 2.3843 eV 정도이다. 점 E, F 사이의 에너지가 ΔFC 에 해당한다. 점 A, B 사이와 점 D, E 사이의 에너지 차가 Stokes 변위(ΔSS)에 해당한다. $Y=1/2K_1Q^2$ 이고, $\Delta FC=1/2K_2Q_0^2$ 이다.

Pyrex 기판위에 성장한 ZnSe 박막의 30 K에서 광발광 스펙트럼을 그림 15에 보였다. 463 nm 근처에서

D-A pair emission으로 관측되는 봉우리가 나타났으며 520 nm 근처와 630 nm 근처에서는 Cu 불순물에 의한 발광으로 관측되는 봉우리가 나타나고 있으며 SA 봉우리로 관측되는 발광이 50 nm 근처에서 나타나고 있다.

ZnSe 위에 성장한 ZnSe 박막의 성장조건에 따른 광발광 스펙트럼을 그림 16, 17, 18에 보였다. 그림 16과 17는 그림 8과 9에서 관찰한 것처럼 다결정박막으로 성장된 ZnSe 박막의 광발광 스펙트럼인데 그림 16에서는 SA로 관측되는 봉우리는 나타나지 않고 Cu 불순물에 의한 발광으로 관측되는 녹색과 적색 발광이 관측되고 있으며 저온에서는 D-A pair emission 보이는 봉우리가 약하게 나타나고 있으나 그림 17에서는 SA로 관측되는 봉우리가 강하게 나타나고 있다. 그림 18은 그림 10에서 관찰한 것처럼 단결정박막으로 성장된 ZnSe 박막의 광발광 스펙트럼인데 SA로 관측되는 봉우리는 나타나지 않고 Cu 불순물에 의한 발광으로 관측되는 녹색과 적색 발광이 관측되고 있으며 저온에서는 D-A pair emission로 보이는 강한 청색 발광봉우리가 나타나고 있다.

4. 결 론

HWE 방법으로 ZnSe/ZnSe(bulk) 박막을 성장하였다. 이 때 사용되어진 ZnSe 기판은 승화법으로 증발 부분의 온도를 1160°C, 성장부분의 온도를 1130°C로 하여 약 2주 동안 직경 20 mm, 높이 18 mm인 원추

형의 ZnSe 단결정을 얻었다. 양질의 ZnSe 박막을 얻기위한 조건은 증발부분의 온도는 610°C, 기판의 온도는 490°C 이었다. 다결정으로 성장되었을 때는 pyrex 기판 위에 성장하였을때 보다 ZnSe 기판 위에 성장하였을 때에 grain size가 큰 것을 알 수 있었다. 기판으로 사용되어진 ZnSe(bulk) 단결정의 광발광 측정에서 SA 봉우리만이 관측되었으며 배위좌표 모형을 따라 분석한 결과 $\Delta FC = 0.5208$ eV, $S_0 = 19.3649$ eV, $\hbar\omega_0 = 0.026$ eV, $\Delta E = 0.21$ eV이었다. Pyrex 위에 성장한 ZnSe 박막의 광발광에서는 D-A pair emission, Cu 불순물에 의한 녹색과 적색 발광, SA 발광이 관측되었으나 ZnSe(bulk) 기판 위에 성장한 ZnSe 박막의 광발광에서는 강한 D-A pair emission과 Cu 불순물에 의한 녹색과 적색 발광만이 관측되었고 SA 발광은 관측되지 않았다.

References

1. F. Donald Bloss, "Crystallography and Crystal Chemistry", Holt Rinehart and Winston Inc., p.229 (1971).
2. R. Tenne, H. Flaisher and R. Triboulet, *Phys. Rev.* **B29**, 5799 (1984).
3. J.T. Calow, S.J.T. Oven and P.W. Webb, *Phys. Stat. Sol.* **28**, 295 (1968).
4. Julio Aranovich *et al*, *J. Appl. Phys.* **49**(4), 2584 (1978).
5. W. Stutius and F.A. Ponce, *J. Appl. Phys.* **568**(4), 1548 (1985).
6. Tsunemasa Taguchi, *et al*, *J. Appl. Phys.* **56**(10), 3002 (1984).
7. Takafumi Yao, Yunosuke Makita and Shigeru Maekawa, *Appl. Phys. Lett.* **35**(2), 97 (1979).
8. 신영진, 양동익, 정태수, 신현길, 유기수, 김택성, 강석일, 유평열, 홍광준, 최용대, *새물리* **30**(4), 376 (1990).
9. W.E. Williams, *Phys. Rev.* **168**, 922 (1968).
10. A. Miroea-Roussel and S. MaKran-Ebeid, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 1007 (1981).
11. Brian Ray, "II-VI compounds", Pergamon Press, p. 64 (1964).

1. F. Donald Bloss, "Crystallography and Crystal Che-