

## Photoluminescence characteristics of ZnTe single crystal thin films substituted by sulfur

Yong Dae Choi<sup>†</sup>

Department of Optical and Electronic Physics, Mokwon University, Taejeon 302-729, Korea

(Received August 22, 2003)

(Accepted October 14, 2003)

**Abstract** In this study, ZnTe:S single crystal thin films substituted by sulfur were grown on GaAs (100) substrates by hot-wall epitaxy. The photoluminescence (PL) characteristics of ZnTe:S single crystal thin films was measured to investigate the effects due to sulfur atoms in the ZnTe layer. The peak of 2.339 eV identified as the isoelectronic center was observed in low temperature PL spectrum, but PL spectra which the origin had not been well-explained were not observed. Temperature dependence of PL intensities of the light hole free exciton was explained by extrinsic self-trapping. Besides it is reported that the emission lines near absorption edge at room temperature were observed.

**Key words** Hot-wall epitaxy, ZnTe:S single crystal thin film, Photoluminescence, Isoelectronic center

## Sulfur에 의하여 치환된 ZnTe 단결정 박막의 광발광 특성

최용대<sup>†</sup>

목원대학교 광·전자물리학과, 대전, 302-729

(2003년 8월 22일 접수)

(2003년 10월 14일 심사완료)

**요약** 본 연구에서는 ZnTe에 S 원자를 소량 첨가한 ZnTe:S 단결정 박막이 열벽적층법에 의하여 GaAs(100) 기판 위에 성장되었다. S 원자에 의한 효과를 알기 위하여 ZnTe:S 단결정 박막의 광발광 특성을 조사하였다. 저온 광발광 스펙트럼에서 등전자적 중심(isoelectronic center)으로 보이는 2.339 eV의 피크가 관측되었고, ZnTe 단결정 박막의 광발광 스펙트럼에서 근원을 알 수 없었던 발광 스펙트럼은 관측되지 않았다. 온도에 따른 가벼운 양공 자유 엑시톤의 세기 변화는 외부자기포획(extrinsic self-trapping)으로 설명하였다. 그리고 상온에서 에너지 띠간격 흡수단 근처의 발광선이 관측되었다.

### 1. 서론

화합물 반도체에서 동족의 원자로 임자원자(host atom)를 치환시킬 경우, 치환된 원자가 확장상태를 형성하거나 또는 속박상태를 형성하느냐에 따라 그 화합물 반도체의 광학적 특성은 매우 급격하게 변할 수 있다. 이때 속박상태를 형성할 경우 치환된 원자를 등전자적 중심(isoelectronic center)이라 부른다. 등전자적 중심의 광학적 특성은 매우 넓은 발광 띠와 매우 큰 Stokes 이동을 갖는다는 것이다[1]. 이는 치환된 원자와 임자원자 사이의 전기음성도 차이와 격자 진동과의 결합에 의한 짧은 범위의 퍼텐셜의 외부자기포획(extrinsic self-trapping)

으로 설명된다. 등전자적 중심의 예로서 CdS:Te[2], ZnS:Te[2], ZnTe:O[3]가 잘 알려져 왔다. 이 중 ZnSe에 Te 원자가 치환되면 Te 원자는 엑시톤을 강하게 국재화하는 등전자적 중심으로 작용하지만 ZnTe에 Se 원자가 치환되면 속박상태를 형성하지 않는 것으로 알려져 있다[4]. 그러나 ZnTe에서의 S 원자에 대해서는 많은 연구가 되지 않았다. Sohn 등에 의한 이론적 근사에서 ZnTe에서의 S 원자는 110~160 meV의 결합에너지를 갖는 속박상태를 형성할 것으로 예측되었고[5], Ge 등에 의하여 실험적으로 등전자적 중심으로 보이는 피크를 관측하여 보고한 바 있다[6]. ZnTe는 상온에서 에너지 띠간격이 2.28 eV이고 엑시톤 결합 에너지가 13 meV로 알려져 있고, 자유 엑시톤 발광선은 넓은 범위의 재흡수 때문에 벌크 시료에서 관측되지 않았다[7].

본 연구에서는 S 원자가 소량 치환된 ZnTe:S 단결정 박막에서 S 원자가 등전자적 중심으로 작용하는가를 알

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-42-829-7552  
Fax: +82-42-823-0639  
E-mail: ydchoi@mokwon.ac.kr

아보고, 온도에 따른 광발광 스펙트럼의 변화와 상온에서의 발광 특성을 알아보았다. 그리고 속박상태에 대한 결합에너지를 자유 엑시톤 피크로부터 알아보고, 국소화되었던 엑시톤이 격자의 온도가 증가함에 따라 비국소화되면서 자유 엑시톤의 발광선의 세기가 증가하는 원인을 알아보았다.

**2. 실험 방법**

ZnTe와 ZnTe에 S 원자가 소량 치환된 ZnTe:S 단결정 박막은 GaAs(100) 기판에 열벽적층법(hot-wall epitaxy)으로 성장하였다. 박막의 두께는 분광광도기를 이용하여 측정하였는데 본 연구에서 사용한 ZnTe와 ZnTe:S 단결정 박막의 두께는 각각 4.6 μm와 2.0 μm이었다. X-선 회절패턴의 이중결정요동곡선에 의하여 측정된 반치폭은 ZnTe와 ZnTe:S 박막으로부터 각각 190 arcsec와 510 arcsec를 얻었다. 광발광 측정은 10 K에서부터 295 K까지 온도를 변화시키며 수행하였다. 여기광원은 Ar<sup>+</sup> 레이저 514 nm와 He-Cd 레이저 442 nm를 사용하였다.

**3. 결과 및 논의**

Fig. 1은 Ar<sup>+</sup> 레이저를 이용하여 측정한 ZnTe와

ZnTe:S 단결정 박막의 흡수단 근처의 광발광 스펙트럼을 비교한 것이다. 순수한 ZnTe 단결정 박막의 광발광 스펙트럼은 열팽창 계수차이에 의한 열적 인장스트레인 때문에 무거운 양공 자유엑시톤(X<sub>hh</sub>) 피크와 가벼운 양공 자유엑시톤(X<sub>lh</sub>) 피크가 보인다. 그리고 저 에너지 쪽으로 보이는 I<sub>1</sub><sup>AS</sup> 피크는 As 원자에 의한 중성 받개에 속박된 엑시톤이다. I<sub>1</sub><sup>b</sup> 피크는 근원이 명확하지 않고 I<sub>1</sub><sup>c</sup> 피크는 격자결합에 의한 것으로 본다[8]. 그리고 R1LO, R2LO, R3LO는 공명 라만 선이다. ZnTe:S 단결정 박막의 흡수단 근처의 광발광 스펙트럼은 전체적으로 ZnTe의 광발광 스펙트럼과 거의 같은 위치에서 피크들이 관측된다. 그러나 I<sub>1</sub><sup>b</sup> 피크 자리의 발광선이 거의 관측되지 않고, TO 포논에 의한 공명라만선(R2TO)이 나타나며, 2.339 eV의 새로운 피크(P<sub>IEC</sub>)가 관측된다. 2.3 eV 근처의 넓은 피크는 주개-받개 쌍(DAP)이고 I<sub>1</sub><sup>c</sup> 피크의 저 에너지 쪽으로 보이는 2.352 eV의 피크는 가벼운 양공 자유엑시톤의 포논 복제(X<sub>lh</sub>-1LO)이다. ZnTe:S에서 I<sub>1</sub><sup>b</sup> 피크가 나타나지 않는 것은 ZnTe의 I<sub>1</sub><sup>b</sup> 피크가 Te 원자의 빈자리와 관련 있는 것으로 볼 수 있다. Fig. 1의 삽화는 He-Cd 레이저 442 nm를 이용하여 측정한 ZnTe:S 단결정 박막의 전체 광발광 스펙트럼이다. 스펙트럼은 크게 흡수단 근처의 피크들, 2.15 eV 근처의 피크 그리고 2.0 eV 이하의 넓은 피크로 이루어져 있고 공명라만선들(R1LO, R2LO, R3LO, 그리고 R2TO)은 관측되지 않는다. 2.15 eV에서 보이는 피크는 격자부정합에 의한

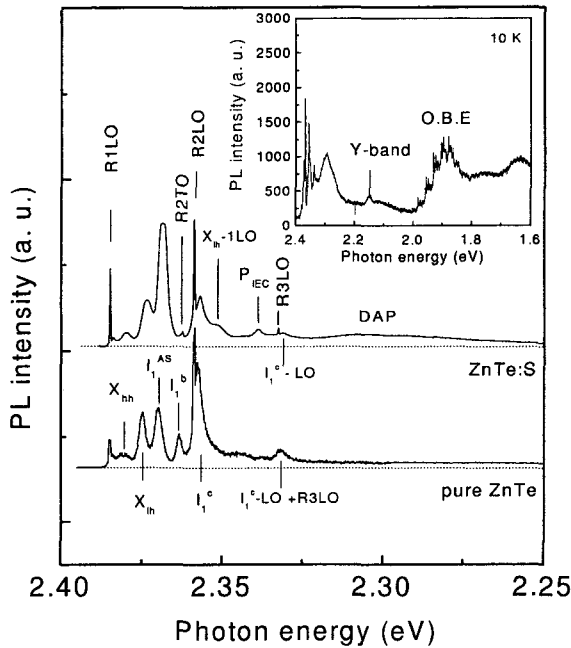


Fig. 1. The normalized PL spectra of the pure ZnTe and ZnTe:S epilayer resonant excited with Ar<sup>+</sup> laser. The inset is the PL spectra of the ZnTe:S epilayer excited with He-Cd laser.

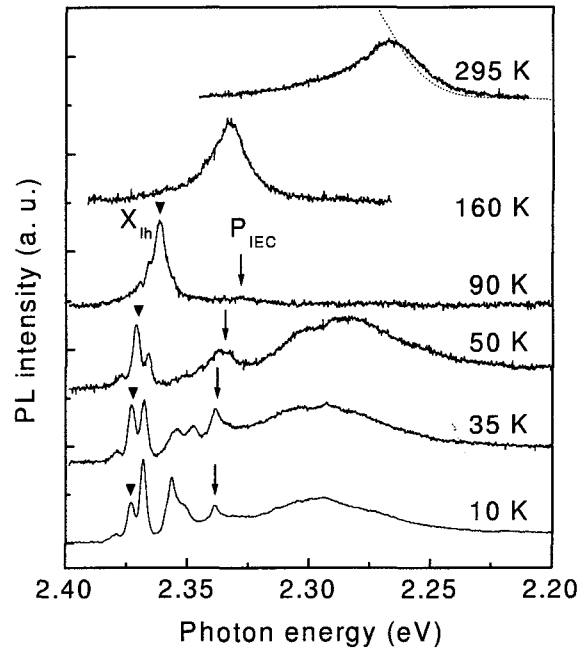


Fig. 2. The temperature dependence of normalized PL spectra of the ZnTe:S epilayer excited with He-Cd laser. The signs indicate light hole free exciton line (▼) and isoelectronic center (↓).

여 생성된 결합에 의한 Y-밴드이다[9]. 그리고 2.0 eV 이하의 발광은 LO, TO 포논과 LA, TA 포논에 의한 여러 개의 포논복제 선들로 이루어져 있다. 이는 산소에 속박된 엑시톤에 의한 전형적인 발광과 같다[10].

Fig. 2는 He-Cd 레이저를 이용하여 측정한 ZnTe:S 단결정 박막의 온도에 따른 광발광 스펙트럼을 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 저온에서 가장 지배적인  $I_1^{AS}$  피크가 급격하게 열적으로 감소되고 다른 중성 반개에 속박된 엑시톤이나 DAP 피크도 급격하게 열적으로 감소되어 70 K 이상에서 관측되지 않는다. 그러나 가벼운 양공 자유엑시톤으로 보이는 피크( $\blacktriangledown$ )는 50 K 이상에서 지배적인 피크가 된다. 저온에서 열팽창 계수차이에 의한 열적 인장스트레인 때문에 가벼운 양공과 무거운 양공으로 분리되어 관측되던 두 피크는 온도가 증가함에 따라 열적 인장스트레인의 감소와 반치폭의 열적 넓어짐에 의하여 120 K 이상에서는 대칭을 이루는 단일 피크로 관측된다. 온도가 더 증가하여 160 K 이상이 되면 자유엑시톤 피크는 고 에너지 쪽으로 완만한 비대칭을 나타낸다. 이 흡수단의 발광선은 상온에서도 관측된다. 일반적으로 순수한 ZnTe의 자유엑시톤 속박에너지는 13 meV 정도로 200 K 이상에서는 자유엑시톤 피크를 관측할 수 없다. ZnTe 다결정 내에 자연적으로 존재하는 빈자리와 같은 결함들이 비방사 중심(nonradiative center)으로 작용하고 발광이 넓게 재흡수(extensive reabsorption)되어 발광이 잘되기 때문이다. 그러나 ZnTe에 S 원자를 극소량 첨가되어 상온에서도 흡수단 근처의 발광(2.265 eV)이 관측된다. 이 발광 피크는 순수한 ZnTe의 상온 흡수 스펙트럼(----)의 흡수 끝단과 일치하는 것을 볼 수 있다. 이 상온 발광이 관측되는 원인은 명확하지는 않지만, 결정성장시 자연적으로 존재하는 결함 자리를 S 원자가 자리잡음으로서 비방사 중심을 감소시키기 때문으로 생각된다.

순수한 ZnTe 광발광 스펙트럼에서 보이지 않던 새로운 피크인  $P_{IEC}$  피크( $\downarrow$ )는 온도가 증가함에 따라 다른 속박 엑시톤 피크보다는 서서히 감소하여 90 K에서 반치폭이 50 meV 정도인 약한 발광을 하고 100 K 이상에서는 거의 관측되지 않는다.

Fig. 3은 온도에 따른 자유 엑시톤의 세기를 나타낸다. 그림에서 점선으로 나타낸 곡선은 순수한 ZnTe 단결정 박막의 가벼운 양공 자유 엑시톤의 온도에 따른 변화를 나타낸다. 순수한 ZnTe 자유 엑시톤의 온도에 따른 세기 변화는 감소하는 것으로 설명될 수 있으며, 이때의 활성화 에너지는 13 meV로 자유엑시톤의 속박에너지와 비슷하다[10]. ZnTe:S 단결정 박막에서 엑시톤 세기는 50 K까지는 온도가 증가함에 따라 가벼운 양공과 무거운 양공 자유 엑시톤의 세기가 서서히 감소하지만 70 K 이상에서는 자유 엑시톤의 세기가 증가하다가 120 K 이

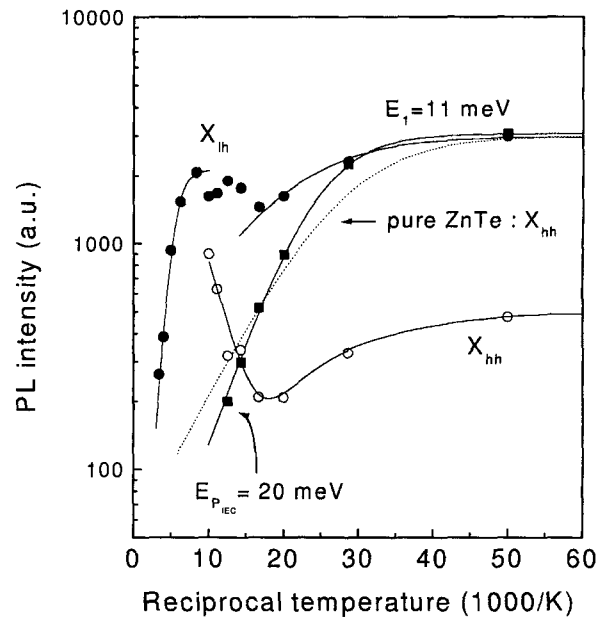


Fig. 3. Excitonic transition intensity plotted as a function of reciprocal temperature.

상에서 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 무거운 양공 엑시톤의 세기는 열적 인장스트레인의 감소로 인하여 가벼운 양공과 분리되지 않기 때문에 100 K 이상에서는 나타내지 않았다. 이처럼 ZnTe:S는 순수한 ZnTe와 전혀 다른 온도에 따른 변화를 나타낸다. 온도에 따른 세기의 감소 과정은 아래의 수식에 의하여 설명할 수 있다 [11].

$$I_{PL} = \frac{I_0}{1 + C \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)} \quad (1)$$

여기서  $E_A$ 는 활성화 에너지를 나타낸다. 이 식을 이용하여 얻은 활성화 에너지는 저온 영역에서 무거운 양공과 가벼운 양공 엑시톤 모두 약 11 meV 정도의 활성화 에너지가 얻어졌다. 이 값은 순수한 ZnTe의 자유 엑시톤 속박에너지와 비슷한 값으로 엑시톤의 열적인 감소로 잘 설명된다. 그리고 고온 영역에서의 흡수단 발광 선에 대하여 약 115 meV의 활성화 에너지가 얻어졌다. 이 값의 근원은 명확하지 않으며 더 많은 연구가 요구된다. 그리고 70 K에서 100 K 사이의 작은 온도 범위에서 엑시톤의 세기가 증가하는 현상은 위의 열적인 감소 과정으로 설명되지 않고 Toyozawa 등[12]과 Lee 등[1]에 의하여 발견된 외부자기포획과 관련된  $P_{IEC}$  피크의 온도의존성으로 설명된다. 그리고  $P_{IEC}$  피크의 온도에 따른 세기의 변화로부터 에너지 장벽  $E_{P_{IEC}}$ 는 약 20 meV 정도임을 알 수 있었다.

$ZnS_{1-x}Te_x$ 는 x의 전 영역에 걸쳐 단결정 박막을 성장

할 수 있는 물질이다[13].  $x$ 에 따라 등전자적 불순물 원자가 속박상태를 형성하는가에 대한 논의는 Goede 등[14]의 결과로 결정할 수 있다.

$$E_1^b = \Delta[1 - (T/4\Delta)]^2 \quad (2)$$

여기서  $E_1^b$ 는 단일 등전자적 불순물에 속박된 엑시톤의 속박에너지이고,  $\Delta$ 는  $x=0$ 과  $x=1$ 에 대한 자유 엑시톤 에너지 차이를 나타낸다. 그리고  $T$ 는 유효 띠 폭(effective band width)이다. (2) 식에서 만약  $\Delta/T \geq 0.5$ 이면  $x$ 의 전 영역에 대하여 속박상태가 기대되고,  $0.25 < \Delta/T < 0.5$ 이면  $x$ 의 어떤 값까지만 속박상태가 기대되며,  $0.25 \leq \Delta/T$ 이면 속박상태를 형성하지 않는다.  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$ 에서 단일 등전자적 불순물 원자에 속박된 엑시톤의 속박에너지  $E_1^b$ 는 400 meV이고[15],  $\Delta$ 는 1.425 eV이다. 따라서  $\Delta/T = 0.53$ 으로  $x$ 의 전 영역에 대하여 속박상태를 형성할 것으로 기대된다.

Fig. 4는 Lee 등[1]이 나타낸 외부자기포획의 배위좌표모형(configuration coordinate diagram)을 나타낸다. 저온에서 자유롭게 여기된 엑시톤은 일부가 단일 S 원자 위치에 국소화된다.  $Q=0$ 에서 여기상태에서 바닥상태로의 천이 에너지 2.373 eV는 가벼운 양공 자유 엑시톤 천이  $X_{lh}$ 를 나타내고, 2.339 eV의 천이 에너지는 단일 S 원자 위치에 속박된 엑시톤 천이  $P_{IEC}$ 를 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 단일 S 원자에 속박되어 있던 엑시톤은 에너지 장벽  $\Delta E$ 를 극복하고 자유상태로 이동해가기 시작하고 70 K 이상에서 대부분의 엑시톤들도 자유상태로 이동하면서 자유엑시톤 피크의 세기가 증가하게 된다. 그리고 100 K 이상에서는 엑시톤들이 자유상태

로 더 이상 공급되지 않아 광발광 세기는 온도가 증가함에 따라 급격하게 감소한다. Fig. 3에서 에너지 장벽  $\Delta E$ 는  $P_{IEC}$  피크의 온도에 따른 세기의 변화로부터 ~20 meV 정도임을 알 수 있었다. 그리고 격자 변형에 의하여 저장된 탄성에너지( $E_{LR}$ )는 아래의 관계식으로부터 얻을 수 있다[1].

$$D^2 = 11E_{LR}kT \quad (3)$$

여기서  $D$ 는 가우시안 발광 띠의 반치폭이고  $T$ 는 격자온도이다. Fig. 2의 온도에 따른 발광 스펙트럼의 변화에서 50 K에서의  $P_{IEC}$  피크의 반치폭은 약 30 meV 정도이다. 따라서  $E_{LR}$ 은 20 meV로 계산된다. 이 값은 가벼운 양공 자유 엑시톤과  $P_{IEC}$  피크에 대한 에너지 차이인 34 meV의 주요 원인이 된다.

#### 4. 결 론

ZnTe에 S 원자를 소량 첨가한 ZnTe:S 단결정 박막에 대하여 광발광 특성을 알아보았다. 저온에서 순수한 ZnTe의 광발광 스펙트럼과 거의 비슷한 모양을 나타내지만, 등전자적 중심으로 보이는 2.339 eV( $P_{IEC}$ )의 새로운 피크가 관측되고 근원을 모르는  $I_1^b$  피크가 관측되지 않는다. 온도에 따른 가벼운 양공 자유 엑시톤의 세기 변화와 천이 과정은 외부자기포획에 의한 배위좌표모형으로 설명된다. 상온의 광발광 스펙트럼에서 2.265 eV의 흡수단 발광 선을 관측하였고 약 115 meV의 활성화 에너지가 얻어졌다.

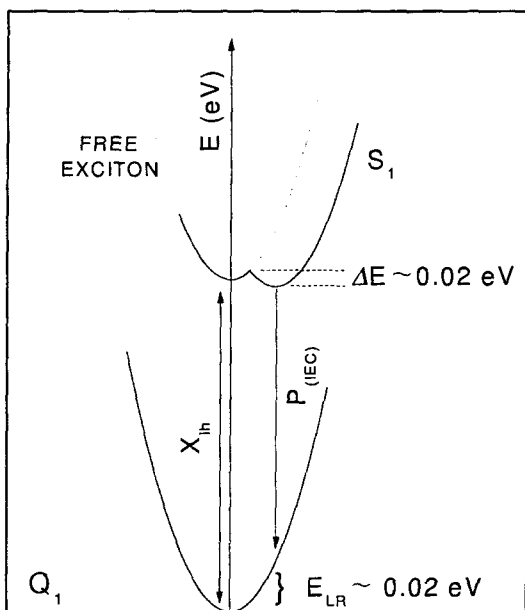


Fig. 4. Configuration coordinate diagram representing the emission and excitation processes discussed in the text.

#### 감사의 글

이 논문은 목원대학교 2003년도 특성화 기반조성사업의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] D. Lee, A. Mysyrowicz, A.V. Nurmiko and B.J. Fitzpatrick, "Exciton self-trapping in ZnSe-ZnTe alloys", Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1475.
- [2] W. Heimbrodt and O. Goede, "Energy transfer processes between Ten centers in ZnS:Te and CdS:Te", Phys. Stat. Sol. (b) 135 (1986) 795.
- [3] M.J. Seong, I. Miotkowski and A.K. Ramdas, "Oxygen isoelectronic impurities in ZnTe: Photoluminescence and absorption spectroscopy", Phys. Rev. B 58 (1998) 7734.
- [4] R.K. Watts, "Point defects in crystals" (Wiley, New

- York, 1977).
- [ 5 ] S.H. Sohn and Y. Hamakawa, "Binding energies of simple isoelectronic impurities in II-VI semiconductors", *Phys. Rev. B* 46 (1992) 9452.
- [ 6 ] W.K. Ge, S.B. Lam, I.K. Sou, J. Wang and Y. Wang, "Sulfur forming an isoelectronic center in zinc telluride thin films", *Phys. Rev. B* 55 (1997) 10035.
- [ 7 ] R.D. Feldman, R.F. Austin, P.M. Bridenbaugh, A.M. Johnson, W.M. Simpson, B.A. Wilson and C.E. Bonner, "Effects of Zn to Te ratio on the molecular-beam epitaxial growth of ZnTe on GaAs", *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 1191.
- [ 8 ] S. Nam, J. Rhee, O. Byungsung, K.-S. Lee and Y.D. Choi, "Characterization and growth of high quality ZnTe epilayers by hot-wall epitaxy", *J. Cryst. Growth* 180 (1997) 47.
- [ 9 ] A. Naumov, K. Wolf, T. Reisinger, H. Stanzi and W. Gebhardt, "Luminescence due to lattice-mismatch defects in ZnTe layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy", *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 2581.
- [10] Y.-M. Yu, S. Nam, K.-S. Lee, Y.D. Choi and O. Byungsung, "Photoluminescence characteristics of ZnTe epilayers", *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 807.
- [11] D.S. Jiang, H. Jung and Ploog, "Temperature dependence of photoluminescence from GaAs single and multiple quantum-well heterostructure grown by molecular-beam epitaxy", *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 1371.
- [12] Y. Shinozuka and Y. Toyozawa, "Self-trapping in mixed crystal-clustering, dimensionality, percolation", *Japan J. Phys. Soc.* 46 (1979) 505.
- [13] Y.-M. Yu, S. Nam, O. Byungsung, K.-S. Lee, Y.D. Choi, J. Lee and P.Y. Yu, "Variation of bandgap energy and photoluminescence characteristics with Te composition of  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  epilayers grown by hot-wall epitaxy", *Appl. Surf. Sci.* 182 (2001) 159.
- [14] O. Goede, W. Heimbrodt and R. Muller, " $\text{Cd}_{1-x}\text{STe}_x$  as persistence-type semiconductor mixed crystals", *Phys. Stat. Sol. (b)* 105 (1981) 543.
- [15] T. Fukushima and S. Shionoya, "Luminescence of bound excitons in tellurium-doped zinc sulfide crystals", *Japan. J. Appl. Phys.* 12 (1973) 549.