한국마린엔지니어링학회지 제30권, 제1호, pp. 176~181, 2006. 1 (ISSN 1226-9549)
Journal of the Korean Society of Marine Engineering

$ZnSe_{1-x}:Te_x$ 박막의 제작과 광학적 특성에 관한 연구

이 홍 찬†

(원고접수일 : 2005년 11월 29일, 심사완료일 : 2005년 12월 14일)

A Study on Fabrication of $ZnSe_{1-x}:Te_x$ Thin Films and Their Optical Properties

Hong-Chan Lee†

Abstract : In this study, systematical investigations were carried out on crystal qualities and optical properties of $ZnSe_{1-x}:Te_x$ (x=0.002-0.04) thin films grown by molecular beam epitaxy (MBE). The crystal qualities and optical properties have been investigated by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) measurements, respectively. From the XRD measurements, the crystallographic characteristics showed mediocre crystal quality with increasing the Te composition. From the PL measurements, emission in the visible spectrum region from blue to green was obtained by varying the Te content of the ZnSe:Te epilayers. The efficient blue and green emission were attributed to the recombination of excitons trapped at isoelectronic isolated a single Te atom and Te_n ($n \geq 2$) clusters, respectively. The blue emission become dominant in Te lightly doped $ZnSe_{1-x}:Te_x$ (Te=0.2%) epilayers with increasing temperature. For the Te heavily doping condition (Te=4.0%), the dominant green emission could be observed at around 160K.

Key words : $ZnSe_{1-x}:Te_x$, Thin film(박막), XRD(X선 회절측정), PL(포토루미네센스), MBE(분자선 에피택시)

1. 서 론

21세기를 맞이하여 인류가 만들어낸 기적의 빛 레이저를 이용한 광통신에 이어 또 다른 빛의 혁명이 시작되고 있다. 고휘도 LED를 이용한 반도체 조명이 그 주역이다. LED(Light Emitting Diode)는 빛을 발광하는 다이오드로서 전형적인 pn접합구조이며, 전극에 순방향 전압을 가하면 전도대의 전자가 가전자대의 정공과 재결합하기 위해 천이될 때 그 에너지만큼 빛으로 발광한다.

LED 광원은 기존의 광원에 비해 극소형이며, 소비 전력이 적고 (약 1/10정도), 수명이 보통 5만 시간 이상으로 기존의 전구에 비해 반영구적이며, 빠른 반응속도로 기존의 광원에 비해 매우 우수한 특성을 지니고 있다. 이와 더불어, 자외선과 같은 유해파 방출이 없고, 수은 및 기타 방전용 가스를 사용하지 않는 환경 친화적인 광원이라고 평가받고 있다[1]. 최근 들어 유가가 폭등, 에너지 절

† 책임저자(한국해양대학교 선박전자기계공학부), E-mail : leehc@bada.hhu.ac.kr, Tel : 051)410-4259

감이 국가적인 화두로 등장하면서 전력소모량을 대폭 줄일 수 있는 LED 및 응용 제품에 대해 산업계의 이목이 집중되고 있다.

현재 시판되고 있는 LED는 Ⅲ-Ⅴ족 원소(재료)를 사용한 것이 대부분이며 특허권 또한 특정회사가 선점하고 있어서 매우 높은 가격에 판매(청색 LED 경우)되고 있다. 따라서 본 연구에서는, Ⅱ-Ⅵ족 원소 중 Zn, Se, Te 원소를 사용하여 고부가가치 광반도체소자인 청색 또는 녹색 LED 개발하기 위하여, $ZnSe_{1-x}:Te_x$ 박막을 성장·제작하고 결정성 및 발광 특성 등을 고찰하여, 발광디바이스에 적용가능성에 대해서 검토하고자 한다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치

본 연구에 사용된 MBE 장치는 Fig. 1에 나타내고 있다. 이 장치는 여러 개의 챔버(chamber) 즉, 성장실(growth chamber), 시료 운반실(trnasfer chamber) 및 시료 교환실(load chamber) 등으로 구성되어 있다. 각 챔버는 게이트 밸브로 차단되어 있고, 각각 ion pump 또는 cryogenic pump 등에 의해 10^{-10} Torr 정도의 초 진공상태를 유지할 수 있다. 따라서 성장실은 잔류 불순물 (H_2O, C, O_2, CO_2 등)이 거의 존재하지 않은 상태이므로, 고순도(高純度)의 결정을 성장할 수 있고, 또한 원자레벨(atomic level) 제어가 가능하다.

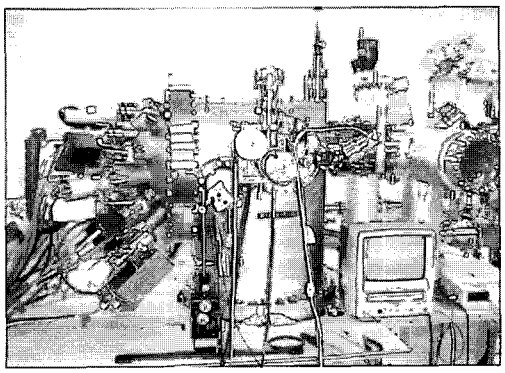

Fig. 1 Photograph of molecular beam epitaxy

성장실에는 질량분석기(quadruple mass spectrometer : QMS)가 장치되어 있어 잔류분자량의 측정이 가능하며, RHEED(reflection high energy electron diffraction)가 준비되어 있어 성장 중에 결정 상태를 관찰할 수 있으며, 성장표면의 평가·분석, 성장속도 및 혼합결정 등의 성장조건의 설정 등 다양한 목적으로 광범위하게 사용되고 있다.

2.2 결정성장 및 평가 방법

MBE 장치를 이용하여 진성 또는 n^+-GaAs 기판 위에 $ZnSe_{1-x}:Te_x$ (x=0.002-0.04) 박막을 성장시켰다. 원료로는 Zn(6N), Se(6N), ZnS(6N), Mg(6N), ZnSe(5N), Te(6N) 등을 사용하였다. Fig. 2는 성장/제작한 ZnSe:Te 박막의 구조를 나타내고 있다. 성장 시작 전, GaAs 기판 표면에 Zn 빔(beam)을 1분간 직접 조사(exposure)하였다. 그 후 ZnSe 완충층(buffer layer, 120Å 두께)과 ZnSe:Te 박막(두께:약 0.7μm)을 차례로 성장시켰다. 이 때 성장온도는 230℃로 하였다.

각 시료의 결정성 및 구조적 특성을 살펴보기 위해 2중격자 X선 회절측정(double crystal X-ray diffraction; DCXRD), 원소의 성분을 분석하기 위해 EPMA(electron probe micro analysis) 및 발광특성을 조사하기 위해 PL(photoluminescence) 측정을 각각 실시하였다.

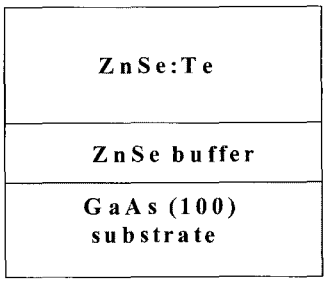

Fig. 2 Structure of ZnSe:Te thin film

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 $ZnSe_{1-x}:Te_x$ 박막의 결정성

제작된 박막의 성장방법에 따른 결정상태를 조

사하기 위하여 X선 회절검사를 실시하였다. 이때 사용된 X-ray는 Cu-Kα1(파장: 1.54050Å)이며, 가속전압은 25kV, 전류는 10mA로 조절하였다. Fig. 3은 ZnSe:Te 박막의 이중격자 X선 회절측정(400) 결과를 나타낸 것이다. 결정성을 나타내는 FWHM (full width at half maximum) 수치는, Te 성분이 0.2%일 때 490arcsec 이었으며, Te 성분이 1.5% 및 4.0% 일 때 각각 575 및 900arcsec를 나타내었다. 여기에서 Te 성분이 증가할수록 박막의 결정성은 더욱 나빠짐을 알 수가 있다. 이것은 GaAs 기판과의 격자부정합율(lattice mismatching ratio)이 증가하였기 때문인 것으로 사료된다.

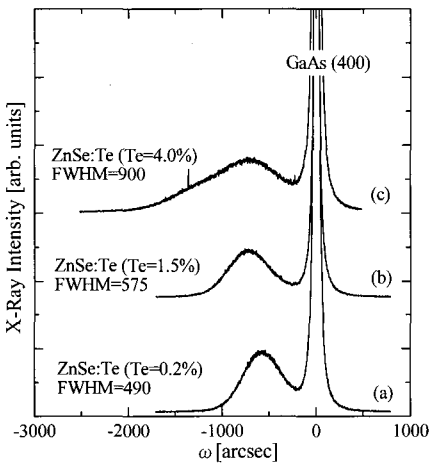

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of $ZnSe_{1-x}:Te_x$ (x=0.002-0.04) thin films

3.2 $ZnSe_{1-x}:Te_x$ 박막의 광학적 특성

3.2.1 Te 성분에 따른 발광 특성

Fig. 4에는 $ZnSe_{1-x}:Te_x$ (x=0-0.04) 박막의 절대온도 77K에서 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 ZnSe에 미량 Te 원소를 doping(첨가)한 경우 [Fig. 5 (b)-(d)]의 적분 발광세기는 ZnSe 박막 [Fig. 5 (a), Te=0%인 경우]에 비교하여 그 세기가 약 100배 이상으로 높게 나타내고 있다. 그 이유로는 Te 원자가 단일 원자 상태 또는 Te_n (n≥2) cluster 상태일 때 Te를 중심으로 여기자(free exciton)가 속박되고 (trapped exciton), 이 때 여기자의 재결합에 의한 발광하는 것으로 해석할 수 있다[2],[3].

Fig. 4 (a)에서 'X'로 표기된 발광(2.79eV)은 자유 여기자에 의한 것[3]으로 사료되며, 'C-A'로 표기된 발광(2.71eV)은 전도대와 acceptor 레벨 간의 발광[4]으로 사료된다.

Fig. 4 (b)의 경우, 자유 여기자 발광(X)과 PL 스펙트럼 폭이 비교적 넓은 청색 발광(2.62eV)으로 구성되어 있다. 청색 발광은 단일 Te 원자에 속박된 여기자에 의한 발광(이후,'Te_1 발광')으로 사료된다[2],[3].

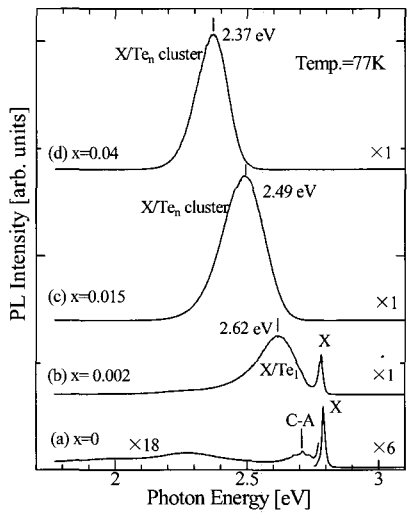

Fig. 4 Photoluminescence spectra of $ZnSe_{1-x}:Te_x$ (x=0-0.04) thin films at 77K.

Fig. 4 (c)와 (d)에 나타낸 바와 같이, Te 성분이 증가함에 따라 발광 피크는 낮은 에너지영역으로 이동되고 스펙트럼 분포는 넓게 나타내고 있다. X/Te_n cluster로 표기된 발광(2.49eV 및 2.37eV)은 여기자가 Te_n (n≥2) cluster에 속박되어 발광하는 것으로 사료된다[2],[3].

3.2.2 $ZnSe_{1-x}:Te_x$ 박막의 PL 온도 특성

Fig. 5에는 Te 성분이 0.2% 경우 ZnSe:Te 박막의 온도변화에 따른 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 측정온도는 12K에서 101K까지 온도를 변화

시켜 측정하였으며, 그림에서 다음과 같은 특징을 알 수가 있다.

첫째, 온도 12K에서 발광강도가 매우 높고 스펙트럼 폭이 비교적 넓은 청색 발광(2.66 eV)과 자유 여기자의 발광(2.79eV 부근)으로 구성되어 있다. 청색 발광의 origin은 단일 Te 원자에 여기자의 속박에 의한 발광(Te_1 발광)으로 사료되며, 발광 반폭치(FWHM)는 155meV로 비교적 크게 나타내고 있다.

다른 특징으로는, 온도를 상승시킴에 따라 청색(2.66eV 부근)의 발광강도가 점차적으로 약해지는데 반하여, 자유 여기자의 발광(2.78eV @ 60K)은 점점 강해짐을 알 수가 있다. 이 현상은 배치좌표(configuration coordinate energy diagram)[5]를 사용하여 설명이 가능하다. 온도가 상승하면 결정(ZnSe:Te) 중의 원자들 간의 진동이 격렬해지고, 이 때문에 Te 원자에 속박되었던 여기자의 일부는 열해리(thermal dissociation) 작용에 의해서 자유 여기자 상태로 되돌아간다.

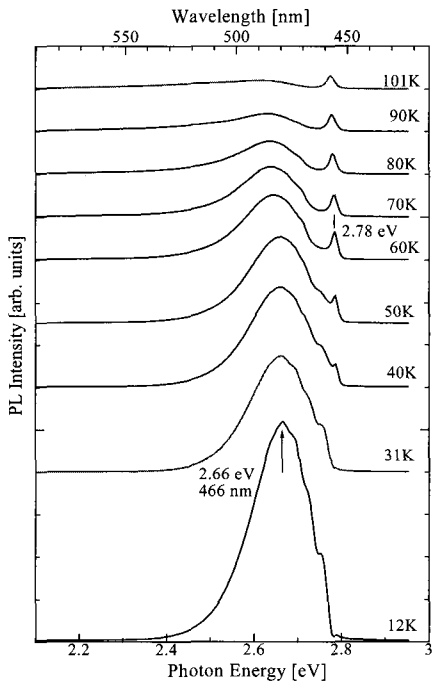

Fig. 5 Temperature dependence of PL spectra for $ZnSe_{1-x}:Te_x$ (x=0.002) thin film.

Fig. 6에는 Te 성분이 비교적 높은 4.0%일 때, 온도 변화에 따른 발광 스펙트럼을 나타내고 있다. 온도 12K에서 발광피크는 2.39eV인 녹색발광이 지배적임을 알 수 있으며, 스펙트럼 반폭치는 190meV를 나타내고 있다. 이것은 Te_n cluster에 속박된 여기자에 의한 발광으로 사료되며, Te_1 발광이나 자유여기자에 의한 발광은 나타나지 않았다. 이것은 Te 농도가 높을 경우 Te_n cluster에 속박되는 여기자의 확률이 증가하였기 때문인 것으로 사료된다[6].

온도를 130K 이상으로 상승시키면 PL 발광강도는 급격히 감소하고 160K 부근에서 발광강도는 매우 미약함을 알 수가 있다.

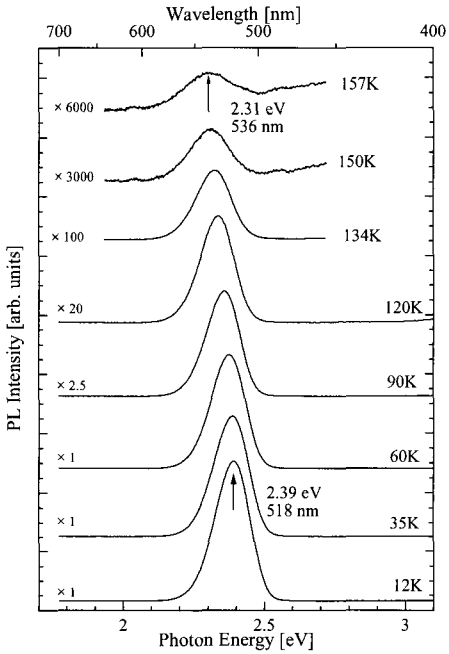

Fig. 6 Temperature dependence of PL spectra for $ZnSe_{1-x}:Te_x$ (x=0.04) thin film.

다음으로, Gaussian fitting에 의해 PL 스펙트럼을 피크 분리하여 발광적분강도를 Arrhenius plot한 후 활성화 에너지(activation energy)를 다음 식으로 구할 수 있다[7].

$$I(T)=\frac{I_0}{1+A^*\exp(\frac{-\triangle E}{k_BT})}$$

여기에서, △E는 thermal quenching process의 활성화 에너지, k_B는 볼츠만 상수, I_0는 0 K에서 발광강도, T는 측정온도, 그리고 A는 상수이다. Te_n cluster에 의한 녹색발광의 활성화에너지는 $\triangle E_{Ten}$=310± 30 meV로 높은 값을 구하였다.

일반적으로 △E가 크면 상온(300K)에서 발광가능성이 높다고 알려져 있으나, 본 연구에서 제작·시도한 $ZnSe_{1-x}:Te_x$ (x=0.002-0.04) 박막은, 저온영역에서 Te 원소 도핑효과에 의해 발광특성이 매우 강하게 나타냈으나 상온에서 발광은 얻을 수가 없음을 알 수 있었다. 앞으로의 과제로는 Te 도핑효과에 의한 발광특성을 발광소자(LED, Laser Diode 등)에 적용하기 위해서는 결정성 개선이 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 MBE 장치를 이용하여 $ZnSe_{1-x}:Te_x$ (x=0.002-0.04) 박막을 성장·제작하여 Te 성분에 따른 결정성 및 광학적 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $ZnSe_{1-x}:Te_x$ (x=0.002-0.04) 박막의 XRD 분석결과 Te 도핑량을 증가시킬수록 반폭치(FWHM)가 증가함을 알 수 있었다.
2. 온도 77K에서 PL 특성으로부터, Te 원소를 미량 도핑함에 따라 발광세기는 약 100배 이상 높게 나타내었다. 또한 청색 및 녹색 발광을 확인할 수 있었으며, 각 발광의 origin은 단일 Te 원자 또는 Te_n (n≥2) 클러스터에 속박된 여기자에 의한 발광으로 사료된다.
3. 온도에 따른 PL 측정한 결과, 온도가 상승함에 따라 Te=0.2%의 경우 청색 발광(2.78 eV)이 지배적이었으며, Te=4%의 경우에는 녹색 발광(2.31 eV) 특성을 나타내었다.

참고문헌

[1] http://icat.snu.ac.kr:8000/ "백색LED 기술동향 News".

[2] D. Lee, A. Mysyrowicz, and A. V. Nurmikko, "Exciton Self-Trapping in ZnSe-ZnTe Alloys", Physical Review Letters, Vol. 58, No. 14, pp. 1475-1478, 1987.

[3] C.D. Lee, H.L Park, C.H. Chung, and S.K. Chang, "Free-exciton luminescence from $ZnSe_{1-x}:Te_x$", Phys. Rev. B, Vol. 45, pp. 4491-4493, 1992.

[4] J. L Merz, K. Nassau, and J. W. Shiever, "Pair Spectra and the Shallow Acceptors in ZnSe", Phys. Rev. B 8, pp. 1444-1452, 1973.

[5] H. C. Lee, T. Abe, M. Watanabe, Z. M. Aung, M. Adachi, T. Shirai, H. Yamada, S. Kuroda, H. Kasada, and K. Ando, "Efficient blue-green light-emitting diodes of ZnSSe:Te/ZnMgSSe DH structure grown by molecular-beam epitaxy", Journal of Crystal Growth, Vol. 214/215, pp. 1096- 1099, 2000.

[6] C. S. Yang, D. Y. Hong, C. Y. Lin, W. C. Chou, C. S. Ro, W. Y. Uen, W H. Lan, and S. L. Tu, "Optical Properties of the $ZnSe_{1-x}:Te_x$ epilayers grown by MBE", Tu, Journal of Applied Physics, Vol. 83, No. 5, pp. 2555-2559, 1998.

[7] D. S. Jiang, H. Jung, and K. Ploog, "Temperature dependence of PL from GaAs single and multiple quantum-well hetero-structures grown by MBE", Journal of Applied Physics, Vol. 64, No. 3, pp. 1371- 1377, 1988.

저 자 소 개

이홍찬 (李鴻燦)

1965년 1월생. 1989년 한국해양대학교 기관공학과 졸업. 1995년 한국해양대학교 대학원(전기제어공학 전공) 졸업(공학석사). 2000년 일본 Tottori Univ. 전기전자공학과 대학원 졸업(공학석사). 2003년 일본 Tottori Univ. 전기전자공학과 대학원(광전자공학 전공) 졸업(공학박사). 2003년 한국조선기자재연구원 선임연구원. 2004년 3월 - 현재 한국해양대학교 선박전자기계공학부 전임강사.