

理學碩士 學位論文

분자선 에피택시 성장법을 이용한  
Zn-chalcogenide 반도체 성장에 관한 연구

Study on Zn-chalcogenide semiconductor grown  
by molecular beam epitaxy

指導教授 金泓承

2007年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻

鄭明訓

本 論文을 鄭明訓의 理學碩士 學位論文으로 認准함.

委員長 張志豪 (印)

委員 金泓承 (印)

委員 李三寧 (印)

2007年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻

# 목 차

Abstract .....	i
제 1 장 서 론 .....	1
1.1 연구배경 .....	1
1.2 종래연구 .....	2
1.2.1 분자선 에피택시의 성장 조건 .....	2
1.2.2 저온 버퍼층 .....	5
참고문헌 .....	5
제 2 장 실험방법 .....	7
2.1 분자선 에피택시 .....	7
2.1.1 서 론 .....	7
2.1.2 분자선 에피택시 시스템 .....	7
2.1.3 Reflection high energy electron diffraction ..	9
2.2 High resolution X-ray diffraction .....	13
2.3 Atomic force microscopy .....	15
2.4 Photoluminescence spectroscopy .....	15
2.5 Photocurrent spectroscopy .....	22
참고문헌 .....	22
제 3 장 성장 조건의 결정과 GaAs 기판 위에 성장된 ZnSe 박막의 특성 .....	24
3.1 서 론 .....	24
3.2 실험 .....	24
3.3 결과 및 토론 .....	25

3.3.1 성장 조건	25
3.3.2 Atomic force microscopy	27
3.3.3 High resolution X-ray diffraction	28
3.3.4 Photoluminescence spectroscopy	29
3.3.5 Photocurrent spectroscopy	32
3.4 결  론	36
참고문헌	36
제 4 장 저온 ZnSe 버퍼층의 효과	38
4.1 서  론	38
4.2 실  험	39
4.3 결과 및 토론	40
4.3.1 Reflection high energy electron diffraction	40
4.3.2 High resolution X-ray diffraction	40
4.3.3 Atomic force microscopy	43
4.3.4 Photoluminescence spectroscopy	47
4.4 결  론	48
참고문헌	48
제 5 장 GaAs 기판 위에 성장된 ZnTe의 특성	51
5.1 서  론	51
5.2 실  험	51
5.3 결과 및 토론	52
5.3.1 Reflection high energy electron diffraction	52
5.3.2 Atomic force microscopy	54
5.4 결  론	58

참고문헌 .....	58
제 6 장 결 론 .....	59
Appendix A .....	60
참고문헌 .....	61
감사의 글 .....	62

# Study on Zn-chalcogenide semiconductor grown by molecular beam epitaxy

Myung-Hoon Jung

Major in Semiconductor Physics

*Graduate School, Korea Maritime University*

Supervised by Professor Hong-Seung Kim

## Abstract

In this paper, it has been investigated that how to determine the growth conditions such as the growth temperature, the ratio of VI/II and the growth rate for the growth of high quality compound semiconductors, how to characterize the quality of grown film on heterosubstrates, what is the role of low-temperature buffer layer and how can those information be applied to the growth of heteroepitaxial layer with large mismatches such as ZnTe. It has been discussed in terms of optical, electrical, interfacial and structural properties.

In this thesis Zn-chalcogenides are selected as a thin film material and GaAs is used as a substrate. In the chapter 1, theoretical background of heteroepitaxial growth by MBE, the general growth conditions of MBE and the roles of buffer layer are explained and the importance of the

optimization of the growth conditions is explained based on the previous studies. In the chapter 2, the MBE system and the principles of RHEED, HRXRD, AFM, PL and PC are explained. In the chapter3, the physical properties of the ZnSe films are investigated. To determine the growth conditions, a temperature of the substrate is adjusted and the beam equivalent pressure and the growth rate are measured. In the chapter 4, the ZnSe films are grown on the low-temperature buffer layer grown on GaAs substrate. To investigate a role of the growth rate during the low temperature buffer growth, two samples were prepared with different growth rates, It was found that the growth rate during the growth of low-temperature buffer layer should be optimized in terms of crystallinity of the film and impurity interdiffusion. In the chapter 5, the growth kinetics of ZnTe grown on the GaAs substrate has been investigated using RHEED and AFM measurement. The growth rate and film thickness give an effect on the growth kinetics and the roughness is originated on the growth kinetics. In the chapter 6, based on the results obtained from these chapters are summarized and concluded.

## 국 문 요 약

본 연구에서는 고품질 화합물 반도체 성장을 위한 성장 온도, VI/II 비, 성장 속도와 같은 성장 조건의 결정, 이중 기판 위에 성장한 박막의 특성 분석, 저온 버퍼층의 역할, ZnTe와 같은 큰 부정합을 가지는 이중 에피층 성장에 대한 적용에 대해 알아 보았다.

Zn-chalcogenide를 박막으로 하였으며 기판은 GaAs를 사용하였으며 제 1장에서는 분자빔 에피택시을 이용한 이중 에피 성장에 대한 이론과 일반적 성장 조건, 버퍼층의 역할에 대해 설명하였으며 종래 연구를 통해 성장 조건 최적화의 중요성에 대해 설명하였다. 제 2장에서는 MBE 시스템과 RHEED, HRXRD, AFM, PL, PC의 원리를 설명하였다. 제 3장에서는 ZnSe 박막의 물리적 특성에 대해 알아보았다. 성장 조건을 결정하기 위해 기판의 온도를 보정하였으며 등가분자선 압력과 성장 속도에 대해 조사하였다. 제 4장에서는 ZnSe 박막을 GaAs 기판 위에 성장시킨 저온 버퍼층 위에 성장시켰으며 저온 버퍼층 성장 속도의 역할을 알아보기 위해 다른 성장 속도에서 성장시켰다. 저온 버퍼층은 박막의 결정성과 불순물 확산을 고려하여 최적화되어야 함을 알 수 있었다. 제 5장에서는 GaAs 기판 위에 성장된 ZnTe의 성장 동역학에 대해 RHEED, AFM을 통해 알아보았으며, 성장 속도와 박막의 두께는 성장 동역학에 영향을 미치고 표면을 거칠게 하였다. 제 6장에서는 각 장에서의 결과를 토대로 요약하여 결론을 내렸다.



# 제 1 장 서 론

## 1.1 연구배경

Zn-chalcogenide 화합물인 ZnSe와 ZnTe는 GaAs와 동일한 첨아연광 (zinc blende) 구조로 에너지 밴드 구조는 직접 천이형 (direct transition)이며 상온에서 각각 2.67, 2.27eV의 에너지 밴드갭을 가진다. 이런 물성으로 인해 ZnSe는 초고속 광통신 변환기 등으로의 응용이 가능하며 현재 널리 연구되고 있으며 [1], ZnTe는 녹색 영역의 광 소자로서 발광 다이오드에 사용되고 있다 [2]. 그러나 GaAs 기판을 이용한 이중 성장에 있어 박막 내 발생하는 결함은 소자의 수명을 단축시키는 요인이 되고 있다. 결정 결함으로는 기판과 박막의 격자 부정합에 의해서 생기는 부정합 전위, 투과 전위, 적층 결함 등이 있으며 원자간의 부정합 등에 의해 계면에서 발생하는 결함은 결정성에 영향을 미치며 또 다른 결함 발생을 유도한다 [3,4]. 이들 결함의 농도를 줄이기 위한 다양한 방법이 연구되어 왔으며 아직도 많은 연구가 진행 중이며 적절한 성장 기법을 도입하여 결함을 최소화 하려는 노력이 필요하다. 특히 비열역학적 평형 상태에서 성장이 이루어지는 분자선 에피택시 (molecular beam epitaxy; MBE) 등의 박막성장 기술의 개발은 고품질의 박막 성장을 가능하게 하였다.

본 연구에서는 ZnSe, ZnTe 반도체 박막을 분자선 에피택시법으로 성장하였다. 먼저 종래 연구를 토대로 결정한 성장 조건에서 ZnSe 단결정 박막 성장하여 그 특성을 조사하였다. 이를 통하여 성장 조건에 따른 박막의 결정성에 대해 고찰하였다. 계면에서 발생하는 결함을 줄이고자 저온 버퍼층을 성장하였으며, 저온 버퍼층에 성장 속도에 따른 박막의 특성과 효과에 대해 알아보았다. 이러한 실험을 바탕으로 ZnTe 박막 성장에 적용하였으며 성장 속도와 박막의 두께에 따른 특성 변화로 고품질 박막을 제작을 위한 성장 동역학에 대해 고찰하였다.

## 1.2 종래연구

### 1.2.1 분자선 에피택시의 성장 조건

분자선 에피택시 성장에 있어 성장 조건으로 성장 온도, VI/II 비, 성장 속도 3 가지로, 그림 1.1과 같이 물리적인 흡착 (physical adsorption; physisorption), 흡착된 분자의 표면 이동 (migration), 기판 혹은 성장된 에피층에 화학적 흡착 (chemical adsorption; chemisorption), 재증발 (revaporation)의 과정을 거쳐 에피층으로 성장한다 [5]. 고품질의 박막 성장을 위해서는 기판과 소스 원자 간의 상화 작용, 소스 원자의 표면 이동 거리 및 흡착 계수 (sticking coefficient) 등을 고려하여 성장 조건은 결정되어야 한다.

고품질의 ZnSe와 ZnTe 박막을 일반적으로 300 ~ 350 °C의 성장 온도에서 성장하고 있다 [6]. ZnSe의 성장 온도에 따른 PL 특성 평가에 관한 종래 연구 결과에서도 알 수듯이, 약 320 °C의 성장 온도에서 엑시톤 발광이 강하면서 불순물 관련 발광은 약해졌고 광학적으로 우수하였다 [7]. 그리고 XRD 결과에서도 340 °C에서 가장 작은 반치폭을 가짐으로써 구조적으로 양호하였다 [8].

Zn-chalcogenide 화합물 반도체 성장에서 VI 족 원자는 큰 증기압으로 인해 다분자 형태인 2 분자 혹은 4 분자로 기판 표면에서의 도달하게 되고 그림 1.2의 경우와 마찬가지로 서로 다른 성장 동역학 과정을 거치게 된다 [9]. 따라서 흡착 계수를 고려한 공급비는 중요하며 종래 연구에서 알려진 적절한 VI/II 비는 ~ 2이다 [10]. 종래 연구에서도 화학량론적인 결합을 위해 2의 비율로 소스를 공급함으로써 결합을 줄일 수 있었고 양질의 특성을 보였다 [11].

마지막으로 성장 속도는 공급 소스 VI/II 비와 성장 온도에 따른 흡착 계수에 의해 결정된다. 성장 동역학에 의한 영향으로 결정성이나 거칠기 등에 영향을 미치며, 성장 속도가 빨라질수록 거칠어지게 된다 [12]. 분자선 에피택시 성장

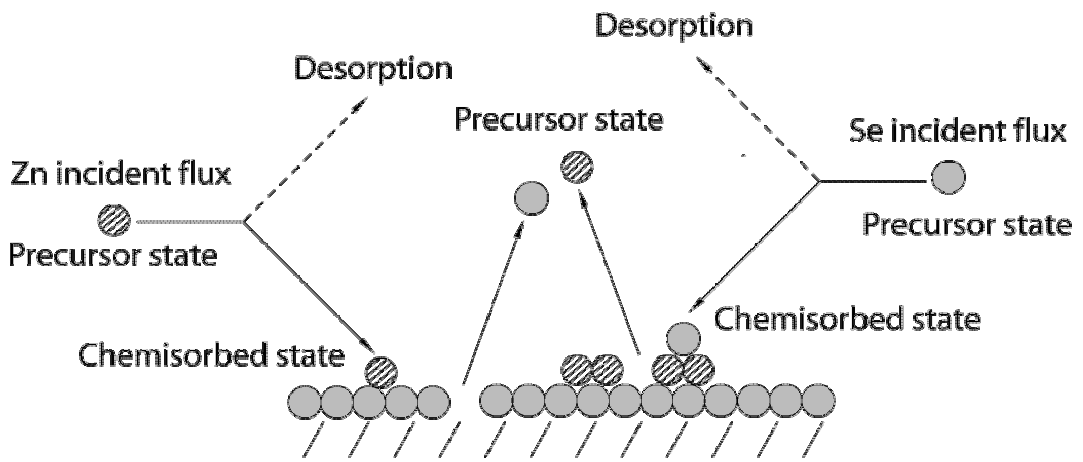
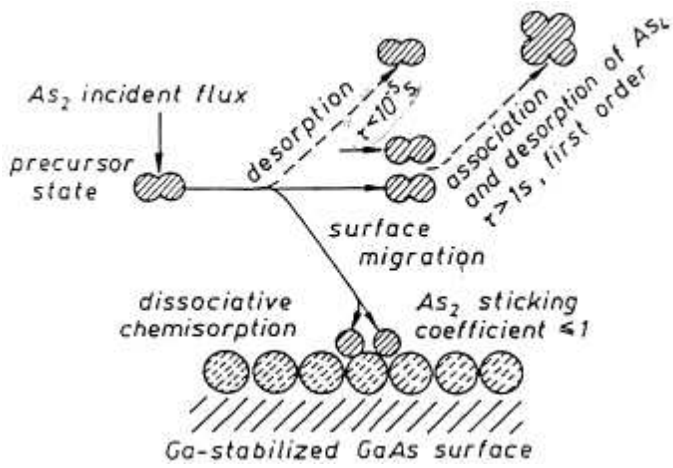
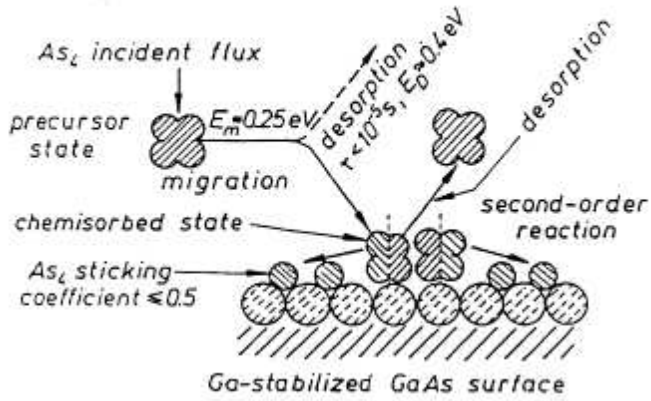


그림 1.1 ZnSe의 성장 동역학



(a)



(b)

그림 1.2 Ga이 안정화된 GaAs 기판에서 (a)  $As_2$ 과 (b)  $As_4$  분자선의 성장 모델

에서 다음과 같이 성장 온도, VI/II 비 그리고 성장 속도가 있으며 고품질 결정을 성장하기 위해서는 이 모두가 최적화되어야 한다.

### 1.2.2 저온 버퍼층

일반적으로 성장 온도를 증가함에 따라 기판 표면과 소스 분자간의 상호 작용이 활성화되거나 표면 이동 거리 혹은 흡착 계수를 증가시켜 고품질 결정을 성장시킬 수 있다. 하지만 GaAs 기판 위에 ZnSe 박막을 성장함에 있어 높은 성장 온도는 결정성을 향상시킬 수 있으나 기판에서의 Ga 원자를 확산시킴으로써 계면에서 Se 원자와 결합하여 Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 결합이 발생하게 된다 [13,14]. 이 결합은 전위, 적층 결합 등 결함을 발생시키며 특성을 열화 시킴으로 저온에서 ZnSe 버퍼층을 성장하여 확산을 줄여줄 필요가 있다. 저온 버퍼층은 온도에 따른 확산 현상을 억제해 줄 뿐만 아니라 관통 전위를 줄여주고 부드러운 표면을 형성하기에 고품질의 결정을 성장할 수 있다. 버퍼층의 성장 온도는 낮을수록 확산을 줄일 수 있으나, 결정성에 영향을 미치며 그 두께도 또한 결정성에 영향을 미치지 않으며 확산을 차단하기 위한 최소 두께로 하여야 한다. 종래 연구에 따르면 250 °C의 온도에서 ZnSe 성장되었을 때, 결정성이 가장 좋았으며 [14] 버퍼층이 삽입되면 확산은 확연하게 줄어들었고 30 nm의 두께에서 구조적, 광학적으로 최적화된 특성을 보였다 [15].

### 참고문헌

- [1] H. Babucke, P. Thiele, T. Prasse, V. Egorov, M. Rabe, and F. Henneberger, *J. Cryst. Growth* **159**, 898 (1996).
- [2] K. Sato, M. Hanafusa, A. Noda, A. Arakawa, M. Uchida, T. Asahi and O. Oda, *J. Cryst. Growth* **214-215**, 1080 (2000).

- [3] T. Yao, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L544 (1986).
- [4] R. Nicolini, L. Vanzetti, G. Mula, G. Bratina, L. Sorba, and A. Franciosi, Phys. Rev. Lett. **72**, 2 (1994).
- [5] Z. Zhu, T. Nomura, M. Miyao and M. Hangino, J. Crystal growth **95**, 529 (1989).
- [6] T. Yao and S. Maekawz, J. Crystal Growth **53**, 423 (1981).
- [7] T. Yao, M. Ogura, S. Matsuoka, and T. Morishita, Jpn. J. Appl. Phys. **22**, L144 (1983).
- [8] J. Reichow, J. Griesche, N. Hoffmann, C. Muggelberg, H. Rossmann, L. Wilde, F. Henneberger and K. Jacobs, J. Crystal Growth **131**, 277 (1993).
- [9] M. A. Herman and H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy Fundamentals and Current Status (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg), 236 (1989).
- [10] T. Yao, M. Ogura, S. Matsuoka, T. Morishita, Jpn. J. Appl. Phys. **22**, L144 (1983).
- [11] S. Miwa, L. H. Kuo, K. Kimura, A. Ohtake, T. Yasuda, C G. Jin, T. Yao J. Crystal Growth **184-185**, 41 (1998).
- [12] K. Arai, A. Ohtake, T. Hanada, S. Miwa, T. Yasuda, T. Yao, Thin Solid Films **357**,1 (1999).
- [13] X. B. Zhang, K. L. Ha and S. K. Hark, J. Cryst. Growth **226**, 13 (2001).
- [14] J. S. Song, J. H. Chang, D. C. Oh, J. J. Kim, M. W. Cho, H. Makino, T. Hanada and T. Yao, J. Cryst. Growth **249**, 128 (2003).
- [15] X. B. Zhang, K. L. Ha and S. K. Hark, J. Cryst. Growth **223**, 528 (2001).

## 제 2 장 실험 방법

### 2.1 분자선 에피택시

#### 2.1.1 서 론

분자선 에피택시는 임의의 성장 온도의 기판과 초고진공에서 분자선 형태로 공급되는 소스 사이에서 일어나는 반응을 통해 단결정 박막을 성장한다. 그리고 열역학적 평형상태에서 성장이 제어되는 LPE (liquid phase epitaxy), VPE (vapor phase epitaxy) 등 다른 성장기술과는 달리 기판에 충돌하는 분자선과 기판의 표면 사이에서의 반응에 의한 표면 역학 (surface kinetics)에 의해 성장이 제어된다. 이 같은 성장 메커니즘으로 인하여 분자선 에피택시 성장법은 초고진공에서 고순도 박막을 성장할 수 있으며, 느린 성장 속도로 급준한 계면 제어가 가능하여 초격자 (superlattice), 양자 우물 (quantum well)과 같은 정교한 구조를 갖는 소자의 제작이 가능하다. 그리고 미세한 온도를 조절함으로써 분자선의 양을 조절하고 낮은 기판 온도에서 결정을 성장시켜 온도에 의한 확산의 영향을 줄일 수 있다. 따라서 성장 중 합금의 조성과 불순물의 농도를 정교하게 조절할 수 있으며 셔터의 조절로 성장을 단원자층 단위로 제어할 수 있어 매우 평탄한 표면을 얻을 수 있다.

#### 2.1.2 분자선 에피택시 시스템

그림 2.1은 분자선 에피택시 장치의 구조를 보여주고 있다. 성장 챔버의 로터리 펌프 (400 ℓ/분)와 터보 분자 펌프 (400 ℓ/초)를 사용하여 초고진공 상태로 유지하며, 진공도의 향상을 위해 챔버 외벽에 열선을 감아서 베이킹 (baking)

할 수 있도록 하였다. 성장 챔버의 내벽에는 성장 중 액체 질소로 냉각할 수 있도록 슈라우드 (shroud)를 부착되어있다. 그리고 진공도를 확인하기 위한 이온 게이지와 피라니 게이지가 장착되어 있으며 성장 중 샘플 표면을 in-situ로 관측하기 위한 RHEED gun 및 형광관이 부착되어 있다.

기판 홀더의 재질은 인코넬이고, 기판은 기판 홀더에 인듐 (In)으로 부착하는 방식을 채택하였다. 핫플레이트 (hot plate)에서 인듐을 기판 홀더에 고르게 녹여 에칭한 기판을 부착하여 성장 예비 챔버 (load lock chamber)에 장입하였다. 진공 예비 챔버를 고진공으로 만든 후, 성장 챔버로 샘플 홀더를 이동시키기 위해 게이트 밸브를 열고 transfer arm을 이용한다. 이때 기판 홀더를 manipulator의 기판 홀더 고정부에 정확히 고정하기 위하여 기판 홀더 고정부는 상하 좌우로 이동 가능하다. 기판 가열을 위한 히터의 열선으로는 직경이 0.5 mm인 탄탈륨 (Ta) 선을 사용하여 복사(radiation) 방식으로 기판의 홀더가 가열되도록 하였다. 기판의 온도는 w-type의 열전대 (thermocouple)를 사용하여 확인하였다. 그림 2.2에서 보는 바와 같이 기판이 부착된 기판 홀더에 중앙에 위치하고 있다. 그리고 RHEED 측정 시 RHEED gun에서 나오는 빔의 방향은 일정하므로 여러 회절 면에서 측정하기 위해 기판을 회전시킬 수 있도록 하였다. 성장 준비 과정에서 필요한 각 소스에서 등가분자선 압력 (beam equivalent pressure; BEP)를 측정하기 위해 누드 이온게이지를 manipulator의 기판 홀더 고정부 반대편에 장착하였다.

쿠느두셀 (knudsen cell)는 총 6 개로, 셀에서 나오는 분자선이 기판의 한 곳으로 모이도록 셀은 기울어져 있다. 셀 입구와 기판 간의 거리, 셀의 기울기는 플럭스의 균일도와 관계되는 중요한 요소이다. 셀에서 방출되는 증발 물질의 기판에서 분포는 기울기와 거리의 함수로 나타난다. 증발 물질이 평면의 기판에 cosine의 분포를 가진다고 가정하면 아래 식으로 표현된다 [1].

$$I_A = 1.118 \times 10^{22} \frac{pAe}{r_A^2 \sqrt{MT}} [\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}] \quad (\text{식 2.1})$$



$$I_A = I_A \cos^2 \theta \frac{r_A^2}{r_B^2} = I_A \cos^4 \theta \quad (\text{식 2.2})$$

$$I_B = I_A \cos^4 \theta \quad (\text{식 2.3})$$

$$I_A' = I_A \cos \phi \quad (\text{식 2.4})$$

$$I_B' = I_A \cos \theta \cos(\phi + \theta) \frac{r_A^2}{r_B^2} \quad (\text{식 2.5})$$

중심부에서의 플럭스 ( $I_A$ )는 식 2.1과 같다. 각도에 따른 플럭스는 거리 역수의 제곱에 비례하여 셀과 기관간의 거리가 멀어질수록 플럭스가 작아진다. 따라서 플럭스의 균일성을 고려하여 거리를 크게 하고 셀의 기울어진 각도를 작게 해야 한다. 하지만 셀의 기울어진 각도를 작게 할 경우 기관 홀더로 향하고 있는 셀들의 공간적 제약을 받게 된다. 셀의 거리를 멀리할 경우에는 각 셀의 분자선의 충돌 산란 확률을 높이고 기관에 도달하는 플럭스의 강도를 저하시킨다. 상용화된 챔버는 셀 장착부를 원형으로 하여 플럭스의 분포도를 더 균일하게 하고 있다.

### 2.1.3 Reflection high energy electron diffraction

RHEED는 RHEED gun에 의해 고에너지의 전자선이 시료 표면에  $1 \sim 5^\circ$ 의 작은 각도로 입사되어 결정 격자에서 회절된 전자선을 형광판에 투영시켜 나오는 패턴으로 표면의 결정 구조를 조사하기 위해 사용한다. 전자선의 파장( $\lambda$ )은 가속전압(V)와 아래의 관계식으로 표현된다.

$$\lambda[\text{\AA}] = \frac{12.247}{(V + 10^{-6}V)^{1/2}} \quad (\text{식 2.6})$$

따라서 가속 전압이 30 KV인 경우 전자빔의 파장은 약 2.24 Å로 격자상수 보다 작은 값으로 박막 혹은 기관 표면의 구조 및 배열의 분석이 가능하다. 그리고 입사 전자선의 투과 정도는 최외각의 수 원자 층 정도로 제한되어 있어 표

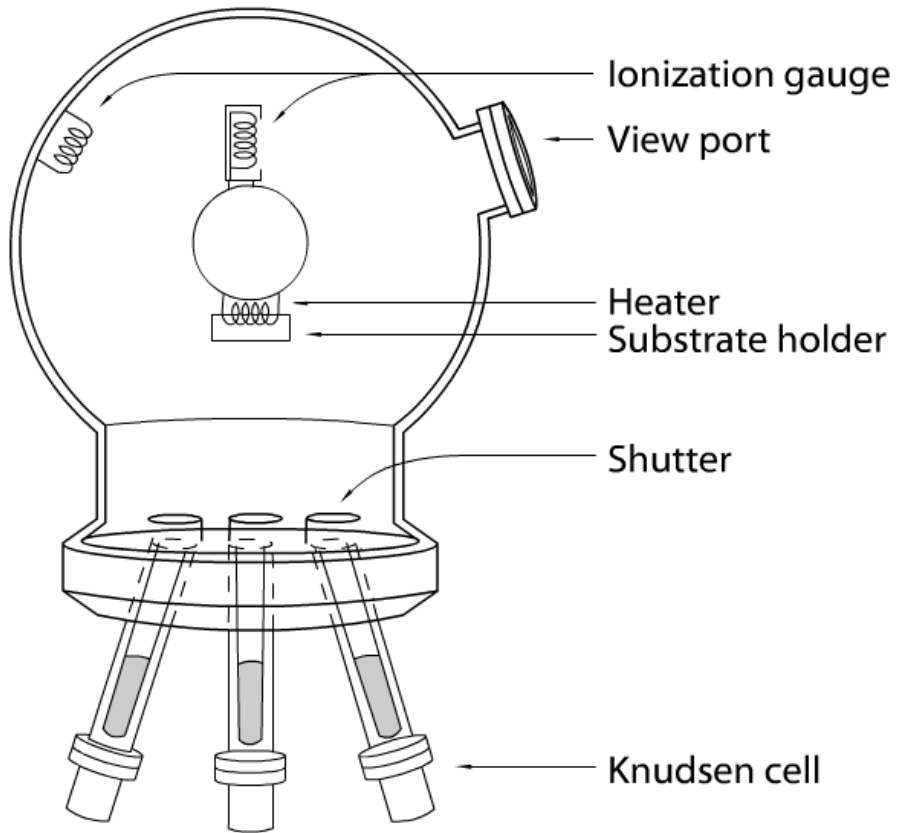


그림 2.1 분자선 에피택시 구조

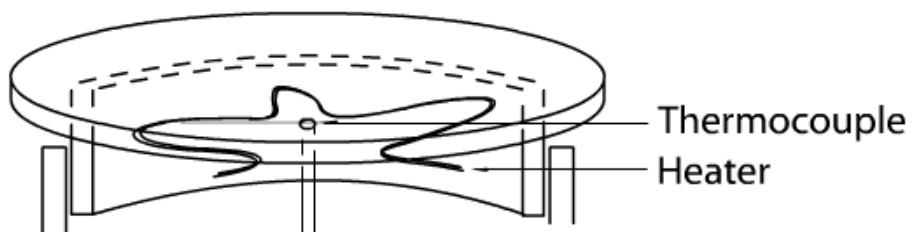


그림 2.2 기판 홀더

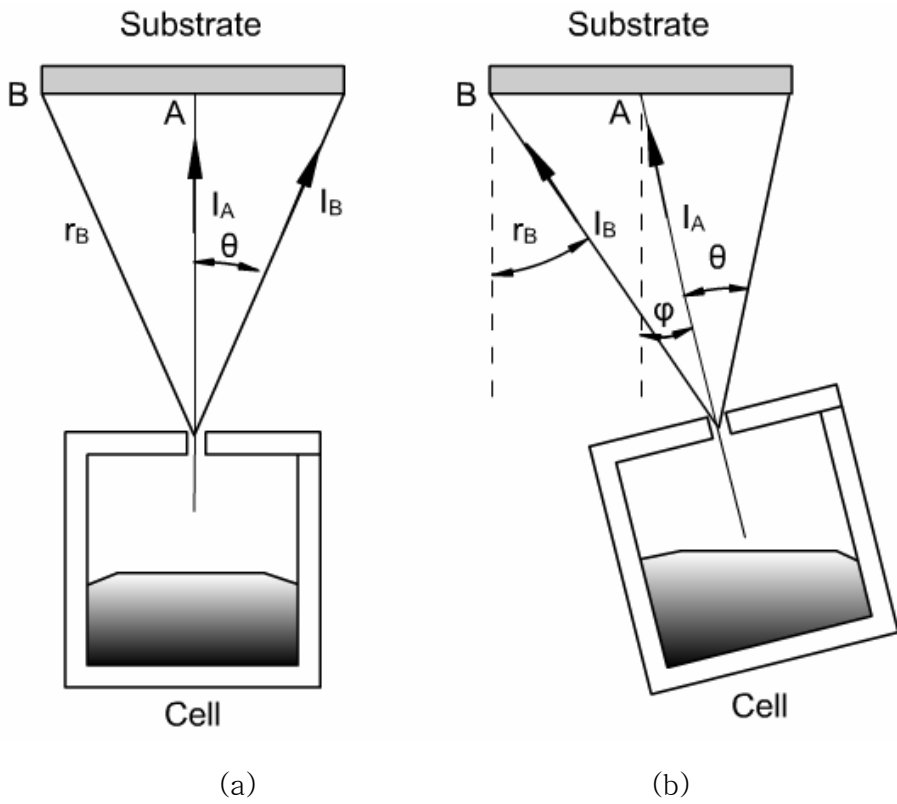


그림 2.3 셀 기울어짐에 따른 플럭스 분포

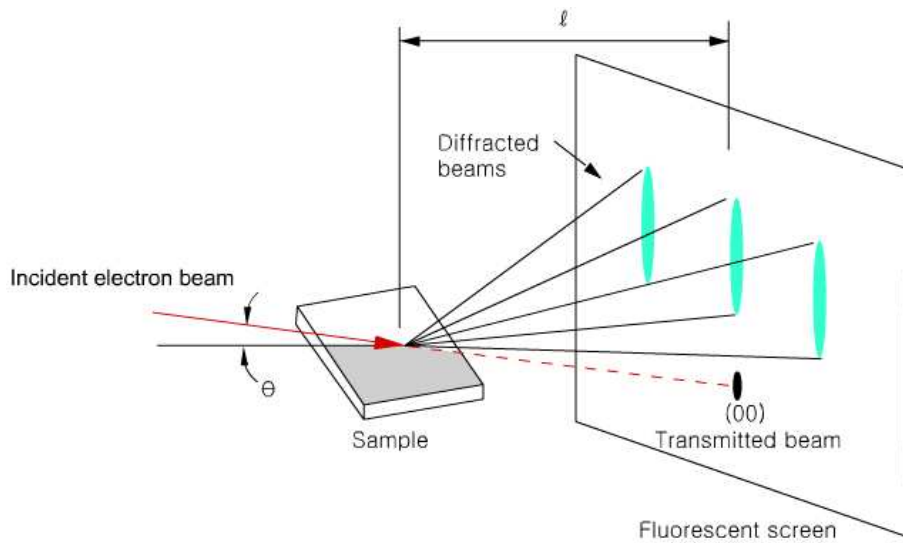
면 상태에 매우 민감하다. 일반적으로 RHEED는 성장 전 기관 표면의 청결 상태, 박막성장의 초기단계, 성장 중 표면 구조, 회절빔의 강도 측정을 통한 박막의 성장제어 등에 전반적으로 사용된다.

그림 2.4 (a)에 성장 챔버 내에서의 RHEED gun에서 입사된 전자선과 기관, 형광관, 기관 표면에 회절된 패턴을 개략적으로 나타내었다. RHEED의 회절은 (b)와 같이 이월드 (Ewald) 구 좌표계에서 브래그 (Bragg) 조건을 만족할 때 강하게 일어나며 선으로 나타나게 된다. 3차원 벌크에서는 표면과 깊이 방향에서 대해 주기성을 가지고 있기에 (hkl) 지수의 회절 조건이 하나인 점으로 나타난다. 하지만 2 차원 표면 원자들에 대한 이월드 구 좌표계에서는 깊이 방향으로 그 평면간 간격이 무한인 것으로 볼 수 있으므로 표면에 수직한 방향으로 연속하게 되고 평행한 방향으로 불연속함으로 선 (rod)으로 나타나게 된다. 전자선이 원자 단위의 거친 표면을 투과하는 경우 회절패턴은 점의 형태로 나타난다. 그러나 매끄러운 면에서의 경우 참 반사 회절로 얻어지는 RHEED 패턴은 shadow edge에 수직하게 긴 줄무늬로 나타난다.

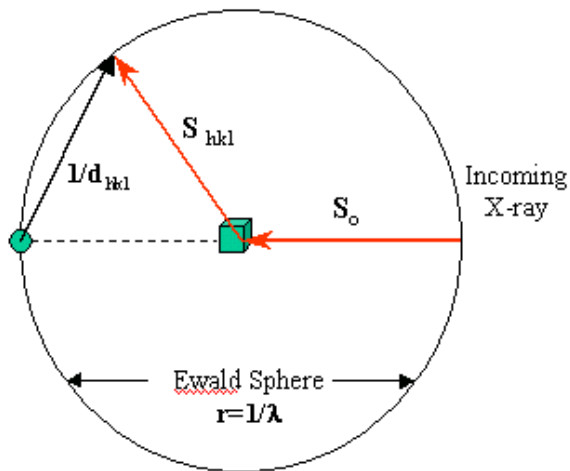
## 2.2 High resolution X-ray diffraction

HRXRD는 에피 결정을 비파괴적으로 평가할 수 있으며 결정 조성, 균일성, 변형 (strain), 완화 (relaxation), 결정성 및 전위 밀도 등과 관련된 정보를 측정할 수 있는 평가 방법이다. 그림 2.5처럼 결정면에 X 선이 조사되면 두 파동 사이에 위상 차이가 생기게 된다. 위상 차이 ( $2d\sin\theta$ )가 파동 ( $\lambda$ )의 정수배일 때 즉, 브래그 법칙을 만족하게 되며 결정면에서 X-ray는 회절하게 된다.

일반적인 방법으로 그림 2.6와 같이 X선과 샘플이 이루는 각도를  $\omega$  라고 할 때 X 선과 검출기가 이루는 각도가  $\omega$ 의 2 배인  $2\theta$ 를 이루는 측정법을  $\omega$ - $2\theta$  scan이 있다. 이 경우에는 브래그 법칙에 의해 샘플 표면에 평행한 회절면만 회절에 기여한다. X 선은 수  $\mu\text{m}$  이상의 깊이까지 침투하여 회절함으로 시료의



(a)



(b)

그림 2.4 RHEED

두께가 매우 얇은 박막 시료의 경우 회절 감도가 상대적으로 감소하기 때문에 회절 피크가 잘 나타나지 않는다. 따라서 얇은 박막에 관한 결정성을 얻기 위해서는 시료 표면에 대한 X 선의 입사각  $\omega$ 를 최대한 낮추어 고정시키고 검출기의 측정경로  $2\theta$ 만을 스캐닝 동작하여 분석하는  $2\theta$  scan을 사용한다. 그리고  $\omega$ - $2\theta$  scan과 함께 결정성 평가를 위해 일반적으로 사용하는 방법으로는  $\omega$  scan rocking curve이다. 이 방법은 기울어짐, 비틀림에 의한 모자이크에 의한 영향을 알 수 있으며, X 선과 검출기의 각도를 고정하고 샘플의  $\omega$  각도를 미세하게 변화시키며 샘플 표면의 수직인 회절면에 대해 측정한다.

## 2.3 Atomic force microscopy

AFM는 지름이 100 Å 이내이고, 길이가 수  $\mu\text{m}$  정도의 날카로운 켈티레버(cantilever) 팁을 이용하여 샘플 표면 형상을 보여주는 기기다. 이 팁은 100 ~ 200  $\mu\text{m}$  길이의 켈티레버의 끝에 달려 있으며, 샘플을 지나면서 표면 원자의 상화 작용에 의한 인력, 척력이 생기고 켈티레버에 전달된다. 이 힘은  $10^{-9}$  N 정도로 아주 미세한 힘이지만 그 동조 주파수가 변화하게 된다. 샘플의 높이 변화에 따라 켈티레버가 휘는 정도와 동조 주파수의 변화를 레이저 빔의 변화와 포토 다이오드 검출기에 의해 검출한다. 검출된 빔의 진폭이 초기에 설정한 RMS (root mean square) 값을 유지하도록 피드백 제어하면서 팁을 X-Y 방향으로 시료 표면의 높낮이를 따라 움직이며 기록하게 되면 표면의 3차원의 형상이 된다.

## 2.4 Photoluminescence spectroscopy

Photoluminescence (PL)는 반도체에 있어서 불순물이나 결함 등 광학적 성질을 조사하는데 비파괴적이면서 효과적으로 사용하는 방법이다[2]. 발광은

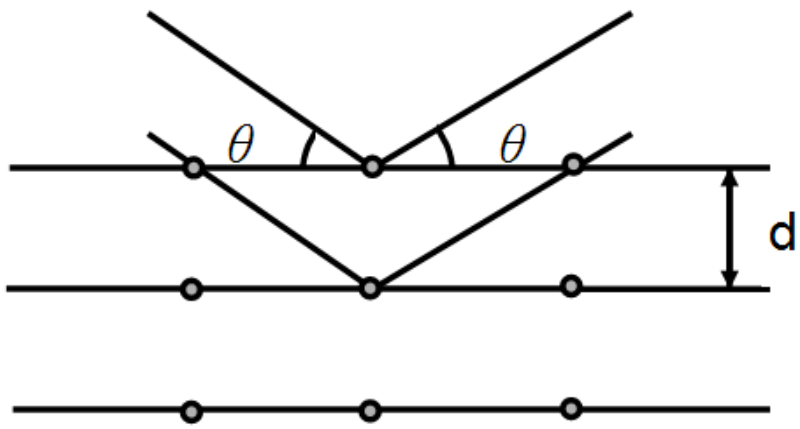


그림 2.5 브래그 법칙



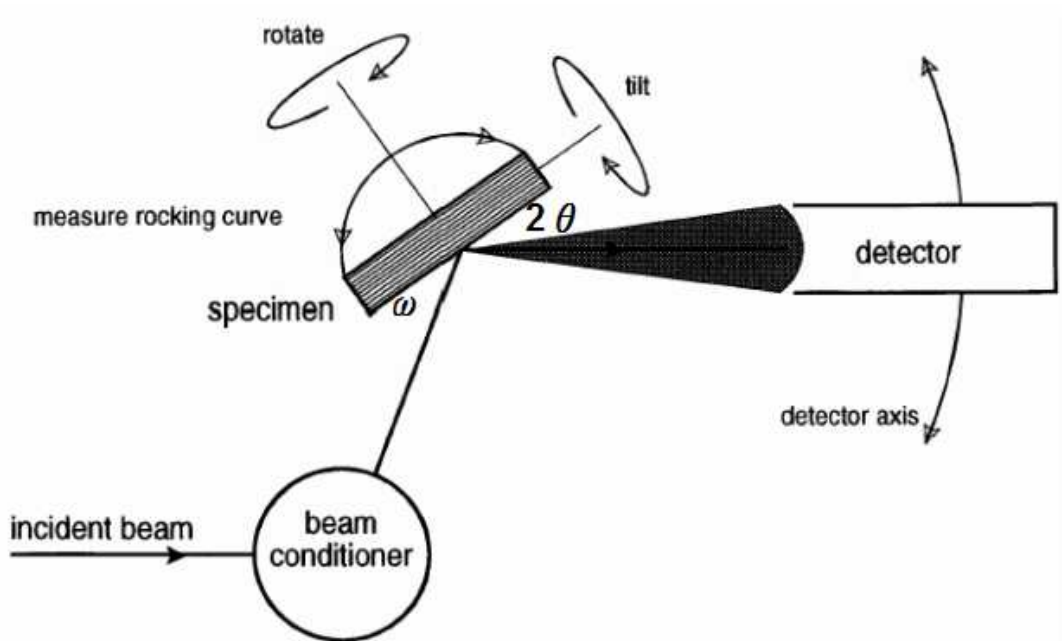


그림 2.6 XRD

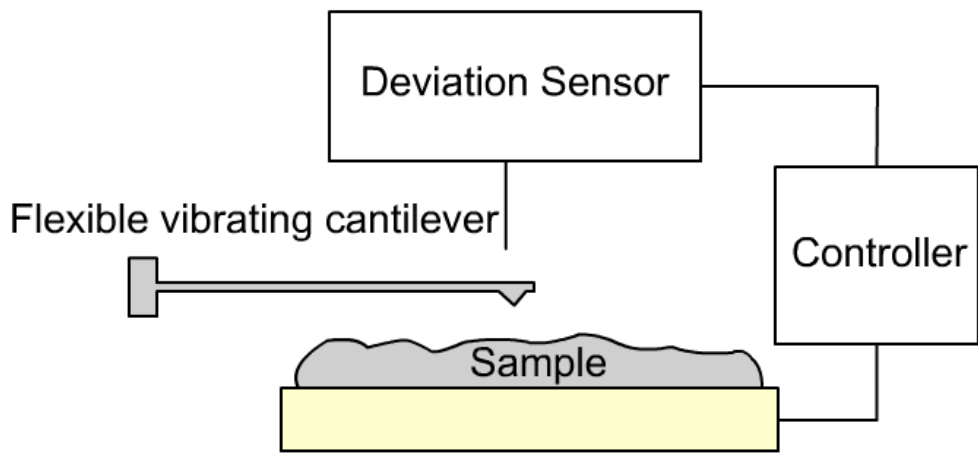


그림 2.7 AFM

어떤 물질의 전자가 에너지를 흡수하여 전도대로 여기 되었다가 여기원을 제거하면 가전자대의 정공과 재결합하게 되는데, 이때 흡수된 에너지의 일부를 포논 (phonon)의 형태로 방출한다. 이 때 전자-정공 쌍이 소멸하면서 복사광을 방출하며 이를 재결합 복사라 한다.

발광은 여기원의 종류에 따라 빛의 포톤 에너지를 입사시켜 발광하게 하는 광발광 (PL)과 전자총에서 나오는 음극선을 사용해서 여기 시키는 음극선 발광 (cathodoluminescence; CL) 및 물질에 전기장을 걸어 주어 포논 에너지를 방출하는 전계 발광 (electro luminescence; EL) 등이 있으며, 열에너지를 이용한 열 발광 (thermoluminescence; TL) 등이 있다. 이러한 재결합 과정에서는 복사성 재결합과 비복사성 재결합이 있는데 실제 발광에 기여하는 재결합은 복사성 재결합으로 대표적인 발광 모형 등을 그림 2.8에 나타내었다 [3].

그림 2.8에서와 같이 에너지 밴드갭 이론에 따라 재결합 모형으로 나타내 보면 (a)는 전도대의 전자와 가전자대의 정공과의 재결합을 의미하며 그 때 방출되는 에너지는 밴드갭 에너지에 해당되며 복사 발광이다. 이 때의 방출 에너지 즉 밴드갭 에너지는 일반적으로 열적인 완화작용이나 격자 결함 등에 의해 잘 나타나지 않으며 매우 순수한 물질에서만 나타난다. (b)는 엑시톤에 의한 복사 발광으로 전자와 정공의 정전기적 상호 작용, 즉 쿨롱의 힘 (coulomb force)로 구속된 상태의 준입자를 말한다. 또 결정내에 어느 특정한 불순물이 존재한다면, 이 불순물은 밴드 내에서 그 고유의 에너지 준위를 갖는 발광 중심을 형성하게 된다. (c)는 전도대로 여기된 전자가 가전자대 위에 있는 받개 준위의 정공과의 재결합함을 의미하며 [4,5], (d)는 주개 (donor) 준위에 속박된 전자와 가전자대의 정공과의 재결합을 일컫는다 [6,7]. 그리고 (e)는 주개와 받개쌍 (donor-acceptor pair; DAP)으로 주개 준위에 속박된 전자와 받개 준위에 속박된 정공과의 재결합으로 인한 발광 현상이다. (f)는 제 2의 자유 전자와 원자 내의 전자에서 공명 흡수로 원자가 여기 되었다가 안정된 상태로 전이 할 때 일으키는 발광 현상이다.

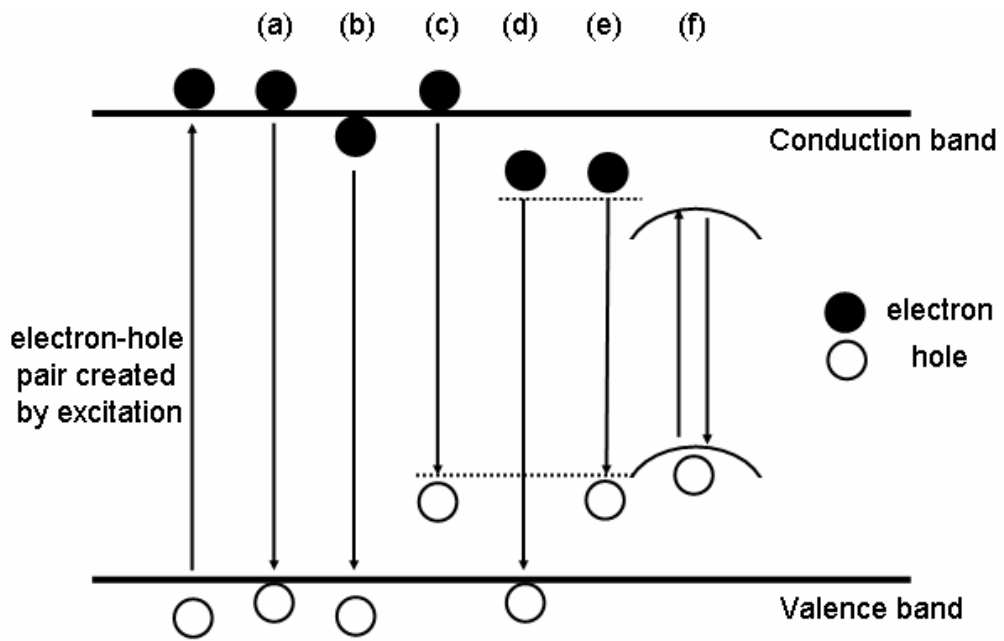


그림 2.8 밴드갭의 재결합 모형

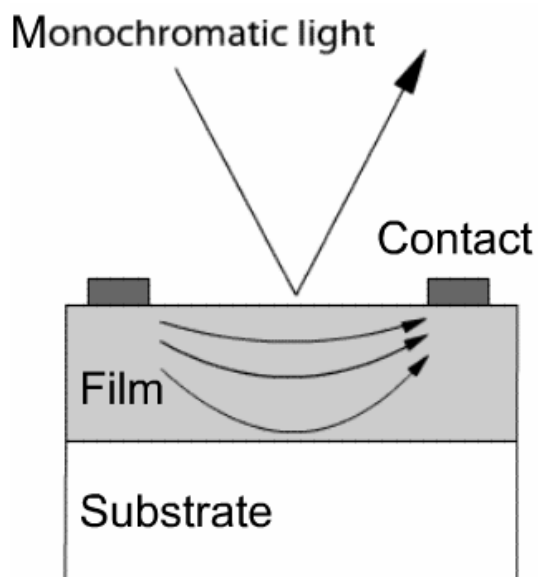


그림 2.9 PC

## 2.5 Photocurrent spectroscopy

PC는 주로 샘플의 밴드갭을 비롯한 이종 접합 성장에서의 계면에서 발생하는 결함 및 불순물 관련된 에너지 준위를 검출하는 광전기적 측정법으로, DLTS (deep level transient spectroscopy), phot capacitance 등과 같은 측정법에 비해 전극 형성에 큰 영향 없이 쇼트키 (schottky) 전극으로도 측정이 가능하다.

그 원리는 백색광 램프의 빛을 단색화 장치 (monochromator)를 통해 단색화 시킨다. 단색화 시킨 빛은 샘플에 조사하여 전류를 발생시킨다. 발생한 전류를 측정하기에 앞서 각 전극에 바이어스 (bias)를 가해야 하며 이 전압은 전극과 샘플 표면간의 장벽을 낮아지게 한다. 이를 전압 유도 장벽 저하 효과 (voltage-induced barrier-lowering effect)라 하며 단색화된 포톤의 에너지로 인해 발생된 전류는 샘플 표면과 전극 사이에서 터널링 현상을 일어나게 하며 비교적 쉽게 측정이 가능하게 된다.

### 참고문헌

- [1] M. A. Herman and H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy Fundamentals and Current Status (Spinger-Verlag, Berlin, Heidelberg), 34 (1989).
- [2] K. Smith, Thin Solid Films, **84**, 171 (1981).
- [3] P. Goldberg, Luminescence of Inorganic Solids (Academic, New York), 227 (1996).
- [4] J. S. Prener and M. Aven, Physics and Chemistry of II-VI compounds (Wiley, New York), 444 (1967).
- [5] H. A. Kasens, J. Electrochem. Soc. **100**, 72 (1995).
- [6] J. Lamve and C. C. Klick, Phys. Rev. **76**, 909 (1955).

[7] J. H. Schulman, R. J. Ginther and C. C. Klick, K. Electron. Soc. **97**,  
123 (1950).

# 제 3 장 성장 조건의 결정과 GaAs 기판 위에 성장된 ZnSe 박막의 특성

## 3.1 서 론

화합물 반도체 소자는 다층의 박막으로 이루어지며 이러한 박막의 결정 성장은 저결함, 고품질을 요구한다. 이와 같은 높은 결정성을 가지는 박막을 성장하기 위해서는 성장 온도, 원료 공급 조건, 성장 속도 등 여러 가지 변수를 최적화하여 성장 조건을 결정해야 한다.

GaAs 기판에 ZnSe를 성장할 경우 격자 정수의 부정합에 의해, 임계 두께 이하일 경우 탄성 변형을 일으키며 전위를 줄일 수 있으나 대부분의 응용을 위해서는 임계 두께 이상의 박막 성장이 필요하므로 적절한 성장 기법을 도입하여 결함을 최소화 하려는 노력이 필요하다. 지금까지 분자선 에피택시의 성장온도, Zn와 Se의 등가분자선 압력 비율, 성장속도 등 성장 조건 변화에 따라 박막에 미치는 영향에 대한 많은 연구가 있었다. 종래 연구에 따르면 ZnSe의 성장온도는 240 ~ 420 °C이고, VI/II 플럭스 비는 2, 성장 속도는 약 0.1 ~ 0.5  $\mu\text{m/hr}$ 일 때 좋은 결정성을 보였다 [1,2].

본 연구에서는 분자선 에피택시를 이용하여 ZnSe를 성장하기 위해 성장 조건을 결정하는 과정과 시험적인 성장 조건에서 성장된 박막의 특성에 대해 알아보았다.

## 3.2 실험

본 논문에서는 분자선 에피택시법으로 GaAs (001) 기판 위에 ZnSe 박막을 성장하였다. GaAs 기판의 유기물을 제거하기 위하여 아세톤, 메탄올 순으로



10분씩 유기 세척하였다. 그리고 기판 표면의 산화막을 제거하기 위하여  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  (1 : 2 : 50) 용액에 약 2 분 동안 에칭하였다. 세척 후 기판은 In을 이용하여 시료 홀더에 부착하였다. 성장 시작 전 VI/II 공급비를 결정하기 위해 이온 게이지로 각 셀의 등가분자선 압력을 측정하였다. GaAs 기판의 표면 산화막을 제거하기 위한 열세척 (heat cleaning) 은 600 °C에서 10 분 가량 진행하였으며, 열처리 후 Se으로 인한  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  등의 화합물이 형성되어 박막 내에 많은 적층 결함이나 전위 등이 생기지 않도록 Zn 셀의 셔터를 열어 Zn을 조사하였다. 성장은 290 °C에서 1 시간 동안 실시하였다. 성장한 박막은 AFM으로 표면 형상을 관찰하였고, XRD  $\omega$ -2 $\theta$  rocking curve 측정을 통해 결정성과 전위 밀도를 알아보았다. 그리고 He-Cd 레이저의 325 nm 파장을 여기광으로 이용하여 10 K에서 300 K까지 온도를 증가시키며 PL 측정을 하였다. PC 측정을 위해 In으로 전극을 형성하였고 약 25 V의 전압을 인가한 상태에서 Xe 램프 분광기를 사용하여 분광한 여기광을 시료에 입사하여 PC 측정을 하였다. 또한 PC 측정시 밴드갭의 위치를 확인하기 위하여 할로젠 램프를 사용하여 반사 측정 하였다.

### 3.3 결과 및 토론

#### 3.3.1 성장 조건

분자선 에피택시의 성장 온도를 결정하기 위해 기판의 온도를 보정하였다. ZnSe의 성장 온도는 일반적으로 240 ~ 420 °C의 범위에서 설정된다 [3]. 기판 홀더와 히터 사이에 설치된 열전대의 온도를 보정하기 위해 기판에 In (156 °C)을 증착하여 녹는점을 확인하였다. 그리고 In보다 더 높은 녹는점을 가지는 Al (660 °C)을 증착하여 녹는 온도를 확인하였고 두 물질이 녹는

온도와 열전대에 의해 표시된 온도를 비교하는 방법으로 보정하였다. 분자선에 에피택시 성장 조건의 또 다른 중요한 인자로서 VI/II 비의 적합한 설정이 필요하다. VI족 소스의 증기압은 II족 소스보다 높아 다원자 형태로 기관에 도달하게 된다. 이 다원자는 큰 운동량을 가져 기관에서 흡착되지 못하고 재증발할 확률이 크다. 그에 반해 II족 소스는 셀에서 단원자 형태로 나와 기관이나 에피층과 쉽게 결합하게 된다. 즉 Se이 증착할 확률은 Zn에 비해 낮기 때문에 화학량론적인 결합을 하기 위해 Zn의 플럭스 보다 같거나 그보다 커야 한다. 종래 실험에서 플럭스 비가 1 ~ 2일 때 결합이 적은 박막을 얻을 수 있었고 [4], Zn의 플럭스 비가 클 경우 결합 밀도가 급격히 커졌다 [3]. 소스로부터의 분자선 플럭스를 측정하기 위한 방법으로 기관에 소스를 증착시켜 증착된 박막의 두께 (h)를 측정하여 소스 원자량 (m), 밀도 ( $\sigma$ )를 이용하여 시간 (t) 당 셀에서 나오는 플럭스율 (J)을 계산하는 방법이 있다. 이 방법은 증착된 박막의 두께로부터 정확한 플럭스를 각각 계측하여 VI/II족 플럭스 비를 조절할 수 있지만 플럭스를 계측하기 위하여 매번 증착된 시료를 제작해야 하는 단점이 있다.

$$J = \frac{h\sigma}{mt} \times 6.02 \times 10^{23} \quad (\text{식 3.1})$$

한 기관의 위치에 이온 게이지를 위치시켜 도달하는 소스의 등가분자빔 압력을 측정하여 상대적인 비율로 결정할 수 있다. 그러나 측정값은 이온 게이지의 위치와 각 소스에 따른 민감도에 따라 변할 수 있다. 예를 들어 Zn, Se, ZnS를 소스로 사용할 경우 이온 게이지에서 측정되는 압력비와 플럭스 간의 비율은  $P_{Zn}/J_{Zn} : P_{Se}/J_{Se} : P_{ZnS}/J_{ZnS} = 1 : 2.4 : 2.3$ 인 것으로 보고되어 있다 [5]. 이 방법으로 등가분자선 압력 (p)를 측정하면 오리피스 면적 (A), 오리피스와 기관의 거리 ( $\ell$ ), 원자량 (M)을 이용하여 온도 (T)에 따른 플럭스율로 환산할 수 있다 [6].

$$J = 1.12 \times 10^{22} \frac{pA}{\ell^2 (MT)^{1/2}} \quad (\text{식 3.2})$$

이러한 플럭스가 계산 가능하면 중요한 성장 조건 중의 하나인 성장 속도의 예측이 가능하다. 성장 속도는 일반적으로 0.1 ~ 1  $\mu\text{m/hr}$ 이고 성장 온도에 따라 각 소스의 흡착률이 달라진다. 그러나 가장 일반적인 성장 온도 범위인 280 ~ 340  $^{\circ}\text{C}$ 에서는 거의 변하지 않는다. 다음 식에서 나타낸 것처럼 각 소스의 플럭스율 ( $J$ )과 흡착률 ( $k$ )에 의해 조절될 수 있으며 VI/II족 플럭스 비가 1 이하일 경우 Zn의 플럭스율에 지대한 영향을 받는다 [7,8].

$$G = \left\{ (K_{Zn} J_{Zn})^{-1} + (K_{Se} J_{Se})^{-1} \right\}^{-1} \quad (\text{식 3.3})$$

본 연구에서는 성장 속도를 알아보기 위해 단차계로 박막의 성장 두께를 측정된 결과, 성장 속도는 0.6  $\mu\text{m/hr}$  였다. 박막의 두께를 측정하는 방법에는 이런 기계적 측정 방법과 기관 외에 박막의 간섭, 회절을 이용한 광학적 방법, 그리고 전기적 방법 등도 사용 가능하다.

위에서 살펴본 성장 조건과 그 결정 방법 등을 고려하여, 본 실험에서는 기관의 열처리 온도 660  $^{\circ}\text{C}$ , 성장온도는 290  $^{\circ}\text{C}$ , VI/II 비 ~ 2, 성장속도 ~ 0.6  $\mu\text{m/hr}$ 의 조건에서 결정 성장을 하였다. 그러나 이러한 조건은 최적화된 것이 아니며 분자선 에피택시 장비의 설치 후 단결정 성장 조건에 대한 확인의 의미에서 설정된 조건이다.

### 3.3.2 Atomic force microscopy

시료의 표면을 AFM을 이용하여 관찰한 결과를 그림 3.1에 나타냈다. 측정된 박막의 RMS (root mean square) 값은 2.9 nm였다. 이는 0.6  $\mu\text{m/hr}$ 의 비교적 빠른 성장 속도와 낮은 성장 온도로 인해 Zn와 Se의 원자나 분자들이 충분한 표면 이동을 하지 못하고 표면 원자들과 결합하여 비교적 큰 RMS 값을 보인 것으로 생각된다. 시료 표면의 거칠기는 성장 온도가 증가할수록 원자들의 표면 이동이 증가하므로 감소하게 되고, 마찬가지로 이유에 의해 성장 속도가 느려질수록 감소하게 된다. 따라서 표면의 거칠기를 개선하기

위해서는 성장 속도나 성장 온도의 재설정이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

### 3.3.3 High resolution X-ray diffraction

X-ray 회절을 통하여 성장된 박막의 결정성과 브래그 법칙에 따른 격자상수를 알 수 있다. 그림 3.2는 ZnSe (004) 면의 XRD  $\omega$ - $2\theta$  scan 결과이다. 격자 상수를 계산한 결과 5.670 Å이었고 반치폭은 396 arcsec였다. 두께에 따른 격자 상수 값에 대한 종래 연구와 비교하여 비슷한 격자 상수 값을 가졌고, 임계 두께 보다 두꺼워 ZnSe 박막의 탄성 변위는 완화되었음을 확인할 수 있었다 [9].

XRD의 반치폭은 박막의 결정성을 단적으로 나타낸다. GaAs 기판 상의 ZnSe 성장 조건을 최적화한 경우, 100 nm 정도 두께의 박막에서 100 arcsec 이하의 반치폭을 갖는 고품질 결정이 구현되었다는 보고가 있다 [10]. 본 실험의 경우 결정성의 향상을 위해서 성장 온도를 높이는 방법을 통하여 향후 결정성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

보다 구체적으로 현재 성장된 박막의 결정성을 평가하기 위하여 XRD를 이용한 전위 밀도를 계산하여 보았다. 전위 밀도를 구하기 위해 ZnSe (002), (004), (006) 면에 대한 XRD 측정을 실시하였다. 각 면에 따라 측정된 rocking curve의 반치폭 변화에 따라 계산된 전위 밀도는  $6.46 \times 10^7$  dis/cm<sup>2</sup>였다. 이는 0.6  $\mu$ m 두께를 가지는 ZnSe 박막의 종래 실험 결과와 비슷한 결과로 [11], 본 연구에서 설정한 결정 성장 조건에서 단결정 성장이 가능하며 그 결정성 또한 종래의 결과에 비교할 만한 정도임을 알 수 있었다.

### 3.3.4 Photoluminescence spectroscopy

그림 3.3은 10 K에서 상온까지 측정한 PL 결과이다. 이 결과들은 고품질의

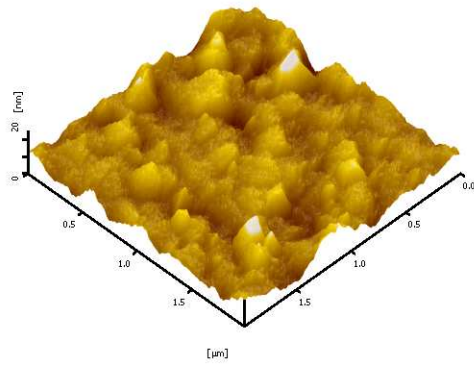
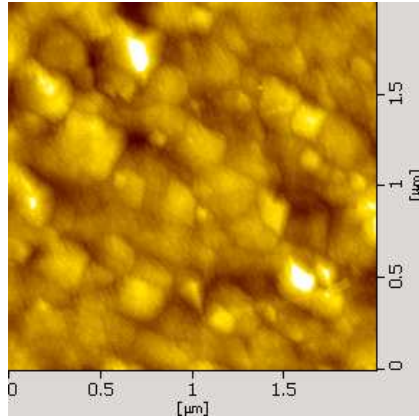


그림 3.1 ZnSe 박막의 AFM 이미지

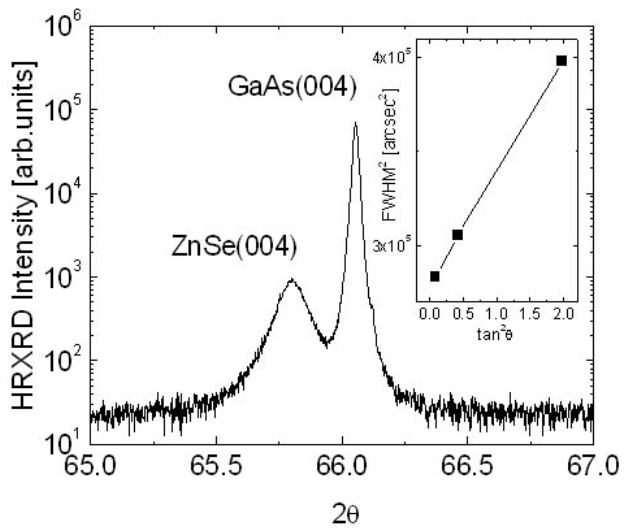


그림 3.2 ZnSe 박막의  $\omega$ - $2\theta$  rocking curve XRD와 여러 면에 따른 XRD 반치폭 변화

결정성을 가졌음을 보여주고 있다. 삽입한 그림은 10 K에서 측정한 PL 스펙트럼이며 주된 발광으로 2.7996 eV에서 4.2 meV의 반치폭을 가지는 주개 속박 엑시톤 발광이 강하게 보였다. 이는 In 혹은 Ga 등의 불순물에 속박된 중성 주개에 속박된 엑시톤의 재결합에 의해 나타나게 된다. 그리고 여러 깊은 준위 발광이 보였으나 그 강도는 작았다. 2.2 eV 근처에서 폭이 넓은 발광은 SA (self-activated) 발광으로 결함 Zn 공공 (vacancy)과 그 근처에 이웃하는 주개로 이뤄진 SA center로 알려진 받개 역할을 하는 복합체에 의한 발광이다. 2.5 eV의 폭이 넓은 발광은 아직 밝혀지지 않았다. 2.6 eV의 발광은 전위와 관련된 발광으로 ZnSe 박막의 전위 밀도와 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다. 2.71 eV의 발광은 주개 받개 쌍에서 의한 발광이다.

온도를 변화시켜 측정한 PL 결과에서 강도가 강하고 주된 피크인 주개 속박 발광의 에너지, 반치폭과 강도의 변화를 피팅하여 광학적 특성에 대해 알아보았다. 그림 3.4는 온도에 따른 강도의 변화에 대해 다음 식에 의해 피팅하였다.

$$I = \frac{I_0}{1 + C \exp(\Delta E / K_B T)} \quad (\text{식 3.4})$$

여기서  $I_0$ 는 상수이고,  $C$ 는 비발광 전이 확률과 발광 전이 확률의 비율이다. 그리고  $k_B$ 는 볼츠만 상수이다. 피팅 결과,  $\Delta E$ 는 25 meV였으며 주개 속박 에너지를 알 수 있다. 이 에너지 값으로 보아 주개 속박 에너지가 약 5 meV이고 In 혹은 Ga과 같은 불순물에 의한 발광임을 보여준다.

그림 3.4에서 온도에 따른 주개 속박 엑시톤 발광의 에너지 값과 반치폭 변화에 나타내었다. 실선은 실험적인 값으로 Varshni 방정식에 의해 피팅되었다.

$$E(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(\beta + T)} \quad (\text{식 3.5})$$

이 식에서의  $E_g(0)$ 는 0 K일 때 ZnSe 밴드갭이고,  $\alpha$ 는  $dE_g/dT$ 이고,  $\beta$ 는

Debye 온도를 나타내고,  $E_g(0) = 2.801 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 7.9 \times 10^{-4}$ ,  $\beta = 380 \text{ K}$ 로 각각 피팅되었다. 이 피팅값은 벌크 ZnSe의 값들과 ( $\alpha = 7.5 \times 10^{-4}$ ,  $\beta = 295 \text{ K}$ ) 유사한 값이다.

온도에 따른 반치폭을 다음 식을 통해 피팅하였다. 여기서  $\Gamma_{inh}$ 는 0 K일

$$\Gamma(T) = \Gamma_{inh}T + \Gamma_{LA}T + \frac{\Gamma_{LO}}{\exp(E_{LO}/k_B T) - 1} \quad (\text{식 3.6})$$

때의 반치폭으로 비균질성 (inhomogeneity)과 나타내며,  $\Gamma_{LA}$ ,  $\Gamma_{LO}$ 은 격자의 longitudinal acoustic (LA)와 longitudinal optical (LO) 포논과 엑시톤과의 상호 작용을 각각 나타낸다. 여기서 구한 LO 포논 에너지값은 31 meV으로, 보고된 31.7 meV과 유사하였다. 이는 반치폭이 LO 포논과의 상호 작용에 의해서만 변화되었음을 보여주고 있다. 저온 PL 특성과 온도에 따른 PL 데이터 결과값들은 ZnSe 박막이 비교적 고품질의 결정성을 가졌음을 보여주고 있다. PL 특성은 계면 영역보다 표면에 큰 영향을 받기에 계면 특성을 살펴보기 위해 PC를 측정하였다.

### 3.3.5 Photocurrent spectroscopy

그림 3.4는 상온에서 측정한 PC와 반사 측정 스펙트럼이다. PC 바이어스 전압은 증가될수록 전압 유도 장벽 저하 효과 (voltage-induced barrier-lowering effect)에 의해 PC 신호의 강도를 강하게 하므로 신호 대 노이즈 비율을 고려하여 25 V에서 측정하였다. 반사 측정에서 2.68 eV의 ZnSe의 밴드갭을 알 수 있었고 이는 PC 스펙트럼에서의 봉우리 위치와 일치하였다. PL 스펙트럼에서 볼 수 없었던 1.9 eV의 폭이 넓은 피크는 치환형 Ga (substitutional Ga)의한 복합체 결함에 의한 피크로 [13], GaAs의 전도대에서 ZnSe에서 발생한 반개의 깊은 준위로의 전이로 해석된다.



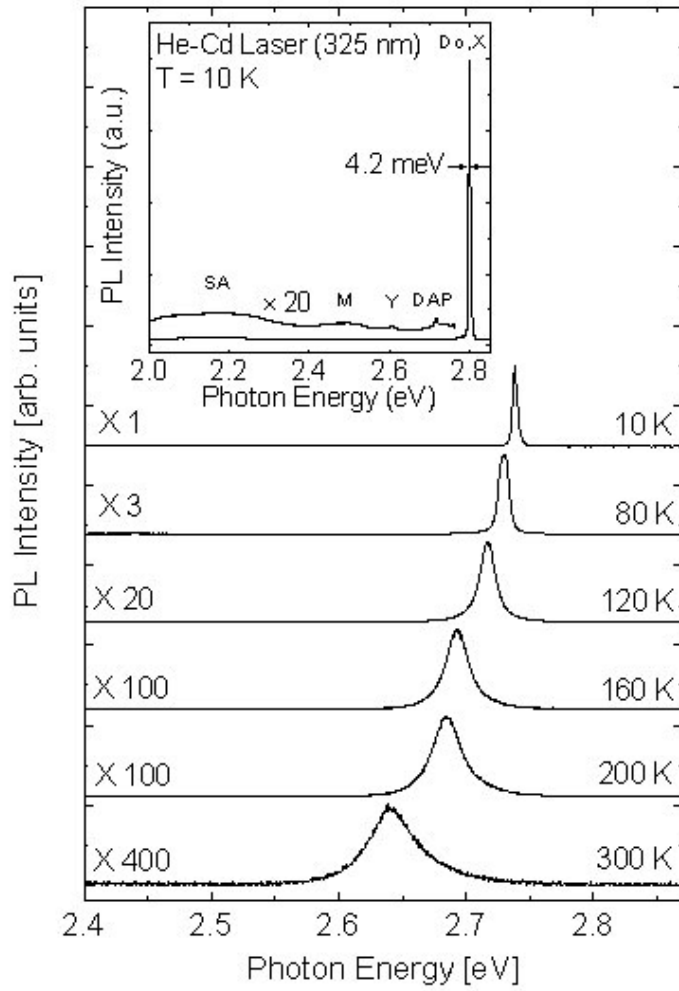


그림 3.3 ZnSe 박막의 온도 변화에 따른 PL과 저온 PL 스펙트럼

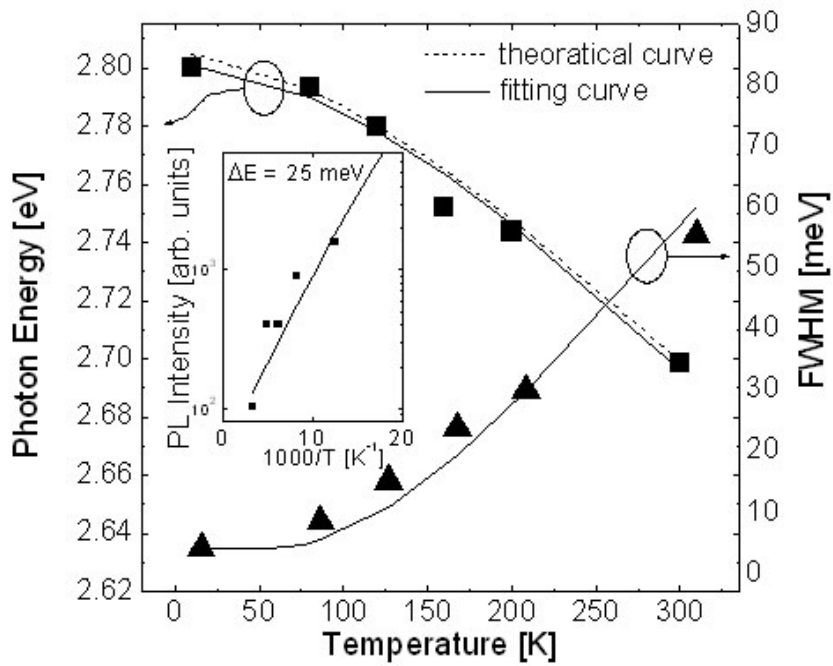


그림 3.4 주개 속박 엑시톤 발광의 강도, 에너지, 반치폭에 따른 피팅 그래프와 점선은 이론적인 값을 통해 계산된 그래프  $E_g(0) = 2.805$  eV,  $\alpha = 6.7 \times 10^{-4}$  eV/K, and  $\beta = 270$  K [12].

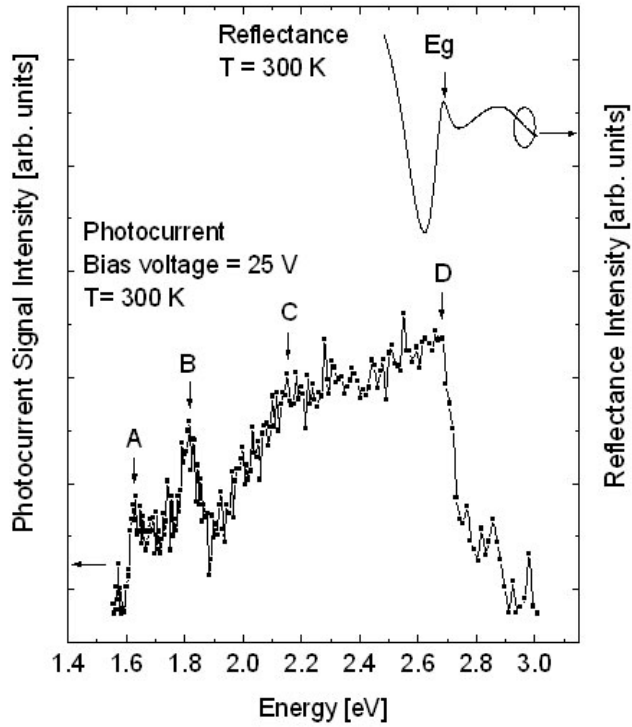


그림 3.5 상온에서 측정된 ZnSe 박막의 PC과 반사 스펙트럼

### 3.4 결론

성장 실험에 앞서 성장 온도, VI/II 플럭스 비, 성장속도와 같은 성장 조건을 결정하였다. 성장 조건을 결정한 후, 통상적인 성장 조건에서 성장시킨 ZnSe 박막은 구조적, 광학적인 특성 결과에서 고품질의 결정성을 보였다. 하지만 XRD, PL 측정에서 알 수 없었던 계면으로부터의 영향을 PC를 통하여 측정하였으며, 계면에 기인하는 결함의 존재를 확인하였다. 이 결함은 높은 성장온도가 확산 현상을 활성화시킴에 따라 박막으로 확산된 Ga이 Se과 결합함으로써 발생한다. 따라서 양질의 박막 성장을 위하여 Ga 확산을 억제시켜야 하며, ZnSe 박막의 성장 시 저온 버퍼층의 도입이 필요함을 알 수 있었다.

### 참고문헌

- [1] T. Yao, M. Ogura, S. Matsuoka, T. Morishita Jpn. J. Appl. Phys. **22**, L144 (1983).
- [2] S. Miwa, L. H. Kuo, K. Kimura, A. Ohtake, T. Yasuda, C G. Jin, T. Yao J. Crystal Growth **184/185**, 41 (1998).
- [3] T. Yao, S. Maekawz J. Crystal Growth **53**, 423 (1981).
- [4] D. Wolframm, D. A. Evans, D. I. Westwood, J. Riley J. Crystal Growth **216**, 119 (2000).
- [5] N. Matsumura, M. Tsubokura, J. Saraie, Y. Yodokawa, J. Crystal Growth **86**, 311 (1988).
- [6] A. Y. Cho, J. R. Arthur, in Process in Solid-State Chemistry eds. G. Somorjai, J. McCaldin (Pergamon, New York, 1975), Col. 10, 157.

- [7] K. W. Koh, M. W. Cho, Z. Zhu, T. Hanada, K. H. Yoo, M. Isshiki, T. Yao J. Crystal Growth **186**, 528 (1998).
- [8] J. Riley, D. Wolfframm , D. Westwood, A. Evans J. Crystal Growth **160**, 193 (1996).
- [9] S. Fujita, T. Yodo, A. Sasaki J. Crystal Growth **68**, 231 (1984).
- [10] T. W. Kim, M. J. Kim, H. S. Lee, J. Y. Lee, K. H. Yoo, M. D. Kim J. Materials Science **39**, 323 (2004).
- [11] M. E. Constantino, M. A. Vidal, B. Salazar-Hernndez, H. Navarro-Contreras, M. Lpez-Lpez, M. Melndez, I. Hernndez-Calderon J. Crystal Growth **194**, 301 (1998).
- [12] R. Bhargava, Properties of Wide Bandgap II-VIsemiconductors, EMIS Datareviews Series No. 17 (INSPEC, The Institution of Electrical engineers, London, United Kingdom), 117 (1997).
- [13] A. D. Raisanen. D. Brillson, L. Vanzettl, A. Bonanni, and A. Franciosi, Appl. Phys. Lett. **66**, 3301 (1995).

## 제 4 장 저온 ZnSe 버퍼층의 효과

### 4.1 서 론

ZnSe를 이용한 소자 제작을 위해 일반적으로 0.26 %의 비교적 작은 격자 상수 부정합을 가지는 GaAs 기판을 사용하고 있다. 하지만 기판과 박막 사이의 원자간의 부정합 등에 의해 계면에서 기인하는 전위와 결함이 박막의 결정성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려있으며 이에 대해 많은 연구가 이루어졌다.

일반적으로 알려진 바에 따르면 고품질의 ZnSe 박막을 얻기 위해서는 높은 성장 온도에서 성장해야 한다. 하지만 높은 온도에서 성장하면 Ga 확산 현상이 계면에서부터 일어남에 따라 다수의  $Ga_2Se_3$ 의 결합이 발생하게 된다. 이러한 문제를 개선하고자, 성장 전 Zn를 조사하거나 성장 초기에 저온에서 ZnSe 버퍼층을 삽입하는 방법이 제안되었으며, 이러한 저온 버퍼층 성장 조건 최적화를 위해 VI/II 비, 성장 온도, 버퍼층 두께 등에 대해서도 이미 연구된 바 있다 [1-3]. 그러나 분자선 에피택시가 다른 결정 성장 방법과 구별되는 중요한 특징 중의 하나가 낮은 성장률이고, 이 성장률은 공급한 분자 빔 플럭스와 기판 온도에 의존하며 [4], 분자선 에피택시로 성장한 박막의 특성을 결정하는 중요한 인자임에도, 저온 버퍼층의 성장률과 관련된 연구는 아직까지 없었다.

저온 버퍼 성장 시에도 일반적인 박막의 경우처럼 성장률에 따른 결정성의 변화가 버퍼층 위에 성장하는 박막의 결정성에 영향을 줄 것으로 판단된다. 즉, 빠른 성장률의 경우 일반적으로 원자의 표면 이동 거리를 단축시키며, 결정성을 저해시킨다. 하지만 성장률이 빠를수록 기판으로부터의 불순물 확산은 저감될 것이므로 이러한 부분에 대한 실험적 연구가 필요한 상황이다.

본 연구에서는 분자선 에피택시로 성장률을 변화시키며 GaAs (001) 기판 위에 ZnSe 저온 버퍼층을 성장시킨 후 ZnSe 박막을 성장시켰다. 그리고 성장률에 따른 버퍼층의 역할과 박막의 특성 변화를 고찰하고자 XRD, 저온 PL, AFM 측정을 실시하였다.

## 4.2 실험

본 실험에서는 분자선 에피택시를 이용하여 ZnSe 박막을 GaAs (001) 기판 위에 성장하였다. 성장을 위하여 GaAs 기판은 유기 세척한 후 표면 산화막을 제거하기 위하여  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  (1 : 2 : 50) 용액에 약 2 분 동안 에칭 하였다. 열 세척은 650 °C에서 약 10 분간 하였으며 VI/II 비는 2로 설정하여, ZnSe 성장 중에는 약한 Se-rich (2X1) 재배열 구조를 관찰하여 화학적 양론비에서 성장함을 확인하였다. 열 세척 후, 샘플 A는 150 nm/hr의 성장률에서 저온 버퍼층을 13 nm 성장시키고 그 위에 ZnSe 층을 성장시켜 시료의 총 두께는 300 nm가 되도록 하였다. 샘플 B는 Zn, Se의 공급비는 샘플 A와 동일하게 유지하면서 공급량을 증가시켜 300 nm/hr의 성장률을 갖도록 했으며, 샘플 A와 같은 두께의 버퍼층과 ZnSe 층을 성장시켰다. 이때 저온 버퍼의 성장률이 고온에서 성장한 박막의 물성에 미치는 영향을 분명히 하기 위하여 ZnSe 박막의 두께는 비교적 얇게 성장하였다.

성장된 ZnSe 박막의 구조적 특성을 알아보기 위해 XRD (X-ray diffraction measurement)로 (004) 면에 대해  $\omega$ -scan 및  $\omega$ -2 $\theta$  scan을 실시하여 각각의 반치폭의 변화로부터 결정성의 변화 및 잔류 응력의 영향 등을 조사하였고, 성장률에 따른 표면 형상의 변화를 살펴보기 위하여 AFM 측정을 하였다. 그리고 광학적 특성을 알아보기 위해 10 K에서 He-Cd 레이저의 325 nm 광원을 이용하여 PL 측정을 실시하였다.

## 4.3 결과 및 토론

### 4.3.1 Reflection high energy electron diffraction

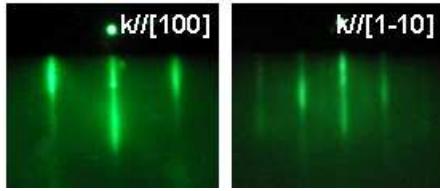
박막 성장에 앞서 산화막을 제거하기 위해 열 세척을 하며 RHEED로 기판 표면을 관찰하였다. 열처리 후 GaAs 기판은 (2X4) 재배열 패턴을 보였고 ZnSe 저온 버퍼층 성장 초기 RHEED 패턴은 (2X1)으로 성장 초기의 짧은 3차원 성장모드가 보였지만 곧 2차원 성장모드로 바뀌었다. 본 실험에서는 성장률이 높을수록 2차원 성장모드로 바뀌는데 걸리는 시간은 짧아졌다.

성장 초기의 3차원 성장은 표면에 잔류하는 오염이나 산화막 등의 영향으로도 관찰된다. 그러나 GaAs 기판상의 ZnSe 성장시 보이는 3차원 성장의 주된 원인은 기판에서 확산된 Ga과 Se의 결합으로 인한 섬형 성장으로 인한 것으로, 빠른 성장률에서는 표면에서의 Ga의 확산이 억제되어 Se과의 결합에 의한 섬 형성 확률이 줄어들므로 빠르게 2 차원 성장 모드로 전환되는 것으로 알려져 있다 [5]. 따라서 본 실험에서도 저온 버퍼층 성장 중 기판으로부터의 불순물 확산이 효율적으로 억제되어 빠른 성장 모드의 전환이 관찰된 것으로 판단된다. 버퍼층을 성장한 후, 기판 온도를 310 °C로 올려 ZnSe 박막을 성장하였고, 성장하는 동안에는 두 가지 시료 모두 RHEED 패턴으로부터 2차원 성장을 확인할 수 있었다.

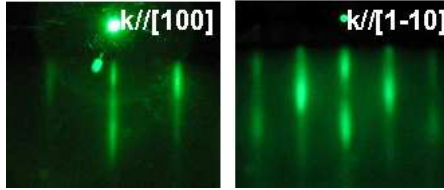
### 4.3.2 High resolution X-ray diffraction

성장률의 변화에 의한 ZnSe 박막의 구조적 특성을 알아보기 위해 XRD 측정을 실시하였다.  $\omega$ -2 $\theta$  scan 결과에서, 150 nm/hr의 성장 속도에서 버퍼층과 ZnSe 층이 성장된 샘플 A와 300 nm/hr의 성장 속도에서 각 층이

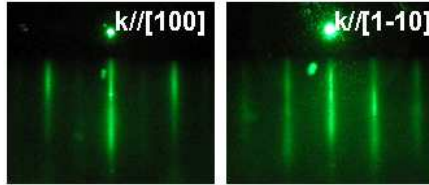




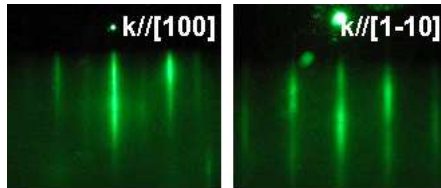
(a) GaAs 기판 열처리



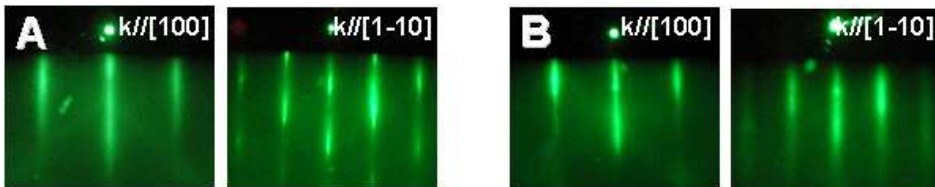
(b) ZnSe 저온 버퍼층 성장 초기 단계



(c) ZnSe 저온 버퍼층 성장 후기 단계



(d) ZnSe 저온 버퍼층 어닐링



(e) 샘플 A, B의 ZnSe 층 성장 후

그림 4.1 ZnSe 성장 과정 중의 RHEED 패턴

성장된 샘플 B의 반치폭은 각각 95.63 arcsec, 139.25 arcsec였으며, 동일한 두께의 종래의 결과에 비교해도 양호한 결정성을 가짐을 알 수 있었다.

샘플 A와 B의 결정성의 차이의 원인에 대하여 고찰하기 위하여 박막의 완화도의 차이를 비교해 보았다. Bragg 법칙에 따라 계산된 박막의 격자 상수는 각각 5.681, 5.678 Å로, 벌크 ZnSe의 격자 상수 ( $a = 5.6532 \text{ Å}$ ) 보다 컸다. 이는 두 샘플의 ZnSe 박막은 GaAs 기판 격자에 의해 응축 변형 (compressive strain) 되었음을 보여준다 [6]. 응축 변형된 정도를 비교하기 위해 다음 식 4.1을 이용하였으며,  $a_l$ 와  $a_s$ 는 각각 ZnSe 박막과 GaAs 기판의 격자 상수이고,  $a_l^R$ 는 완전히 완화된 ZnSe의 격자 상수이다 [7].

$$\% \text{ strain relaxation} = \frac{a_l - a_s}{a_l^R - a_s} \times 100\% \quad (\text{식 4.1})$$

계산된 샘플 A와 B의 완화 정도는 각각 52 %, 58 %로, 샘플 B의 완화 정도가 A보다 컸다. 여기서 샘플 A와 B의 박막 두께가 같은 점을 고려하면, 반치폭의 차이와 완화율의 차이는 결함 밀도의 차이에 기인하는 것으로 판단된다 [8]. 높은 성장률로 성장될 경우, 많은 양의 소스 원자가 기판 표면에 도달하게 되어 빠르게 성장 되므로 표면 이동 거리는 짧아지게 되고, 표면의 원자는 가장 안정한 결합을 형성할 확률이 줄어들어 결정 구조의 불완전성, 즉 결함을 형성하게 된다. 또한 이러한 결함은 전위 (dislocation)를 발생시켜 결정성의 저하와 완화율의 증가를 일으키는 원인이 되게 된다. 따라서 본 실험에서도 이러한 완화율의 차이는 RHEED 관찰 결과에서도 고찰되었듯이 두 시료의 저온 버퍼 성장 모드의 차에서 기인하는 결함 밀도의 차에서 발생하는 것으로 사료된다.

한편  $\omega$ -scan의 결과에서 샘플 A, B의 반치폭은 각각 136.19, 505.37 arcsec이었다. 이 결과에서부터도 앞서 설명한  $\omega$ -2 $\theta$  scan의 결과와 마찬가지로 샘플 A에 비해서 샘플 B는 상대적으로 큰 반치폭을 가져 시료의 모자이크화 정도가 큰 것을 알 수 있었다. 그 원인은 앞서 설명한 바와 같이

높은 성장률로 인한 결함과 전위의 발생으로 설명된다. 앞서 설명하였듯이 결함은 전위의 발생을 가속시켜 전위 밀도의 차이를 가져오게 되며, 전위 밀도의 차이는 시료의 모자이크 정도의 차이를 만들기 때문에 이러한  $\omega$ -scan 결과의 차이는 앞의  $\omega$ - $2\theta$  scan 결과와 같은 원인에서 기인한다고 볼 수 있다.

#### 4.3.3 Atomic force microscopy

성장률의 변화는 결정성뿐만 아니라 표면에도 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 샘플 표면 형상을 살펴보기 위해 AFM을 이용하였으며 그림 4.3는 측정된 샘플의 표면 형상 이미지이다. 샘플 A, B의 RMS (root mean square) 값은 각각 8.238, 3.839 Å이였으며 두 샘플 모두에서 작은 섬형 구조들이 형성된 것으로 볼 수 있다. 샘플 B의 표면 형상 이미지에서 그 점들의 밀도가 감소되었고 따라서 표면의 거칠기가 감소하였다. 이러한 결과는 일반적으로 성장률이 빠를수록 표면이 거칠어지고 성장률이 느릴수록 표면이 부드러워지는 것으로 이해되는 성장률과 표면의 상관관계와는 상반되는 것이다.

양자점 성장이 아닌 일반적인 II-VI 족 박막 성장 시 표면에서 점 형태의 구조가 관찰되는 원인에 대한 명확한 보고는 아직 없지만, (1) Ga-Se 결합의 형성이나, (2) VI족의 클러스터 (cluster)화 등의 두 가지 이유로 주로 설명하고 있다. 만일 본 연구에서 관찰된 섬형 구조가 Se 클러스터의 형성에 의한 것이라면 두 개의 시료가 동일한 성장 조건에서 성장된 점과 일반적으로 성장률이 클수록 표면에서의 확산 거리가 줄어들어 표면이 거칠어 진다는 점과 상반된다. 반면 Ga-Se 결합에 의한 설명에서는 확산에 의한 Ga과 성장 중 공급된 Se의 결합에 의한 표면에서의  $Ga_2Se_3$  형성과 이를 중심으로 발생하는 섬형 성장에 의해 설명 할 수 있다.[9]. 따라서 본 연구의 결과는 높은 성장률

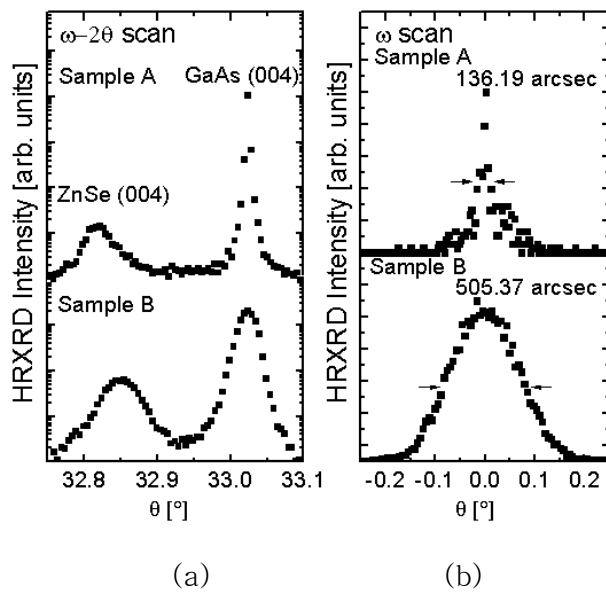
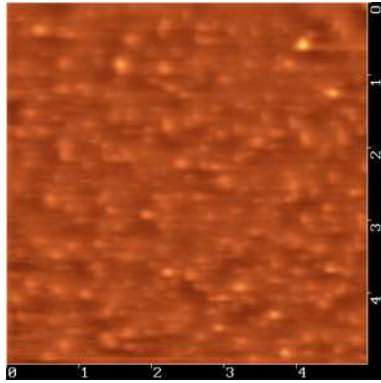
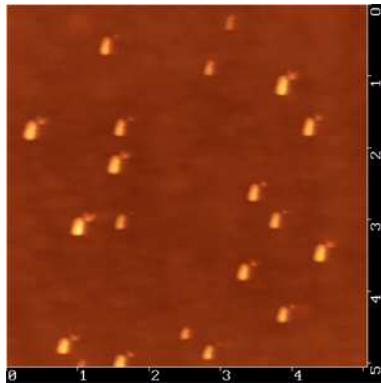


그림 4.2. ZnSe 박막의 XRD (a)  $\omega$ - $2\theta$  scan과 (b)  $\omega$  scan



(a)



(b)

그림 4.3 (a) 샘플 A와 (b) B의 ZnSe 박막 표면 AFM 이미지

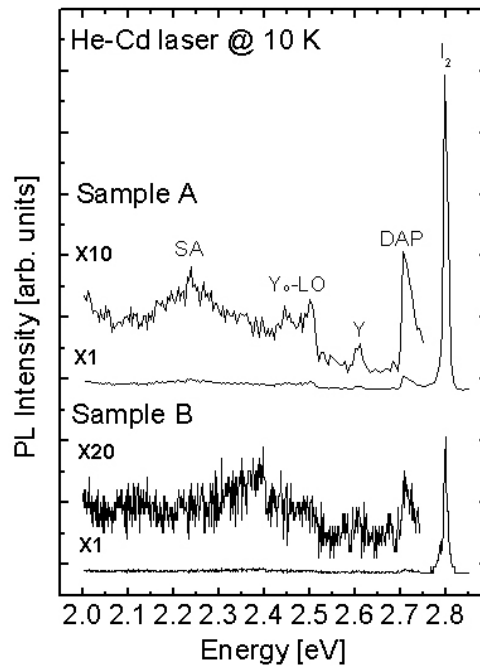


그림 4.4 10 K에서 측정한 PL 스펙트럼

에서 성장된 저온 버퍼층은 상대적으로 효과적인 Ga의 확산의 억제 가능성이 Ga-Se 결합의 형성이 줄어들 것으로 생각된다 [10,11].

#### 4.3.4 Photoluminescence spectroscopy

저온 버퍼층의 성장물의 차이가 AFM 관찰 결과와 같은 차이를 발생시켰다면, 그러한 차이는 박막 내 불순물의 영향에 민감한 PL을 통하여 확인될 수 있을 것이다. 그림 4.4는 샘플 A 와 B의 10 K에서 측정한 PL 결과이다. 각 스펙트럼에서는 2.799 eV에서 주개에 속박된 엑시톤 ( $D_0$ , X) 발광이 강하게 나타났다 [12]. 이 발광은 그 에너지로부터 판단할 때 In이나 Ga과 같은 불순물의 중성 주개에 속박된 엑시톤에 의한 발광으로 보여지며, 분자선 에피택시법으로 성장시킨 ZnSe 박막은 GaAs 기판을 사용하며 시료 홀더에 기판을 부착하기 위하여 In을 사용하므로 흔히 관찰된다 [12-15]. 그리고 2.7 eV 에서는 약한 주개와 받개의 상호작용에 의해서 나타나는 DAP 발광이 나타났다[16]. 또한 2.6 eV에서는 전위와 관련된 발광 (Y)이 나타났으며, 2.5 eV 근처의 피크들은 더 깊은 준위의 발광과 그에 관련된 LO-phonon 발광이다 [17]. 그리고 2.2 eV 근처에서는 Zn-공공, Ga과 관련된 복합체 결합으로 인한 SA 발광이 나타났다 [18]. 각 시료에서의 스펙트럼은 본 연구에서와 같이 두께가 얇은 ZnSe 박막에서 일반적으로 관찰되는 스펙트럼이다.

높은 성장 속도로 성장된 샘플 B의 경우, 엑시톤 관련 밴드단 발광의 상대적인 강도가 반으로 작아졌다. 이는 결정성의 열화에 의한 것으로 볼 수도 있지만, 상당 부분 기판으로부터의 불순물 확산이 줄어들어 영향을 있는 것으로 보인다. 그 이유는 밴드단 발광 강도 대비 깊은 준위의 발광 강도를 살펴보면, 샘플 A 에 비해서 샘플 B의 밴드단 발광 강도는 작아졌지만 상대적으로 깊은 준위의 강도 역시 약해져 전체적인 광학적 특성은 오히려 샘플 A 보다 샘플

B가 양호한 것으로 판단할 수 있기 때문이며, 그 주된 원인은 밴드단 발광 강도의 변화로부터 불순물 확산의 영향이 줄어들었기 때문으로 생각할 수 있다. 따라서 높은 성장률에서 성장한 저온 버퍼층의 경우가 기판으로부터의 불순물 확산을 줄여줌으로써 불순물 관련 발광이 줄어든 것으로 판단된다.

#### 4.4 결론

기판으로부터의 불순물 확산의 영향을 줄이고 저온 ZnSe 버퍼층 성장 시 성장률의 영향에 대하여 고찰해 보았다. 낮은 성장률에서는 구조적으로 좋은 결정성을 보였다. 하지만 표면에서 Ga-Se 결합에 의한 섬형 성장이 관찰되었고, 광학적 특성에서도 불순물 확산의 영향이 관찰되었다. 그러나 빠른 성장률에서는 원자의 표면 이동 거리가 줄어 박막의 결정성은 저하되었으나, 불순물 확산의 영향도 함께 줄었다. 따라서 저온 버퍼층도 최적화된 성장률에서 성장하는 것은 이중 결정 성장 시 기판으로부터의 불순물 확산 거리를 줄임으로써 확산으로 인한 영향을 효과적으로 줄일 수 있음을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] J. S. Song, J. H. Chang, S. K. Hong, M. W. Cho, H. Makino, T. Hanada and T. Yao, *J. Cryst. Growth* **242**, 95 (2002).
- [2] J. S. Song, J. H. Chang, D. C. Oh, J. J. Kim, M. W. Cho, H. Makino, T. Hanada and T. Yao, *J. Cryst. Growth* **249**, 128 (2003).
- [3] X. B. Zhang, K. L. Ha and S. K. Hark, *J. Cryst. Growth* **223**, 528 (2001).
- [4] M. A. Herman and H. Sitter (Spinger-Verlag Berlin Heidelberg New



- York, 1989), p 10.
- [5] I. K. Sou, S. M. Mou, Y. W. Chan, G. C. Xu and G. K. L. Wong, *J. Cryst. Growth* **147**, 39 (1995).
- [6] M. E. Constantino, H. Navarro-Contreras, G. Ramirez-Flores, M. A. Vidal, A. Lastras-Martinez, I. Hernandez-Calderon, O. de Melo and M. Lopez-Lopez, *Appl. Surface Science* **134**, 95 (1998).
- [7] J. Cai, P. M. Mooney, S. H. Christiansen, H. Chen, J. O. Chu and J. A. Ott, *J. Appl. Phys.* **95**, 10, 5347 (2004).
- [8] L. Vescan and S. Wickenhauser, *Sol. Stat. Elect.* **48**, 1279 (2004).
- [9] X. B. Zhang, K. L. Ha and S. K. Hark, *J. Cryst. Growth* **226**, 13 (2001).
- [10] X. B. Zhand and S. K. Hark, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 25, 3857 (1999).
- [11] M. Zinke-Allmang, L. C. Feldman and M. H. Grabow, *Surf. Sci. Rep.* **16**, 377 (1992).
- [12] C. H. Su, S. Feth, D. Hirschfeld, T. M. Smith, L. J. Wang, M. P. Volz, and S. L. Lehoczky, *J. Cryst. Growth* **204**, 41 (1999).
- [13] C. H. Su, S. Feth, L. J. Wang, and S.L. Lehoczky, *J. Cryst. Growth* **224**, 32 (2001).
- [14] K. Yoshino, H. Mikami, K. Imai, M. Yoneta and T. Ikari, *Physica B* **302-303**, 299 (2001).
- [15] G. Neu, M. Teisseire, P. Lemasson, H. Lahreche, N. Grandjean, F. Semond, B. Beaumont, I. Grzegory, S. Porowski and R. Triboulet, *Physica B* **302-303**, 39 (2001).
- [16] K. Wolf, S. Jilka, H. Sahin, H. Stanzl, T. Reisinger, A. Naumov and W. Gebhardt, *J. Cryst. Growth* **152**, 34 (1995).
- [17] Y. Zhang, B. J. Skromme, S. M. Shibli and M. C. Tamargo, *Physical Review B* **48**, 15, 10885 (1993).

[18] M. Yamaguchi, A. Yamamoto and M. Kondo, J. Appl. Phys. **48**, 5237 (1977).

## 제 5 장 GaAs 기판 위에 성장된 ZnTe의 특성

### 5.1 서 론

이종 구조 결정 성장에 있어 기판과 박막의 특성 차이로 인해 부정합이 발생하게 되며, 이 부정합들에는 격자 상수 부정합, 열팽창 계수 부정합, 원자가 부정합, 결정 구조 부정합 등이 있다. 또한 높은 성장 온도로 인한 계면 확산과 계면의 결함 발생은 박막의 결정성을 저하시키는 주요인이 되고 있다.

분자선 에피택시는 상대적으로 낮은 온도에서 결정을 성장시킴으로 온도에 의한 확산의 영향을 줄일 수 있고, 열역학적 평형상태에서 성장이 제어되는 LPE (liquid phase epitaxy), VPE (vapor phase epitaxy) 등 다른 성장 기술과는 달리 기판에 충돌하는 분자선과 기판의 최외각층 사이의 반응에 의한 표면 동역학에 의해 성장이 제어된다. 이는 분자선 에피택시만의 장점으로 정교한 구조 제작을 가능하게 한다. 하지만 이러한 성장 메커니즘에서도 GaAs 기판을 이용한 ZnTe 박막 성장에 있어 격자 상수와 열팽창 계수차로 인해 박막의 임계 두께에서 많은 결함이 발생한다 [1]. 부정합에 의한 결함은 물질의 특성 차이로 인해 발생하므로 고품질 ZnTe 박막 성장에 위해서는 기판에서의 성장 동역학에 대해 연구할 필요가 있다.

본 연구에서는 GaAs (001) 기판을 이용하여 분자선 에피택시로 ZnTe를 성장시켰다. 그리고 성장 속도와 성장 두께에 따른 표면 형성 변화를 알아보기 위해 AFM으로 측정하였다.

### 5.2 실험

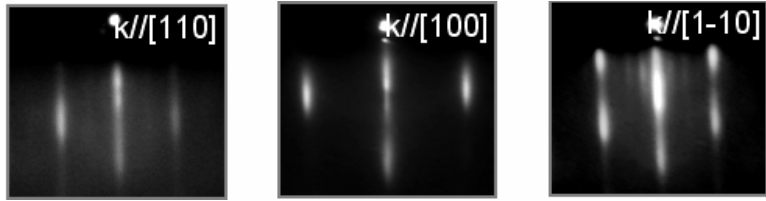
본 논문에서는 분자선 에피택시 성장법으로 GaAs (001) 기판 위에 ZnTe 박막을 성장하였다. GaAs 기판의 유기물을 제거하기 위하여 아세톤, 메탄올 순으로 10분씩 유기 세척한 후 표면 산화막을 제거하기 위하여  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  (1 : 2 : 50) 용액에 약 2 분 동안 에칭 하였다. 열 세척은 650 °C에서 약 10 분간 하였으며 등가분자선 압력을 측정하여 VI/II 비는 2로 설정하였다. ZnTe 성장 중에는 RHEED를 통해 약한 Te-rich (2X1) 재배열 구조를 관찰하였으며 화학적 양론비에서 성장함을 확인하였다. 샘플은 총 4개이며 샘플 A, B는 100 nm/hr의 성장 속도로 1, 2 시간씩 성장하였고. C, D는 400 nm/hr의 성장 속도로 30분, 1 시간씩 각각 성장하였다. 성장된 ZnTe 박막의 표면 형상은 AFM으로  $5 \mu\text{m}^2$  영역에 대해 측정하였다.

## 5.3 결과 및 토론

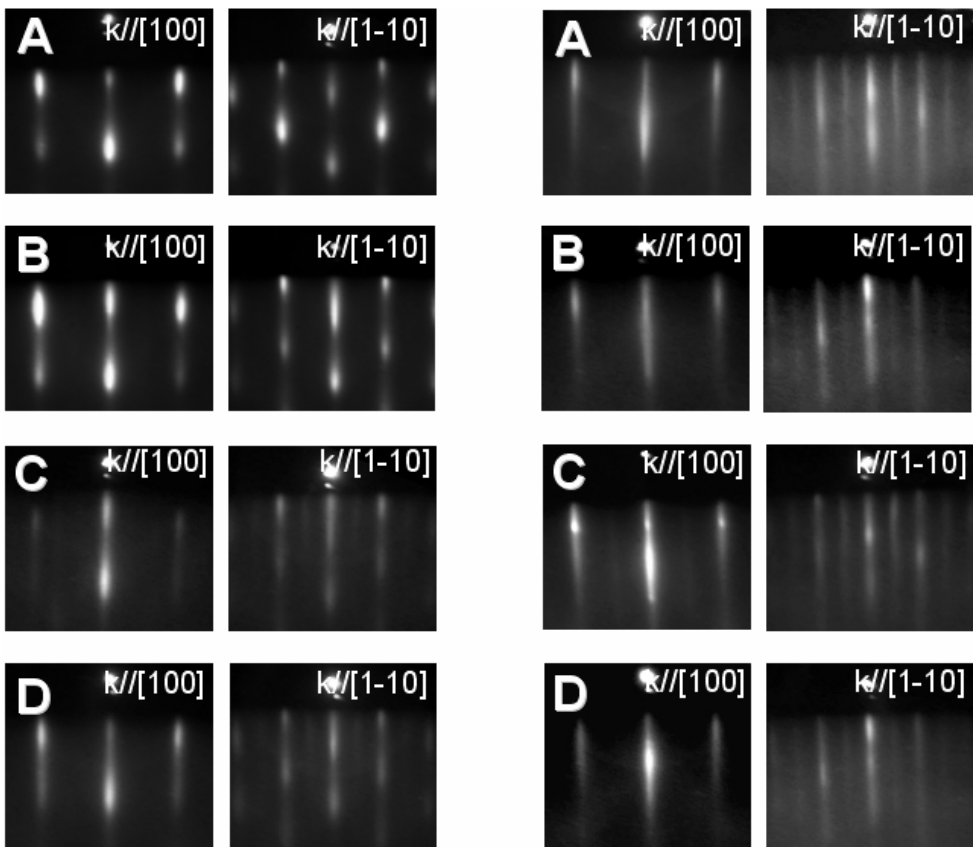
### 5.3.1 Reflection high energy electron diffraction

GaAs 기판의 산화막을 제거하기 위해 열 세척을 실시하였으며 RHEED로 기판 표면을 관찰하였다. 열처리된 GaAs 기판들은 그림 5.1 (a)와 같이 모두 (4X2) 재배열 패턴을 보였다. 열처리 후 ZnTe를 성장시켰다. ZnTe의 성장 초기 RHEED 패턴에서는 (2X1)로 성장 초기의 짧은 3차원 성장모드가 보였고 잠시 후, 2차원 성장모드로 바뀌었다. 성장 모드 변화에 걸린 시간은 성장 속도가 높을 수록 짧았으며 낮은 성장 속도에서 성장한 경우 보다 더 낮은 두께에서 부드러운 표면을 만들었다.

GaAs 기판 위에 ZnTe 성장하자 짧은 순간 동안 3차원 성장이 관찰되었다. ZnTe 박막을 성장이 끝난 후 RHEED 패턴에서 모두 2차원 성장을 확인하였고 패턴의 선형 무늬를 통해 표면의 거친 정도를 알아보았다. 성장 두께가 가장 낮은 샘플 A의 패턴이 가장 선명하고 날카로우며 부드러운 표면을



(a) GaAs 기판 열처리



(b) ZnTe 층 성장 초기 단계

(c) ZnTe 층 성장 후

그림 5.1 RHEED

가졌음을 예상할 수 있고 샘플 B와 C가 다음으로 부드러운 표면을 가졌음을 알 수 있었다.

### 5.3.2 Atomic force microscopy

분자빔 에피택시 성장에 있어 그림 5.2와 같이 여러 현상들이 일어나며 에피 결정 성장을 하게 된다. 기판에 입사된 원자 혹은 분자는 표면에 흡착하게 되고 흡착된 분자들은 기판의 열 에너지에 의해 표면 이동을 하거나 탈착하게 된다. 이런 과정을 거치며 결정 격자와 결합하게 되면 결정이 된다. 여기서 이 분자들은 기판 표면 원자들과 상호 작용하게 되며 충분한 표면 이동 거리를 가짐으로써 안정된 위치에 도달하게 된다.

표면 이동 거리의 중요한 변수는 성장 온도이며 핵 형성 (nucleation)을 위한 필요 거리 보다 표면 이동 거리가 크면 핵 형성 위치에 흡착 원자가 쌓이며 [2], 하지만 낮은 성장 온도에서는 반대로 표면 이동 거리가 짧아져 거친 표면을 만들게 되어 결정성을 떨어뜨리므로 성장 온도는 최적화되어야 한다. 표면 이동 거리에 영향을 미치는 또 다른 변수로 성장 속도가 있으며 성장 속도는 성장 온도, 소스 공급량, 원자의 흡착 계수 등에 영향을 받는다. 여기서는 소스 공급량만 증가시켜 성장 속도를 증가 시켰다.

성장 속도에 따른 변화된 표면 이미지로 그림 5.3은 AFM으로 측정한 샘플 형상 이미지이다. 각 샘플의 RMS 값은 1.2, 1.9, 2.1, 1.8 Å로 그림 5.4와 같이 RMS 값을 정량적으로 그래프를 그린 결과 높은 성장 속도에서 같은 두께에서도 거친 표면을 가진다. 이는 공급되는 원자량이 많으므로 충분한 표면 이동 거리를 확보하지 못 함으로 인한 것을 보인다. 샘플 A에서 가장 부드러운 표면을 보였으며, 샘플 B, C, D에서 거친 큰 RMS 값을 보인 것은 격자 상수차로 인해 임계 두께에서 발생하는 결함 및 전위 발생으로 인한 것으로 보인다 [3]. 반면 샘플 D에서는 격자 상수차로 인해 거칠어진 표면의

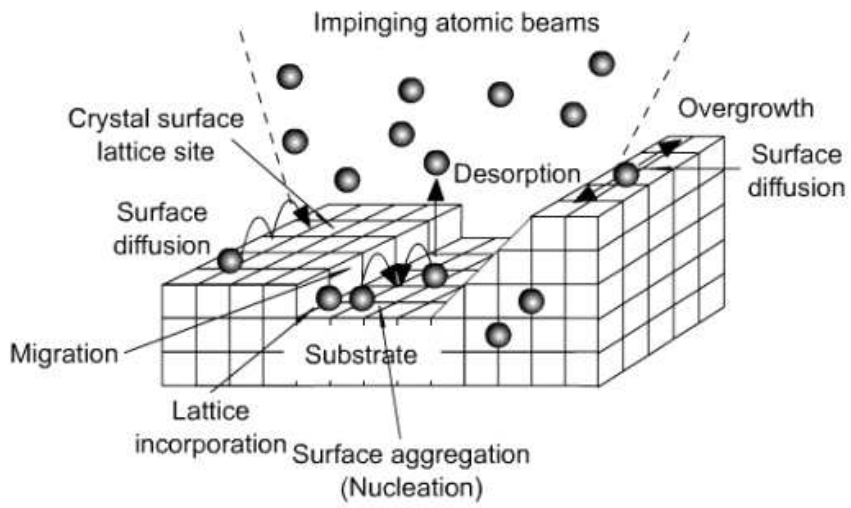
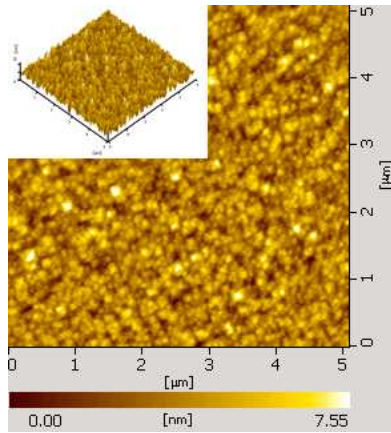
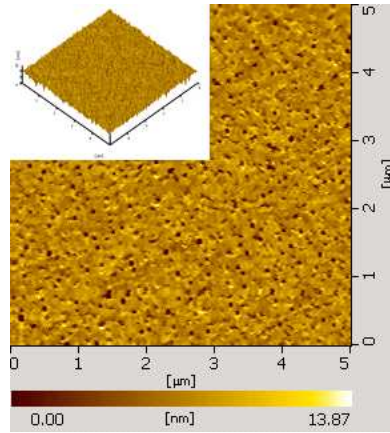


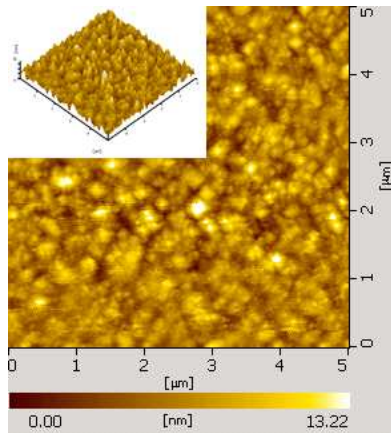
그림 5.2 기판 표면



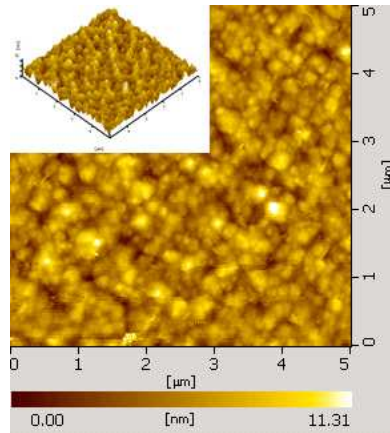
(a) 샘플 A



(b) 샘플 B



(c) 샘플 C



(d) 샘플 D

그림 5.3. AFM



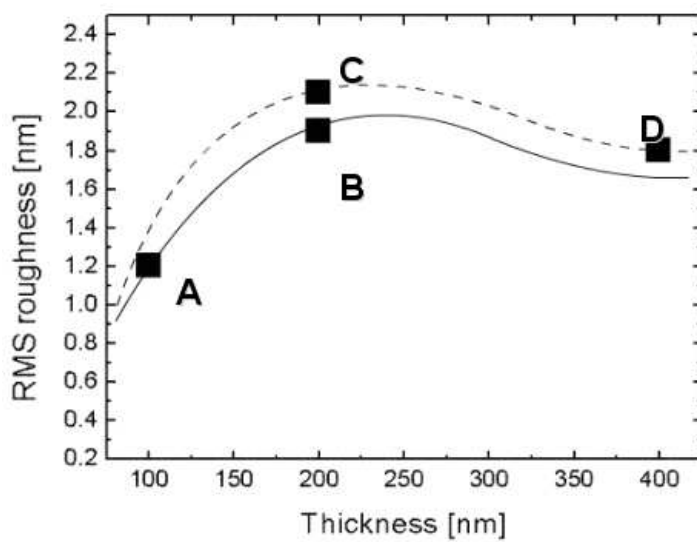


그림 5.4 두께와 성장 속도에 따른 RMS 값

거친 정도는 포화 되어 일정한 상태임을 예상할 수 있다.

## 5.4 결 론

GaAs기판 위에 ZnTe를 성장하였으며 분자빔 에피택시의 성장 동역학을 고찰하고자 성장 속도와 성장 두께를 변화시켰다. RHEED에서 높은 성장 속도에서는 Ga이 확산 억제되었고 빠르게 2 차원으로 성장 모드가 변하였다. 하지만 표면 이동 거리를 줄임으로써 거친 표면을 형성하였고 임계 두께에 발생하는 결함으로 인해 RMS 값이 연속하여 증가하다 일정하게 되었다. 따라서 이중 결정 성장에 있어 부정합에 의한 영향은 성장 두께, 성장 속도에 따라 달라짐을 알 수 있다.

## 참고문헌

- [1] T. W. Kim, D. U. Lee, H. S. Lee, J. Y. Lee and H. L. Park Appl. Phy. Lett. **78**, 10,1409 (2001).
- [2] W. T. Tsang, Appl. Phys. Lett. **34**, 473 (1979).
- [3] D. L. Smith and V. Y. Pickhardt, J. Appl. Phys. **46**, 2366 (1975).

## 제 6 장 결 론

본 연구에서는 Zn-chalcogenide를 분자선 에피택시 성장법으로 양질의 성장하고자 박막 성장조건을 알아보았으며, 에피 박막의 결함의 밀도를 줄이기 위한 방법에 대해서 연구하였다. 이를 바탕으로 분자선 에피택시의 성장 동역학에 대해 고찰하고자 하였다.

분자선 에피택시의 성장 조건을 결정을 위한 보정 단계를 거쳤으며 성장 조건은 310 °C의 성장 온도, ~ 2의 VI/II 비, 0.6  $\mu\text{m/hr}$ 의 성장 속도로 결정하였다. 이 조건에서 GaAs 기판 위에 성장된 ZnSe 박막은 양질의 결정성을 보였다. 하지만 계면에서 Ga 확산으로 인해 많은 결함이 존재함을 PC 측정을 통해 알 수 있었으며, 계면에서 존재하는 결함을 줄이고자 저온 ZnSe 버퍼층을 삽입하는 성장법을 도입하였다.

ZnSe 박막과 GaAs 기판 사이에 얇은 버퍼층을 삽입함으로써 확산으로 인한 결함을 줄일 수 있었다. 여기서 버퍼층의 성장 속도에 따라 확산 억제 효과는 달랐으며 높은 성장 속도에서는 확산에 의한 결함을 더 효과적으로 줄여주었지만 박막의 결정성을 저하시켰다. 따라서 고품질 박막을 제작하기 위해서는 버퍼층의 성장 속도가 최적화되어야 함을 알 수 있었다.

이를 토대로 기판과 ZnSe보다 더 큰 격자 상수차를 가지는 ZnTe 고품질 박막을 제작하고자 성장 속도, 성장 두께에 따른 성장 동역학에 대해 고찰하였다. 성장 동역학은 표면 형상에 영향을 미치며 그 중에서도 표면 이동 거리는 성장 속도에 반비례하며 높은 성장 속도는 표면을 거칠게 만들었다. 그리고 성장 두께가 두꺼워짐에 따라 격자 상수 부정합으로 인한 결함 발생으로 표면을 거칠어졌으며 거친 정도는 점점 포화 되어감을 알 수 있었다.

## Appendix A

### XRD 반치폭을 이용한 전위 밀도 계산

박막의 (002), (004), (006) 면 등에 대한 XRD rocking curve 반치폭을 이용하여 박막의 전위 밀도를 계산할 수 있다. 전위 밀도의 계산 원리는 다음과 같다 [1].

$$\beta_m^2(hkl) = \beta_o^2(hkl) + \beta_d^2(hkl) + \beta_r^2(hkl) + \beta_L^2(hkl) + \beta_\alpha^2(hkl) + \beta_\epsilon^2(hkl) \quad (\text{식 A.1})$$

$\beta_m^2(hkl)$ 는 서로 다른 면지수를 갖는 면에서 측정된 회절 피크의 반치폭에 의해 결정된다.  $\beta_o^2(hkl)$ 는 완전한 결정 물질의 고유 rocking curve의 폭이고,  $\beta_d^2(hkl)$ 는 장비 해상도에 관여한 첫 번째 결정의 고유 rocking curve의 폭으로 아주 작은 값을 가진다 [2].

$$\beta_L^2 = 4\ln 2\lambda^2 / \pi h^2 \cos^2 \theta \quad (\text{식 A.2})$$

$\beta_L^2(hkl)$ 는 입사각  $\theta$ 와 박막층 두께  $h$ ,  $\beta_r^2(hkl)$ 는 샘플의 곡면 반지름에 따라 변하게 된다.  $\beta_L^2(hkl)$ ,  $\beta_r^2(hkl) \ll \beta_m^2(hkl)$ 으로 일반적인 경우 이 값들은 무시할 수 있고  $\beta_\alpha^2(hkl)$ 는 관통 전위 밀도,  $\beta_\epsilon^2(hkl)$ 는 60° 전위 밀도에 따른 반치폭을 나타낸다.

$$\beta_m^2(hkl) - \beta_o^2(hkl) - \beta_d^2(hkl) = \beta_{adj}^2(hkl) \approx K_\alpha + K_\epsilon \tan^2 \theta \quad (\text{식 A.3})$$

$$K_\alpha = \beta_\alpha^2(hkl) = 2\pi \ln 2 b^2 D_1 \quad (\text{식 A.4})$$

$$D_1 = K_\alpha / 4.36 b^2 \quad (\text{식 A.5})$$

$$K_\epsilon = \beta_\epsilon^2(hkl) = 0.16 b^2 D_2 \left| \ln(2 \times 10^7 \sqrt{D_2}) \right| \quad (\text{식 A.6})$$

$$D_2 = K_\epsilon / 0.16 b^2 \left| \ln(2 \times 10^7 \sqrt{D_2}) \right| \quad (\text{식 A.7})$$

$b$ 는 버거스 벡터이고,  $K_a$ 는 전위 부근에서의 결정 격자 변형과 기울어짐과 관련되어 있고,  $K_s$ 는 전위를 둘러싸는 변형력을 받는 영역의 크기와 관련 있다.  $D_1, D_2$ 는 관통 전위 밀도,  $60^\circ$ 전위 밀도를 각각 나타낸다.

## 참고문헌

- [1] J. E. Ayers J. Cry. Growth **135**, 71 (1994).
- [2] J. H. Chang, K. J. Godo, J. S. Song, D. C. Oh, C. W. Lee and T. Yao J. Cry. Growth **251**, 596 (2003).

## 감사의 글

대학원 석사과정을 하면서 나름대로 겪었던 많은 시련과 인내 그리고 시행착오들은 앞으로의 삶에 소중한 경험이 되리라 생각합니다. 비록 주위 여러분들의 지도와 관심에 비하면 보잘것없는 논문이지만 완성하기 까지도와주신 분들에게 지면으로나마 감사하는 마음을 전하고자 합니다.

학위 과정을 허락해주시고 부족한 저에게 많은 조언과 인내로 스스로 깨치도록 해주신 김홍승 교수님께 감사드립니다. 그리고 MBE란 고성능 장비를 알게 해주셨고 엔지니어로서 클 수 있도록 지도해주신 장지호 교수님께 감사드립니다. 바쁘신 중에도 논문 지도해주시고 끝까지 관심을 가져 주신데 다시한번 감사드리며 그 기대에 미치지 못해 송구스럽습니다. 그리고 물리학에 관심을 가지도록 지도해주신 영원한 지도 교수님 이삼녕 교수님, 따뜻한 말씀으로 더 파이팅 할 수 있도록 해주신 안형수 교수님과 양민 교수님에게 감사드립니다. 힘들 때 누나처럼 힘이 되어주신 이봉춘 조교님께 감사드립니다. 바쁜 시간 내어 측정해주신다고 고생 많이 하신 호서대 오동철 교수님, 동의대 견명옥 선생님에게 감사드립니다. 그리고 실험을 할 수 있도록 도와주신 네오세미텍 송준석 이사님께 감사하다는 말씀 꼭 드리고 싶습니다. 친구이자 선배이자 동기인 승환이에게 나 때문에 고생 많이 했고 고맙다는 말 전하고 싶습니다. 그리고 실험한다고 고생 많은 이웅, 최성국, 김시영 그 동안 수고 많았고 고맙습니다. 앞으로도 지금처럼 잘 해나가길 바랍니다. 그리고 신대현, 정은수, 정미나, 하선여, 정재현 그 동안 같이 동병상련하며 공부해왔는데 많이 아쉽고 고맙다는 말 전하고 싶습니다. 마지막으로 지금까지 항상 저의 편에 서서 인내해 주시고 보살펴 주신 부모님께 진심으로 감사드립니다.