

Photoreflectance 측정에 의한 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 의 특성 연구

김 동 렬* · 유 재 인*

*영남대학교 물리학과

A Study of Characteristics of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ by Photoreflectance measurement

D. L. Kim* and J. I. Yu*

*Department of Physics, Yeungnam University, Gyongsan 712-749

Abstract

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$ structures were grown by chemical beam epitaxy(CBE). Pure phosphine(PH_3) gases were used as group V sources. For the group III sources, TEGa , TmIn were used. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ epilayer was grown on Si-GaAs substrate and has a $1\text{-}\mu\text{m}$ thick. We have investigated the characteristics of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ by the photoreflectance(PR) spectroscopy. The PR spectrum of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ shows third-derivative feature whose peaks provide energy gap. The energy gap of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ has deduced composition x . From temperature dependance of PR spectra, temperature coefficient is $dE_g/dT = -3.773 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, and Varshni coefficients α and β values obtained $4 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ and 267 K respectively. Also, interaction α_B was 19.4 meV using the Bose-Einstein temperature relation, and Θ value related the average phonon frequency were 101.4 K . In particular, shoulder peak related to defects observed in PR signal that measured in temperature 82 K .

Key words : Electromodulation, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, Chemical Beam Epitaxy(CBE), Photoreflectance (PR), Varshni coefficient

1. 서 론

GaAs 기판 위에 성장된 InGaP를 포함하는 반도체 구조는 레이저 다이오드¹⁾, 태양 전지²⁾, 변조 도핑된 FET(modulation-doped field-effect transistors) 그리고 이중접합 바이폴라 트랜지스터(heterojunction bipolar transistors ; HBT's)^{3,4)}에서 AlGaAs 대체 물질로 넓게 사용되고 있으며, GaAs를 기초로 한 양자소자에서의 장벽층 물질⁵⁾로서도 많은 흥미를 끌고 있다. 특히 III-V 족 ternary 반도체인 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 는 조성비 x 가 0.5일 때 GaAs기판과 격자정합을 이루고, 온도 300 K에서 에너지 띠 간격이 1.9 eV 근처의 큰 값을 가지기 때문에 전기적, 광전기적 소자의 물질로서 많은 관심의 대상이 되고 있다. 따라서 InGaP에 대한 물리적 특성 연구는 중요하다고 할 수 있으며, 이러한 반도체의 특성을 연구하는데에는 전기적, 광학적 방법이 사용되고 있다. 이 가운데 photoreflectance(PR)는 secondary light source에 의해 물질내의 electric field를 변조시키는 electromodulation의 비접촉식 방법이므로 비파괴적이고, 실제 device가 동작하는 상온에서도 예리한 스펙트럼 (derivative-like feature)⁶⁾을 얻을 수 있다. 특히 PR 측정에 의해서 III-V 족 반도체의 조성비, 도핑농도, 그리고 계면상태에 대한 정보를 얻을 수 있기 때문에 반도체의 연구에 많이 적용^{7,8,9,10)}되고 있다.

또한, 오늘날 에피택시 성장기술의 빠른 발전은 photodiode, heterojunction bipolar transistors(HBTs)^{11,12,13)}, metal-semiconductor field-effect transistors(MESFETs)¹⁴⁾, pseudomorphic high electron mobility transistors(PHEMTs)¹⁵⁾ 그리고 레이저 다이오드와 같은 새로운 III-V 족을 기반으로 한 소자들의 제작과 연구를 이끌었다. III-V 족 반도체의 성장기술로서 molecular beam epitaxy (MBE), metal-organic chemical vapor deposition

(MOCVD), chemical beam epitaxy(CBE)등은 반도체의 두께가 아주 얇은 영역까지도 성공적으로 성장할 수 있게 되었다. 그러나 solid source를 사용하는 기존의 MBE는 phosphorus가 포함된 반도체인 경우 성장하기가 매우 힘들며 MOCVD인 경우에는 성장 분위기가 고진공이 아니기 때문에 in-situ로 특성평가를 하는 것이 쉽지 않다는 단점이 있다. 따라서, 본 실험에서는 GaAs와 lattice match되는 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 를 gas source를 이용한 chemical beam epitaxy 법으로 성장하였고, 성장된 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$ 의 특성을 조사 분석하기 위해 PR 측정을 수행하였다. PR 측정으로부터 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 의 띠 간격 에너지와 조성비를 얻을 수 있었고, 온도변화에 따른 PR 신호로부터 온도계수와 Varshni 상수 값을 얻었다.

2. 이 론

반도체에 대한 PR신호는 표면 전기장 E_s 의 크기에 따라 높은 전기장 조건과 낮은 전기장 조건으로 나눌 수 있다. 높은 전기장 조건은 표면 전기장이 큰 경우이며 보통 도핑된 반도체에서 나타나고, 낮은 전기장 조건은 도핑되지 않은 반도체에서 관찰된다. Aspnes⁶⁾은 다음 식을 만족할 때 낮은 전기장 영역임을 보여 주었다.

$$\hbar\Omega < \frac{\Gamma}{3} \quad (1)$$

여기서 $\hbar\Omega$ 는 임계점(critical point)과 관련된 characteristic energy이다.

$\hbar\Omega$ 는 E_s 와 다음의 식을 만족한다.

$$\hbar\Omega = \left(\frac{e^2 E_s^2 \hbar^2}{8\mu} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

여기서 μ 는 interband reduced mass이

고, Γ 는 임계점 에너지 E_{cp} 에 대한 broadening parameter이다.

낮은 전기장 영역에서 PR에 대한 신호형태는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[C e^{\theta} (\hbar\omega - E_{cp} + i\Gamma)^{-n}] \quad (3)$$

여기서 $\hbar\omega$ 는 probe beam의 에너지이고 C , θ 는 $\hbar\omega$ 에 따라 천천히 변하는 진폭과 위상요소이다. n 은 임계점의 형태로서 $n = 2, 2.5$ 그리고 3 으로 나타낼 수 있으며, 각각 엑시톤, 3차원 띠간, 2차원 띠간 전이에 해당된다. 식 (3)은 PR 측정값을 이론적으로 피팅할 때 사용된다.

높은 전기장 영역에서는 PR 신호가 Airy 함수와 derivative의 곱에 비례한다. 이것은 asymptotic form¹⁶⁾으로 나타난다.

$$\frac{\Delta R}{R} = \cos\left[\left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{\hbar\omega - E_{cp}}{\hbar\Omega}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi(d-1)}{4}\right] \quad (4)$$

여기서 d 는 임계점의 차원이다. 이 신호형태는 진동 특성을 가지며 Franze-Keldysh oscillation(FKO)이라고 한다.

식 (4)에서 진폭요소를 무시하면 FKO 피이크의 위치는 다음 식에 의해 근사된다.

$$[\hbar\omega]_j = \hbar\Omega(F_j) + E_g, \quad j = 1, 2, \dots, \quad (5a)$$

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

식 (5)는 $[\hbar\omega]_j$ 대 F_j 의 그래프가 기울기 $\hbar\Omega$ 를 가지고 절편이 E_g 인 직선이 된다.

3. 실험

본 실험에서 사용한 성장장치는 VG Semicon사의 VG-V80H 모델로서, 성장장

치는 성장부와 가스조절부로 구분되어 있다. 이러한 CBE(chemical beam epitaxy)¹⁷⁾ system은 기존의 MBE system에서 사용되는 solid source의 effusion cell외에 III족과 V족의 gas source로 성장할 수 있는 effusion cell이 추가로 부착되어 있다. 본 연구에 사용된 시료는 III족의 TEGa, TMIn (metal-organic) source와 V족의 PH_3 (hydride) source를 이용하여 SI-GaAs 기판위에 조성비가 0.5인 InGaP 를 두께 $1 \mu\text{m}$ 로 성장하였다. 그리고 성장된 sample에 대해 PR 측정을 하였다. 본 실험에서 사용된 PR 측정장치는 pump beam으로는 Ar 이온 laser (5145 \AA)를 사용하였고, laser의 modulating frequency는 chopper를 이용하여 800 Hz 로 하였다. 그리고 probe beam으로는 500 W 의 tungsten lamp를 사용하였으며, 0.25 m Spex 270M monochromator를 통하여 $1.2 \sim 2.4 \text{ eV}$ 범위로 energy scan하였고, 시료에서 반사된 빛은 PIN silicon photodiode로 검출하였다. Photodiode에서 검출된 신호는 pre-amplifier를 통하여 증폭되었고, 규격화된 변조 반사율($\Delta R/R$)은 EG&G PAR 5209모델의 lock-in amplifier에서 ratio function을 이용하여 구하여 졌다. 그리고 lock-in amplifier에서 나오는 출력신호는 PC로 입력되었다.

4. 실험결과 및 논의

그림 1은 성장 전 GaAs 기판과 에피 성장된 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$ 시료에 대하여 상온에서 측정한 PR 스펙트럼을 각각 나타내었다. 그림으로부터 GaAs 기판과 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$ 시료에서 측정된 PR 신호의 형태는 3차 미분형으로 주어짐을 알 수 있다. 먼저 GaAs 기판에 의한 신호를 보면 약 1.42 eV 에서 GaAs 띠간격 에너지 E_g 에 의한 신호가 관측되었으며 이는 Brillouin zone에서 Γ 축에

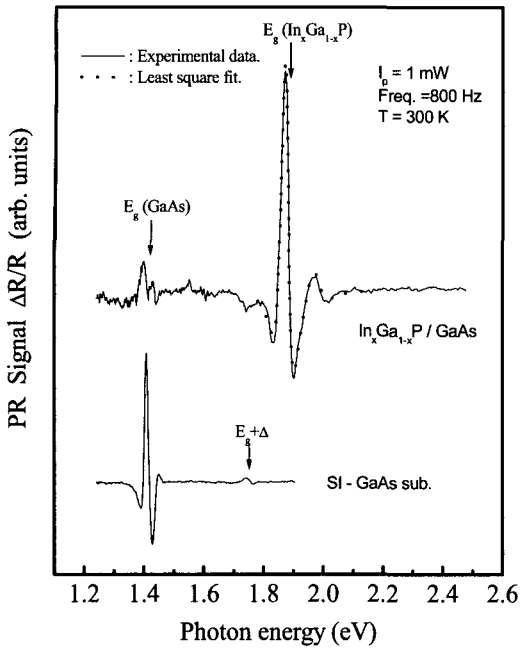


그림 1. In_xGa_{1-x}P/GaAs와 GaAs기판에 대하여 온도 300 K에서 측정된 PR 신호.

따른 영역의 띠간 전이($\Gamma_{8v}-\Gamma_{6c}$)이다. 또한 약 1.76 eV에서 관측된 신호인 $E_g+\Delta$ 는 가전자대의 spin-orbital coupling에 기인한 전이($\Gamma_{7v}-\Gamma_{6c}$)이다. In_xGa_{1-x}P/GaAs 시료에서의 스펙트럼을 보면 약 1.42 eV에서 GaAs 기판에 의한 신호가 약하게 나타나고, 약 1.9 eV에서 에피 성장된 In_xGa_{1-x}P의 신호가 상대적으로 크게 나타남을 알 수 있다. 에피 성장된 In_xGa_{1-x}P의 분석을 위해 In_xGa_{1-x}P/GaAs PR 스펙트럼에서 1.9 eV에서의 In_xGa_{1-x}P 신호를 3차 미분형 관계식인 앞선 이론식 (3)에 의한 근사 값을 점선으로 나타내었다. 이때 In_xGa_{1-x}P의 에너지 값은 1.872 eV임을 얻을 수 있었고, 평탄인자 값은 34.6 mV 이었다. 근사하여 얻은 In_xGa_{1-x}P의 에너지 값으로부터 In_xGa_{1-x}P의 조성비에 따른 에너지 관계식¹⁸⁾을 이용하여 In의 조성비 x값이 0.5임을 얻었으며, 이 값은 성장조건에 따른 조성비 값과 잘 일치하였다.

그림 2는 온도변화에 따른 In_xGa_{1-x}P/GaAs

의 PR 스펙트럼을 나타내었다. 그림 2에서 In_xGa_{1-x}P에 의한 신호가 온도가 낮아짐에 따라 높은 에너지 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이는 온도가 낮아짐에 따라 반도체 시료의 결정격자가 수축되고, 이로 인하여 원자 간의 결합을 강화시킴으로써 띠간격 에너지가 증가하기 때문이다. 특히 온도 82 K에서 측정된 PR 신호는 A로 표시된 shoulder가 관측되었다. In_xGa_{1-x}P에서 나타나는 이러한 shoulder 공기노출에 의해 In_xGa_{1-x}P 층 표면의 산소가 In_xGa_{1-x}P 층 안으로의 내부 확산에 의해서 나타나는 산소와 관련된 결합에 의한 것으로 보여 진다¹⁹⁾.

그림 3은 온도변화에 따른 In_xGa_{1-x}P의 띠간격 에너지 값을 나타내었다. 그림에서 □은 PR 측정에 의한 In_xGa_{1-x}P의 띠간격 에너지 실험값을 나타내었다. 온도가 낮아짐에 따라 In_xGa_{1-x}P의 에너지 값이 거의 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있고, 실험값에 대해 선형적으로 근사한 값을 실선으로 나타내었다. 이때 온도계수 dE_g/dT 를 구한 결과 -3.773×10^{-4} eV/K 이라는 값을

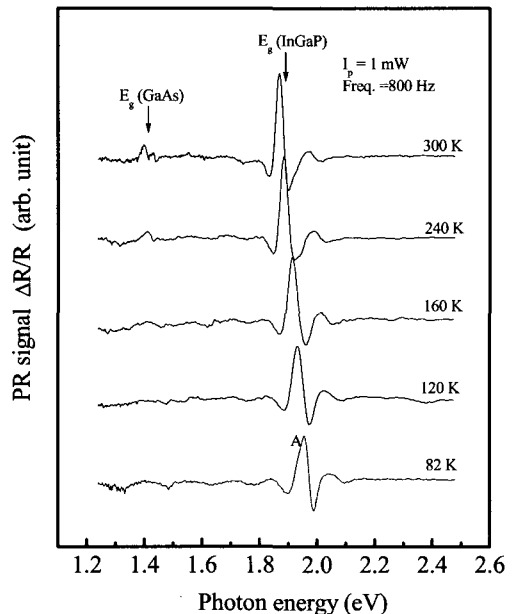


그림 2. In_xGa_{1-x}P/GaAs의 온도에 따른 PR 신호.

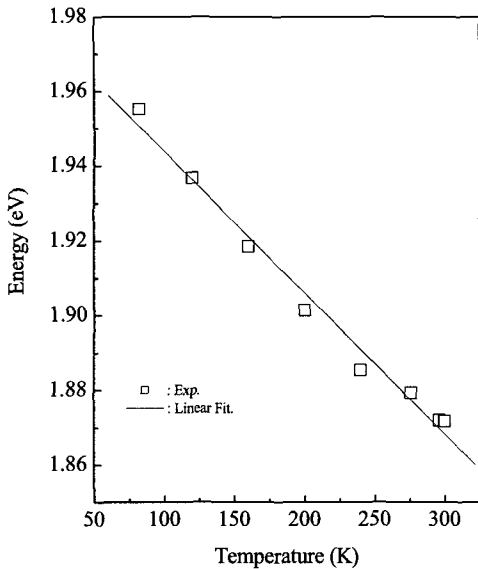


그림 3. 온도변화에 따른 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 의 띠틈 에너지.

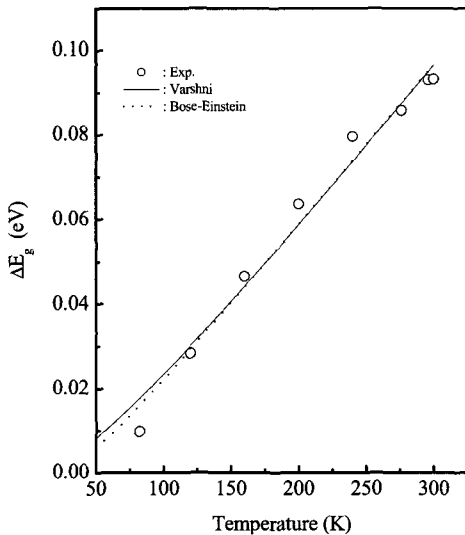


그림 4. 온도변화에 따른 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 의 ΔE_g 값.

얻었다. 그림 4는 온도변화에 따른 ΔE_g 값을 나타내었다. 여기서 ΔE_g 는 온도 0 K에서의 에너지 값 $E_g(0)$ 에 주어진 온도 T에서의 에너지 값 $E_g(T)$ 를 뺀 값을 의미한다. 이 그래프로부터 Varshni 온도 관계식²⁰⁾을 이용하여 근사한 값이 실선으로 나타나 있다. 근사한 식으로 부터 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 에 대한

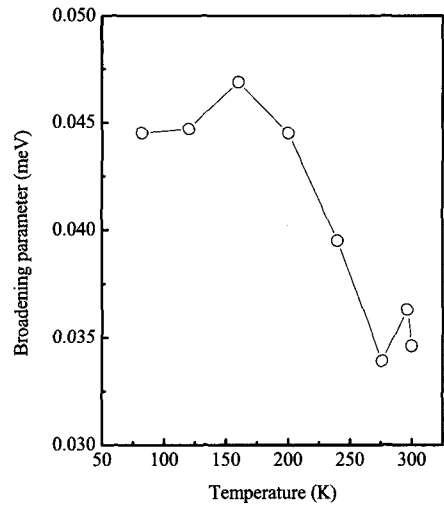


그림 5. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 에 의한 PR 신호의 온도변화에 따른 평탄인자 값.

Varshni 상수 α 와 β 값을 얻을 수 있었으며, 각각 4×10^{-4} eV/K와 267 K라는 값을 얻었다. 또한 점선은 Bose-Einstein 온도 관계식²⁰⁾을 이용하여 근사한 값을 나타내고 있다. 근사한 결과, interaction의 크기 α_B 는 19.4 meV이었고, 평균 포논 주파수와 관계되는 θ 값이 101.4 K 이었다. 그림 5는 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 에 의한 PR 신호의 온도변화에 따른 평탄인자를 나타내었다. 상온에서 온도가 낮아짐에 따라 평탄인자가 커짐을 알 수 있고, 약 100 K이하에서는 다시 줄어든다는 것을 알 수 있다. 이것은 상온에서 nonexcitonic transition에 의해 신호가 나타나다가 온도가 낮아짐에 따라 nonexcitonic transition에서 excitonic transition으로 바뀌는 과정에서 두 신호가 중첩되어서 나타나기 때문에 평탄인자가 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

5. 결 론

GaAs와 lattice match되는 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 를 gas source를 이용한 chemical beam epitaxy 방법으로 성장시켰고, 성장된 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}$

의 특성을 조사 분석하기 위해 비접촉, 비파괴적 측정법인 PR 측정을 수행하였다.

1. PR 측정결과, 성장된 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 의 온도 300 K에서 띠 간격 에너지는 1.872 eV이었고, 조성비에 따른 에너지 관계식을 이용하여 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 의 조성비 x 값이 0.5 임을 알 수 있었다. 이 값은 성장조건에 따른 조성비 값과 잘 일치하였다.

2. 온도변화에 따른 PR 신호로부터, 온도 계수 $dE_g/dT = -3.773 \times 10^{-4}$ eV/K 이었다. 또한 온도변화에 따른 ΔE_g 값으로부터 Varshni 상수 α 와 β 값은 각각 4×10^{-4} eV/K와 267 K의 값을 얻었다. 그리고 Bose-Einstein 온도 관계식을 이용하여 interaction의 크기 α_B 는 19.4 meV이었고, 평균 포논 주파수와 관계되는 θ 값이 101.4 K 이었다.

3. 온도변화에 따른 PR 스펙트럼 중, 온도 82 K에서 측정한 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 의 PR 신호는 shoulder가 관측되었고, 이러한 shoulder는 A. Knauer¹⁹⁾ 등이 논의 한바와 마찬가지로 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 층 표면의 산소가 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 층 안으로 확산되어 일어나는 결함에 의한 것으로 여겨진다.

참 고 문 헌

1. M. Ishikawa, Y. Ohba, H. Sugawara and T. Nakanishi, Appl. Phys. Lett. 48, 20(1986)
2. J. M. Olson, S. Kurtz, A. E. Kibbler and P. Faine, Appl. Phys. Lett. 56, 623(1990)
3. H. Kawai, T. Kobayashi, F. Nakamura and K. Taira, Electron. Lett. 25, 609(1989)
4. S. W. Tan, H. R. Chen, M. Y. Chu, W. T. Chen, A. H. Lin, M. K. Hsu, T. S. Lin and W. S. Lour, Superlattices and Microstructures. 37, 401(2005)
5. M. Begotti, M. Longo, R. Mognanini, A. Parisini, L. Tarricone, C. Bocchi, F. Germini, L. Lazzarini, L. Nasi and M. Geddo, Applied Surface Science. 222, 423(2004)
6. D. E. Aspnes, Surf. Sci. 37, 418 (1973)
7. L. Peters, L. Phaneuf and L. W. Kapitan, J. Appl. Phys. 62, 4558(1987)
8. M. Sydor, J. Angelo, W. Mitchel, T. W. Haas and M. Y. Yen, J. Appl. Phys. 66, 156(1989)
9. A. Badakhshan, C. Durbin, R. Glosser, K. Alavi and R. Pathak, J. Vac. Sci. Technol. B11, 169(1993)
10. S. Moneger, A. Tabata, C. Bru, G. Guillot, A. Georgakilas, K. Zekentes and G. Halkias, Appl. Phys. Lett. 63, 1654(1993)
11. W. S. Lour, IEEE Trans Electron Devices. 44, 346(1997)
12. S. Y. Cheng, Superlattices and Microstructures. 30, 112(2001)
13. C. Y. Chen, S. Y. Cheng, W. H. Chiou, H. M. Chuang, R. C. Liu, C. H. Yen, J. Y. Chen, C. C. Cheng, W. C. Liu, IEEE Trans Electron Devices. 50, 874(2003)
14. H. M. Chuang, C. K. Wang, K. W. Lin, W. H. Chiou, C. Y. Chen, W. C. Liu, Semicond. Sci Technol, 18, 319(2003)
15. H. C. Chiu, Y. C. Chiang and C. S. Wu, Solid State Electronics. 49, 1391(2005)
16. D. E. Aspnes and A. A. Studna, Phys. Rev. B7, 4605(1973)
17. W. T. Tsang, "Chemical Beam Epitaxy", (Academic Press, 1989)
18. Roberts. J. S, Scott. G. B and Gowers. J. P, J. Appl. Phys. 52, 4018(1981)
19. A. Knauer, P. Krispin, V.R. Balakrishnan, M. Weyers, J. Crystal Growth 272, 627(2004)
20. V. Swaminathan and A. T. Macrander, "Materials Aspects of GaAs and InP Based Structures", p14 (Prentice Hall, 1991)