

## HWE 방법으로 성장한 ZnSe:Cl 박막의 특성

이경준, 전경남, 강한솔, 정원기\*, 두하영\*\*, 이춘호

전북대학교 물리학과, 전주, 561-756

\*전주대학교 물리학과, 전주, 561-759

\*\*정읍공업전문대학 안경광학과, 정주, 580-060

## Characteristics of Cl-doped ZnSe epilayers grown by hot wall epitaxy

Keung-Jun Lee, Gyoung-Nam Jeon, Han-Sol Kang, Won-Gi Jung\*,

Ha-Yung Do\*\* and Choon-Ho Lee .

*Department of Physics and Semiconductor Physics Research Center,  
Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea*

*\*Department of Physics, Jeonju University, Chonju 561-759, Korea*

*\*\*Department of Ocular Optics, Jungup Industrial College, Jungup 580-060, Korea*

요 약 HWE 방법으로 GaAs 기판위에 Cl이 첨가된 ZnSe 박막을 성장하였다. 성장된 박막의 표면 상태는 경면이었으며 좋은 결정성과 낮은 비저항의 n형 전도성을 나타내었다. 성장된 박막의 운반자 농도는  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  정도였으며 비저항 값은  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 실온에서 청색 발광을 하는 photoluminescence를 나타내었다.

Abstract We have successfully grown Cl-doped ZnSe epitaxial layers on GaAs(100) substrates by HWE using  $\text{ZnCl}_2$  as a doping source. The Cl-doped ZnSe layers showed mirror-like morphology and good crystallinity. It has been found that the layer exhibited an n-type conduction with low resistivity. The carrier concentration is obtained about  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , where a resistivity reached  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ . The layer with an appropriate doping level exhibited blue photoluminescence at room temperature. The strong blue PL was obtained at the hall mobility of  $100^2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ .

## 1. 서 론

직접 천이형 반도체이며 금지 대의 폭이 넓은 ZnSe와 GaN를 기반으로한 반도체체를 청록색 레이저 소자와 발광 소자로 활용하기 위하여 활발한 연구가 이루어 지고 있다. ZnSe계의 박막은 molecular beam epitaxy (MBE) [1,2]와 metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) [3,4]방법 등에 의하여 양질의 박막이 성장되어지며 질소를 첨가하여  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  정도의 양공 농도를 갖는 p형 ZnSe 박막을 성장할 수 있게 되었다[5,6].

Hot wall epitaxy(HWE) 방법에 의한 박막 성장은 장치가 간단하여 비용이 적게 드는 방법이지만 MBE 방법으로 성장되는 박막과 같은 정도의 결정 질을 갖는 박막을 성장할 수 있다. n형 ZnSe 박막 성장은 비교적 쉬우나 큰 mobility를 갖는 양질의 박막을 성장할 필요가 있다. 오랫동안 In과 Ga이 n형 박막을 위한 첨가물로 사용되어 졌으나 최근에는 MBE[7,8] 나 MOCVD[9] 방법에서 주로 Cl이 n형 dopant로 사용된다. Cl donor가 낮은 이온화 에너지를 갖는 불순물이기 때문이다. 그리고 이들을 doping할 때 planar doping 방법을 사용하면 훨씬 높은 전자 농도를 갖는 n형 박막 성장이 가능하다.

우리는 이미 HWE 방법으로 양질의 undoped ZnSe 박막을 성장하여 보고한바 있으며 [10] 이를 토대로 하여  $\text{ZnCl}_2$ 를 dopant로 사용하여 n형 ZnSe 박막을 GaAs 기판위에 HWE 방법으로 성장 하였고 성장된 박막의 물리적 성질을 측정하였다.

## 2. 실 험

### II-VI족 화합물 반도체의 박막을 성장하기

위하여 hot wall epitaxy 장치를 제작하였다. Chamber는 확산 pump에 의하여  $2 \times 10^{-6}$  torr의 기본 진공도가 유지되며 hot wall reactor가 2개 설치되어 있기 때문에 다층 ZnSe 박막을 교차 성장할 수 있다. 다결정 ZnSe 덩어리(6N)를 원료 물질로 하고  $\text{ZnCl}_2$ 를 dopant 로 사용하여 GaAs(100) 기판 위에 Cl이 doping된 ZnSe 박막을 성장 하였다.

박막을 성장할 때 hot wall reactor의 wall 부( $T_w$ )와 source부( $T_{sub}$ )의 온도는 각각  $690^\circ\text{C}$ 와  $730^\circ\text{C}$ 였으며 박막의 성장율은  $1 \mu\text{m/h}$ 였다. Dopant source의 온도( $T_r$ )를  $150^\circ\text{C}$ 에서  $180^\circ\text{C}$ 까지 변화시켜 박막에 첨가되는 Cl 원자의 농도를 조절하였다. 기판은 Cr이 첨가된 반절연성 GaAs(100)를 사용하였다. 기판을 화학적으로 초음파 세척한 후  $5\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{H}_2\text{O}$ 의 비율로 혼합한 etching 용액으로 상온에서 80초 동안 식각한 후 증류수로 세척하고 건조시켜 곧바로 성장로 속에 장착하였다. 장착된 기판은 표면의 산화막을 제거하기 위하여  $560^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 열처리하였다.

결정 질이 좋은 박막 성장을 위한 최적 조건을 찾기 위하여 기판의 온도( $T_{sub}$ )를  $350^\circ\text{C}$ 에서  $400^\circ\text{C}$ 까지 변화시켰다.  $T_{sub}$ 의 최저 온도는 주변의 복사열에 의하여 결정된다. Double crystal X-ray diffraction (DCXD) curve의 반치폭을 측정하여 박막의 결정성을 평가하였으며, He-Cd laser(325 nm) 광을 여기 광으로 사용하여 photoluminescence를 측정하여 광학적 성질을 평가하였으며, van der Pauw 방법으로 전기적 성질을 평가하였다.

## 3. 결과 및 토의

최적 조건하에서 성장된 ZnSe:Cl 박막의

표면 morphology를 주사 전자 현미경으로 관찰하여 경면임을 확인하였다. Fig. 1은 성장된 박막의 두께와 dopant의 온도 변화에 따른 DCXD 곡선에서 얻어진 반치폭의 값을 그린 것이다. 단결정 ZnSe의 lattice constant는 GaAs의 그것보다 0.25% 크기 때문에 GaAs 기판위에 성장한 ZnSe 박막은 이차원 압축 변형을 받게 된다. 따라서 박막의 두께에 따라 반치폭의 값은 변하고 성장한 박막의 두께가  $1\ \mu\text{m}$ 인 경우 600 arcsec의 값이 얻어졌다. 이 값은 보고된 undoped ZnSe 박막[10]에 대한 반치폭보다 상당히 크지만 비교적 좋은 결정성을 갖는 박막임을 알 수 있다. Fig. 1에서 dopant의 온도가 상승하고 layer의 두께가 얇아질수록 반치폭 값은 커지는데 이는 MBE 방법으로 성장된 Ga-doped ZnSe 박막의 경우와 같은 결과를 나타낸다[11,12]. Cl 원자가 과다하게 첨가되면 lattice의 dislocation과 disorder의 원인이 되는 vacancy와 그들의 complex를 포함하는 격자결함이 형성되며 결정 박막의 전기적 및 광학적 성질에도 영향을 준다. 이미 보고된[10] 바와 같이 undoped ZnSe 박막의 전기적 성질은 고저항을 나타내었으나, Cl이 첨가된 박막의 경우 dopant의 온도에 따라 박막의 저항 값이 다르며  $400^\circ\text{C}$ 의 기판온도로 성장할 경우  $10^{16}\ \text{cm}^{-3}$  정도의 운반자 농도와  $10\ \Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항 값을 나타내었으며 electron mobility는  $100\ \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 의 값을 나타내었다.

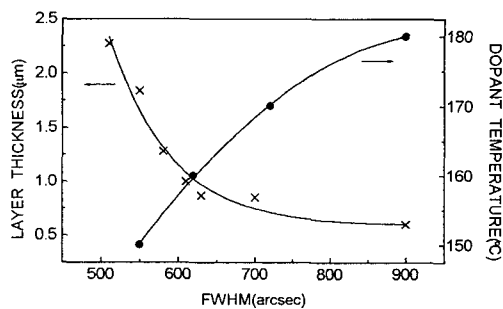


Fig. 1. FWHM values of (004) X-ray rocking curves for ZnSe:Cl/GaAs layers of various thickness and dopant temperatures.

성장된 ZnSe:Cl 박막의 광학적 특성을 살펴보기 위하여 PL spectrum을 5 K의 저온에서부터 여러 다른 온도점에서 측정하였다. 이때 여기 광원으로 사용한 He-Cd laser의 power density는  $10\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 이었다. Fig. 2는 여러 온도에서 측정된 ZnSe:Cl 박막의 PL spectrum이다. 5 K의 PL spectrum에서 donor에 속박된 여기자 발광선인 2.7962 eV의  $I_2$  봉우리를 볼 수 있으며, 이 봉우리는 측정 온도의 상승에 따라 장파장 쪽으로 이동하여[13] 300 K에서는 2.6904 eV의 발광선을 갖는다. Undoped ZnSe 박막의 PL spectrum에서는  $I_x$  발광선이 우세하고  $I_1$ 선이 나타나기 때문에  $I_2$ 선을 관측할 수 없었다[13]. 300 K에서 관측된 2.6904 eV의

에 따라 박막의 저항 값이 다르며  $400^\circ\text{C}$ 의 기판온도로 성장할 경우  $10^{16}\ \text{cm}^{-3}$  정도의 운반자 농도와  $10\ \Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항 값을 나타내었으며 electron mobility는  $100\ \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 의 값을 나타내었다.

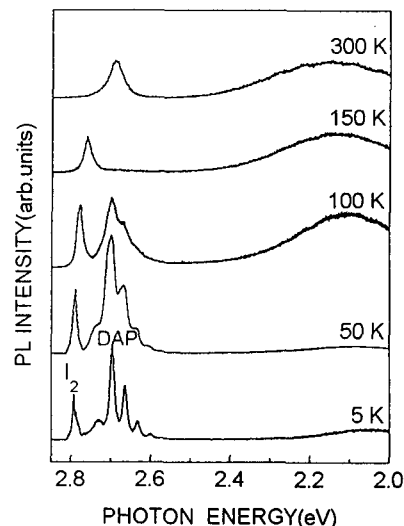


Fig. 2. Photoluminescence spectra at various temperature of Cl-doped ZnSe epilayers.

band edge 발광은 300 K에서 band gap을 보여주며, 주어진 온도에서 band gap을 얻을 수 있는 식  $E(T) = 2.804 - 8.59 \times 10^{-4} T^2 / (T + 405)$  [14]에 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 undoped ZnSe에서는 300 K에서 청색 발광 봉우리가 보이지 않기 때문에 상온에서 청색발광선인 band edge 발광은 Cl 원자에 기인한 electron과 valence band의 free hole과의 재결합에 기인하는 발광이라고 볼 수 있으며 이 blue emission의 기원은 doping된 Cl 원자와 관련된 것임을 알 수 있다. 따라서 첨가된 Cl 원자는 박막에 효과적으로 첨가 되어졌으며 그 결과 강한 donor 준위와 관련된 PL spectrum과 낮은 비저항 값을 갖는 n형 전도성의 박막이 얻어진 것이다. Fig. 2의 PL spectrum에서는 2.5eV 이하의 범위에 걸친 깊은 준위에 의한 발광도 보인다. 깊은 준위와 관련된 self activated 봉우리는 Zn등의 빈자리와 Cl원자 등이 관련되어 만들어지는 complex center [14]에 의한 발광이다.

Fig. 3은 undoped(a)와 Cl-doped(b) ZnSe 박막의 저온 PL spectrum을 보인다. 봉우리의 강도가 아주 약하게 얻어지는 2.800 eV

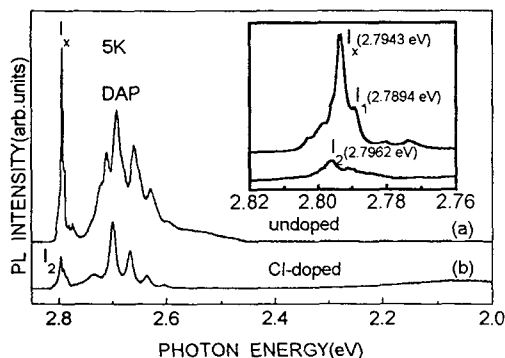


Fig. 3. Photoluminescence spectra of undoped (a) and Cl-doped (b) ZnSe epilayers.

의 emission 봉우리( $E_x$ )는 자유여기자의 재결합에 의한 봉우리이며 기판과 박막의 2축성 평면 strain에 의존하는 것이므로 성장된 epitaxial layer는 좋은 결정성을 갖는 박막임을 나타내 준다. Fig. 3의 곡선(a)에서 2.7962 eV의  $I_2$  봉우리는 중성 donor에 속박된 여기자의 radiative recombination에 의한 것으로서 Se species를 Cl 원자가 대체한 것으로 생각되어진다. 2.6930 eV 근방에 LO phonon replica [15]들을 동반하는 강한 donor acceptor pair(DAP) 발광을 볼 수 있는데, 이는 특별하게 acceptor 준위를 형성시키기 위한 불순물을 첨가하지 아니한 상태의 박막에서 얻어지며 p형 전도성을 나타내지 않는 것으로 보아 acceptor bound related emission이라기 보다는 source material이나 기타 잔여 불순물과 관련되는 DAP 발광인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

GaAs 기판 위에  $ZnCl_2$ 를 dopant로 하여 ZnSe:Cl 박막을 HWE 방법으로 성장하였다. Dopant 온도 150°C, 기판온도 400°C의 최적 조건하에서 성장된 박막의 표면은 경면이었으며 DCXD 곡선에서 (400) 회절 봉우리에 대한 반치폭은 500 arcsec이었다. 저온 PL spectrum에서  $I_2$  peak인 2.7962 eV의 donor에 속박된 여기자 발광선이 얻어졌으며, 상온에서 2.6904 eV의 band edge 발광선이 보여지는 것은 undoped의 경우 청색발광선을 관측할 수 없는 경우에 비추어 Cl을 첨가한 ZnSe 결정에서 donor species로서의 Cl원자가 상당히 존재하는 것을 알 수 있으며, Hall 효과 측정으로부터 운반자 농도가  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  정도였다. 따라서 Cl donor level에 속

박된 electron과 valence band의 free hole과의 재결합에 기인하는 n형의 청색 발광 ZnSe:Cl 박막을 성장하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국 과학재단(KOSEF)가 지원하는 전북 대학교 반도체 물성연구소 (SPRC)의 지원을 받아 수행된 과제임.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] T. Tao, J. Cryst. Growth 72 (1985) 31.
- [ 2 ] R.M. Park, H.A. Mar and N.M. Salansky, J. Vac. Sci. & Technol. B3 (1985) 1637.
- [ 3 ] W. Stutius, Appl. Phys. Lett. 38(1981) 352.
- [ 4 ] S. Fujita, Y. Masuda and A. Sasaki, J. Cryst. Growth 68 (1984) 231.
- [ 5 ] M.A. Hasse, J. Qiu, J. M. Depuydt and H. Cheng, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 1272.
- [ 6 ] K. Ohkawa, T. Karasawa and T. Mitsuyu, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L152.
- [ 7 ] K. Ohkawa, T. Mitsuyu and O. Yamajaki, J. Appl. Phys. 62 (1987) 3216.
- [ 8 ] Z. Zhu, K. Takebayashi and T. Yao, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 415.
- [ 9 ] K.P. Glapis, D.C. Lu and K.F. Jensen, J. Cryst. Growth 104 (1990) 291.
- [10] C.H. Lee, Y.D. Choi, G.N. Jeon, S.C. Yu and S.Y. Ko, J. Cryst. Growth 167 (1996) 473.
- [11] K. Wolf, S. Jilka, H. Sahin, H. Stanzl, T. Reisinger, A. Naumov and W. Gebhardt, J. Cryst. Growth 152 (1995) 34.
- [12] T. Niina, T. Minato and K. Yoneda, Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L387.
- [13] G.N. Jeon, S.Y. Ko, K.J. Lee, W.G. Jeung, H.Y. Do and C.H. Lee, J. Korean Asso. Cryst. Growth 6 (1996) 56.
- [14] I. Shirakawa and H. Kukimoto, J. Appl. Phys. 51 (1980) 2014.
- [15] P.J. Dean and J.L. Merz, Phys. Rev. 178 (1969) 1310.