

# ZnSe/ZnTe 초격자 버퍼층을 이용하여 성장한 GaSb 박막에 관한 연구

김시영\* · 이용\* · 정미나\* · 이홍찬\*\* · 이상태\*\* · 조영래\*\*\* · 장지호\*

\*한국해양대학교 나노반도체전공, \*\*한국해양대학교 선박전자기계공학과, \*\*\*부산대학교 재료공학부

## A Study on the GaSb Thin Films Grown on ZnSe/ZnTe Superlattice Buffer Layers

Si-Young Kim\* · Woong Lee\* · Mi-Na Jung\* · Hong-Chan Lee\*\*  
Sang-Tae Lee\*\* · Young-Rae Cho\*\*\* · Ji-Ho Chang\*

\*Major of Nano-Semiconductor, National Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

\*\*Division of Mechatronics Engineering, National Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

\*\*\*School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

요 약 : ZnSe/ZnTe 초격자 버퍼층은 GaSb 박막과 GaAs(001) 기판과의 격자 부정합을 줄여준다고 알려져 있다. 본 연구에서는 GaSb층의 특성을 ZnSe/ZnTe 초격자 버퍼층의 삽입 유무에 따라 비교하였다. 초격자 버퍼층을 삽입한 경우 격자 부정합 완화에 의한 초기의 3차원 성장을 막아 초기 성장단계에서 GaSb 표면 특성을 개선시킨다. 이것은 결정성 향상 및 양질의 GaSb 박막의 성장을 위해 ZnSe/ZnTe 초격자 버퍼의 가능성을 나타내어 준다.

핵심용어 : 분자선 에피택시 성장법, GaSb, GaAs, ZnTe/ZnSe, 초격자

ABSTRACT : ZnSe/ZnTe superlattice (SLS) buffer layer was introduced to reduce large lattice mismatch for GaSb films grown on GaAs(001) substrates. The quality of GaSb layer grown with and without ZnSe/ZnTe SLS buffer was compared. The SLS buffer enhances the surface morphology of GaSb at the initial growth stage by suppressing initial three-dimensional growth due to lattice mismatch relaxation. The crystal quality was also improved which indicates the feasibility of ZnSe/ZnTe SLS buffer for the growth of high quality GaSb films.

KEYWORD : Molecular beam epitaxy, GaSb, GaAs, ZnTe/ZnSe, Superlattice

### 1. 서 론

III-Sb 계열의 화합물 반도체는 산업용 또는 군사용에 사용되는 레이저 다이오드[1], 광-검출기[2], 그리고 고주파 전자장치[3] 등과 같은 다양한 분야에서 큰 가능성을 가지고 있다. 따라서 GaSb를 비롯한 관련된 양질의 화합물 반도체 성장에 관심을 가지게 되었다. 그러나 GaSb 웨이퍼는 높은 가격과 대면적화의 어려움 등으로 상용화 하는데 많은 문제점

이 존재하며, GaSb의 결정 성장 시 사용되는 기판은 일반적으로 GaAs[3]와 InP[4]로 제한되어 있다. 비록 InP기판이 GaAs기판에 비해서 GaSb과의 격자 부정합은 작지만 기판을 사용함에 있어 MBE로 성장 전 산화막 제거를 위하여 실시하는 고온 열처리로 인하여 화학적 결합의 변형등 여러 가지 어려움이 있다[5][6]. 그러므로, 본 연구에서 GaAs기판은 GaSb과의 큰 격자 부정합에도 불구하고, 사용되어진다. 앞서 설명한 바와 같이, GaAs기판과 GaSb과의 큰 격자 부정합에 의해 As-Sb 경계면의 구조적 및 화학적

\* siyoung@hhu.ac.kr 051)410-4833

\* jiho\_chang@hhu.ac.kr 051)410-4783

특성의 제어가 쉽지 않다[7][8]. 실제로, III-V 화합물의 MBE 성장에서 V족 성분비가 많으면 경계면 사이의 접동을 야기시킬 수 있다[8]. 따라서 GaAs기판에 양질의 GaSb층을 성장시키기 위해서 새로운 버퍼 시스템이 필요하다. 우리는 종래 연구로서 GaAs기판 위에 GaSb 성장을 위해 ZnTe 버퍼를 사용하였다[9]. ZnTe 버퍼층은 GaSb 박막의 변형을 막아준다[10]. 이종 켜쌓기 (Heteroepitaxial) GaSb 박막의 결정성을 향상시키기 위해서 새로운 성장 방법으로 ZnTe 버퍼층의 결정성을 향상시킬 필요가 있다. 다행스럽게도 이 점에 대해서 이미 Chang 그룹에 의해 보고가 되어 있다. 그들은 ZnTe/GaAs의 결정성을 높이기 위하여 저온 ZnTe 버퍼층의 삽입했고, X-선 회절법 (x-ray diffraction) 측정으로 좁은 반치폭을 가진다는 것을 보고하였다[11]. 또한 R.C. Tu 그룹은 ZnSe/ZnTe 초격자 버퍼층이 기판과 ZnTe 박막간의 전위 (dislocation)을 막아 결정성을 향상시키며 또한 초격자 버퍼층의 경계면은 관통 전위 (threading dislocation)을 막아 이종 켜쌓기(heteroepitaxial) ZnTe 박막이 낮은 전위밀도 (dislocation density)를 가진다는 것을 보고하였다[12]. 따라서 본 연구에서는 ZnSe/ZnTe 초격자 버퍼층이 GaSb과 GaAs간의 격자 부정합을 줄일 수 있을 것이라고 예상한다. 또한 앞서 언급한 내용은 종래의 연구 결과에서도 보고가 되어 있지 않다. 따라서 GaSb과 GaAs 기판 사이에 ZnSe/ZnTe 초격자 버퍼층의 삽입으로 결정성을 향상시키고자 하였다. 초격자의 성장조건의 최적화를 위해 실시간으로 RHEED 세기(intensity)를 관찰하였으며 초격자 버퍼층 위에 GaSb 박막을 성장시켜 고찰하였다.

## 2. 실험

GaAs(001) 기판을 유기 세척 후  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 의 etchant로 에칭을 실시한 후 In을 이용하여 홀더에 부착하였다. 그 이후 진공 챔버 내부에 거치하였으며 MBE를 이용하여 성장을 시작하기 전에 beam 당량비를 이온 게이지를 이용하여 결정하였다. ZnTe(ZnSe)와 GaSb을 화학적 당량비는 각각 VI/II족은 ~2로 V/III족은 ~3으로 맞추었으며 620 °C에서 15분간 GaAs 기판을 고진공 챔버 내에서 열처리를 실시하였다. 열처리 동안 (4x2) 재배도 (reconstruction) 패턴을 RHEED를 통하여 관찰하였다. 모든 샘플의 성장조건은 동일시하였다. 이때 ZnTe(ZnSe)와 GaSb의 각각의 성장율은 400 nm/h와 460 nm/h이다. ZnSe/ZnTe 초격자 버퍼의 성장조건의 최적화를 위해서 RHEED 관찰을 실시하였다. ZnSe/ZnTe의 type-II 천이는 저온 photoluminescence (PL) 측정을 통하여 확인하였다. PL 측정을 위해 He-Cd laser (325 nm)와 초점거리 32 cm monochromator가 사용되었다. GaAs(001) 기판 위에 버퍼층 없이 성장한 GaSb (샘플-A)와 GaSb과 GaAs(001) 기판 사이에 ZnSe/ZnTe 48 주기 초격자 버퍼를 사용하여

성장(샘플-B)한 두 가지 샘플의 이종 켜쌓기(heteroepitaxial) GaSb의 결정성을 비교하였다. X-선 회절법 (x-ray diffraction) 측정을 통하여 샘플의 구조적인 특성을 측정하였고 표면 형상은 원자력간현미경 (atomic force microscopy)을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

GaAs 기판 위에 양질의 GaSb를 성장시키기 위해서는 큰 격자 부정합(~7.8 %)을 줄이는 것이 중요하다. ZnSe/ZnTe 초격자를 이용하여 GaSb/GaAs의 격자 부정합을 줄이는 것을 시도하였다. 초격자 구조는 GaSb과 부정합을 보이는 격자상수 값을 가지지만 본 연구에서는 격자 부정합을 반으로 줄인  $a_{\text{SLS}}=(a_{\text{ZnSe}}+a_{\text{ZnTe}})/2=0.588$  nm인 격자상수 값을 가지는 초격자를 성장하고자 하였다. 이러한 초격자층과  $\text{ZnSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 의 격자상수 값은 유사하지만 ZnSeTe alloy는 성장조건 및 조성에 대한 어려움으로[13] 초격자층을 이용한 버퍼층을 사용하였다.

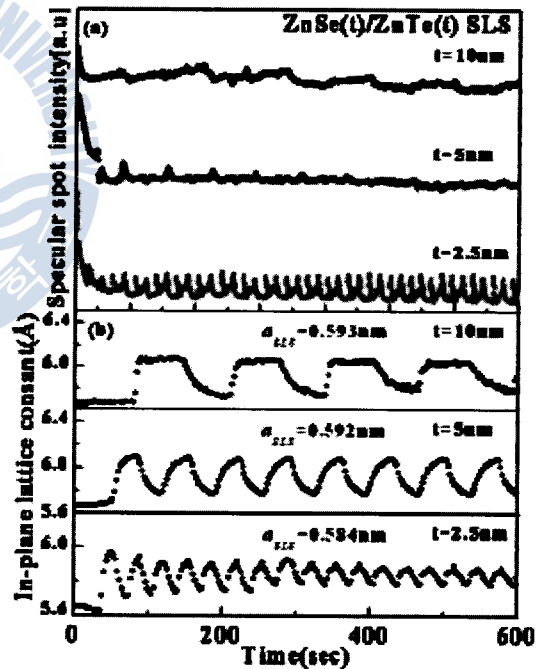


Fig. 1 RHEED observations of (a) specular spot intensity and (b) in-plane lattice constant in the growth of ZnTe/ZnSe SLS on GaAs

Fig. 1(a)의 반사 점적 세기(specular spot intensity) ( $k_z/[110]$ )는 초격자층을 성장하는 동안 관찰할 것이다. 기호  $t$ 는 ZnSe와 ZnTe의 한 층의 두께를 의미한다.  $t=10$  nm일 때 RHEED 패턴은 성장을 시작하면서 끝날 때까지 3차원 점적(spot)이 증가하는 것을 보여준다. Fig. 1(a)에서  $t = 5$

nm로 두께를 줄였을 때 표면의 점적 세기(spot intensity)는 급격히 감소하며 주기적인 세기(intensity)가 나타난다. 두께를 2.5 nm로 줄였을 때 주기적인 점적 세기(spot intensity) 변화가 성장 동안 유지되었다. 세기(intensity)의 주기 변화는 초격자의 주기 변화와 같다.

Fig. 1(b)는 In-plane 격자 상수는 끈은(streaky) RHEED의 rod-spacing으로 평가한 것이다.  $t = 10$  nm일 때 성장하는 동안의 In-plane 격자상수 값은 0.593 nm이며  $t = 5$  nm일 때는 0.592 nm이고  $t = 2.5$  nm일때 0.584 nm이다. 각각은 GaAs ( $5.8 \times 10^{-6}/K$ )의 열팽창계수(Coefficient Thermal Expansion: CTE)를 고려한 것이다. 이 결과로 초격자의 두께가 2.5 nm일 때 격자상수 값이 목표로 했던 0.588 nm와 유사하며 계속 부드러운 표면 상태가 유지되는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서 초격자의 성장 두께를 2.5 nm로 결정하였다.

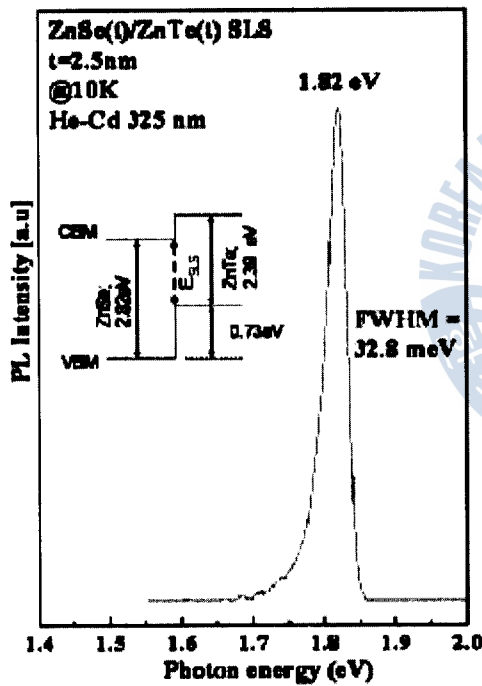


Fig. 2 PL spectrum of ZnSe(2.5 nm)/ZnTe(2.5 nm) SLS measured at 10 K.

Fig. 2는 ZnSe/ZnTe 초격자( $t = 2.5$  nm)일 때의 PL 스펙트럼이다. ZnSe와 ZnTe의 띠 정렬(band alignment)을 Fig. 2에 삽입하였다. Wei의 논문에 따라서 자연상태의 가전자 띠(natural valence band)의 최대값을 나타낸 것이다[14]. ZnSe와 ZnTe의 저온(4 K)일 때 밴드갭은 각각 2.82 eV와 2.39 eV이다[15]. PL 스펙트럼에 따르면 지배적인 방출(dominant emission)은 1.82 eV이다. 광학 띠 간격(bandgap) (ZnSe 전도대의 최소값과 ZnTe의 가전자대의 최대값)에서 변형(strain)이 없는 초격자(잔여변형(strain)이 없는 상태)의 띠

간격(bandgap)은 2.09 eV이다. 그러나 보통 ZnTe/ZnSe 초격자는 잔여 변형(strain)이 존재할 경우 광학 띠 간격이 1.8 ~2.0 eV이다 [16]-[18]. 따라서 본 실험에서는 샘플의 잔여 변형(strain)이 존재한다는 것을 알 수 있었다. PL의 반치폭(FWHM)에 의해 계면의 상태(quality)를 평가할 수 있는데, Fig. 2의 PL의 좁은 반치폭(32 meV)은 초격자층의 높은 구조적 상태(quality)를 반영한다. 그러나, 두께( $t$ )가 10 nm와 5 nm인 극심한 결정성의 저하로 발광 특성은 관찰할 수 없었다. 초격자의 한 층의 두께가 2.5 nm인 버퍼층을 GaSb와 기판 사이에 삽입하였다. 비록 성장조건은 최적 상태가 아니지만 GaSb 박막에 대한 초격자 버퍼층의 영향을 연구하기 위하여 두 개의 샘플을 준비하였다. 샘플-A는 GaAs(001) 기판 위에 바로 GaSb를 성장시켰고, 샘플-B는 ZnSe/ZnTe 초격자 버퍼층 위에 GaSb를 성장하였다. GaSb의 두께는 400 nm이고 초격자의 두께는 210 nm보다 얇은 190 nm로 성장하였다.

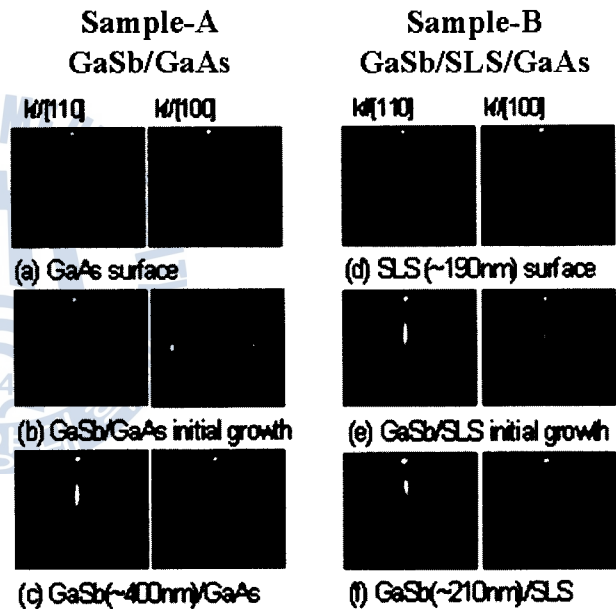


Fig. 3 RHEED patterns during the growth of (a)sample-A:GaSb/GaAs (b)sample-B:GaSb/SLS/GaAs.

Fig. 3은 샘플-A와 샘플-B의 RHEED 패턴을 보여준다. Fig. 3(a)-(c)는 샘플-A의 그림이며 Fig. 3의 (d)-(f)는 샘플-B의 그림이다. Fig. 3의 (a)는 성장을 시작하기 전 GaAs기판의 RHEED 패턴으로서 끈으며(streaky) 부드러운 표면 상태임을 보여준다. Fig. 3 (b)와 (c)는 각각 샘플-A의 GaSb 성장시 초기와 마지막 성장 단계를 보여준다. 수 분간 3차원(3D) 성장을 유지하다가 마지막 성장 단계에서 비교적 부드러운 표면의 (3x1)의 재작도(reconstruction)을 보여준다. Fig. 3(d)-(f)는 샘플-B GaSb/ZnSe/ZnTe에서 각각 초격자층의 표면과 GaSb층의 표면의 초기와 마지막 단계에 대해 나타낸 것이다. 초격자와 GaAs기판 간의 격자부정합은 3.6 %임에도

불구하고 ZnSe/ZnTe 초격자 표면은 대부분 부드러웠고, 초격자 버퍼층 위에 GaSb을 성장한 경우 3차원 성장이 없이 진행되었다. 초격자층이 격자부정합을 줄여 준다는 것을 알 수 있었다. 비록 GaSb과 초격자층간의 격자 부정합은 존재하지만 초격자층이 버퍼층으로서 최소한의 3차원 성장을 줄여주며 박막에서의 총 에너지를 감소시켰다. 본 실험에서는 샘플-A와 샘플-B의 GaSb의 두께를 동일시하였다. XRD 데이터에서 반치폭(FWHM)은 박막의 두께에 의존하는 것으로 알려져 있으므로[19] 보다 정확한 버퍼층의 결정성을 평가하기 위하여 XRD를 이용하였다.

Fig. 4는 샘플-A와 샘플-B의 AFM 사진이다. RHEED 관찰에 따르면 샘플-A에 비해 샘플-B가 부드러운 표면 상태를 가진다. 샘플-A와 샘플-B의 표면 거칠기 값은 각각  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  면적에서 2.461 nm와 1.244 nm 이다. 표면의 거칠기는 초기 성장 모드의 차이에 의한 것으로 샘플-B는 부드러운 표면 상태와 초기 3차원 성장이 없이 성장되었기 때문에 보다 적은 표면 거칠기 값을 가진다. 성장초기에 3차원 성장이면 adaptom의 이동거리는 줄어들며 표면은 거칠어진다[9]. 박막의 두께가 충분히 두껍다면 초기 성장 모드의 영향을 무시할 수 있을 것이다. 그러나 이번 실험에서 박막의 두께는  $\sim 400$  nm 정도였다. 그러므로 초기 성장 모드의 차이가 표면 상태에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

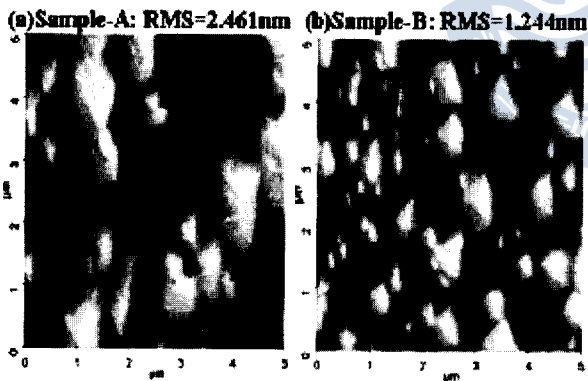


Fig. 4 AFM images of  
(a) sample-A; GaSb/GaAs  
(b) sample-B; GaSb/SLS/GaAs.

Fig. 5의 (a)와 (b)는 각각 샘플-A와 샘플-B의 XRD (004)의  $\omega$ 와  $\omega-2\theta$ 를 측정된 것이다. 샘플-B와 샘플-A의 GaSb 층의 두께는 같다. 그럼에도 불구하고 샘플-A와 샘플-B의 반치폭(FWHM) 값은  $\omega-2\theta$  scan에서 219 arcsec에서 176 arcsec 으로  $\omega$ -scan에서는 1045 arcsec에서 1038 arcsec으로 줄어들었다. 초격자 버퍼층을 이용하여 GaSb 박막의 성장 시 결정성을 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다.

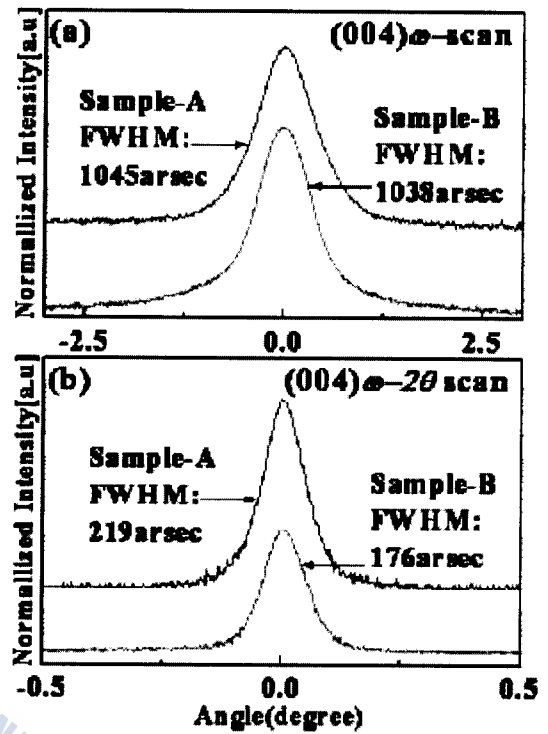


Fig. 5 XRD (004)  $\omega/\omega-2\theta$  scans of  
(a) sample-A; GaSb/GaAs  
(b) sample-B; GaSb/SLS/GaAs

#### 4. 결 론

MBE를 이용하여 GaAs 기판위에 ZnSe/ZnTe 초격자 버퍼층을 삽입한 GaSb 박막에 대해 연구하였다. 실시간 RHEED 관찰을 통하여 완화된 ZnSe/ZnTe 초격자의 두께를 결정하였고 GaSb/GaAs의 격자 부정합을 반으로 줄였다. 또한 ZnSe/ZnTe 초격자 버퍼층의 영향으로 초기에 2차원(2D) 성장 모드가 관찰되었고, 표면 거칠기와 XRD 반치폭(FWHM)도 감소하였다. 따라서 ZnSe/ZnTe 초격자 버퍼를 이용하여 양질의 GaSb 박막을 성장할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] J.G. Kim, L. Shterengas, R.U. Martinelli, G.L. Belenky Appl. Phys. Lett Vol. 83, pp. 1926, 2003
- [2] S.H. Huang, G. Balakrishnan, M. Mehta, A. Khoshakilagh L.R. Dawson, and D.L. Huffaker, Appl. Phys. Lett Vol. 90, pp. 161902, 2007
- [3] Kouichi Akahane, Naokatsu Yamamoto, Shin-ichiro Gozu, Naoki Ohtani, J. Crystal Growth Vol. 264, pp.21, 2004

- [4] C.A. Wang, D.A. Shiau, A. Lin, J. Crystal Growth Vol.261, pp. 385, 2004
- [5] H. Bando, H. Yoshino, H. Okamoto, K. Iizuka, J. Crystal Growth Vol. 278, pp. 464, 2005
- [6] M.R. Bruni, N. Gambacorti, S. Kaciulis, G. Mattogno, M.G. Simeone, L.G. Quagliano, N. Tomassini, B. Jusser and, J. Crystal Growth Vol. 150, pp. 123 1995
- [7] M. Nouaura, F.W.O. Da Silvia, N. Bertru, M. Rouanet A. Tahaoui, W. Oueini, J. Bonnet, L. Lassabatere J. Crystal Growth Vol. 172, pp. 37 1997
- [8] M. W. Wang, D.A. Collins and T.C.M. Gill, J. Yacc. Scie. Vol. B11, pp. 1418, 1993
- [9] W. Lee, M.H. Jung, M.N. Jung, H.C. Lee, S.T. Lee, S.H. Park, T. Yao, J.S. Song, H.J. Ko, J.H. Chang, J. Crystal Growth Vol. 304, pp. 22, 2007
- [10] W. Lee, S.Y. Kim, S.G. Choi, H.C. Lee, S.T. Lee, S.H. Park, T. Yao, J.S. Song, H.J. Ko, J.H. Chang, J. Crystal Growth Vol. 305, pp. 40, 2007
- [11] J.H. Chang, K. Godo, J.S. Song, D.C. Oh, C.W. Lee, T. Yao, J. Crystal Growth Vol. 251, pp. 596 2003
- [12] R.C. Tu, Y.K. Su, Y.S. Huang, F.R. Chien, J. Crystal Growth Vol. 201, pp. 506, 1999
- [13] Atsushi Kamata, Hiroaki Yoshida, Shigefusa Chichibu, Hisayuki Nakanishi, J. Crystal Growth Vol. 170, pp. 518, 1997
- [14] Su-Huai Wei, Alex Zunger, Appl. Phys. Lett. Vol. 72, pp. 2013, 1998
- [15] Edt R. Bhorgava, Properties of Wide bandgap II-VI Semiconductors, INSPEC, PP27
- [16] Shiro DOSHO, Yasushi TAKEMURA, Matoto. KO NAGAI, Kiyoshi TAKAHASHI, J. Crystal Growth Vol. 95, pp. 580, 1989
- [17] Masakazu KOBAYASHI, Rhuhei KIMURA, Makoto KONAGAI, Kiyoshi TAKAHASHI, J. Crystal Growth Vol. 81, pp. 495, 1987
- [18] N. Takojima, F. Iida, K. Imai, K. Kumazaki, J. Crystal Growth Vol. 138, pp. 633, 1994
- [19] Sungun Nam, Young-Moon Yu, Jongkwang Rhee, Byung-sung O, Yong Dae Choi, Jongwon Lee, Yong-June Jung, Mater. Chem. Phys. Vol. 69, pp. 30, 2001

---

원고접수일 : 2007년 12월 21일

원고채택일 : 2008년 1월 18일

