

## Influences of thermal preheating of GaAs substrates on structural and optical properties of ZnS epilayers

S. Nam, Y.-M. Yu, J. Rhee, Byungsoo O, K.-S. Lee, Y. D. Choi\* and Jongwon Lee\*\*

*Department of Physics, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea*

*\*Department of Physics, Mokwon University, Taejeon 302-729, Korea*

*\*\*Department of Materials Engineering, Taejeon National University of Technology, Taejeon 300-717, Korea*

(Received March 16, 2000)

**Abstract** To investigate the thermal preheating effect of the GaAs substrate exerted on the ZnS epilayers for the first time, ZnS epilayers were grown on the GaAs (100) substrate by hot wall epitaxy. The thermal preheating temperature was 450~660°C. The full width at half maximum values of double crystal rocking curve were the smallest for the ZnS epilayers grown on the GaAs thermally preheated at around both 500°C and 600°C. However, photoluminescence characteristics of ZnS epilayers were better at 600°C than at 500°C. Therefore, it was shown that the optimum preheating temperature of the GaAs substrate for the growth of high quality ZnS epilayer was around 600°C. From these experimental results, it was shown that the crystal quality and the PL properties of ZnS epilayers were enhanced for the GaAs substrates thermally preheated at 600°C.

## 성장 전 GaAs 기판의 열에칭 온도 변화에 따른 ZnS 에피층의 구조적, 광학적 특성

남성운, 유영문, 이종광, 오병성, 이기선, 최용대\*, 이종원\*\*

충남대학교 물리학과, 대전, 305-764

\*목원대학교 물리학과, 대전, 302-729

\*\*대전산업대학교 재료공학과, 대전, 300-717

(2000년 3월 16일 접수)

**요약** 성장 전 GaAs 기판의 열에칭 온도 변화에 따른 ZnS 에피층의 특성을 최초로 조사하기 위하여 450~660°C로 열에칭한 기판 위에 hot wall epitaxy법으로 ZnS 에피층을 성장하였다. ZnS 에피층의 이중결정요동곡선의 반치폭은 기판의 열에칭 온도가 500°C와 600°C일 때 가장 작았다. 그러나 ZnS 에피층의 photoluminescence(PL) 특성은 기판의 열에칭 온도가 500°C 보다는 600°C에서 더 양호하였다. 그러므로 고품질의 ZnS 에피층을 성장하기 위한 GaAs 기판의 최적 열에칭 온도는 600°C임을 알았다. 이러한 결과로부터 GaAs 기판의 열에칭은 600°C에서 ZnS 에피층의 결정성과 PL 특성에 좋은 영향을 주는 것으로 확인되었다.

### 1. 서론

II-VI족 화합물 반도체인 ZnS는 상온에서 에너지 띠 간격이 3.73 eV로 근자외선 및 청색 영역의 광소자 제작에 응용하기 위한 유망한 물질로 폭넓게 연구되어 왔다. 이러한 연구를 위하여 ZnS 에피층을 성장하기 위한 기판으로서 GaAs가 많이 사용되었다. GaAs 기판은 고품질의 결정성, 대면적, 가격의 저렴성 등의 장점을 갖추고 있으며, 또한 기판 표면의 산소를 제거하는 방법이 잘 확립되어 있기 때문이다. ZnS 에피층을 성장하기 전에 대개의 경우

GaAs 기판 표면 위에 남아 있는 잔여 불순물과 산화막을 제거하기 위하여 기판을 열에칭 한다. 격자 부정합과 기판 표면 상태는 에피층의 초기 성장 단계에서 결정핵 생성조건을 결정하게 된다. 여기서 격자 부정합 조건은 선택한 기판과 에피층에 따라 정해지지만 기판의 표면 상태는 성장 전 열에칭 온도에 의하여 결정된다. 그러므로 고품질의 ZnS 박막을 성장하기 위해서는 성장 전 열에칭이 ZnS 에피층에 어떤 영향을 미치는가에 대한 연구가 매우 중요한 것이다. 성장 전 기판에 가한 열에칭 온도 변화에 따라 에피층의 특성이 어떻게 변화하는가에 대해서는 ZnSe/GaAs,

CdTe/GaAs 그리고 ZnTe/GaAs 등의 경우가 이미 발표되었으나 [1-6] ZnS/GaAs의 열에칭에 대한 연구는 되어 있지 않다.

본 연구에서는 성장 전에 GaAs 기판에 가한 열에칭 온도가 hot wall epitaxy(HWE)법으로 성장하는 ZnS 에피층의 구조적, 광학적 특성에 어떤 영향을 미치는가에 대하여 최초로 고찰한다. 이를 위하여 이중 결정 요동 곡선(DCRC)과 photoluminescence(PL)를 측정하고 atomic force microscope(AFM)를 사용하여 ZnS 에피층의 결정성 및 광특성 그리고 열에칭 후 성장 전의 기판의 표면 상태에 대하여 연구하고자 한다.

## 2. 실험

본 연구의 ZnS 에피층은 HWE법으로 성장하였다. 기판은 Cr-도핑된 반절연 (100) GaAs 기판을 사용하였다. GaAs 기판의 화학적 처리는 TCE, 아세톤, 메탄올 용액 속에서 5분간씩 각각 초음파 세척한 다음 50~60°C의  $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O = 3:1:1$  용액 속에서 1분간 에칭하고 초순수로 충분히 헹구었다. 그리고 Ar 개스로 불어 건조시킨 후 HWE 장치 내 기판 지지대 위에 장착했다. 성장 전 화학적 에칭 후에도 기판 표면에 남아 있을 잔여 불순물 및 산소를 제거하기 위하여 열에칭은 450~660°C 범위에서 20분간 실시하였다.

성장된 박막의 표면은 Nomarski 간섭현미경으로 관찰하였고, 두께는 분광광도계로 상온에서 반사스펙트럼을 측정하여 구하였다. 그리고 열에칭한 GaAs 기판의 표면 상태는 AFM을 통하여 관찰하였고 성장된 에피층의 구조 및 결정성을 확인하기 위하여 DCRC를 측정하였다. 이어서 성장된 ZnS 에피층의 광학적 특성을 알아보기 위하여 PL을 측정하였다. 이 때 여기광원으로는 He-Cd 레이저(325 nm, 40 mW)를 사용하였고 CCD(charge-coupled device)가 부착된 1 m double monochromator(Spex사)를 사용하였다. 저온에서의 PL 특성은 폐쇄저온장치를 사용하여 알아 보았다.

## 3. 결과 및 고찰

ZnS/GaAs 이중접합구조에서 고려해야 할 결정핵 생성조건은 (1) 기판물질과 성장물질의 격자상수 차이로 인한 격자부정합과 (2) 기판의 표면상태이다. 그러나 이 두 조건 중 격자부정합은 이미 정해져 있어서 인위적으로 변화시킬 수 없기 때문에 이 부분의 논의는 제외하고 본 연구에서는 인위적으로 변화가 가능한 열에칭 온도를 450~660°C로

조절하여 기판의 표면 및 에피층의 특성이 어떻게 변화하는가를 조사해 보고자 한다.

### 3.1. ZnS 에피층의 DCRC 특성

먼저 GaAs 기판을 450~660°C로 열에칭한 후 성장된 ZnS 에피층의 구조적 특성을 알아보기 위하여 DCRC를 측정하였다. Fig. 1은 GaAs 기판의 열에칭 온도에 대한 ZnS 에피층의 DCRC 반치폭과의 관계를 나타낸다. 본 연구에서는 오직 열에칭 온도 변화에 따른 영향만을 확인하기 위하여 성장조건들은 이미 발표한 바 있는 최적성장 조건에 고정하고 에피층의 두께가 2  $\mu\text{m}$  정도가 되도록 성장하였다[7]. 시료들의 DCRC는 Fig. 1과 같이 열에칭 온도가 500°C와 600°C일 때 반치폭이 가장 작았으며, 그 이상이거나 이하의 온도에서는 반치폭이 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 특이하게도 560°C 부근에서는 반치폭이 커져서 하나의 피크 형태를 이루고 있음을 볼 수 있다. 이처럼 열에칭 온도가 성장한 에피층의 DCRC 반치폭을 상당히 크게 변화시킨다는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 알려져 있듯이 에피층을 성장하기 전에 기판을 열에칭하는 1차적 목적은 화학적인 방법으로 에칭한 후에도 기판 표면에 남아있을지도 모르는 산화막을 제거하는데 있으나 열에칭시 기판 자체의 표면상태에도 영향을 줄 수 있으므로 GaAs 기판의 열에칭 온도에 따른 ZnS 에피층의 DCRC 반치폭에 대한 변화를 설명하는 데는 (a) 산화막과 (b) 기판 표면상태에 의한 것 두 가지로 나누어서 살펴보는 것이 합리적이라 본다.

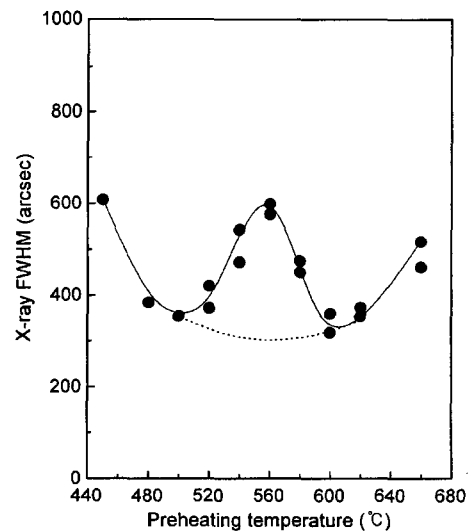


Fig. 1. The preheating temperature dependence of FWHM of DCRC in ZnS/GaAs epilayers. A dotted line shows the influences due to the oxide layer.

(a) 먼저 GaAs 기판 표면에 존재하는 산화막이 ZnS 에피층에 미치는 영향을 살펴보면 다음과 같다. R. Korenstein [5]와 C. E. C. Wood[8] 등은 CdTe/GaAs 성장시 열에칭 온도가 400°C~520°C일 때 산화막은 완전히 제거되지 않으나 열에칭 온도가 증가함에 따라 에피층의 결정성은 점차적으로 좋아지며, 580°C~610°C일 때 산화막은 완전히 제거된다고 하였다. 이때 GaAs (100) 기판의 RHEED 패턴은(2x4)의 GaAs-As rich 표면상태를 나타낸다고 보고 하였다. 이러한 사실로부터 GaAs 기판 위에 존재하는 산화막은 열에칭 온도가 증가함에 따라 점차적으로 많이 제거된다는 것을 알 수 있다. 열에칭 온도가 450°C~490°C에서 온도가 낮아질수록 반치폭이 증가하는 것은 산화막의 원인 때문이며 560°C 이상이 되면 산화막은 완전히 제거가 된다고 볼 수 있다. 그러므로 그림의 DCRC 반치폭의 변화에서 산화막에 의한 영향은 점선과 같이 나타낼 수 있다. 즉 열에칭 온도가 점차적으로 증가하게 되면 산화막이 제거되기 때문에 결국 DCRC 반치폭은 점차적으로 작아진다.

(b) 그리고 GaAs 기판이 열에칭에 의해 영향을 받을 때 기판의 표면상태가 ZnS 에피층에 미치는 영향은 다음과 같다. J. P. Faurie 등은 GaAs (100) 기판을 화학적인 에칭을 하면 기판은 As-rich 표면을 갖는 것으로 알려져 있다[4]. 따라서 열에칭 전에 GaAs 기판 표면은 아마도 화학적 에칭으로 인하여 As-rich 표면으로 구성되어 있다고 여겨진다. 또한 Ga이나 As 등과 같은 원자들을 흘려주지 않은 분위기에서 GaAs(100) 기판을 590°C로 가열하면 기판 표면이 GaAs(100) (2x4)As 상태에서 GaAs(100) c(8x2)Ga 상태로 표면 재구성이 된다고 알려져 있다 [8]. 이와 같은 현상은 A. Y. Cho[9]나 K. Hingerl[1] 등의 결과와도 동일하다. 그리고 600°C 이상이 되면 Ga-terminate로 GaAs 표면이 파괴되기 시작하여 GaAs 기판의 표면이 원자적으로 평탄하지 않게 된다고 보고하고 있다.

이상과 같은 실험적 사실을 가지고 열에칭 온도 변화에 의한 기판표면 상태가 ZnS 에피층의 DCRC 반치폭 변화에 미치는 영향을 다음과 같이 설명할 수 있다. Fig. 1에서 500°C와 600°C 부근에서 DCRC 반치폭이 가장 작다는 것은 ZnS 에피층의 결정성이 다른 온도에서 열에칭한 것보다 좋다는 것을 말한다. 즉 기판의 표면상태 및 결정성이 좋다고 볼 수 있다. 따라서 GaAs 기판을 500°C에서 열에칭 하였을 때 기판 표면은 안정한 As-rich 표면상태를 가질 것이고, 600°C에서는 Ga-rich 표면상태를 가질 것으로 여겨진다. 그리고 ZnS 에피층의 DCRC 반치폭이 열에칭 온도가 560°C 부근에서 커지므로 에피층의 결정성이 좋지 않음을 알 수 있다. 이 온도 영역에서는 As-rich 표면이 Ga-rich 표면으로 변화하는 과정에서 일어나는 불안정한 상태이므로 ZnS 에피층의 결정성에도 나쁜 영향을

줄 것으로 여겨진다. 그리고 620°C 이상에서 반치폭이 커지는 것은 안정한 Ga-rich 표면상태가 파괴되어 원자적으로 평탄하지 못하기 때문에 생성되는 표면결함의 영향으로 볼 수 있다.

### 3.2. AFM에 의한 기판 표면상태

Fig. 1에서 설명한 것처럼 GaAs 기판을 500°C와 600°C에서 열에칭 했을 때 ZnS 에피층의 DCRC의 반치폭 값이 가장 작게 나타났고, 560°C 근처에서는 상대적으로 큰 반치폭 값을 나타내었다. Fig. 2는 이러한 DCRC 반치폭

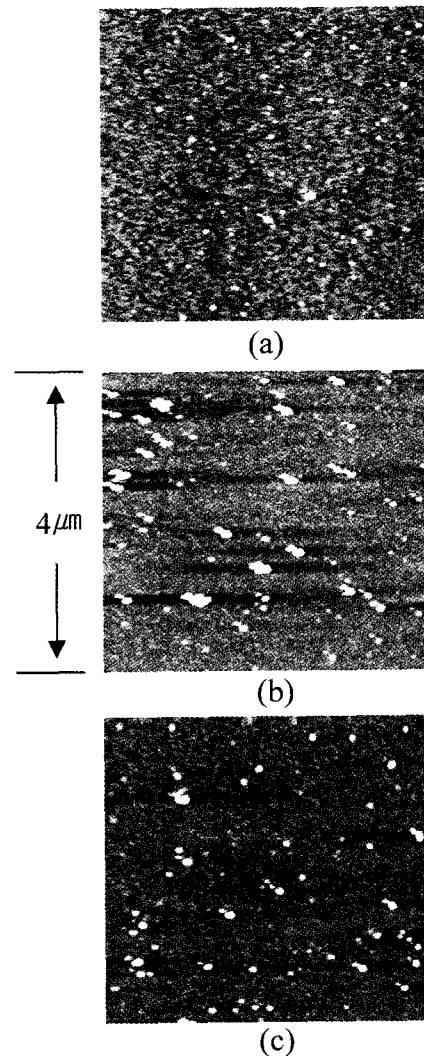


Fig. 2. AFM images of the surface of GaAs (100) substrate thermally preheated at (a) 500°C, (b) 560°C and (c) 600°C.

값을 나타낸 성장 전의 GaAs (100) 기판의 표면 상태를 비교하기 위하여 화학적 에칭 후에 진공도  $4\sim 6\times 10^{-7}$  torr 속에서 500°C, 560°C와 600°C에서 각각 20분간 열 에칭을 실시한 후에 GaAs 기판표면을 관찰한 AFM 상을 보여 주고 있다. Fig. 2의 AFM 상에서 500°C와 600°C에서 열에칭을 한 GaAs (100) 기판 표면 상태의 Fig. 2 (a)와 (c)는 560°C에서 열에칭한 Fig. 2(b)의 기판 표면 상태보다 흰점으로 보이는 결함들의 크기가 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 사실로 보아 기판에 가하는 열에칭 온도는 기판의 표면 상태에 영향을 주고 있음을 확인할 수 있고, 이러한 기판의 표면 상태는 ZnS 에피층의 DCRC의 반치폭 값에도 계속적으로 영향을 주어서 500°C와 600°C에서 열에칭을 한 기판 위에서 성장한 에피층에는 다른 온도에서보다도 적은 DCRC 값이 나타난 것으로 보인다.

### 3.3. ZnS 에피층의 PL 특성

Fig. 3은 성장 전 기판 표면에 남아 있는 산화막과 잔여 불순물을 제거하기 위한 열에칭이 에피층의 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 열에칭의 온도를 450~660°C까지 변화하며 성장한 에피층의 PL 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 3의 PL 스펙트럼에서 X는 자유 엑시톤에 의한 발광 피크이고, (D<sup>0</sup>, X)는 중성 도너에 속박된 엑시톤 피크이고, (A<sup>0</sup>, X)는 중성 억셉터에 속박된 엑시톤 발광 피크이다. 그리고 R1LO와 R2LO 발광 피크는 여기광원인 He-Cd 레이저 325 nm에 의한 공명 라만선이

ZnS 에피층의 PL 스펙트럼의 발광 특성에 대해서는 이미 자세하게 분석하여 보고되었으므로 여기서 자세한 설명은 생략한다[7, 10, 11].

본 연구에서는 이미 보고된 PL 스펙트럼의 발광 피크들이 열에칭 효과에 의하여 어떠한 변화가 있었는가를 조사하는 것이다. 대체로 자유 엑시톤에 의한 발광 피크 X와 중성 도너에 속박된 엑시톤 피크(D<sup>0</sup>, X)는 열에칭 온도에 민감하였으나 3.77 eV 이하의 에너지를 갖는 발광 피크들은 큰 변화가 없었다. 열에칭 온도에 따른 PL 특성을 구체적으로 보면 450°C~520°C 정도일 때는 자유 엑시톤에 의한 발광 피크가 존재하였으나 그 이상의 온도에서는 사라졌다. 그리고 540°C~620°C 사이에서는(D<sup>0</sup>, X) 피크가 강하게 나타나고 있고, 640°C 이상의 열에칭 온도에서는 자유 엑시톤과 (D<sup>0</sup>, X) 피크가 합쳐져서 에너지가 낮은 쪽으로 이동하여 단일 피크를 이루는 것처럼 생각할 수 있다. 이러한 결과는 아마도 너무 높은 열에칭 온도로 인한 기판 표면 자체에 열적 스트레인이 존재하는 변형된 상태이거나 앞에서 설명된 기판 표면 결함의 생성 때문으로 여겨진다.

Fig. 4는 열에칭 온도 변화에 민감한 반응을 보인 3.77 eV~3.81 eV 사이의 자유 엑시톤에 의한 발광 피크 X와 도너에 속박된 엑시톤(D<sup>0</sup>, X) 피크를 (D<sup>0</sup>, X)<sub>1</sub>에서(D<sup>0</sup>, X)<sub>4</sub>까지 4개의 피크로 구분하여 PL 스펙트럼의 변화과정을 상세하게 보기 위하여 대표로 자세하게 그려보았다. 열에칭 온도가 증가함에 따라 자유 엑시톤 피크는 사라지지만 (D<sup>0</sup>, X) 피크는 PL 스펙트럼의 세기가 점점 강해지고 피크의 구분도 확실해짐을 알 수 있었다.

Fig. 5는 열에칭 온도에 따라 공명 라만선 R1LO 피크

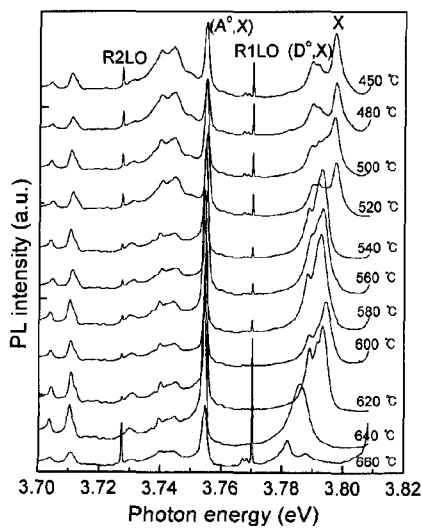


Fig. 3. PL spectra of ZnS epilayers as a function of the GaAs substrate preheating temperature at 10K.

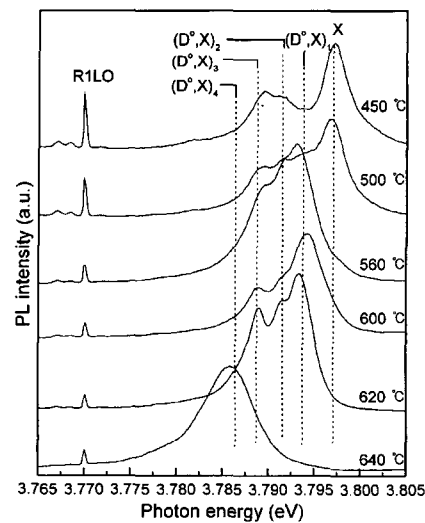


Fig. 4. Analysis of the exciton peaks bound to the donor for typical PL spectra of ZnS epilayers as a function of the GaAs substrate preheating temperature.

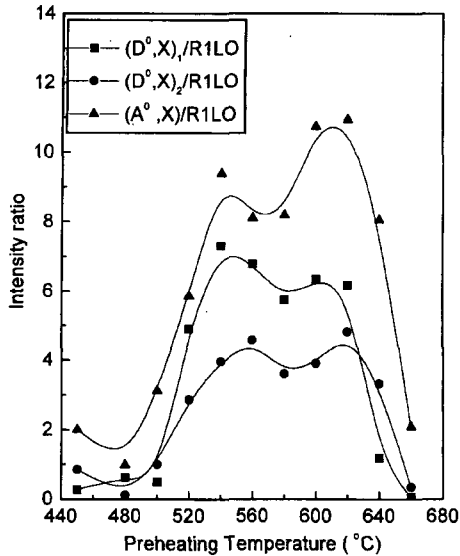


Fig. 5. Intensity ratios of the exciton peaks bound to the donor and the acceptor to the resonance Raman line R1LO as a function of the GaAs substrate preheating temperature at 10 K.

의 세기에 대한  $(D^0, X)_1$ ,  $(D^0, X)_2$ 와  $(A^0, X)$  피크와의 세기의 비를 각각 나타내고 있다. 본 연구에서는 이들의 비를 근거로 ZnS 에피층의 광학적 특성을 판단하려고 한다. 열에칭 온도가 증가함에 따라 이들 세기의 비는 각각 증가하는 경향을 보이지만 560°C~580°C 부근에서는 감소하다가 다시 증가하고 있다. 이것은 GaAs 기판이 열에칭 온도 560°C 부근에서 표면이 열에너지를 받아 As-rich 상태에서 Ga-rich 상태로 표면 재구성이 완전히 이루어지기 전에 아주 불안정한 상태에서 온 결과로 본다.

또 앞의 열에칭 온도에 따른 ZnS 에피층의 DCRC 반치폭 값은 500°C와 600°C 두 곳에서 결정성의 양호함을 의미하는 최소값을 나타내었는데, 한편 광학적 특성을 보여 주고 있는 Fig. 5의 결과에서는 DCRC 결과와는 달리 500°C 보다는 600°C 근처에서 PL 특성이 더 양호한 경향을 나타내고 있다. 즉 ZnS 에피층은 GaAs 기판이 As-rich 상태보다는 Ga-rich 상태에서 광학적 특성이 잘 나타남을 알 수 있다. 이러한 결과로 보아 GaAs (100) 기판 위에 ZnS 에피층을 성장할 때는 기판에 가하는 열에칭 온도가 500°C 보다는 600°C로 가열할 때 발광 특성이 양호한 고품질의 박막이 성장될 수 있음을 알았다.

#### 4. 결 론

GaAs 기판의 열에칭 온도에 따른 ZnS 에피층의 특성을

확인하기 위하여 450°C~660°C로 열에칭한 기판 위에 HWE법으로 ZnS 에피층을 성장하였다. 성장된 시료들은 DCRC와 PL을 통하여 열에칭 온도에 따른 에피층의 특성을 확인하였고 AFM으로는 열에칭한 기판의 표면 상태를 관찰하였다.

열에칭 온도가 500°C와 600°C에서 ZnS 에피층의 DCRC 반치폭은 가장 작았으며 560°C 부근에서 반치폭은 증가하다가 감소하였다. 490°C 이하에서 반치폭이 증가하는 것은 산화막의 영향이 크고 620°C 이상에서 반치폭의 증가는 Ga-terminate 표면이 파괴되면서 생성된 표면 결함 때문이었다. 그리고 열에칭 온도 560°C에서 DCRC 반치폭이 증가하는 것은 GaAs 기판이 500°C일 때의 As-rich 표면 상태가 600°C의 Ga-rich 표면상태로 표면 재구성이 일어나는 과정의 불안정한 표면상태 때문으로 보인다. 이러한 결과는 AFM으로 관찰한 기판의 표면 상태가 이를 뒷받침 해주고 있다.

PL 특성에서는 기판에 대한 열에칭 온도가 증가함에 따라 엑시톤에 의한 발광 피크들이 저에너지 쪽으로 이동하였다. 열에칭 온도에 따라 공명 라만선 R1LO 피크의 세기에 대한  $(D^0, X)_1$ ,  $(D^0, X)_2$ 와  $(A^0, X)$  피크와의 세기의 비는 DCRC의 반치폭의 결과처럼 560°C~580°C 부근에서 감소하다가 증가하고 있다. 그러나 이러한 비는 500°C 부근에서는 낮은 값을 보이고 있고, 600°C 근처에서는 비교적 높은 값을 보이고 있어 600°C로 GaAs 기판을 열에칭할 때 PL 특성이 양호함을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1999년도 목원대학교 학술연구조성비의 지원으로 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. Hingerl, H. Sitter, D.J. As and W. Rothemund, J. Cryst. Growth 101 (1990) 180.
- [2] S. Akram, H. Ehsani and I.B. Bhat, J. Cryst. Growth 124 (1992) 628.
- [3] N. Otsuka, L.A. Kolodziejski, R.L. Gunshor, S. Datta, R.N. Bicknell and J.F. Schetzina, Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 860.
- [4] J.P. Faurie, C. Hsu, S. Sivananthan and X. Chu, Surface Science 168 (1986) 473.
- [5] R. Korenstein and B. MacLEOD, J. Cryst. Growth 86 (1988) 382.
- [6] S. Nam, Y.-M. Yu, J. Rhee, O. Byungsung, K.-S. Lee, Y.D. Choi, J.-W. Lee and S. Sakakibara, J. Cryst.

- Growth 212 (2000) 416.
- [ 7 ] S. Nam, Byungsung O, K.-S. Lee and Y.D. Choi, J. Cryst. Growth 194 (1998) 61.
- [ 8 ] C.E.C. Wood, K. Singer, T. Ohashi, L.R. Dawson and A.J. Noreika, J. Appl. Phys. 54 (1983) 2732.
- [ 9 ] A.Y. Cho, J. Appl. Phys 47 (1976) 2841.
- [10] S. Nam, J. Rhee, Y.-M. Yu, O. Byungsung, K.-S. Lee and Y.D. Choi, MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS 55 (1998) 229.
- [11] S. Nam, J. Rhee, Y.-M. Yu, O. Byungsung, K.-S. Lee, Y.D. Choi and H.J. Yun, J. of the Kor. Phys. Soc. 32 (1998) 156.