

Fe가 첨가된 반절연성 InP에서 Photoreflectance에 관한 연구

김인수 · 이정열 · 배인호

영남대학교 물리학과
(1997년 5월 12일 접수)

A study on photoreflectance in Fe-doped semi-insulating InP

In-Soo Kim, Jung-Yeul Lee and In-Ho Bae

Department of Physics, Yeungnam University, Kyongsan, Kyongbuk, 712-749, Korea
(Received May 12, 1997)

요 약 - Fe가 첨가된 반절연성 InP(100)의 특성을 photoreflectance(PR) 측정으로 조사하였다. 관측한 PR 신호로부터 300 K에서 띠간격 에너지(E_g)와 넓어지기 변수(broadening parameter: Γ)는 각각 1.336 eV 및 11.2 meV의 값을 얻었다. 측정온도를 300~80 K로 낮춤에 따라 PR 신호는 엑시톤과 2차원의 띠사이 전이가 중첩된 형태(300 K)에서 전형적인 엑시톤에 의한 전이형태(80 K)로 변함을 알았다. 또한 Varshni 계수 $\alpha = -0.94 \pm 0.07$ meV/K, $\beta = 587 \pm 35.2$ K와 Bose-Einstein 계수 $a_B = 33.6 \pm 2.02$ meV, $\theta = 165 \pm 33$ K의 값을 얻었다. 그리고 등은 및 등시 열처리를 수행한 후 측정 결과, 온도 300°C에서 10~20분 정도 열처리시켰을 때 InP 시료의 결정성이 가장 좋아짐을 정성적으로 알 수 있었다.

Abstract - We investigated characteristics of Fe-doped semi-insulating InP by means of photoreflectance(PR) measurement. The band gap energy(E_g) and broadening parameter(Γ) from PR signals at 300 K are 1.336 eV and 11.2 meV, respectively. As the temperature is decreased from 300 to 80 K, PR signals are varied from an overlapped shape of exciton and 2-dimensional band gap transitions(300 K) to that of exciton transition(80 K). We calculated Varshni coefficient($\alpha = -0.94 \pm 0.07$ meV/K, $\beta = 587 \pm 35.2$ K) and Bose-Einstein coefficient($a_B = 33.6 \pm 2.02$ meV, $\theta = 165 \pm 33$ K). After annealing of isothermal and isochronism crystallinity of InP is found to be excellent when annealed at 300°C for 10~20 min. qualitatively.

1. 서 론

InP는 Si에 비해 띠간격 에너지가 크고, 전자의 이동도가 빠르기 때문에 field effect transistor(FET), charge-coupled device(CCD), 광통신용 diode 및 solar cell 등과 같은 고주파 소자와 광전자 소자의 소재로 많이 이용하고 있다[1, 2]. 특히 이 시료는 1.3 μ m 파장의 빛을 내는 InGaAsP 발광소자와 격자부정합이 거의 없는 유일한 기판으로 주목을 받고 있다[3]. 그러나 이 시료 내에 존재하는 불순물이나 격자결함들이 소자를 제작할 때 효율이나 열화에 중요한 영향을 미칠 수 있으므로 이들에 관한 특성을 알아보는 것이 중요하다. 따라서 InP 내의 불순물이나 격자결함에 관한 물성연구는 photoinduced current transient spectroscopy(PICTS)[4]와 thermally stimu-

lated current(TSC)[5, 6] 방법으로 측정 보고되었으며, 광학적 특성은 photoluminescence(PL)[7] 측정으로 연구되었다.

본 연구에서는 Fe가 첨가된(100)면 반절연성 InP의 특성을 photoreflectance(PR) 측정으로 조사하여 이 시료의 띠간격 에너지(E_g)와 넓어지기 변수(broadening parameter: Γ)를 실온에서 구하였다. 그리고 측정 온도(80~300 K) 변화에 따른 PR 신호의 임계점에서 전이형태 변화를 알아 보았으며, Varshni 및 Bose-Einstein 계수를 구하였다. 또한 이 시료를 각각 온도 250~500°C에서 5분간 및 온도를 300°C로 고정하고 시간을 5~40분으로 달리하여 열처리(furnace annealing: FA)시켰을 때 PR 스펙트럼의 변화를 알아보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서 시료는 etch pit density가 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 이하로 Fe가 첨가된(100)면 반절연성 InP를 사용하였다. 먼저 시료를 KOH와 H_2SO_4 로써 표면의 산화물과 불순물을 제거한 후, trichloroethylene, acetone 및 methanol 순으로 각각 5분간 유기물을 세척한 다음, 탈이온수로써 충분히 행구고 나서 N_2 기체로 건조시켰다. 그리고 시료를 열처리시켰을 때 PR 신호의 변화를 알아보기 위해 온도 $250 \sim 500^\circ\text{C}$ 에서 5분간 및 온도를 300°C 로 고정된 후, 시간을 5~40분으로 달리하여 Ar 분위기에서 열처리(furnace annealing: FA)를 수행하였다.

PR 측정은 probe 빔은 500 W의 텅스텐 광원을 사용하였으며, 이를 초점거리가 0.25 m인 분광기(Spex 270M)에 집속시키고, 분광기를 통해 단색화된 빛을 시료에 입사시켰으며, 이때 신호를 p-i-n Si photodiode로 검출하였다. 또한 변조 광원으로 He-Ne 레이저(6328 \AA)를 사용하였으며, 변조 주파수는 200 Hz로 고정하여 측정온도 $80 \sim 300 \text{ K}$ 범위에서 수행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fe가 첨가된 반절연성 InP(100)에 대하여 온도 300 및 80 K에서 측정한 PR 스펙트럼을 Fig. 1(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 이때 측정조건은 변조빔 세기 및 주파수를 각각 16.7 mW와 200 Hz로 하였다.

반절연성 InP는 반절연성 GaAs와 유사하게 Fermi level pinning[8]을 일으키는 표면상태밀도가 높아 표면 부근에서 band 휨이 적으므로 표면 전기장이 약하게 형성되는 저 전기장 영역의 PR 스펙트럼으로 나타난다. 따라서 관측된 PR 신호는 다음 식과 같이 3차 미분형 함수인 Aspnes의 방정식 형태로 나타낼 수 있다[9, 10].

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[C e^{i\theta} (E - E_0 + i\Gamma)^{-n}] \quad (1)$$

여기서, C 와 θ 는 각각 진폭과 위상을 나타내는 것으로 변조된 신호의 진폭과 대칭성으로부터 얻어진다. E_0 와 Γ 는 각각 띠틈 에너지와 넓어지기 변수를 나타내며, E 는 포톤 에너지이다. 그리고 n 은 임계점의 형태에 따라 주어지는 값으로 이는 엑시톤, 3차원 및 2차원의 띠틈 전이에 대하여 각각 2, 2.5 및 3이다[10]. 따라서 측정된 결과 식 (1)을 사용하여 fitting하면 띠틈 에너지(E_0), 넓어지기 변수(Γ) 및 스펙트럼에서 전이형태를 알 수 있다.

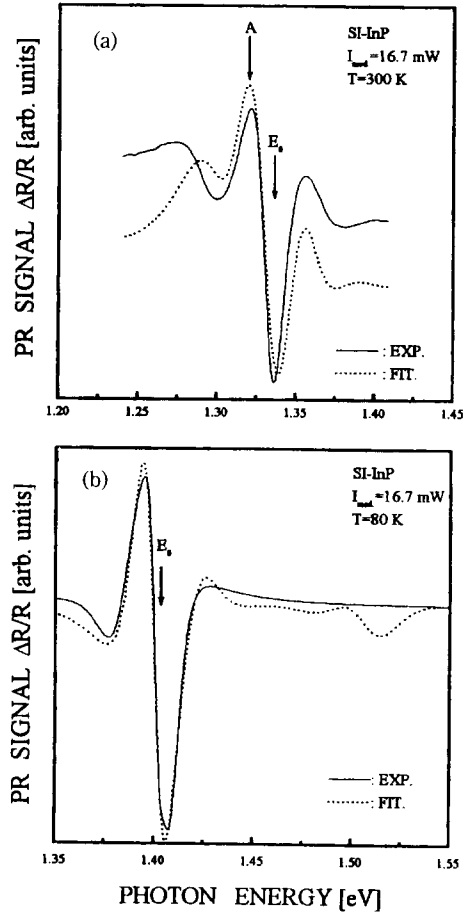


Fig. 1. PR spectra obtained from Fe-doped semi-insulating InP at (a) 300 and (b) 80 K, respectively.

Fig. 1(a)와 (b)에서 실선은 측정된 값들을 나타내고, 점선은 식 (1)을 사용하여 최소제곱법으로 fitting한 결과를 나타낸 것이다. 온도 300 K에서 측정한 신호는 $n=2$ 와 3을 대입하여 fitting한 결과로서 E_0 와 Γ 값은 각각 약 1.336 eV와 11.4 meV였으며, 이 값들은 Kuan 등[11]이 구한 값과 거의 일치하였다. 그리고 온도 80 K에서 측정한 신호는 $n=2$ 를 대입하여 fitting한 결과 E_0 와 Γ 값은 각각 1.407 eV와 8.8 meV였다. 이 결과로부터 PR 신호의 전이형태는 온도 300 K에서는 엑시톤 및 2차원의 띠틈 전이에 의한 신호가 각각 중첩되어 관측된 반면, 온도 80 K에서는 엑시톤에 의한 신호로 바뀌어 관측됨을 알 수 있었다[12]. 그리고 온도 300 K에서 관측된 PR 신호에서 E_0 피크보다 낮은 1.324 eV 부근에서 불순물로 간주되는 A 피크가 관측하였다. 이 피크는 E_0 와

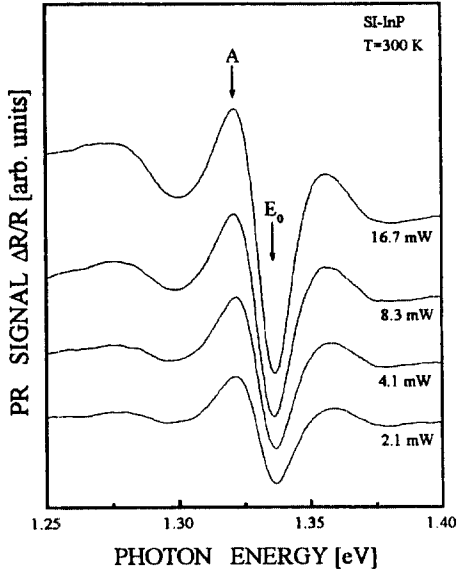


Fig. 2. PR spectra of SI-InP observed at various modulation beam intensity at 300 K.

약 12 meV 정도의 에너지 차이를 가지므로 불순물 carbon과 관련된 피크로서 III족 vacancy에 donor 불순물로 carbon이 incorporation되었기 때문에 나타난 것으로 추측할 수 있다. 그러나 온도 80 K에서는 불순물 피크가 관측되지 않은 반면, E_0 피크의 진폭이 지배적으로 관측된 것으로부터 불순물 피크가 E_0 피크에 포함되었을 것으로 생각할 수 있다. 따라서 온도 300 K에서 관측된 불순물 피크를 알아보기 위하여 변조빔의 세기를 변화시켜 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

본 실험의 측정영역에서 변조빔의 세기를 증가시키기에 따라 PR 신호의 형태는 변조빔 세기에 무관한 반면, 진폭은 점차로 증가하였다. 여기서 진폭($\Delta R/R$)과 변조빔 세기(I)와의 관계를 나타내면 Fig. 3과 같다.

그럼에서 본 바와 같이 변조빔의 세기를 증가시키기에 따라 E_0 피크의 진폭은 선형적으로 증가함을 보여 주고 있으며, 불순물과 관련된 A 피크는 선형적으로 증가하다가 약 10 mW 부근에서 포화됨을 볼 수 있다. 이는 변조빔 세기(I)와 진폭($\Delta R/R$) 사이의 관계가 다음 식과 같이 주어지기 때문이다[13].

$$\frac{\Delta R}{R} \propto I^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

여기서 $\frac{1}{n}$ 은 변조빔 세기(I)에 대한 진폭($\Delta R/R$)과의 관계에서 기울기를 나타내는 변수로서 임계점 형태를

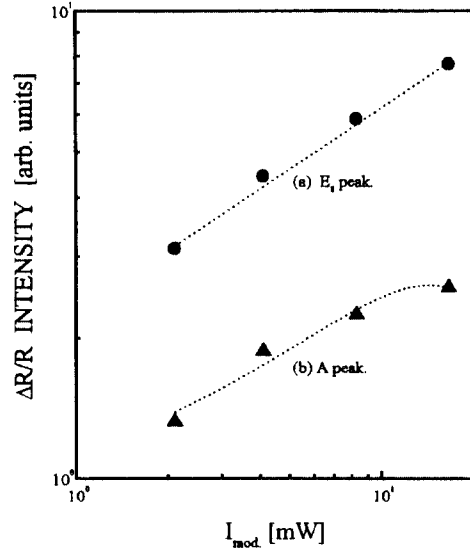


Fig. 3. Variation of the amplitude of PR spectrum versus modulation beam intensity.

나타낸다. 그리고 이 현상은 photoluminescence(PL) 측정에서도 알려진 바와 같이 변조빔의 세기를 증가시키기에 따라 밴드간 및 엑시톤 전이에 의한 피크의 진폭은 선형적으로 증가하고, 불순물과 관련된 피크의 진폭은 증가하다가 포화되는 경우와 일치한다[14].

InP 시료에서 임계점 전이형태의 변화와 온도 의존성을 알아보기 위해 온도 80~300 K 범위에서 측정된 PR 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다.

측정온도를 낮춤에 따라 PR 신호는 고 에너지쪽으로 이동하면서, 넓어지기 변수(Γ)가 좁아짐을 관측하였다. 이때 PR 신호가 이동하는 것은 측정온도를 낮춤에 따라 InP 시료의 결정격자가 수축되어 원자사이의 결합이 강해지므로 인해 띠간격 에너지가 증가되었기 때문이다 [15]. 그리고 측정 온도를 변화시키기에 따라 관측된 PR 신호의 모양이 달라짐을 알 수 있다. 측정온도를 300~200 K로 낮춤에 따라 PR 신호의 진폭은 거의 변화가 없었으나, 온도 200 K 이하에서는 약 10배 정도 증가를 보였다. 측정온도 300~200 K에서 관측된 신호의 전이형태는 표면에 존재하는 운반자의 농도가 laser에 의해 형성된 양공과의 결합하여 감소하므로 원래의 표면상태보다 전기장이 감소되어 reflectance의 변화로 형성되는 양보다 광흡수 효율이 더 크기 때문에 Fig. 1에서 설명한 것과 같이 엑시톤 및 2차원의 띠간격 전이에 의한 신호가 중첩됨을 관측하였다. 그러나 측정온도 150 K 이하

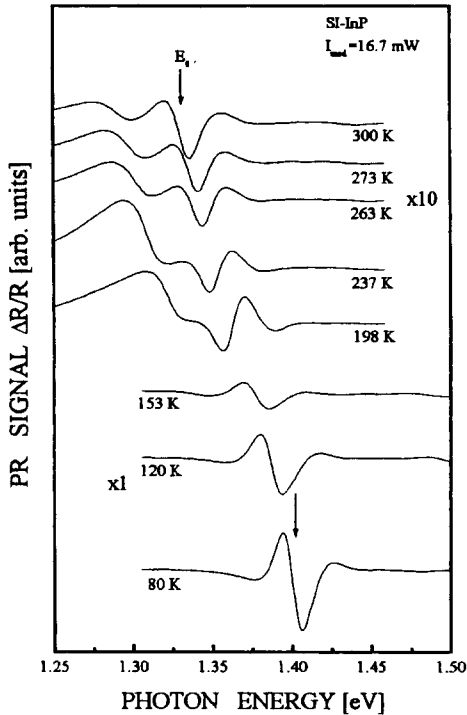


Fig. 4. PR spectra of InP measured at 80~300 K.

에서 관측된 신호의 모양은 엑시톤에 의한 간섭효과 때문으로 넓어지기 변수(Γ)가 온도 300 K 보다 약 2 meV 정도로 매우 좁게 관측되었다[12].

Fig. 4에서 측정된 결과로부터 이 시료의 Varshni 및 Bose-Einstein 계수를 구하면 다음과 같다. 먼저 측정온도의 변화에 따른 띠틈 에너지의 관계식 즉, Thurmond가 제안한 식을 Varshni 관계식으로 변환하면 다음과 같다[16].

$$\Delta E_g(T) = \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (3)$$

여기서, α (eV/K)는 상수이고, β (K)는 Debye 온도(θ_D)에 관계되는 계수로서 온도에 따른 띠틈 에너지 변화를 계산하는 데 이용된다. 그리고 현상론적인 표현에 있어서 "열적인 띠틈 에너지 수축"이라는 시료 내의 phonon과 phonon 주파수와와의 상호력에 의한 전기적 상태의 renormalization으로 설명하는 하나의 모델로 제안된 Bose-Einstein 통계인자를 사용하면 다음 식과 같이 나타낼 수 있다[16].

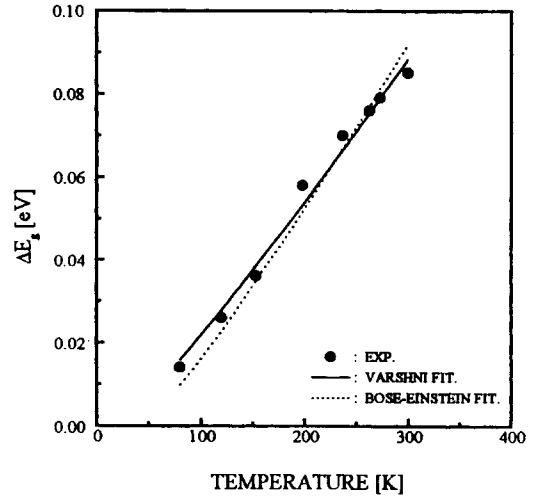


Fig. 5. The band gap of InP as a function of temperature. The fitting curves shown are the Varshni equation(solid line) and the Bose-Einstein expression(dot line).

$$\Delta E_g(T) = a_B \frac{2}{\exp(\Theta/T) - 1} \quad (4)$$

여기서, Θ 는 phonon 주파수에 관계하며, a_B 는 상호력의 강도를 의미한다.

따라서 본 시료의 측정온도 범위에서 식 (3)과 (4)를 사용하여 얻은 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 원은 실험치를 나타내며, 실선과 점선은 각각 Varshni 및 Bose-Einstein 표현식을 나타낸 것이다. 이것은 PR 측정에서 관측된 신호를 분석하여 구한 값을 최소제곱법으로 fitting하여 계산하였다. 그림에서 본 바와 같이 측정치와 이론치가 거의 일치함을 알 수 있다. 여기서 $E_g(0\text{ K})$ 의 값을 1.41 eV로 가정하여 계산한 값을 Table 1에 나타내었으며, 측정온도 범위에서 띠틈 에너지는 선형적으로 증가함을 알 수 있다.

InP 시료를 열처리시켰을 때 PR 스펙트럼의 변화를 알아보기 위하여 온도 250~500°C에서 5분간 furnace annealing시킨 후 측정된 결과를 Fig. 6(a)에 나타내었으며, 이때 열처리는 Ar 분위기에서 수행하였다.

온도 300~400°C에서 열처리시켰을 때 E_g 피크가 반전되어 관측되었으며, E_g 피크보다 낮은 영역에서 불순물 피크(A)의 진폭이 증가됨을 관측하였다. 이때 반전의 원인은 아직 정확하게 규명하기가 어렵지만 열처리 시 P의 증발로 인해 도판트로 사용된 Fe가 P 자리에 점유되어 신호형태의 반전을 초래한 것으로 생각할 수 있으며, 이러한 현상은 반절연성 GaAs을 열처리시켰을 경

Table 1. Fitting parameters of the Varshni equation and Bose-Einstein expression for variation of the band gap with temperature in InP obtained from PR

Parameters	Samples	
	InP	InP(Ref.16)
Varshni equation	$\alpha(\text{meV/K})$	-0.94
	$\beta(\text{K})$	587
Bose-Einstein exoression	$a_b(\text{meV})$	33.6
	$\Theta(\text{K})$	165
Temperature ranger(K)	80~300	0~300

우에도 전도형이 변환됨을 PR 측정으로 보고되었다[17, 18]. 그리고 온도 500°C에서 열처리시킨 경우의 PR 신호는 열처리를 시키지 않은 시료 즉, as-grown보다 진폭은 감소하였지만, 신호의 형태는 거의 같은 모양이 됨을 관측하였다. 그리고 열처리 온도의 변화에 따른 E_0 피크들의 상대적인 진폭을 나타내면 Fig. 6(b)와 같다.

시료를 열처리시키면 내부의 격자들이 열적 충격으로 인해 disorder되므로 시료 내부의 결정성에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 시료의 결정성은 PR 측정으로부터 관측된 신호의 진폭으로 알 수 있다. Fig. 6(b)를 살펴보면 열처리 온도 300°C에서 상대적인 진폭은 as-grown 시료에 비해 약 2배 증가하였으며, 열처리 온도 500°C에서는 반대로 0.1배 감소하였다. 이 결과로부터 온도 300°C에서 열처리를 수행했을 경우 InP 시료의 격자들은 재배열되어 결정성이 좋아짐을 알 수 있으며, 온도 500°C 경우는 flat-band 조건을 만족하는 상태로 전이되고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 시료의 경우 온도 300°C가 결정성이 우수해지는 온도 즉, 특정 열처리 온도임을 의미한다.

그리고 시료의 결정성이 우수해지는 열처리 온도 300°C에서 5~40분간 열처리시킨 후, PR 스펙트럼의 변화를 Fig. 7에 나타내었다.

시간을 10~20분정도 열처리시켰을 때 PR 신호는 불

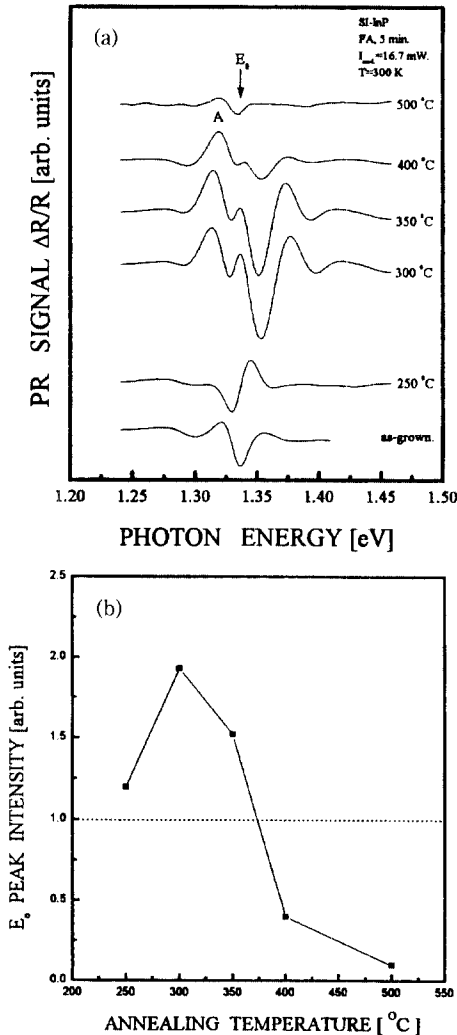


Fig. 6. (a). PR spectra of InP observed after furnace annealing at 250~500°C for 5 min. (b) Amplitude of E_0 peak according to variation of annealing temperature.

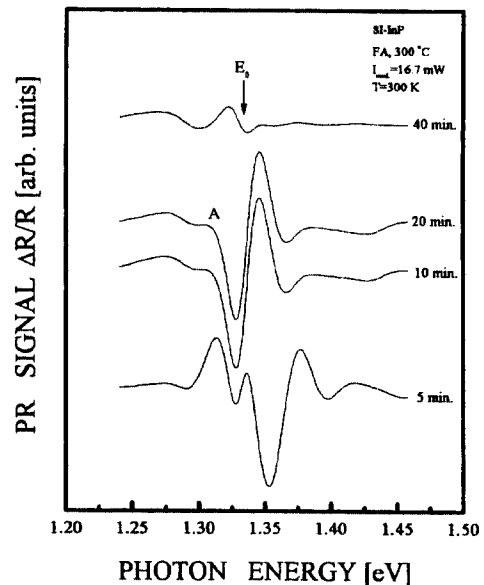


Fig. 7. PR spectra of InP observed after furnace annealing at 300°C for 5~40 min.

순물 피크(A)가 사라진 반면, E_0 피크의 진폭이 증가되어 관측되면서 PR 신호의 형태는 일정하였다. 그리고 열처리 시간이 40분일 때 PR 신호는 열처리를 시키지 않은 시료보다 진폭은 감소한 반면, 신호의 형태는 거의 같은 모양임을 관측하였다. 따라서 반절연성 InP 시료의 열적 거동을 등시 및 등온 열처리 결과, 특정 열처리 온도 및 시간이 각각 300°C와 10~20분 정도가 결정성이 가장 좋아짐을 PR 측정 및 분석으로 정성적 이지만 예측할 수 있음을 알았다.

5. 결 론

본 연구에서는 Fe가 첨가된(100)면 반절연성 InP의 특성을 photoreflectance(PR) 측정으로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 관측된 PR 신호로부터 InP 시료의 띠간격 에너지(E_0) 및 넓어지기 변수(Γ)는 300 K에서 각각 1.336 eV 및 11.2 meV였으며, 80 K에서는 각각 1.407 eV 및 8.8 meV였다.

2. 측정온도를 300~80 K로 낮춤에 따라 PR 신호의 형태가 엑시톤과 2차원의 띠사이 전이가 중첩된 형태에서 전형적인 엑시톤에 의한 전이형태로 변화됨을 알았다.

3. Varshni 및 Bose-Einstein 계수 즉, $\alpha = -0.94 \pm 0.07$ meV/K, $\beta = 587 \pm 35.2$ K와 $a_B = 33.6 \pm 2.02$ meV, $\theta = 165 \pm 33$ K의 값을 각각 얻었다.

4. 등온 및 등시 열처리를 수행한 후, PR 측정 결과 InP 시료를 온도 300°C에서 10~20분 정도 열처리하면 결정성이 가장 좋아짐을 정성적으로 알 수 있었다.

이 논문은 1997 학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것이다.

참고문헌

1. L. Messick, Solid State Electron, **23**, 551 (1980).
2. M. Ogura, K. Inoue, Y. Ban, T. Uno, M. Morisaki and N. Hase, Jpn. J. Appl. Phys., **21**, L548 (1981).
3. H. Temkin, Bell System Technical Journal **62** (1981).
4. A. Kalboussi, G. Marrakchi, G. Guillot, K. Kainosho and O. Oda, Appl. Phys. Lett., **61**, 2583 (1992).
5. K. Kuriyama, K. Tomizawa, M. Kashiwakura, K. Yokoyama, J. Appl. Phys., **76**, 3552 (1994).
6. Z. Q. Fang and D. C. Look, Appl. Phys. Lett., **61**, 589 (1992).
7. L. Pavesi, F. Piazza, A. Rudra, J. F. Carlin and M. Illegems, Phys. Rev., **B44**, 9052 (1991).
8. R. Wang and D. Jiang, J. Appl. Phys., **72**, 3826 (1992).
9. D. E. Aspnes, Surf. Sci., **37**, 418 (1973).
10. M. Cardona, "Modulation spectroscopy", Solid State Phys. Supply., **11**(Academic address, New York & London, 1969).
11. H. Kuan, Y. K. Su, S. J. Chang and W. J. Tzou, Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 1831 (1995).
12. A. K. Berry, D. K. Gaskill, G. T. Stauff and N. Bottka, Appl. Phys. Lett., **58**, 2824 (1991).
13. P. J. Hughes, B. L. Weiss and T. J. C. Hosea, J. Appl. Phys., **77**, 6474 (1995).
14. N. C. Tayler, R. W. Bicknell, D. K. Blanks, T. H. Myers and J. F. Schetzna, J. Vac. Sci. Technol., **A3**, 76 (1985).
15. W. Zhou, M. Dutta, H. Shen, J. Pamulapati, B. R. Bennett, C. H. Perry and D. W. Weyburne, J. Appl. Phys., **73**, 1266 (1993).
16. Q. Guo and A. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 2453 (1994).
17. J. Lagowski, H. C. Gatos, C. H. Kang, M. Skowrinski, K. Y. Ko and D. G. Lin, Appl. Phys. Lett., **49**, 892 (1996).
18. R. L. Brown, L. Schooveld, L. L. Abels, S. Sundaram and P. M. Raccah, J. Appl. Phys., **52**, 2950 (1981).