

## Hot-Wall Epitaxy 방법에 의한 ZnSe/GaAs 박막 성장과 특성

정태수 · 강창훈 · 유평렬

순천대학교 물리학과  
(1999년 8월 14일)

### Growth and characterization of ZnSe/GaAs epilayer by hot-wall epitaxy method

T.S. Jeong, C.H. Kang and P.Y. Yu

Department of Physics, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

(Received August 14, 1999)

**요 약** - Hot-wall epitaxy 방법으로 GaAs(100) 기판위에 고품질의 ZnSe(100) 박막을 성장하였다. 최적 성장 조건에서 성장된 ZnSe 박막은 DCRC 반치폭 값과 성장률이 각각 195 arcsec와 0.03  $\mu\text{m}/\text{min}$  이었다. 광발광 실험으로부터 기판과 박막사이의 격자부정합에 기인한 변형에 의해 분리된  $I_2^U$ 와  $I_2^L$  봉우리를 관측하였고 Al 이나 Cl 등이 박막에 내재된 불순물 준위를 형성함을 알 수 있었다.

**Abstract** - We have grown a high quality ZnSe(100) epilayer on the GaAs(100) substrate by hot-wall epitaxy method. The FWHM value from double-crystal x-ray diffraction rocking curve and growth rate of the ZnSe epilayer grown under the optimal growth conditions were 195 arcsec and 0.03  $\mu\text{m}/\text{min}$ , respectively. The  $I_2^U$  and  $I_2^L$  peaks, which split by strain due to lattice mismatch between substrate and epilayer, were measured from the photoluminescence experiment. And we found that the residual impurities in ZnSe epilayer were concerned with Al or Cl elements from the calculated binding energy of donor impurity.

## 1. 서 론

큰 band gap을 가지는 ZnSe 화합물은 가시 영역에서 자외선 영역까지를 포함하기 때문에 광전소자(optoelectronic device)에 사용할 수 있는 매우 유용한 물질이다. 최근에는 청색 EL(electroluminescence)소자 [1]와 LED(light emitting diode) 및 청색 [1, 2] 영역의 LD(laser diode)소자 [3, 4] 등의 실현에 유망한 물질로 관심이 집중되고 있다. 따라서 이와 같은 응용을 위해서는 고품질의 적층성장(epitaxial layer growth)이 매우 중요하다. 고품질의 ZnSe 적층성장을 위해서는 결정성이 매우 좋은 ZnSe 단결정을 사용하여 얻어질 수 있다. 하지만 결정성이 좋은 ZnSe 단결정을 얻기 힘들기 때문에 격자부정합(lattice mismatch)율이 0.27%로 비교적 적은

GaAs wafer를 기판으로 사용하여 이종(hetero) 적층성장을 한다. ZnSe 적층성장을 위해서는 molecular beam epitaxy(MBE)[5]와 metal organic vapor phase epitaxy(MOVPE)[6], atomic layer epitaxy(ALE)[7], hot-wall epitaxy(HWE)[8] 등의 방법이 사용되고 있다. 특히 국내에서는 ALE방법으로 Lee 등[9]과 HWE 방법의 Lee 등 [10]의 그룹에서 고품질의 ZnSe 박막을 성장하고 있다. 여기에서 HWE 방법은 열역학적인 평형[11]에 가까운 조건 아래에서 낮은 성장률( $\sim\mu\text{m}/\text{h}$ )로 양질의 박막을 성장할 수 있으며 또한 낮은 기판온도에서 ZnSe박막을 성장할 수 있기 때문에 결정 성장시 내인성 결함을 줄일 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 ZnSe박막을 HWE방법으로 성장하여 2결정 x-선 회절 실험으로 성장 최적 조건을 찾았고 구

조적 특성을 조사하였다. 또한 광발광(photoluminescence) 실험으로부터 박막의 결정성 및 광학적 특성 그리고 고유 결합에 관한 것을 연구하였다.

## 2. 실험

HWE방법에 의하여 GaAs 기판위에 ZnSe박막을 성장하기 위하여 진공조에 그림 1과 같은 hot-wall 전기로를 제작하였다. 열선 둘레의 열 차폐용 원통은 수정관에 금을 증착하여 열효율을 높였다. 상단 부의 노는 기판의 온도를 조절하고 하단 부의 노는 증발원의 온도를 독립적으로 조절할 수 있도록 하였다. 성장시 진공도는  $\sim 10^{-6}$  Torr 이었고 ZnSe는 Rare Metallic 제품의 순도 6N 분말을 사용하였다. 기판은 (100)면의 반절연성 GaAs wafer를 사용하였고 이때 기판은 트리클로로 에틸렌과 아세톤, 증류수에서 각각 1분씩 세척하여 유기 물질을 제거한 다음  $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O(5:1:1)$  용액에서 2분간 에칭하고 증류수(18.2 MΩ)로 세척한 후 건조하여 진공조 속에 넣었다. 진공조 속에서 기판 표면의 산화물을 제거하기 위해 580°C로 20분간 예비 가열하였다.

성장된 박막의 두께와 표면 형상을 주사현미경(scanning electron microscopy : SEM)으로 측정하였다.

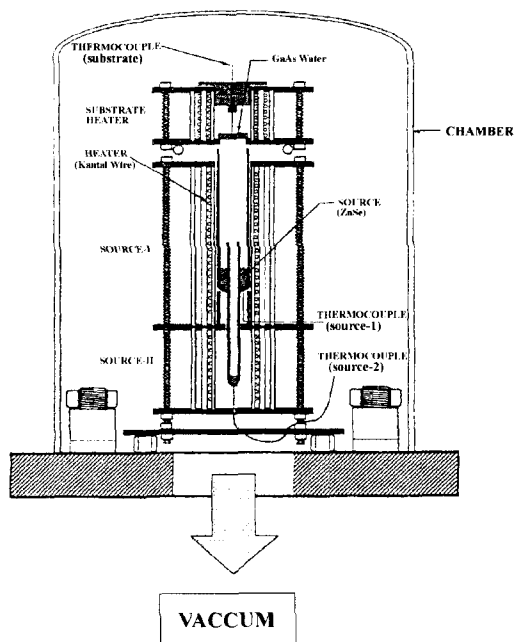


그림 1. HWE 장치의 개략도.

그리고 증발원과 기판의 온도 변화에 의해 성장시킨 박막의 격자상수와 격자부정합의 변형을 알아보기 위해 2결정 x-선 회절장치(Bede Scientific, FR 590)를 사용하였다.

광발광 측정은 10 K에서 400~700 nm 파장 영역에 걸쳐 시행되었다. 먼저 측정용 시료를 cryostat 내부에 있는 cold finger에 고정하고  $\sim 10^{-6}$  Torr로 배기한 후 325 nm의 He-Cd laser(Kimon, 10 mW)광원을 시료에 조사하였다. 이때 발광된 빛을 렌즈로 집광하여 chopping 시킨 다음 monochromator로 분광하였으며 PM tube(RCA, C3-1034)로 받아 lock-in amplifier(EG&G, 5208)로 증폭하여 광발광 스펙트럼을 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 논의

### 3.1. 박막 성장

HWE방법으로 ZnSe 박막을 성장할 때 ZnSe 박막의 결정질은 성장하는 동안 증발원의 온도와 기판의 온도 변화에 좌우되므로 기판과 증발원의 온도를 변화시키면서 2결정 x-선 회절장치를 이용하여 2결정 x-선 요동곡선(double crystal x-ray diffraction rocking curve, DCRC)의 반치폭(full width at half maximum: FWHM)가 가장 작은 값을 택하여 최적 성장 조건을 찾았다.

먼저 예비 가열된 GaAs 기판의 온도를 400°C로 고정하고 증발원의 온도를 660°C와 670°C, 680°C로 변화시키면서 1시간 동안 성장 박막의 DCRC 반치폭 값을 그림 2에 보였다. 그림 2에서와 같이 증발원의 온도가 670°C 일 때 가장 작은 값을 나타내어 증발원의 온도를 670°C로 하였다. 다음에는 증발원의 온도를 670°C로 고

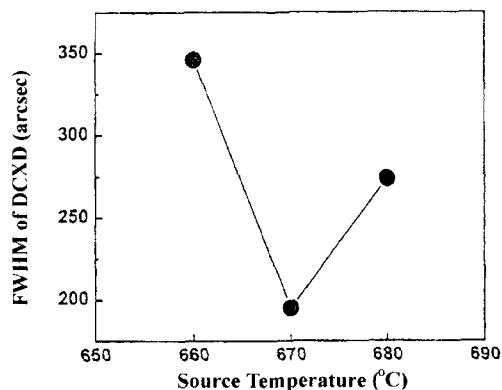


그림 2. 증발원 온도 변화에 따른 DCRC 반치폭 값.

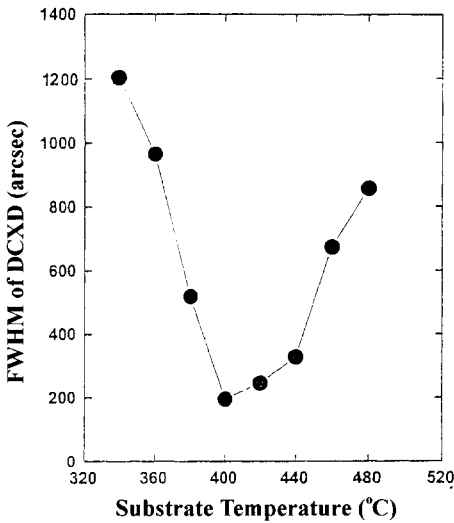


그림 3. 기판 온도 변화에 따른 DCRC 반치폭 값.

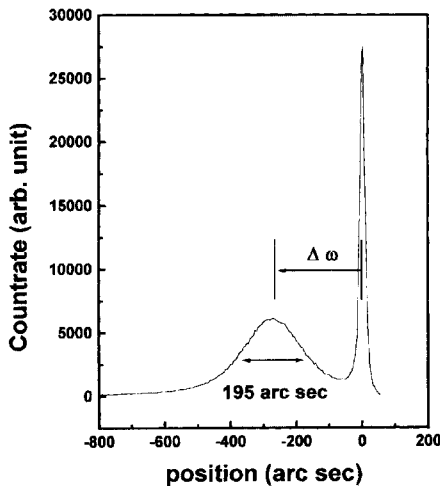


그림 4. 기판과 증발원의 온도가 각각 400과 670°C 일 때 성장된 ZnSe/GaAs 박막의 DCRC 요동곡선.

정하고 기판의 온도를 340°C에서 480°C까지 20°C씩 변화시켜 1시간 동안 성장한 후 DCRC반치폭 값을 그림 3에 나타내었다. 이때 기판의 온도가 400°C 일 때 가장 작은 값을 보였다. 따라서 최적 성장 조건은 기판의 온도를 400°C로 하고 증발원의 온도를 670°C로 할 때 이었으며 그림 4에서 처럼 DCRC반치폭 값은 195 arcsec 이었다. 이와 같은 반치폭 값은 Fujita 등[12]이 MOVPE 방법으로 성장한 1.4 μm 두께의 ZnSe 박막 결정성 보다는 우수하고 또 Lee 등[10]이 HWE방법의 GaAs(100) 기판 위에 1.5 μm 두께로 성장한 ZnSe 박막

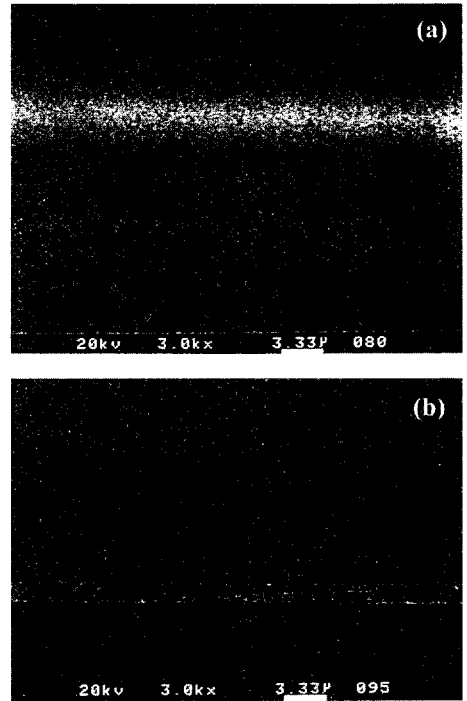


그림 5. ZnSe/GaAs 박막의 (a) 표면형상과 (b) 격면의 SEM 사진.

에 대한 반치폭 값 175 arcsec와는 비교되어 질 수 있다. 그림 5는 성장된 박막의 표면 형상과 두께를 SEM으로 측정하여 나타낸 것이다. 그림 5(a)에서와 같이 박막의 표면 형상은 거울과 같이 깨끗한 면을 나타내었고 기판과 박막의 격면 형상 사진 그림 5(b)에서는 분명한 경계면을 나타내고 있다. 이때 박막의 두께는 1.8 μm 이었으며 성장률은 분당 0.03 μm 이었다.

### 3.2. 구조적 특성

ZnSe와 GaAs의 격자상수는 각각 5.6689와 5.6533 Å으로 격자부정합율이 0.27%이고 열팽창 계수는 각각  $7.0 \times 10^{-6}$ 과  $5.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이다. 이와 같이 격자부정합과 열팽창 계수의 차이로 변형(strain)이 일어나는 데 박막의 격자상수가 기판보다 큰 박막층은 두께가 얇은 박막의 평면에서 탄성 이축성 압축 변형력(elastic biaxial compressive stress)을 받기 때문이다.

성장된 박막의 방향이 [100]일 경우 박막의 변형[13]은

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a_s}{a_s} \approx \frac{\Delta\theta(\text{rad})}{\tan \theta_B} \quad (1)$$

이다. 여기에서  $a_s$ 는 기판의 격자상수이고  $a_{\perp}$ 는 박막의

[100]방향 격자상수이며  $\theta_0$ 는 GaAs(100) 기판에 대응하는 Bragg 각이다. 그리고 그림 4에서 처럼 DCRC 요동 곡선에서 ZnSe 봉우리와 GaAs 봉우리의 분리 간격 ( $\Delta\omega$ )은 기판과 박막의 격자상수 차에 의한 Bragg 회절 각의 차이에 의해서 생긴다. 그러므로  $\Delta\theta$ 는 ZnSe(100) 박막에 대하여 x-ray의 입사 방향을  $90^\circ$ 씩 회전시켜 가면서 나타난 최대각 분리 간격  $\Delta\omega_{\max}$ 와 최소각 분리 간격  $\Delta\omega_{\min}$ 과의 합의 1/2인 값, 즉 각봉우리 분리 간격의 평균값을 의미한다. 또한 ZnSe 박막에 나타난 방향으로 받는 변형  $e$ 는 다음과 같이 주어진다[14].

$$e = \left( \frac{C_{11}}{2C_{12}} \right) \left( \frac{a_{\perp} - a_0}{a_0} \right) \quad (2)$$

여기에서 탄성계수  $C_{11}$ 과  $C_{12}$ 는 각각  $8.10 \times 10^{10}$ 과  $4.88 \times 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>이다. 그리고  $a_0$ 는 변형을 받지 않았을 때 ZnSe의 격자상수이고  $a_{\perp}$ 은 변형을 받았을 때 박막에 수직인 방향의 격자상수이다. 그러므로 ZnSe 박막의 변형은 식 (1)로부터 실험적으로 구한 격자상수  $a_{\perp}$ 을 식 (2)에 대입하여 계산할 수 있다. 이때  $a_{\perp}$ 은  $5.6656 \text{ \AA}$ 이고 이 값은 ZnSe의 bulk 격자 상수보다 약간 작은 값이다. Yao 등[15]은 성장 온도에서 냉각될 때 박막이 압축 변형력을 받게 되어 (100)면간 거리가 줄어든다고 보고한 바 있다. 따라서 격자부정합에 의한 변형  $e$ 는  $4.83 \times 10^{-4}$ 으로 임계두께(critical thickness)에서 가지는 변형값보다 작은 값을 나타내었다. 이것은 ZnSe 박막의 두께가 비교적 두꺼워 격자부정합에 의한 변형은 상당히 이완되었던 것으로 여겨지며 ZnSe 박막의 결정이 우수하여 균일한 변형을 가지고 있음을 의미한다.

### 3.3. 광발광

HWE 방법으로 성장한 ZnSe 박막의 광학적 특성과 결정성 및 고유결합 등을 알아보기 위하여 광발광 스펙트럼을 그림 6에 보였다. 10 K에서 측정된 광발광 스펙트럼은 먼저 단파장대의 442.4 nm (2.8026 eV)에서 미약하나마 free exciton이 재결합하면서 발광하는 Ex 봉우리가 보인다. 이와 같은 봉우리는 Migita 등[16]과 Akimoto 등[17]이 각각 MOMBE와 MBE로 성장한 doping이 없는 ZnSe/GaAs에서 2.802 eV와 442.4 nm (2.8026 eV)에서 관측한 것과 같다. 그리고 가장 강한 세기를 가지는 443 nm (2.7988 eV)와 443.8 nm (2.7937 eV)의 봉우리는 neutral donor bound exciton  $I_2$  ( $D^0, X$ )에 기인한 발광으로 각각 upper polariton과 lower polariton 인  $I_2^u$ 와  $I_2^l$ 로

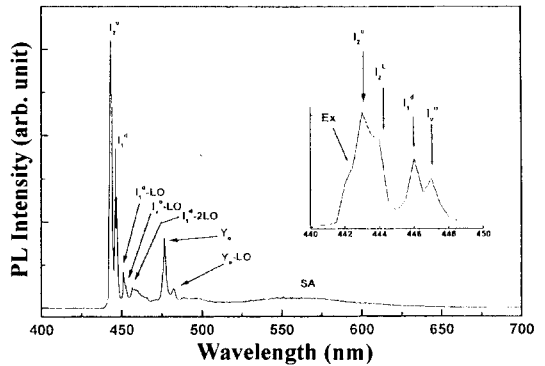


그림 6. 10 K에서 측정된 ZnSe 박막의 광발광 스펙트럼.

관측되어진다[18, 19]. 이와 같은 neutral donor bound exciton 발광은 free exciton이 중성 주개에 구속될 때 구속된 exciton은 중성주개에 있는 free exciton을 붕괴시키고 이때 생긴 전자는 가전자대에 있는 호울과 재결합하면서 그 에너지 차이를 빛으로 방출하는 발광이다. 그리고 polariton 분리는 이종접합 구조 박막에서 기판과 박막사이의 격자부정합에 의한 변형 때문에 기인한 것으로 여겨지며 또한 upper와 lower polariton 발광 사이의 갈라진 에너지 간격 차이는 5.1 meV 이었다. 이때  $I_2^l$ 은  $I_2$ 로도 나타낸다[20, 21]. 본 연구에서 성장된 ZnSe 박막의 광학적인 결정성은 측정된  $I_2^l$  봉우리의 반폭치 값이 5.7 meV로 매우 작고 예리한 봉우리를 나타내어 Hingerl 등[22]이 HWE방법으로 성장한 ZnSe/GaAs 박막의 17 K에서 음극선 발광 (cathodoluminescence) 측정으로부터 얻어진  $I_2(D^0, X)$  봉우리의 반폭치 값이 6.35 meV인 것과 비교될 수 있고 뿐만 아니라 Yao[23]가 4.2 K에서 MBE방법으로 성장한 ZnSe/GaAs 박막에 대하여 관측한 bound exciton  $I_2$  봉우리가 443.4 nm (2.7963 eV)인 것과 비교하면 성장된 ZnSe 박막의 광학적인 결정성은 매우 좋은 것으로 평가되어진다. 이와같이 결정성이 좋은 ZnSe 박막을 얻을 수 있는 요인은 HWE 장치의 개선과 낮은 온도에서 박막 성장시 낮은 성장률 등이 작용한 것으로 여겨진다. 또한 Kundlek 등[24]이 modified HWE와 MBE방법으로 성장한 ZnSe/GaAs 박막의 1.6 K에서의 광발광으로부터 얻은  $I_2$  봉우리가 각각 2.793 eV와 2.795 eV로 측정된 것과 비교해 보면 매우 비교되어질만 하다. 그리고 주개불순물의 결합 에너지  $E_0$ [25]는

$$E(D^0, X) = E_g - E_{ex}^b - 0.15 E_D \quad (3)$$

로 주어지며  $E_{ex}^b$ 는 free exciton의 결합 에너지이다. 따

라서 식 (3)에 의하여  $E_b=25.3$  meV로 Al이나 Cl의 주개 에너지[26] 26 meV와 거의 같은 값을 나타냄으로써 Al이나 Cl 등이 ZnSe 박막에 내재된 불순물 준위를 이룬 것으로 고찰된다. 445.8 nm(2.7812 eV)에서는 neutral acceptor bound exciton  $I_1^d$  ( $A^0$ , X)에 기인한 예리한 발광이 보인다. 이는 free exciton이 중성 반개에서 붕괴할 때 생기는 자유전자가 전도대로 전이했다가 가전자대로부터 호몰을 받아 이온화된 반개와 재결합하면서 그 에너지 차이를 빛으로 발광하는 봉우리이다. 이와 같은  $I_1^d$  봉우리의 기원은 Zn-vacancy나 고유결합을 포함하는 complex이며 깊은 반개 준위를 형성한다. 447 nm (2.7737 eV)에서는  $I_1^o$  발광이 나타나는데  $I_1^o$  발광은 dislocation 또는 dislocation과 관련된 complex 결함과 관계가 있다[27].  $I_1^o$ 는 열적으로 안정된 결함으로 성장 조건과 관계없이 일정한 발광 위치를 보이는 것이 특징이다. 그리고 451 nm(2.7491 eV)와 456.5 nm(2.7160 eV) 봉우리는  $I_1^d$  봉우리와 각각 32.1 meV와 65.2 meV 만큼의 에너지 차이가 나는데 ZnSe의 longitudinal optical (LO) 포논 에너지 값이 31 meV 이므로 이들 봉우리는  $I_1^d$  봉우리의  $I_1^d$ -LO와  $I_1^d$ -2LO의  $I_1^d$  복제 봉우리들로 여겨진다. 또  $I_1^d$ -LO 복제 봉우리 바로 옆 452.5 nm(2.7400 eV) 는  $I_1^o$ 와 33.7 meV 에너지 차이가 남으로 이 봉우리도  $I_1^o$ -LO의  $I_1^o$  복제 봉우리로 고찰된다. 476.5 nm (2.6020 eV)의 봉우리는  $Y_0$ 이며 발광의 근원은 격자부정합에서 오는 dislocation에 기인한 발광[28, 29]으로 보통은 매우 순도가 좋은 결정(bulk)에서 Y발광이 관측되어진다[30, 31]. 482.2 nm(2.5712 eV)는  $Y_0$ 와 30.8 meV 차이가 있으므로 포논 복제인  $Y_0$ -LO 봉우리로 고찰된다. 장파장대의 566 nm(2.1906 eV)에 보이는 낮은 세기의 평편한 봉우리는( $V_{Se}-V_{Zn}$ )- $V_{Zn}$  등과 같은 복합 주개로 연상되는 결함과 재결합함으로써 발광하는 self-activated(SA) 결함 발광 봉우리로 여겨진다.

#### 4. 결 론

HWE방법에 의하여 GaAs(100) 기판위에 ZnSe(100) 박막을 성장하였다. 최적 성장 조건은 기판의 온도와 증발원의 온도가 각각 400°C와 670°C 일 때 이었다. 이때 DCRC 반치폭 값과 성장률은 각각 195 arcsec와 분당 0.03  $\mu\text{m}$  이었으며 격자부정합에 의한 변형은  $4.83 \times 10^{-4}$  이었다.

광발광 실험으로부터 고품질의 결정에서 측정되는

free exciton과 이중결합 구조박막에서 기판과 박막사이의 격자부정합에 기인한 변형에 의해서 분리된  $I_2^d$ 와  $I_2^o$  봉우리를 관측하였으며 Al이나 Cl 등이 주개불순물 준위를 형성함을 알 수 있었다. 또한  $I_1^d$ 와 SA 결합 봉우리는 Zn-vacancy에 관련이 있는 것으로 고찰되었다.

#### 참고문헌

- [1] J. Nishizawa, K. Itoh, Y. Okuno and F. Sakurai, *J. Appl. Phys.* **57**, 2210 (1985).
- [2] J. Nishizawa, R. Suzuki and Y. Okuno, *J. Appl. Phys.* **59**, 2256 (1986).
- [3] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. Depuydt and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1272 (1991).
- [4] H. Jeon, J. Ding, W. Patterson, A. V. Nurmikko, W. Xie, D. C. Grillo, M. Kobayashi and R. N. Gunshor, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3619 (1991).
- [5] I. K. Sou, S. M. Mou, Y. W. Chan, G. C. Xu and G. K. L. Wong, *J. Crystal Growth* **147**, 39 (1995).
- [6] Y. Ysuda, I. Mitsuishi and H. Kukimoto, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 57 (1988).
- [7] T. Yao, *Jpn J. Appl Phys.* **25**, L544 (1986).
- [8] H. Yang, A. Ishida, H. Fujiyasu and H. Kuwabara, *J. Appl. Phys.* **65**, 2838 (1989).
- [9] C. D. Lee, B. H. Lim, H. L. Park, C. H. Chung and S. K. Chang, *J. Crystal Growth* **117**, 148 (1992).
- [10] C. H. Lee, Y. D. Choi, G. N. Jeon, S. C. Yu and S. Y. Ko, *J. Crystal Growth* **167**, 473 (1996).
- [11] A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films* **49**, 3 (1987).
- [12] S. Fujita and S. Fujita, *J. Crystal Growth* **117**, 67 (1992).
- [13] V. Swaminathan and A. T. Macrander, *Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures*, (Prentice Hall, New Jersey, 1991) pp. 185-186.
- [14] H. Asai and K. Oe, *J. Appl. Phys.* **54**, 2052 (1983).
- [15] T. Yao, M. Ogura, S. Matuoka and T. Morisita, *Jpn J. Phys.* **22**, L144 (1983).
- [16] M. Migita, A. Taike, M. Shiiki and H. Yamamoto, *J. Crystal Growth* **101**, 835 (1990).
- [17] K. Akimoto, T. Miyajima and Y. Mori, *Phys. Rev.* **B39**, 3138 (1989).
- [18] D. D. Sell, S. E. Stokowski, R. Dingel and J. V. DiIorenzo, *Phys. Rev.* **B7**, 4568 (1973).
- [19] H. Cheng, J. M. Depuydt, J. E. Potts and T. L. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 148 (1988).
- [20] Y. Shirakawa and H. Kukimoto, *J. Appl. Phys.* **51**, 2014 (1980).
- [21] J. L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau and J. W.

- Shiever, *Phys. Rev.* **B6**, 545 (1972).
- [22] K. Hingerl, H. Sitter, D. J. AS and W. Rothmund, *J. Crystal Growth* **101**, 180 (1990).
- [23] T. Yao, *J. Crystal Growth* **72**, 31 (1985).
- [24] G. Kundlek, N. Presser, J. Gutowski, K. Hingerl, H. Sitter, S. M. Durbin, D. R. Menke, M. Kobayashi and R. L. Gunshor, *J. Appl. Phys.* **68**, 5630 (1990).
- [25] R. R. Sharma and S. Rodriguez, *Phys. Rev.* **159**, 649 (1967).
- [26] E. Kartheuser, R. Evrard and F. Williams, *Phys. Rev.* **B21**, 648 (1980).
- [27] K. Shahzad, D. J. Olega and D. A. Cammaek, *Phys. Rev.* **B39**, 13016 (1989).
- [28] P. J. Dean, *Phys. Stat. Solidi. (a)* **81**, 625 (1984).
- [29] S. Myhailenko, J. L. Batsone, H. J. Hutchinson and J. W. Steel, *J. Phys.* **C17**, 6477 (1984).
- [30] M. Isshiki, T. Kyotani, K. Masumoto, W. Uchida, and S. Suto, *Phys. Rev.* **B36**, 2568 (1987).
- [31] K. Mochizuki and K. Masumoto, *Jpn J. Appl. Phys.* **27**, 1669 (1988).