

ZnSe 단결정 성장과 결정결함

이성국, 박성수, 김준홍, 한재용, 이상학
삼성종합기술원, 수원, 440-600

Growth and defects of ZnSe crystal

S.K. Lee, S.S. Park, J.H. Kim, J.Y. Han and S.H. Lee
Samsung Advanced Institute of Technology, Suwon 440-600, Korea

요 약 직경 55 mm의 ZnSe 단결정을 수소분위기에서 seeded chemical vapor transport법에 의해 성장하였고, 성장 parameter들이 결정 결함에 미치는 영향을 조사하였다. Chemical etching에 의한 EPD 측정, X-ray rocking curve 측정, photoluminescence 측정으로 성장된 단결정의 특성을 평가하였다.

Abstract ZnSe single crystals were grown by seeded chemical vapor transport in H₂ atmosphere. The influence of the growth parameters on the crystal defect was investigated. The grown ZnSe single crystal was characterized by chemical etching, X-ray rocking curve and photoluminescence measurements.

1. 서 론

Optical data storage의 고밀도화와 full color display 구현을 위하여 laser 분야에서는 적색에서 녹색, 이제는 청색 레이저로 단파장화에 대한 연구가 진행되고 있다. 청색 레이저는 ZnSe와 GaN으로 대표되는 반도체 레이저의 개발이 가장 앞선 가운데 두 물질을 기본으로 하는 연구가 활발하다. ZnSe 반

도체 레이저에 대한 연구는 GaAs 단결정을 기판으로 하는 heteroepitaxial growth가 주류를 이루어 왔으나 최근 이 레이저의 수명이 문제로 제기되어 ZnSe 단결정을 기판으로 하는 homoepitaxial growth에 대한 연구가 관심을 모으고 있다. 이와 같은 이유는 기판인 GaAs 단결정이 epitaxial층인 ZnSe와 이종물질인 관계로 기본적으로 두 물질간의 열팽창계수 차이와 계면에서의 새로운 화

합물의 생성 등이 epitaxial층까지 영향을 미쳐 결함 발생의 주요 원인이 되고, 발생된 결함이 청색 레이저의 수명에 직접적으로 영향을 미치는 것으로 판단되었기 때문이다.

한편 ZnSe 단결정은 크게 기상성장법, 용액성장법, 재결정화법의 세 가지 방법으로 성장되는데 용액성장법은 상전이 온도 위에서 성장되므로 twin 발생율이 높는데 비해 기상 성장법과 재결정화법은 상전이 온도 아래에서 성장되어 용액성장법보다 twin 발생율이 낮은 장점이 있다. 본 실험에서 사용한 기상성장법은 분위기 gas의 종류에 따라 Seeded Physical Vapour Transport(SPVT)법과 Seeded Chemical Vapour Transport(SCVT)법으로 분류되는데 여기서는 밀봉된 quartz관내에 수소분위기를 유지시켜 ZnSe 단결정을 성장시키는 SCVT법을 사용하였다. 성장된 결정은 chemical etching, X-ray rocking curve, photoluminescence 측정을 통하여 결함 특성을 평가하였다.

2. 실험

출발원료로는 99.999 % ZnSe을 사용하였다. 먼저 quartz 관을 etching하고 vacuum drying한 후 quartz 관 내에 원료를 넣고 10^{-5} torr의 진공을 유지시키면서 1150°C 부근에서 sublimation을 하였다. Sublimation 된 ZnSe 다결정은 다시 1000°C 부근에서 annealing하였다. 이러한 열처리 공정들은 원료 내에 있는 불순물들을 제거하고 stoichiometric 조성을 유지시켜 성장 중 quartz관 내의 증기압을 조절하며 낮은 결함밀도를 가지는 단결정을 성장하기 위해서이다. Annealing된 ZnSe 다결정(source)은 ZnSe 단결정 성장을 위한 성장로(Fig. 1) 내에 장착된 quartz

용기에 넣어졌다. Quartz 용기는 성장온도에서 발생된 증기들이 이동할 수 있도록 quartz 용기 측면에 작은 구멍을 내었고 이 구멍 크기로도 성장속도를 제어할 수 있게 하였다. Quartz 용기 아래에는 ZnSe seed를 두었고, 이 seed는 경면 연마된 quartz rod 위에 놓았다. 성장에 참여하지 못한 초과 증기 성분들은 이 quartz rod와 성장용 quartz 관 사이를 통해 아래 quartz rod를 지지하고 있는 support로 이동되어 응축되며 이 때 이동량은 quartz rod와 성장용 quartz 관 사이의 틈새에 의해 조절된다. Quartz 관 내의 gas로는 H_2 를 사용하였고, gas의 압력이 성장온도에서 약 1기압이 되도록 하였다. 성장전 seed를 로내 온도가 가장 높은 부분에 위치시켜 thermal etching하였고, 이 후 성장을 진행하였다. 성장이 끝나면 $50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 로 상온까지 냉각하였다.

성장된 결정의 결함은 chemical etching에 의한 Etch Pit Density(EPD) 측정, X-ray rocking curve와 photoluminescence 측정을 통하여 평가하였다. Chemical etching에 의한 EPD 측정은 성장된 결정으로부터 절단한 (111) wafer를 12.5N NaOH용액으로 125°C 에서 etching한 후 microscope를 통하여 검사하였다. 성장된 결정의 FWHM 값은 double crystal X-ray diffractometer로 측정하였고, photoluminescence는 He-Cd laser(325 nm)를 여기광원으로 하여 12 K에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

밀폐된 quartz 관 내에서 이루어지는 ZnSe 단결정 성장은 온도 차이에 의한 대류와 부분압 차이에 따른 확산 과정에 의해 이루어

진다. 이 때 성장속도에 관련된 mass transport는 quartz 관 내 온도기울기, 사용된 gas, 밀폐된 quartz 관 내의 압력, quartz 용기 하단부에서 seed까지의 거리, quartz 용기의 구멍크기, quartz 관의 직경, quartz 관과 quartz rod 사이의 틈새거리, 원료의 stoichiometry와 순도 등 여러 가지 요소에 의해 조절된다. 이들 중에서도 온도 기울기가 중요하다.

본 실험에서 사용된 quartz 관 내 온도 기울기는 Fig. 1에 나타난 것처럼 source에서 seed 부위까지는 $1\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 로 일정하다가 quartz rod 부위부터 급격히 감소한다. 성장시 source와 seed의 온도차는 결정의 성장속도와 관계되며 seed quality와 함께 성장된 결정의 quality를 좌우하는 중요 요소이다. 이 온도차가 크면 결정 성장속도가 빨라 결정에 grain이나 다수의 twin이 발생한다. 본

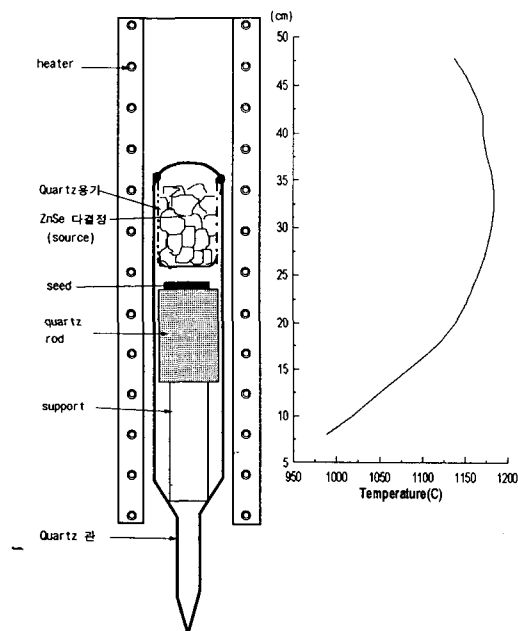


Fig. 1. The furnace structure and temperature profile for (111) ZnSe crystal growth.

실험에서는 이 온도차가 24°C 이었고, 결정은 $80\ \mu\text{m}/\text{h}$ 속도로 성장되었다. Quartz rod 하부의 급격한 온도 감소는 seed가 evaporation되지 않고 정상적으로 성장되기 위한 heat sink 역할을 quartz rod가 하게 하기 위한 것으로 이 부위에서의 온도 기울기는 $9^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 로 하였다. Source와 seed간의 거리는 23 mm로 조정하였다. 이 거리가 증가할수록 성장속도가 낮아진다고 보고되어 있다[1].

또한 성장속도는 사용 gas에 따라서도 달라지는데[2] 본 실험에서는 수소를 사용하였고 성장온도에서 1기압이 되도록 조절하였다. 결정성장이 이루어지는 seed의 윗면은 Zn면보다 Se면을 사용하였다. 이는 Zn면에서 grain이 쉽게 발생하기 때문이다.

Fig. 2에는 $55\ \text{mm}\phi \times 14\ \text{mm}l$ 크기의 성장된 (111) ZnSe 단결정을 나타내었고 Table 1에 성장조건들을 나타내었다. 단결정의 모습에서 세 부분의 (110) facet를 볼 수 있다. 결정은 재현성 있게 성장되어 졌으나 몇몇 결정에서 source와 seed 사이의 큰 온도차에 기인하여 grain이 형성되었다.

Fig. 3은 성장한 결정의 EPD 측정 결과 얻어진 광학현미경 사진이다. EPD 측정은



Fig. 2. As grown (111) ZnSe crystal.

Table 1

Conditions for the (111) ZnSe crystal growth	
Source temperature	1180°C
Temperature gradient in the growth zone, $\Delta T/\Delta Z$	1~3°C/cm
Gas medium	Hydrogen
Gas pressure inside the growth tube at T_{growth}	760 Torr
Seed orientation	$\langle 111 \rangle$
Source-seed distance	23 mm
Inner diameter of the growth tube	60 mm
Growth time	170 hr

Zn면에서 이루어졌고, 평균 EPD는 $5 \times 10^4/\text{cm}^2$ 정도였다. 그림에서 보듯이 seed쪽의 EPD가 (a) $1 \times 10^5/\text{cm}^2$ 이고 성장 끝 부분의 EPD가 (b) $3 \times 10^4/\text{cm}^2$ 임을 보아 결정이 성장될수록 EPD가 낮아짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 성장된 결정의 X-ray rocking curve로 결정의 결함정도를 나타내는 FWHM은 25 arcsec이었다.

Fig. 5는 12 K에서 photoluminescence 측정 결과 얻어진 스펙트럼이다. 성장된 결정은 2.783 eV에서 강한 acceptor-bound exciton(I_1^d)를 나타내며 2.798 eV에서 donor-bound exciton(I_2)를 2.81 eV에서 free exciton(Ex)을 보여준다. Acceptor-bound exciton은 Zn vacancy에 의한 것으로 간주되고[3-4] 장파장 쪽의 broad한 peak는 구리 불순물에 관계된 것으로 판단된다[5].

4. 결 론

55 mm ϕ \times 14 mm ℓ 크기의 (111) ZnSe 단결정이 수소분위기에서 SCVT법에

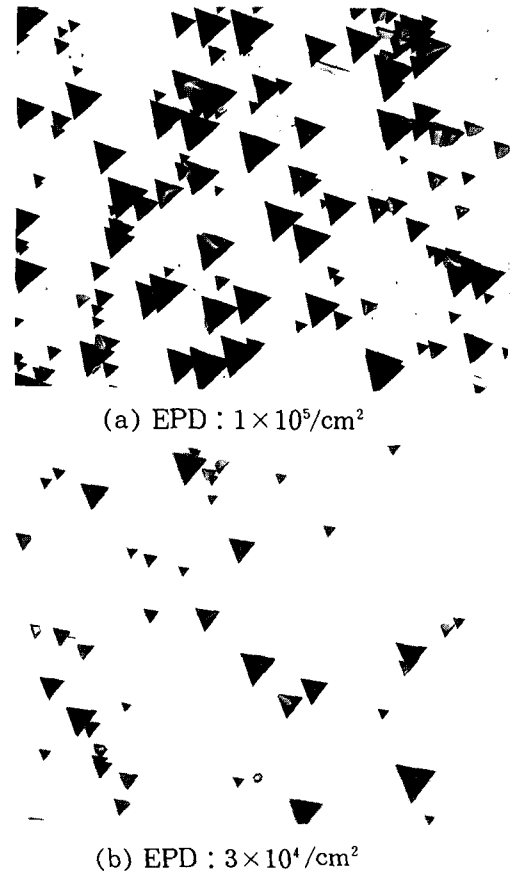


Fig. 3. Etch pit density of the grown ZnSe crystal (200x). (a) The initial part of the growth run and (b) The final part of the growth run.

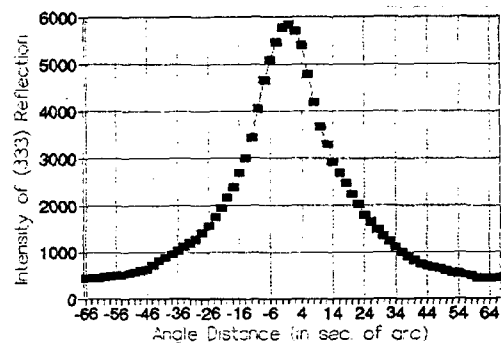


Fig. 4. X-ray rocking curve of the grown (111) ZnSe crystal. FWHM of this curve shows 25 arcsec.

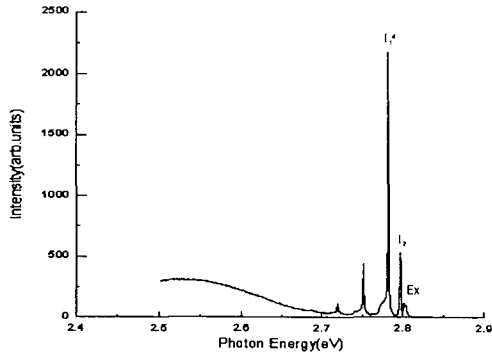


Fig. 5. Photoluminescence spectrum of the grown ZnSe crystal.

의해 성장되었다. 성장된 ZnSe 단결정은 평균 $5 \times 10^4/\text{cm}^2$ 의 EPD를 나타내었고 결정이 성장될수록 EPD가 낮아졌다. 측정된 X-ray rocking curve의 FWHM은 25 arcsec를 나타내었고 PL 측정결과는 결정 내에 Zn vacancy가 많은 것을 보여준다. 이와 같은 평가에 따라 성장된 결정을 청색 레이저 기판으로 사용할 수는 있지만 장수명의 laser de-

vice를 위해서는 $2 \times 10^3/\text{cm}^2$ 이하로의 EPD 저감화와 Zn vacancy의 제거가 수반되어야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.S. Nasibov and P.V. Shapkin, Proc. Lebedev Phys. Inst. 221 (1995) 128.
- [2] T. Muranoi, T. Shiohara, A. Sotokawa, H. Yoshida, S. Isobe and N. Kanbe, J. Crystal Growth 146 (1995) 49.
- [3] X.J. Jiang, T. Hisamune, Y. Nozue and T. Goto, J. Phys. Soc. Japan 52 (1983) L420.
- [4] S.M. Huang, Y. Nozue and K. Igaki, Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L420.
- [5] M. Yamaguchi and T. Shigematsu, Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 335.