

Annealing effects of ZnSe epilayer grown by hot-wall epitaxy method

T.S. Jeong and T.S. Kim*

Department of Physics, Suncheon National University, Suncheon 540-070

*Department of Physics, Jeonbuk National University, Jeonju 561-756

(Received February 25, 2000)

Abstract The photoluminescence experiments at the temperature of 10 K were carried out for ZnSe epilayers grown by hot-wall epitaxy. The upper and lower polariton peaks of the neutral donor bound exciton I_2 (D^0 , X) for as-grown epilayer have been dominantly observed. For the heat-treatment under Se ambient, the origin of I_2 emission is confirmed to be related to Se-vacancy. The extra neutral acceptor bound exciton I_1^d is also observed. The ZnSe epilayer shows the self-compensation effect and it is hard to be converted into p-type ZnSe epilayer. However, the photoluminescence spectrum of the annealed sample in Se ambient shows the intense I_1^d emission. This indicates that in the annealed ZnSe epilayer, there are many acceptor levels due to the optical p-type conversion. The binding energy of acceptor-impurity is evaluated to the value of 268 meV and the self-activated emission is disappeared by thermal annealing under Se ambient, which indicates the association with Se-vacancy.

Hot-wall epitaxy 방법으로 성장한 ZnSe 박막의 열처리 효과

정태수, 김택성*

순천대학교 물리학과, 순천, 540-070

*전북대학교 물리학과, 전주, 561-756

(2000년 2월 25일 접수)

요 약 우리는 hot-wall epitaxy 방법으로 성장된 ZnSe 박막의 광발광 측정을 10 K에서 실행하였다. as-grown 박막은 upper polariton과 lower polariton으로 분리된 중성 도너(donor) bound exciton I_2 (D^0 , X)가 아주 우세하게 관측되었고 Se 분위기 열처리 결과 I_2 기원이 Se-vacancy에 관련이 있음을 알았다. 또 중성 억셉터(acceptor) bound exciton I_1^d 발광이 관측되었다. 그런데 ZnSe는 self-compensated에 의해 p-type 반전이 어렵다. 우리는 Se 분위기 열처리로부터 I_1^d 봉우리가 아주 우세함을 보였다. 이것은 열처리한 ZnSe 박막에 억셉터가 풍부하게 존재한다는 것을 의미하며 결과적으로 광학적인 p-type 반전을 분명하게 관측 할 수 있었다. 또한 억셉터 불순물의 결합 에너지는 268 meV이었다. 장파장대에서 SA 발광은 Se 분위기 열처리 후 사라진 것으로 보아 Se-vacancy와 관련이 있는 것으로 고찰되었다.

1. 서 론

ZnSe는 광전응용(optoelectronic application)을 위한 매우 유용한 물질 중의 하나이다. 특히 최근에는 BLD(blue laser diode)와 LED(light emitting diode), LD(laser diode) 등의 p-n 결합 소자 제작에 많은 노력을 기울이고 있다[1-8]. 그런데 ZnSe의 as-grown는 n-type 상태로 성장되어진다. 따라서 type 변환(conversion)을 위한 많은 노력이 광발광(photoluminescence) 특성을 통해서 연구되고 있다. 그러나 p-type 성장은 자기보상(self-compensation)[9, 10] 효과 때문에 성장하는 동안 비화학적(non-stoichio-

metric) 조성을 이루는 native defect에 강하게 관계함으로 어렵다. 따라서 대부분의 광발광 특성은 의도적인 doping에 의한 연구가 행하여지고 있다[11-14]. 이와 같은 화학적인 조성의 어긋남(deviation)은 주로 Se의 부분압이 Zn의 부분압 보다 높기 때문이다. 결과적으로 낮은 온도 결정성장 방법이 native defect를 줄일 수 있는 열쇠가 된다.

본 연구에서는 낮은 성장 온도와 열역학적인 평형(thermodynamics equilibrium)[15] 상태의 조건에서 박막(epilayer)을 성장 할 수 있도록 설계된 HWE(hot-wall epitaxy) 방법[16]으로 ZnSe를 성장하고 성장된 as-grown ZnSe를 Se 분위기에서 열처리하여 이들의 광발광을 측정

함으로써 열처리 전후의 as-grown ZnSe 박막에 대한 defect와 type 변환 에 관하여 토론하였다.

2. 실험

ZnSe 박막은 Fig. 1과 같이 HWE 방법으로 제작된 성장로에서 반질연성 GaAs(100)면 기판 위에 성장된 박막을 2결정 x-선 회절장치(Bede Scientific Co. FR 590)를 이용하여 2결정 x-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치가 가장 작은 값을 찾아 최적 성장 조건을 구하여 성장되었다. 이때 얻어진 최적 성장 온도는 기판과 source(ZnSe 분말)의 온도가 각각 400°C와 670°C 일 때 이었으며 성장된 ZnSe 박막에 대한 DCRC 반폭치의 최소값은 Fig. 2에서와 같이 195arcsec를 나타내었다. 두께와 성장률은 각각 1.8 μm와 0.03 μm/h이었다.

광발광 측정 시료는 as-grown ZnSe 박막과 열처리한 ZnSe 박막을 준비하였다. 열처리 ZnSe 박막은 as-grown ZnSe 박막을 Se 분말과 함께 수정관 속에 넣고 $\sim 10^{-5}$ torr 진공도 속에서 진공 봉입 하여 230°C로 1시간 동안 열처리하여 만들었다.

광발광 측정은 저온냉각장치(AD, CSA-202B)를 이용하여 10 K에서 실행되었다. 먼저 저온냉각장치 내부의 cold finger에 부착된 시료에는 325 nm의 He-Cd 레이저(Kimon,

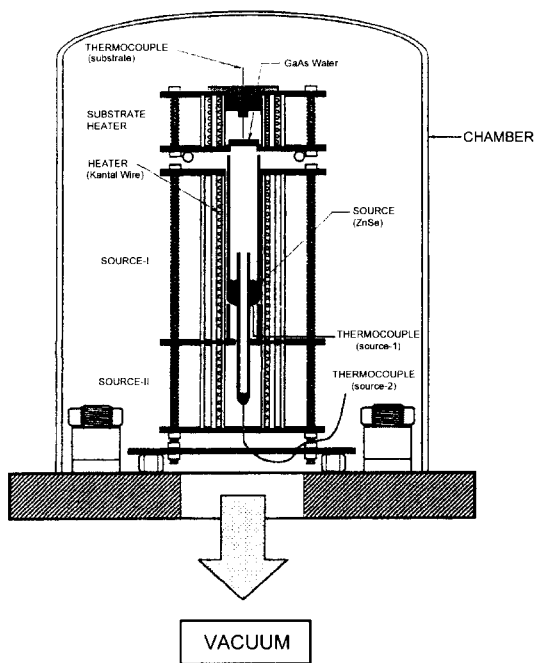


Fig. 1. Schematic of the hot-wall epitaxy apparatus.

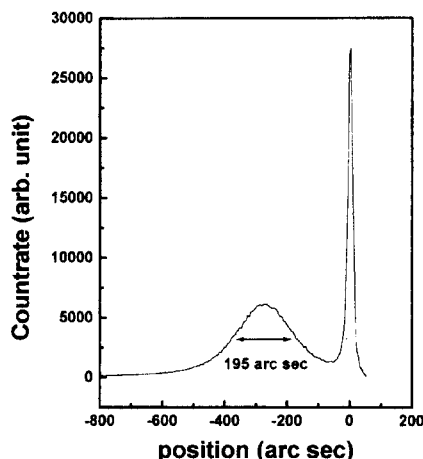


Fig. 2. X-ray rocking curves of ZnSe epilayer.

10 mW) 광원이 조사되었다. 이때 발광된 빛을 렌즈로 집광 하고 chopping 시킨 다음 monochromator로 분광하여 PM tube(RCA, C3-1034)로 받아 lock-in amplifier(E&G, 5208)로 증폭하여 광발광 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3과 Fig. 4는 10 K에서 측정된 as-grown과 Se 분위기 열처리된 ZnSe 박막들의 광발광 스펙트럼을 보인 것이다. 전형적인 n-type 스펙트럼의 형태를 나타내는 Fig. 3으로부터 단파장대 지역에 442.4 nm(2.8026 eV)에서 약하게 free exciton(Ex)이 관찰되었다. 이와 같은 봉우리는 Migita 등[17]과 Akimoto 등[18]이 각각 MOMBE와

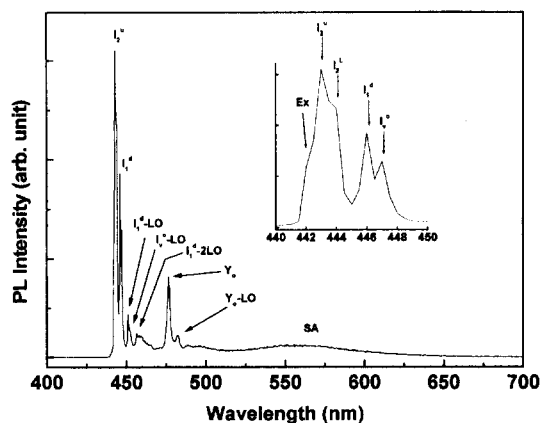


Fig. 3. Photoluminescence spectrum at 10 K for the as-grown ZnSe epilayer.

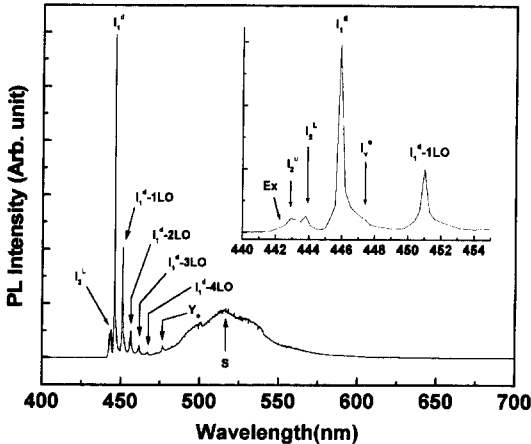


Fig. 4. Photoluminescence spectrum at 10 K for the ZnSe epilayer annealed in Se-atmosphere.

MBE로 성장한 doping이 없는 ZnSe 박막으로부터 2.802 eV와 442.4 nm(2.8026 eV)에서 관측한 것과 같다. 따라서 free exciton의 관찰은 매우 좋은 결정성을 가짐을 의미한다. 왜냐하면 exciton 결합은 전자와 정공(hole) 사이의 Coulomb coupling에 의한 결과이기 때문이다. 443 nm(2.7988 eV)와 443.8 nm(2.7937 eV)에서는 upper polariton I_2^U 와 lower polariton I_2^L 로 연상[19, 20]되는 매우 강한 세기의 중성 도너 bound exciton $I_2(D^0, X)$ 가 아주 우세하게 나타나 있다. 이와 같은 중성 도너 bound exciton 발광은 free exciton이 중성 도너에 구속될 때 구속된 exciton은 중성 도너에 있는 free exciton을 붕괴시키고 이때 생긴 전자는 가전자대에 있는 정공과 재결합하면서 그 에너지 차이를 빛으로 방출하는 발광이다. polariton 분리는 이종접합 구조 박막에서 기판과 박막사이의 격자부정합에 의한 변형 때문에 기인한 것으로 여겨지며 polariton 분리 에너지 간격은 5.1 meV이었다. I_2 로도 나타내는 I_2 발광 세기의 반폭치 값은 5.7 meV이었고 이 값은 Hingerl 등[21]이 HWE로 성장된 ZnSe 박막을 음극선발광(cathodoluminescence)으로 17 K에서 측정한 I_2 발광의 반폭치 값 6.35 meV와 잘 비교되어진다. 또 Yao [22]는 443.4 nm(2.7963 eV)에서 MBE로 성장한 박막의 bound exciton I_2 발광 봉우리를 보였다. 이러한 결과는 우리의 ZnSe 박막에 대한 광학적인 결정성이 매우 좋음을 의미한다. 445.8 nm(2.7812 eV)에서는 중성 엑시터 bound exciton $I_1^d(A^0, X)$ 의 예리한 발광 봉우리가 나타나 있고 오른쪽 파장대의 451 nm(2.7491 eV)와 456.3 nm(2.7172 eV)에서는 이들의 LO(longitudinal optical) 포논(phonon) 복제들이 보였다. 이와 같은 중성 엑시터 bound exciton은 free exciton이 중성 엑시터에서 붕괴할 때 생기는 자유전자가 전도대로 전이했다가 가전자대로부터 정공을 받아

이온화된 엑시터와 재결합하면서 그 에너지 차이를 빛으로 발광하는 봉우리이다. 447 nm(2.7737 eV)와 452.5 nm(2.7400 eV)에서는 I_1^0 와 이것의 LO 포논 복제 발광이 각각 보인다. 열적으로 안정한 결합력을 가지는 I_1^0 발광은 성장 조건에 관계없이 봉우리 위치가 일정하다는 특징을 가지고 있다. I_1^0 발광은 전위(dislocation) 또는 전위와 관련된 complex 결합과 관계가 있는 것으로 알려져 있다[23]. 그리고 476.5 nm(2.6020 eV)와 482.2 nm(2.5712 eV)에서는 Y_0 발광[24]과 이것의 LO 포논 복제 발광이 각각 보인다. 이 발광은 격자 부정합의 전위에 기인한 것으로 매우 결정성이 좋은 결정에서만 관측되어진다[25]. 장파장대지역의 평편한 기울기를 갖는 566 nm(2.1906 eV)에서는 self-activated(SA) 발광으로 연상되는 봉우리가 관측되었다.

Se 분위기에서 열처리된 ZnSe 박막의 광발광 스펙트럼을 나타낸 Fig. 4로부터 445.8 nm(2.7812 eV)에서 매우 예리하고 강한 세기를 갖는 I_1^d 봉우리가 관측되었고 단파장대 지역 쪽으로는 상대적으로 아주 미약한 Ex 와 I_2^U , I_2^L 이 각각 442.4 nm와 443 nm, 443.5 nm에서 측정되었다. Fig. 3과 Fig. 4를 비교해 보면 as-grown ZnSe 박막의 광발광 스펙트럼은 Fig. 3에서와 같이 I_2 봉우리가 아주 우세하게 나타났지만 Se 분위기 열처리 한 Fig. 4에서는 Se 열처리 후 I_2 발광이 아주 감소하여 미약하게 관측되었다. 그러나 I_2 발광이 완전히 사라지는 않았는데 이와 같이 완전히 사라지지 않고 약간 남아 있는 이유는 예를 들어 Al이나 Cl 등의 도너 불순물에 기인된 것으로 고찰되어진다. 따라서 Se 분위기에서 열처리함으로써 I_2 봉우리가 확연하게 감소하였다는 것은 I_2 발광이 분명히 Se-vacancy와 관련이 있는 것으로 고찰된다. 반면에 I_1^d 발광은 매우 우세하게 세기가 증가하여 봉우리 세기의 반폭치 값이 2.5 meV 정도로 매우 예리하고 강한 발광 세기를 보여준다. 그리고 이의 LO 포논 복제들도 우세하게 나타나 있다. 우리는 원래 Se 분위기에서 열처리 효과를 관측하기 위하여 as-grown ZnSe 박막의 시료를 600°C와 400°C에서 열처리하였지만 단파장지역에서의 발광은 관측하지 못하고 단지 SA 봉우리만 관측할 수 있었다. 이는 박막 표면에 Se가 재결정화 됨으로써 발광된 고 에너지대의 빛이 흡수되어지고 저 에너지대의 발광만이 나타난 것으로 고찰되어진다. 따라서 온도를 낮추어 230°C로 열처리하면 엑시터에 관계하는 I_1^d 봉우리와 LO 포논 복제들이 우세하게 측정되었고 as-grown 상태의 박막이 Se 분위기에서 열처리됨으로써 광학적인 p-type으로의 반전이 일어날 수 있음을 확인 할 수 있었다. 이때 엑시터 불순물의 결합 에너지[26] E_A 는

$$E(A^0, X) = E_g - E_{ex}^b - 0.08E_A \quad (1)$$

으로 주어지며 이때 E_{ex}^b 는 free exciton의 결합 에너지이

다. 따라서 식(1)에 의하여 $E_A = 268 \text{ meV}$ 로 계산되었다. 이 값은 Yao 등[27]이 보고한 200 meV 보다는 조금 큰 값을 나타내었고 Bhargava[28]는 이것의 엑셉터 불순물의 근원은 Cu에 관계한 것이라고 보고하였다. 476.5 nm에서는 Y_0 발광은 그대로 존재하였지만 반면에 516.4 nm (2.4010 eV)에서는 그 기원이 밝혀지지 않은 s-band가 출현하였다[29]. 그러나 II-VI족 반도체는 ionic brittleness가 커서 그 충격이나 가열로 인해 전위가 진행 될 수 있고 따라서 broad한 s-band는 lifetime이 매우 짧은 defect에 연관이 있으며 아마도 전위 생성에 관련하여 결합되는 charge transfer에 의한 발광으로 연상 되어 진다. Se 분위기 열처리된 ZnSe 박막은 SA 발광이 사라졌으며 이것은 ZnSe 박막이 Se 분위기 속에서 열처리됨으로써 Se-vacancy의 자리에 Se가 침투하여 대치됨으로써 native defect가 줄어들어 정제가 된 것으로 고찰된다. 따라서 SA 발광은 Se-vacancy와 관련이 있는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

우리는 HWE 방법으로 성장된 ZnSe 박막의 as-grown과 Se 분위기 열처리된 박막들에 대한 10 K에서 광발광 측정을 함으로써 열처리 전후의 defect와 type 변환에 관하여 논의하였다. as-grown ZnSe 박막은 upper polariton I_2^U 와 lower polariton I_2^L 로 연상되는 매우 강한 세기의 중성 도너 bound exciton $I_2(D^0, X)$ 가 아주 우세 관측되었고 Se 열처리 결과 I_2 기원이 Se-vacancy에 관련이 있는 것으로 확인되었다. 이때 polariton 분리 에너지 간격과 광발광 세기의 반폭치는 각각 5.1 meV과 5.7 meV 이었다. 또 중성 엑셉터 bound exciton I_1^d 발광이 관측되었다. ZnSe는 self-compensated에 의해 의도적(intentional) 이든 또는 비의도적(unintentional)인 doping을 하든지 간에 p-type 성장이 어렵다. 우리는 Se 분위기 열처리함으로써 I_1^d 봉우리가 아주 우세함을 분명히 보였다. 이것은 ZnSe 박막에 엑셉터가 풍부하게 존재한다는 것을 의미하며 결과적으로 광발광으로부터 광학적인 p-type 반전을 분명하게 관측 할 수 있었다. 또한 엑셉터 불순물의 결합 에너지는 268 meV이었고 이것의 근원은 아마도 Zn-site에 내재된 Cu 불순물이 대치된 것으로 연상되어진다. 장파장대에서 SA 발광은 Se열처리 후 사라진 것으로 보아 Se-vacancy와 관련이 있는 것으로 고찰되었다.

참 고 문 헌

[1] J. Nishizawa, R. Suzuki and Y. Okuno, J. Appl. Phys.

59 (1986) 2256.
 [2] R.M. Park, M.B. Troffer, C.M. Rouleau, J.M. Depuydt and M.A. Haase, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2127.
 [3] M.A. Haase, J. Qiu, J.M. Depuydt and H. Cheng, J. Appl. Lett. 59 (1991) 1272.
 [4] H. Jeon, J. Ding, W. Patterson, A.V. Nurmikko, W. Xie, D.C. Grillo, M. Kobayshi and R. N. Gunshor, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 3619.
 [5] S. Guha, H. MuneKata, F.K. LeGoues and L.L. Chang, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3220.
 [6] L.H. Kuo, L. Salamanca-Riba, J.M. Depuydt, H. Cheng and J. Qui, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 3197.
 [7] M. Drechster, B.K. Meyer, D.M. Hofmann, P. Ruppert and D. Hommel, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1116.
 [8] K.K. Fung, N. Wang and I.K. Sou, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1225.
 [9] R.W. Jansen and O.F. Sankey, Solid State Commun. 64 (1987) 197.
 [10] M. Karai, K. Kido, H. Nait, K. Kurosawa, M. Okuda, T. Fujino and M. Kitagawa, Phys. Status Solidi A 117 (1990) 15.
 [11] J. Qiu, J.M. Depuydt, H. Cheng and M.A. Haase, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2992.
 [12] K. Ohkawa, A. Ueno and T. Mitsuyu, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3873.
 [13] H. Tojima, T. Okamoto, A. Yamada, M. Konagai and K. Takahashi, J. Crystal Growth 138 (1994) 408.
 [14] Y. Zhang, W. Liu, B.J. Skromme, H. Cheng, S.M. Shibli and M.C. Tamargo, J. Crystal Growth 138 (1994) 310.
 [15] A. Lopez-Otero, Thin Solid Films 49 (1987) 3.
 [16] H. Yang, A. Ishida, H. Fujiyasu and H. Kuwabara, J. Appl. Phys. 65 (1989) 2838.
 [17] M. Migita, A. Taiké, M. Shiik and H. Yamamoto, J. Crystal Growth 101 (1990) 835.
 [18] K. Akimoto, T. Miyajima and Y. Mori, Phys. Rev. B 39 (1989) 3138.
 [19] D.D. Sell, S.E. Stokowski, R. Dingel and J.V. Dilenzo, Phys. Rev. B 7 (1973) 4568.
 [20] H. Cheng, J.M. Depuydt, J.E. Potts and T.L. Smith, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 148.
 [21] K. Hingerl, H. Sitter, D.J. AS and W. Rothmund, J. Crystal Growth 101 (1990) 180.
 [22] T. Yao, J. Crystal Growth 72 (1985) 31.
 [23] K. Shahzad, D.J. Olega and D.A. Cammaek, Phys. Rev. B 39 (1989) 13016.
 [24] S. Myhailinko, J.L. Batsone, H.J. Hutchinson and J.W. Steel, J. Phys. C 17 (1984) 6477.
 [25] M. Isshiki, T. Kyotani, K. Masumoto, W. Uchida and S. Suto, Phys. Rev. B 36 (1987) 2568.
 [26] R.R. Sharma and S. Rodriguez, Phys. Rev. 159 (1967) 649.
 [27] T. Yao, Y. Makita and S. Maekawa, Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L741.
 [28] R. Bhargava, J. Crystal Growth 59 (1982) 15.
 [29] K. Morimoto, J. Appl. Phys. 64 (1988) 4951.