

## Growth and photoluminescence of the strained ZnTe/ZnMnTe single quantum well

Yong Dae Choi<sup>†</sup>

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

(Received August 2, 2002)

(Accepted October 18, 2002)

**Abstract** ZnTe/ZnMnTe single quantum well of high quality was grown by hot-wall epitaxy, in which ZnMnTe layer was used as a barrier. It was found that ZnTe well layer was under severe strain. Very sharp luminescent peaks of the heavy-hole exciton (e1-hh1) and the light-hole exciton (e1-lh1) were observed from the photoluminescence (PL) measurement. As the well layer thickness increases, the peaks associated with excitons of (e1-hh1) and (e1-lh1) were shifted toward the lower energy side. The temperature dependence of the PL peak intensity was well explained by the thermal activation theory.

**Key words** ZnTe/ZnMnTe single quantum well, Tensile strain, Photoluminescence, Hot-wall epitaxy

## 스트레인을 받는 ZnTe/ZnMnTe 단일양자우물의 성장과 광발광 특성

최용대<sup>†</sup>

목원대학교 광·전자물리학과, 대전, 302-729

(2002년 8월 2일 접수)

(2002년 10월 18일 심사완료)

**요약** 희박 자성 반도체 ZnMnTe를 장벽층으로 사용한 양질의 ZnTe/ZnMnTe 단일 양자우물 구조를 열벽적층 성장법으로 성장하였다. 고분해능 X-선 회절측정 결과 ZnTe 우물층이 강하게 스트레인을 받고 있음을 알 수 있었다. 광발광 측정으로부터 무거운 양공 엑시톤 (e1-hh1)과 가벼운 양공 엑시톤 (e1-lh1)의 매우 뾰족한 발광 피크들이 나타남을 관측하였다. 또한 우물층의 두께가 증가함에 따라 (e1-hh1)과 (e1-lh1)의 엑시톤 관련 피크들은 낮은 에너지 쪽으로 이동하였다. 광발광 피크 세기의 온도에 따른 변화는 운반자들의 열적 활성화로 설명할 수 있었다.

### 1. 서론

ZnTe는 헵타연광 구조의 직접 천이형으로 에너지 띠 간격이 상온에서 2.26 eV이고, 격자상수가 6.1037 Å인 II-VI족 화합물 반도체이다[1]. 에너지 띠 간격이 녹색 영역으로 광전소자로의 응용 가능성이 높아 다른 II-VI 족과 함께 많은 연구가 되어왔다.

ZnMnTe는 희박 자성 반도체(DMS)의 일종으로 양이온인 Zn<sup>2+</sup>를 Mn<sup>2+</sup>로 치환시켜 성장한다. 일반적인 삼원 화합물 반도체와 같이 희박 자성 반도체는 전이금속 이온 조성비를 변화시켜 에너지 띠 간격 및 격자상수를 바

꿀 수 있고, 여러 가지 흥미로운 자기적 특성을 보이는 것으로 보고하고 있다[2-5]. 치환된 전이금속 이온의 자기 모멘트와 띠 전자의 스핀 사이에 s, p-d 교환 상호작용은 자기장 하에서 giant Zeeman splitting이나 giant Faraday rotation과 같은 자기광학적 효과를 야기시킨다[2]. 그리고 DMS에서 자기 플라톤으로 알려져 있는 운반자 주위에 있는 국소화된 자기 이온들의 강자성 스핀 정렬이 발생할 수 있다[2]. 어쨌든, II-VI족 DMS는 p-형이나 n-형으로의 도핑이 어려울 뿐만 아니라 상대적으로 약한 결합 때문에 응용을 위한 많은 관심을 끌지 못했다. 또한 II-VI족 DMS의 자기적 특성들은 국소 스핀들 사이의 반자성 super-exchange 상호작용에 의하여 지배된다. 따라서 자기이온의 농도와 온도에 따라 상자성(paramagnetic), 스핀유리(spinglass) 또는 반자성(anti-ferromagnetic) 특성을 나타낸다[2]. 그러나 최근의 II-VI

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-42-829-7552

Fax: +82-42-823-0639

E-mail: ydchoi@mokwon.ac.kr

물질들의 도핑에 대한 발전은 이러한 논의에 점진적인 변화를 주고 있다. 예를 들어 p-형 ZnMnTe DMS( $T_c < 10$  K)에서 양공이 매개된 강자성이 발견되었기 때문이다 [6-8].

DMS 연구에서 최근 가장 활발한 연구중의 하나가 DMS 를 포함한 이종접합구조의 제작이다[9-11]. 이는 스핀전자공학 분야의 발전에 임계 조건인 스핀 주입에 관한 연구에 사용된다[11]. 또한 ZnTe와 같은 비자성반도체에서의 운반자와 ZnMnTe에서의 자기이온 사이의 상호작용 때문에 반도체 내에 스핀을 분극시킬 수 있고, 정렬된 스핀은 시간에 따라 이완과정을 경험한다. 따라서 스핀 분극 및 스핀이완에 대한 동역학적 연구를 수행할 수 있게 한다[12]. 이러한 연구들은 반도체 내 스핀의 양자역학적 현상을 이용하는 고체상태의 양자정보처리 소자의 발전에 유용하다.

본 연구는 ZnMnTe DMS 내에서 자기 폴라론이 형성되는지를 알기 위한 사전 연구이다. 그래서 DMS인 ZnMnTe 장벽층 사이에 자기적 성질을 갖지 않은 ZnTe 단일 우물층을 성장하였다. 고분해능 X선 회절실험(HR-XRD)으로 Mn 조성비를 결정하고, 우물층이 강한 스트레인을 받고 있음을 확인하였다. 또 우물층의 두께를 변화시켜 성장한 단일 양자우물의 광발광을 측정하여 우물층 두께 및 온도에 따라 어떠한 발광 특성을 나타내는가를 살펴 보았다.

### 2. 실험 방법

열벽 적층 성장법(HWE)을 이용하여 GaAs(100) 기판에 ZnTe/ZnMnTe 단일 양자우물 구조를 성장하였다. 기판의 온도는 360°C, 장벽층인 ZnMnTe의 Mn 조성은 ~5%를 유지하였다. 모든 시료에 대하여 ZnMnTe의 표면과 결정성을 향상시키기 위하여 GaAs 기판에 ZnMnTe 박막을 성장하기 전에 ZnTe 완충층을 0.5 μm 두께로 성장하였다. GaAs 기판에 ZnTe 완충층이 성장할 때 ZnTe의 임계두께는 15 Å [13]으로 매우 얇다. 따라서 0.5 μm의 ZnTe 완충층은 스트레인이 거의 이완된 것으로 볼 수 있다. 또한 장벽층의 두께는 완충층과의 스트레인이 거의 이완되도록 1 μm 두께로 성장하였고, cap-layer는 200 Å으로 유지하였다. ZnTe 우물층의 두께는 성장률(1 Å/sec)을 이용하여 성장시간을 조절하는 방법으로 우물층 두께를 조절하였고, 성장한 두께는 6~20 nm로 변화시켰다. 장벽층의 조성비 및 우물층의 스트레인을 측정하기 위하여 HRXRD를 측정하였다. 광발광 스펙트럼은 He-Cd 레이저 442 nm를 여기광원으로 사용하였고, CCD 감지기가 장착된 이중 분광기로 분광하여 측정하였다. 또한 온도에 따른 특성을 알아보기 위하여 폐쇄 저온 장

치를 사용하였다.

### 3. 결과 및 논의

Fig. 1은 대표적인 ZnTe/ZnMnTe 양자우물 구조의 HRXRD 스펙트럼을 나타낸다. 우물층의 두께는 우물층으로부터의 X선 회절 피크가 관측될 수 있도록 40 nm 정도로 두껍게 성장하였다. Fig. 1에 삽화는 GaAs 기판 위에 ZnTe 완충층/ZnMnTe 장벽층/ZnTe 우물층/ZnMnTe 장벽층을 차례로 성장한 양자우물 구조의 모형을 나타낸다. Fig. 1은 강하게 관측되는 GaAs(400) 회절피크를 중심으로 나타내었고, 격자상수가 큰 ZnMnTe와 ZnTe의 회절피크가 GaAs 회절피크 좌측으로 관측된다. ZnTe 완충층의 (400) 회절피크는 -2.67도 근처에서 나타나고, ZnMnTe(400) 회절피크는 -2.79도 근처에서 보인다. 단결정 박막의 계면에 수직인 격자상수( $a_{\perp}$ )는 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$a_{\perp} = a_s \left[ \frac{\sin \theta_s}{\sin(\theta_s + \Delta\theta)} \right] \tag{1}$$

여기서  $a_s$ 는 GaAs 기판의 격자상수(5.6537 Å)이다. 또한  $\theta_s$ 는 기판의 Bragg 각이고  $\Delta\theta$ 는 기판과 단결정 박막의 (400) 회절 피크 사이의 각 분리이다. 단결정 박막의 계면에 수직인 격자상수( $a_{\perp}$ )는 ZnTe와 ZnMnTe에 대하여 각각 6.10과 6.12 Å이었다. ZnTe 단결정 박막의 격자상

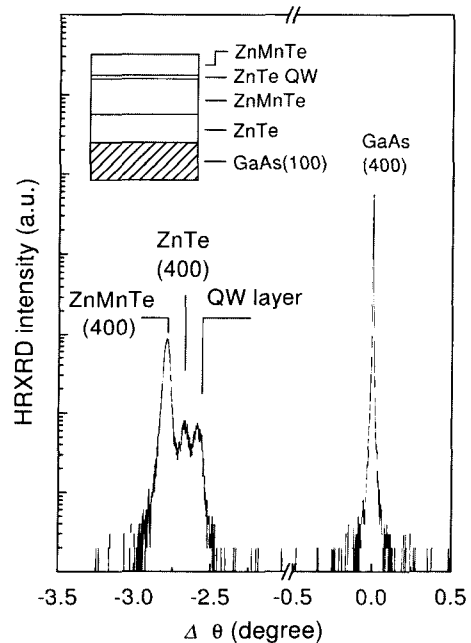


Fig. 1. HRXRD spectrum for ZnTe/ZnMnTe single QW with well width of 40 nm. The inset shows schematic diagram of the quantum well.

수는 덩어리 값(6.1037 Å)과 거의 같은 값이다. 따라서 ZnTe 완충층은 격자부정합 스트레인이 거의 이완된 것으로 볼 수 있다. 또한 ZnMnTe의 격자상수와 베가드 법칙 ( $a_{\perp} = 6.1059 + 0.2403x[14]$ )을 이용하여 결정된 Mn의 조성비는 5.7 %임을 알 수 있었다. 여기서 ZnMnTe의 두께가 1 μm로 충분히 두껍기 때문에 ZnTe 완충층과의 격자부정합 스트레인에 의한 영향이 거의 제거된 것으로 가정하였다. 그리고 HRXRD 스펙트럼에서 -2.59도 근처에서 새로운 회절피크가 관측된다. 이 피크의 위치는 (100) 방향을 갖는 GaAs 기판, ZnTe 완충층, 그리고 ZnMnTe 장벽층으로부터는 관측될 수 없는 위치이다. 따라서 이 회절피크는 격자상수가 큰 ZnMnTe 장벽층 사이에 삽입된 ZnTe 우물층이 격자부정합 ( $f = \frac{a_{\text{ZnMnTe}} - a_{\text{ZnTe}}}{a_{\text{ZnTe}}} = 0.26\%$ )

에 의한 인장 스트레인을 받아 나타나는 회절피크로 본다. 이 피크의 근원을 알아보기 위하여 HRXRD 스펙트럼의 각 분리로부터 수직 격자상수를 계산하였고, ZnMnTe/ZnTe 사이의 임계두께와 ZnMnTe 장벽층에 ZnTe가 결맞는 성장을 할 경우 ZnTe의 계면에 수직 격자상수를 계산하였다. ZnTe의 결맞는 수직 격자상수( $a_{\perp}$ )는 다음과 같이 얻을 수 있다[15].

$$a_{\perp} = a_{\text{ZnMnTe}} + \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}(a_{\text{ZnTe}} - a_{\text{ZnMnTe}}) \quad (2)$$

여기서  $a_{\text{ZnMnTe}}$ 와  $a_{\text{ZnTe}}$ 는 덩어리 값을 나타내며, 각각 6.12 Å과 6.1037 Å을 사용하였다. HRXRD 스펙트럼으로부터 얻은 ZnTe 우물층의 수직 격자상수는 6.08 Å이었고, (2) 식으로부터 계산한 ZnTe의 결맞는 수직 격자상수는 6.09 Å으로 계산되었다. 또한 Mn 조성이 5.7 %인 ZnMnTe 위에 ZnTe 박막이 성장할 경우 ZnTe의 임계두께 ( $t_c = \frac{a_{\text{ZnMnTe}}}{2f}$ )는 100 nm 정도로 계산되었다. 이는 ZnMnTe 장벽층 위에 40 nm 정도의 ZnTe 우물층이 강한 인장 스트레인을 받으며 결맞는 성장을 할 수 있음을 나타낸다. 그리고 격자부정합 스트레인을 받을 경우에 대한 ZnTe 우물층의 수직 격자상수와 HRXRD 실험으로부터 계산된 수직 격자상수가 거의 동일한 값을 알 수 있었다. 따라서 HRXRD 스펙트럼에서 -2.59도 근처의 새로운 회절피크는 ZnTe 우물층이 ZnMnTe 장벽층에 대하여 격자부정합 인장 스트레인을 받아 나타나는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 2는 ZnTe/ZnMnTe 단일 양자우물 구조의 우물층 두께에 따른 10 K 광발광 스펙트럼을 나타낸다. 장벽층의 Mn 조성은 ~5 %로 거의 비슷하였다. 우물층은 각각 1 Å/sec의 성장률에서 80 s, 100 s, 그리고 150 s로 성장 시간을 다르게 하였다. 성장시간이 증가함에 따라 피크의 위치가 저 에너지로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는

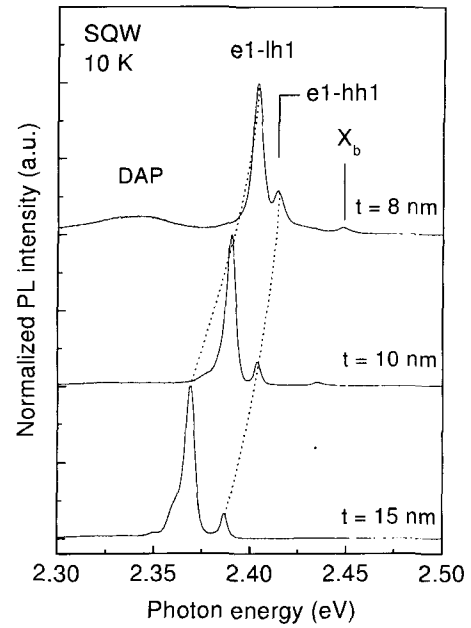


Fig. 2. PL spectra at 10 K of ZnTe/ZnMnTe single QWs with well widths of 8, 10, and 15 nm.

유한한 양자 우물구조에서 우물층의 두께가 증가함에 따라 양자 제한 효과가 감소하는 것으로 설명된다. 우물층의 두께가 8, 10, 그리고 15 nm인 발광 스펙트럼에서 지배적인 두 피크는 가벼운 양공에 의한 엑시톤 관련 피크(e1-lh1)이고, 높은 에너지 쪽에 있는 폭이 좁고 약한 피크는 무거운 양공에 의한 엑시톤 피크(e1-hh1)로 본다. 이는 ZnTe 우물층이 ZnMnTe 장벽층에 대하여 격자부정합 인장스트레인을 받아 가벼운 양공과 무거운 양공이 분리되기 때문으로 본다. ZnTe 단결정 박막의 쌍축 스트레인 효과는 보고되었다[16]. 얇은 ZnTe가 두꺼운 ZnMnTe로부터 인장스트레인을 받을 경우, ZnTe의 에너지 띠 간격은 감소하고, 원자가 띠는 가벼운 양공과 무거운 양공 띠로 분리된다. 이때 가벼운 양공 띠와 전도 띠 사이의 간격이 무거운 양공 띠와 전도 띠 사이 간격보다 작으며, 유한한 양자우물 모형을 이용하여 계산된 에너지 준위 또한 가벼운 양공이 무거운 양공보다 더 낮은 에너지 상태에 위치한다.

우물 두께가 8 nm인 양자우물의 발광 피크를 보면 2.415 eV와 2.404 eV에서 양자우물의 엑시톤 관련 피크가 보이고, 2.448 eV 근처의 장벽층의 엑시톤 관련 피크( $X_b$ )로 보이는 약한 피크가 나타난다. 그리고 2.330 eV 근처의 폭이 넓은 피크는 장벽층의 주개-반개 쌍(DAP)에 의한 발광 피크로 본다[17]. 장벽층의 엑시톤 관련 피크와 DAP 피크의 세기는 우물층의 두께가 증가함에 따라 양자우물의 발광 피크의 세기보다 작아지는 경향을 나타내었다. 이는 양자우물이 넓어짐에 따라 양자우물에 제한되는 운반자들의 수가 증가하기 때문으로 볼 수 있

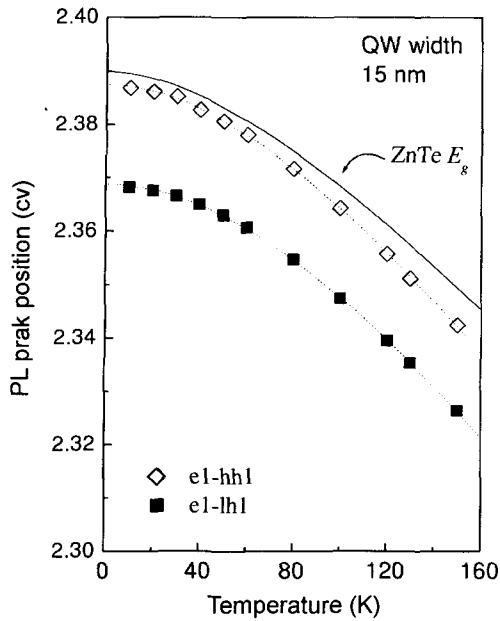


Fig. 3. Temperature dependence of the PL peaks position of ZnTe/ZnMnTe single QW and ZnTe energy gap.

다. 또한 우물층이 15 nm인 시료의 e1-lh1 피크 보다 낮은 에너지 쪽에 중첩하여 나타나는 약한 피크는 속박 엑시톤 피크로 여기광의 세기 의존성으로부터 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 우물층 두께가 15 nm인 단일 양자우물의 온도에 따른 (e1-hh1)과 (e1-lh1)의 광발광 피크의 변화를 나타낸다. 양자우물에 의한 피크는 온도가 증가함에 따라 낮은 에너지 쪽으로 약 40 meV 이동하고 세기가 점점 작아져서 150 K 보다 높은 온도에서는 관측되지 않았다. 양자우물 피크의 이동은 우물층의 온도에 따른 에너지 띠 간격의 변화와 장벽층과 우물층 사이의 온도에 따른 양자우물의 깊이 변화에 의한 양자제한 효과의 변화 등이 중첩되어 나타난다. Fig. 3에서 실선은 ZnTe 에너지 띠 간격의 온도에 따른 변화를 나타내며, 양자우물 피크들의 온도 의존성과 비슷한 변화를 나타낸다. 이것은 장벽층인 ZnMnTe의 Mn 조성비가 5%로 작아서, 온도에 따른 에너지 띠 간격의 변화가 ZnTe의 변화와 유사하기 때문으로 볼 수 있다.

Fig. 4는 우물층 두께가 15 nm인 단일 양자우물 피크 세기의 온도에 따른 변화를 나타낸다. 10 K에서 지배적인 e1-lh1과 e1-hh1 피크는 낮은 온도에서 온도증가에 따라 약하게 감소하다가 30 K 이상에서는 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있고, 150 K 이상에서는 사라져 관측되지 않는다. 이러한 발광 세기의 온도 특성은 온도증가에 따라 운반자들이 열적으로 활성화되어 해리되기 때문으로 볼 수 있다. 또한 10 K에서 매우 약하게 발광하는 장벽층에 의한 피크는 낮은 온도 영역에서 온도증가

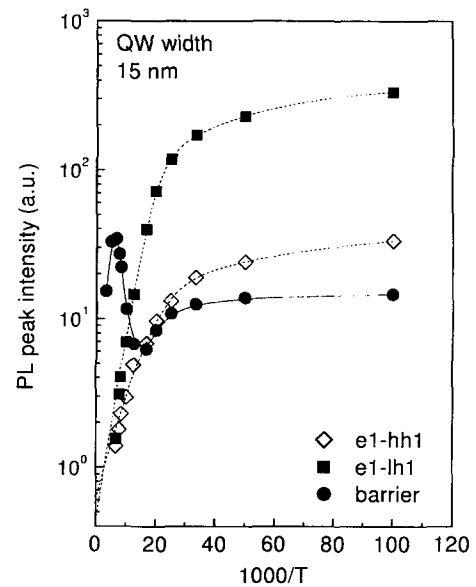


Fig. 4. PL peak intensities of ZnTe/ZnMnTe single QW plotted as a function of the reciprocal temperature.

에 따라 감소한다. 그러나 양자우물 피크들이 급격하게 감소하는 영역(80~150 K)에서 장벽층 피크는 급격히 증가하고, 온도가 150 K 이상으로 증가하면 다시 감소한다. 이는 저온에서 양자우물에 속박되어 있던 운반자들이 시료의 온도가 증가함에 따라 열에너지를 얻어 해리되는 과정으로 설명할 수 있다. 즉, 우물층의 운반자들이 해리 과정을 통하여 장벽층에 공급되면서 장벽층 발광 피크의 세기는 증가한다. 그러나 온도가 150 K 이상이 되면 우물층에는 더 이상 운반자들이 존재하지 않아 더 이상 장벽층으로 운반자들이 공급되지 않고, 장벽층의 운반자들도 열에너지를 얻어 해리되기 때문에 발광세기는 다시 감소하는 것으로 설명할 수 있다.

#### 4. 결론

HWE 법으로 ZnTe/ZnMnTe 단일 양자우물 구조를 성장하였다. 양자우물 층은 장벽층과의 격자부정합으로 인하여 인장스트레인을 받고 있음을 HRXRD 측정으로 확인하였다. 우물층이 인장스트레인을 받기 때문에 발광 스펙트럼은 낮은 에너지의 가벼운 양공과 높은 에너지의 무거운 양공 엑시톤 관련 피크로 분리되어 나타난다. 양자제한 효과의 변화 때문에 우물층의 두께가 증가함에 따라 우물 피크는 낮은 에너지로 약 40 meV 정도 이동하였다. 우물 피크의 온도 의존성은 우물층의 에너지 띠 간격의 온도 의존성을 따라 낮은 에너지로 이동하였다. 또한 우물 피크의 세기는 온도증가에 따라 운반자들이 열적으로 활성화되어 세기가 감소하고 150 K 이상에서

는 관측되지 않았다. 우물 피크의 온도에 따른 세기 변화는 우물층의 운반자들이 헤리되어 장벽층에 공급되면서 장벽층 피크의 세기 변화에 영향을 주었다.

## 감사의 글

“본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2001-000-00143-0)지원으로 수행되었음”.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] O. Madelung, “Numerical Data and Function Relationships in Science and Technology”, Vol. 17, edited by O. Madelung, M. Schulz and H. Weiss (Springer-Verlag, New York, 1982).
- [ 2 ] J.K. Furdyna, “Diluted Magnetic Semiconductors, in Semiconductors and Semimetals”, Vol. 25, edited by J. K. Furdyna and J. Kossut (Academic Press, New York, 1988).
- [ 3 ] H.C. Mertins, H.E. Gumlich and C. Jung, “Bandgap of Zn Mn Te : Nonlinear Dependence on Composition and Temperature”, *Semicond. Sci. Technol.* 8 (1993) 1634.
- [ 4 ] J.K. Furdyna, “Diluted Magnetic Semiconductors”, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) R29.
- [ 5 ] G. Barilero, C. Rigaux, M. Menant, N.H. Hau and W. Giriat, “Magnetization and Magnetorelectance in Zn MnTe”, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 5144.
- [ 6 ] D. Ferrand, C. Bourgognon, J. Cibert, A. Wasiela, S. Tatarenko, Y. Merle d’Aubigne, A. Bonnani, D. Stifter, H. Sitter, Le Van Khoi, S. Kolesnik, J. Jaroszynski, M. Sawicki, T. Andrearczyk and T. Dietl, “Indication of Ferromagnetic Ordering in p-Zn Mn Te”, *Physica B* 284 (2000) 1177.
- [ 7 ] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, S. Kolenik, J. Jaroszynski, T. Dietl, B. Barbara and D. Dufeu, “Carrier Induced Ferromagnetic Interactions and Transport Properties of p-Zn Mn Te Epilayers”, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 6451.
- [ 8 ] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. Kolenik, T. Dietl, B. Barbara and D. Dufeu, “Carrier-induced Ferromagnetism in p-Zn Mn Te”, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 85201.
- [ 9 ] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag and L. W. Molen amp, “Injection and Detection of a Spin-polarized Current in a Light-emitting Diode”, *Nature*. 402 (1999) 787.
- [ 10 ] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno and D.D. Awschalom, “Electrical Spin Injection in a Ferromagnetic Semiconductor Heterostructure”, *Nature* 402 (1999) 790.
- [ 11 ] B.T. Jonker, Y.D. Park, B.R. Bennett, H.D. Cheong, G. Kioseoglou and A. Petrou, “Robust Electrical Spin Injection into a Semiconductor Heterostructure”, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 8180.
- [ 12 ] M. Ziese, “Spin Electronics”, edited by M. Ziese, and M.J. Thornton (Springer-Verlag, New York, 2001).
- [ 13 ] V.H. Etgens, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, J. Massies, N. Jedrecy, A. Waldhauer, S. Tatarenko and P.H. Jouneau, “ZnTe/GaAs(001): Growth Mode and Strain Evolution During the Early Stages of Molecular-beam-epitaxy Heteroepitaxial Growth”, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 10607.
- [ 14 ] J.-G. Park, Y.-M. Yu, Y. Kim, Byung-sung O, M.-Y. Yoon, C.-S. Kim, H.-J. Yun and Y. D. Choi, “Growth and Structural Properties of Zn Mn Te Epilayers by Hot-Wall Epitaxy”, *Sae Mulli* 43 (2001) 324.
- [ 15 ] T. Taguchi, Y. Kawakami and Y. Yamada, “Interface Properties and the Effect of Strain of ZnSe/ZnS Strained-layer Superlattices”, *Physica B* 191 (1993) 23.
- [ 16 ] Y.M. Yu, S. Nam, K.S. Lee, Y.D. Choi and O. Byung-sung, “Photoluminescence Characteristics of ZnTe Epilayers”, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 807.
- [ 17 ] M. Hyun, Y.-M. Yu, O. Byung-sung, K.-S. Lee, M.-Y. Yoon, P.Y. Yu and Y.D. Choi, “Photoluminescence Characteristics of Zn Mn Te Epilayers”, *Sae Mulli* 43 (2001) 350.