

Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se/ZnSe 변형된 단일 양자우물구조의 열처리 효과

Annealing Effects on Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se/ZnSe Strained Single Quantum Well

김동렬*, 손정식**, 배인호*
Dong-Lyeul Kim*, Jeong-Sik Son**, In-Ho Bae*

Abstract

The thermal annealing effect of Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se/ZnSe single quantum-well structures grown by molecular beam epitaxy is investigated. As the results of before and after rapid thermal annealed samples, a red shift of E1-HH1 peak by Cd interdiffusion during thermal annealing of ZnCdSe/ZnSe samples was observed. In the case of annealed sample over 450 °C, donor and acceptor impurities related peaks were observed, which seems to be due to a diffusion of Ga and As from GaAs substrate. And also interdiffusion phenomena is identified by the results of DCX measurements, and which are consistent with the PL measurements.

Key Words(중요용어) : Molecular Beam Epitaxy(MBE; 분자선 에피택시), Rapid Thermal Annealing(급속열처리), Interdiffusion, Double Crystal X-ray Diffraction(DCX; 이중격자 X선 산란측정)

1. 서론

ZnSe 및 ZnCdSe는 II-VI족 화합물 반도체 중에서 청녹색 광전소자의 제작에서 많은 중요한 부분을 차지하고 있다. 이러한 견지에서 ZnCdSe/ZnSe 양자우물구조에서 열적 안정성과 상호 계면확산에 대한 문제는 상당히 큰 관심거리가 된다^[1,2]. 청록색 발광소자를 위한 이러한 II-VI족 화합물 반도체를 이용한 양자우물구조는 대부분 GaAs 기판 위에 성장되어지고^[3,4] 기판과의 격자부정합과 ZnCdSe/ZnSe 각각의 격자부정합에 의해 변형(strain)이 양자우물층에 존재하게 된다. 일반적으로 보고되어지는 열처리 효과에서는 ZnSe와 기판으로 이용되는 GaAs 대한 열팽창계수차이에 의해 열처리에 따라

격자이완이 발생하게 된다. 이러한 효과는 시료구조의 변형값의 차이를 가져오게 되므로 열처리과정에 서 발생하는 계면에서의 확산 등과 같은 효과만을 조사하는데 문제가 되어진다. 따라서 본 연구에서는 분자선 에피택시(molecular beam epitaxy; MBE) 장치를 이용하여 열처리에 따른 이완의 대한 효과를 배제할 수 있도록 임계두께 이하로 얇게 성장된 Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se/ZnSe 단일 양자우물구조 시료를 급속 열처리하여 열처리에 따른 양자우물구조의 특성 변화를 photoluminescence(PL)와 이중격자 X선 산란 측정(double crystal X-ray diffraction; DCX)을 통하여 조사하였다.

2. 실험

실험에 이용된 ZnCdSe/ZnSe 양자우물구조의 시료는 GaAs 기판위에 분자선 에피택시 방법으로 성장되었으며, 성장장치는 III-V/II-VI 이중챔버 MBE 장치(Riber 32P)를 이용하였다. GaAs 기판은 epi-ready 등급의 반질연성 GaAs(100)를 이용하였

*영남대학교 물리학과
(경상북도 경산시 대동 214-1,
전화: 053-810-2337, FAX: 053-814-6141,
e-mail: dlkim@physics.yeungnam.ac.kr)

**경운대학교 건축환경생명학부
2000년 5월 8일 접수, 2000년 5월 25일 심사완료

고 약 10^{10} Torr를 유지하는 이동챔버를 통하여 II-VI 챔버로 옮긴 후 ZnSe 및 ZnCdSe 층을 성장하였다. 자세한 성장과정은 이미 보고된 논문에서 논의하였다^[5]. 각각의 층은 Zn(6N), Se(6N) 및 Cd(6N) 단일 고체 분자선원을 이용하여 성장하였다. 각각의 성장챔버 내에서 성장 중 모든 에피층의 표면상태를 고전자 반사회절(reflection high energy electron diffraction; RHEED)을 통하여 표면상태를 조사하였으며, ZnSe 및 ZnCdSe 층의 표면은 성장 중 (2×1)구조의 Se이 과다한 상태로 성장되었다. RHEED 강도진동으로 조사한 ZnSe층의 성장률은 약 0.5 $\mu\text{m/hr}$ 이었다. 실험에 이용된 ZnCdSe/ZnSe 양자우물구조는 ZnCdSe 양자우물층의 성장에 앞서 70 nm두께의 ZnSe 장벽층을 성장하고, Cd의 조성비가 0.1 이고 두께가 10 nm인 ZnCdSe 층을 성장한 후 45 nm두께의 ZnSe 장벽층(두경층)을 성장하였다. ZnSe층과 ZnCdSe층의 성장온도는 모두 270 °C이었다. 열처리 영향을 조사하기 위하여 시료는 200 °C ~ 500 °C의 온도범위에서 급속열처리를 행하였다. 열처리는 질소분위기에서 3분 동안 하였으며, 열처리동안의 표면 손상을 최소화하기 위해 동일한 시료를 표면에 덮어서 수행하였다. PL측정은 전방산란법으로 하였으며, 여기광원으로는 He-Cd 레이저(442 nm)를 사용하였다. 시료로부터의 발광신호는 초점거리가 0.75 m인 분광기(SPEX 750M)로 분광하여 광증배관(R928)을 거쳐 전기신호로 변환된다. 이 전기신호는 광당속기(chopper)의 주파수를 기준으로 하는 lock-in 증폭기(EG&G PAR5302)로 증폭하여 컴퓨터로 받아들여졌다. 시료의 발광특성 측정온도는 12 K에서 수행하였으며, 헬륨(He) 순환방식의 저온장치를 이용하였다.

3. 결과 및 논의

실험에 이용된 시료는 GaAs 위에 성장된 $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}/\text{ZnSe}$ 양자우물층은 ZnSe층에 비해 기판 GaAs에 상대적으로 큰 격자부정합을 가지는 $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}$ 층이 10 nm정도 성장된 것을 고려한다 할지라도 전체 두께가 약 120 nm 정도로 보고되어진 임계두께 보다 얇게 성장된 상태이다^[6,7]. 따라서 $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}$ 양자우물층, ZnSe 완충층 및 ZnSe 두경층 모두 거의 완전한 변형을 받고 있는 상태이다. 그림 1에서는 열처리 온도에 따른 양자우물구조 시료의 PL 특성을 나타낸 것이며, 측정온도는 12 K이다. 열처리전의 시료에서 가장 큰 세기로 나타난 2.6892 eV 위치의 피크는 $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}$ 양자우물층에

서 형성된 E1-HH1 피크이며, 여기서 E1은 전도대의 첫 번째 구속에너지, HH1은 가전자대에서 무거운 정공의 첫 번째 구속에너지에 각각 해당한다. 이 피크의 반치폭은 약 4 meV로 시료의 특성이 양호함을 알 수 있으며, 자유 엑시톤에 의한 피크이다. 또, 2.6836 eV 위치에 나타난 작은 피크는 주계불순물에 구속된 엑시톤 (D'X) 피크로 알려져 있다^[8].

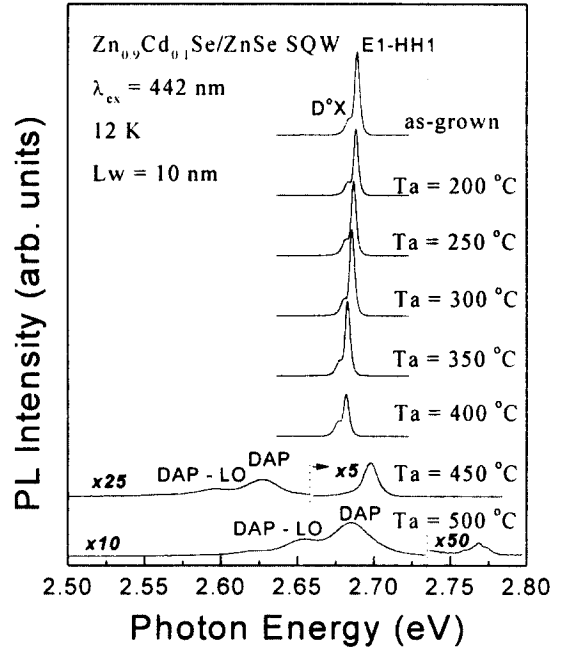


그림 1. 열처리 온도에 따른 12 K에서의 $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}/\text{ZnSe}$ 단일양자우물의 PL 스펙트럼.

Fig. 1. PL spectra of $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}/\text{ZnSe}$ single quantum well at 12 K as function of annealing temperature.

열처리 온도의 증가에 따라 각 시료에서 측정된 E1-HH1 피크의 위치는 낮은 에너지 영역으로 이동하고 있고 열처리 온도의 증가에 따라 발광세기 역시 감소하고 있다. 온도 450 °C 이상으로 열처리한 시료에서는 각각 2.698 eV 및 2.769 eV 위치의 높은 에너지 영역에서 새로운 피크가 나타났으며, 이 피크는 열처리 과정에서 양자우물층이 Cd의 확산으로 사각형의 형태에서 Gauss 함수형태로 넓어지다가 양자우물의 특성을 잃어버리고 불균일한 조성비를 지니는 하나의 ZnCdSe층으로 변화되고, 이때 기판 GaAs 층으로부터 확산된 Ga의 영향으로 형성

된 DⁿX 피크로 생각된다¹⁰⁾. 또한, 약 2.63 eV 및 약 2.67 eV 위치에서 DAP 피크가 나타났으며¹⁰⁾, 열처리 온도 증가에 따라 DAP 피크의 세기도 증가하여 나타났다. 이 피크는 ZnSe 단일층만을 450 °C 이상으로 열처리하였을 때 나타난 피크와 동일한 형태를 가지고 있으며, 본 실험에서 측정된 DAP 피크의 위치는 ZnSe 시료를 열처리 한 시료에서 나타난 DAP 피크보다 낮은 에너지에서 나타났다. 온도 450 °C로 열처리한 시료의 DAP 피크와 500 °C로 열처리한 시료의 DAP 피크의 위치가 다르게 나타난 것으로 보아 ZnCdSe 층에서 변화된 Cd의 조성비로 밴드갭이 변화되어 나타난 현상으로 해석되고, 이 피크 역시 열처리를 수행하는 동안 GaAs 기판으로부터 확산된 As에 의해 ZnCdSe층 내부에 형성된 받게준위(As_{s-se})에 의해 나타난 것으로 생각된다¹⁰⁾. PL 측정결과에서 450 °C 및 500 °C로 열처리한 시료에서 높은 에너지 영역에 나타난 신호는 주계불순물 구속역시톤(DⁿX) 피크로 보이며, 450 °C, 500 °C 시료에서 각각 2.695 eV 및 2.775 eV에서 나타났다. 이들 두 피크를 GaAs 기판위에 성장된 완전 변형된 ZnSe 단일층에서 보고되는 주계불순물의 피크위치(DⁿX; 2.799 eV)와 비교하고, 여기서 얻어진 값의 차이로부터 ZnCdSe층의 최소밴드단의 조성비를 얻을 수 있다. ZnCdSe의 밴드갭은 Hill의 이론을 적용하여 얻을 수 있으며¹¹⁾, 다음과 같이 나타난다.

$$E_g(x) = E_{gCdSe} + (E_{gZnSe} - E_{gCdSe} - b)x + bx^2$$

여기서 E_{gZnSe} , E_{gCdSe} 는 각각 ZnSe(2.821 eV)와 CdSe(1.765 eV)의 밴드갭¹⁸⁾을 나타내며, b는 bowing 파라메타를 나타낸다. 이 값은 0.301을 사용하였다¹⁸⁾. 위 식에서 얻어진 밴드갭 값은 덩어리 상태의 밴드갭을 나타내며, GaAs 위에 성장된 변형된 ZnCdSe층의 밴드갭은 이미 보고된 문헌에서의 변형에 대한 밴드갭의 변화를 이용하여 얻을 수 있다¹⁸⁾. 이 값은

$$E_g(\text{strained}) = E_{gZnCdSe} - \Delta E_o$$

$$\Delta E_o = 0.69\epsilon$$

로 나타난다. 이때 ϵ 은 변형을 나타내며, GaAs 기판 위에 성장된 완전 변형된 ZnCdSe층의 경우

$$\epsilon(\text{ZnCdSe/GaAs}) = \frac{a(\text{GaAs}) - a(\text{ZnCdSe})}{a(\text{ZnCdSe})}$$

로 나타난다.

$a(\text{GaAs})$ 는 GaAs의 격자상수(5.6533 Å)를 나타내고¹²⁾, $a(\text{ZnCdSe})$ 는 덩어리 ZnCdSe의 격자상수를 나타내며, Vegard 법칙을 이용하여 계산할 수 있다. 이때 사용되어진 격자상수 값 ZnSe 및 CdSe에서 각각 5.6687 Å, 6.077 Å을 이용하였다^{13,14)}. 위에서 나타낸 식들을 이용하여 얻어진 ZnCdSe의 Cd 조성비는 450 °C로 열처리한 시료에서 약 0.07 그리고 500 °C로 열처리한 시료에서 약 0.01로 열처리 동안 확산에 의해 ZnCdSe층의 Cd 조성비가 상당히 많이 변화되었음을 알 수 있었다.

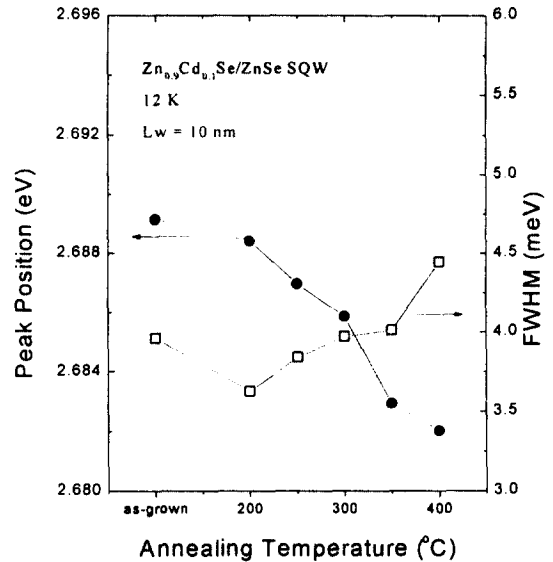


그림 2. 열처리 온도에 따른 Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se/ZnSe 단일 양자우물에서의 반치폭과 피크위치.

Fig. 2. Peak position and FWHM of Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se/ZnSe single quantum well as function of annealing temperature.

그림 2에서는 그림 1의 PL 측정결과에서 E1-HH1 피크의 위치와 반치폭(FWHM)의 열처리에 따른 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도의 증가에 따라 E1-HH1 피크의 위치는 낮은 에너지 영역으로 이동하고 있으며, 열처리전 2.6892 eV에 나타난 피크가 온도 400 °C로 열처리한 후에는 2.6820 eV로 적색이동 되어 나타났다. 이러한 변화는 위에서 설

명한 바와 같이 열처리에 따라 양자우물층의 두께가 확산으로 인하여 넓어짐에 인한 것으로 해석된다. 또한 열처리 전 약 4 meV 정도인 E1-HH1 피크의 반치폭이 온도 200 °C로 열처리하였을 때 약 3.6 meV로 감소하였으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 반치폭이 다시 증가하였다. 이 결과는 성장온도 이하의 온도에서의 열처리에 도 ZnCdSe 양자우물층의 구조가 변화되고 있음을 나타내며, 성장온도인 270 °C 이하의 온도로 열처리하였을 경우 반치폭이 작아지고 결정성이 개선되고 있음을 나타낸다. 또 이러한 반치폭과 피크 위치변화는 성장온도에 비해 상대적으로 높은 온도인 350 °C 이상의 열처리 시료부터 더욱 급격히 변화하였다.

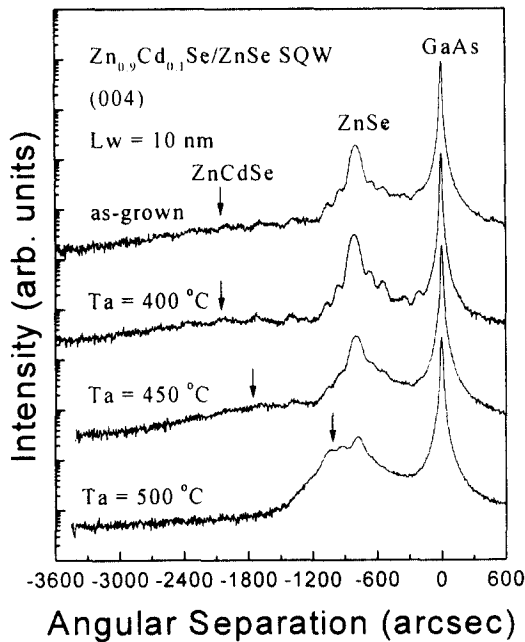


그림 3. 열처리 온도에 따른 Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se/ZnSe 단일 양자우물의 DCX 측정.

Fig. 3. DCX rocking curves of Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se/ZnSe single quantum well as function of annealing temperature.

그림 3에서는 열처리 온도에 따른 양자우물구조 시료의 DCX 측정 결과를 나타내었다. 측정에 이용된 결정면은 (004) 회절면을 이용하였고 가장 큰 피크는 GaAs 기판 피크이다. 이 시료에서 Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se 양자우물층은 두께가 매우 얇기 때문에 측정된 피크의 세기가 매우 약하게 나타나 있다. 따라서 PL 측정에서 변화되는 E1-HH1 피크의 변화를 관찰하

기엔 적절하지 않다. 하지만 열처리시 급격한 변화를 보인 400 °C 이상의 열처리 시료에서는 양자우물층의 변화 정도가 매우 크기 때문에 확산에 따른 정보를 얻을 수 있고, 또 장벽층의 이완 등과 같은 효과를 조사할 수 있다. Fig. 3에서 GaAs (004) 피크로부터 약 -800 arcsec 떨어진 위치에서 측정된 피크는 ZnSe 완충층 및 두껍층에 대한 피크이다. 이 피크 주위에 나타난 작은 피크는 각 계면에서 회절된 X선의 상호간섭에 의한 간섭피크이며¹⁵⁾, 시료두께의 증가에 따라 그 간격이 좁게 나타난다. 또한 약 -2000 arcsec 위치에 나타난 피크는 Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se 양자우물층의 피크이다. 온도 500 °C까지 열처리에서 열처리 전 시료와 비교할 때 ZnSe 피크의 위치는 거의 변화되지 않았고, 이는 양자우물구조 시료가 500 °C까지의 열처리에서 거의 이완되지 않았음을 나타낸다. 따라서 그림 1에 나타난 PL 측정결과와 해석에서 이완에 대한 영향을 고려하지 않아도 무방할 것으로 생각된다. 그림 1의 PL 측정결과에서 온도 400 °C까지의 열처리 시료에서 나타난 피크의 위치변화는 확산에 의한 ZnCdSe 양자우물층의 두께변화 및 조성비의 변화로 해석하였다. 하지만 DCX 측정결과에서는 ZnCdSe층 자체의 신호가 매우 미약하고 DCX 측정을 통하여 확인하기는 두께변화가 측정한계를 벗어난 것으로 보인다. 하지만 PL 측정에서 양자우물층의 두께변화만으로 보기 힘든 450 °C 이상의 열처리 시료에서는 ZnCdSe층에 대한 피크가 ZnSe 피크에 가깝게 이동하여 500 °C 열처리 시료에서는 ZnSe 피크와 많은 부분이 중첩되어 있음을 보인다. 이러한 결과는 열처리에 따른 확산현상으로 인하여 ZnCdSe 전체층의 Cd 조성비가 작아짐을 나타내고 있으며, 450 °C 이상의 온도로 열처리한 시료의 PL 측정결과와 잘 일치하고 있다. DCX 측정에서 얻어진 ZnCdSe층의 피크로부터 Cd의 조성비는 Vegard 법칙을 이용하여 선형적으로 피팅하면 450 °C, 500 °C 열처리에서 Cd의 조성비가 각각 약 0.07, 0.01 정도로 변화되었음을 알 수 있었고 이 결과는 PL 측정으로부터 얻어진 값과 잘 일치하고 있다.

4. 결론

MBE법으로 GaAs 기판 위에 성장된 Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se/ZnSe 단일 양자우물구조의 시료를 급속열처리 방법으로 열처리하여 열처리에 따른 효과를 조사하였다. 실험에 이용된 ZnSe 장벽층 및 Zn_{0.9}Cd_{0.1}Se 양자우물층은 열처리를 수행하는 동안 기판인 GaAs와의

열팽창 계수차이에 의해 이완되는 효과를 방지하기 위해 모두 임계두께이하로 성장되어 완전히 변형된 시료이다. 성장온도인 270 °C보다 낮은 열처리 온도에서도 Cd의 확산효과로 인한 양자우물층의 변화를 관측할 수 있었고, 열처리 온도의 증가에 따라 Cd의 확산에 따른 양자우물층의 두께 변화를 관찰할 수 있었다. 온도 450 °C 이상의 열처리에서는 Cd의 심한 확산으로 인하여 양자우물층으로 보기 어려운 정도의 형태를 이루고 있음을 알 수 있었고, 온도 500 °C의 열처리 시료에서는 매우 넓게 확산되어 형성된 ZnCdSe층을 확인할 수 있었다. 본 실험의 결과는 ZnSe계열 화합물 반도체를 이용한 광전소자의 제작에서 활성층으로 이용되는 ZnCdSe층이 열에 매우 민감하게 작용하고 있으며, 소자의 제작공정이나 소자의 동작중에 발생하는 열에 의해서 심각한 소자특성 변화를 가져올 수 있음을 나타낸다. 따라서 보다 세심한 시료의 제작과 더불어 Cd이 포함되지 않은 대체물질로 이루어진 활성층의 제작이 필요할 것으로 생각된다.

참고문헌

- [1] M. A. Haase, J. Qui, J. M. De Puydt and H. Cheng, Appl. Phys. Lett. **59**, 1272 (1991).
- [2] T. Yokogawa, P. D. Floyd, J. L. Mertz, H. Luo and J. K. Furdyna, J. Cryst. Growth **138**, 564 (1994).
- [3] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishbashi and M. Ikeda, Electron. Lett. **32**, 552 (1996).
- [4] H. Jeon, J. Ding, W. Patterson, A. V. Nurmiko, W. Xie, D. Grillo, M. Kobayashi and R. L. Gunshor, Appl. Phys. Lett. **59**, 3619 (1991).
- [5] 임재영, 손정식, 이철로, 김창수, 조양구, 노삼규, 박해성, 김태일, 새물리 **36**, 356 (1996).
- [6] K. Wolf, J. Jilka, H. Sahin, H. Stanzl, T. Resinger, A. Naumov and W. Gebhardt, J. Cryst. Growth **152**, 34 (1995).
- [7] 손정식, 임재영, 김창수, 노삼규, 조양구, 이동건, 문영희, 김인수, 배인호, 새물리 **37**, 474 (1997).
- [8] H. J. Lozykowiski and V. K. Shastri, J. Appl. Phys. **69**, 3235 (1991).
- [9] M. Hauken, K. P. Geysers, J. Sollner, A. Schneider, F. E. G. Guimaraes and K. Heime, J. Cryst. Growth **124**, 633 (1992).
- [10] J. Y. Leem, J. S. Son, C. R. Lee, C. S. kim, Y. K. Cho, Hwack J. Lee, S. K. Noh and I. H. Bae, Appl. Phys. Lett. **71**, 3257 (1997).
- [11] R. Hill, J. Phys. **C7**, 521 (1974).
- [12] *Numerical Data and Functional Realtionalship in Science and Technology* Vol 17, edited by O. Madelung, M. Schulta and H. Weiss (Springer, Berlin, 1982).
- [13] A. Yamamoto, Y. Yamada and Y. Masumoyo, Appl. Phys. Lett. **58**, 2135 (1991).
- [14] J. A. Tuchman, Z. Sui, I. P. Herman, R. L. Gunshor, L. A. Kolodziejski, D. A. Cammeck and M. Shone, in *Properties of II-VI Semiconductors*, edieted by F. J. Bartoli, H. F. Schaake and J. F. Schetzina, Mater. Res. Soc. Sump. Proc. **161**, 471 (1990).
- [15] S. Nakashima, A. Fuju, K. Mizoguchi, A. Mitsuishi and K. Yoneda, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 1327 (1988).