

Photoreflectance에 의한 반절연성 GaAs의 띠간격 에너지(E_0) 측정

논문
7-6-4

Band-Gap Energy(E_0) Measurements of Semi-Insulating GaAs by Photoreflectance

배인호*, 김말문*, 이정열*, 김인수*, 김기홍*

(In-Ho Bae, Mal-Moon Kim, Jung-Yeul Lee, In-Soo Kim, Ki-Hong Kim)

Abstract

We investigated photoreflectance of semi-insulating GaAs with respect to modulation sources, that is, modulation beam intensity, modulation frequency, temperature, and thickness of sample. PR spectra by each modulation source turned out to be signals of low electric field third differential, and band gap values of sample were fitted by least square root method for Aspnes' theoretical equation.

Key Words(중요용어) : Semi-Insulating GaAs(반절연성 갈륨비소), Fermi Level(페르미 준위), Band Gap Energy(띠간격 에너지), Broadening Parameter(평탄인자).

1. 서 론

반사 변조 분광학(reflectance modulation spectroscopy)은 반도체의 특성을 연구하기 위한 새로운 실험으로써, 광학 상수의 3차 미분에 관계된 예리하고 고분해능의 스펙트럼을 얻을 수 있는 장점이 있다. 특히 이 방법은 실온에서 높은 감도를 가지고 표면 및 내부전장의 함수인 관계로 인해 반도체에서 띠간격 에너지, 불순물의 에너지 준위, 다중 양자우물(multi-quantum well)의 두께나 계면의 양질성 및 초격자 구조등의 연구에 널리 이용되고 있다.^{1,2)}

Photoreflectance(PR)법은 레이저광에 의해 생성된 소수 캐리어(carrier)가 표면상태의 전하와 재결합으로 인한 전장의 변조에 의한 것으로 electroreflectance(ER)에 비해 저온과 고온에서의 이용이 보다 편리하다는 장점이 있다. 이러한 이유로 시료 표면의 비결측, 비파괴적 특성으로 반도체의 미세 구조 등을 연구하는데 용이하며, 반도체의 Fermi 준위의 위치를 결정하고, 광학적으로 표면 전장을 결정할 수 있으므로 실제 반도체소자 구조의 조사

에 있어서 유용한 실험법이 되고 있다. 그러나 광 반사율에서 얻어진 신호의 체계적인 분석은 아직 미약한 형편이다. 반절연성 GaAs 반도체의 Fermi 준위는 띠간격 에너지의 중앙에서 주로 고정되므로 이 시료의 특성을 조사하는 것은 매우 중요하다. 시료의 특성 조사로는 photoluminescence(PL)³⁾, thermal stimulated current(TSC)⁴⁾, photo-induced current transient spectroscopy(PICTS)⁵⁾ 등의 실험에 의존해 왔다. 그러나 PR법에 의한 특성은 거의 이루어지고 있지않은 실정이다.

본 연구에서는 반절연성(100)GaAs 시료에 대한 PR실험을 변조법 세기, 변조 주파수, 측정 온도 및 에칭에 의한 두께를 변조원으로하여 시료의 특성을 조사 분석하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 시료는 liquid encapsulated Czochralski(LEC)법으로 성장된 반절연성 (100) GaAs를 사용하였다. 시료를 3mm×3mm로 자른 다음, trichloroethylene, acetone, methanol 및 탈이온수의 순으로 5분간 세척하였다. 그리고 H₂SO₄:H₂O:H₂O(6:1:1) 용액으로 90초 에칭한 후 PR 실험을 주로 상온에서 수행하였다.

PR 측정 장치의 개략도는 그림 1과 같다. 변조 광원으로는 2mW He-Ne 레이저(6328Å)를 사용하

* : 영남대학교 물리학과
접수일자 : 1994년 2월 6일
심사완료 : 1994년 8월 3일

였고, 변조 주파수는 광탄속기를 사용하여 1700Hz로 하였다. Probe 빔은 500W의 텅스텐 광원을 사용하였으며, 이를 초점거리가 0.25M인 분광기(Spex 270M)에 렌즈를 통해 집속시키고, 이 분광기를 통해 단색화된 빛을 시료에 입사시켰다. 시료의 상대 반사율 측정시 외부에서 빛이 들어가지 못하도록 암상자를 이용하였으며, 내부에는 시료 및 렌즈 지지대, 그리고 광검출기를 이상적으로 정렬하였다. 시료로 부터 신호는 p i n Si photodiode로 검출하였고, 시료에서 산란된 레이저 광을 초과하기 위하여 적외선 필터를 사용하였다. Photodiode에 검출된 시료는 lock in amplifier(EG & G PAR 5209)로 증폭되었고, 규격화된 변조 방사율(R_{AC}/R_{DC})는 lock-in amplifier의 ratio function을 이용하여 구하였다. Lock in amplifier의 출력 신호는 PC로 받아 들였다.

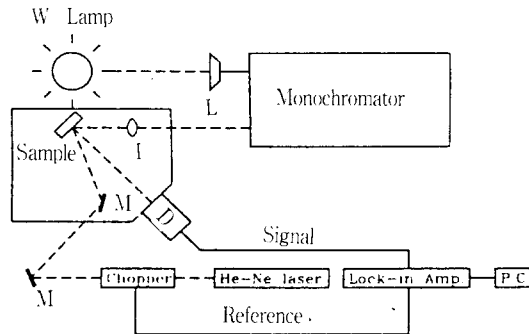


그림 1. PR 장치의 개략도.
Fig. 1. Block diagram of PR system.

3. 실험 결과 및 검토

그림 2에서는 반결연성 GaAs 시료를 상온에서 변조 주파수 1700Hz, 변조 단색광으로 2mW로 하여 측정된 PR 스펙트럼이다. 그림에서 실선은 측정값이고, 점선은 이론값을 나타낸다. 저전장 영역에서의 PR 스펙트럼의 형태는 3차 미분형인 Aspnes의 이론식²⁰⁾

$$\Delta R/R = \text{Re} [C e^{i\theta} (E - E_{gl} + i\gamma)^{-n}] \quad (1)$$

으로 주어진다. 여기서 C 는 진폭, θ 는 위상, E_{gl} 는 띠틈간격(band gap) 에너지, γ 는 평탄인자(broadening parameter)이고, n 는 임계점의 형태를 나타낸다. n 의 값은 엑시톤일 경우에는 2이고, 2차원 및 3차원 띠틈 띠 사이의 전이(transition)일 경우는 각 3 및 2.5의 값으로 주어진다.¹³⁾

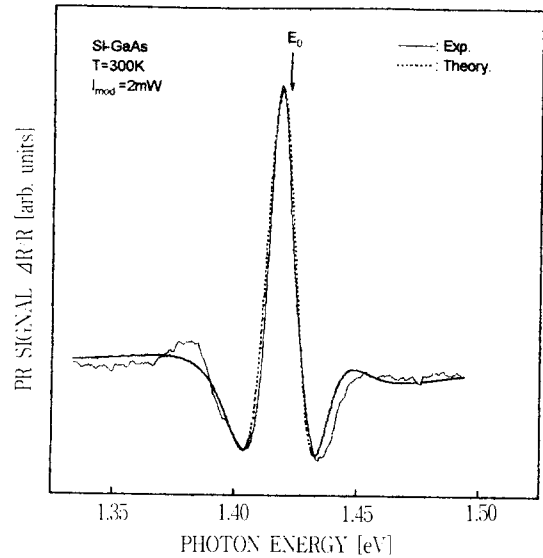


그림 2. 반결연성 GaAs에 대한 상온 PR 스펙트럼.
Fig. 2. PR spectrum of SI-GaAs at room temperature.

반결연성 GaAs는 Fermi level pinning²¹⁾에 원인이 되는 표면상태의 밀도가 높고, 또 표면영역에서 band bending이 적어서 약한 표면전장이 형성되어 저전장 영역의 PR 스펙트럼의 3차 미분형 PR 스펙트럼을 갖게되므로 Aspnes의 3차 미분형 함수인 식 (1)에 의해 $n=2$ 를 사용하여 fitting한 결과이다. 그 결과 실험치와 이론치는 잘 일치함을 볼 수 있다. Fitting 결과로 부터 얻은 변수값들 중 시료의 γ 은 0.0254eV, E_0 는 1.423eV로써 Wang과 Jiang²¹⁾이 구한 값과 잘 일치하며, 일반적으로 상온에서 사용한 값 1.424eV와도 거의 일치한다.

그림 3a에서는 PR 스펙트럼의 변화를 알아보기 위해 변조빔 세기에 따라 측정된 결과를 나타내었다.

본 실험의 측정 범위영역에서 변조빔 세기를 증가시킬 때 PR 스펙트럼의 형태는 변조빔 세기에 무관하고, 진폭은 점차로 증가하였다. 여기서 진폭은 그림 3a에서 $\Delta R/R$ 의 피크-피크값을 나타낸다. 진폭($\Delta R/R$)과 변조빔 세기 $[I_{mod}(1)]$ 와의 관계를 나타내면 그림 3b와 같다. 그림에서 본바와 같이 변조빔 세기가 증가함에 따라 진폭은 급격히 증가함을 보이고 있다.

이는 변조빔 세기를 증가시킴에 따라 부가적인 유도 광전압 (photovoltage)이 저전장 영역에서 진폭과 비

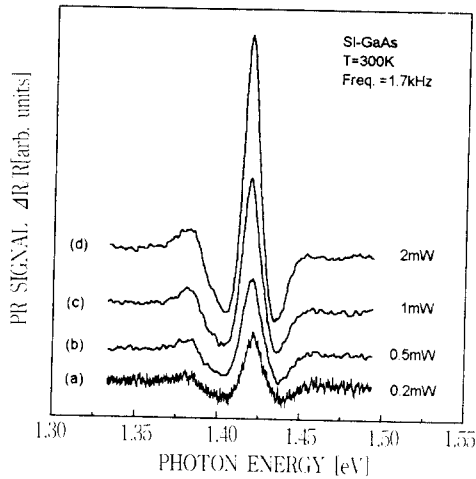


그림 3. 상온에서 다른 변조빔을 가지는 만질연성 GaAs의 PR 스펙트럼.

Fig. 3. PR spectra of SI-GaAs with different modulation beam at room temperature.

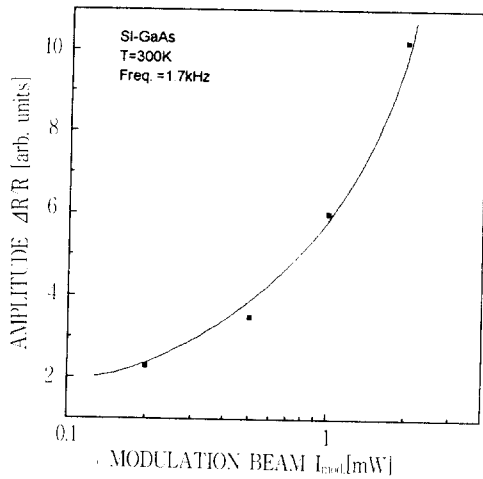


그림 3b. 변조빔에 대한 PR 스펙트럼의 진폭 변화.

Fig. 3b. Variation of the amplitude of PR spectra versus modulation beam.

관계를 갖기 때문이다.

그림 4는 변조 주파수 변화에 따른 PR 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 스펙트럼의 형태는 변조 주파수에 거의 무관하며, 주파수가 증가함에 따라 PR 스펙트럼의 진폭은 점차 감소함을 볼 수 있다. 이러한 원인은 GaAs 시료의 표면 및 깊은 준위에

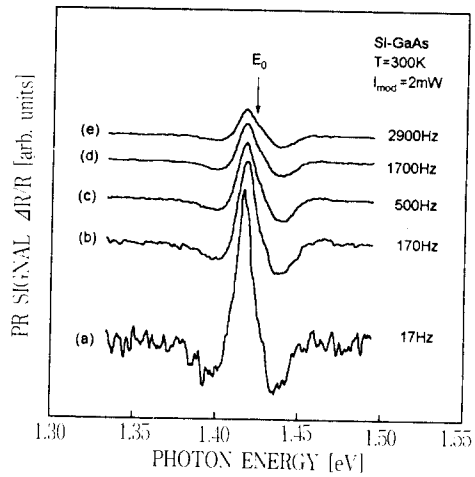


그림 4. 상온에서 기본띠 단 가까이 PR 스펙트럼의 변조 주파수 의존성.

Fig. 4. Modulation frequency dependence of PR spectra around the fundamental band edge at room temperature.

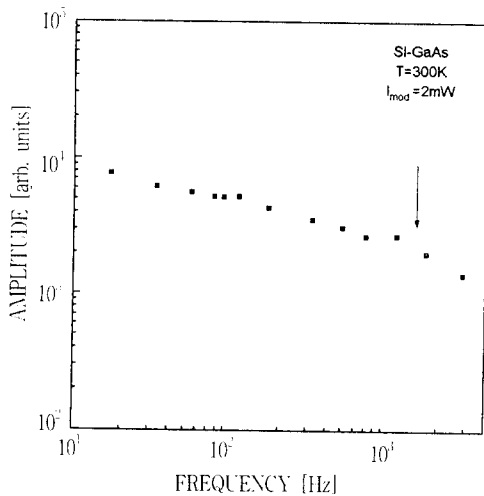


그림 5. 변조 주파수의 함수로써 PR 스펙트럼의 진폭 변화.

Fig. 5. Variation of the amplitude of PR spectra as a function of the modulation frequency.

서 전자상태의 과도현상²⁾으로 설명된다. 그림 4로부터 PR 스펙트럼의 진폭은 변조 주파수의 함수로 나타내면 그림 5와 같다.

그림에서 볼 수 있듯이 주어진 온도에서 PR 스펙

펙트럼의 진폭은 주파수 증가에 따라 점차로 감소하다가 1kHz이상의 변조 주파수에서 급격하게 감소하였다. 이는 Shen 등^{10,11)}이 보고한 결과에서와 같이 변조범의 침투깊이는 주파수가 증가할수록 감소하기 때문이다. 이로부터 추론되는 응답(response)시간이 100μs 보다 작은 값을 알 수 있었다. 이 값은 Shay 등¹²⁾이 제안한 값들과 거의 일치된 값을 얻을 수 있었다. 변조범이 탄축될 때, 트랩 점유도와 전장 강도는 원래의 전위(dislocation)로 돌아가기 위해서 특성 시간(τ_i)으로서 붕괴한다. 그래서 변조 주파수의 함수로서 PR 진폭의 Fourier 성분으로 다음식으로 표현할 수 있다.^{9,10)}

$$\frac{\Delta R(\Omega_m)}{R} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\Delta R(0)}{R} \right)_i f(\Omega_m \tau_i) \quad (2a)$$

$$f(\Omega_m \tau_i) = \frac{4 + \Omega_m^2 \tau_i^2 [1 - \exp(-\pi / \Omega_m^2 \tau_i^2)]^2}{4(1 + \Omega_m^2 \tau_i^2)} \quad (2b)$$

여기서 Ω_m는 변조 주파수이고, τ_i는 트랩의 특성 시간이다. 주파수 의존의 요인으로는 표면, 계면 및 깊은 준위에서 전기적 상태의 과도현상에 의한 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 위상 지연이 일정하다는 가정하에서 그림 5의 측정 결과 나타나는 PR 스펙트럼의 과도현상은 n-GaAs 시료의 경우에 있어 공간 전하밀도의 시간 의존성에 바탕을 둔 표면상태가 그 주된 원인이라 Kanata 등¹⁰⁾은 보고한 바 있으나, 본 시료의 경우 시스템적 한계를 고려할 때 그 주된 원인을 규정짓기에는 어렵다.

그림 6은 시료의 온도 의존성을 조사하기 위하여 온도 77~300K의 범위에서 측정한 PR 스펙트럼들을 나타내었다. PR 측정온도를 감소시키에 따라 PR 스펙트럼은 고에너지쪽으로 이동함과 동시에 신호의 크기는 미약하게 감소하였다. 신호의 이동은 온도가 감소함에 따라 GaAs 시료의 띠간격 에너지가 증가하기 때문이며, PR 스펙트럼 세기의 감소는 온도 감소에 의한 표면상태에 존재하는 캐리어 자체를 감소시켰기 때문이다.

그림 7에서는 그림 6에서 측정값, 즉 임계점 에너지 E_{CP} 값을 측정온도의 함수로 나타내었다. 그림에서 실선은 Thurmond 방정식을 이용하여 나타낸 것이고, 삼각형의 표시는 식 (1)에 의해 fitting한 값을 나타낸 것이다.

온도의 변화에 따른 E_r는 다음과 같은 Thurmond의 이론식¹³⁾으로 표현된다.

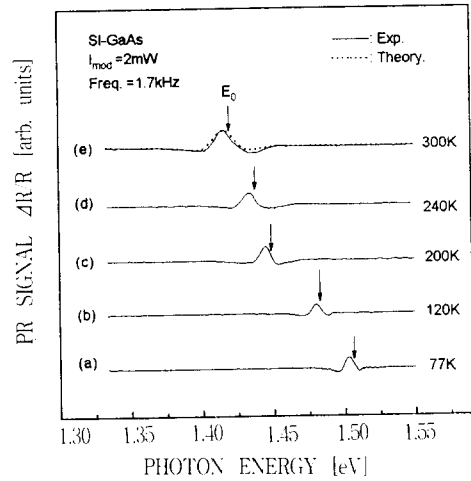


그림 6. PR 스펙트럼의 온도 의존성.

Fig. 6. Temperature dependence of various PR spectra.

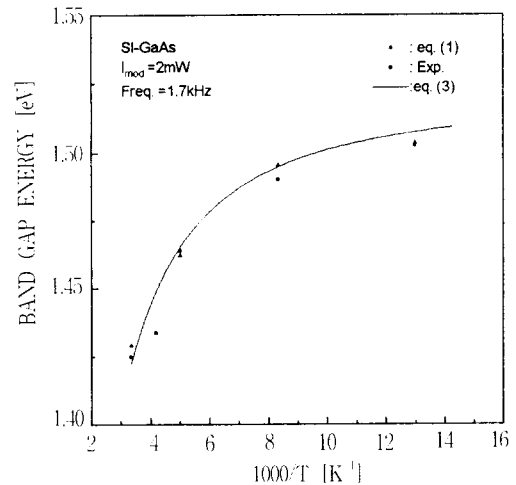


그림 7. 띠간격 에너지의 온도 의존성.

Fig. 7. Temperature dependence of the band gap energy.

$$E_r = 1.519 - 5.405 \times 10^{-4} \left[\frac{T^2}{(T+204K)} \right] \quad (3)$$

그림에서 본 바와 같이 E_{CP}는 이론식 (1) 및 (3)으로 얻은 값과 거의 일치함을 볼 수 있다.

그림 8은 반절연성 GaAs을 에칭한 후 측정된 PR 결과를 나타내었다.

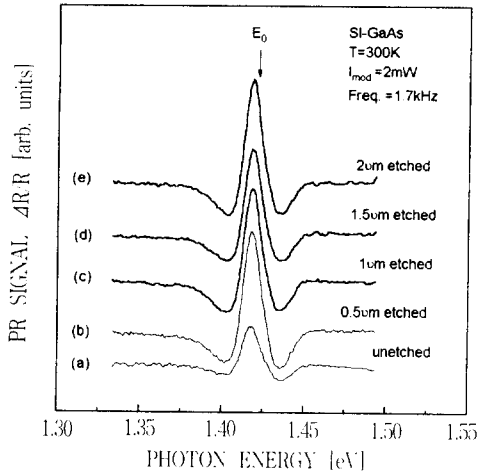


그림 8. 에칭시킨 반절연성 GaAs의 PR 스펙트럼.
Fig. 8. PR spectra of the etched SI-GaAs.

에칭시 사용된 용액은 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O(6:1:1)$ 을 사용하였으며, 에칭 시간은 20, 40, 60 및 80초로 수행하였다. 이때 용액의 에칭률은 $25\text{\AA}/\text{sec}$ 정도였고, 에칭된 두께는 각각 0.5, 1, 1.5, $2\mu\text{m}$ 이었다. 두께의 변화에 따라 큰 영향을 보이는 caplayer 두께 의존성과는 달리 bulk의 경우는 다른 경향을 보였다. PR 스펙트럼은 밴드갭 전이의 변조라기 보다는 오히려 엑시톤 전이의 광변조로 인해 발생된다. 즉, 엑시톤 전이의 세기는 결정성과 표면 전장에 의해 강하게 의존하므로 반절연성 GaAs 시료의 경우 결정성을 특성화 하는데 우수한 방법으로 사용되고 있다.⁷⁾ 따라서 에칭에 의한 두께 의존성을 조사하는 것도 흥미로운 일이다.

그림에서와 같이 $0.5\mu\text{m}$ 로 에칭한 경우는 세척만 수행한 시료에 비해 진폭이 약 3배 정도 증가한 반면에, 그 이상 수행한 시료에서는 거의 변화가 없었다. 이와같이 PR 신호의 증가는 시료 표면의 화학적 처리에 의해 표면 상태밀도의 감소로 인해 Fermi 준위의 pinning⁷⁾을 다소 감소시켰기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 LEC법으로 성장된 반절연성 GaAs 시료에 대한 PR 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 상온에서의 PR 스펙트럼은 전형적인 직접장 영역의 3차 미분형으로 나타났으며, 비간격 에너

지 E_g 와 평탄인자 γ 값은 각각 1.423eV, 0.0254 eV 이었다. 이 값은 Shen 등에 의해 보고된 값과 잘 일치하였다.

- 2) 변조법 세기의 변화에 따른 스펙트럼의 진폭은 급격히 증가함을 보이고 있다.
- 3) 변조 주파수의 함수로서 관측된 스펙트럼의 형태는 변화가 없는 반면에, 진폭은 1kHz 이상에서 과도현상을 나타내고 있음을 알았다.
- 4) 측정 온도 변화에 따른 스펙트럼의 형태는 거의 변화 없었으며, 측정 온도가 감소할수록 비간격 에너지는 고에너지로 이동하였으며, 이는 이론치와 잘 일치하였다.
- 5) 시료의 에칭결과 스펙트럼은 진폭이 에칭을 수행하지 않은 시료에 비해 약 3배 정도 증가하였는데, 이는 에칭을 거치면서 시료의 표면 상태밀도의 감소로 인해 Fermi 준위의 pinning을 다소 감소시켰기 때문이다.

참 고 문 헌

- (1) D. E. Aspnes, "Handbook on semiconductor s", edited by T.S. Moss(North Holland, New York, 1980), 2, 109.
- (2) D. E. Aspnes, "Third-derivative modulation spectroscopy with low field electro reflectance", Surf. Sci., 37, 418(1973).
- (3) M. Cardona, "Modulation spectroscopy", Solid State Phys. Supply, 11, (Academic Press, New York & London, 1969).
- (4) A. Bindal, K. L. Wang, S. J. Chang, and M. A. Kallel, "On the nature of the silicon photoluminescence", J. Appl. Phys., 65, 1246(1989).
- (5) D. I. Desnica, "Characterization of deep traps in semi-insulating GaAs", J. electron materials, 21, 4632(1992).
- (6) J. C. Abele, R. E. Kremer, and J. S. Blakemore, "Transient photoconductivity measurements in semi-insulating GaAs", J. Appl. Phys., 62, 2432(1987).
- (7) R. Wang and D. Jiang, "Photoreflectance spectroscopy of semi-insulating GaAs", J. Appl. Phys., 72, 3826(1992).
- (8) J. L. Shay, "Photoreflectance spectroscopy of semi-insulating GaAs", Phys. Rev., B2, 803(1970).
- (9) T. Kanata, M. Matsunaga, H. Takakura, and

- Y. Hamakawa, "Deep Level characterization of n-type GaAs by photoreflectance spectroscopy", J. Appl. Phys., 69, 3691(1991).
- (10) H. Shen, Z. Hang, S. H. Pan, and Fred H. Pollak, "Dependence of the photoreflectance of semi-insulating GaAs on temperature and pump chopping frequency", Appl. Phys. Lett., 52, 2058(1988).
- (11) H. Shen, M. Dutta, W. Buchwald, and L. Fotiadis, "Dynamics of photoreflectance from undoped GaAs", Appl. Lett., 59, 321(1991).
- (12) J. L. Shay and R. E. Nahory, Solid State Commun. 7, 945(1969).
- (13) M. Sydor, J. Angeio, J. J. Wilson, W. C. Mirchel, and M. Y. Yen, "Photoreflectance from GaAs and GaAs/GaAs interfaces", Phys. Rev., 40, 8473(1989).

저자소개



배인호

1949년 10월 13일생. 1973년 2월 영남대학교 물리학과 졸업. 1978년 2월 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1991년 8월 동국대학교 대학원 물리학과 졸업(이박). 현재 영남대학교 물리학과 교수.



김인수

1961년 8월 19일생. 1985년 2월 영남대학교 물리학과 졸업. 1987년 8월 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1994년 2월 동 대학원 물리학과 졸업(이박). 현재 영남대학교 및 신일 전문대학 강사.



김말문

1931년 12월 5일생. 1956년 2월 경북대학교 물리학과 졸업. 1960년 2월 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1989년 2월 동 대학원 물리학과 졸업(이박). 현재 영남대학교 교수.



김기홍

1966년 4월 27일생. 1992년 2월 영남대학교 물리학과 졸업. 1994년 2월 동 대학원 물리학과 졸업(석사)



이정열

1970년 3월 21일생. 1993년 2월 영남대학교 물리학과 졸업. 현재 동 대학원 석사과정 재학중. 영남대학교 물리학과 조교.