$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0.0 \leq x \leq 0.77$) 단결정의 분광 타원해석법 연구

황영훈 · 엄영호

울산대학교 물리학과, 울산 680-749

박효열

울산과학대학, 반도체 응용과, 울산 680-749

(2010년 6월 8일 받음, 2010년 7월 5일 수정본 받음, 2010년 7월 13일 게재 확정)

수직 Bridgman법으로 성장시킨 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0.0 \leq x \leq 0.77$) 단결정의 복소 유전함수를 분광 타원해석기로 실온에서 1.5 – 5.5 eV 에너지 범위에서 조사하였다. 유사 유전함수 스펙트럼의 2차 미분을 SCP 모델로 분석하여 E_0 , E_1 , 및 $E_1 + \Delta_1$ 구조의 CP 매개변수를 결정하였다. E_1 과 $E_1 + \Delta_1$ CP 에너지는 조성비 증가에 대하여 감소함을 관측하였으며, 이는 Mn 3d 준위와 CdTe의 가전자 및 전도 띠들과의 혼성(hybridization) 효과 때문이다. 조성비에 변화에 따른 CP 에너지와 Lorentzian broadening을 논의하였다.

핵심어: 분광 타원해석법, CdMnTe, SCP, 혼성 효과

Studies of Spectroscopic Ellipsometry in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0.0 \leq x \leq 0.77$) Single Crystals

Younghun HWANG · Youngho UM

Department of Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749

Hyo-yeol PARK*

Semiconductors Applications, Ulsan College, Ulsan 680-749

(Received 8 June, 2010 : revised 5 July, 2010 : accepted 13 July, 2010)

We used spectroscopic ellipsometry to investigate in the energy range of 1.5 – 5.5 eV at room temperature the dielectric function of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0.0 \leq x \leq 0.77$) crystals grown using a vertical Bridgman method. The critical point (CP) parameters of the E_0 , E_1 , and $E_1 + \Delta_1$ structure were determined from an analysis of the numerically-obtained second derivatives of the original pseudo-dielectric function spectra. The E_1 and $E_1 + \Delta_1$ energies decreased with increasing Mn composition x due to a hybridization of the valence and the conduction bands in CdTe with Mn 3d levels. The dependence of such CP parameters on the Mn mole fraction x is discussed.

PACS numbers: 78.20.-e

Keywords: Spectroscopic ellipsometry, CdMnTe, SCP, Hybridization effect

*E-mail: hypark@uc.ac.kr

I. 서 론

CdTe와 같은 II-VI 화합물 반도체의 양이온 자리 일부를 Mn, Fe와 Co 등의 자성원소로 치환시킨 반도체 물질을 묶은 자성 반도체 (diluted magnetic semiconductor: DMS)라 하며, $\text{II}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VI}$ 물질에 관한 실험적, 이론적 연구가 최근까지 활발히 진행되고 있다 [1-3]. DMS 물질은 치환된 자성이온의 3d 전자들과 띠 전자들 사이의 $sp-d$ 교환 상호 작용으로 Faraday 회전 효과가 커지게 되어 광 isolator, 광 스위치 등의 자기광학 소자로 응용되고 있다 [1]. 또한, 치환된 자성이온의 조성비에 따라 띠 간격 에너지와 격자상수를 변화시킬 수 있어 양자우물이나 초격자 등의 구조 소자를 제작하는데 있어서 매우 유용하다. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 경우에는 Mn의 조성비가 $0.0 \leq x \leq 0.82$ 에서는 zinc-blende 구조를 가지며, Mn의 조성비 증가에 대하여 격자상수는 감소하며, 띠 간격 에너지는 증가한다 [1,2]. 한편, 고체의 전자상태는 에너지 띠 구조에 의하여 기술될 수 있으며 이러한 에너지 띠 구조는 결정 고체의 고유한 물리적 특성을 나타내므로 DMS 물질의 광학적 성질을 이해하기 위해서는 에너지 띠 구조 연구가 필요하다. 반도체의 띠 구조에 대한 직접적인 정보는, Brillouin zone의 특정 영역에서, 광학적으로 유도된 전자의 띠간 천이 (interband transitions)로 얻을 수 있으므로 반도체의 광학적 특성에 관한 연구는 띠 구조의 분석에 유용하며, 특히 띠 간격 에너지 E_g 보다 더 큰 영역에서의 성질이 관심의 대상이 된다 [4]. 분광 타원분석법 (spectroscopic ellipsometry, SE)은 반도체의 광학적 응답 (optical response)을 조사하는 우수한 기술이며 유전함수의 주파수 의존성을 측정하는데도 유용하므로, 금속, 반도체, 그리고 화합물 반도체의 복소 유전율 및 복소 굴절률을 UV-Visible 영역에서 측정하는데 이용된다 [5-7].

본 연구에서는 수직 Bridgman법으로 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0.0 \leq x \leq 0.77$) 단결정을 성장시켜, Mn의 조성비 변화에 따른 광학적 유전상수를 알아보기 위하여 분광 타원분석기를 이용하여 측정하였다. CdMnTe 단결정의 복소 유전함수 실수부(ϵ_1)와 허수부(ϵ_2)를 2차 미분하여 standard critical point (SCP) 모델로 천이 에너지 E_0 , E_1 , $E_1 + \Delta_1$ 등을 구하였으며, CP 에너지와 Lorentzian broadening에 대하여 논의하였다.

II. 실험

원료물질 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 는 Cd(5N), Mn(4N), Te(6N)을 5 %-HNO₃과 5 %-HCl으로 산화피막을 제거한 후 1-x

Fig. 1. Real (ϵ_1) part of the dielectric function of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crystals at room temperature.

: x : 1 몰비로 혼합하여 탄소 코팅한 원추형의 석용관에 넣어 $\sim 10^{-6}$ torr의 압력하에서 진공 봉입한 다음 두 개의 실리콘이트 발열체를 사용하여 제작한 2단 전기로에서, 수직 Bridgman법으로 성장시켰다 [8]. 결정 구조와 조성비 x 는 X-선 회절 (X-ray diffraction, XRD)과 EPMA (electron probe microanalysis) 실험으로부터 결정하였다 [8]. Mn의 조성비 변화에 따른 복소 유전함수를 측정하기 위하여 단결정 시료를 직경 9 mm, 두께 1 mm로 절단한 다음 양면을 $0.05 \mu\text{m}$ 의 알루미늄 분말로 기계적으로 연마한 다음 메탄올, 아세톤, 그리고 초음파 세척 과정을 거쳐 거울면으로 연마한 후 분광타원분석기 (VASE, J. A. Woollam, USA)를 이용하여 측정하였다. 에너지 측정범위는 1.5 ~ 5.5 eV까지, 입사각은 70° 이었고 70 W xenon 광원을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

Figure 1은 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 단결정의 Mn 조성비 변화에 따른 (a) 실수부(ϵ_1)와 (b) 허수부(ϵ_2)의 복소 유전함수 스펙트럼을 보여주고 있다. CdTe의 경우 E_0 , E_1 , $E_1 + \Delta_1$, 및 E_2 등의 천이 에너지를 가지는 CP (critical point)를 관측하였으며 [9], 이러한 결과는 이전에 보고된 CdTe의 CP 에너지 위치와 형태가 잘 일치함을 알 수 있었다 [10]. Fig. 1에서 E_0 에너지 위치는 조성비 x 증가에 대하여 높은 에너지 쪽으로 증가하지만, E_1 , $E_1 + \Delta_1$, 및 E_2 에너지 위치는 감소하는 것을 볼 수 있으며, 에너지 세기 (strength)도 감소하는 것을 볼 수 있다. 한편 E_2 에너지는 높은 Mn 조성비에서는 사라지는 것을

Fig. 2. Imaginary (ϵ_2) part of the dielectric function of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crystals at room temperature.

Fig. 3. Fits to the second derivatives of the real (solid line) and the imaginary (dotted line) parts of the dielectric function in the E_0 region. The open circles represent experimental data.

볼 수 있는데, 이러한 특징은 Lautenschlager 등이 [11] 덩 어리 CdMnTe 물질에 대하여 관측한 결과와 일치함을 볼 수 있으며, 이러한 CP 구조의 변화는 Mn의 조성비 와 관련이 있다는 것을 명백히 보여준다. 한편 CP 에너 지의 Mn 조성비 의존성을 구하기 위하여 복소 유전함 수의 2차 미분한 값을 SCP (standard critical point) 모 델로 fitting하였다 [12,13]. 에너지 띠 구조 사이 임계점 (critical point)에 관한 $\epsilon(E)$ 스펙트럼에서 관측된 구조 의 분석은 SE 측정에 의해 가능하지만 SE 데이터의 2차 미분은 스펙트럼에 대한 분석을 더욱 정확하게 결정할 수 있으며, 명확한 CP 에너지 위치를 알 수 있다.

Fig. 4. Fits to the second derivatives of the real (solid line) and the imaginary (dotted line) parts of the dielectric function in the E_1 and $E_1 + \Delta_1$ regions. The open circles represent experimental data.

Fig. 5. The energies of the E_0 , E_1 and $E_1 + \Delta_1$ CPs as a function of Mn mole fraction x .

Figure 2와 3은 복소 유전함수 실수부와 허수부를 2차 미분하여 SCP 모델로 fitting한 E_0 , E_1 , 및 $E_1 + \Delta_1$ 천이 에너지 영역을 포톤 에너지 함수로 나타낸 것이다. Fig. 4는 Mn 조성비 변화에 따른 E_0 , E_1 , 및 $E_1 + \Delta_1$ 임계점 피크를 나타내었다. E_1 과 $E_1 + \Delta_1$ 에너지 피크는 조성비 증가에 대하여 감소하는 것을 볼 수 있다. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [11, 14], $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [15],

Zn(Mn,Fe,Co)Se [16]와 물질의 경우 $sp-d$ 혼성 (hybridization)에 의한 반발 효과 (repulsion effect) 때문에 Mn의 3d 전자 상태 (state)가 변화되는 것으로 정성적으로 설명하고 있다. Fig. 5는 CdTe 에너지 전자 띠 구조에서 d 전자의 위치를 보여주는 모식도이며 [17], Mn의 3d 준위 위치는 Ref. 18을 인용하였다. CdTe 구조에서 Mn 3d up 상태는 L_{6c} 전도 띠의 ~ 3.6 eV 위에 위치하고, 3d down 상태는 $L_{4,5v}$ 와 L_{6v} 가전자 띠의 ~ 3.4 eV 아래에 위치하게 된다. 그러므로 띠 전자들과 Mn 3d 준위 (levels)들과의 상호작용에 의해서 E_1 과 $E_1 + \Delta_1$ CP에 영향을 미치게 되어 $L_{4,5v}$, L_{6v} 가전자 띠는 높은 에너지로 반발되고 L_{6c} 전도 띠는 아래쪽으로 내려가서 E_1 과 $E_1 + \Delta_1$ 피크는 감소하게 된다. 이것은 Lautenschlager등의 [11] 연구 결과와 일치한다. 그러나 Lautenschlager등이 선택한 3d up 상태는 전도 띠 아래에 위치해 있어 L_{6c} 전도 띠는 3d 상태와 혼합이 되지 않는다고 가정하였다 [11]. 반면 우리의 경우에는 Larson등의 계산과 광전자 방출 (photoemission) 실험 결과를 사용하였으며 [18], 3d up 상태는 전도 띠 보다 위에 위치하게 된다. 결국, $sp-d$ 혼성 (hybridization)에 의한 반발성 효과 (repelling effect)로 E_1 과 $E_1 + \Delta_1$ CP 에너지가 감소하기 위해서는 우리의 논의가 좀더 신뢰할 수 있다.

한편 에너지 띠 간격 E_0 의 경우, 3d up과 down 상태는 CdTe 가전자 띠 (Te 4p 상태)의 꼭대기 Γ_8 에서 멀리 떨어져 있다. 그리고 전도 띠 (Cd 5s)는 대부분 양이온으로 구성되어 있어, 격자 수축에 대단히 민감한 것으로 알려져 있다. 그러므로, Γ_8 상태와 3d 상태의 혼합에서 Γ_8 띠는 거의 이동하지 않는다. 또한, 가장 낮은 전도 띠 Γ_6 의 s-like 파동함수는 Mn 3d 상태와 혼성되지 않는다 [19]. 그러므로 Mn 3d 상태의 혼합은 E_0 에 강하게 영향을 주지 않으며, 결과적으로 E_0 는 조성비 증가에 따른 격자상수의 감소 때문에 증가한다 [20].

Figure 6은 조성비 변화에 따른 E_0 , E_1 및 $E_1 + \Delta_1$ 의 broadening 에너지를 나타내고 있다. 조성비 증가에 대하여 E_1 과 $E_1 + \Delta_1$ 의 broadening 에너지는 증가함을 보이지만, E_0 의 경우 거의 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있다. 따라서 E_1 과 $E_1 + \Delta_1$ 의 broadening 에너지의 증가를 혼성 효과에 의한 것으로 생각하였다 [14].

IV. 결 론

수직 Bridgman법으로 성장시킨 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0.0 \leq x \leq 0.77$) 단결정의 복소 유전함수를 분광타원해석기로

Fig. 6. Energy band structure of CdTe from ref. 17. The additional Mn 3d states are represented by the horizontal shaded bands (see ref. 18).

실온에서 1.5~5.5 eV 에너지 범위에서 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유사 유전함수 스펙트럼의 2차 미분을 SCP 모델로 분석하여 E_0 , E_1 , 및 $E_1 + \Delta_1$ 구조의 CP 매개변수를 분석하였다.
2. 에너지 띠 간격 E_0 는 조성비 증가에 대하여 증가함을 보였고, 이는 격자상수가 조성비에 따라서 감소하기 때문으로 설명하였다.
3. E_1 과 $E_1 + \Delta_1$ CP 에너지는 조성비 증가에 대하여 감소함을 관측하였으며, 이것은 Mn 3d 준위들과 CdTe 띠 전자들과의 $sp-d$ 혼성 (hybridization) 효과에 의한 것으로 설명하였다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업으로 수행된 연구임(2009-0093818).

참 고 문 헌

- [1] J. K. Furdyna, *Semiconductors and Semimetals* (Academic, Boston, 1988), Vol. 25.

- [2] J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).
- [3] M. Jain, *Diluted Magnetic Semiconductors* (World Scientific, Singapore, 1991).
- [4] L. Viña, C. Umbach, M. Cardona and L. Vodopynaov, Phys. Rev. B **29**, 6752 (1984).
- [5] C. C. Kim, J. W. Garland, H. Abad and P. H. Raccach, Phys. Rev. B **45**, 11749 (1992).
- [6] D. E. Aspnes and A. A. Studna, Phys. Rev. B **27**, 985 (1983).
- [7] D. E. Aspnes, *Optical Properties of Solids* (North-Holland, Amsterdam, 1976), p. 799.
- [8] Y. H. Hwang, H. K. Kim, S. Cho, Y. H. Um and H. Y. Park, J. Cryst. Growth. **249**, 391 (2003).
- [9] M. Cardona and D. L. Greenway, Phys. Rev. **131**, 98 (1963).
- [10] S. Adachi, T. Kimura and N. Suzuki, J. Appl. Phys. **74**, 3435 (1993).
- [11] P. Lautenschlager, S. Logothetidis, L. Viña and M. Cardona, Phys. Rev. B **32**, 3811 (1985).
- [12] D. E. Aspnes, *Handbook on Semiconductors* (North-Holland, Amsterdam, 1980), Vol. 2, p. 109.
- [13] M. Cardona, *Modulation Spectroscopy of Solid State Physics* (Academic, New York, 1969).
- [14] A. Kisiel, M. Piacentini, F. Antonangeli, J. Oleszkiewicz, A. Rodzik, N. Zema and A. Mycielski, J. Phys. C **20**, 5601 (1987).
- [15] S. G. Choi, Y. D. Kim, M. V. Klein, S. D. Yoo, D. E. Aspnes, X. H. Xin and J. K. Furdyna, J. Kor. Phys. Soc. **31**, 202 (1997).
- [16] Y. D. Kim, S. L. Cooper, M. V. Klein and B. T. Jonker, Phys. Rev. B **49**, 1732 (1994).
- [17] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **14**, 556 (1976).
- [18] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich and A. Carlsson, Phys. Rev. B **37**, 4137 (1988).
- [19] Y. D. Kim, Y. -C. Chang and M. V. Klein, Phys. Rev. B **48**, 17770 (1993).
- [20] Y. H. Hwang and Y. H. Um, J. Kor. Assoc. Cryst. Growth. **9**, 126 (1999).