

표면 광전압을 이용한 ZnSe 에피층의 특성 연구

최상수* · 정명랑 · 김주현 · 배인호 · 박성배*

영남대학교 물리학과, 경산 712-749

*대구대학교 물리학과, 경산 712-714

(논문접수일 : 2001년 6월 29일)

A study on characteristics of ZnSe epilayer by using surface photovoltage

Sang-Soo Choi*, Myoung-Rang Jung, Ju-Hyun Kim, In-Ho Bae, and Sung Bae Park*

Department of Physics, Yeungnam University, Kyongsan 712-749

*Department of Physics, Taegu University, Kyongsan 712-714

(Received June 29, 2001)

요 약

반절연성 GaAs 위에 분자선 에피택시(MBE)법으로 성장된 ZnSe 에피층의 특성을 표면 광전압(SPV)법을 이용하여 연구하였다. 측정으로는 증가하는 광세기 및 변조 주파수에 따라 시행하였다. 미분한 표면 광전압(DSPV) 신호로부터 ZnSe 에피층의 띠틈 에너지는 결정되었다. 실온의 표면 광전압 신호로부터 5개의 준위들이 관측되었는데, 이러한 준위들은 성장시 계면에서 형성되는 불순물 및 결함과 관계된다. 관측된 준위들은 입사광 세기에 따른 외인성 전이의 경향을 보여주었다. 실온에서 관측되지 않은 1s와 2s 엑시톤 흡수와 관계된 신호가 80 K에서 측정된 표면 광전압 스펙트럼에서 두 개의 피크로 분리되어 나타났다. 변조 주파수 의존성으로부터 시료의 접합 콘덕턴스 및 용량을 구하였다.

Abstract

We have investigated characteristics of ZnSe epilayer grown by molecular beam epitaxy(MBE) on semi-insulating(SI) GaAs by using surface photovoltage(SPV). The measurements of SPV were performed with illumination intensity and modulation frequency. The bandgap energy of ZnSe epilayer was determined from derivative surface photovoltage(DSPV). The five states were observed at room temperature(RT), and those states relate to the impurity and defect formed hetero-interface of ZnSe and GaAs during the sample growth. The observed states represented as a tendency of typical extrinsic transition on the increasing illumination intensity. The 1s and 2s signals related to the excitonic absorption were not observed at RT, but those were presented with the splitted of two peaks in the SPV at 80 K. From the modulation frequency dependence, we obtained the junction conductance and capacitance of the sample.

1. 서 론

최근까지 발전되어온 분자선 에피택시(molecular beam epitaxy; MBE)나 금속 유기 화학 기체 증착(metal-organic chemical vapor deposition; MOCVD) 기술의

발전으로 고품질의 ZnSe의 성장은 가능하게 되었다. II-VI족 화합물 반도체인 ZnSe는 III-V족 화합물 반도체에 비하여 이온성이 강하고, 성분 증기압이 높기 때문에 내·외부적 결함이 발생하기 쉽다. 또한, GaAs 기판 위에 성장하는 경우 0.27% 정도의

격자 부정합(lattice mismatch)으로 인해 ZnSe 에피층은 계면에 나란한 방향으로 이축성 응력(biaxial compressive stress)을 받게되어 격자 구조에 변형을 일으키게 되고, 이러한 변형은 에피층의 두께에 따른 내부 전위(built-in potential)로 레이저 다이오드(laser diode; LD) [1]와 같은 소자 제작시 쉽게 열화 현상을 일으키는 단점이 있다 [2]. 이러한 점에도 불구하고, 양자우물 구조인 발광 다이오드(light emitting diode; LED), 레이저 다이오드 및 광검출기(photodetector) [3] 등의 청녹색 계열의 광소자 제작에 고려할만하다. 이러한 구조를 성장시킬 경우에 형성되는 결함 준위(defect state) 및 변형 등은 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD), 흡수(absorption), 광반사(photoreflectance; PR), 광루미네선스(photoluminescence; PL), 광용량(photocapacitance; PCAP), 광전류(photocurrent) 및 표면 광전압(surface photovoltage; SPV) [4] 등의 측정으로 연구가 다수 진행되어 왔지만, 표면 광전압 및 광전류와 같은 광전기적 측정 방법을 제외하고는 전자적 준위에 대한 분석 도구로서 다소 감도가 떨어지는 편이다. 특히, 표면 광전압은 비접촉 비파괴적인 방법이고, 또한 측정에서 도출된 스펙트럼 그 자체의 분석으로서, 이러한 결함과 관련된 준위의 분석으로 유용한 도구이다.

본 연구에서는 반절연성 GaAs 기판위에 MBE 법으로 성장된 ZnSe를 표면 광전압과 광전류 측정으로 계면에 형성된 전자적인 준위(electronic state)을 조사하고, 입사광 세기에 대한 특성 및 변조 주파수(modulation frequency)에 따른 표면 광전압 곡선(curve)으로부터 접합 콘덕턴스(junction conductance) 및 용량(capacitance)을 구하였다.

2. 실험

분자선 에피택시 법으로 반절연성(semi-insulating; SI) GaAs 위에 약 1300 Å의 GaAs 완충층(buffer layer)을 성장후 불순물이 첨가되지 않은 약 5000 Å의 ZnSe를 성장시켰다. 시료의 특성조사는 표면 광전압 측정 방법중의 하나인 chopped light geometry 방법 [5]을 사용하였다. 시료의 전극으로는 투명한 전도 유리(transparent conducting glass; TCG)를 사용하였으며, 변조빔으로는 세기를 조절할 수 있는 250 W

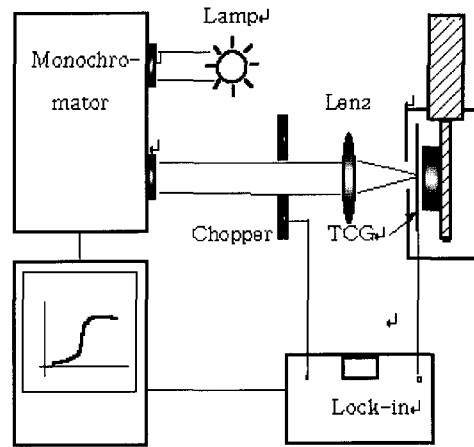


Fig. 1 Experimental arrangement for measurement of SPV.

팅스텐-할로젠 램프를 사용하여 60~200 W 사이의 일정한 세기의 광원을 초점거리 0.27 m인 분광기(monochromator)에 집속시켰다. 분광기를 통해 나온 단색광을 광단속기(chopper)를 통해 15~400 Hz 사이의 일정한 주파수로 변조시킨 후, 렌즈를 사용하여 수직으로 시료에 입사시켰다. 열린 회로 전압(open circuit voltage; V_{oc})의 광응답(photoresponse) 신호를 규격화된 락인 증폭기(lock-in amplifier)를 사용하여 검출, 컴퓨터에 입력되었다. 표면 광전압 측정 개략도는 Fig. 1과 같다.

3. 결과 및 논의

Fig. 2에서는 GaAs 기판위에 성장된 ZnSe 에피층을 주파수를 25 Hz로 하여 300 K에서 측정한 표면 광전압과 락인 에너지를 구하기 위해서 미분한 표면 광전압(derivative surface photovoltage; DSPV) [6] 신호를 함께 나타내었다. 일반적으로 표면 광전압은 다음의 식으로,

$$V_{ph} = \alpha \cdot \Phi \cdot F \quad (1)$$

간단하게 나타낼 수 있고, 여기서 α , Φ 및 F 는 각각 흡수, 광자다발(photon flux) 및 시료의 특성에 의존적인 확산 길이 L , 흡수 α , 온도 T 등의 파라미터들을 포함한 함수이다. 따라서, 미분한 표면 광전압 신호는,

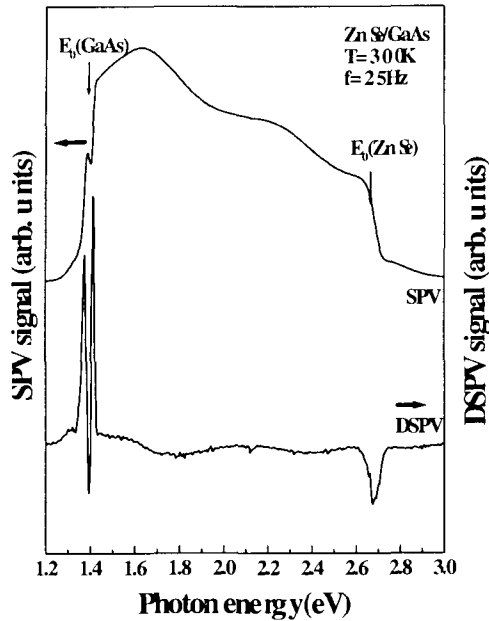


Fig. 2 The SPV and DSPV spectra of ZnSe/GaAs heterostructure.

$$\frac{dV_{ph}}{dE} = \Phi \cdot F \cdot \frac{d\alpha}{dE} + \alpha \cdot F \cdot \frac{d\Phi}{dE} + \alpha \cdot \Phi \cdot \frac{dF}{dE} \quad (2)$$

으로 나타낼 수 있다. 여기서 보듯이, 각각의 의존 파라미터에 대해서 미분한 형태로 풀이되지만, 실제적으로 신호 그 자체의 분석으로 반도체 시료의 띠간 에너지를 구하는데 유용하게 사용된다. 그림에서 보듯이, 미분한 신호로부터 1.42와 2.70 eV 부근의 신호는 각각 기판으로 사용된 GaAs와 ZnSe 에피층의 띠간 에너지를 나타내고 있다.

Fig. 3에서는 성장시 계면에서 형성되는 준위들을 알아보기 위해 ZnSe 에피층의 표면 광전압 신호와 전기장 $F=4.76 \times 10^4$ (V/cm)를 인가한 상태에서 측정된 광전류 스펙트럼과 함께 나타내었다. 두 스펙트럼에서 측정 영역 내의 날카로운 피크나 어깨(shoulder) 피크로 나타남을 볼 수 있다. 그림에서, GaAs와 ZnSe의 띠간 에너지를 제외하고, 화살표로 표기한 각각의 지점들의 위치는 가우스 분포(Gaussian distribution) 함수 [7]를 사용하여 피크가 존재하는 지점을 얻었다. 그림의 표면 광전압 스펙트럼을 보면 GaAs 아래의 신호에서 1.33과 1.38 eV에서 각각 작은 피크로 나타나고, 광전류 스펙트럼에서는 1.38 eV를 기준

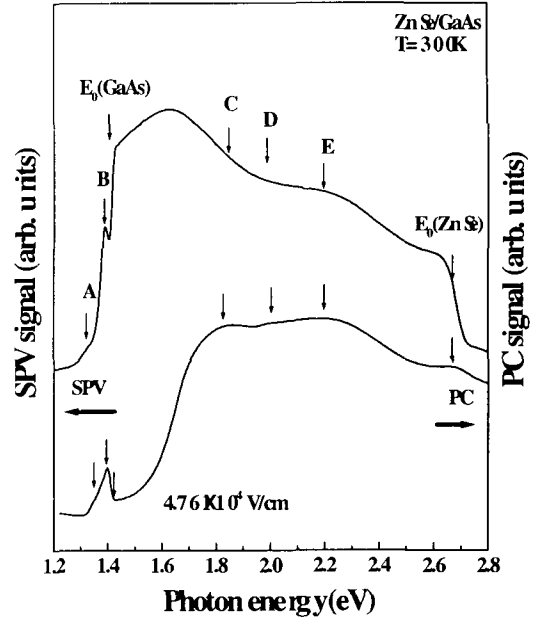


Fig. 3 The SPV and PC spectra as a function of photon energy.

으로 저 에너지에서 어깨 피크로 나타난 'A'와 'B'는 각각 Lu 등 [8]이 제안한, 계면에서 ZnSe와 GaAs에서 각각 외부확산(outer-diffusion)된 Zn와 As이 결합하여 형성하는 자유전자-억셉터(free electron-acceptor, FA)와 Ga와 Se의 결합으로 인한 도너-자유 정공(donor-free hole; DF)과 관련되고, C와 D는 각각 Raisanen 등 [9]이 보고한 GaAs에 떨어져 나온 Ga이 계면에서 ZnSe 쪽으로 내부확산(inter-diffusion)인해 Zn 자리에 치환(substitution)되어 생성된 치환자리(ZnGa), ZnSe에서 Zn가 외부확산으로 인해 생긴 Zn 빈자리(vacancy) 혹은 Zn 빈자리를 포함하는 복잡한 결함 중심(complex defect center)에 관계된다. 그리고, E는 Pellegrini 등 [10]이 보고한 시료의 성장시 Zn의 많은 유입으로 인해(Zn-rich) 형성된 준위이다. A~E 준위에 대한 값들은 Table 1에 나타내었다.

Fig. 4에서는 불순물 혹은 결함과 관계되는 준위인지 알아보기 위해, 일정한 변조 주파수에서 입사광 세기의 변화에 따른 스펙트럼을 나타내었다. 그림을 보면, 광세기가 증가하게 되면 스펙트럼의 형태는 거의 변화없이 증가함을 볼 수 있지만, 'A~E' 표시된 부분은 광세기 증가에 대해서 변화를 보인다. 각각의 지점에서 광세기에 대한 표면 광전압은 Fig. 5에 나타내었다.

Table 1 Electronic states formed at ZnSe/GaAs heterointerface.

	A	B	C	D	E
SPV(300K)	1.33	1.386	1.84	2.06	2.22
PC(300K)	1.33	1.387	1.85	2.05	2.23
relation	FA ^(a)	DF ^(a)	ZnGa ^(b)	Zn-vacancy ^(c)	Zn-rich ^(d)

^(a) ref. from [8], ^(b) ref from [9], ^(c) ref from [11], ^(d) ref from [10]

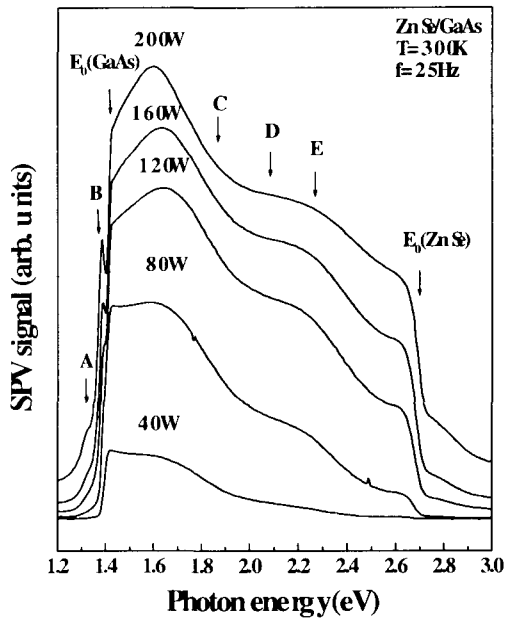


Fig. 4 The SPV spectra as a function of photon energy on the light intensity.

입사 광세기의 증가에 따른 진성(intrinsic) 전이 즉 띠간(band to band) 전이는 광생성 캐리어(photogenerated carrier)의 발생율(generation rate)의 증가와 더불어 선형적으로 증가를 하고, 외인성 전이는 그림에서 보는바와 같이 광세기가 증가하게 되면 광생성된 캐리어 발생율에 비해 캐리어를 수용할 수 있는 광학적 포획 단면(optical capture cross section)의 포화되어 표면 광전압이 일정구간 증가하다가 포화 [12] 되는 경향을 볼 수 있다.

Fig. 6에서는 변조 주파수 변화(15~100 Hz)에 따른 표면 광전압 신호를 나타내었다. 주파수가 증가함에 따라 광응답 시간이 짧아짐으로 인한 광생성 캐리어의 감소 현상으로, 주파수 증가에 따라 신호의 형태는 거의 변화 없지만, 전체적인 신호의 세기는 감소함을 볼 수 있다 [13]. 그리고, 주파수 변화에

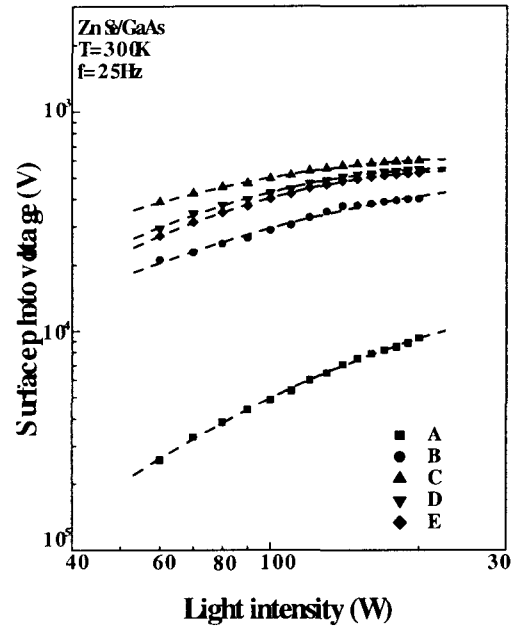


Fig. 5 The SPV versus light intensity curve.

따른 표면 광전압과의 관계를 Fig. 7에 나타내었다.

그림에서 도형(●, ▲)으로 나타낸 것은 각각 GaAs와 ZnSe의 띠간격 에너지에 대한 실험값이고, 점선은 Eq. (1)을 광전류밀도와 임피던스의 항으로 나타낸 다음의 식 (14)을 사용하여 피팅한 결과이다.

$$V_{ph} = J_{ph} \cdot Z_s \quad (3)$$

여기서, J_{ph} 는 광전류 밀도(photo-current density)이고, Z_s 임피던스(impedance)이며, 다음과 같다.

$$Z_s = \frac{1}{G + i\omega C} \quad (4)$$

ω 는 변조 주파수(f)의 각진동수($\omega = 2\pi f$)이며, G 와 C 는 각각 접합 콘덕턴스(junction conductance) 및 용량(capacitance)이다. 그림에서 휘어지는 지점을

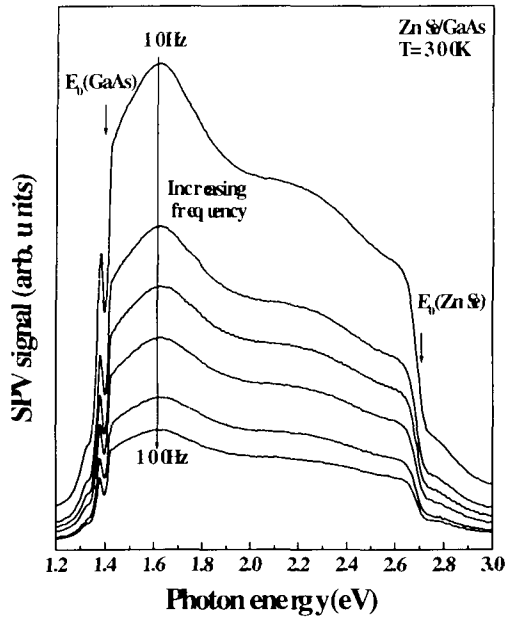


Fig. 6 The SPV spectra as a function of photon energy on modulation frequency.

Table 2 Fitting parameters obtained from frequency dependence.

	G (10^9 1/Ω)	C (10^{11} F)
GaAs	1.4635	3.2615
ZnSe	2.7119	6.0458

f_b 라하면, $f < f_b$ 의 영역에서의 표면 광전압은 주파수에 무관하여 거의 일정하고, $f > f_b$ 영역에서는 점차로 주파수에 따라 감소하는 것은 식 (2)에서와 같이 접합 용량에 관계하기 때문이다 [15]. 주파수의 존성으로부터 얻은 G 및 C의 값들은 Table 2와 같다.

Fig. 8에서는 온도 80 K에서 측정된 표면 광전압 스펙트럼과 2.8 eV 부근의 신호를 가우스 분포함수를 사용하여 피팅한 결과를 함께 나타내었다. 일반적으로 온도가 감소하게 되면 캐리어의 이동도(mobility)는 증가하게 되고, 이러한 영향으로 표면 광전압은 감소를 하게된다 [16]. 그림에서 보듯이 300 K에서 측정된 스펙트럼과 비교하여 신호의 세기가 약 50%로 감소하였을 뿐만 아니라, 1.55~2.48 eV 사이에서 형성된 결합 준위들의 광학적 포획단면의 상태 밀도(density of state)가 변화됨으로 [17] 인해 스펙트럼 형태도 상이하게 관측되었다. GaAs의 엑시톤

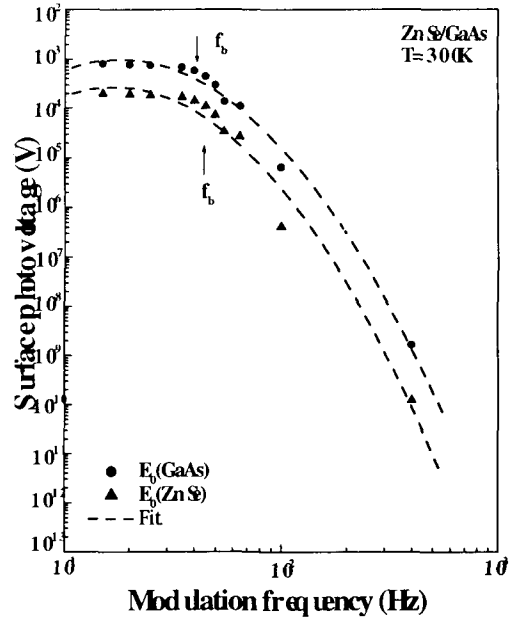


Fig. 7 The SPV versus modulation frequency curve.

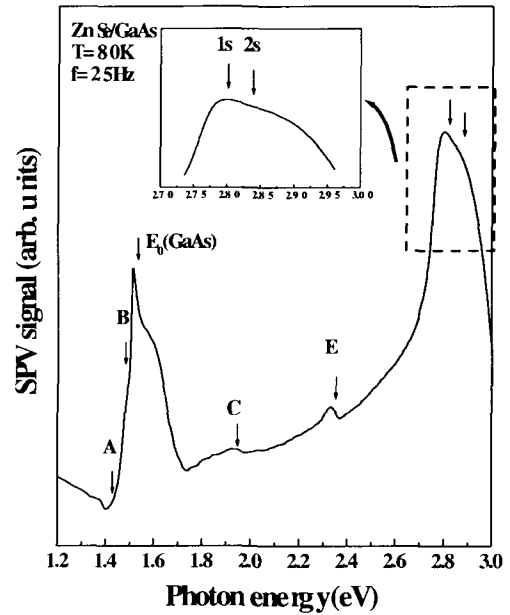


Fig. 8 The SPV spectrum as a function of photon energy at 80 K.

(excitonic) 전이가 강하게 나타나는 반면에 A와 B 신호는 어깨 피크(shoulder peak)로 상대적으로 약하게 나타났다. 또한 실온에서는 각 결합 준위들이 열적 활성화(thermal activation)로 인해 넓게 나타났던

결함준위들 중, 전자들을 포획하여 채워진(filled) 준위 C와 E는 뚜렷하게 관측되었으나 D의 신호는 캐리어를 측정 온도에서 가전자 혹은 전도대에서 D 준위로 열적으로 여기(thermal excitation)를 시키기에 충분하지 못해 빈(empty) 상태로 존재하여 신호가 약하게 나타난 것으로 사료된다. 상대적으로 증가된 고 에너지 영역에서의 신호는 표면 광전압은 위에서 언급한 Eq (1)에서 보듯이 흡수와 큰 상관 관계를 가지게 되는데, 특히 엑시톤 흡수와 연관된 신호는 온도가 감소함에 따라 강하게 나타난다. 인셋으로 나타낸 그림에서 보듯이, 가우스 분포함수를 사용하여 피팅된 두 개의 피크는 관측된 1s와 2s의 피크들은 R. Passler 등 [18]이 보고한 엑시톤 흡수에 기인된다.

4. 결 론

본 연구에서 GaAs 위에 분자선 에피택시법으로 성장된 ZnSe 시료의 특성을 표면 광전압으로 측정 한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 미분한 표면 광전압 신호로부터 GaAs와 ZnSe 에피층의 띠간격 에너지는 1.42 및 2.70 eV이었고, 표면 광전압과 광전류 신호로부터 관측된 C, D 및 E는 각각 계면에서 생성되는 ZnGa, Zn-vacancy 및 Zn-rich에 기인된다.
- 2) 증가하는 입사 광세기에 대해서 계면에서 형성된 불순물 및 결함준위는 전형적인 외인성 전이의 경향을 나타내었다.
- 3) 저주파수 영역에서, 주파수에 따른 광전압과의 관계는 기울기가 다른 두 영역으로 관측되었고, 시료의 접합 콘덕턴스와 용량은 각각 2.71×10^9 [1/ Ω] 및 6.04×10^{-11} [F] 이었다.
- 4) 80 K에서 표면 광전압 신호는 1.55~2.48 eV 사이 에너지 범위에서 형성된 여러 준위들로 인해 상온에서의 신호에 비해 상이하게 관측되었고, 고 에너지 영역의 두 피크는 1s와 2s의 엑시톤 흡수와 기인된다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 대구대학교 학술 연구비 일부 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] R. L. Gunshor, J. Han, G. C. Hua, A. V. Numikko, J. Cryst. Growth **159**, 1 (1996).
- [2] N. Nakayama, S. Itoh, T. Ohata, K. Nakano, H. Okuyama, K. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda, and Y. Mori, Electron. Lett. **29**, 1488 (1993).
- [3] H. Hong, W. A. Anderson, J. Haetty, J. Appl. Phys. **84**, 2328 (1998).
- [4] M. Germain, M. El Yacoubi, R. Evrard, W. Taudt, M. Heuken, J. Cryst. Growth **184/185**, 199 (1998).
- [5] S. Kumar, T. Ganguli, P. Bhattacharya, and U. N. Roy, Appl. Phys. Lett. **72**, 3020 (1998).
- [6] S. M. Eetemadi, and R. Braustein, J. Appl. Phys. **58**, 3856 (1985).
- [7] B. Q. Sun, Z. D. Lu, D. S. Jiang, J. Q. Wu, and Z. Y. Xu, Appl. Phys. Lett. **73**, 2657(1998).
- [8] F. Lu, K. Kimura, S. Q. Wang, Z. Q. Zhu, T. Yao, J. Cryst. Growth **184/185**, 183 (1998).
- [9] A. D. Raisanen, D. Brillson, L. Vanzetti, A. Bonanni, and A. Franciosi, Appl. Phys. Lett. **66**, 3301 (1995).
- [10] G. Pellegrini, Appl. Phys. Lett. **72**, 294 (1994).
- [11] A. Souifi, R. Adhril, R. Le Dantec, and G. Guillot, J. Appl. Phys. **85**, 7759 (1995).
- [12] M. Leibovitch, L. Kronik, E. Fefer, and Y. Shapira, Phys. Rev. B **50**, 1739 (1994).
- [13] H. Shen, F. H. Pollak, J. M. Woodal, and R. N. Sacks, J. Vac. Sci. Technol. B **7**, 804 (1989).
- [14] Noriaki Honma, Chuske Munakata, and Haruo Itoh, Jpn. J. Appl. Phys. **23**, L354 (1984).
- [15] Noriaki Honma, Chuske Munakata, and Haruo Itoh, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 337 (1984).
- [16] Quiang Liu, Chao Chen, and Harry Ruda, J. Appl. Phys. **74**, 7492 (1993).
- [17] J. Lagowski, W. Walukiewicz, M. M. G. Slusarczuk, J. Appl. Phys. **50**, 5059 (1979).
- [18] R. Passler, E. Griebel, G. Lautner, S. Bauer, H. Preis, and W. Gebhardt, B. Buda, D. J. Schikora, and k. Lischka, K. Papagelis and S. Ves, J. Appl. Phys. **86**, 4403 (1999).