Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 15, No. 3, p. 208, March 2002.

논 문 15-3-2

# GaAs (311)A 기판 위에 성장된 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 광여기 발광

# Photoluminescence in Carbon-doped GaAs Epilayers Grown on GaAs (311)A

조신호
(Shinho Cho)

**Abstract**

We present the temperature and excitation power density dependence of the photoluminescence from carbon-doped GaAs epilayers grown on GaAs (311)A substrate by atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition. The measured temperature dependence of the PL peak energy is well expressed by an empirical formula proposed by Varshni. The thermal quenching mechanism of the intensity of 16 K luminescence peak at 1.480 eV is described with the dominant activation energy of 29±2 meV. The activation energy shows an evidence that the emission band involves the carbon acceptor in the recombination process.

**Key Words** : Carbon-doped GaAs, Photoluminescence, MOCVD

## 1. 서 론

최근에, 유기금속 화학기상 증착법(metalorganic chemical vapor deposition: MOCVD)과 분자선 에피 성장법(molecular beam epitaxy: MBE)을 사용하여 평면 혹은 비평면(nonplanar) 기판 위에 탄소 도핑된 GaAs, AlGaAs, InGaAs 에피층을 성장시키는 연구가 활발하게 진행되고 있다 [1-5]. 이러한 에피층은 이종 접합 쌍극성 트랜지스터(hetero-junction bipolar transistor), 반도체 레이저 다이오드와 같은 광전 소자로 응용성이 아주 높기 때문이다. 종래에 p형 불순물로 사용해 오던 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg) 혹은 아연(Zn) 대신에 탄소(C)로 대체하는 이유는 종래의 불순물들은 대체-틈새 확산(substitutional-interstitial diffusion)을 행하여 불안정한 도핑 분포를 갖는데 비하여, 탄소의 경우에 확산계수(diffusivity)가 $1.04\times10^{-16}$cm$^2$/s 정도로 작아서 급격한 도핑 분포(abrupt doping profiles)를 만들 수 있고, $10^{21}$ cm$^{-3}$ 정도의 고농도 도핑이 가능하기 때문이다 [6]. 일반적으로 불순물을 고농도로 도핑하면 불순물 에너지 준위가 가전자대 가장자리와 합해지며, 밴드갭 내에 밴드 꼬리를 만들어 상태밀도를 생성하여 화합물 반도체의 에너지 밴드구조를 변화시킨다. 도핑 농도와 온도 등의 변수로 밴드갭 에너지를 제어하는 기술은 가변 파장 레이저의 개발에 적용할 수 있어 아주 유용하다.

광여기 발광(photoluminescence: PL) 분광학은 밴드갭 에너지를 온도와 도핑 농도의 함수로 측정할 수 있는 비접촉, 비파괴 기술이다 [7-9]. 이 기술은 광여기로 발생되는 소수 전하 운반자의 복사선 재결합(radiative recombination)에 의해 방출되는 스펙트럼을 측정하고, MOCVD와 MBE 방법에 의하여 GaAs 기판 위에 성장된 에피층의 품질을 조사하는 방법으로 널리 사용되고 있다. 근래에, Shaw등 [10]은 GaAs 시료의 경우에 에피층의 성장률은 기판의 결정 방향에 따라 상당히 달라진다고 발표하였고, 그 이후에 많은 저자들은 기판 방

신라대학교 광전자공학과, 극초단광전자연구소
(부산광역시 사상구 괘법동 산 1-1,
Fax: 051-309-5652, E-mail: scho@silla.ac.kr)
2001년 10월 4일 접수, 2001년 11월 28일 심사완료

향에 따른 III-V족 화합물 반도체의 불순물 주입(incorporation)과, 평면과 패턴된 기판 위에 여러 반도체 소자 구조를 형성하려고 노력하고 있다 [11-13]. 특히, 비평면 기판 위에 성장된 소자는 평면 기판을 사용하여 얻을 수 없는 수평 p-n 접합과 수평 성장률 증가와 같은 혁신적인 기능을 제공할 수 있다. 비평면 GaAs 기판 위에 성장된 에피층의 불순물 주입은 평면 기판 위에 성장된 에피층의 전기적 특성과 현저히 다를 수 있다. 그러므로, 기판 표면의 결정 방향이 불순물 주입에 미치는 영향을 여기 광원의 파워(power) 밀도와 온도의 함수로 조사하는 것은 중요하다. 이러한 현상을 이해하는 것은 비평면 기판 위에 새로운 소자 구조를 구현하고, 불순물 주입에 대한 원천과 우수한 특성을 갖는 광전 소자의 개발에 있어서 필수적이다.

본 연구에서는 GaAs (311)A 기판 위에 성장시킨 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 발광 스펙트럼을 체계적으로 온도와 여기 광원의 파워 밀도의 함수로 조사하였다. (311)A 기판 방향 위에 탄소 도핑된 에피층을 성장시킨 것은 GaAs/AlGaAs 이종접합 구조의 경우에 (311)A 기판 방향이 전송 및 광학적 특성에 최적의 방향으로 알려져 있기 때문이다 [14,15]. PL 신호의 에너지는 온도가 증가함에 따라 감소하였는데, 이 현상은 Varshni [16]가 제안한 실험식으로 잘 설명되었다. 또한, 1.480 eV에서 방출되는 PL 신호의 활성화 에너지를 측정하여 그것의 근원을 조사하였다.

## 2. 실 험

탄소 도핑된 GaAs 에피층의 성장은 수직 석영관을 가진 대기압 MOCVD 방법에 의하여 (311)A 결정 방향을 갖는 GaAs 기판 위에 성장되었다. 기판을 석영관에 장입하기 전에 TCE(trichloroethylene), 아세톤, 메탄올의 순으로 세척하였고, 기판의 산화막을 제거하기 위하여 $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 5 : 1 : 1$의 비로 혼합한 용액에서 2분간 에칭을 행하였다. 사용 원료로는 TMG(trimethyl gallium)와 $AsH_3$을 각각 Ga과 As의 전구체(precursor)로 사용하였다. 이송 기체로는 팔라듐 필터로 정제한 고순도 수소 가스를 사용하였고, 총 이송률은 5 ℓ/분이었다. 탄소를 도핑하기 위하여 $CBr_4$ 가스를 사용하였다. 성장 온도는 550℃로 고정하였으며, V/III 비는 60 이었다. $CBr_4$ 가스의 유량은 0.0038에서 0.023 SCCM 까지 변화시켰으며, 이 때 총 유량은 5 SLPM 이었다. GaAs의 성장률은 시간당 약 0.7~3 ㎛ 이었다. 주사전자현미경(scanning electron microscope)을 사용하여 측정한 탄소도핑된 GaAs 에피층의 두께는 약 1.1 ㎛ 이었으며, 상온에서 표준 Van der Pauw-Hall 장치로 측정한 정공의 농도는 $1.1 \times 10^{19}$ $cm^{-3}$ 이었다.

PL 측정을 위하여 여기 광원으로는 최대 파워 7 W, 파장 514.5 nm을 갖는 아르곤 레이저를 사용하였고, 시료에 입사되는 광원의 파워 밀도는 둥근형 가변 감쇄기(circular variable attenuator)를 사용하여 1~7 $W/cm^2$ 영역에서 제어되었다. 레이저 빔은 광학필터와 렌즈를 거쳐 시료에 입사하며, 시료로부터 나오는 발광신호는 분광기(SPEX 1702 monochromator: 초점거리 75 cm)를 거쳐 광증배관(photomultiplier)과 광자 계수기(photon counter)에 의해 검출되었다. 상업용 헬륨 가스 폐쇄 순환 냉각기(helium closed-cycle refrigerator)를 사용하여 16~295 K 온도 영역에서 측정하였고, 온도 조절은 시료 받침대에 부착한 히터에 공급하는 전류의 양으로 제어하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 (311)A 기판 위에 성장된 탄소 도핑된 GaAs 에피층을 온도의 함수로 측정한 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 16 K에서 두 개의 PL 신호가 관측되었다. 첫 번째 발광 신호는 16 meV의 반치폭을 갖고 1.480 eV에서 피크 에너지를 갖는데 반하여, 두 번째 발광 신호는 100 meV의 반치폭을 갖고 1.435 eV에서 피크값을 나타내었다. 전자는 GaAs에 도핑된 탄소 불순물을 포함하는 전도 밴드(conduction band)에서 탄소 억셉터(acceptor)로 전이 (B-A transition)에 의한 발광을 나타내며, 후자는 종방향 광학적 포논(longitudinal optical phonon) 진동에 의해 발생한 것이다 [17]. 1.480 eV에서 피크값을 갖는 PL 신호의 경우에, 온도가 50, 80, 150, 200, 230 K 으로 증가함에 따라 PL 신호의 피크 에너지는 그림 1에서 화살표로 표시한 바와 같이 각각 1.480, 1.472, 1.446, 1.423, 1.413 eV 으로 이동하였다. 또한, 온도가 증가함에 따라 피크 에너지의 감소 이외에도 PL 신호의 반치폭이 점점 증가하였으며, 종방향 광학적 포논 진동에 의해 유도된 발광 신호가 사라지고, 그 대신에 B-A 전이에 의한 발광 신호의 오른쪽 고에너지 영역에

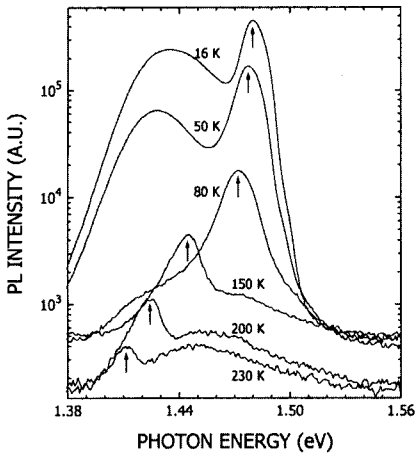


**그림 1.** 여러 온도에서 측정된 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 광여기 발광 스펙트럼.

**Fig. 1.** The PL spectra of C-doped GaAs epi- layers at several temperatures.

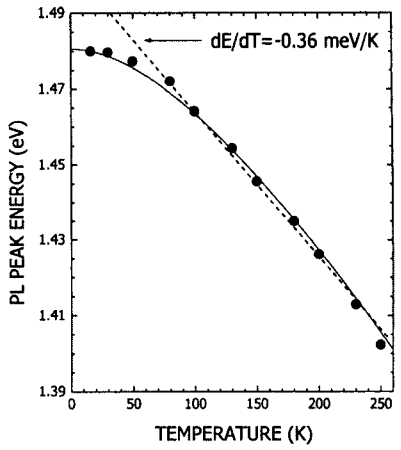


**그림 2.** 온도의 함수로 나타낸 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 광여기 발광선의 피크 에너지.

**Fig. 2.** The PL peak energy of C-doped GaAs epilayers as a function of temperature.

어깨 모양의 새로운 발광 신호가 나타났다 [18]. 이 발광 신호는 전도밴드에서 가전자 밴드로 전이(B-B 전이)에 의해 발생되며, B-A 전이에 의한 PL 신호는 상대적으로 현저히 감소하기 시작하여 200 K 에서 B-A 전이에 의한 PL 신호와 완전히 분리되었다. 마침내, B-A 전이의 PL 신호가 사라졌고, 더욱 온도가 증가함에 따라 B-B 전이에 의한 PL 신호의 세기가 증가하면서 대체되었다. 이러한 현상은 온도 증가에 따른 탄소 억셉터가 이온화되기 때문에 기인한다. 두 PL 신호 사이의 피크 분리는 230 K에서 40 meV 이었다. 고에너지 영역에서 관측되는 밴드 꼬리는 가전자대에 많이 분포하고 있는 정공과 열전자의 재결합에 의한 것으로 사료된다 [19].

그림 2는 16~250 K 온도 영역에서 측정한 PL 신호의 피크 에너지의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 직선으로 표시한 Varshni가 제안한 실험식,

$$E_p(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \tag{1}$$

을 사용하여 실험 데이터를 잘 맞추었다. 여기서 $E_p(T)$와 $E_0$은 각각 임의의 온도 $T$ 와 $T=0$ K에서의 PL 신호의 피크 에너지이며, 변수 $\alpha$와 $\beta$는 (1)식으로 실험 데이터를 맞춤으로 결정되는 값을 나타낸다. (311)A 시료의 경우에, $\alpha = 6\times10^{-4}$ eVK$^{-1}$, $\beta = 250$ K와 $E_0 = 1.481$ eV 일 때에 실험 데이터를 잘 만족하였다. 온도가 1 K 증가함에 따라 PL 신호의 피크 에너지가 얼마나 감소하는지를 나타내는 척도인 온도계수 $dE/dT$는 온도 영역 16~250 K에 분포하는 실험 데이터에 가장 잘 일치하는 맞춤선을 취함으로써 결정되었는데, 그 값은 -0.36 meV/K 이었다.

그림 3은 16 K에서 1.480 eV의 피크 에너지를 갖는 PL 신호의 적분 세기(intensity)를 여러 온도에서 측정하여 온도의 역함수로 나타낸 것이다. 이 결과를 사용하면 흥미가 있는 PL 신호의 열 수축 활성화 에너지(thermal quenching activation energy)를 결정할 수 있다. 그림 3에서 보듯이, 각각 고온과 저온 영역에서 두 개의 서로 다른 활성화 에너지 값을 갖고, 서로 경쟁하는 두 개의 이온화 메카니즘이 존재함을 알 수 있다. 측정한 PL 신호의 세기에 대한 온도 의존성은 Bimberg 등 [20]에 의해 유도된 이론식,

$$I_T = \frac{I_0}{1 + C_1 T^{3/2}\exp(-\varepsilon_1/k_B T) + C_2 T^{3/2}\exp(-\varepsilon_2/k_B T)} \tag{2}$$

을 사용하여 그림 3에서 선으로 표시하였다. 여기

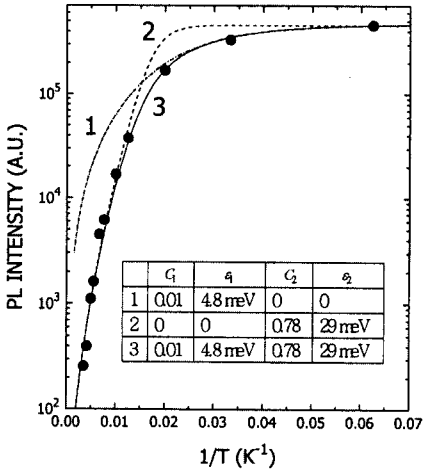


그림 3. 온도의 역함수로 나타낸 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 광여기 발광 신호의 세기.

Fig. 3. The PL intensity of C-doped GaAs epilayers as a function of reciprocal temperature.

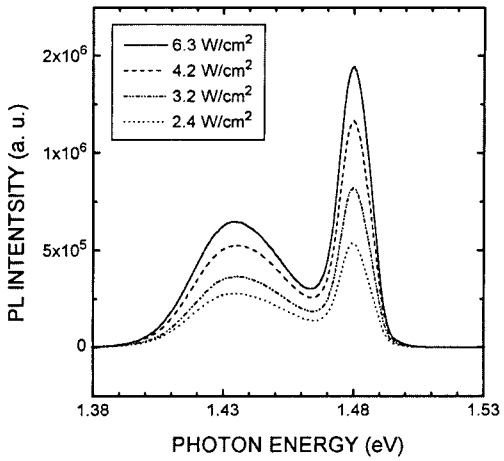


그림 4. 16 K에서 여기 광원의 파워 밀도의 함수로 나타낸 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 광여기 발광 신호의 세기.

Fig. 4. The PL intensity of C-doped GaAs epilayers as a function of excitation power density at 16 K.

서 $I_T$와 $I_0$은 각각 임의의 온도 $T$와 $T=0$ K에서 PL 신호의 세기를 나타낸다. $C_1$과 $C_2$는 온도에 무관한 상수로써 축퇴도(degeneracy)를 나타내며, $k_B$는 Boltzmann 상수, $\varepsilon_1$과 $\varepsilon_2$는 실험 데이터를 (2)식으로 맞출 때 결정되는 활성화 에너지이다. 고온과 저온에서 서로 다른 활성화 에너지를 갖는 두 점선으로 표시한 선을 결합함으로써 전체 온도 영역에서 실험 데이터를 잘 맞추는 활성화 에너지를 구할 수 있었다. 실험 데이터는 $C_1 = 0.01$, $C_2 = 0.78$, $\varepsilon_1 = 4.8 \pm 0.5$ meV, $\varepsilon_2 = 29 \pm 2$ meV 일 때에 잘 맞추어졌다. 계산된 주도적인 열 수축 활성화 에너지 $\varepsilon_2$의 값은 탄소 억셉터의 이온화 에너지 값 (27 meV)과 실험 오차의 범위에서 일치하였는데, 이 사실로부터 16 K에서 1.480 eV의 피크 에너지를 갖는 PL 신호는 탄소 억셉터와 관련됨을 알 수 있었다.

그림 4는 16 K에서 탄소 도핑된 GaAs 에피층의 발광스펙트럼을 여기 광원의 파워 밀도의 함수로 나타낸 것이다. 파워 밀도가 2.4 W/cm$^2$ 일 때에 PL 신호의 피크 에너지는 각각 1.435 eV와 1.480 eV에서 관측되었으며, B-A 전이에 의한 PL 신호의 세기가 종방향 광학적 포논의 진동에 의한 PL 신호의 세기보다 10배 정도 컸다. 파워 밀도가 최대 6.3 W/cm$^2$ 으로 증가하여도 PL 신호의 피크 에너지는 이동하지 않았다. Schmidt 등 [21]에 의하면, 여기 광원의 파워 밀도에 대한 PL 신호의 세기 의존성은

$$I_{PL} = CI_L^k \tag{3}$$

으로 표시할 수 있다. 여기서 $IPL$은 측정한 PL 신호의 세기, $C$는 비례상수, $I_L$은 시료 표면에 입사하는 레이저 빔의 파워 밀도, $k$는 PL 신호의 세기가 파워 밀도에 따라 증가하는 율을 나타내는 지수이며 복사선 재결합의 성질에 의존한다.

불순물이 복사선 재결합과 관련되는 지를 조사하기 위해서는 (3)식의 양변에 로그 함수를 취하여 얻은 식, $\log I_{PL} = k\log I_L + \log C$에서 지수 $k$의 값을 결정하는 것이 알려진 하나의 방법이다. 이 때에 x축을 $\log I_L$, y축을 $\log IPL$으로 취하여 표시한 그림에서, 실험 데이터가 전체적으로 비선형이거나 혹은 지수 $k$값이 1 보다 작은 경우에는 불순물이 관련되는 재결합 과정이고, 지수 $k$의 값이 1인 경우에는 자유 엑시톤(free exciton), $k=1.5$인 경우에는 결합 엑시톤(bound exciton)의 방출에 기인하

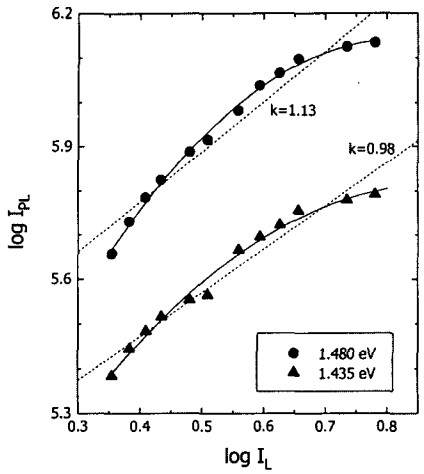


**그림 5.** 그림 4에서 얻은 데이터를 사용하여 광여기 발광 신호의 세기를 여기 광원의 파워 밀도의 함수로 로그-로그 눈금에서 다시 그린 것이다.

**Fig. 5.** The PL intensity is replotted as a function of excitation power density in log-log scale using the data obtained from Fig. 4.

는 것으로 알려졌으나, 최근 몇몇 저자의 경우에는 이 결과와 상반되는 지수 $k$의 값이 발표되었다 [21]. 따라서, 여기 광원의 파워 밀도의 변화에 의한 PL 신호의 세기의 행동으로부터 기본적인 재결합 과정을 확인하고자 파워 밀도의 증가에 따른 PL 신호의 세기가 증가하는 데이터를 x와 y축상에서 각각 로그 함수의 눈금으로 그림 5에 표시하였다. 1.480 eV의 피크 에너지를 갖는 PL 신호의 경우에 대략 기울기의 값은 $k=1.13$이었으나, 전체적으로 비선형적인 모습을 나타내므로 불순물이 관련된 재결합 방출임을 재차 확인할 수 있었고, 1.435 eV의 피크 에너지를 갖는 PL 신호의 경우에는 기울기 $k$의 값은 0.98이었으나, 전체적으로 비선형 곡선으로 잘 맞추어졌다.

## 4. 결 론

기판 방향 (311)A를 갖는 GaAs 기판 위에 성장된 탄소 도핑된 GaAs 에피층에서 발생되는 PL 스펙트럼을 온도와 여기 광원의 파워 밀도의 함수로 측정하였다. 16 K에서 두 개의 PL 신호, 즉 종방향 광학적 포논에 의한 신호와 탄소 불순물을 포함하는 B-A 전이에 의한 신호를 관측하였다. PL 신호의 피크 에너지의 열적 이동은 Varshni 실험식을 만족하면서 저에너지 영역으로 향하였고, PL 신호의 반치폭은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. PL 신호의 세기를 온도의 역함수로 측정하여 주된 PL 신호의 활성화 에너지는 29±2 meV 으로 결정 되었다. 또한, 여기 광원의 파워 밀도에 대한 PL 신호의 세기 의존성을 조사하여 비선형성을 갖는 탄소 불순물이 관련된 PL신호임을 확인하였다.

## 감사의 글

본 연구는 2001년도 신라대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고 문헌

[1] S. Cho and E. K. Kim, "Effects of substrate orientation, temperature, and hole concentration on the bandgap energy of carbon-doped GaAs", J. Cryst. Growth Vol. 226, p. 240, 2001.

[2] M. Kondo, C. Anayama, N. Okada, H. Sekiguchi, K. Domen, and T. Tanahashi, "Crystallographic orientation dependence of impurity incorporation into III-V compound semiconductors grown by metalorganic vapor phase epitaxy," J. Appl. Phys., Vol. 76, No. 2, p. 914, 1994.

[3] K. Watanabe and H. Yamazaki, "Characterization of annealed heavily C-doped $p^+$-AlGaAs", J. Appl. Phys., Vol. 74, No. 9, p. 5587, 1993.

[4] S. A. Stockman, A. W. Hanson, and G. E. Stillman, "Growth of C-doped p-type $In_xGa_{1-x}As$ ($0<x\leq0.53$) by metalorganic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 60, No. 23, p. 2903, 1992.

[5] Y. Ashizawa, T. Noda, K. Morinzuka, M. Asaka, and M. Obara, "LPMOCVD growth of C doped GaAs layers and AlGaAs/ GaAs

heterojunction bipolar transistors", J. Cryst. Growth, Vol. 107, p. 903, 1991.

[6] S. I. Kim, M. S. Kim, and S. K. Min, "Strain and critical layer thickness analysis of carbon-doped GaAs", Solid State Commun., Vol. 97, No. 10, p. 875, 1996.

[7] 김기홍, 박종도, 배인호, 손정식, 문병연, 이주인, "InAs/GaAs self-organized quantum dots의 전기 광학적 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol. 14, No. 2, p. 99, 2001.

[8] 배상혁, 윤일구, 서대식, 명재민, 이상렬, "PLD 증착 변수에 따른 II-VI족 화합물 ZnO 반도체 박막의 발광 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol. 14, No. 3, p. 246, 2001.

[9] 박용규, 성현호, 조황신, 양해석, 이종찬, 박대희, "ZnS 형광체 분말의 결정결함에 따른 발광 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 10, p. 876, 2000.

[10] D. W. Shaw, "Kinetic aspects in the vapor phase epitaxy of III-V compounds," J. Cryst. Growth, Vol. 31, p. 130, 1975.

[11] C. Anayama, H. Sekiguchi, M. Kondo, H. Sudo, T. Fukushima, A. Furuya, and T. Tanahasi, "One step metalorganic vapor phase epitaxy grown AlGaInP visible laser using simultaneous impurity doping", Appl. Phys. Lett., Vol. 63, No. 13, p. 1736, 1993.

[12] C. R. Abernathy, S. J. Pearton, F. Ren, W. S. Hobson, T. R. Fullowan, A. Katz, A. S. Jordan, and J. Kovalchick, "Carbon doping of III-V compounds grown by MOMBE", J. Cryst. Growth, Vol. 105, p. 375, 1990.

[13] T. F. Kuech and J. M. Redwing, "Carbon doping in metalorganic vapor phase epitaxy", J. Cryst. Growth, Vol. 145, p. 382, 1994.

[14] S. Cho, C. K. Hyon, E. K. Kim, and S. K. Min, "Effects of rapid thermal annealing on the structural and optical properties of InAs/GaAs self-assembled quantum dots", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, No. 12B, p. 7165, 1998.

[15] M. Takahashi, P. O. Vaccaro, T. Watanabe, T. Mukaihara, F. Koyama, and K. Iga, "Growth and characterization of vertical-cavity surface-emitting lasers grown on (311)A-oriented GaAs subst- rates by molecular beam epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, No. 12A, p. 6102, 1996.

[16] Y. P. Varshi, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors", Physica, Vol. 34, p. 149, 1967.

[17] S. Cho, E. K. Kim, and S. K. Min, "Photoluminescnece in carbon-doped GaAs grown by atmospheric-pressure metal-organic chemical vapor deposition", J. Korean Phys. Soc., Vol. 32, No. 4, p. 584, 1998.

[18] G. Borghs, K. Bhattacharyya, K. Deneffe, P. V. Mieghem, and R. Mertens, "Band- gap narrowing in highly doped n- and p- type GaAs studied by photoluminescence spectroscopy", J. Appl. Phys., Vol. 66, No. 9, p. 4381, 1989.

[19] B. J. Aitchison, N. M. Haegel, C. R. Abernathy, and S. J. Pearton, "Enhanced hot-electron photoluminescence from heavily carbon-doped GaAs", Appl. Phys. Lett., Vol. 56, No. 12, p. 1154, 1990.

[20] D. Bimberg, M. Sondergeld, and E. Grobe, "Thermal dissociation of exitons bounds to neutral acceptors in high-purity GaAs", Phys. Rev. B, Vol. 4, No. 10, p. 3451, 1971.

[21] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner, "Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors", Phys. Rev. B, Vol. 45, No. 16, p. 8989, 1992.