

ZnSe/CdSe/ZnSe 단일양자우물의 광발광 특성

박재규¹ · 오병성¹ · 유영문² · 윤만영³ · 김대중⁴ · 최용대^{5*}

¹충남대학교 물리학과, 대전 305-764

²국가기록원 프로세스혁신팀, 대전 302-701

³중부대학교 정보통신학과, 금산 312-702

⁴목원대학교 테크노과학연구소, 대전 302-729

⁵목원대학교 광전자물리학과, 대전 302-729

(2007년 3월 15일 받음)

Hot wall epitaxy 방법으로 우물층의 두께를 바꾸어가며 ZnSe/CdSe/ZnSe 단일 양자우물을 성장하였다. 양자우물층의 두께는 TEM을 이용하여 측정하였다. 광발광의 세기와 반치폭의 변화로부터 양자우물층의 임계두께는 약 9 Å임을 알 수 있었다. 우물층의 두께가 임계두께 보다 작을 때 광발광과 PLE 스펙트럼의 비교로부터 stoke's shift를 확인하였고, 이는 엑시톤 결합 에너지에 의한 것임을 알 수 있었다. 우물층의 두께에 대한 광발광 피크의 에너지 이동은 이론치와 잘 일치하였다.

주제어 : Hot wall epitaxy 방법, ZnSe/CdSe/ZnSe 단일 양자우물, 광발광

I. 서 론

을 조사하였다.

ZnSe는 zincblende 구조인 직접천이형 II-VI 화합물 반도체이고, 상온에서 에너지 띠 간격이 2.69 eV이기 때문에 가시광, 특히 청색 영역에서의 발광 및 수광 소자를 제작할 수 있는 물질이다 [1]. 이러한 ZnSe의 특성 때문에 (Zn, Cd)Se/ZnSe 양자우물 구조는 청색 영역 광소자로 응용 가능하여 많은 연구가 이루어졌다. 특히 (Zn,Cd)Se/ZnSe 양자우물 구조의 엑시톤 결합에너지에 대한 연구는 중요한데, 엑시톤 결합에너지가 LO 포논 에너지보다 크면 둘 사이의 상호작용이 작아서 상온에서도 발광하기 때문이다. 엑시톤 결합에너지에 관한 보고는 엑시톤 결합에너지와 LO포논에 관한 연구[2,3], 우물층의 두께에 따른 엑시톤 결합에너지의 특성연구[4], 공명라만 산란에 의한 엑시톤 결합에너지의 결정[5], Cd 조성비에 따른 엑시톤 결합에너지의 특성[6]이 있다. 이 외에도 우물층 두께에 따른 광발광(photoluminescence, PL) 특성[7], 온도에 따른 광발광 특성[8], 광학적 이득과 레이저 발진[9-12]에 대한 연구 등을 보고하였다.

II. 실험

ZnSe의 에너지 갭은 저온에서 2.821 eV이고, CdSe는 1.765 eV이다. 따라서 ZnSe를 장벽층 물질로, CdSe를 우물층 물질로 하는 type-I 인 CdSe/ZnSe 양자우물 구조를 성장하는 것이 가능하다. GaAs(100) 기판 위에 CdSe층의 두께를 바꾸어가며 ZnSe/CdSe/ZnSe 단일양자우물(single quantum well, SQW) 구조를 성장하였다. 우물층의 두께는 tunneling electron microscopy(TEM)를 측정하여 결정하였고, 광발광 특성 및 photoluminescence excitation (PLE)를 측정하였다. 광발광 측정을 위하여 여기광으로 He-Cd 레이저(325 nm)를 사용하였고, PLE 측정을 위해서는 Xenon Lamp(1000W)를 사용하였다. 냉각장치로는 헬륨기체 순환 폐쇄 저온 장치를 사용하였고, 광발광 신호를 검출하기 위해 초점거리 0.85 m인 이중 분광기(double monochromator)와 PMT(photo-multiplier tube)를 사용하였다.

본 연구에서는 CdSe/ZnSe 단일 양자우물을 우물층의 두께를 바꾸어 가며 성장하였고, tunneling electron microscopy(TEM)으로 구조적 특성과 광발광, photoluminescence excitation(PLE) 등을 측정하여 광학적 특성

* [전자우편] ydchoi@mokwon.ac.kr

III. 결과 및 분석

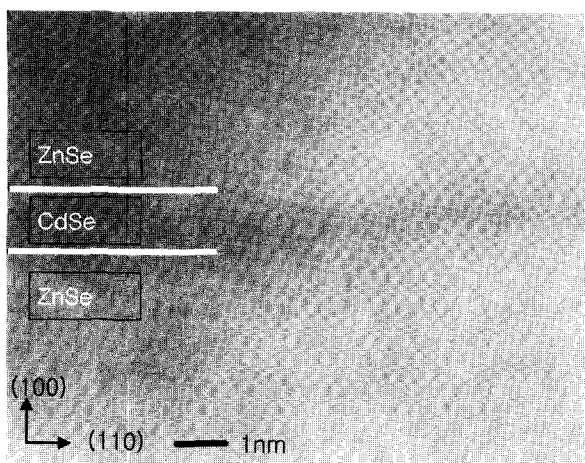


그림 1. ZnSe/CdSe/ZnSe 단일 양자우물의 (100)방향과 (110)방향을 한 평면으로 하는 단면의 TEM 사진

그림 1은 ZnSe/CdSe/ZnSe 단일 양자우물의 (100)방향과 (110)방향을 한 평면으로 하는 단면의 TEM 사진이다. 가운데의 짙은 색 띠가 CdSe 층이며 위 아래로 ZnSe 장벽층이 보인다. CdSe 층의 두께는 (10 ± 2) Å 이고, ZnSe 층과 결맞게 잘 성장되었고, 이로부터 CdSe 층이 임계두께보다 작음을 알 수 있다. 박막의 성장률은 0.8 Å/s이다.

그림 2(a)는 우물층의 두께를 $5.6 \sim 24.0$ Å 까지 변화시키며 제작한 CdSe/ZnSe 단일 양자우물의 10 K에서 측정한 광발광 스펙트럼들이다. 피크의 위치는 우물층의 두께가 얇아수록 높은 에너지로 이동(청색천이, blue shift)하였다. 우물층의 두께가 9 Å 이하일 때 광발광 피크의 반치폭은 $20 \sim 40$ meV 로 작았으며, 광발광 세기도 크게 나타났다. 이로부터 우물층의 두께가 9 Å 이하일 때 양질의 양자우물이 제작됨을 알 수 있었다. 그림 2(b)는 우물층 두께에 대한 광발광 피크의 반치폭과 세기이다. 검은 점(■)은 광발광 세기인데 점점 증가하여 9 Å 에서 최대가 되었고, 그 이상에서 급격히 감소하여 16 Å 이상에서는 거의 변화가 없었다. 안이 빈 점(□)은 광발광 피크의 반치폭인데 일정한 값을 유지하다가 9 Å 이상에서 급격히 증가하여 16 Å 이상에서는 거의 변화가 없었다. 이로부터 우물층의 두께가 9 Å 일 때를 기준으로 광발광 세기와 반치폭이 크게 변화하는 것을 알 수 있었다. CdSe의 격자상수는 6.052 Å 이고, ZnSe는 5.6587 Å 이며 격자 부정합은 약 7%, 임계두께는 10 Å 정도이다[13,14]. CdSe 층이 임계두께 이상이 되어 이완되기 시작하면 박막의 결정성은 급격히 나빠

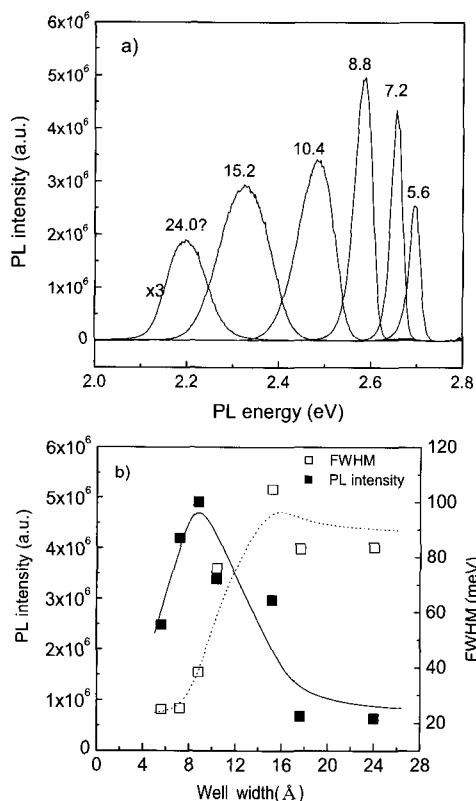


그림 2. (a) CdSe/ZnSe 단일 양자우물의 우물층의 두께변화에 따른 10 K 광발광 스펙트럼과 (b) 광발광 반치폭과 세기의 변화

질 것이다. 그림 2(b)에서 9 Å 이상에서 광발광 반치폭과 세기의 큰 변화는 우물층의 두께가 임계두께 이상이면서 결정성이 나빠진 것이 원인이다. 따라서 본 연구의 CdSe/ZnSe 단일양자 우물구조에서의 임계두께는 9 Å 근처임을 알 수 있었다.

그림 3은 우물층의 두께가 7.2 Å 인 단일 양자 우물의 10 K에서 측정한 광발광과 PLE 스펙트럼이다. 점선이 광발광 스펙트럼인데 2.650 eV에서 우물층에 의한 $1e-1hh$ 엑시톤이 관측되었고, $2.75 \sim 2.80$ eV에서 ZnSe 장벽층 관련 피크가 보인다. 우물층으로 부터 발광하는 $1e-1hh$ 피크가 장벽층 관련 피크보다 매우 컸다. 이는 장벽층의 전자와 양공들이 대부분 우물층으로 이동하여 발광하기 때문이다. 실선은 PLE 스펙트럼인데 2.675 eV의 양자우물 내 여기($1e-1hh$ 상태)와 2.80 eV의 ZnSe 장벽층에서의 여기가 있다. $1e-1hh$ 상태의 여기 피크세기가 ZnSe 에너지 갭 여기피크세기 보다 작는데 이는 우물층의 에너지 상태 밀도가 작기 때문이다. $1e-1hh$ 광발광 피크의 에너지는 PLE 피크에너지 보다 25 meV 작았는데, 이는 well width

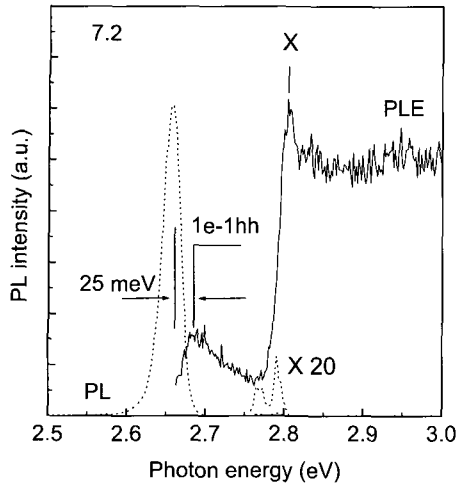


그림 3. 우물층의 두께가 7.2 Å인 CdSe/ZnSe 단일양자우물의 10 K 광발광과 PLE 스펙트럼

fluctuation 등에 의한 Stoke's shift 또는 결합 등에 의한 엑시톤 속박으로 해석될 수 있다. 이 시료는 우물층의 두께가 임계두께보다 작으므로 TEM 사진에서 확인하였듯이 우물층이 장벽층에 걸맞는 성장을 하였기 때문에 격자결합 등은 무시할 수 있을 것이다. 따라서 광발광 피크와 PLE 피크의 차이는 Stoke's shift에 의한 것으로 생각한다.

그림 4는 우물층의 두께에 따른 광발광 피크의 위치의 실험 결과(검은 점)와 이론적으로 계산한 결과(실선)를 나타낸 것이다. 네모난 양자우물을 가정하고, 유효질량근사법(effective mass approximation)을 이용하여 전자와 양공간의 에너지를 계산하였으며 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{m_{eb}^*k_w}{m_{ew}^*k_b} \sin\left(\frac{k_w L_w}{2}\right) = \cos\left(\frac{k_w L_w}{2}\right) \quad (1)$$

$$k_b = \frac{\sqrt{2m_{eb}^*(V-E)}}{\hbar}, \quad k_w = \frac{\sqrt{2m_{ew}^*E}}{\hbar} \quad (2)$$

여기서 L_w 는 우물층의 두께이고, m_{eb}^* 와 m_{ew}^* 은 각각 우물층과 장벽층의 전자와 양공의 유효질량이다. 또한 ZnSe의 격자상수는 5.669 Å이고, CdSe의 격자상수는 6.052 Å이므로, 우물층인 CdSe 층은 이축성 수축 변형(biaxial compressive strain)을 받게 되고, 가전자대의 heavy hole과 light hole band는 분리된다. 변형에 의한 heavy hole 에너지는 blue shift를 하며, 그 에너지는

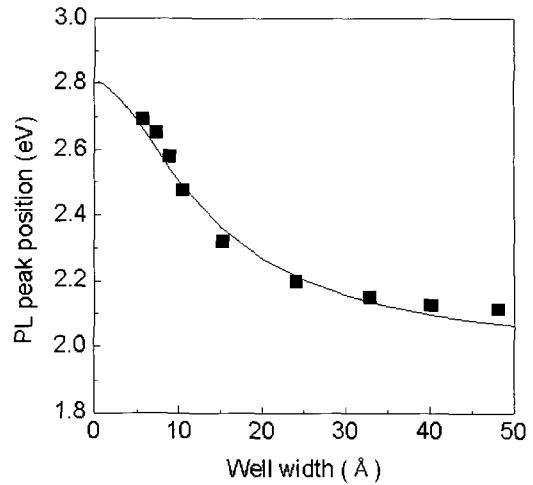


그림 4. CdSe/ZnSe 단일양자우물의 우물층의 두께에 따른 광발광 피크의 위치

$$\Delta E = 2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \epsilon - b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \epsilon \quad (3)$$

이다. 여기서 C_{11} 과 C_{12} 는 elastic stiffness constant이고, a 는 hydrostatic deformation potential, b 는 shear deformation potential이다. 그림 4의 계산 결과는 네모난 양자 우물의 전자와 양공 사이의 에너지를 구한 후 이축성 수축 변형에 의한 heavy hole 에너지의 변화 및 bulk CdSe의 엑시톤 결합에너지(15.7 meV)를 고려하여 계산한 것이다. 계산에 사용된 수치들은 표 1에 제시하였다. 그림에서 보는 것처럼 계산 결과와 실험결과는 잘 일치하며, 이것으로부터 광발광은 e1-hh1 transition임을 알 수 있었다.

표 1. CdSe/ZnSe 단일양자우물의 이론치 계산에 사용된 수치 [13]

Name	ZnSe	CdSe
E_g (eV at 9 K)	2.821	1.765
E_e (emu)	0.16	0.13
E_h (emu)	0.6	0.45
C_{11} (elastic stiffness, N/m ²)	8.26×10^{10}	6.67×10^{10}
C_{12} (elastic stiffness, N/m ²)	4.98×10^{10}	6.67×10^{10}
a (deformation potential, eV)	- 4.25	- 3.664
b (deformation potential, eV)	- 1.2	- 0.8
Lattice constant (Å)	5.669	6.052 [15]
Conduction band offset (%)	80 [16]	
Bulk exciton binding energy (eV)		15.7 [15]

IV. 결 론

Hot wall epitaxy 방법으로 우물층의 두께가 다른 CdSe/ZnSe 단일 양자 우물을 성장하였다. 우물층의 성장률은 TEM을 측정하여 0.8 Å/s로 결정하였다. 우물층에 의한 피크의 위치는 우물층의 두께가 얇을수록 높은 에너지로 이동(청색천이)하였다. 양자우물의 광발광 반치폭 및 세기는 9 Å을 기준으로 급격히 증가 및 감소하였고, 이로 부터 임계두께를 약 9 Å으로 결정하였다. PLE와 광발광 스펙트럼의 비교로부터 우물층의 두께가 7.2 Å인 단일 양자 우물의 Stoke's shift가 25 meV임을 알 수 있었다. 우물층의 두께에 따른 광발광 피크의 이동은 이론치와 잘 일치하였다.

감사의 글

“이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2002-070-C00036).”

참고문헌

- [1] S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, and S. K. Narayandass, *Physica B: Condensed Matter* **393**, 47 (2007).
- [2] N. T. Pelekanos, J. Ding, M. Hagerott, and A. V. Nurmikko, *Phys. Rev. B* **45**, 6037 (1992).
- [3] N. T. Pelekanos, H. Haas, N. Magnea, H. Mariette, and A. Wasiela, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 3154 (1992).
- [4] V. Pellegrini, R. Atanasov, A. Tredicucci, and F. Beltram, *Phys. Rev. B* **51**, 5171 (1995).
- [5] L. M. Hernandez-Ramirez and I. Hernandez-Calderon, *Phys. stat. sol. (b)* **220**, 205 (2000).
- [6] R. Cingolani, P. Prete, D. Greco, P. V. Giugno, M. Lomascolo, and L. Calcagnile, *Phys. Rev B*, 5176 (1995).
- [7] W. Shan, S. J. Hwang, and Z. W. Zhu, *J. Appl. Phys.* **74**, 5699 (1993).
- [8] P. Diaz-Arendibia, I. Hernandez-Calderon, and M. C. Tanargo, *Microelectronics Journal* **31**, 443 (2000).
- [9] J. Ding, H. Jeon, A. V. Nurmikko, H. Luo, and J. K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2756 (1990).
- [10] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. Depuydt, and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1272 (1991).
- [11] H. Jeon, J. Ding, W. Patterson, W. Xie, and R. L. Gunshor, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3619 (1991).
- [12] J. Y. Jen, T. Tsutsumi, I. Souma, Y. Oka, and H. Fujiyasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1542 (1993).
- [13] H. J. Lozykowski and V. K. Shastri, *J. Appl. Phys.* **69**, 3235 (1991).
- [14] H. Zajicek, P. Juza, E. Abramof, O. Pankratov, and H. Sitter, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 717 (1993).
- [15] O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss, *Numerical Data and functional Relationships in science and Technology*, Vol **17**(Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York, 1982), p207.
- [16] M. C. Netti, M. Lepore, A. Adinolfi, R. Tommasi, and I. M. Catalano, *J. Appl. Phys.* **80**, 2908 (1996).

Photoluminescence of ZnSe/CdSe/ZnSe Single Quantum Well

J.-G. Park¹, Byung-sung O¹, Y.-M. Yu², M.-Y. Yoon³, D.-J. Kim⁴ and Y. D. Choi^{5*}

¹*Department of Physics, Chungnam National University, Daejeon 305-764*

²*Process Innovation Team, National Archives and Records Service, Daejeon 302-701*

³*Department of Information and Communication Engineering, Joongbu University, Kumsan 312-702*

⁴*The Institute of Science & Technology, Mokwon University, Daejeon 302-729*

^{5*}*Department of Optical and Electronic Physics, Mokwon University, Daejeon 302-729*

(Received March 15, 2007)

ZnSe/CdSe/ZnSe single quantum wells with different well thickness were grown by hot wall epitaxy. The quantum well thicknesses were measured by TEM. The critical thickness of single quantum well layer was found to be about 9 Å from the intensities and the full-width at half maximum of photoluminescence(PL) spectra. When the thickness of quantum wells was less than the critical thickness, the Stoke's shift was confirmed from the comparison between PL and photoluminescence excitation spectra, and it may be due to the exciton binding energy. The PL peak energy dependence on the quantum well thickness was coincident with the theoretical values.

Keywords : Hot wall epitaxy, ZnSe/CdSe/ZnSe single quantum well, photoluminescence

*[E-mail] ydchoi@mokwon.ac.kr