

## HWE 방법에 의한 ZnSe/GaAs(100)의 성장과 특성

전경남, 고석룡, 이경준, 정원기\*, 두하영\*\*, 이춘호

전북대학교 물리학과, 전주, 561-756

\*전주대학교 물리학과, 전주, 561-759

\*\*정읍공업전문대학 안경광학과, 정주, 580-060

## Growth and characterization of ZnSe/GaAs(100) by hot-wall technique

Gyoung-Nam Jeon, Suek-Yong Ko, Keung Jun Lee, Won-Gi Jeung\*, Ha-Yung Do\*\* and Choon-Ho Lee

*Department of Physics and Semiconductor Physics Research Center, Jeonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea*

\* *Department of Physics, Jeonju University, Jeonju 561-759, Korea*

\*\* *Department of Ocular Optics, Jungup Industrial College, Jungup 580-060, Korea*

요 약 두 개의 증발료가 설치된 hot wall epitaxy 장치를 제작하고 GaAs 기판위에 undoped ZnSe 박막을 성장하였다. 기판온도 350°C, 원료부의 온도 660°C 근방에서 성장된 경면박막의 XRD 측정값은 175 sec<sup>-1</sup>의 반치폭을 나타내었다. Photoluminescence 측정결과 neutral acceptor bound exciton emission line이 강하게 얻어지는 양질의 박막을 성장하였다.

**Abstract** A hot wall epitaxy (HWE) apparatus with double source tubes was manufactured. This apparatus can be used to grow two kinds of epilayers at the same time or to grow heterostructures and multilayers. Undoped ZnSe single crystal films were grown on GaAs (100) substrates by using this apparatus. SEM, XRD and PL analyses indicated that the epilayers had good crystalline and optical quality. The epilayers grown at the source temperature 660°C and the substrates temperature 350°C in  $2 \times 10^{-6}$  torr were mirror like and good quality. PL measurements show that the crystalline quality is comparable with that of the ZnSe /GaAs epilayer grown by molecular beam epitaxy.

## 1. 서 론

실온에서 금지대의 폭이 2.67 eV이고, 직접 천이형 반도체인 ZnSe는 청색 발광소자와 레이저 발진소자로써 많은 관심을 가지는 물질이다[1-4]. ZnSe 박막을 소자 재료로 사용하기 위해서는 광학 특성이 좋은 결정을 얻는 것이 중요하다. Binary 화합물 반도체인 GaAs는 그 결정 구조가 ZnSe와 같고, 격자 상수 0.56533 nm는 ZnSe의 격자 상수 0.56676 nm와 비슷하여 격자 부정합이 작으며, 열팽창 계수  $7.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 은 GaAs의  $5.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 과 큰 차이를 갖지 않기 때문에 ZnSe 박막 성장에서 기판으로 사용된다[5-7]. ZnSe 박막은 molecular beam epitaxy(MBE)[8], metalorganic chemical vapor deposition(MOCVD)[9], metal organic vapour phase epitaxy (MOVPE)[10], hot-wall epitaxy (HWE)[11-13] 장치등 여러 가지 방법에 의하여 양질의 박막이 성장되어 LED와 LD 개발을 위한 많은 연구가 이루어지고 있으나 아직은 만족할 만한 결과를 얻지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 HWE 방법으로 GaAs(100) 기판위에 ZnSe 박막을 최적 조건을 찾아 성장하고, 성장된 박막의 물성을 측정하여 결정성에 대한 평가를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 성장장치

HWE 방법에 의한 박막 성장은 여타의 박막 성장 방법과는 달리 thermodynamic equilibrium에 가까운 조건에서 박막이 성장하도록 되어 있기 때문에 장치가 간단하면서도

양질의 박막을 성장할 수 있다. HWE 장치를 사용하여 Fujiyasu[14] 등은 ZnSe-ZnTe의 초격자 막을 성장한 바 있다.

Stainless sus304를 재료로하여 만든 vacuum chamber 속에는 원료를 증발하기 위한 증발로와 halogen 전구에 의하여 가열되는 기판 지지판이 설치되어 있다. Fig. 1은 두개의 증발로가 설치된 HWE 박막 성장 장치의 약도이다. 이 chamber는 확산 pump에 의하여 고진공으로 배기된다. 증발로 속의 석영관은 맨 위의 가열부(wall부)와 중간의 원료 가열부와 아래 부분의 첨가물 가열부로 된 세 부분이 독립적으로 감겨진 tungsten선에 의하여 가열되도록 되어 있다. 맨 위의 기판 지지판은 flexible coupling에 의하여 chamber 밖의 stepping motor에 연결되어 있기 때문에 교차 성장이 가능하다. 따라서 본 장치는 성장 중단법을 사용할 수 있을 뿐 아니라 다층 박막을 성장할 수 있기 때문에 다양

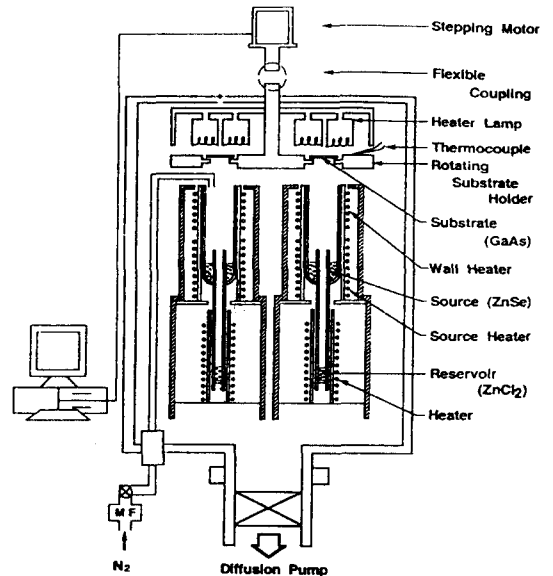


Fig. 1. Block diagram of the Hot Wall Epitaxy System.

한 구조의 박막을 성장할 수 있다. 성장 중단법은 성장면이 진공상태에 있는 동안 성장면 위의 불안정한 원자가 재증발되어 성장면이 자동적으로 포화되는 자체 조절기능(self-limiting mechanism)을 가지기 때문에 양질의 박막을 성장할 수 있을 뿐 아니라 초격자 박막 성장이 가능하다.

## 2.2. ZnSe 박막 성장

(100) GaAs 기판 위에 ZnSe 박막을 성장하였다. 성장전 기판은 trichloro-ethylene 으로 탈유하고 methanol과 증류수로 초음파 세척후  $5\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 의 비율로 혼합한 etching 용액으로 상온에서 80초동안 식각한 후 증류수로 세척하고 건조시켜 곧바로 성장로 속에 장착하였다. 장착한 기판은 산화막을 제거하기 위하여  $560^\circ\text{C}$ 로 30분 동안 열처리하였다. 최적 성장 조건을 찾기 위하여 원료부와 Wall부의 온도를  $600^\circ\text{C}$ 에서  $700^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서, 기판 온도는  $320^\circ\text{C}$ 에서  $400^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 최적 조건을 찾았다.

원료인 ZnSe 화합물은 electronic space products 제품 6N grade이며  $1\mu\text{m/h}$ 의 성

장 속도로 성장하였다. 성장된 박막은 표면 상태를 관찰하고 광학적인 분석을 하였다.

## 3. 결과 및 토의

성장막의 표면 상태를 알아보기 위하여 Hitachi X-650의 scanning electron microscope (SEM)로 표면을 관찰하였다. 원료부의 최적온도 ( $T_s$ ) 범위는  $650 \sim 670$ 이었다. 기판의 온도( $T_{\text{sub}}$ )는  $340 \sim 360^\circ\text{C}$ 에서 경면인 ZnSe 증착막을 얻을 수 있었다. Fig. 2의 a는 성장된 막의 SEM 사진으로 벌집 모양의 거친 표면을 보이고 있다. 단결정 박막 형성이 미흡하다. (b)는 경면을 보이고 있다. 경면이면서 평탄성이 좋은 박막의 성장이 바람직하다. (c)는 hetero junction의 ZnSe 박막을 절단하여 그 단면을 2,000배로 확대한 사진이다. 선명하고 고른 이종접합선과 평탄한 표면을 볼 수 있다. Fig. 3은 Rigaku denki의 double crystal X-ray diffractometer로 얻은 x선 회절 pattern을 나타낸다. GaAs기판과 ZnSe 박막 (400)면의 Cu  $K\alpha_1$ 에 의한 회절 peak가 보여지며 ZnSe 박막에 대한 회절 peak는 반치폭 175

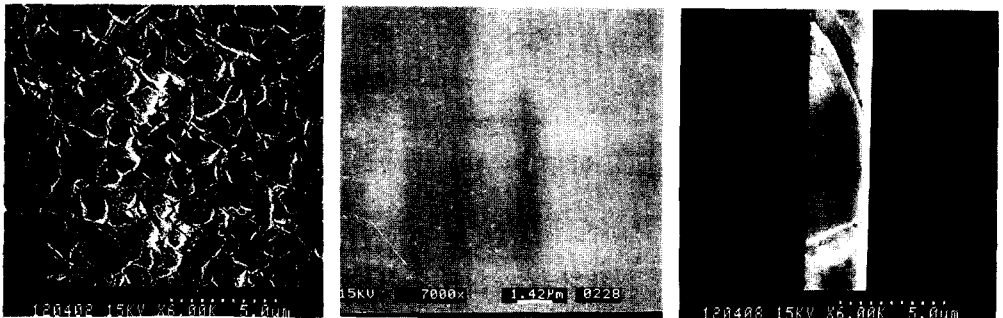


Fig. 2. SEM microphotographs of surface and cross section morphology of ZnSe thin film grown by HWE. (a) beehive-like surface : (b) mirror-like surface : (c) cross-section.

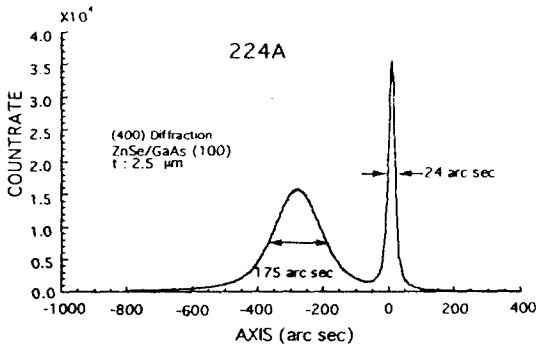


Fig. 3. Double-crystal X-ray diffraction pattern of ZnSe/GaAs thin film.

arcsec로 나타나 있다. 이 값은 Fujita[10] 등이 MOVPE 방법으로 성장하여 얻은 ( $T_s = 350^\circ\text{C}$ )의 시료보다 양질의 것이다. 따라서 결정성이 좋은 ZnSe 막이 성장되었음을 알 수 있다.

Zn calcogenide의 물성은 아주 미량의 불순물이나 고유 결함에 의하여 민감하게 변화한다. 이들 결정 결함은 고립된 상태 혹은 복합 결함이 되어 때때로 금지대 중에서 준위를 형성하게 된다. photoluminescence는 이들 불순물 또는 고유 결함이나 복합 결함 등 결정 내부의 정보를 얻을 수 있는 효과적인 방법이다. Fig. 4는 성장된 시료의 저온 PL spectrum으로 2.8 eV 부근에 속박 여기자 혹은 자유 여기자 발광군과 2.6 ~ 2.7 eV 부근에 longitudinal optical phonon replica를 동반하는 donor-acceptor pair(DAP) 발광군이 나타나 MOMBE 방법으로 성장된 ZnSe 박막에서 얻어지는 PL spectrum과 비슷한 spectrum을 나타내고 있다[15]. 여기 광원으로는 10mW의 He-Cd laser (325 nm) 광을 사용하였으며 1.26 m인 SPEX 1269 single monochromator와 Janis의 super varitemp system의 저온 장치를 사용하였다.

낮은 donor와 낮은 acceptor 사이의 DAP

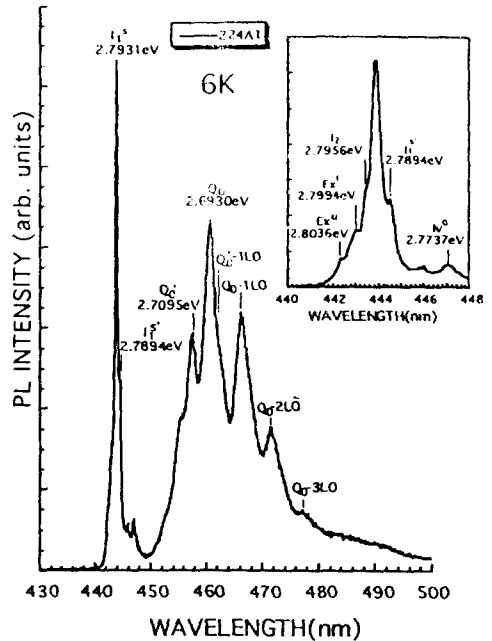


Fig. 4. PL spectra of the ZnSe epilayer at 6K.

발광인 zero-phonon emission spectrum peak들의 edge emission에 대한 두 series ( $Q_c$ 와  $Q_c'$ )가 phonon replica를 동반하여 강하게 생기고 있다. GaAs 기판 위에 성장한 undoped ZnSe 박막에서 donor와 acceptor 쌍의 재결합 발광인 edge emission이 지배적으로 나타나는 것은 기판에서 확산된 미량의 Ga과 As을 일차적인 기원으로 고려할 수 있다. 즉 V족 원자인 As은 IV족 원자인 Se과의 치환에 의하여 acceptor 불순물이 될 수 있고 III족 원자인 Ga은 II족의 Zn과 치환하여 donor 불순물이 될 수 있기 때문이다.

Fig. 4에서는 ground-state free-exciton recombination peak인 2.8036 eV( $Ex^u$ )와 2.7994 eV( $Ex^l$ )의 peak를 볼 수 있다. 이들 Ex peak는 epitaxial막의 양질성과 관련되는 것으로 GaAs 기판과 ZnSe 막의 mismatch

에 의한 가전자대의 분리 때문에 free-exciton emission이 분리되어 생기는 peak로 보기 때문에 성장된 박막은 약간의 격자변형을 받고 있음을 알 수 있다. Fig. 4의 여기자 발광선 중에서 2.7956 eV의 발광선은 neutral donor에 속박된 exciton emission line ( $I_2$ )[16]이고 2.7931 eV의  $I_1^s$  선인 neutral acceptor bound exciton emission line은 edge emission line보다 훨씬 큰 발광 광도를 가지며 낮은 energy쪽으로 2.7894 eV의 또 하나의 acceptor bound exciton line을 동반한다. Fig. 4에서는 edge emission line인 2.7094 eV( $Q_{\sigma'}$ )와 2.6930eV( $Q_o$ )의 donor-acceptor pair recombination line인 두 series를 볼 수 있으며 깊은 준위의 발광은 거의 생기지 아니하였다.

#### 4. 결 론

GaAs(100) 기판 위에 ZnSe의 단결정 박막을 HWE 방법으로 성장하였다.  $2 \times 10^{-6}$  torr의 진공 중에서 기판 온도 350°C, 원료부의 온도 660°C 부근에서 양질의 박막을 성장할 수 있었다. 성장된 박막의 표면은 경면을 나타내었고 XRD 측정으로부터 반치폭이  $175 \text{ sec}^{-1}$  정도의 단결정 박막을 성장할 수 있었다. HWE 방법으로 성장된 ZnSe 박막은 기판물질과의 격자부정합에 의한 격자변형을 약간 받고 있다( $Ex^l$  및  $Ex^u$ ). PL 측정 결과 neutral acceptor bound exciton emission line( $I_1^s$ )과 LO phonon replica를 동반하는 두 종류의 donor-acceptor pair 발광인 edge emission line( $Q_{\sigma'}$  및  $Q_o$ )이 강하게 얻어지는 양질의 ZnSe 박막을 성장하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 전북대학교 SPRC의 지원을 받아 수행된 과제임

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] R.M. Park, M.B. Troffer, C.M. Rouleau, J.M. Depuydt and M.A. Hasse, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2127.
- [ 2 ] K. Ohkawa, T. Karasawa and T. Mitsuyu, J. Crystal Growth 111 (1991) 797.
- [ 3 ] H. Jeon, J. Ding, W. Patterson, A.V. Nurmiko, W. Xie, D.C. Grillo, M. Kobayashi and R.L. Gunshor, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 3619.
- [ 4 ] J. Qiu, J.M. Depuydt, H. Cheng and M. A. Hasse, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2992.
- [ 5 ] Sz. Fujita, K. Terada, T. Sakamoto and Sz. Fujita, J. Crystal Growth 93 (1989) 102.
- [ 6 ] T. Kanda, I. Suemune, K. Yamada, Y. Kan and M. Yamanishi, J. Crystal Growth 93 (1988) 662.
- [ 7 ] M. Pavlovic, B. Santic and U.V. Desnica, J. Phys. D : Appl. Phys. 28 (1995) 934.
- [ 8 ] H. Cheng, J.M. DePuydt, M.A. Hasse and J.E. Potts, J. Vac. Sci. Technol. B8 (2) (1990) 181.
- [ 9 ] H. Mitsuhashi, A. Yahata, T. Uemoto, A. Kamata, M. Okajima, K. Hirahashi and T. Beppu, J. Crsytal Growth 101

- (1990) 818.
- [10] S. Fujita and S. Fujita, *J. Crystal Growth* 117 (1992) 67.
- [11] J. Wang, A.U.H. Qureshi, Y.S. Tian, X. Wang, Y. Hu and S.D. Zheng, *J. Crystal Growth* 126 (1993) 651.
- [12] Q. Meng, B. Chen, G. Hou, L. Wu and G. Dong, *J. Crystal Growth* 121 (1992) 191.
- [13] K. Hingerl and H. Sitter, D.J. As and W. Rothmund, *J. Crystal Growth* 101 (1990) 180.
- [14] H. Fujiyasu, K. Mochizuki, Y. Yamazaki, M. Aoki, A. Sakaki, H. Kuwabara, Y. Nakanishi and G. Shimaoka, *Surface Sci.* 174 (1987) 543.
- [15] M. Konagai, *J. Crystal Growth* 120 (1992) 261.
- [16] J.L. Merz, K. Nassau and J.W. Shiever, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 1444.