

Hot-wall epitaxy에 의한 Zn-chalcogenide 에피층의 성장 및 구조적 특성

유영문 · 남성운 · 이종광 · 오병성 · 이기선 · 최용대* · 이종원**

충남대학교 물리학과, *목원대학교 물리학과, **대전산업대학교 재료공학과
(1999년 7월 15일 접수)

Growth of Zn-chalcogenide epilayers by hot-wall epitaxy and their structural properties

Young-Moon Yu, Sungun Nam, Jongkwang Rhee, Byung-sung O,
Ki-Seon Lee, Yong Dae Choi,* and J. W. Lee**

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

*Department of Physics, Mokwon University, Taejeon 302-729

**Department of Materials Engineering, Taejeon National University of Technology, Taejeon 300-717

(Received July 15, 1999)

요 약 - 열벽적층성장법으로 ZnS 및 ZnTe 단결정 박막을 GaAs(100)와 GaP(100) 기판에 성장하였다. 성장한 박막의 방향성 및 결정성을 알아보기 위하여 X-ray 회절과 이중 결정 요동 곡선(DCRC)을 측정하였다. 성장한 박막은 (100) 방향의 zinc-blende 구조를 갖는 단결정임을 알았다. ZnTe 단결정 박막은 93 arcsec의 아주 좋은 DCRC 반치폭 값을 얻었고 ZnS 단결정 박막도 매우 양호한 결과를 얻었다. 두께에 따른 DCRC 반치폭의 변화로부터 단결정 박막 내에 남아있는 스트레인은 격자부정합에 의한 영향뿐만 아니라 열팽창계수 차이에 의한 것도 있음을 알았다.

Abstract - ZnS and ZnTe epilayers were grown on GaAs(100) and GaP(100) substrates by hot-wall epitaxy. X-ray diffraction revealed that the epilayers have zinc-blende structure and were grown in (100) direction. The small values of the full width at half maximum (FWHM) of double crystal rocking curve (DCRC) showed high quality of the epilayers. From the thickness dependence of the FWHM of DCRC, the strain remaining in films is found to be due to the thermal expansion difference as well as due to the lattice mismatch.

1. 서 론

ZnTe와 ZnS는 zinc-blende 구조의 직접 천이형 물질로 격자상수가 6.1037 Å와 5.4093 Å이고 에너지 띠 간격은 2.26 eV와 3.73 eV(300 K)이다 [1]. 이처럼 넓은 에너지 띠 간격 때문에 ZnTe와 ZnS는 청록색 영역의 광소자 및 자외선 감지소자로의 응용 가능성이 높아 폭넓게 연구하고 있으며 [2], 다양한 저온 성장법으로 고품질의 박막을 성장하려하고 있다. 박막성장은 주로 분자선 에피택시(MBE)법 [3, 4], 유기금속 화학증착(MOCVD)법 [5, 6], 원자층 에피택시(ALE)법 [7], 열벽적층성장(hot-wall epitaxy, HWE)법 [8, 9] 등을 이용하고 있다. ZnTe와

ZnS 단결정 박막성장시 주로 GaAs 기판을 사용하고 있으며 GaP와 Si 기판 등도 사용한다. 그러나 기판과 성장 물질이 서로 다른 이종접합 구조에서는 필연적으로 존재하는 몇 개의 불일치하는 성질들에 의하여 박막의 결정성에 많은 영향을 받는다. 표 1은 본 연구에 사용한 기판과 성장 물질의 격자상수 및 열팽창계수를 나타낸다. 두께에 따른 박막의 성장과정은 초기성장에서 격자부정합 스트레인($f = (a_{\text{substrate}} - a_{\text{layer}}) / a_{\text{layer}}$)에 의하여 기판의 격자에 맞춰서 성장하는 결맞는(coherent) 성장을 한다. 임계두께(critical thickness)를 지나면서 격자 내에 전위결함이 생성되면서 격자부정합 스트레인이 이완된다. 격자 이완은 초기에는 급격하게 일어나고, 박막의 두께가 증

표 1. 기판과 성장물질에 대한 격자상수와 열팽창계수.

| | 격자상수(Å) | 열팽창계수($\times 10^{-6}/K$) |
|------|---------|-----------------------------|
| ZnTe | 6.1037 | 8.3 |
| ZnS | 5.4093 | 6.7 |
| GaAs | 5.6537 | 5.7 |
| GaP | 5.4505 | 4.7 |

가함에 따라 감소하여 완전히 이완되어 박막의 격자상수는 결정 본연의 격자상수와 같게 될 것이다. 격자 이완이 시작되면서 생기는 전위결함은 격자 이완 초기에 급격하게 생성되지만 어느 정도 이완이 이루어지면 급격하게 감소하여 포화된다. 이것은 박막의 결정성을 나타내는 DCRC의 반치폭에 커다란 영향을 주어 격자 이완 초기에 큰 반치폭을 보이고 두께가 증가함에 따라 작아져 포화된다. 따라서 두께에 따라 DCRC 반치폭이 감소하는 기울기는 임계두께에서 멀어질수록 완만해진다. Matthew를 비롯한 몇몇 연구자들 [10-12]이 이러한 격자 부정합 스트레인에 대한 문제를 연구하여 왔다.

본 연구에서는 HWE법으로 기판온도와 두께를 변화시키면서 ZnTe/GaAs, ZnS/GaAs, 그리고 ZnS/GaP 단결정 박막을 성장하여 최적성장 조건을 알아보았다. X-ray 회절(XRD)로 결정방향 및 구조를 알아보고, DCRC로 결정성을 알아보았다. 그리고 여러 기판 위에 성장한 단결정 박막의 기판온도 및 두께에 따른 DCRC 반치폭의 변화를 비교하여 반치폭의 변화에 영향을 주는 요인들을 알아보았다.

2. 실험방법

ZnTe와 ZnS 단결정 박막은 HWE법으로 성장하였다. 기판으로는 Cr-도핑된 반절연 GaAs(100)와 반절연 GaP(100)를 사용하였다. GaAs 기판은 TCE, 아세톤, 메탄올 용액 속에서 각각 5분씩 초음파 세척한 다음 50~60°C의 $3H_2SO_4 + 1H_2O_2 + 1H_2O$ 용액 속에서 1분간 화학에칭하고 초순수로 충분히 행구었다. GaP 기판은 $1HNO_3 + 1HCl$ 용액속에서 3분간 에칭하였고 나머지 세

표 2. ZnTe와 ZnS 단결정 박막의 성장조건 및 임계두께.

| | 원료부 온도(°C) | 열벽부 온도(°C) | 기판 온도(°C) | 임계 두께(Å) |
|-----------|------------|------------|-----------|------------|
| ZnTe/GaAs | 480~530 | 480~530 | 300~440 | 15 [18] |
| ZnS/GaAs | 660~720 | 560~600 | 250~420 | 10~60 [19] |
| ZnS/GaP | 700 | 570 | 200~420 | 350 [20] |

척과정은 GaAs의 경우와 동일하게 하였다. 이어서 Ar 가스로 불어 건조시킨 후 HWE 장치의 기판 지지대에 놓았다. 그리고 단결정 박막을 성장하기 전에 화학에칭 후에도 기판 표면에 남아 있을 잔여불순물 및 산화막을 제거하기 위하여 열 에칭(preheating)을 하였다. 열 에칭은 GaAs 기판의 경우 590°C, GaP 기판의 경우 620°C에서 행하였다. 성장시 원료부, 열벽부와 기판의 온도는 표 2에 나타내었으며, 최적성장 조건은 ZnTe/GaAs 경우 기판온도 400°C, 열벽부와 원료부 온도 530°C이었고, ZnS/GaAs 경우 기판온도 400°C, 열벽부 온도 570°C, 원료부 온도 700°C이었으며, ZnS/GaP 경우는 기판온도 300°C일 때 최적성장 하였다.

성장한 단결정 박막의 표면상태는 Nomarski 간섭현미경으로 관찰하였으며, 두께는 spectrophotometer로 반사 스펙트럼을 측정하여 구하였다. 그리고 성장한 박막의 구조와 결정성을 알아보기 위하여 X-ray 회절과 이중 결정 요동 곡선을 측정하였고, 조성비를 확인하기 위하여 Rutherford back-scattering spectrometry(RBS)를 측정하였다. 측정된 결과 ZnS와 ZnTe 단결정 박막에 대하여 Zn:Te와 Zn:S의 조성비는 거의 1:1 비율로 화학양론(stoichiometric)적으로 안정하였고, 기판온도나 두께에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다 [8, 9].

3. 결과 및 고찰

그림 1은 기판온도에 따른 ZnTe와 ZnS 단결정 박막

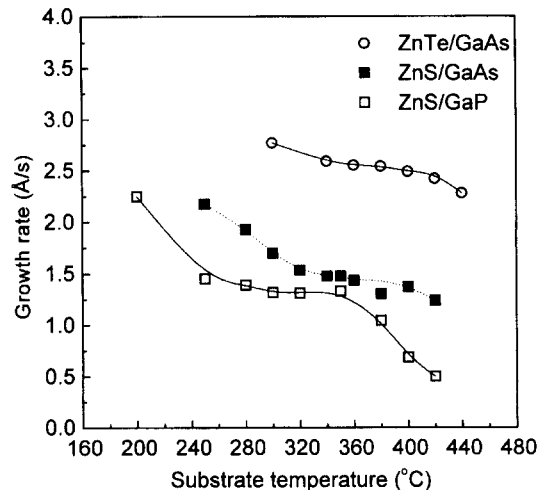


그림 1. 기판온도에 따른 ZnTe와 ZnS 단결정 박막의 성장률.

의 성장률을 나타낸다. ZnTe 박막의 경우 기판온도를 290~440°C로 변화시켰고 ZnS 박막의 경우 기판온도를 200~420°C로 변화시켰다. 전체적으로는 기판온도가 증가함에 따라 성장률은 감소하였다. GaAs 기판에서 성장한 ZnTe와 ZnS는 기판온도가 320°C 이하에서는 온도가 증가함에 따라 성장률이 감소하다가 320~400°C에서 거의 일정하고 400°C 이상에서는 성장률이 다시 감소함을 보인다. 그리고 GaP 기판에 성장한 ZnS의 성장률은 GaAs 기판에서의 경우와 다르게 250°C 이하에서 기판온도가 증가함에 따라 성장률이 감소하고, 250~360°C에서 거의 일정한 성장률을 보이고, 360°C 이상에서는 성장률이 급격하게 감소함을 보인다. 기판온도가 증가함에 따라 성장률이 낮아지는 것은 기판 표면에서 입사하는 분자들의 surface lifetime이 짧아지기 때문이고, 기판에 따라 성장률의 변화 영역이 다른 것은 흡착계수(sticking coefficient)가 기판에 따라 다르기 때문이다 [14]. 또한 원료부와 열벽부 온도가 동일한 조건일 때 기판에 따라 성장률이 다르게 나타났는데, 이는 기판 표면에 흡착되는 분자들 사이의 화학반응 같은 표면 운동학(surface kinetics) 차이 때문이다 [15]. 위의 결과들로부터 같은 기판 위에 다른 물질을 성장할 경우 성장률의 변화 경향은 거의 같은 온도 영역에서 변하는 것을 알 수 있고, 같은 물질을 다른 기판 위에 성장할 경우 성장률의 변화 경향은 서로 다른 온도 영역에서 변하는 것을 볼 수 있다. 이것은 성장하는 박막의 성질이 기판의 상태에 의하여 전적으로 지배받는다 것을 의미한다.

그림 2는 기판온도에 따른 ZnTe와 ZnS 단결정 박막

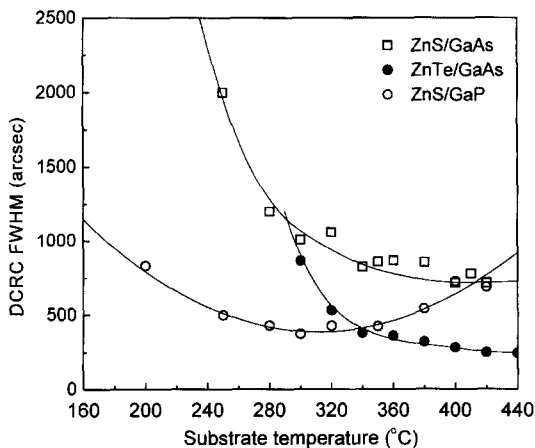


그림 2. 기판온도에 따른 ZnTe와 ZnS 단결정 박막들의 DCRC 반치폭.

들의 DCRC 반치폭을 나타낸다. 단결정 박막의 두께는 1~2 μm로 격자부정합 스트레인 거의 이완된 것으로 본다. GaAs 기판에 성장한 ZnS와 ZnTe 단결정 박막에서는 기판온도가 증가함에 따라 DCRC 반치폭이 급격하게 감소하다가 포화되어, 380°C 이상에서는 거의 변화 없이 일정한 값을 나타낸다. 이처럼 기판온도에 따른 DCRC 반치폭의 변화는 그림 1의 성장률 변화와 비슷한 경향을 보인다. 그리고 기판온도가 낮을 경우 성장률이 높아서 결정성이 나쁜 것으로 이해할 수 있다. 또한 전체적으로 ZnTe 단결정 박막의 결정성이 더 좋게 나타났는데, 이는 다음 장에서 설명하고자 하는 두께에 따른 결정성의 변화율이 ZnTe가 ZnS보다 더 급격하게 변하기 때문이다. ZnS/GaP 단결정 박막의 DCRC 반치

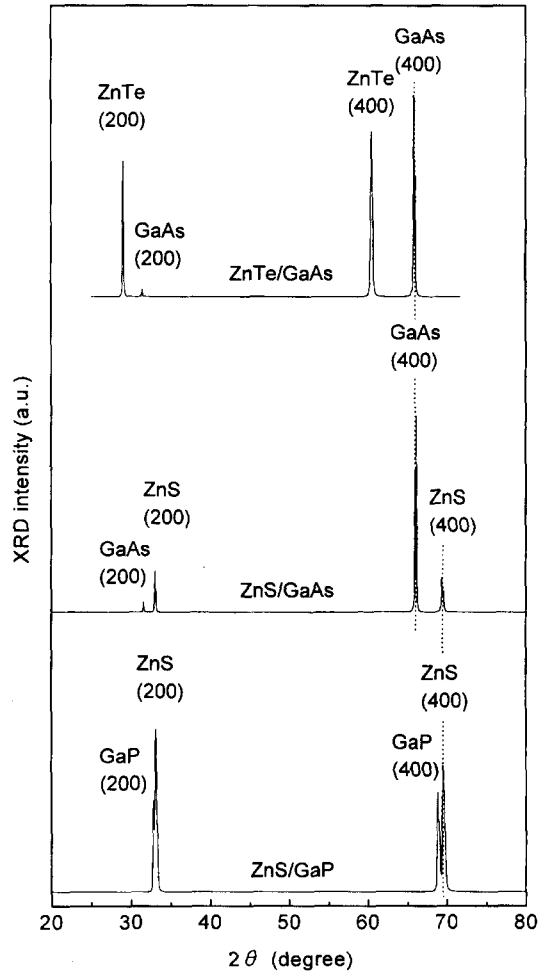


그림 3. ZnTe/GaAs, ZnS/GaAs와 ZnS/GaP 단결정 박막의 대표적인 DCRC 스펙트럼.

폭은 기판온도가 증가함에 따라 감소하여 300°C 근처에서 최소값을 나타내고, 360°C 이상에서 다시 증가한다. 이는 ZnS/GaAs 단결정 박막의 경우와 많은 차이를 보이는 것으로 그림 1에서 ZnS/GaP의 경우 기판온도가 360°C 이상일 때 성장률이 급격하게 감소하는 것과 관련이 있을 것으로 본다. 또한 GaP 기판에 성장한 ZnS가 GaAs 기판에 성장한 것보다 DCRC 반치폭이 전체적으로 작은 것을 볼 수 있는데, 이는 격자부정합 스트레인이 작은 ZnS/GaP 단결정 박막에서 스트레인이 이완되면서 생성된 격자결합들이 ZnS/GaAs의 경우보다 적기 때문이다.

그림 3은 ZnTe/GaAs, ZnS/GaAs, 그리고 ZnS/GaP 박막에 대한 대표적인 XRD 스펙트럼이다. XRD 스펙트럼은 기판과 박막에 대한 (200)과 (400) 피크만이 보이고 다른 피크는 보이지 않는다. 이는 기판으로 사용된 GaAs와 GaP의 (100) 방향과 같은 방향으로 ZnTe나 ZnS 상(phase)을 갖는 박막이 성장하였으며 zinc-blende 구조를 갖는 단결정 박막임을 나타낸다. ZnTe 단결정

박막에서는 (400) 피크의 세기가 (200) 피크보다 강하게 나타나고, ZnS 단결정 박막에서는 (200) 피크의 세기가 (400) 피크보다 강하게 나타난다.

그림 4는 ZnTe/GaAs, ZnS/GaAs와 ZnS/GaP 단결정 박막의 대표적인 DCRC 스펙트럼이다. 단결정 박막의 두께는 각각 10.5 μm , 3.8 μm 와 4.7 μm 로 각각의 반치폭은 93 arcsec, 373 arcsec와 173 arcsec로 관측되었다. 이 값은 다른 연구자들이 보고한 값과 비교할 때 결정성이 상당히 양호한 것을 알 수 있다 [9]. DCRC 반치폭은 박막의 두께와 결정성에 의하여 결정된다 [16]. ZnTe (400) 피크의 반치폭은 매우 좁게 관측되었는데 이는 단결정 박막의 두께가 두껍고 결정성이 매우 좋기 때문이다. 그리고 ZnS(400) 피크의 반치폭은 ZnTe보다 넓게 관측되었는데 이는 상대적으로 두께가 얇고 결정성도 떨어지기 때문이다. 또한 비슷한 두께에서 GaP에 성장한 경우가 GaAs에 성장한 것보다 반치폭이 좁은 것은 앞에서 언급한 표면 운동학(surface kinetics) 차이의 영향과

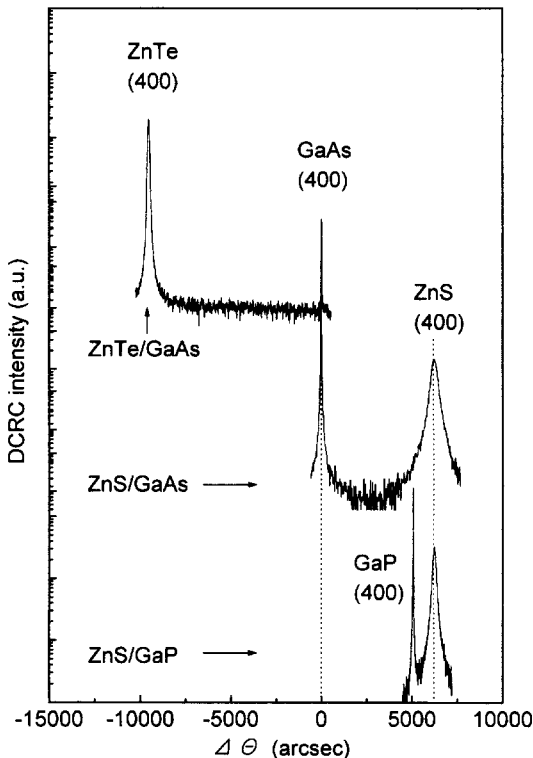


그림 4. ZnTe/GaAs, ZnS/GaAs와 ZnS/GaP 단결정 박막의 대표적인 DCRC 스펙트럼.

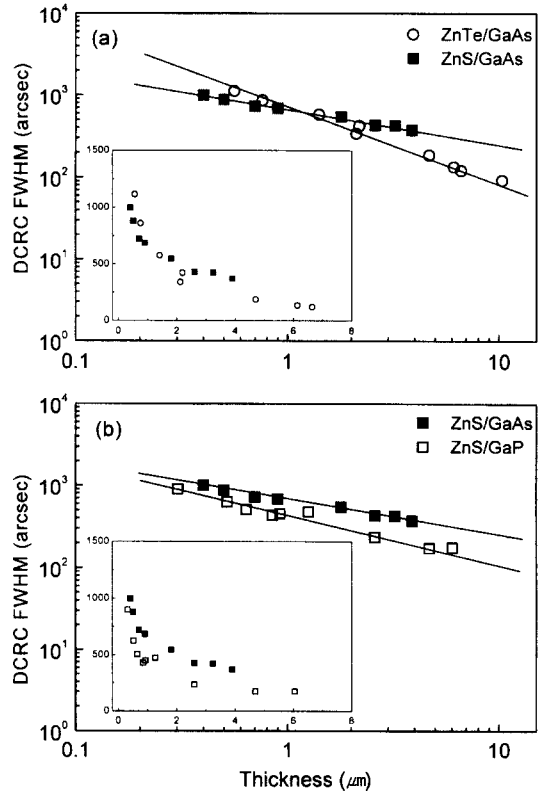


그림 5. 최적성장 조건에서 성장한 ZnTe/GaAs, ZnS/GaAs와 ZnS/GaP 단결정 박막의 두께에 따른 DCRC 반치폭의 변화.

다음에 언급할 격자부정합 및 열팽창계수에 의한 영향으로 이해할 수 있다.

그림 5는 최적성장 조건에서 성장한 단결정 박막의 두께에 따른 DCRC 반치폭을 나타낸다. ZnS와 ZnTe 단결정 박막 모두 두께가 증가하면서 DCRC 반치폭은 급격하게 감소하다가 포화된다. 이는 앞에서 언급한 두께에 따른 전위결함들의 감소로 설명할 수 있다. 그림 5(a)는 GaAs 기판에 성장한 ZnS와 ZnTe 단결정 박막의 두께에 따른 DCRC 반치폭의 변화를 비교한 것이다. 두께에 따른 DCRC 반치폭은 1 μm 까지는 ZnS 단결정 박막이 ZnTe 단결정 박막보다 작지만 그 이상의 두께에서는 ZnTe 박막이 작게 나타난다. 즉 ZnTe의 두께에 따른 DCRC 반치폭의 변화가 급격하다. 이는 ZnTe 박막의 격자부정합 스트레인이 더 크기 때문에 격자이완 후 반치폭의 기울기 변화가 완만하리라는 예상과 차이를 보이는 것으로 격자부정합에 의한 영향으로 설명되지 않고 다른 요인이 포함되어 있음을 나타낸다.

성장 물질과 기판 물질이 서로 다른 이종접합 구조에 나타나는 불일치한 점들을 살펴보면 격자상수 차이에 의하여 성장 물질에 가해지는 격자부정합 스트레인, 성장 온도와 측정온도가 다르고 온도에 따른 열팽창계수의 차이에 의한 열적 스트레인, 기판물질을 형성하는 원자들의 원자가전자와 성장물질의 원자가전자 사이의 차이에 의하여 생기는 valence mismatch, 그리고 기판과 성장물질이 polar인지 nonpolar인지에 의하여 생기는 polarity mismatch 등이 있다. 이러한 mismatch는 성장하는 단결정 박막에 결함을 일으켜 결정성에 영향을 미친다 [17]. 따라서 두께에 따른 단결정 박막의 결정성을 논할 경우 이들의 영향을 고려하여야 한다. 그러나 valence mismatch와 polarity mismatch의 경우 본 실험에서 비교한 박막이 모두 III-V족 기판 위에 성장한 II-VI 박막이기에 그 영향은 비슷할 것이다. 따라서 박막의 스트레인의 차이는 기판과 박막의 격자상수 차이에 의한 격자부정합 스트레인과 열팽창계수 차이에 의한 열적 스트레인의 차이가 주 원인일 것이다.

ZnTe/GaAs의 임계두께(15 \AA)가 ZnS/GaAs의 임계두께보다 작다. 따라서 임계두께로부터 훨씬 두꺼운 ZnTe 박막의 두께에 따른 기울기 변화가 더 완만할 것으로 예상할 수 있지만 결과는 오히려 더 급격하게 나타난다. 이것은 박막의 결정성을 나타내는 DCRC 반치폭에 격자부정합에 의한 영향뿐만 아니라 다른 영향 즉 열팽창계수 차이로부터 오는 영향이 포함되었음을 시사한다.

ZnTe/GaAs의 경우와 ZnS/GaAs의 경우에 대한 열팽창계수 차이는 각각 2.6×10^{-6} 과 1.0×10^{-6} 으로 ZnTe 경우가 더 크다. 그리고 이들 박막의 성장온도가 400°C로 같은 조건에서 성장된 것을 고려하면 열적 스트레인은 ZnTe 경우가 세 배 가까이 크다는 것을 알 수 있다. 이처럼 열적 스트레인이 큰 경우 박막의 DCRC 반치폭이 작게 나타나는 현상은 그림 2에서 GaAs 기판에 성장한 ZnTe와 ZnS의 기판온도에 따른 결과에서도 볼 수 있다. 여기서 기판온도가 높을 경우 열적 인장 스트레인은 크고, 이 경우가 DCRC 반치폭이 작게 관측되었다.

그림 5(b)는 ZnS 단결정 박막을 GaAs와 GaP 기판에 성장하여 두께에 따른 변화를 비교한 것이다. 두께에 따라 DCRC 반치폭은 GaP 기판에 성장한 ZnS 단결정 박막이 작게 나타나며 기울기도 급하다. ZnS/GaP의 임계두께(350 \AA)는 ZnS/GaAs의 임계두께보다 더 크기 때문에 박막의 두께에 따른 변화가 더 급격할 것으로 예상되며 실험결과에서도 급격하게 나타난다. 그리고 ZnS/GaP의 열팽창계수 차이는 2.0×10^{-6} 이고 성장온도가 300°C이므로 열적 스트레인도 GaAs에 성장한 경우보다 크다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

열벽적층성장법으로 ZnS, ZnTe 단결정 박막을 GaAs (100)와 GaP(100) 기판에 성장하였다. 최적성장 조건은 ZnTe의 경우 기판온도 400°C, 열벽부와 원료부 온도 530°C이었고, ZnS에서 열벽부 온도 570°C, 원료부 온도 700°C이었으며, GaAs의 기판온도는 400°C, GaP의 기판온도는 300°C일 때 최적성장하였다. XRD로 성장한 박막이 zinc-blende 구조의 (100) 방향 단결정임을 알았고, DCRC로 ZnTe 단결정 박막에서 93 arcsec, ZnS는 GaAs 기판에서 373 arcsec와 GaP 기판에서 173 arcsec의 아주 좋은 DCRC 반치폭 값을 얻었다. 기판온도가 증가함에 따라 성장률은 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 그러나 DCRC 반치폭 값은 기판온도가 증가함에 따라 감소하여 포화되는 경향을 나타내고 GaP 기판에 성장한 ZnS 단결정 박막의 경우는 감소하다가 다시 증가하였다. 두께에 따른 DCRC 반치폭은 두께가 증가함에 따라 감소하였으며, 두께에 따른 반치폭의 변화율로부터 단결정 박막 내에 남아있는 스트레인은 격자부정합 스트레인만으로 설명되지 않고 열팽창계수의 차이에 의한 열적 스트레인을 고려하여야 함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 목원대학교 학술연구조성비의 지원으로 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] Landolt-Bornstein, in *Numerical Data and Functional relationships in Science and technology*, edited by O. Madelung, H. Weiss, and M. Schulz (Springer, Heidelberg, 1982).
- [2] Z. H. Ma, I. K. Sou, K. S. Wong, Z. Yang, and G. K. L. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2251 (1998).
- [3] R. D. Feldman, R. F. Austin, P. M. Bridenbaugh, A. M. Johnson, W. M. Simpson, B. A. Wilson, and C. E. Bonner, *J. Appl. Phys.* **64**, 1191 (1988).
- [4] T. Yao and S. Maekawa, *J. Crystal Growth* **53**, 423 (1981).
- [5] M. Ekawa, Y. Kawakami, T. Taguchi, and A. Hiraki, *J. Crystal Growth* **93**, 667 (1988).
- [6] T. Yodo, K. Ueda, K. Morio, K. Yamashita, and S. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **68**, 5674 (1990).
- [7] C. H. Liu, M. Yokoyama, Y. K. Su, and N. C. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 2749 (1996).
- [8] S. Nam, J. Rhee, Byung-sung O, K. S. Lee, Y. D. Choi, H. J. Yun, G. N. Jeon, and C. H. Lee, *J. Crystal Growth* **180**, 47 (1997).
- [9] S. Nam, Byung-sung O, K. S. Lee, and Y. D. Choi, *J. Crystal Growth* **194**, 61 (1998).
- [10] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *J. Crystal Growth* **27**, 118 (1974).
- [11] J. Y. Tsao, B. W. Dodson, S. T. Pieraux, and D. M. Cornelson, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2455 (1987).
- [12] P. M. J. Maree, J. C. Barbour and J. C. van der Veen, *J. Appl. Phys.* **62**, 4413 (1987).
- [13] P. Tomasini, K. Arai, Y. H. Wu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.* **80**, 6539 (1996).
- [14] K. Yoneda, T. Toda, Y. Hishida, and T. Niina, *J. Crystal Growth* **67**, 125 (1984).
- [15] T. Imai, S. Fuke, H. Araki, and K. Kuwahara, *J. Crystal Growth* **94**, 983 (1989).
- [16] R. J. Baird, H. Holloway, M. A. Tamor, M. D. Hurley, and W. C. Vassell, *J. Appl. Phys.* **69**, 226 (1990).
- [17] S. J. C. Irvine, A. Stafford, and M. U. Ahmed, *J. Cryst. Growth* **197**, 616 (1999).
- [18] V. H. Etgens, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, J. Massies, N. Jedrecy, A. Waldhauer, S. Tatarenko, and P. H. Jouneau, *Phys. Rev. B* **47**, 10607 (1993).
- [19] M. Lang, D. Schikora, C. Giftge, T. Widmer, A. Forstner, G. Brunthaler, M. V. Ortenberg, and K. Lischka, *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 2229 (1994).
- [20] S. Nam, J. Rhee, Y. M. Yu, C. Lee, Byung-sung O, K. S. Lee, and Y. D. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2304 (1998).