

## DMS $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 단결정 박막의 광발광 특성연구

### Photoluminescence characteristics of DMS $Zn_{1-x}Mn_xTe$ epilayers

윤만영\*, 양정모\*, 신종순\*, 현명학\*\*, 유명문\*\*, 최용대\*\*\*

(M.-Y. Yoon\*, J.-M. Yang\*, J.-S. Sin\*, M. H. Hyun\*\*, Y.-M. Yu\*\*, Y. D. Choi\*\*\*)

#### Abstract

HWE 법으로 전 영역의 ZnMnTe 단결정 박막을 성장하였다. 상온 반사 스펙트럼으로부터 상온에서의 에너지 띠 간격이 Mn 조성비 증가에 따라 선형적으로 증가함을 알았다. 외부 자기장이 없는 10 K에서의 photoluminescence 스펙트럼에서 엑시톤 관련 near edge emission과 큰 조성비에서 지배적인  $inta-Mn^{2+}$  transition( ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ )을 관측하였다. edge emission은 조성비에 따라 선형적이고, intra-ion transition은 거의 변화가 없었다.

**Key Words** : HWE, ZnMnTe, photoluminescence

#### 1. 서 론:

Dilute magnetic semiconductor(DMS)는 host 반도체 물질의 cation이 transition metal ion들에 의하여 치환됨으로서 얻어진다. DMS는 반도체와 자기적 관점에서 많은 흥미 있는 특성을 갖는다. 이 system에서 에너지 띠 간격은 compositionally 그리고 magnetically 변화시킬 수 있고, transition metal ion에 의한 magnetic moment와 band electron의 스핀 사이의 s, p-d exchange interaction은 giant Zeeman splitting과 giant Faraday rotation과 같은 magneto-optic 효과를 가져온다[1].

$Zn_{1-x}Mn_xTe$ 는 ZnTe 결정에  $Zn^{2+}$  대신  $Mn^{2+}$  이온이 치환되어 형성되는 DMS 물질로 조성비에 따라 2.392 eV(ZnTe)에서 3.209 eV(zincblende MnTe)의 에너지 띠 간격을 갖는다[2]. 벌크 상태에서 ZnTe는 zincblende 구조이고 MnTe는 NiAs 구조이다. 벌크

에서  $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 에 대한 연구는 많은 연구자들에 의하여 에너지 띠간격 및 구조적 특성, 라만 산란, 자기적 특성, 그리고 magneto-optical 특성 등에 대한 연구가 되어왔다[1-7]. 단결정 박막에 대한 연구는 미약하여 molecular beam epitaxy(MBE) 법으로 성장한 박막에서 reflectance difference spectroscopy에 관한 연구[8]와 자기적 특성에 관한 연구[9]와 pulsed laser deposition(PLD) 법으로 성장한 박막에서 구조 및 자기적 특성에 관한 연구[10,11]가 보고되었고, Abramof 등[12]이 hot wall epitaxy (HWE) 법을 이용하여  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  박막을 최초로 성장여 보고하였다. 그러나 벌크 및 박막에서 광학적 특성에 대한 연구는 거의 보고되지 않았고, 특히 photoluminescence(PL)에 관한 연구는 보고되지 않았다.

본 연구에서는 HWE 법을 이용하여 전 영역에 걸친 zincblende 구조의  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  단결정 박막을 성장하여 광학적 특성을 알아본다. PL 스펙트럼에서 약한 엑시톤 관련 edge emission을 관측하고, 큰 조성비에서 지배적인  $inta-Mn^{2+}$  transition에 의한 피크를 관측하여 그 특성을 알아본다.

\* 중부대학교

\*\* 충남대학교

\*\*\* 목원대학교

(E-mail : s\_cloud@cnu.ac.kr )

## 2. 실험

Hot-Wall Epitaxy(HWE) 방법을 이용하여 GaAs (100) 기판 위에  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  단결정 박막을 성장하였다. UV-visible spectrophotometer를 이용하여 상온에서의 반사 스펙트럼을 측정하였다. 반사 스펙트럼으로부터 에너지 띠 간격을 알아보고 박막의 두께를 계산하였다.

성장한  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  박막의 조성비는 double crystal rocking curve 측정으로 박막의 격자상수를 결정하고 Vegard 법칙으로 박막의 조성비를 결정하였다. 10 K에서의 photoluminescence(PL) 측정은 외부자기장이 인가되지 않은 상태에서 He-Cd laser 325 nm line으로 여기 시키고, SPEX 0.75 m monochromator로 분광하여 photo multiplier tube를 이용하여 측정하였다.

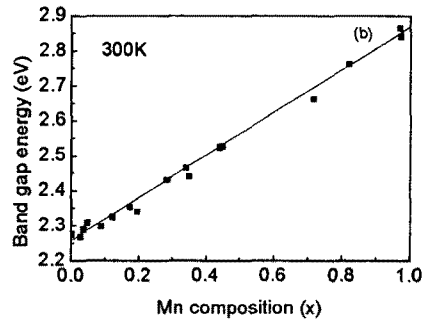
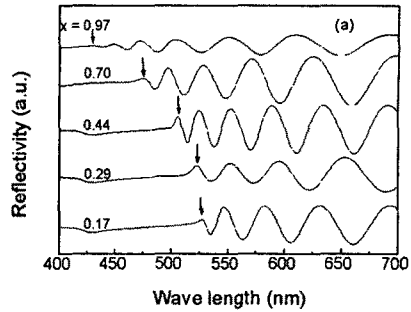
## 3. 결과 및 논의

그림 1(a)은 성장한 여러 시료를 spectrophotometer로 측정한 광반사 스펙트럼을 나타낸다. 본 연구에서는 이 광반사 스펙트럼으로부터 박막의 두께, 표면 상태와 에너지 띠 간격에 대한 정보를 얻을 수 있다. 첫째, 이 광반사 스펙트럼을 이용하여 두께를 측정하는 식은 다음과 같다.

$$d = \frac{p}{2\sqrt{n^2 - \sin^2\phi}} \times \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \times \frac{1}{1000} (\mu\text{m})$$

$d$ 는 박막의 두께,  $p$ 는 주기적인 피크의 수,  $\lambda_1$ 과  $\lambda_2$ 는  $p$ 개의 피크 사이의 파장,  $n$ 은 굴절률,  $\phi$ 는 광의 입사각  $5^\circ$  이다. 이와 같은 방법으로 측정된 본 연구의 시료들의 두께는 약  $1 \sim 2\mu\text{m}$ 이었다. 둘째, 에피층의 표면 상태는 반사율의 세기로 판단한다.  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  박막은 Mn 조성비  $x$ 가 0.7 정도 일 때까지는 반사율이 80 ~ 90 %에 도달한다. 그러나  $x$ 가 0.7보다 점점 커질수록 반사율이 감소하는 그림 1. 여러 Mn 조성비 갖는 ZnMnTe 박막의 광반사 스펙트럼(a)과 상온 에너지 띠 간격(b).

경향을 보였다. 이러한 경향은 Nomarski 간섭현미경에 의한 표면관찰 결과와 일치하는데, 즉 Mn 조성비  $x$ 가 커질수록 거칠기가 증가하여 반사율이 떨어진다. 또 Mn 조성비  $x$ 가 비슷하거나 박막의 두께가 비슷한 시료의 경우 반사율이 좋고 나쁨을 보고 대



략적으로 시료의 상태를 확인할 수 있었다. 셋째, 그림 1(a)의 화살표로 표시한 곳은 각 박막에서 반사가 시작되는 피크에 해당한다. 이 피크의 파장 값을 읽어서 Mn 성분비가 각각 다른 박막의 띠 간격 에너지를 대략적으로 구할 수가 있다. 즉 반사가 시작되는 피크는 Mn 성분비가 증가할수록 단파장 쪽으로 이동하기 때문에 띠 간격 에너지가 커지는 경향성을 그림 1(a)로부터 알 수 있었다. Mn 조성비에 따른  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  박막의 정확한 띠 간격 에너지 값은 GaAs 기판을 제거하고 남은 박막에 광을 투과하여 얻은 투과 스펙트럼으로부터 흡수계수를 얻어 에너지 띠 간격을 결정하여야 한다. 그러나 GaAs 기판을 제거하는 것이 쉽지 않기 때문에 본 연구에서는 광반사 스펙트럼으로 각 시료의 띠 간격 에너지를 결정하였다. 그림 1(b)는 Mn 조성비  $x$ 에 대하여 그림 1(a)로부터 얻은  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  박막의 에너지 띠 간격을 나타낸다. 그림 1(b)로부터 Mn 조성

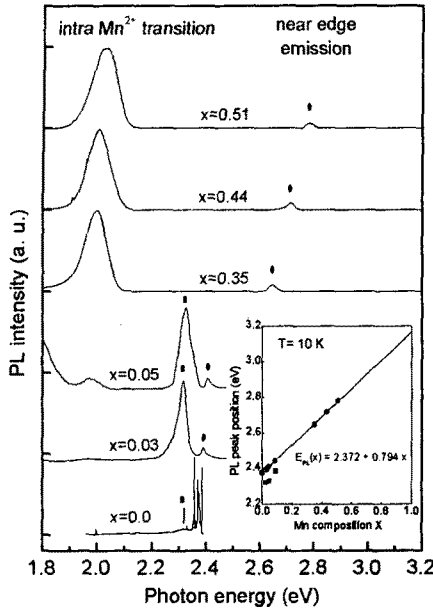


그림 2.  $Zn_{1-x}Mn_x$  박막의 10 K PL 스펙트럼.

비  $x$ 가 증가함에 따라 띠 간격 에너지는 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

그림 2는 외부자기장이 인가되지 않은 상태에서의  $ZnMnTe$  단결정 박막의 10 K에서의 PL 스펙트럼을 나타낸다. 순수한  $ZnTe$  ( $x=0$  %)의 PL 스펙트럼은 여러 개의 narrow ( $\sim 2$  meV)한 엑시톤 관련 near edge emission과 공명 라만 산란(RRS) line이 지배적이고 깊은 준위와 2.0 eV 근처에서 나타나는 산소에 속박된 엑시톤(OBE)에 의한 피크는 매우 미약하다. 그리고 2.33 eV 근처의 폭이 넓고 약한 피크는 donor-acceptor pair(DAP)에 의한 emission이다.  $ZnTe$ 의 PL 스펙트럼에 대한 자세한 연구는 ref. [13]에 나타내었다. Mn이  $ZnTe$ 에 소량 치환됨에 따라 PL 스펙트럼은 급격하게 변한다.  $Zn_{0.97}Mn_{0.03}Te$  박막의 PL 스펙트럼은 세기가 약하고 반치폭이 넓은(20 meV) 2.393 eV의 피크, 세기가 강하고 반치폭이 넓은 2.32 eV 근처의 피크, 그리고 매우 약한 2.0 eV 근처의 피크로 이루어져 있다. 2.0 eV 근처의 피크는 Mn의 조성비가 증가함에 따라 세기가 점점 증가하여  $x > 0.1$ 에서는 지배적인 피크가 되고, 정점의 피크 위치는 조성비가  $x=0$ 에서  $x=1$  까지 변할 때 거의 변하지 않는다. 단결정 박막의 성장에서 진공도 및 다른 여러 조건은 동일하기 때문에 순수한  $ZnTe$  박막에서 매우 미약하던 OBE 피크가 Mn 원자의 양이 증가한다고 하여  $ZnMnTe$  박막에 많은

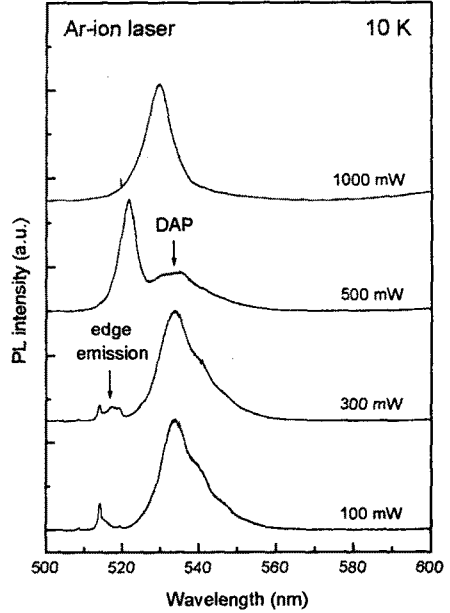


그림 3.

레이저 파워에 따른  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}Te$  박막의 10 K PL 스펙트럼.

산소 원자가 포함된다고 보지 않는다. 따라서 2.0 eV의 피크가 Mn 원자와 관련이 있고, 앞선 연구자들이 absorption and/or reflection 측정으로부터 보고한 intra- $Mn^{2+}$  transition에 의한 발광으로 본다 [6,14].  $ZnTe$  host lattice의 cation 자리에 치환된 Mn 원자는 주위의 anion들과 crystal-field interaction을 한다. 이 crystal-field interaction에 의하여 free-atomic 상태에서 degeneracy되어 있던 여기상태인  $^4G$  상태가  $^4T_1$ ,  $^4T_2$ ,  $^4A_1$ , 그리고  $^4E$ 의 4개의 준위로 분리된다. 이 4개의 에너지 준위에서 non degeneracy되어있는 바닥상태( $^6A_1$ )로의 transition을 intra- $Mn^{2+}$  transition라 한다. 이 transition의 특징은 Mn의 조성비의 변화에 에너지가 무관하며, 온도에 따른 에너지 띠 간격의 변화와 일치하는 것으로 보고되었다[15].  $ZnMnTe$  박막에 대하여 magneto-reflectance 측정으로 얻은 intra- $Mn^{2+}$  transition( $^4T_1 \rightarrow$  에너지는  $\sim 2.2$  eV[6]로 이 논문에서 PL 측정으로 얻은 2.0 eV 근처의 피크와는 약간의 차이가 있다. 이는  $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$  transition에 대한 Stokes shift로 이해할 수 있다. 그림 3은  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}Te$  박막의 아르곤 이온 레이저의 파워에 따른 10 K에서의 PL 스펙트럼을 나타낸다. 여기광의 세기가 증가함에 따라 edge emission은 현저하게 red shift하지만,

2.32 eV 근처의 피크는 약하게 blue shift한다. 또한 PL emission의 온도 변화에 대하여 엑시톤 관련 피크는 ~100 meV 정도의 red shift를 보이는 동안, 2.32 eV 피크의 위치는 거의 변화가 보이지 않는다. 이는 DAP의 특징으로 2.32 eV 근처의 피크를 DAP에 의한 피크로 본다.  $x=0.03$ 인 단결정 박막에서 near edge emission인 2.393 eV 근처의 피크는 Mn의 조성비가 증가함에 따라 피크의 위치 및 반폭이 증가하고, 세기는 점점 감소하여  $x > 0.6$  이상에서는 거의 관측되지 않는다. 그림 2의 삽화는 10 K에서의 PL 스펙트럼의 near edge emission의 조성비에 따른 피크의 변화를 나타낸다.  $x < 0.6$  영역에서 PL 피크의 변화는 조성비에 대하여 선형적이고, least-squares fit로부터  $E_{PL} = (2.372 + 0.794x)$  eV의 선형 관계식을 얻었다. 이 관계식을 이용하여 zinc-blende MnTe의 near edge emission을 3.166 eV로 근사할 수 있다.

#### 4. 결론

HWE 법으로 GaAs(100) 기판 위에 성장한 전 영역의  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  박막에 대하여 상온에서의 광발사 스펙트럼과 외부 자기장이 없이 10 K에서의 photoluminescence 스펙트럼을 측정하였다. 반사 스펙트럼으로부터 박막의 상태를 알아볼 수 있었고, 조성비에 따른 상온에서의 에너지 띠 간격의 변화가 선형적임을 알 수 있었다. 엑시톤 관련 near edge emission과 큰 조성비에서 지배적인  $intra-Mn^{2+}$  transition ( ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ )을 관측하였다. edge emission의 피크 에너지는 조성비에 따라 선형적이고, intran transition은 거의 변화가 없었다.

#### 참고 문헌

- [1]. *Diluted Magnetic Semiconductors*, edited by J. K. Furdyna and J. Kossut, Vol. 25 of *Semiconductors and Semimetals*(Academic, New York, 1988).
- [2]. H-C Mertins, H-E Gumlich, and Ch Jung, *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 1634(1993).
- [3]. J. K. Furdyna, M. Girit, D. F. Mitchell, and G. I. Sproule, *J. Solid State Chemistry* **46** 349(1983).
- [4]. G. Barilero, C. Rigaux, M. Menant, N. H. Hau, and W. Girit, *Phys. Rev. B* **32**, 5144 (1985).
- [5]. D. L. Peterson, A. Petrou, W. Girit, A. K. Ramdas, and S. Rodriguez, *Phys. Rev. B* **33**, 1160(1986).
- [6]. Y. R. Lee, A. K. Ramdas, and R. L. Aggarwal, *Phys. Rev. B* **33**, 7383(1986).
- [7]. P. M. Shand, A. D. Christianson, T. M. Pekarek, L. S. Martinson, J. W. Schweitzer, I. Miotkowski, and B. C. Crooker, *Phys. Rev. B* **58**, 12876(1998).
- [8]. A. Bonanni, K. Hingerl, W. Hilber, D. Stifter, and H. Sitter, *J. Cryst. Growth* **214/215**, 163(2000).
- [9]. A. Stachow-Wojcik, W. Mac, A. Twardowski, G. Karczewski, E. Janik, T. Wojtowicz, J. Kossut, and E. Dynowska, *Phys. stat. sol.* **177**, 555(2000).
- [10]. H. J. Masterson, and J. G. Lunney, *Appl. Surface Science* **86**, 154(1995).
- [11]. H. J. Masterson, J. G. Lunney, and J. M. Coey, *J. Appl. Phys.* **81**, 799(1997).
- [12]. E. Abramof, A. Pesek, P. Juza, H. Sitter, T. Fromherz, and W. Jantsch, *Appl. Phys. Lett* **60**, 2368(1992).
- [13]. Y. M. Yu, S. Nam, K. S. Lee, Y. D. Choi, and Byungung O, *J. Appl. Phys.* submitted(2001).
- [14]. J. E. Morales, W. M. Becker, B. I. Wang, U. Debska, and J. W. Richardson, *Solid State Commun.* **52**, 41(1984).
- [15]. Y. R. Lee, and A. K. Ramdas, *Solid State Commun.* **51**, 861(1984).