

GaAs(100) 기판에 대한 열에칭이 ZnTe 에피층에 미치는 영향

남성운 · 유영문 · 오병성 · 이기선 · 최용대* · 정호용**

충남대학교 물리학과
*목원대학교 물리학과
**여수대학교 물리학과
(1998년 7월 28일 접수)

Influence of the thermal preheating for the GaAs(100) substrate exerted on ZnTe epilayer

Sungun Nam, Young-Moon Yu, Byungsung O, Ki-Seon Lee,
Yong Dae Choi* and Ho-Yong Chung**

Department of Physics, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Department of Physics, Mokwon University, Taejeon 301-729, Korea

**Department of Physics, Yosun National University, Yosun 550-749, Korea

(Received July 28, 1998)

요 약 - 기판에 대한 열에칭이 에피층에 미치는 영향을 조사하기 위하여 ZnTe 에피층을 hot wall epitaxy (HWE)에 의하여 기판 온도 450~630°C에서 GaAs(100) 기판 위에 성장하여 에피층에 대한 이중 결정 곡선(DCRC)과 광발광(PL)을 측정하였다. ZnTe 에피층의 DCRC의 반치폭은 GaAs 기판의 열에칭 온도가 510°C와 590°C일 때 가장 작았다. 그러나 550°C 근처에서 반치폭 값들은 표면 원자들의 재구성에 의하여 증가하였다. 그리고 490°C 이하의 열에칭 온도에서는 산화막에 의하여 반치폭은 증가하였고, 또 610°C 이상에서는 표면 결함에 의하여 증가하였다. PL로부터 가벼운 양공 자유엑시톤 $X_{1,2,3}$ 과 2차 공명 라만선의 반치폭은 550°C 근처에서 증가하였다. 열에칭 온도가 증가함에 따라 Y-band의 세기와 GaAs 위의 산화막에 관련된 산소에 속박된 자유엑시톤(OBE) 피크의 세기는 일반적으로 감소하였다. 이러한 실험적인 결과로부터 GaAs 기판의 열에칭은 ZnTe 에피층에 영향을 주는 것으로 확인되었다.

Abstract - To investigate an influence of the thermal preheating for the substrates exerted on the heteroepilayers, the ZnTe epilayers are grown on the GaAs (100) at the substrate temperature of 450~630°C by hot wall epitaxy (HWE). For this purpose, double crystal rocking curve (DCRC) and photoluminescence (PL) are measured. The full widths at half maximum of DCRC are the smallest in the ZnTe epilayers grown on the GaAs thermally etched at around both 510°C and 590°C. However, at around 550°C they increase due to the reconstruction of the atoms in the surface. And they increase due to the oxide layer at below 490°C and due to the surface defects at above 610°C. From PL analysis, the full widths at half maximum of the light hole exciton $X_{1,2,3}$ and of the second-order Raman line increase at around 550°C. With the increasing preheating temperature, the intensities of Y-bands and of the oxygen bound exciton (OBE) peak related to an oxide layer on the GaAs surface generally decrease. From these experimental results, it's confirmed that the GaAs substrate thermally etched influences the ZnTe epilayers.

1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체의 이중접합구조 에피층 성장은 최근에 많은 관심을 끌어들였다. 그 중에서 ZnTe는 실온에서 에너지 띠틈가 2.26 eV, 격자상수가 6.1037 Å

이며 박막 성장시 p-형 특성을 갖는다[1]. ZnTe의 이러한 특성을 이용하여 가시광선 영역에 광전소자 제작에 응용하고자 많은 연구자들이 활발한 연구를 진행하고 있다. 이러한 응용을 위해서는 무엇보다 먼저 고품질의 에피층을 성장하는 것이 필수적이다. 따라서 성장 방법,

기판 물질의 선택, 성장 조건 등이 중요한 요인이 된다.

ZnTe 에피층은 molecular beam epitaxy(MBE)[2], metalorganic chemical vapor deposition(MOCVD)[1], atomic layer epitaxy(ALE)[3], hot wall epitaxy(HWE)[4, 5] 등의 여러 가지 방법으로 성장하고 있다. 특히 다른 에피층 성장 방법과는 달리 HWE는 원료 증발원과 기판 사이를 열벽부로 일정한 온도를 유지할 수가 있어 열역학적 평형상태에 가까운 조건에서 박막을 성장할 수 있도록 특별히 고안된 장치이다[6].

GaAs는 고품질, 큰면적, 경제적인 비용 등의 여러 가지 장점 때문에 ZnTe의 기판물질로 많이 사용되고 있다. 이와 같이 기판물질과 성장물질이 다른 이종접합의 경우 문제가 발생한다. 즉 두 물질 사이에 격자상수와 열팽창 계수가 다르기 때문이다. 그리고 에피층을 성장하기 전에 대개의 경우 기판 표면에 남아있는 잔여 불순물과 산화막을 제거하기 위해서 기판을 열에칭 한다. 격자부정합과 기판 표면상태가 에피층의 초기 성장 단계에서 결정핵 생성 조건을 결정하게 된다. 여기서 격자부정합 조건은 선택한 기판과 에피층에 따라 정해지지만 기판 표면상태는 열에칭 온도에 의하여 결정된다. 그러므로 고품질의 ZnTe 박막을 성장하기 위해서는 열에칭이 에피층에 어떤 영향을 미치는가에 대한 연구가 필요하다.

기판 열에칭이 에피층에 미치는 영향에 대하여 ZnSe/GaAs, CdTe/GaAs 등의 경우 비교적 많은 연구자들이 발표한 바 있다[7-11]. 그러나 ZnTe/GaAs는 열에칭에 대한 연구는 거의 되어 있지 않다[12].

본 논문에서는 HWE법으로 성장한 ZnTe 에피층에 GaAs 기판에 대한 열에칭이 어떤 영향을 미치는가에 대하여 설명할 것이다. 이를 위하여 이중 결정 요동 곡선(double crystal rocking curve, DCRC)과 광발광(photoluminescence, PL)을 측정하여 ZnTe 에피층의 결정성 및 광특성을 분석하여 비교 설명할 것이다.

2. 실험

HWE법으로 ZnTe 에피층을 Cr-도핑된 반절연 GaAs(100) 기판 위에 성장하였다. 최적 성장을 하기 위하여 1~3 Å/s의 성장률을 유지하였다. 성장 조건은 원료부와 열벽부 온도를 530°C로, 기판온도를 400°C로 하였다. 그리고 기판의 열에칭 온도의 변화만을 보기 위하여 원료부와 열벽부 온도는 그대로 유지하고 열에칭 온도만

450~630°C로 변화시켰다. ZnTe 원료로는 다결정 분말(5N)을 사용하였다. GaAs 기판은 TCE와 아세톤과 메탄올로 5분간씩 초음파 세척한 후 50~60°C의 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O=3:1:1 용액에서 1분간 에칭하고 흐르는 초순수로 충분히 행구었다. 그리고 Ar 가스로 불어 건조시킨 후 HWE 장치 내 기판 지지대에 놓았다. 이어서 단결정 박막을 성장하기 전에 GaAs 기판을 20분간 열에칭 하였다.

시료의 표면상태는 Nomarski 간섭현미경으로 관찰하였으며, 두께는 spectrophotometer의 반사 스펙트럼을 측정하여 구하였다. 그리고 GaAs 기판에 대한 열에칭이 ZnTe 에피층에 미치는 영향을 알아보기 위하여 DCRC와 PL을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 ZnTe 에피층의 구조적 특성

GaAs 기판을 열에칭하는 것은 화학적 에칭 후에도 기판 표면에 남아 있는 잔여 불순물과 산화막을 제거하기 위한 것이다. 그런데 이러한 목적으로 행하는 열에칭이 GaAs 기판의 표면상태에도 영향을 미치게 된다. 기판과 성장물질이 서로 다른 이종구조의 단결정 박막 성장시 성장물질의 결정핵생성 조건은 기판물질과 성장물질의 격자상수 차이로 인한 격자부정합과 기판의 표면상태에 따라 결정된다. 따라서 GaAs 기판 위에 성장하는 여러 종류의 단결정 박막들의 초기성장은 기판의 열에칭 온도에 큰 영향을 받을 것으로 보인다. 이러한 초기성장 조건들로 인하여 성장되는 단결정 박막의 결정성도 영향을 받을 것이다. ZnTe/GaAs 이종구조에서 ZnTe의 결정핵생성은 ZnTe($a_0=6.1037 \text{ \AA}$)와 GaAs($a_0=5.6538 \text{ \AA}$)의 격자상수 차이로 인한 높은 격자부정합($f=(a_{\text{substrate}} - a_{\text{layer}})/a_{\text{layer}} = -7.4\%$)과 GaAs 기판의 표면상태로부터 영향을 받을 것으로 보인다. 이 두 요인중 격자부정합에 의한 것은 이미 정해져 있어서 인위적으로 변화시킬 수 없다. 그러나 ZnTe 단결정 박막 성장 전에 행하는 열에칭은 선택한 온도에 따라 기판의 표면상태를 인위적으로 변화시킬 수 있기 때문에 열에칭 온도를 결정하는 것이 1차적인 주요변수가 된다. 이러한 영향을 확인하기 위하여 ZnTe 박막의 구조적, 광학적 특성들이 열에칭 온도에 따라 어떻게 변하는지를 알아보아야 한다.

먼저 기판의 열에칭이 ZnTe 박막의 구조적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 DCRC를 측정하였다. Fig. 1은 ZnTe 단결정 박막에 대한 GaAs 기판의 열에칭

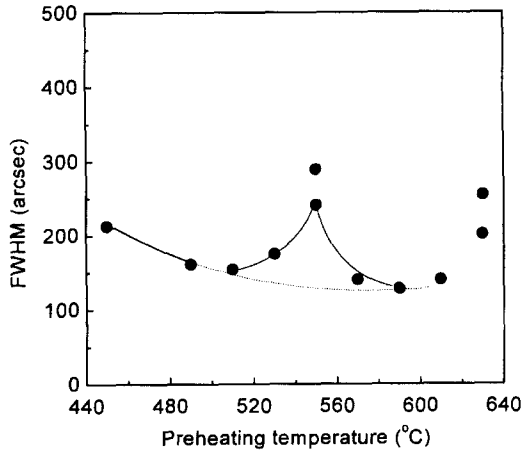


Fig. 1. The thermal preheating temperature dependence of the FWHM of the DCRC. A dotted line shows the influences due to the oxide layer.

온도와 DCRC 반치폭과의 관계를 보여준다. 열에칭 온도가 증가함에 따라 DCRC의 피크 형태는 반치폭이 좁아지며 세기는 강해진다. 그러나 610°C 이상의 온도가 되면 반치폭이 넓어지면서 세기는 점점 감소한다. 오직 열에칭 온도 변화에 따른 영향만을 확인하기 위하여 성장조건들은 이미 발표한 바 있는 최적성장 조건에 고정하였으며, 두께가 5~6 μm 정도인 시료들만 사용하였다 [4]. 그리고 이 시료를 전부가 반치폭이 250 arcsec 이하들로 결정성이 상당히 우수하다는 것을 알 수 있다. 그림과 같이 열에칭 온도가 510°C와 590°C일 때 반치폭이 가장 작았으며, 그 이상이거나 이하의 온도에서는 반치폭이 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 특이하게도 550°C 부근에서는 반치폭이 커져서 하나의 피크 형태를 이루고 있음을 볼 수 있다. 이처럼 열에칭 온도가 성장한 에피층의 DCRC 반치폭을 상당히 크게 변화시킨다는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 알려져 있듯이 에피층을 성장하기 전에 기판(Si, GaAs, GaP 등)을 열에칭하는 1차적 목적은 화학적인 방법으로 에칭한 후에도 기판 표면에 남아있을지도 모르는 산화막을 제거하는데 있다. 이러한 목적으로 행하는 열에칭이 기판 표면에 존재하는 산화막 제거뿐만 아니라 기판 자체의 표면상태에도 영향을 주는 것으로 보인다. 따라서 실험적으로 확인한 GaAs 기판의 열에칭 온도에 따른 ZnTe 에피층의 DCRC 반치폭에 대한 변화를 설명하는 데는 산화막과 기판 표면상태에 의한 것 두 가지로 나누어서 살펴보는 것이 합리적이라 본다.

먼저 GaAs 기판 표면에 존재하는 산화막이 ZnTe 에피층에 미치는 영향을 살펴보자. R. Korenstein 등은 CdTe/GaAs에서 열에칭 온도가 400~520°C일 때 산화막은 완전히 제거되지 않으나 열에칭 온도가 증가함에 따라 에피층의 결정성은 점차적으로 좋아지며, 580~610°C일 때 산화막은 완전히 제거된다고 하였다[11]. C. E. C. Wood 등은 GaAs(100) 기판은 560°C 정도의 온도에서 산화막이 완전히 제거가 되며 이때 RHEED 패턴은 (2×4)의 GaAs-As rich 표면상태를 나타낸다고 보고하고 있다[13]. 이러한 사실로부터 GaAs 기판 위에 존재하는 산화막은 열에칭 온도가 증가함에 따라 점차적으로 많이 제거된다는 것을 알 수 있다. 그리고 아마도 560°C 이상의 고온이 되면 산화막은 완전히 제거된다고 볼 수 있다. 그러므로 그림의 DCRC 반치폭의 변화에서 산화막에 의한 영향은 점선과 같이 나타낼 수 있다고 본다. 즉 열에칭 온도가 점차적으로 증가하게 되면 산화막이 제거되는 정도(양)가 좋아지기 때문에 결국 DCRC 반치폭은 점차적으로 작아진다. 그리고 열에칭 온도가 450~490°C에서 온도가 낮아질수록 반치폭이 증가하는 것은 산화막의 원인 때문이며 560°C 이상이 되면 산화막은 완전히 제거가 된다고 볼 수 있다.

다음은 GaAs 기판이 열에칭에 의해 영향을 받을 때 기판의 표면상태가 ZnTe 에피층에 미치는 변화를 보자. 본 연구에 사용한 GaAs(100) 기판은 50~60°C 온도의 3H₂SO₄:H₂O₂:H₂O 용액에서 1분간 화학적 에칭을 하였다. 이와 같은 화학 에칭용액을 사용하였을 때 GaAs 기판은 As-rich 표면을 보인다고 알려져 있다[10]. 따라서 열에칭 전에 GaAs 기판 표면은 아마도 화학적 에칭으로 인하여 As-rich 표면으로 구성되어 있다고 여겨진다. 또한 Ga이나 As 등과 같은 원자들을 흘려주지 않은 분위기에서 GaAs(100) 기판을 590°C로 가열하면 기판 표면이 GaAs(100) (2×4)As 상태에서 GaAs(100) c(8×2) Ga 상태로 표면 재구성이 된다고 알려져 있다[13]. 뿐만 아니라 GaAs 기판을 550°C 이상으로 가열시 As-rich 표면이 Ga-rich 표면으로 변하며 이러한 변화는 RHEED 패턴을 관측하여 (1×1) GaAs-As 표면이 (3×1) GaAs-Ga 표면으로 재구성되는 것을 확인하고 있다[10,14]. 그리고 K. Hingerl 등은 GaAs 기판 위에 ZnSe 에피층을 성장할 때 열에칭 온도가 600°C 정도가 되면 GaAs 표면이 Ga-terminate 표면으로 바뀌어져 ZnSe/GaAs 계면에 GaSe 층이 형성되고, 그 이상의 온도에서는 이러한 Ga-terminate 표면이 파괴되기 때문에 GaAs 기판의 표면상

태도 원자적으로 평탄하지 않게 된다고 보고하고 있다. 즉 GaAs 기판에 높은 열에칭 온도로 인하여 표면 결함들이 생성된다고 보았다.

위에서 살펴 본 실험적 사실을 가지고 열에칭 온도 때문에 기판표면 상태가 에피층의 DCRC 반치폭 변화에 미치는 영향을 다음과 같이 설명할 수 있다. Fig. 1(a)에서 510°C와 590°C 부근에서 DCRC 반치폭이 가장 작다는 것은 ZnTe 에피층의 결정성이 다른 온도에서 열에칭한 것보다 좋다는 것을 말한다. 즉 기판 표면상태가 성장하는 에피층에 영향을 준다고 볼 때 에피층의 결정성이 좋다면 마찬가지로 기판의 표면상태 및 결정성도 좋다고 볼 수 있다. 따라서 GaAs 기판을 510°C에서 열에칭 하였을 때 기판 표면은 안정한 As-rich 표면상태를 가질 것이고, 610°C에서는 Ga-rich 표면상태를 가질 것으로 여겨진다. 그리고 ZnTe 에피층의 DCRC 반치폭이 열에칭 온도가 550°C 부근에서 커지므로 에피층의 결정성이 좋지 않음을 알 수 있다. 여기에서 에피층의 결정성에 영향을 줄 수 있는 것은 기판의 표면상태 밖에 없으므로 결국은 이 열에칭 온도 부근에서는 GaAs 기판의 표면상태가 좋지 않은, 즉 불안정한 것으로 볼 수 있다. 앞에서도 확인하였듯이 열에칭 온도가 510°C와 590°C 부근에서 GaAs 기판이 As-rich 상태에서 Ga-rich 상태로 표면 재구성이 일어나기 때문에 그 중간 온도인 550°C 부근은 510°C의 As-rich 상태에서 590°C의 Ga-rich 상태로 기판 표면이 바뀌어 가는 과정으로 볼 수 있다. 따라서 550°C 부근의 온도영역은 As-rich 표면이 Ga-rich 표면으로 변화하는 과정에서 일어나는 불안정한 상태일 것이며, 이러한 GaAs 기판의 표면 불안정상태가 성장한 에피층의 결정성에도 나쁜 영향을 줄 것으로 여겨진다. 그리고 610°C 이상에서 반치폭이 커지는 것은 안정한 Ga-terminate 표면상태가 파괴되어 원자적으로 평탄하지 못하기 때문에 생성되는 표면결함의 영향으로 여겨진다.

3.2 ZnTe 에피층의 광학적 특성

Fig. 2는 열에칭 온도 490°C, 550°C, 590°C에서 GaAs 기판을 열에칭한 후에 성장한 ZnTe 에피층에 대한 PL 스펙트럼이다. 열에칭 온도에 관계없이 에너지 띠틈 근치(NBE)의 발광이 깊은 준위들에 의한 발광(DAP)과 Y-band와 산소에 포획된 자유엑시톤(OBE)에 의한 발광보다 상대적으로 세기가 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 또한 에너지 띠틈 근치에서는 자유엑시톤과 속박엑시톤들

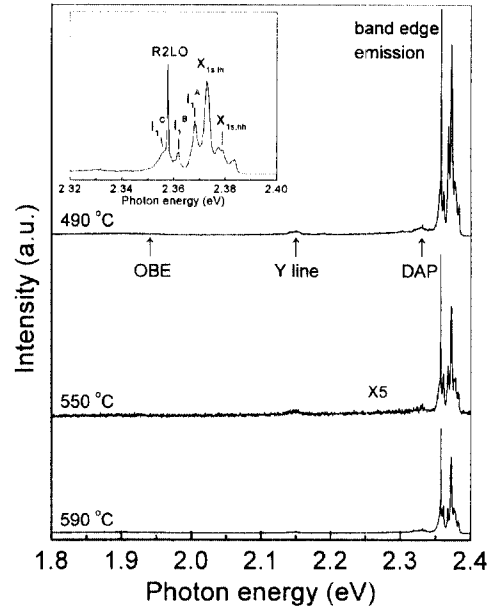


Fig. 2. Photoluminescence spectra of the ZnTe epilayers grown on the GaAs substrates thermally etched at 490°C, 550°C and 590°C, respectively. The inset shows the near-gap excitonic emission peaks.

이 뚜렷하게 분리가 되고 자유엑시톤이 속박엑시톤보다 세기가 상대적으로 더 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 자유엑시톤과 속박엑시톤들에 대한 자세한 논의는 다른 곳에서 하였다[4]. 여기서는 2.3678 eV, 2.3728 eV, 2.3588 eV의 중성엑셉터에 속박된 엑시톤 피크들 중에서 ZnTe 에피층 성장시 GaAs 기판으로부터 확산된 As 원자와 관련된 것으로 알려진 2.3678 eV의 I_1^A 에 대하여 자세히 논의할 것이다[15]. 벌크 ZnTe에서 As 원자와 관련된 발광 피크의 에너지는 2.375 eV이다[16,17]. I_1^A 이 ZnTe 에피층에서 벌크 값보다 7.2 meV 정도 낮은 에너지 쪽에서 나타나는 것은 GaAs 기판과 ZnTe 에피층 사이에 열팽창계수 차이에 의한 인장스트레인 효과 때문이다[15]. 2.3728 eV에 가벼운 양공 자유엑시톤과 비교하여 구한 엑시톤의 결합에너지는 5.0 meV이다. I_1^A 의 이온화 에너지는 다음과 같은 식으로부터 얻을 수 있다[18].

$$E(I_1^A) = E_g - E_{cx} - 0.07 E_A \quad (1)$$

여기서 $E(I_1^A)$ 는 중성엑셉터의 에너지 위치를 말하고 E_g 는 ZnTe 에피층의 에너지 띠틈이다. 그리고 E_{cx} 는 자유엑시톤의 결합에너지이고 E_A 는 엑셉터의 이온화 에너지이다. 본 실험으로부터 구한 9 K에서 가벼운 양공

의 자유엑시톤 에너지 띠간격 $E_g=2.3855$ eV와 자유엑시톤의 결합에너지 12.7 meV를 가지고 계산한 I_1^A 의 이온화에너지 E_A 는 71 meV로 일반적으로 알려져 있는 As 원자의 이온화 에너지 73.5 meV와 거의 일치한다[19]. 이러한 논의로부터 2.3678 eV의 I_1^A 발광 피크가 ZnTe 에피층 성장시 GaAs 기판으로부터 확산되어 온 As 원자에 속박된 엑시톤 피크임을 확인하였다.

GaAs 기판과 ZnTe 에피층의 격자상수 차이로 인하여 계면에 근처에 광범위하게 분포한 격자부정합 전위결합들에 의해 발광하는 것으로 알려진 Y-band는 에너지 띠간격 근처의 발광에 비해 세기가 너무 작아 구별하기가 어렵다.

Fig. 3(a)는 열에칭 온도에 따른 자유엑시톤과 속박엑시톤의 에너지 위치의 변화이다. 각각의 발광 피크들의 에너지 위치는 거의 변하지 않고 일정하다. 다만 550°C 부근에서 약간 높은 에너지 쪽으로 이동하고 630°C에서는 낮은 에너지 쪽으로 이동할 뿐이다. 630°C에서 각 피크의 위치가 낮은 에너지 쪽으로 이동하는 것은 아마도 열에칭 온도가 너무 높아서 GaAs 기판 표면이 받은 열적 스트레인이 그 위에 성장되는 에피층에 영향을 주는 것으로 여겨진다. Fig. 3(b)는 열에칭 온도에 따른 가벼운 양공 자유엑시톤 $X_{1s, lh}$ 과 2차 공명라만선인 R2LO의 반치폭의 변화이다. Fig. 3(b)에서 $X_{1s, lh}$ 과 R2LO의 반치폭은 약 2.5 meV와 0.5 meV로 상당히 작아 에피층의 결정성이 좋다는 것을 알 수 있다. 그러나 특이하게도 열에칭 온도가 550°C일 때 반치폭은 급격하게 증가하였다가 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과로부터 이 열에칭 온도에서 ZnTe 에피층의 결정성이 다른 열에칭 온도에 비해 상대적으로 좋지 않다는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4(a)는 열에칭 온도에 따른 I_1^A 피크와 $X_{1s, lh}$ 피크의 세기의 비를 보여준다. Fig. 4(a)에서 세기의 비는 전체적으로 열에칭 온도가 증가할수록 점차적으로 감소하는 경향을 보인다. 그러나 열에칭 온도 550°C 부근에서 세기의 비가 증가하다 다시 감소한다. 즉 GaAs 기판을 550°C에서 열에칭하였을 때 ZnTe 에피층에서 As 원자와 관련된 PL 피크의 세기가 커짐을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 열에칭 온도에 따른 I_1^A 의 반치폭의 변화이다. 열에칭 온도가 550°C에서 I_1^A 의 반치폭이 증가하였다가 감소한다는 것을 확인할 수 있다. 즉 열에칭 온도 550°C 부근에서 I_1^A 이 다른 발광 피크들에 비해 세기도 증가하였고 반치폭도 커졌다는 것이다. 이러한 실험 결과는 앞에서

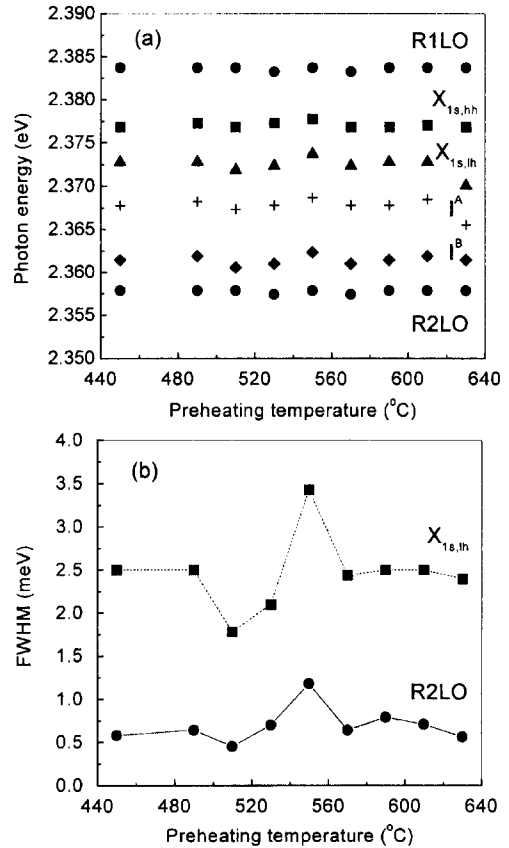


Fig. 3. (a) The preheating temperature dependence of the position for the free exciton and the bound exciton peak energy and the preheating temperature dependence of the variation of the FWHM for the light hole exciton of $X_{1s, lh}$ and the second-order Raman line (R2LO).

설명한 바 있는 열에칭 온도에 따른 DCRC 반치폭의 변화에서 일치한다. 즉 GaAs 기판은 열에칭 온도 550°C 부근에서 표면상태가 열에너지를 받아 As-rich 상태에서 Ga-rich 상태로 표면 재구성이 완전히 이루어지기 전에 아주 불안정한 상태로 볼 수 있다. 그러므로 GaAs 기판 표면에 As 원자들은 ZnTe 성장시 에피층으로 쉽게 확산할 수 있도록 불안정한 상태로 존재할 것이다. 이러한 가정이 실험 결과와 아주 잘 맞는 것을 알 수 있다. 그리고 열에칭 온도가 증가할수록 I_1^A 의 세기가 감소하는데 이는 GaAs 기판에 대한 열에칭 온도가 높아지면 기판 표면이 Ga-rich 상태로 변하기 때문으로 보인다.

이종구조의 에피층 성장시 기판과 성장물질 사이의 계면 근처에서 격자부정합에 의한 많은 전위결합들이 생겨난다. 이와 같은 구조적 결함들은 에피층의 광학적

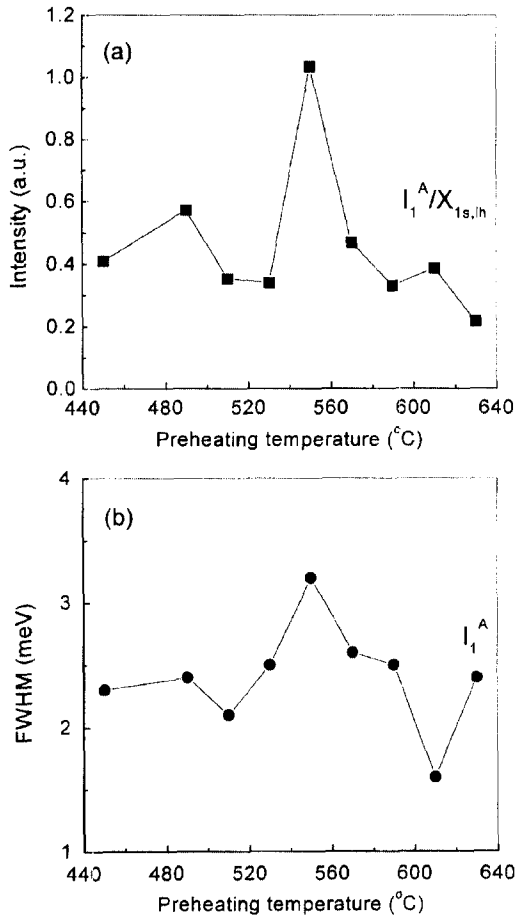


Fig. 4. (a) The preheating temperature dependence of the intensity ratio of I_1^A to $X_{1s,h}$ and (b) the preheating temperature dependence of the FWHM variation of I_1^A peak.

특성에 크게 영향을 미친다. 이런 결함들과 관련된 발광을 Y-band라 한다. 이 Y-band는 다른 II-VI족 화합물 반도체인 CdTe나 ZnSe 등의 에피층에서도 관측된다[20, 21]. CdTe와 ZnSe에서 Y-band는 에너지 시간격 밀 약 130 meV와 220 meV에서 나타난다. A. Naumov 등은 MOVPE 법으로 성장한 ZnTe/GaAs 박막의 Y-band에 대해 발표한 바 있다. 이들은 ZnTe에서 Y-band가 Y_1 과 Y_2 로 분리되어 나타나며 박막의 두께와 측정온도에 의존적이라고 보고하고 있다[22]. 즉 두께가 증가하면 Y_1 의 세기가 Y_2 보다 커지며 측정온도가 증가함에 따라서 Y_1 이 훨씬 빨리 사라진다고 하였다.

Fig. 5(a)는 2.2~1.8 eV 영역의 PL 스펙트럼으로 열에칭 온도에 따른 Y-band와 OBE의 변화를 보여준다. 그

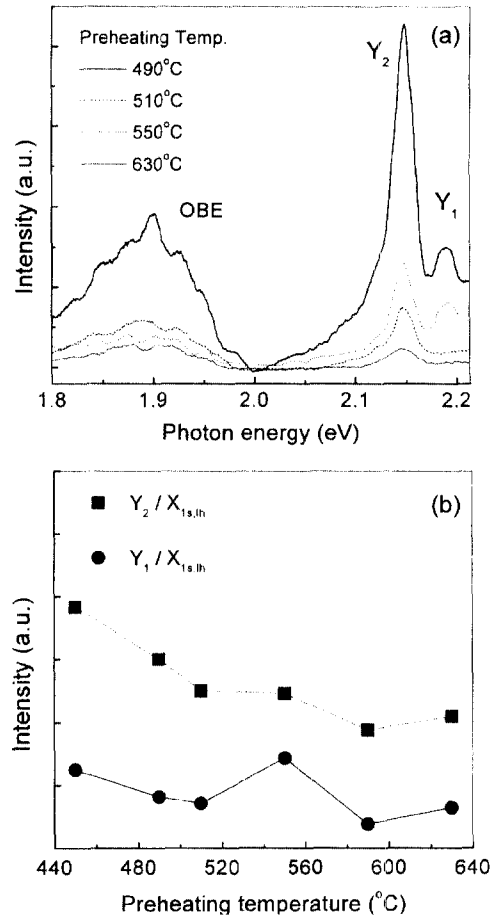


Fig. 5. (a) The thermal preheating temperature dependence of the PL spectra for Y-bands and the OBE peaks at 1.8~2.2 eV and (b) the thermal preheating temperature dependence of the ratios of the intensities of Y-bands to $X_{1s,h}$.

림에서 Y-band와 OBE의 세기는 열에칭 온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. Te 자리에 치환된 산소에 포획된 엑시톤인 OBE는 1.9860 eV[16]의 벌크 값보다 6.4 meV 만큼 낮은 에너지 쪽으로 이동한 1.9796 eV에서 발광하고 있다. 이와 같이 낮은 에너지 쪽으로 이동한 것은 앞서서도 설명한 바와 같이 열적 인장 스트레인의 결과 때문이다. Fig. 5(a)에서 열에칭 온도가 증가할수록 OBE 발광이 감소하는 경향은 화학적 에칭 후에도 GaAs 기판에 남아있는 잔여 산소가 열에칭 온도가 증가함에 따라 서서히 보다 더 많이 제거된다고 설명한 DCRC 결과와 일치한다.

Fig. 5(b)는 열에칭 온도에 따른 Y-band와 $X_{1s,h}$ 의 세기

의 비를 보여준다. Fig. 5(b)에서 세기의 비는 전체적으로 열에칭 온도가 증가하면 감소한다. 그러나 550°C 근처에서 약간 증가하는 경향을 보인다. 이것은 열에칭에 대한 DCRC 결과와 일치함을 알 수 있다. 즉 열에칭 온도가 증가함에 따라 DCRC 반치폭은 전체적으로 점차 작아지며 550°C 부근에서만 특이하게 증가하는 결과와 일치함을 알 수 있다. 또한 ZnTe/GaAs 계면 근처에서 광범위하게 분포한 전위결합들과 Y-band가 관련이 있음을 확인하는 결과이다.

4. 결 론

HWE법으로 450~630°C로 열에칭한 GaAs 기판 위에 ZnTe 에피층을 성장하였다. 성장된 시료들은 DCRC를 측정하여 ZnTe 에피층의 결정성을 확인하였다. 열에칭 온도가 510°C와 590°C에서 ZnTe 에피층의 DCRC 반치폭은 가장 작았으며 550°C 부근에서 반치폭은 급격하게 증가하였다가 감소하였다. 490°C 이하에서 반치폭이 증가하는 것은 산화막 때문이었으며 610°C 이상에서 반치폭의 증가는 Ga-terminate 표면이 파괴되면서 생성된 표면 결합 때문이었다. 그리고 열에칭 온도 550°C에서 DCRC 반치폭이 증가하는 것은 GaAs 기판이 510°C일 때의 As-rich 표면상태가 610°C의 Ga-rich 표면상태로 표면 재구성이 일어나는 과정의 불안정한 표면상태 때문으로 보인다. 이러한 DCRC 결과는 PL 측정결과와 일치한다. 자유엑시톤 X_{1sb} 와 2차 공명라만선인 R2LO로의 반치폭이 550°C 부근에서 증가하였다가 감소한다는 것은 ZnTe 에피층의 결정성이 550°C의 열에칭 온도 부근에서 좋지 않다는 것을 말한다. 그리고 GaAs 기판으로부터 확산된 것으로 보이는 As 원자에 의한 엑시톤 발광 분석 결과 열에칭 온도 550°C 부근에서 발광세기와 반치폭이 모두 증가하였다. 또한 깊은 준위의 Y-band의 세기는 열에칭 온도가 증가할수록 감소하였으나 550°C 부근에서 다소 증가하는 경향을 보였다. GaAs 기판 표면에 산소와 관련된 OBE의 세기는 열에칭 온도가 증가할수록 감소하였다. 이러한 실험결과로부터 ZnTe 에피층은 GaAs 기판의 열에칭에 의한 영향을 받고 있음이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 목원대학교 학술연구조성비의 지원으로 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. G. S. Tompa and C. J. Summers, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 903 (1992).
2. F. Iida, N. Takojima, K. Imai and K. Kumazaki, *phys. stat. sol. (a)* **139**, 531 (1993).
3. S. Dosho, Y. Takemura, M. Konagai and K. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **66**, 2597 (1989).
4. Sungun Nam, Jongkwang Rhee, Byungsoo O, Ki-Seon Lee, Yong Dae Choi, Gyung-Nam Jeon and Choon-Ho Lee, *J. Cryst. Growth* **180**, 47 (1993).
5. Sungun Nam, Jongkwang Rhee, Byungsoo O, Ki-Seon Lee and Yong Dae Choi, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, 82 (1998).
6. A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films* **49**, 3 (1978).
7. K. Hingerl, H. Sitter, D. J. As and W. Rothmund, *J. Cryst. Growth* **101**, 180 (1990).
8. S. Akram, H. Ehsani and I. B. Bhat, *J. Cryst. Growth* **124**, 628 (1992).
9. N. Otsuka, L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor, S. Datta, R. N. Bicknell and J. F. Schetzina, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 860 (1985).
10. J. P. Faurie, C. Hsu, S. Sivanathan and X. Chu, *Surface Science* **168**, 473 (1986).
11. R. Korenstein and B. MacLeod, *J. Cryst. Growth* **86**, 382 (1988).
12. E. Abramoff, K. Hingerl, A. Pesek and H. Sitter, *Semicond. Sci. Technol.* **6**, A 80 (1991).
13. C. E. C. Wood, K. Singer, T. Ohashi, L. R. Dawson and A. J. Noreika, *J. Appl. Phys.* **54**, 2732 (1983).
14. A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.* **47**, 2841 (1976).
15. Y. Zhang, B. J. Skromme and F. S. Turco-Sandroff, *Phys. Rev.* **46**, 3872 (1992).
16. M. Ekawa, Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki, *J. Cryst. Growth* **93**, 667 (1988).
17. H. Venghaus and P. J. Dean, *Phys. Rev. B* **21**, 1596 (1980).
18. T. Taguchi, S. Fujita and Y. Inuishi, *J. Cryst. Growth* **45**, 204 (1978).
19. O. Madelung, M. Schultz and H. Weiss, *Numerical Data and Function Relationships in Science and Technology* (Eds.), (Springer, Berlin, 1982) Vol. 17.
20. S. Fuji, T. Terada, Y. Fujita and T. Iuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L 1712 (1989).
21. T. Taguchi, T. Kusao and A. Hiraki, *J. Cryst. Growth* **72**, 46 (1985).
22. A. Naumov, K. Wolf, T. Reisinger, H. Stanzl and W. Gebhardt, *J. Appl. Phys.* **73**, 2581 (1993).