

## 분광타원법을 이용한 ZnSe 자연 산화막의 유전율 함수에 관한 연구

김태중 · 성가영 · 최재규 · 김영동\*

경희대학교 물리학과, 서울시 동대문구 회기동 1번지, 130-701  
(논문접수일 : 2001년 3월 28일)

### Study on dielectric function of natural ZnSe oxide by spectroscopic ellipsometry

T. J. Kim, G. Y. Seong, J. K. Choi, and Y. D. Kim\*

Department of Physics, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea  
(Received March 28, 2001)

#### 요 약

분광타원법을 이용하여 상온에서 ZnSe의 유전율 함수를 측정하였다. 순수한 ZnSe의 유전율 함수를 얻기 위해서 적절한 화학적인 식각법을 행함으로써 시료표면의 산화막을 제거하였고, 그 결과 이전에 보고된 것보다 더 좋은 결과를 얻을 수 있었으며, 또한 이전의 산화막 제거 방법에 문제가 있었음을 알 수 있었다. 산화막을 제거하기 전의 유사 유전율 함수와 그것을 수행한 후의 유전율 함수에 대해 브루그먼 유효매질 어림이론을 사용하여 비정질 Se, GaAsO<sub>3</sub>, void 등의 물질을 조합함으로써 ZnSe 자연 산화막의 유전율 함수를 결정하였다.

#### Abstract

We performed spectroscopic ellipsometry measurement to obtain dielectric function(DF) of ZnSe at room temperature. Proper wet chemical etching procedure was carried out to remove overlayers on top of ZnSe, and our result indicates that the previous reports on the pure DF of ZnSe have inaccurate interpretations. We constructed DF of oxide on ZnSe by using reported DFs of amorphous-Se, GaAsO<sub>3</sub>, and voids through Bruggeman effective-medium approximation.

#### 1. 서 론

본 연구에서는 반도체박막의 복소수 유전율 함수  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ 를 측정하는데 매우 우수한 방법인 분광타원법을 사용하여 [1,2,3], 발광 다이오드로의 응용가능성이 높고, 또한 최근 연자성 반도체(Diluted Magnetic Semiconductor)의 주된 물질로 주목을 받고 있는 ZnSe 물질의 자연 산화막에 관한 연구를 수행하였다.

분광타원법은 산화막이나 표면의 거칠기 등 시료의 표면상태에 매우 민감한 측정기구라는 장점이

있지만, 표면의 자연 산화막의 존재는 오히려 시료의 순수한 유전율 함수  $\epsilon$ 를 측정하는데 어려움을 주게되어, 보편적으로 산화막의 특성까지 포함된 유사 유전율 함수  $\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_1 \rangle + i\langle \epsilon_2 \rangle$ 가 측정된다 [4]. 이러한 표면 자연 산화막의 효과를 최대한으로 줄이기 위한 방법으로, 첫 번째는, 화학용액을 사용하여 직접적으로 산화막을 가능한 최대한으로 제거함으로써,  $\epsilon$ 에 가장 가까운 유사 유전율 함수  $\langle \epsilon \rangle$ 를 측정하는 방법이 있다. 두 번째는 간접적인 접근 방법으로, 측정된  $\langle \epsilon \rangle$ 으로부터 산화막의 유전율함수  $\epsilon_0$ 와 산화막의 두께를 이용하여 산화막의 효과를

\* E-mail : ydkim@khu.ac.kr

수학적 계산에 의해 제거함으로써  $\epsilon$ 을 얻는 방법이다.

본 연구에서는 이전에 소개된 화학적 식각방법 [5,6]으로 ZnSe 의 자연 산화막을 제거하였고, 이때 산화막을 제거하기 전과 또한 그 후에 측정된 스펙트럼을 이용하여 다층구조계산(multi-layer calculation) [7]을 수행함으로써 ZnSe 자연 산화막의 유전율 함수  $\epsilon_0$ 를 결정하였다.

## 2. 실험

ZnSe 박막 시료는 온도 300℃의 GaAs(001) 기판 위에서 0.25  $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 증착율로 RIBER 분자선 적층법을 사용하여 증착되었고, 그 두께는 약 2.6  $\mu\text{m}$ 이다. 유전율 함수는 2.7 eV에서 5.7 eV까지 회전검광자형 타원계(Rotating Analyzer Ellipsometer)로 상온에서 측정되었고, 입사각은 67.08°이다. 광원으로는 75 W Xenon 램프를 사용했으며, He-Ne 레이저로 광학적 정렬을 하였다. 시료는 실시간 화학적 식각을 한 후, 표면의 오염을 최소화하기 위해서 고순도의  $\text{N}_2$ 를 지속적으로 흘려주며 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

분광타원법의 측정은 시료의 표면상태에 아주 민감하기 때문에 시료에 대한 정밀한 정보를 얻기 위해서는 표면에 쌓여있는 산화막의 효과를 반드시 고려해두어야 한다 [4]. 본 연구에서는 표면의 산화막을 제거하기 위해서 화학적 식각방법을 사용하였는데, 참고문헌 [6]에서 사용하였던 1:5  $\text{NH}_4\text{OH}$ (30%):methanol 용액이 산화막뿐만 아니라 ZnSe 박막 그 자체도 식각 하였음을 알 수 있었다. 따라서, 본 연구에서는 더 묽은 1:15  $\text{NH}_4\text{OH}$ (30%):methanol 용액을 사용하였다. 화학적 식각은 실시간으로 유전율 함수의 변화가 없을 때까지 수행되었으며, 그 과정은 그림 1에서 보여주고 있다. 통상적으로는 산화막이 완전히 제거되었다는 것을  $E_2$  피이크에서  $\langle\epsilon_2\rangle$ 가 최대가 될 때로 보지만, ZnSe의  $E_2$  피이크는 6.7 eV로써 본 실험기기의 측정 영역 밖이므로, 본 연구에서는  $E_1$  피이크에서  $\langle\epsilon_1\rangle$ 을 최대화하였다. 그 결과로서 우리는 이전에 보고된 ZnSe의 유전율 함수보다

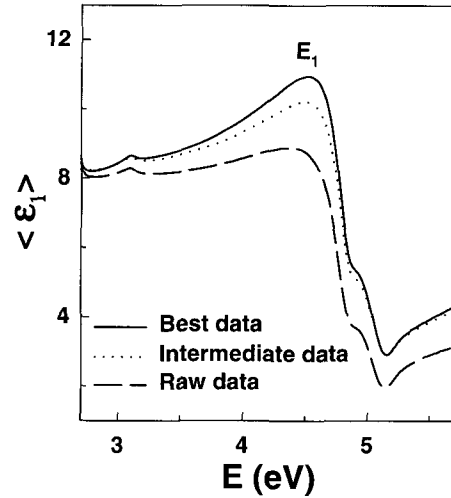


그림 1 시료 표면의 자연 산화막을 제거해가는 화학적 식각 과정에 따른  $\langle\epsilon_1\rangle$  스펙트럼의 변화.

[5,6,8-11] 더 좋은 결과를 얻을 수 있었고, 종전의 화학적 또는 수학적 산화막 제거방법에 문제가 있었음을 알 수 있었다 [12]. 즉, 화학적 식각을 이용한 종래의 보고보다는  $E_1$  피이크에서 4% 정도 더 높은  $\epsilon_1$  값을 얻었으므로, “biggest is the best” [4] 규칙에 의하면, 현재까지는 본 연구의 결과가 ZnSe 의 순수 유전율 함수에 가장 가깝다는 것을 알 수 있다. 화학적 식각방법은 표면에 미시적 거칠기를 남길 수 있어서, 완벽하게 평평한 표면을 만들지는 않는다. 이러한 표면의 거칠기층은 또다시 시료의 순수 유전율 함수의 측정을 방해하게 되는데, 더 좋은 화학적 식각방법이 미래에 개발된다면, 보다 순수한 ZnSe 유전율 함수에 근접한 스펙트럼이 발표될 수 있을 것이다. 또 다른 방법으로는 수학적 계산에 의해 표면산화막을 제거하는 방법이 있을 수 있는데, 수학적 방법을 사용한 참고문헌 [9]의 유전율 함수는 본 연구의 결과보다 2.5% 정도 높은  $E_1$  피이크를 보여주고 있다. 그러나, 자세히 살펴 본 결과, 그들의 수학적 계산에서 몇 가지 틀린 가정이 사용되었음을 알 수 있었고, 후반부에 이를 다시 다루기로 하겠다. 그러므로, 현재까지 보고된 ZnSe 유전율 함수 값 중에서,  $E_1$  피이크에서의 값이 가장 큰 그림 1의 실선 스펙트럼을 ZnSe의 순수 유전율 함수라고 가정할 수 있다고 하겠다.

ZnSe의 유전율 함수를 구했으므로, 이전에 보고

되지 않았던 ZnSe 자연 산화막의 유전율 함수를 얻기 위해서, 우리는 다층구조계산법을 이용하였으며 그 단계적 설명은 다음과 같다. 우선, 화학적 식각 후의 스펙트럼을 (그림 1의 실선) 기층(substrate)의 유전율 함수로 사용하고, 화학적 식각 전의 스펙트럼(그림 1의 장점선)을 그 기판 위에 산화막의 효과가 더해진 전체 유사 유전율 함수 값으로 인정하여 다층구조모델(3상계, 매질/박막/기층)을 계산함으로써 산화막의 유전율 함수  $\epsilon_0$ 와 두께를 계산하였다.

이 과정은 두 단계로 되어 있는데, 첫 번째 단계로 브루그먼 유효매질 어림이론(Bruggerman effective-medium approximation)을 사용하여 비정질 Se, GaAsO<sub>3</sub>, void 등 세 가지 물질을 임의로 섞어서 산화막의 유전율 함수를 만든 뒤에, 선형회귀분석(least square fitting) 방법을 사용하여 산화막의 두께와 각 물질들의 부피 비율을 fitting하여 세 가지의 결과를 얻었다. 아직까지 비정질 ZnO의 유전율 함수가 알려져 있지 않기 때문에 그와 유사할 것으로 예측되는 GaAsO<sub>3</sub>의 값을 사용하였고, 그 차이는 크지 않을 것으로 통상 인정되고 있다. 그 결과, 첫 번째로 GaAsO<sub>3</sub>와 void를 섞은 경우 각각 그 부피 비율이 84%, 16%와 1.83nm의 두께를 얻었고 fitting한 결과의 편차는 0.25033이고, 그림 2(a)에 실선으로 그려져 있다. (참고문헌 [9]에서처럼, GaAsO<sub>3</sub>만으로 fitting할 경우, 그 편차가 너무 커서 이 논문에서는 보여 주지 않았다.) 두 번째는, 보통 V족 원소의 분압이 높은 상태에서 증착하므로, 시료의 표면에 excess Se이 미량이나마 증착 되었다고 보아, 비정질 Se과 void를 섞은 경우 부피 비가 각각 39.8%, 60.2%이고 두께는 2.05 nm로 편차는 그 크기가 절반으로 줄은 0.120이며, 그림 2(b)에 실선으로 표시되어 있다. 세 번째 결과는 비정질 Se, GaAsO<sub>3</sub>, void를 모두 섞은 경우로 각각의 부피비율은 21%, 9.6%, 69.4%이고 이때 산화막의 두께는 2.54 nm로 계산되었으며 이때의 편차는 가장 작은 0.096이며, 그림 2(c)에 실선으로 나타내었다. 편차의 결과만 보면 세 번째 결과가 가장 좋은 것임을 알 수 있고, 첫 번째 것은 편차도 크며 ZnSe 산화막으로 GaAsO<sub>3</sub>와 공기만 섞은 것은 물리적으로도 정확할 수 없다고 생각된다. 그러나 두 번째와 세 번째 결과는 편차의 차이가 그리 크지 않기 때문에 주의 깊게 판단하여야 하며,

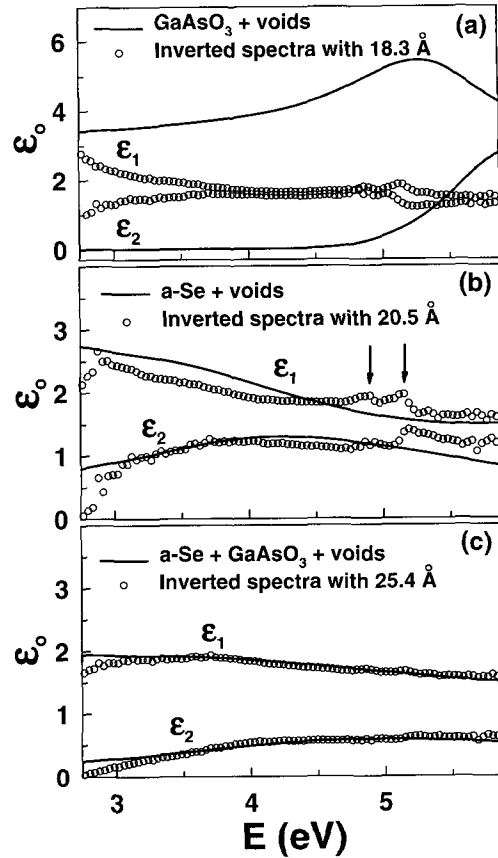


그림 2 각각 (a) GaAsO<sub>3</sub> + void, (b) 비정질 Se+void, (c) 비정질 Se + GaAsO<sub>3</sub> + void 조합을 브루그먼 유효매질 어림이론을 사용하여 계산한 산화막의 유전율 함수  $\epsilon_0$ (실선). 점들은 각각 1.83 nm, 2.05 nm, 2.54 nm의 두께로 다층구조모델에서 역방계산을 수행하여 얻은 산화막의 스펙트럼.

특히 fitting된 산화막의 두께가 0.5 nm 정도 차이가 나는 것을 볼 수 있다.

따라서, 두 번째 단계로 정확한 물리적인 해답이 어떤 두께인가에 관한 답을 얻기 위해서, 첫 단계에서 얻어진 두께의 값을 사용하여 산화막의 유전율 함수  $\epsilon_0$ 를 수치해석적인 역방계산법으로 구해보았다. 즉 위에서 결정된 두께 1.83 nm, 2.05 nm, 2.54 nm의 세 가지 두께를 매질/박막/기층으로 이루어진 3상계의 반사타원식에 대입하여 직접적으로 산화막의 유전율 함수를 산출한 후 브루그먼 유효매질 어림이론의 fitting 결과와 비교해 보았다. 그 결과는 역

시 같은 그림 2에서 각각 흰 점으로 표시되어 있다. 그림 2(a)에서는 예상한 것과 같이 브루그먼 유효매질 어림이론으로 나온 결론(실선)과 직접적인 계산으로 나온 결과(점)가 전혀 일치하지 않음을 볼 수 있다. 2.05 nm의 두께로 얻어진 그림 2(b)의 경우에는 그 두 결과가 어느 정도 일치는 하지만 완전하지는 않고, 자세히 보면 5 eV 근처에서 화살표로 표시된 2개의 피이크가 존재함을 볼 수 있는데 이는 기판인 ZnSe의  $E_1$ 과  $E_1+\Delta_1$  밴드갭의 구조가 비정질인 산화막의 유전율 함수에 그대로 나타나는 것으로서 이는 물리학적으로 옳지 않으므로 2.05 nm의 두께는 틀린 것임을 보여주고 있다. 반면에, 마지막 경우인 그림 2(c)의 결과(점)는 브루그먼 유효매질 어림이론의 결과(실선)와 매우 잘 일치함을 볼 수 있으며, 5 eV 영역에서  $E_1$ 과  $E_1+\Delta_1$ 의 구조도 보이지 않는다. 산화막의 두께가 올바르게 선택되면 기판의 유전율 함수의 영향이 없어진다는 사실에 유의한다면 [13], 2.54 nm가 올바른 두께임을 명확하게 보여주고 있는 것이다. 비록 0.5 nm의 두께차이가 작은 것이지만 역방계산법으로 계산된 산화막의 유전율 함수에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. (본 연구인 타원법에서 구한 2.54 nm의 두께가 정확한 것인지는, 다른 실험을 통해서 검증되어야 할 것이다. 예를 들어 전자투과 현미경(TEM)을 사용할 수도 있다고 본다. 그러나 본 타원법의 연구결과 그림 2에서 보여주듯이 0.5 nm의 두께 차이에도 매우 민감하게 변화하는 타원법 해석을 보면, 분광타원법이 박막 두께를 상당히 정확하게 측정해낸다고 할 수 있겠다.)

그러므로, 비정질 Se, GaAsO<sub>3</sub>, void의 물질을 섞어서 만들어진 산화막이 실제의 ZnSe의 자연 산화막을 잘 표현할 수 있다는 결론을 지었다. 그리고, 큰 편차를 보이는 (a)와는 달리 (b), (c)의 경우가 역방계산 값과 브루그먼 유효매질 어림이론의 값이 매우 유사함을 볼 때, ZnSe의 자연 산화막이 비정질 Se를 반드시 함유하고 있을 것이라는 점을 또한 발견하였다. 또한, 그림 2(c)를 자세히 보면, 역방계산에서 구한 값들(점)이 더욱 직접적인 정보를 가진 값으로 해석될 수 있는데,  $\epsilon_1$ 의 경우 3.5 eV에서 최고 값을 갖고,  $\epsilon_2$ 의 경우 더 높은 에너지 값인 5 eV 근처에서 최고치를 가지는 형태가, 그림 3에서 보여주는 GaAs 산화막의 에너지 의존도와 흡사하

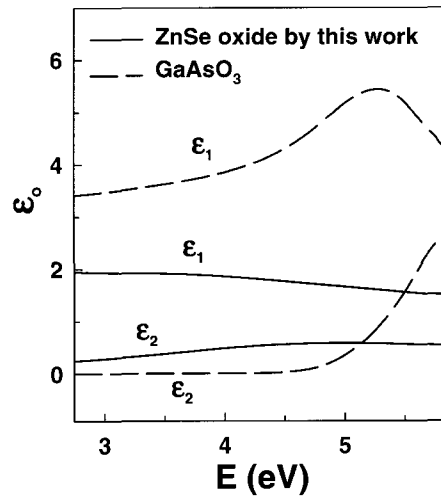


그림 3 실선은 비정질 Se + GaAsO<sub>3</sub> + void를 이용하여 구한 본 연구의 ZnSe 산화막의 유전율 함수이고, 장점선은 참고문헌 [9]에서 사용한 GaAsO<sub>3</sub>의 유전율 함수.

다고 보여져서, 본 연구결과로 나타난 ZnSe 산화막이 물리적으로 올바른 값이라고 해석할 수 있다고 본다. 이를 검증하기 위해서는 비정질 ZnO와 비정질 SeO<sub>2</sub>에 대한 유전율 함수 연구가 진행되어야 할 것이지만 현재까지 세계적으로 보고된 바가 없는 실정이다. ZnSe 산화막에 대한 직접적인 유전율 함수의 정확한 데이터들이 보고된바 없는 점은, 본 연구에 있어서 ZnSe 산화막과 ZnSe의 계면의 특성을 ZnSe 산화막 특성과 분리하여 해석하는 것을 불가능하게 하였다. 차후에 ZnSe 산화막에 대한 더 많은 연구가 필요하다고 본다. 또한 다중입사각분광타원법(variable angle spectroscopic ellipsometry) 또는 다중매질분광타원법(multiple medium spectroscopic ellipsometry)을 사용하여 화학식각방법과 병행하면 ZnSe 산화막의 유전율 함수와 두께까지 결정할 수 있으리라 본다. 여기에 거칠기 등에 대한 연구수행도 가능할 수 있다고 본다. 그래서 최초로 발표하는 이 ZnSe 산화막 연구가, 미래에도 다양한 방법을 통하여 개선되고 검증되어야 할 것이다.

앞에서 언급한 참고문헌 [9]에서 수학적인 역방계산으로 산화막을 제거한 방법에 대해서 간단히 살펴보고자 한다. 그들이 수학적으로 계산한 유전율 함수는 본 연구의 경우와 비교할 때  $E_1$  피이크에서

약간 더 높은 값을 갖지만 [12] 그들은 두 가지의 잘못된 가정을 하였다. 첫째 자연 산화막의 두께를 임의로 3 nm라고 단정지었고, 둘째 ZnSe의 산화막으로 GaAsO<sub>3</sub>만을 사용하였다. 그림 3에서는 그들이 ZnSe의 산화막으로 사용한 GaAsO<sub>3</sub>와 본 연구에서 브루그먼 유효매질 어림이론으로 계산해낸 ZnSe 산화막을 비교해 보았다. 두 곡선이 확연히 틀린 값을 나타내고 있으므로, 그들이 발표한 ZnSe 유전을 함수는 산화막이 과도하게 제거된 값으로써, 본 연구에서보다 더 높은 피이크 값을 보고하였지만, 이는 물리적으로 틀린 해석이라 할 수 있겠다.

#### 4. 결 론

분광타원법을 이용하여 ZnSe의 유전을 함수를 2.7 eV에서 5.7 eV까지 측정하였다. 이전에 보고되었던 산화막 제거법보다 더 나은 적절한 화학적인 식각법을 통하여 순수한 ZnSe의 유전을 함수를 얻었고, 얻어진 ZnSe의 유전을 함수와 유사 유전을 함수를 이용한 다층구조모델 계산을 통해서 ZnSe 자연 산화막의 유전을 함수를 결정하여 보고하였다. 산화막에는 비정질 Se이 혼합되어야 한다는 것을 또한 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 교육부의 BK 21 과제에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다. SE 실험과 해석에 도움을 주신 D. E. Aspnes 교수에게 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Appl. Opt.* **14**, 220 (1975).
- [2] 김상열, 타원법 (아주대학교 출판부, 2000).
- [3] 안일신, 엘립소메트리 (한양대학교 출판부, 2000).
- [4] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
- [5] Y. D. Kim, S. L. Cooper, M. V. Klein, and B. T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2387 (1993).
- [6] Y. D. Kim, Y. D. Ko, S. G. Choi, S. D. Yoo, D. E. Aspnes, and B. T. Jonker, *J. Kor. Phys. Soc.* **31**, L553 (1997).
- [7] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland, Amsterdam, 1976).
- [8] S. Adachi and T. Taguchi, *Phys. Rev. B* **43**, 9569 (1991).
- [9] C. C. Kim and S. Sivananthan, *Phys. Rev. B* **53**, 1475 (1996).
- [10] J. C. Lee, R. W. Collins, A. R. Heyd, F. Flack, and N. Samarth, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2273 (1996).
- [11] K. J. Kim, M. H. Lee, J. H. Bahng, C. Y. Kwak, and E. Oh, *Solid State Comm.* **105**, 17 (1998).
- [12] M. S. Koo, T. J. Kim, M. S. Lee, M. S. Oh, Y. D. Kim, S. D. Yoo, D. E. Aspnes, and B. T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3364 (2000).
- [13] D. E. Aspnes and H. Arwin, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 1309 (1984).