

Si이 고농도로 첨가된 GaAs의 Photoreflectance에 관한 연구

배인호 · 이정열 · 김인수 · 이철욱 · 최현태 · 이상윤* · 한병국**

영남대학교 물리학과
*경북대학교 물리학과
**경산대학교 물리학과

A Study on Photoreflectance of Heavily Si-Doped GaAs

In-Ho Bae, Jung-Yeul Lee, In-Soo Kim, Chul-Wook Lee,
Hyun-Tae Choe, Sang-Yun Lee*, and Byung-Kuk Han**

Department of Physics, Yeungnam University

**Department of Physics, Kyungpook National University*

***Department of Physics, Kyungsan University*

초 록 Si이 고농도로 첨가된 n-GaAs(100)의 Photoreflectance(PR)에 대하여 조사하였다. PR 응답은 변조빔 세기, 변조 주파수 및 온도에 의존함을 알았다. 관측된 Franz-Keldysh oscillation(FKO)으로 부터, 띠간격 에너지(E_0)와 표면전장(E_s)을 결정하였다. 온도가 상온에서 77K로 감소시킴에 따라, 띠간격 에너지는 증가하는 반면에, 표면전장은 감소한다. 결정성은 500°C에서 5분간 열처리후 크게 향상되었다.

Abstract We have investigated on the photoreflectance(PR) of heavily Si-doped n-GaAs. The PR response was found to be dependent of modulation beam intensity, modulation frequency, and temperature. From the observed Franz-Keldysh oscillation(FKO), we determined the band gap energy and surface electric field. As the temperature is decreased from room temperature to 77K, the band gap energy increases while the surface electric field decreases. The quality of crystal was greatly increased after thermal annealing for 5 min at 500°C.

1. 서 론

최근 섭동을 이용한 변조분광학(modulation spectroscopy)^{1~6)}은 고체 시료에서 단일기술과 최소한의 시료준비를 요구하는 반도체 영역에서 광학적 특성을 조사하기 위한 적절한 방법으로 인정을 받고 있다.⁷⁾ 특히, 비접촉 방법으로 연구하는 photoreflectance(PR) 기술은 반도체 표면 및 계면 연구에 용이하며, 벌크(bulk) 및 다층 구조의 해석에도 응용 가능하다.^{2~7)} 분광 기술을 이용해 반도체의 특성을 규명할 경우 극저온과 복잡한 장치를 필수적으로 요하는 반면에, PR 기술은 상온에서도 비교적 정확하게 이용할 수 있을 뿐 아니라 측정온도 범위 역시 다양하다. 또한 광

학적인 기술을 이용하지만 시료내부의 전기적 특성에 의존하므로 광학 및 전기적 특성에 대한 정보를 얻을 수 있는 잇점이 있다. 최근 Pikhin 등⁸⁾은 불순물을 첨가하지 않은 GaAs 시료위에 molecular beam epitaxy(MBE)으로 n⁺-GaAs 에피층을 성장시켜 기본단의 피크와 Franz-Keldysh oscillation(FKO)을 조사한 데 이어, Kallergi 등⁹⁾은 high-doped GaAs위에 metalorganic chemical vapor deposition(MOCVD)으로 불순물을 첨가하지 않은 GaAs을 성장시켜 성장 두께에 따른 구조적 특성을 연구하였다.

불순물을 고농도로 첨가시킨 GaAs는 laser diode(LD), 고속소자 및 multi-quantum well(MQW)의 기판으로 사용되고 있으나 그에

대한 정보는 그다지 많지는 않다. 시료내부의 전장 상태가 고전장 조건이 될 수 있으므로 undoped 및 반절연성 GaAs에 비해 밴드단 이상의 에너지에서 Franz-Keldysh oscillation (FKO)를 관측할 수 있다. 따라서 변조원에 따른 이 피크의 변화를 조사함으로써 많은 정보를 실제 소자 제작시 제공 가능하리라 본다.

본 연구에서는 Si을 고농도로 첨가시킨 n-GaAs 시료의 PR 특성을 변조빔 세기, 변조 주파수, 측정온도 및 열처리 등의 변화에 따른 스펙트럼을 분석함과 동시에 시료의 띠간격 에너지, 표면전장 및 평탄 인자 등의 값을 결정하였다.

2. 이 론

PR 신호의 형태는 시료의 표면에 형성된 전장의 세기에 따라 고전장 및 저전장 영역으로 분류되는데, 고전장 영역에서의 PR 신호는 전기-광학적(electro-optic) 함수에 의하여 Aiy 함수와 그 도함수의 곱에 비례하는 다음과 같은 점근적 형태의 변조신호로 주어진다¹⁻²⁾.

$$\Delta R/R \propto \cos\left[\frac{2}{3}\{(E-E_{CP})/\hbar\Omega\}^{\frac{3}{2}} + \pi(d-1)/4\right] \quad (1)$$

여기서 E는 probe beam의 에너지, d는 임계점의 차원, E_{CP} 는 임계점 에너지, 그리고 $\hbar\Omega$ 는 섭동 특성에너지이다. 식 (1)은 FKO라 하는 진동의 형태를 갖으며, 다음 식 (2)에서 표면전장 (E_s)이 증가할 수록 주기가 길어짐을 나타낸다.

$$(\hbar\Omega_{ih})^3 = \frac{e^2 \hbar^2 E_s^2}{2\mu_{hh}}, \quad i=1 \text{ or } h \quad (2)$$

이 식에서 μ 는 interband 환산질량을 나타낸다. FKO 피크의 위치는 다음 식에 의해 결정된다. 즉,

$$\left[\frac{2}{3}\{(E-E_{CP})/\hbar\Omega\}^{\frac{3}{2}} + \pi(d-1)/4\right] = j\pi \quad (3)$$

여기서 j는 정수이다. 위의 식을 다시 정리하면,

$$E_j = E_g + \hbar\Omega \left[\frac{3\pi}{2}(j - (d-1)/4)\right]^{2/3} \quad (4)$$

으로 된다. GaAs의 경우는 $d=3^{10)}$ 이므로

$$E_j = \hbar\Omega(F_j) + E_g, \quad J=1,2,3 \dots \dots \dots (5a)$$

$$F_j = \left[3\pi\left(j - \frac{1}{2}\right)/2\right]^{2/3} \dots \dots \dots (5b)$$

으로 근사될 수 있다. 따라서 F_j 에 대한 E_j 의

그래프는 기울기가 $\hbar\Omega$ 이고 절편이 E_g 인 직선이 된다. 한편, 하나의 선양(lineshape) 또는 여러 신호가 겹쳐진 형태의 선양에서 임계점을 찾기 위한 방법으로 TDFE(third derivative functional form)¹⁾ 및 Three point²⁾ 방법이 있으며, 선양(lineshape)에서 대칭률 (ρ)을 다음식으로 정의한다.

$$\rho = \frac{(\Delta R/R)_B}{(\Delta R/R)_A} > 0 \quad (6)$$

그러면 띠간격 에너지 (E_g)와 평탄인자 (Γ)는 다음과 같이 주어진다.

$$E_0 = E_A + (E_B - E_A) f(\rho) \quad (7)$$

$$\Gamma = (E_B - E_A) g(\rho)$$

여기서 $f(\rho)$ 와 $g(\rho)$ 는 대칭률 (ρ)의 함수이다. 그리고, E_g 은 밴드단 PR 신호의 형태에 민감하지 않은 반면에 온도에 의존하는데, Thurmond에 의한 관계식¹⁰⁻¹¹⁾은

$$E_g = 1.519 - 5.405 \times 10^{-4} [T^2 / (T + 204K)] \quad (8)$$

으로 표현된다. 여기서 T는 절대온도를 나타낸다.

3. 실험 방법

본 연구에서 사용된 시료는 horizontal Bridgman(HB)법으로 성장된 Si이 $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 첨가된 n-GaAs(100)을 사용하였다. 시료를 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 로 자른 다음, trichloroethylene, acetone, methanol 및 탈이온수의 순으로 5분간 세척하였다. PR 실험시 측정온도는 주로 77K~300K 범위에서 수행하였다.

PR 측정 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 변조 광원으로는 2mW He-Ne 레이저(6328 Å)를 사용하였고, 변조 주파수는 광단속기를 사용하여 17~2900Hz 범위안에서 설정하였다. Probe 빔은 500W의 텅스텐 광원을 사용하였으며, 이를 촛점거리가 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, 시료에서 산란된 레이저 광을 여과하기 위하여 적외선 필터를 사용하였다. 분광기를 통한 단색화된 빛의 파장은 에너지로 환산하여 x축에 나타내고, 시료로부터의 신호를

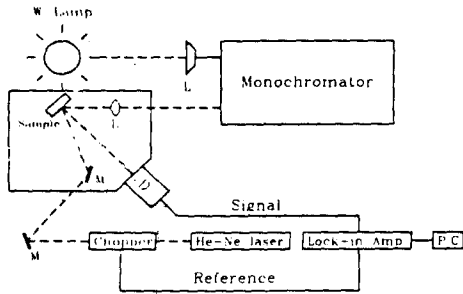


Fig. 1. Block diagram of PR system.

p-i-n Si photodiode에 검출하여 lock-in amplifier(EG & G PAR 5209)로 증폭한 값을 intensity로, y축으로 하여 규격화된 변조 반사율(R_{AC}/R_{DC})을 lock-in amplifier의 ratio function을 이용하여 PC로 받아 들였다.

4. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2a에서는 Si이 첨가된 n-GaAs 시료를 변조빔 세기 및 주파수를 각각 2mW와 70Hz로 하여 상온에서 측정된 PR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

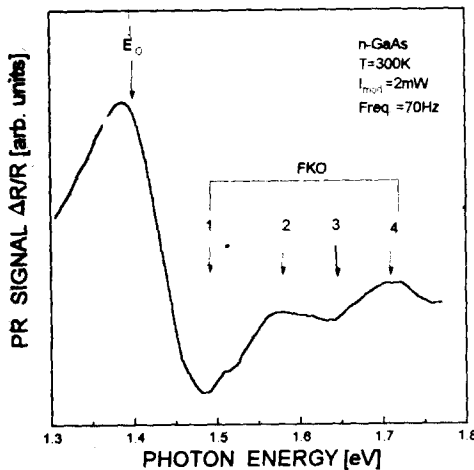


Fig. 2a. PR spectrum at 300K obtained from heavily Si-doped GaAs.

그림에서와 같이 약 1.40eV부근에서 지배적으로 관측된 주된 피크는 band to band($\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$) 전이에 의한 피크¹²⁾이며, 이 피크점의 파장으로 파장격 에너지 (E_0)를 구할 수 있다. 그리고, 포톤 에너지가 E_0 보다 큰 영역에

서는 4개의 피크가 관측되었는데, 이 미약한 신호는 시료의 표면에 형성된 고전장에 의해 나타난 Franz-keldysh oscillation(FKO)에 의한 피크로서 Stark 효과가 주된 원인^{13,15)}이다. 식 (6)에서 E_0 피크의 진폭에 관한 대칭률은 기준선에 대해 양의 진폭과 음의 진폭비가 7:3이므로 약 43%이다. 이 값은 일반적으로 GaAs의 경우, 상온 PR 측정시 대칭률인 약 50%임^{13,17)}과 거의 일치하였다.

FKO 피크로부터 식(5b)의 F_j 변화에 따른 E_j 관계를 나타내면 Fig. 2b와 같다.

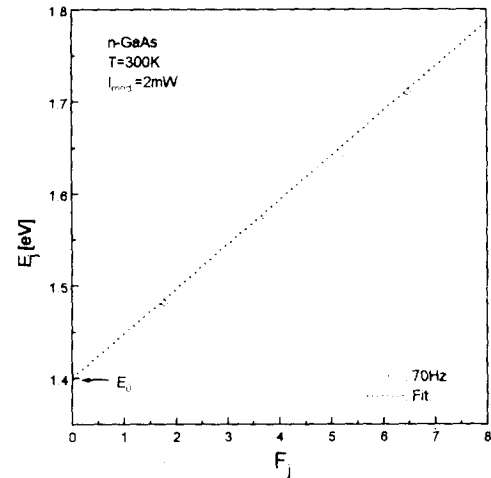


Fig. 2b. Relationship between FKO peak energy E_j and $F_j[E_0, (3)]$.

그림의 절편과 기울기로부터 구한 E_0 와 E_s 은 상온에서 각각 1.40eV, 및 2.51×10^5 V/cm이다. 이 값은 three point법의 3차원 M_0 임계점 모델로 구한 값과 잘 일치하였다. 이 경우의 식 (7)와 $\Delta E(E_B - E_A)$ 의 값은 $\sim 0.09 \pm 0.005$ eV으로 표면전장이 $\sim 10^5$ V/cm 범위에서 electroreflectance(ER) 측정 결과와 유사한 경향을 보였다.^{13~14)}

Fig. 3a에서는 변조빔 세기에 따른 PR 스펙트럼의 변화를 측정된 결과를 나타내었다.

측정 범위영역(1~10mW)에서 변조빔 세기를 증가시킬 때 PR 스펙트럼의 형태는 변조빔 세기에 무관하고, 피크의 진폭은 점차로 증가함을 볼 수 있다. FKO의 진폭은 변조빔 세기가 증가함에 따라 잠음비가 다소 증가하는데, 이는 상온에서 변조빔 세기가 클 경우에 캐리어 수송에 있어 이온화된 불순물과의

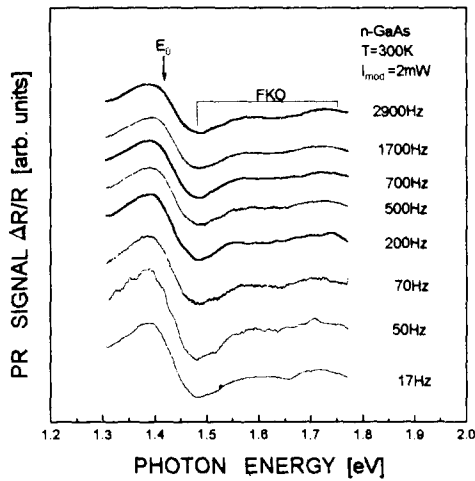


Fig. 3a. PR spectra of heavily Si-doped GaAs with different modulation beam at room temperature.

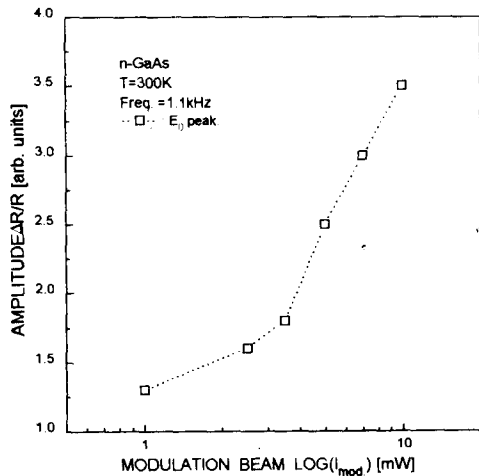


Fig. 3b. Variations of the amplitude of PR spectra versus modulation beam.

산란이 더 용이하기 때문이라 사료된다. 그리고, 변조빔 세기가 증가할 수록 진동의 형태가 under-damping에서 critical-damping의 형태를 따르는 stark ladder를 보이는데, 이는 에너지띠 축퇴에 있어 변조빔 세기의 증가로 미약한 torsion이 일어나기 때문이다.

스펙트럼에서 주된 피크의 진폭($\Delta R/R$)과 변조빔 세기 $[\ln(I)]$ 와의 관계를 나타내면 Fig. 3b와 같다. 그림에서 본 바와 같이 변조빔 세기를 증가시키에 따라 진폭은 지수 함수적으로 증가함을 알았다.

Fig. 4는 변조 주파수를 변화시키면서 상온

에서 측정된 PR 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 스펙트럼의 형태는 변조 주파수에 거의 무관한 반면, 주파수가 증가함에 따라 PR 스펙트럼의 진폭은 점차 감소함을 볼 수 있다. 이러한 원인은 GaAs 시료의 표면 및 깊은 준위에서 전자상태의 과도현상⁸⁾으로 설명된다. Fig. 4로부터 측정온도(77, 200, 300K)에 따른 스펙트럼의 진폭과 진동수의 관계를 나타내면 Fig. 5와 같다. 여기서 진폭은 Fig. 4에서 양의 피크와 음의 피크의 $\Delta R/R$ 의 크기를 나타낸다.

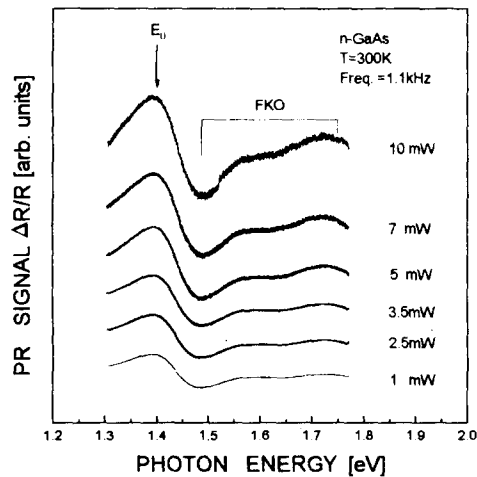


Fig. 4. Modulation frequency dependence of PR spectra around the fundamental band edge.

온도 77, 200 및 300K에서 측정된 PR 스펙트럼의 진폭은 주파수 증가에 따라 점차로 감소하다가 그림에서 화살표로 표시한 바와 같이 급격히 감소함을 볼 수 있는데, 이때의 변조 주파수는 각각 약 514Hz(77K), 176Hz(200K) 및 322Hz(300K)이었다. 변조빔이 단속될 때, 트랩 점유도와 전장 강도는 원래의 전위(dislocation)로 돌아가기 위해서 특성시간(τ_t)으로서 붕괴한다. 각 측정 온도에 따른 트랩의 특성시간은 12.2msec, 35.7msec, 그리고 19.5msec이다. 위상 지연이 일정하다는 가정하에서 Fig. 5의 측정 결과 나타나는 PR 스펙트럼의 과도현상은 공간 전하밀도의 시간 의존성에 바탕을 둔 표면상태가 그 주된 요인으로 작용한 것으로 생각된다.

Fig. 6a는 시료의 온도 의존성을 조사하기 위하여 온도 77-300K의 범위에서 측정된 PR

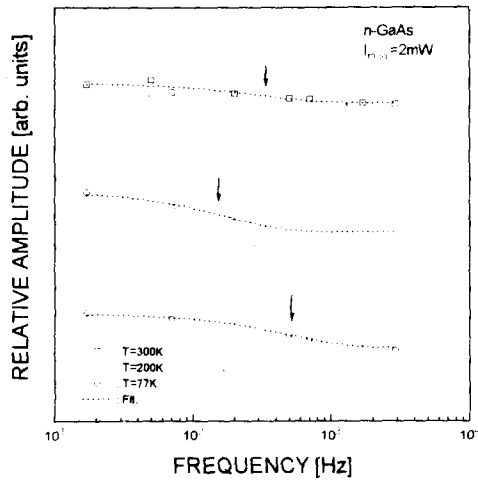


Fig. 5. Variations of the amplitude of PR spectra as a function of the modulation frequency.

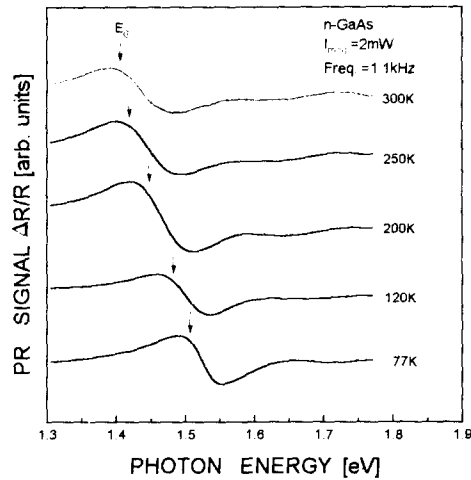


Fig. 6a. PR spectra of heavily Si-doped GaAs measured at 77K, 120K, 200K, 250K, and 300K.

스펙트럼을 나타내었다. PR 측정 온도를 감소 시킴에 따라 PR 신호는 고에너지쪽으로 이동 하였으며, 신호의 이동은 온도가 감소함에 따라 GaAs 시료의 결정격자 수축은 보통 원자 간의 결합을 강화시키고 띠간격 에너지를 증가시키기 때문이다.^{10, 17)} 그리고 300K에서 200K로 온도를 감소시킴에 따라 PR 신호의 세기는 증가하다가 200K이하의 온도에서는 다시 감소를 보였다. PR 신호는 표현상태에 존재하는 운반자의 농도가 laser에 의해 형성된 정공과의 결합으로 감소함으로써 원래의 상태보다 전장이 감소하여 reflectance의 변화

로 형성된다.

상온에서 200K까지의 온도 감소에 의한 PR 신호 세기의 증가는 표면전장의 감소보다는 광흡수 효율의 증가가 더 크기 때문이며, 그리고 200K이하에서의 PR 신호 세기의 감소는 PR신호의 세기가 표면전장의 변화에 의한 reflectance의 변조량에 의한 것으로 온도 감소는 표면상태¹⁶⁾에 존재하는 캐리어의 농도를 감소시키고, 이로 인해 표면전장이 감소되기 때문이다.

Fig. 6b에서는 Fig. 6a에서의 띠간격 에너지

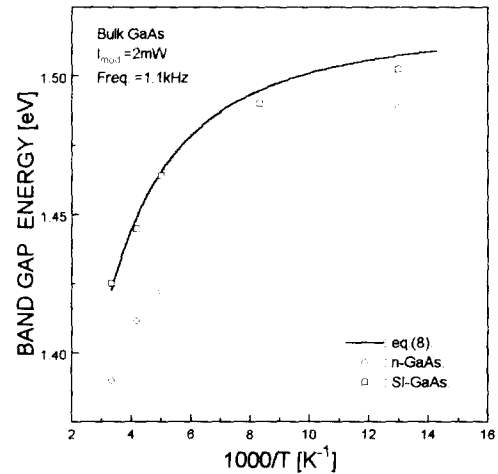


Fig. 6b. Temperature dependence of the band gap energy.

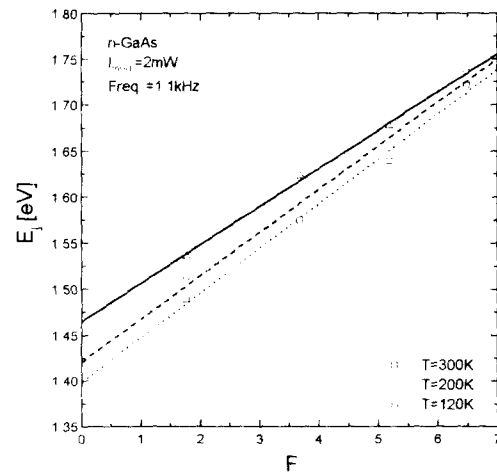


Fig. 6c. Relationship between FKO peak energy E_j and F_j [Eq. (3)] as a function of the measure temperature.

E_0 의 값을 측정온도의 함수로 나타내었다. 그림에서 실선은 식 (8)을 이용하여 나타낸 것이고, 원 및 사각형의 표시는 각각 n-GaAs 및 반절연성 GaAs 시료에 대해서 나타낸 것이다.

그림에서 본 바와 같이 불순물이 첨가된 n-GaAs의 띠간격 에너지는 반절연성 GaAs에

비해 다소 감소하였다. 변조 주파수가 1.1kHz 일때 표면전장의 온도 의존성을 나타내면 Fig. 6c와 같고 각 측정 온도에서 띠간격 에너지, 표면전장 및 평탄 인자의 값을 Table 1에 요약하였다. Table 1에서 본 바와 같이 온도를 감소시키에 따라 E_0 은 증가한 반면에, E_s 와 Γ 는 다 같이 감소함을 알 수 있다.

Table 1. Parameter values of heavily Si-doped GaAs obtained from PR at 77, 120, 200, and 300K.

Temperature T[K]	Band gap energy E_0 [eV]	Surface electric field E_s [$\times 10^5$ V/cm]	Broadening parameter Γ [meV]
77	1.475	-	58.8
120	1.465	2.07	70.5
200	1.422	2.50	76.5
300	1.399	2.62	88.2

Fig. 7a에서는 시료의 열처리 온도에 따른 PR 스펙트럼의 변화를 알아보기 위하여 열처리 온도 300~700°C 범위에서 아르곤(Ar) 분위기하에서 5분간 face-to-face법으로 열처리시킨 시료들의 PR 스펙트럼을 나타내었다. 열처리 온도를 증가시키에 따라 PR 신호의 세기는 500°C까지는 점차 증가하는 경향을 보이다가 이 온도이상에서는 감소하였다.

열처리 온도의 변화에 따른 주된 피크의 진폭을 나타내면 Fig. 7b와 같다. 온도 500°C에서 열처리시킨 시료에서는 300°C로 열처리한

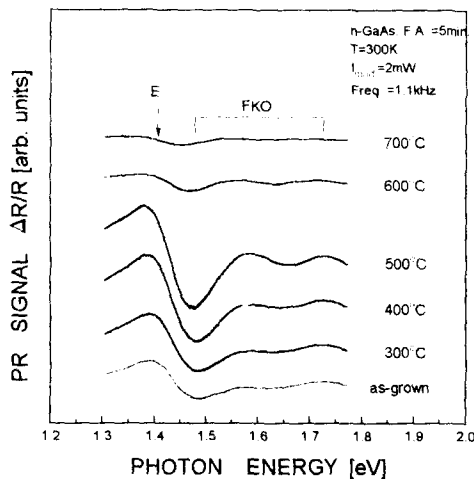


Fig. 7a. PR spectra at 300K from heavily Si-doped n-GaAs after furnace annealing at 300, 400, 500, 600 and 700°C for 5min.

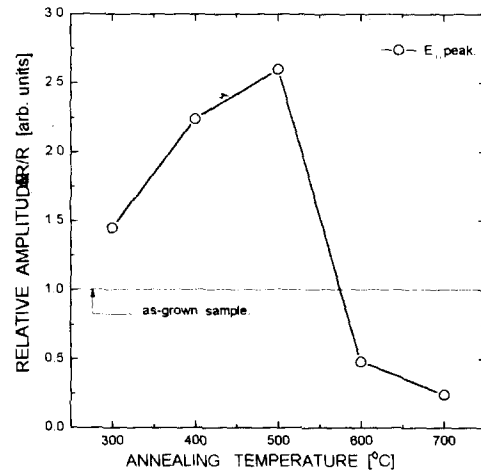


Fig. 7b. Variations of the amplitude of PR spectra as a function of annealing temperature.

시료의 경우보다 PR 신호의 E_0 및 FKO 피크의 진폭이 각각 3 및 5배 정도 증가하였다. 이는 표면에 존재하는 캐리어의 수가 감소함으로 인해 시료의 결정성이 좋아졌기 때문이다. 그리고, 온도 500°C 이상에서 열처리시킨 시료의 경우는 진폭이 급격하게 감소함을 볼 수 있다. 이는 시료의 결정성이 저하되기 때문이다.¹⁰⁾

5. 결 론

본 연구에서는 horizontal Bridgmann(HB)법으로 성장시킨 Si이 고농도로 첨가된 n-

GaAs 시료에 대한 photoreflectance(PR) 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 상온에서의 PR 스펙트럼은 포톤 에너지가 띠간격 에너지보다 큰 영역에서 높은 표면 전장의 존재로 인해 고전장 조건을 특성화하는 FKO가 관측되었으며, 상온에서 띠간격 에너지와 표면 전장은 각각 1.40eV와 2.51×10^5 V/cm이었다. 이 값은 Three point법의 3차원 Mo임계점 모델로 구한 값과 잘 일치하였다.

2) 변조빔 세기를 증가시킴에 따라 PR 스펙트럼의 진폭은 지수 함수적으로 증가하였다.

3) 변조 주파수의 변화에 따른 PR 스펙트럼의 형태는 거의 변화가 없으며, 과도현상을 나타내는 변조 주파수는 온도 77, 200 및 300K에서 각각 약 514, 176, 그리고 322Hz이었다.

4) PR 측정 온도변화에 따른 스펙트럼의 형태는 거의 변화가 없었으며, 200K까지는 저온으로 갈수록 PR신호의 세기가 증가하다가 그 이하 온도에서 다시 감소하였으며, 평탄 인자는 예리하였다. 200K까지의 PR 신호의 세기 증가는 표면전장의 감소보다는 광흡수 효율의 증가가 더 크기 때문이다. 즉, 표면 전장이 증가함으로써 진폭, 주기 및 감쇄길이 가 증가함을 확인할 수 있었다.

5) 열처리 온도를 증가함에 따라 시료 표면의 캐리어는 감소하는데, 특히 500°C로 열처리된 시료에서 결정성이 가장 우수함을 알았고 이러한 표면 캐리어의 감소는 표면전장의 값의 감소를 불러 일으켜 PR 신호의 형태와 진폭에 영향을 미친다.

6. 후 기

이 연구는 1993년도 교육부 기초과학 육성 연구비의 지원에 의한것임.

참 고 문 헌

1. D.E. Aspnes, "Handbook on semiconductors", edited by T.S. Moss(North-Holland, New York, 1980), **2**, 109
2. D.E. Aspnes, Surf. Sci., **37**, 418(1973).

3. M. Cardona, "Modulation spectroscopy", Solid State Phys. Supply, **11** (Academic address, New York & London, 1969)
4. O.J. Glembocki, B.V. Shanabrook, N. Bottka, W.T. Beard, and J. Comas, Appl. Phys. Lett., **46**, 970(1985).
5. H. Shen, F.H. Pollak, and Y.M. Woodall, J. Vac. Sci. Technol., **B8**, 413(1990).
6. X. Yin, H.M. Chen, F.H. Pollak, Y. Chan, P.A. Motano, P.D. Kirchner, G.D. Petti, and J.M. Woodall, Appl. Phys. Lett., **58**, 260(1991).
7. T. Kanata, M. Matsunaga, H. Takakura, and Y. Hamakawa, J. Appl. Phys., **69**, 3691(1991).
8. A.N. Pikhtin, V.M. Airaksinen, H. Lipsanen, and T. Tuomi, J. Appl. Phys., **65**, 2556 (1989).
9. N. Kallergi, B. Roughani, J. Aubel, and S. Sundaram, J. Appl. Phys., **69**, 4656(1990).
10. M. Sydor, J. Angeio, J.J. Wilson, W.C. Mirchel, and M.Y. Yen, Phys. Rev., **40**, 8473 (1989).
11. H. Shen, Z. Hang, S.H. Pan, and F.H. Pollak, Appl. Phys. Lett., **52**, 2058(1988)
12. J.S. Blakemoro, J. Appl. Phys., **53**, R123 (1982).
13. K.W. Böer, "Survey of Semiconductor Physics.", edited by university of Delaware, (Van Nostrand Reinhold, 1990), **1**, 566.
14. R.A. Batchelor, A. Hamnett, R. Peat, and L.M. Peter, J. Appl. Phys., **70**, 266(1991).
15. B.O. Seraphin and N. Bottka, Phys. Rev., **139**, A560(1965).
16. D.K. Roy, "Quantum Mechanical Tunneling and Its Applications.", (World Scientific, Philadelphia, 1986).
17. R.N. Bhattacharya, H. Shen, P. Parayanthal, F.H. Pollak, T. Coutts, and H. Aharoni, Phys. Rev., **B37**, 4044(1988).
18. E.G. Seebauer., J. Appl. Phys., **66**, 4963 (1989).