

MBE로 성장시킨 3원계 ZnS_xSe_{1-x} 에피층의 미세구조 특성

이화주 · 류 현 · 박해성 · 김태일

Microstructure Characterization of Ternary ZnS_xSe_{1-x} Epilayer Grown by MBE

Hwack Joo Lee, Hyun Ryu, Hae Sung Park* and Tae il Kim*
(Received September 13, 1995)

ABSTRACT

The microstructural characterization of ternary ZnS_xSe_{1-x} (x=0.085) on GaAs(001) substrate grown up to 2 μ m at 300°C by molecular beam epitaxy(MBE) which has a single growth chamber was investigated by high resolution transmission electron microscope (HRTEM) working at 300 kV with point resolution of 0.18nm. The interface in the ZnS_xSe/GaAs specimen maintains a pseudomorphism with the substrate, but the epilayer has high density of stacking faults and moire fringes. The pits which had formed along <111> direction were found at the interface of ZnS_xSe/GaAs. The pits were responsible for producing defects in both epilayer and substrate. The wavy interface which has the difference of 15nm in height was found to maintain the pseudomorphism with the substrate and no stacking faults were found around the interface. However there exists faint and fine moire fringes in the epilayer near interface.

Key words: Cladding layer, Blue laser diode, Pseudomorphism, Stacking fault

서 론

II-VI 레이저 다이오드가 실험실에서 작동된 이래 (Haase 등, 1991), 상온에서 오랫동안 작동될 수 있는 청색 레이저 다이오드 개발연구가 한창 진행중이다(Ito 등, 1993). 청색 발광소자(LED; light emitting diode)는 보고되고 있으나 상온에서 작동되는 청색 레이저 다이

오드(laser diode)는 아직 실현되지 않고 있다. 이에는 두가지 주요 문제점이 있다. 첫째는 이중 이종구조의 클래딩 층(cladding layer)에 적합한 재료가 없다는 점이고 다른 하나는 p-형 도핑의 어려움이다. ZnSe의 경우 아이소 일렉트로 산소 도핑 또는 N 래디칼 도핑으로 거의 해결되었으나 다른 중요 II-VI 재료의 p doping은 자세히 연구되어 있지 않다. 첫번째 문제로, 클래딩층 재

한국 표준과학연구원 미세조직연구그룹, *삼성종합기술원 광반도체 연구실
Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon, Korea 305-606,
*Samsung Advanced Institute of Technology, Suwon, Korea, 440-600

료는 밴드갭 에너지가 활성층(active layer)의 그것보다 약 0.3eV 더 높아야 한다. ZnCdSe가 활성층으로 사용될 때에는 ZnSSe 또는 ZnSe가 클래딩층으로 사용될 수 있다. 따라서 황이 첨가된 양질의 삼원계 또는 사원계 II-VI 에피층 성장이 필요하다. 그러나 황은 성장중에 GaAs 기판을 공격하여 피트(pit)를 형성하는 등 성장중에 많은 문제점이 있음이 밝혀졌다(Guha 등, 1993). 본 연구는 MBE로 GaAs 기판위에 성장시킨 삼원계 ZnSSe 에피층의 성장에 따른 미세조직의 변화를 고분해능 TEM으로 관찰한 결과이다.

재료 및 방법

Zn_xSi_{1-x}에피층은 Zn, Se, ZnS를 장착시킨 한개의 성장 챔버를 갖고 있는 RIBER MBE 시스템을 이용하여 GaAs(001) 기판 위에 성장시켰다. 기판 GaAs는 성장 직전에 550°C에서 in-situ로 가열하여 산화층을 제거하는 열적 청정 작업을 수행하였다. 성장온도는 300°C로 하고 양질의 에피층을 얻기 위하여 성장 초기에 ZnSe 에피층을 약 10nm크기로 버퍼(buffer)층을 성장시킨 후 ZnSSe 층을 성장시켰다. 성장 속도는 135Å/min으로 2μm까지 성장시켰다. 성장시의 Zn, Se, ZnS의 증기압은 각각 0.96×10^{-6} , 3.2×10^{-6} , 1.6×10^{-6} torr를 유지하여 황의 조성을 x=8.5%를 목표치로 성장시켰다.

TEM 관찰을 위한 단면시편은 100μm이하로 기계적 연마 후, 한 측면을 딴플링하여 1~2μmm 두께로 한 후 이온밀링을 하였다. 가속 전압은 이온밀링에 의한 손상을 될수록 적게하기 위하여 4kV로 하였다. 고분해능 TEM 조직관찰은 300kV에서 작동되는 H-9000NAR을 사용하였다(분해능은 0.18nm). 고분해능 TEM관찰은 특별한 표기가 없는 한 [110] 정대축에서 관찰하였다.

결 과

그림 1은 저배율의 단면 TEM사진을 나타낸다. ZnSSe/GaAs 계면에 삼각형 형태의 적층결합이 존재하고, ZnSSe 에피층의 상부 표면보다 기판과 에피층 계면에 결합이 많이 존재한다. 이들은 대부분 적층결합이고, 전위도 일부 관찰된다. 적층결합은 {111} 면상에 형성되어 있으며, 일부는 에피층 상부 표면에서 ZnSSe/GaAs 계

면까지 뻗어 있다. 또한 화살표로 표시한 바와 같이, 다른 방향의 {111} 면상에 형성된 적층결합도 관찰된다. 그림 2는 ZnSSe/GaAs계면을 나타내는 고분해능 TEM 사진이다. 10nm 크기의 적층결합이 많이 존재하고, 결정이 약간 경사(tilt)져서 나타나는 모와레 줄무늬(moire fringe) 패턴도 존재한다. ZnSSe는 기판 GaAs와 pseudomorphic 계면을 이루고 있고 기판 GaAs에는 결합이 존재하지 않는다.

그림 3은 다른 부분의 ZnSSe/GaAs 계면으로 계면에 피트(pit)가 형성되어 있다. 그림 왼쪽의 백색 화살표로 표시한 바와 같이, 계면에서는 <111> 방향으로 형성되어 있음이 뚜렷하나 기판 내부로 들어갈수록 방향성이 모호해진다. 이 피트의 존재는 주변에 결합의 생성을 유발시켰는데, 그림 오른쪽의 검은 색 화살표로 표시한 바와 같이, ZnSSe 결정 뿐만아니라 GaAs 기판에도 결합을 유발시키고 있다. 계면에서는 격자일치가 잘 이루어져 있어 pseudomorphic 계면이 형성되어 있다. 그림 4는 ZnSSe 결정 내부의 구조를 고분해능 TEM으로 관찰한 사진이다. 적층결합이 많이 형성되어 있음을 보여준다. 적층결합은 한개의 층이 함몰된 공공루프(vacancy loop) 형태가 대부분이고 {111}면으로 길이는 5에서 15nm, 폭은 3내지 4개의 원자층으로 구성되어 있다.

그림 5에서는 심하게 굴곡된 계면에서의 미세구조를 보여주는 사진이다. 이러한 심한 굴곡은 기판 표면층에 존재하는 산화물제거를 위하여 행하는 열적 청정작업 중에 형성된 것으로 약 1,000Å의 폭과 200Å의 높이를 보이고 있다. 그림 3에서의 피트는 폭이 약 150Å, 깊이가 약 100Å의 크기로 경사의 완만함으로 쉽게 구별된다. 그림 5에서 볼 수 있듯이, 굴곡이 심한 계면임에도 불구하고 기판과 격자 일치하는 잘 이루어져 있어 기판과 pseudomorphic 계면을 이루고 있고 적층 결합도 존재하지 않아 성장이 잘 이루어 졌음을 보여준다. 그러나 계면 가까이나 비교적 먼 곳에서는 미세한 모와레 줄무늬가 여러 방향으로 형성되어 있어 원자 레벨 크기에서 결합은 존재하고 있음을 나타내고 있어 성장이 결합이 없는 완벽한 결정 형성이 아님을 보여준다.

고 찰

Guha 등(1993)은 ZnCdSe/GaAs층의 연구에서 피

트의 형성은 황(S)이 GaAs 기판 표면을 공격하여 형성되며, 이는 결합의 형성을 촉진시킨다고 밝혔다. 이들 피트의 크기는 10에서 50nm 크기로 다음의 두가지 종류를 발견하였다. (i) 피트아랫 부분에서는 {111} 방향으로 배열된 facet를 갖는 피트로 피트 윗 부분은 완만한 커브 형태를 갖는 형과, (ii) {111} 양벽이 잘 정의된 더 큰 모양의 V 형태의 pit이다. 이들 두 형태의 pit 모두는 {111} 면을 따라 전파하는 많은 수의 적층결함과 미소쌍정(microtwin)을 형성하는 핵생성 자리로 나타난다. 본 실험에서의 피트는 (i) 형이나 반대로 윗부분은 {111} 면이 잘 정의 되어 있으나, 아래면은 완만한 커브 형태를 갖는다. 이 피트도 역시 결합 생성 소스로 작용하고 있다.

Guha 등(1993)은 ZnSe/GaAs 계면의 굽어짐(waviness)은 GaAs 버퍼가 성장되지 않은 탈산된 GaAs 표면의 전형적인 굽어짐에서 기인한다고 하였다. 이러한 굽어짐은 결합 생성 소스로 작용하므로 성장 준비과정에 이들이 생기지 않도록 세심한 주의가 필요하다. 그러나 그림 5에서는 심하게 구부러진 계면에서 오히려 양질의 에피성장이 이루어질 수 있음을 보여주고 있다. 이는 misfit이 작은 관계로, 어려운 조건에서도 쉽게 에피 성장을 할 수 있음을 보여 주는 예이다. 계면 주변에는 적층결함이 존재하지 않아 성장이 잘 진행되었음을 시사하고 있다. 그러나, 계면에서 좀 떨어진 곳에서는 미세하고 콘트라스트 차가 그리 크지않은 moire fringe가 나타남을 알 수 있다. 이는 이들 결정의 성장이 완벽한 상태가 아님을 나타낸다고 생각할 수 있다. 따라서 좀 더 성장이 이루어 지면 적층결함이 생길 가능성이 크게 된다.

성장을 원활히 하고 특히 황의 기판에 대한 화학적 침식을 방지하기 위하여 기판위에 ZnSe 버퍼 층을 100Å 성장시켰는데, 전 계면관찰을 통해서 ZnSe층과 ZnSSe층을 뚜렷이 구별할 수가 없었다. 이는 황의 조성을 ZnSe와 격자 매칭이 가장 가깝게 성장시켜 misfit 전위가 거의 존재하지 않는 정합계면을 이루웠고 약간의 황의 존재는 이미지에 구별할 만한 콘트라스트 차를 만들지 못한 것으로 추측된다. 이에 대한 정량적 고찰은 컴퓨터 전산모사로 확인할 수 있으므로 이에 대한 연구를 계속 진행 중이다.

요 약

이상과 같은 실험에서 다음과 같은 사실을 요약할 수 있다.

1) ZnSSe/GaAs 에피층에는 많은 양의 적층결함과 전위 등의 결정결함이 존재하고 이들은 표면부 보다는 계면부에 더 많이 존재한다. 그러나 에피층은 기판과 pseudomorphic 성장을 이루고 있다.

2) ZnSSe/GaAs 계면에는 5nm 크기의 높이차가 나는 굴곡이 존재하며 ZnSe 버퍼 층에 관계없이 적층결함이 존재하고, 에피층 결정이 약간 기울어져서 트와레 줄무늬 패턴도 존재한다.

3) ZnSSe/GaAs 계면에는 성장 중에 S의 침투로 인한 <111>방향으로 피트가 형성되었음이 관찰되었고 이는 결합 생성 소스로 작용한다.

4) 15nm 높이차가 나는 계면이 발견되었으나 기판과 정합을 이루고 있고 주변에는 적층결함도 존재하지 않는다. 그러나 미세한 트와레 줄무늬형태가 존재하였다.

참 고 문 헌

- Guha, S., B.J. Wu, H. Cheng, and J.M. Depuydt, 1993. Microstructure and pseudomorphism in molecular beam epitaxially grown ZnCdS on GaAs(001), Appl. Phys. Lett., 63(15), 2129-2131
- Haase, M.A., J. Qiu, J.M. DePuydt, and H. Cheng. 1991. Blue-green laser diodes. Appl. Phys. Lett. 59(11), 1272-1274
- Itoh, S., H. Okuyama, S. Matsumoto, N. Nakayama, T. Ohata, T. Miyajima, A. Ishibashi and K. Akimoto. 1993. Room temperature pulsed operation of 498 nm laser with ZnMgSSe cladding layers, Electronics Letters, 29, 766-768
- Petruzzello J., R. Drenten, and J.M. Gaines, 1994. Improvement in lasing characteristics of II-VI blue-green lasers using quaternary and ternary alloys to produce pseudomorphic heterostructure, J. Crystal Growth, 138, 686-691

FIGURE LEGENDS

- Fig. 1.** Cross-sectional TEM micrograph of ZnSSe/GaAs interface and ZnSSe epilayer grown by MBE at 300°C up to 2,000nm.
- Fig. 2.** HRTEM micrograph of ZnSSe/GaAs interface and ZnSSe epilayer grown by MBE at 300°C up to 2,000 nm showing the extensive formation of stacking faults and moire fringes.
- Fig. 3.** HRTEM micrograph of ZnSSe/GaAs interface grown by MBE at 300°C up to 2,000 nm showing the pit formation.
- Fig. 4.** HRTEM micrograph of ZnSSe epilayer grown by MBE at 300°C up to 2,000 nm illustrating the stacking faults.
- Fig. 5.** HRTEM micrograph ZnSSe/GaAs interface grown by MBE at 300°C up to 2,000 nm showing the curve interface. The fine and faint moire fringes are observed around the interface in the epialyer.

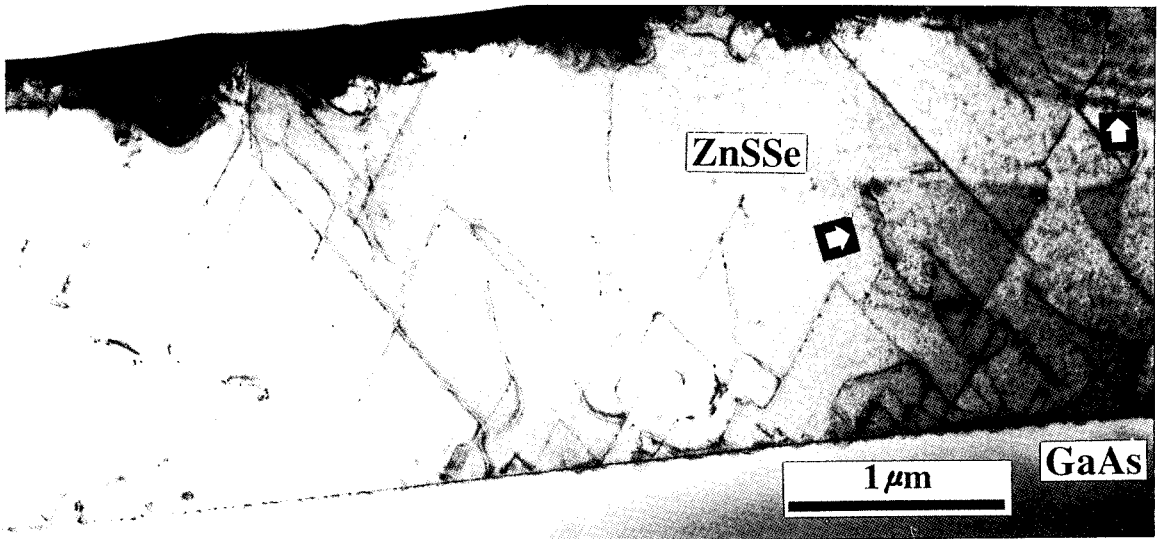


Fig. 1.

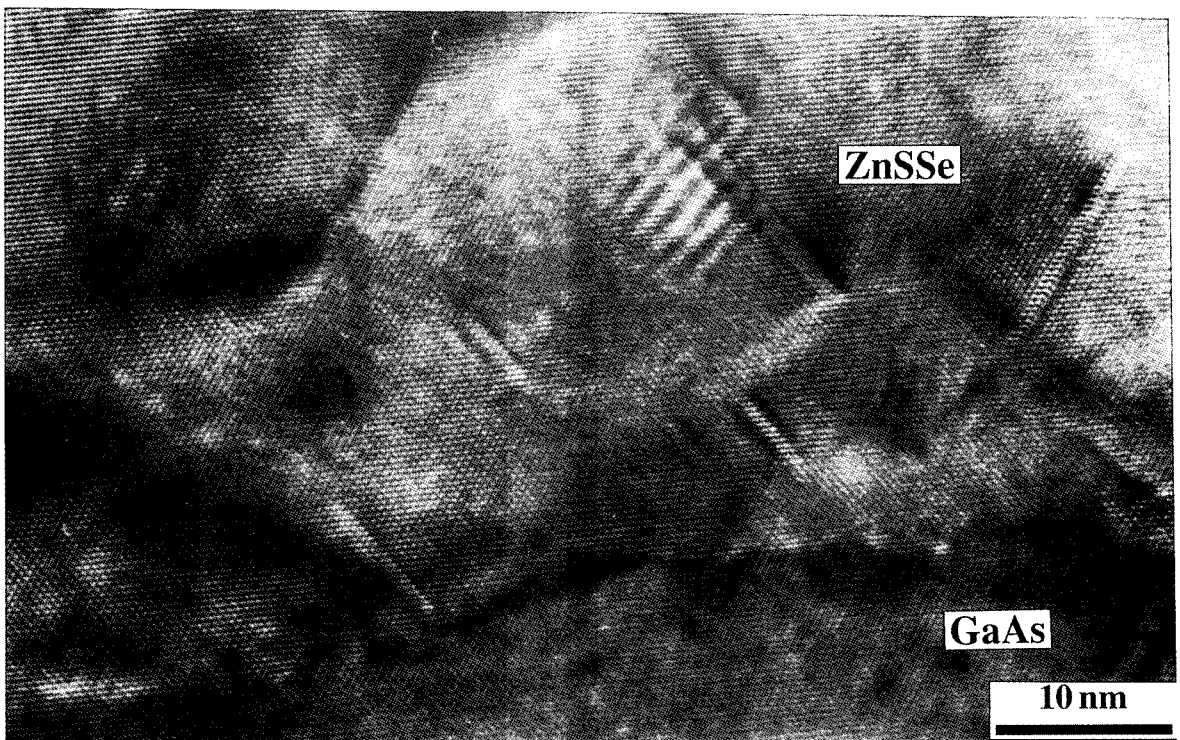


Fig. 2.

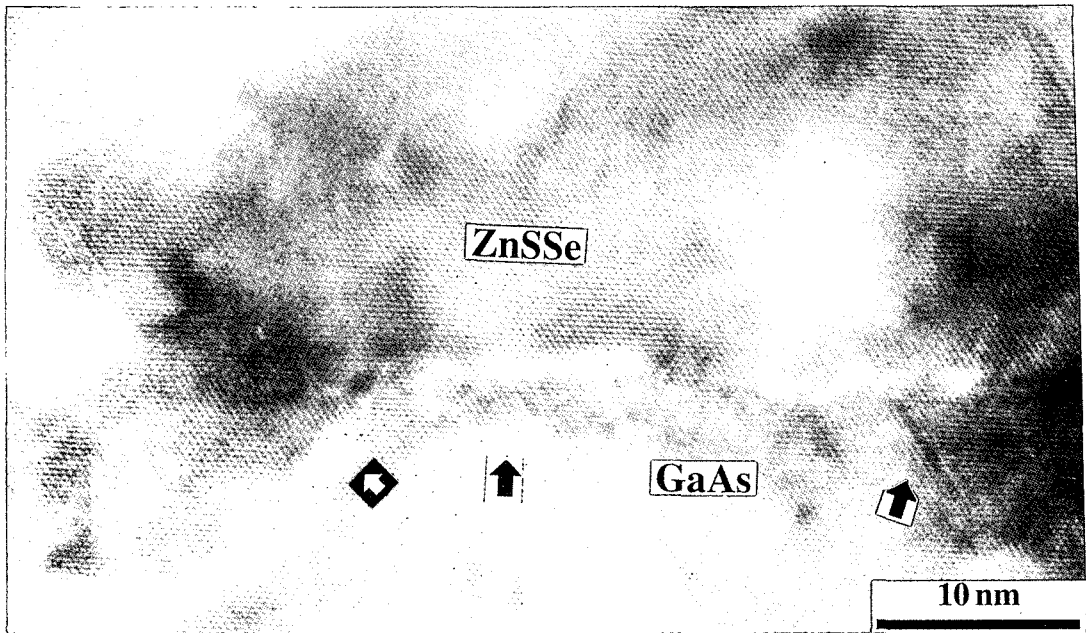


Fig. 3.

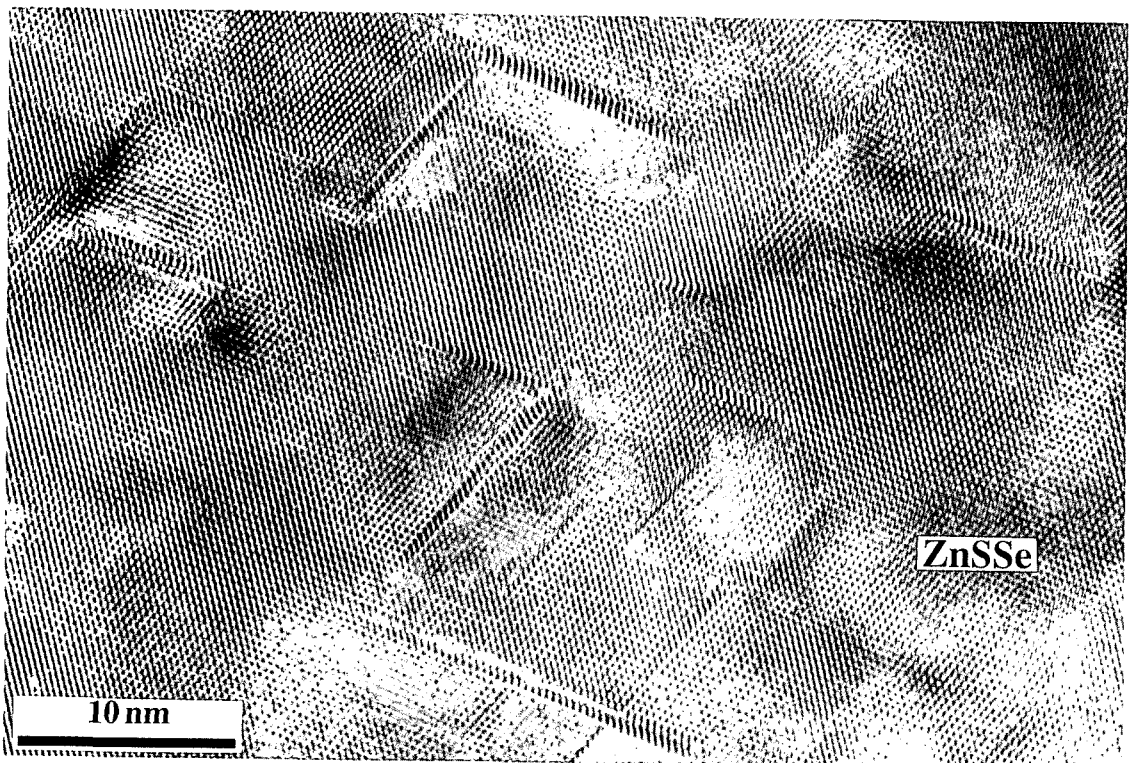


Fig. 4.

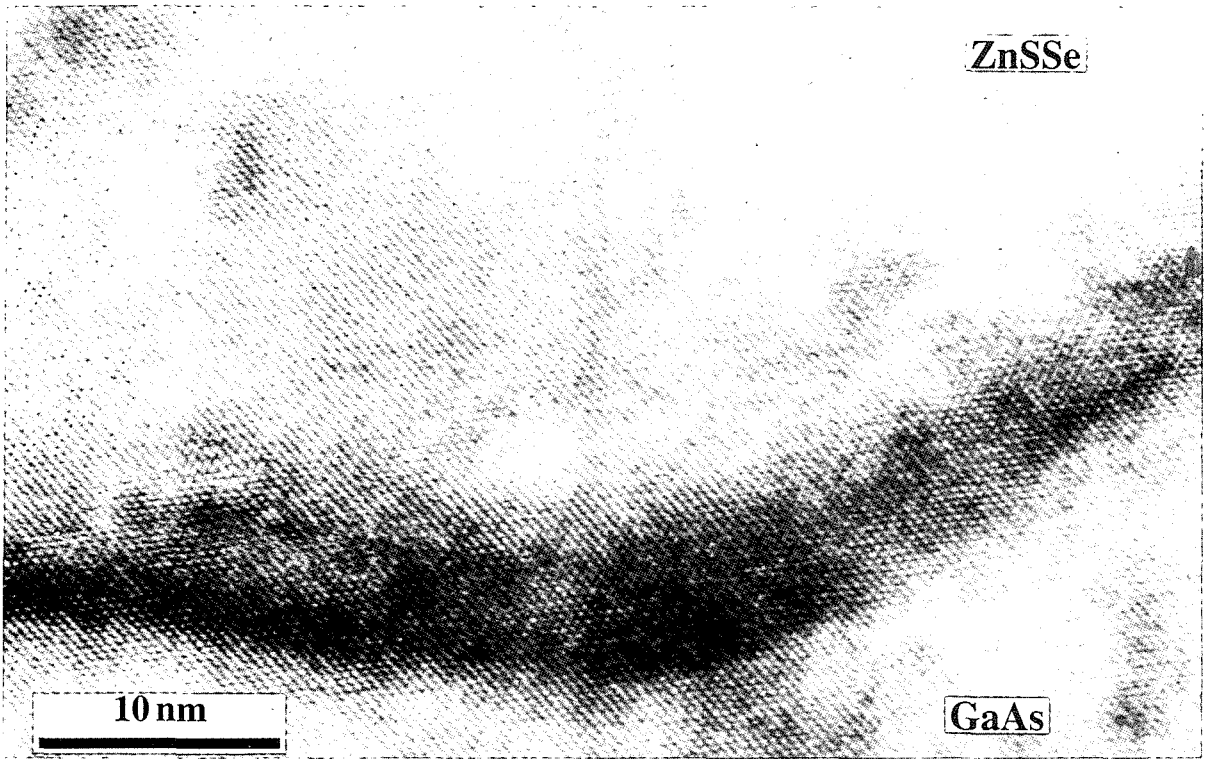


Fig. 5.