

HWE 방법에 의한 ZnMnTe 단결정 박막의 성장 및 특성연구

Characterization and Growth of the ZnMnTe epilayers by HWE

윤만영*, 박재준*, 박재규**, 유영문**, 최용대***

(M.-Y. Yoon*, J.-J. Park**, J. G. Park**, Y.-M. Yu**, Y. D. Choi***)

Abstract

Hot wall epitaxy 법으로 GaAs(100) 기판 위에 Zn_{1-x}Mn_xTe(0≤x≤1) 단결정 박막을 성장하였다. XRD 스펙트럼으로부터 Zn_{1-x}Mn_xTe epilayer들이 전 영역에 걸쳐 zincblende 구조임을 알았다. double crystal rocking curve(DCRC)로부터 격자상수를 계산하고 이를 이용하여 조성비를 계산하였다. ZnMnTe 단결정 박막의 DCRC 반치폭은 Mn 조성비가 증가함에 따라 급격하게 증가하다가 포화되는 모습을 나타내었다.

Key Words : Hot wall epitaxy, ZnMnTe, XRD, DCRC

1. 서론

Mn을 기반으로 하는 II-VI족 화합물 반도체 X^{II}_{1-x}Mn_xY^{VI}(X=Cd, Zn ; Y=S, Se, Te)는 host 반도체 물질의 cation이 transition metal ion들에 의하여 치환됨으로서 얻어진 diluted magnetic semiconductor (DMS)로서 잘 알려져 있다. DMS는 II족 양이온과 치환된 Mn²⁺ 이온(3d⁵)에 의하여 비교적 큰 자기모멘트를 갖는다. 이 자기모멘트는 host lattice의 전도 대나 원자가 띠에 있는 전자나 양공과 스핀-스핀 상호 작용을 하여 새로운 전기적 광학적 특성을 나타낸다[1].

Zn_{1-x}Mn_xTe는 ZnTe 결정에 Zn²⁺ 대신 Mn²⁺ 이온이 치환되어 형성되는 DMS 물질이다. 벌크 상태에서 ZnTe는 zincblende 구조이고 MnTe는 NiAs (hexagonal) 구조이다. 벌크에서 Zn_{1-x}Mn_xTe에 대한 연구는 많은 연구자들에 의하여 에너지 띠간격 및

구조적 특성, 라만 산란, 자기적 특성, 그리고 magneto-optical 특성 등에 대한 연구가 되어왔다 [1-7]. 그러나 단결정 박막에 대한 연구는 미약하여 molecular beam epitaxy(MBE)[8,9]나 pulsed laser deposition(PLD) 법으로 몇몇 연구자들에 의하여 보고되었을 뿐이고[10,11], hot wall epitaxy(HWE) 법으로는 Abramof 등[12]이 최초로 zincblende Zn_{1-x}Mn_xTe 박막을 보고한바있다.

본 연구에서는 HWE 법을 이용하여 조성비의 전 영역에 걸친 양질의 zincblende Zn_{1-x}Mn_xTe 단결정 박막이 성장되었음을 보고하고 표면관찰, x-ray diffraction, double crystal rocking curve 등의 여러 측정을 통하여 구조 및 결정성을 알아본다.

2. 실험

Hot-Wall Epitaxy(HWE) 방법을 이용하여 GaAs (100) 기판 위에 Zn_{1-x}Mn_xTe 단결정 박막을 성장하였다. 본 실험에서 사용한 기판은 5x7 mm² 크기로 자른 후에 두 번에 걸쳐 TCE 용액 속에 넣어 각각 5 분씩 끓여 유기물을 제거하고 아세톤과 메탄올로 5 분씩 초음파 세척하고 50 ~ 60 °C의 H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O = 3 : 1 : 1 용액 속에서 1 분간 화학에

* 중부대학교

** 충남대학교

*** 목원대학교

(E-mail : s_cloud@cnu.ac.kr)

칭 하였다. 그리고 흐르는 초 순수에 넣어 충분히 헹구고 고순도 Ar 가스로 불어 건조시켰다. 그 후에 HWE 장치 속의 기판 지지대에 GaAs 기판을 올려 놓았다. 박막을 성장하기 전에 화학에칭 후에도 남아 있는 잔여불순물과 산화막을 제거하기 위하여 진공도가 $\sim 10^{-7}$ torr일 때 590 °C에서 20 분간 열에칭 한 후 박막 성장 온도인 360 °C로 서서히 냉각시켰다.

$Zn_{1-x}Mn_xTe$ 박막 성장에 사용한 원료 물질은 5N(99.999 %)의 ZnTe와 Mn 분말을 사용하였다. Mn의 조성비를 조절하기 쉽게 하기 위하여 높은 온도에서 증발하는 Mn source를 ZnTe source와 기판 사이에 배치하였다. 여러 조성비의 박막을 성장하기 위하여 ZnTe의 온도는 530 ~ 630 °C, Mn의 온도는 660 ~ 830 °C 범위에서 각각을 독립적으로 조절하고 성장률이 1~3 Å/sec이 되도록 적당하게 변화시켰다. 성장한 박막의 두께는 UV-visible spectro-photometer를 이용하여 측정하였고 측정된 두께는 1~2 μm 이었다.

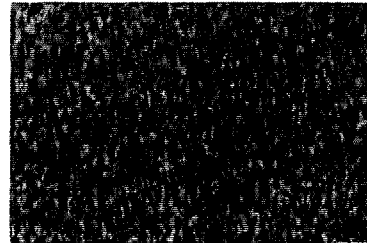
성장한 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 박막의 표면상태는 Nomarski 간섭현미경을 사용하여 평가하고, 구조적 특성은 x-ray diffraction(XRD) 측정으로 조사하고 double crystal rocking curve(DCRC) 측정으로 박막의 결정성 및 격자상수를 결정하고 이로부터 박막의 조성비를 결정하였다.

3. 결과 및 논의

그림 1은 HWE 법으로 성장한 성분비 $x = 0.22$ 와 0.97인 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 단결정 박막의 표면 상태를 관찰하기 위한 Nomarski 사진이다. 시료들의 두께는 약 1.5 μm이었으며, 전반적으로 Mn의 조성비 x 가 0.7보다 작을 때는 그림 1(a)과 같이 거울 면처럼 보였으며 표면 거칠기도 비교적 작았다. 그러나 Mn의 조성비 x 가 0.7보다 커지면서 그림 1(b)과 같이 표면 거칠기는 증가하고 구름이 낀 것과 같이 약간 허옇게 보였다. 대체로 박막의 표면 상태를 보면 결정상태를 알 수 있었는데 거울 면 같을 때는 결정성이 양호하였다. $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 벌크의 경우에 Mn의 조성비가 증가함에 따라 결정성이 좋아지지 않는다는 것으로 보고되고 있다[1]. GaAs (100)면 위에 성장한 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 에피층은 Mn의 조성비가 증가함에 따라서 격자부정합이 커지기 때문에 표면 상태는 그림 1(b)과 같이 거칠어지는 것으로 본다.



(a)
 $x = 0.22$



(b) $x = 0.97$

그림 1. $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 에피층 표면의 Nomarski 간섭 현미경 사진.

그림 2는 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 단결정 박막에서 Mn 조성비 x 와 Mn의 증기압(P_{Mn})과 Mn과 ZnTe 증기압의 합($P_{Mn} + P_{ZnTe}$)의 비에 대한 관계를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 Mn 조성비 x 와 $P_{Mn}/(P_{Mn} + P_{ZnTe})$ 사이의 관계는 두 부분의 선형구간으로 이루어져있다. 이 선형성을 이용하여 전영역에 걸쳐 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 단결정 박막을 성장하였다. Mn 조성비가 0.5 이하에서는 증기압의 비가 증가함에 따라 서서히 증가하다가 0.5 이상에서는 급격한 변화를 보인다.

그림 3은 $Zn_{1-x}Mn_xTe$ 단결정 박막의 $\theta/2\theta$ scan XRD 스펙트럼을 나타낸다. ZnMnTe (200)과 (400) 피크와 GaAs (200)과 (400) 피크만이 관측되었고, Mn 조성비가 증가함에 따라 ZnTe 피크로부터

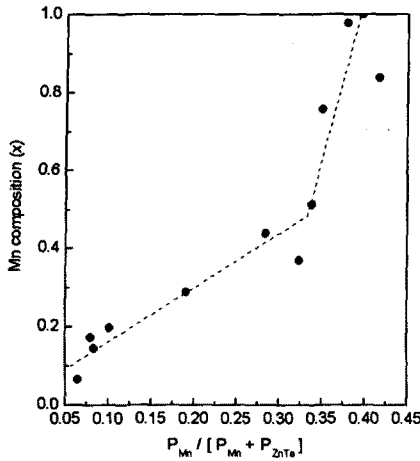


그림 2. 증기압의 비

$P_{Mn}/(P_{Mn} + P_{ZnTe})$ 에 따른 Mn 조성비.

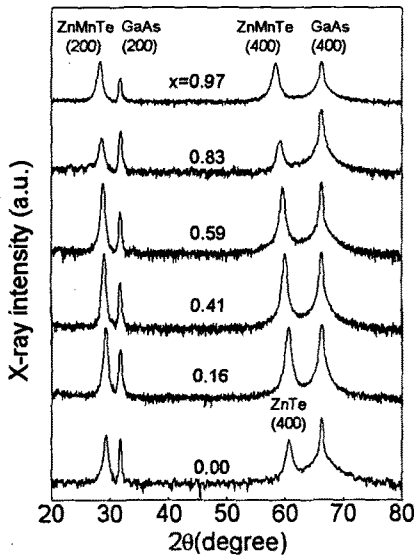


그림 3. ZnMnTe 박막의 X-선 회절 스펙트럼.

zinc-blende 구조의 MnTe 피크로 이동하였다. XRD 스펙트럼은 조성비의 전 영역에 걸쳐서 ZnMnTe 박막내에 ZnTe나 MnTe phase 등의 다른 phase가 존재하지 않고 homogeneous ZnMnTe phase만이 존재함을 나타낸다. 이들 결과는 x의 전 영역에서 zinc-blende 구조의 $Zn_{1-x}Mn_xTe(100)$ 단결정 박막이 성장되었음을 말할 수 있다. 벌크 상태에서 homo-

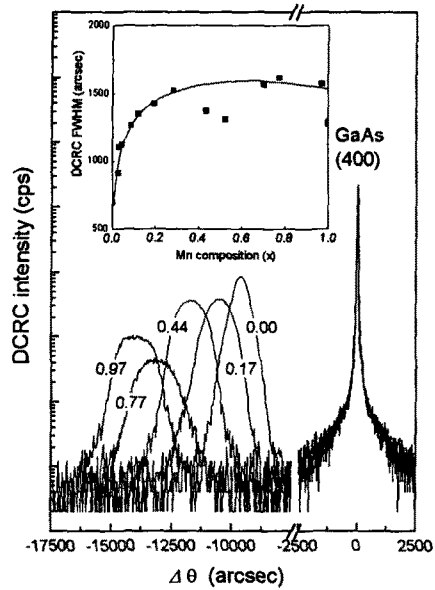


그림 4. ZnMnTe 박막의 DCRC 스펙트럼.

geneous한 zinc-blende 구조가 나타나는 조성비 영역은 $x \leq 0.86$ 이고 그 이상에서는 zincblende와 NiAs 구조가 공존하는 상태가 나타난다고 보고되었다[1]. 그러나 zincblende GaAs(100) 기판에 성장한 ZnMnTe(100) 단결정 박막은 전 영역에 대하여 zinc-blende 구조로 성장하였다.

그림 4는 ZnMnTe 박막의 DCRC 스펙트럼을 나타낸다. ZnMnTe 피크는 조성비 x가 증가함에 따라 기판 피크로부터의 피크 분리가 증가하고 반치폭도 증가한다. GaAs 피크와 ZnMnTe 피크 사이의 피크 분리를 이용하여 ZnMnTe의 격자상수를 정확하게 알 수 있다. $a_{\perp} = a_{GaAs} \left[\frac{\sin \theta_{GaAs}}{\sin(\theta_{GaAs} + \Delta\theta)} \right]$ 여기서 a_{\perp} 는 계면에 수직인 ZnMnTe의 격자상수이고 a_{GaAs} 는 GaAs의 격자상수 5.6537 Å이다. θ_{GaAs} 는 GaAs 기판의 Bragg angle이고 $\Delta\theta$ 는 ZnMnTe 피크와 GaAs 피크의 각 분리이다. 성장한 박막의 조성비는 격자상수와 Mn 조성비 사이의 선형관계 $a(x) = (6.103 + 0.237x)$ Å [3]을 이용하여 결정하였다. 그림 4의 삽화는 Mn의 조성비에 따른 DCRC 반치폭의 변화를 나타낸다. 조성비가 증가함에 따라 반치폭은 증가하고 $x > 0.5$ 에서 포화된다. 이 결과는 조성비 증가에 따른 격자부정합의 증가에 의한 misfit dislocation의 증가와 삼원 화합물에서의 alloy disorder에 의한 영향으로 볼 수 있다. DCRC

반치폭은 일반적으로 단결정 박막의 두께가 증가함에 따라 급격하게 감소한다. 우리의 연구결과에서 HWE 법으로 성장한 순수한 ZnTe(100) 단결정 박막에서 두께가 11 μm 일 때 93 arcsec의 매우 양호한 결과를 보고한바 있고, 0.6 μm 와 1.5 μm 의 두께에서는 각각 800 arcsec와 500 arcsec 정도이었다[13]. 두께가 1~2 μm 인 ZnMnTe(100) 박막의 반치폭은 500 ~ 2000 arcsec 사이에서 변화하였다. 이 결과는 Abramof 등[12]이 HWE 방법으로 성장한 두께 4 ~ 11 μm 의 박막에 대한 반치폭 값과 비슷하고, Masterson 등[10]이 PLD 방법으로 성장한 두께 0.6 μm 의 ZnMnTe(100) 단결정 박막에 대한 1000 ~ 8000 arcsec의 결과에 비하여 우수하다. 따라서 우리가 성장한 ZnMnTe(100) 박막의 질이 매우 양호함을 알 수 있다.

4. 결론

HWE 법으로 ZnTe와 Mn 다결정 분말을 이용하여 GaAs(100) 기판 위에 (100) $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) 단결정 박막을 성장하였다. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 박막의 Nomarski 간섭 현미경으로 관찰하여 본 결과 Mn 조성비 x 가 증가할수록 표면 거칠기는 증가하였다. XRD 측정으로 전 영역에서 homogeneous zincblende 구조임을 확인하였다. DCRC 측정으로 확인한 결정성은 이미 보고된 단결정 박막보다 양호한 박막임을 알 수 있었고, 기판과 박막사이의 각 분리로부터 격자상수를 계산하여 박막의 조성비를 계산하였다.

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. Giriat, 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. Giriat, *Phys. Rev. B* **32**, 5144 (1985).

[5]. D. L. Peterson, A. Petrou, W. Giriat, 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]. S. Nam, J. Rhee, Byung-sung O, K. S. Lee, Y. D. Choi, G. Jeon, and C. H. Lee, *J. Cryst. Growth* **180**, 47(1997).