

⁵⁷Fe 도프된 GaAs의 Mössbauer 효과 및 광학적 특성에 관한 연구

고정대 · 홍성락 · 김득영* · 강태원**

제주대학교 물리학과, 동국대학교 반도체과학과*

동국대학교 물리학과**

(1997년 6월 17일 접수)

A study on the Mössbauer effect and optical properties of ⁵⁷Fe-doped-GaAs

Jeong-Dae Ko, Sung-Rak Hong, Deuk-Young Kim* and Tae-Won Kang**

Department of Physics, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

**Department of Semiconductor Science, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea*

***Department of Physics, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea*

(Received June 17, 1997)

요약 – GaAs내의 철(Fe)의 상태에 관한 연구를 위하여, 액상에피타시 방법으로 Fe를 도포한 GaAs를 성장하고 성장된 애피층의 특성을 연구하였다. 도판트 물질인 Fe는 동위원소 ⁵⁷Fe를 사용하였고, Fe이온의 GaAs내에서의 전하상태를 Mössbauer 분광실험으로 분석하였다. Mössbauer 스팩트럼으로부터 isomer shift 값을 계산한 결과 Fe 이온은 GaAs내에서 +3가 이온 상태로 존재함을 알 수 있었다. X-ray 분석 및 photoluminescence (PL) 분광실험으로부터 결정성이 우수한 애피층이 성장되었음을 알 수 있었으며, Fe가 도포된 GaAs의 저온 PL에서 0.99 eV 및 1.15 eV에서 피크를 갖는 반치폭이 매우 큰 발광대를 관찰 할 수 있었다. 이를 피크는 GaAs내 Fe 억셉터와 관련된 2개의 복사성 깊은 준위를 반영하는 발광현상으로 해석된다.

Abstract – We have investigated Mössbauer effect and emission properties of the Fe-doped GaAs grown by liquid phase epitaxy (LPE). The powder type of isotope ⁵⁷Fe was used as a dopant source in LPE-GaAs. From the analysis of Mössbauer effect the value of isomer shift, 0.303 ± 0.018 mm/sec, is calculated at low temperature. This means that charge state of Fe ion in GaAs is 3+. The results of double crystal x-ray rocking curve (DCRC) and low temperature photoluminescence (PL) show the crystal quality of the epitaxial layers are good. Unusual luminescence peaks from the Fe-GaAs epitaxial layers appeared at emission energy of 0.99 eV and 1.15 eV. We attribute these emissions to Fe-acceptor related two deep radiative centers.

1. 서 론

Fe를 포함한 GaAs 내에서의 전이금속에 관한 연구는 1960년대 중반 Haisty와 Cronin 등에 의해 처음으로 연구되기 시작하여[1], Fe가 도포된 GaAs는 차단주파수 특성이 좋고 넓은 온도 영역에서 안정된 특성을 갖는다는 것이 밝혀져 1972년 Nuese 등은 이를 이용한 GaAs

바이폴라 트랜지스터를 보고하였다[2]. 그러나 초기에 있어서의 반도체내에서의 전이금속에 관한 연구는 대부분 Cr의 경우로 집중되어 있고, Fe에 관한 연구는 1980년대 후반에 들어와서 본격적으로 발표되기 시작하였다[3-7].

전이금속인 Fe는 III-V 족 화합물반도체내에서 깊은 준위의 트랩을 형성한다. III-V족 내에서 전이금속류의 불순물들은 III-V 족 내에서 양이온 자리(III^{3+})를 점유하여 substitutional로 작용하는데 이때 Fe는 GaAs내에서

*이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

Ga^{3+} 자리를 점유함으로써 Fe^{3+} 가 중성 불순물 상태가 된다고 보고되어 있다[8]. 그러나 Fe가 III-V족내에서 항상 3+ 양이온 상태로만 존재하는 것은 아니며, 경우에 따라 2+/1+ 등으로도 존재한다는 것이 보고되고 있다[5,9]. Fe는 GaAs내에서 깊은 준위의 억셉터 불순물인데 이를 이용해 도우너 준위나 EL2 준위에 대한 보상 효과를 얻을 수 있을 뿐만이 아니라, 이 억셉터 준위는 전이금속원소의 이온상태가 갖는 고유의 inter-shell 전이에 의한 발광특성도 보인다[10,11].

GaAs내에서 Fe의 거동 및 그 도핑효과를 연구하기 위하여 일반적으로는 잔류불순물 정도의 Fe 함량을 갖는 undoped GaAs나 또는 bulk-GaAs에 자연철 상태의 Fe를 이온주입법이나 열화산법을 이용하여 첨가한다 [6,7,11,12].

Mössbauer효과 실험은 고체내의 Fe의 전하상태를 연구하는데 있어서 매우 유용한 수단이다. II-VI 족의 화합물 반도체내에서의 Fe에 대한 Mössbauer효과는 많이 이루어져왔으나, GaAs계의 III-V족 반도체 물질에 대한 Mössbauer효과의 연구의 결과는 많지 않은 편이다. 그 이유중의 하나는 Fe를 의도적으로 도프하는 경우가 특별한 응용을 위한 경우를 제외하고는 현재 까지 그리 보편적이지 못하다라는 측면이고, 설사 Fe가 도프되었다 하더라도 Mössbauer실험에서 검출되기 위하여는 Mössbauer실험에 사용되는 감마선원과 같은 동위원소로 도핑하여야 한다는 문제가 있기 때문이다. 또한 Mössbauer효과로 부터 얻어지는 정보가 반도체 특성과는 큰 상관관계가 없기 때문이라는 측면도 크게 작용하고 있다. 그러나 최근에 이르러서는 Mössbauer효과 측정을 통한 반도체 결정의 연구가 활발히 이루어지고 있고, 기타 박막에 대한 연구도 많이 이루어지고 있다[13,14].

본 연구에서는 열화산법이나 이온주입법이 아닌 액상에피탁시(LPE)법으로 Fe를 도프한 GaAs 시료를 성장하였고, 이 애피층내의 Fe 이온의 전하상태 및 박막특성을 Mössbauer효과 및 PL분광법을 이용하여 조사하여 비교분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 애피탁설 Fe:GaAs 시료는 일반적인 LPE법으로 성장하였다. 기판으로는 GaAs(100)를 이용하였으며, 성장온도는 750°C로 하여 성장하였다. Cr이 도프된 GaAs를 기판으로 사용할 경우 기판으로부터

혼입될 수 있는 미량의 Fe혼입[15]을 막기 위해 본 연구에서 사용한 기판은 의도적인 불순물이 첨가되지 않은 GaAs 기판을 이용하였다. 도편트 물질인 Fe는 미국 Oak Ridge National Lab에서 정제 공급한 것으로 순도 4N의 분말형이다. 이중에는 ^{57}Fe 동위원소가 92.4% 함유되어 있어 ^{57}Co 을 감마선원으로 하는 Mössbauer 효과 실험에는 적절한 양이다. Fe의 함량은 성장 원료물질 장입시 Fe의 wt%(0-0.46 wt%)를 달리하여 제어하였다. 성장된 시료에 대한 아차이온질량분석(SIMS) 분석으로부터 Fe의 깊이 분포를 조사한 결과 Fe 첨가량이 많은 시료일 수록 더 깊은 분포를 갖고 있었으나 표면에서 대략 5000-6000 Å 이내의 깊이 분포를 하고 있었다.

GaAs내의 Fe의 전하상태를 분석하기 위한 Mössbauer실험은 동위원소 ^{57}Co 을 감마선원으로한 등가속도형 Mössbauer스펙트로미터를 이용하였다. 측정온도는 폐쇄회로 He-가스 냉각장치를 이용하여 저온(18 K)으로부터 실온(300 K) 까지 변화시킬 수 있었다. 시료의 결정성 분석을 위한 Double Crystal X-ray Rocking Curve (DCRC) 실험을 위한 X선은 파장 1.5405 Å의 CuK_{α} 를 이용하여 표준시료로 InSb를 사용하여 실험하였다. 발광특성을 알아보기 위하여 초점거리 75 cm의 단색화 장치를 이용한 PL분광 분석을 하였다. PL 여기광원으로는 5145 Å의 아르곤 레이저를 이용하였다. 파장영역 900 nm 이하에 대하여는 GaAs의 밴드단 근처에서의 발광 특성분석에 유용한 광증배관(PM tube)를 이용하였고, 900 nm 이상의 파장영역에 대하여는 액체질소온도에서 구동하는 Ge검출기를 이용하였다.

3. 실험결과 및 논의

Fig. 1에 Fe가 도프된 GaAs로 부터의 DCRC 측정 결과를 나타내었다. 이 시료는 본 연구에서 사용한 시료들 중에서 Fe의 함량을 가장 많이 첨가(0.46 wt%)하여 성장한 시료이다.

이 그림에서 보면 반치폭이 약 84arcsec의 비교적 좁은 반치폭을 갖는 단일 피크로 나타나 있음을 알 수 있다. 이는 결정성이 우수한 GaAs에서 흔히 관측되는 DCRC 결과로써 결국 Fe가 도프된 애피층과 기판 사이에 도핑에 의한 격자부정합이 없음을 의미한다. 이러한 결과는 본 연구에서 성장한 Fe가 도프되지 않은 시료 및 적은 함량으로 도프된 시료 전체에 걸쳐서 유사한 결과를 나타내었는데, 이로 부터 본 연구에서 성장된

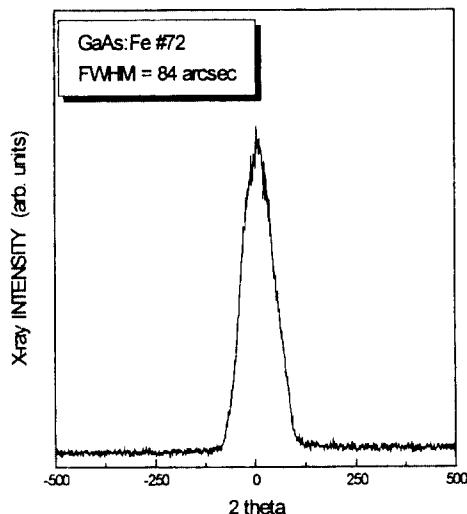


Fig. 1. DCRC result from Fe-GaAs grown by LPE.

시료의 결정성이 비교적 우수하다는 것을 알 수 있었다. 다음의 Fig. 2는 ⁵⁷Fe를 0.46 wt%로 하여 도포한 GaAs에 대해서 열처리 전후 저온 및 실온에서 측정한 Mössbauer스펙트럼이다. 이 그림에서 보면 열처리 전 실온(Fig. 2a)과 저온(Fig. 2b) 모두 사중극자 분열(quadrupole splitting: QS)이 나타나지 않는 단일 공명 흡수선이 형성되어 있음을 알 수 있는데, 이는 Isayev 등[16]이 실험한 결과와도 잘 일치되는 결과이다. 이를 스펙트럼으로부터 최소자승법으로 isomer shift(IS)값을 계산한 결과 저온에서 0.303 ± 0.018 mm/sec 및 실온에서 0.260 ± 0.023 mm/sec의 값을 얻었는데 이는 Fe가 GaAs내에서 주로 3가 이온(Fe^{3+})으로 존재함을 의미한다.

Mössbauer스펙트럼이 단일 피크로 구성되는 현상은 측정온도에 무관하게, 또한 Fe가 함유된 시료에서는 공통적으로 관측되었으며, 다만 측정온도에 따라 IS 값만 미소하게 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 Mössbauer스펙트럼에서 QS가 존재하지 않는다는 것은 원자핵에 작용하는 전기장 기울기가 없다는 것을 의미한다. 이것은 전하들파의 상호작용으로 에너지 변화에 영향을 주지 않는 균일하고 대칭적인 배위구조를 이루고 있음을 짐작하게 한다. 즉, Fe 3가 이온이 Ga자리에 substitutional로 치환되어 들어가 사면체 구조의 대칭분포를 이루었다고 예상할 수 있다.

Fig. 2(c)와 (d)는 Fe가 도포된 GaAs 시료를 갖고 450°C에서 30분간 열처리 한 후 실온 및 저온에서 측정한 Mössbauer스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서도 QS는

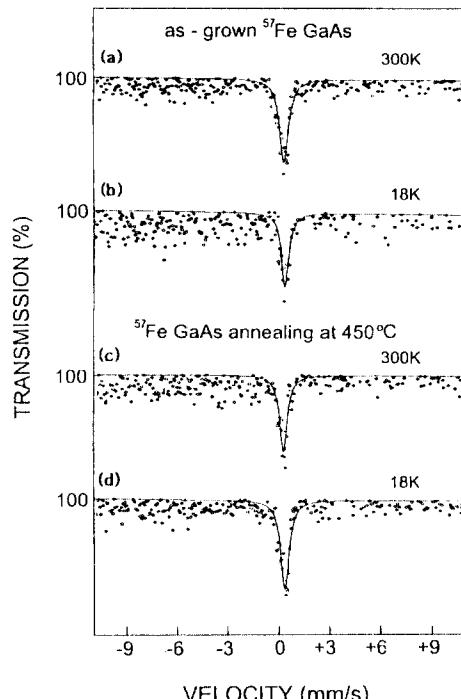


Fig. 2. Mössbauer spectra of Fe-GaAs. From above (a) as-grown/300 K, (b) as-grown/18 K, (c) annealed (450°C-30 min/300 K), and (d) annealed (450°C-30 min/18 K).

나타나지 않고 있음을 알 수 있으며, 계산된 IS 값은 열처리 전보다 약간 작은 값으로 실온에서 0.275 ± 0.018 mm/sec 및 저온에서 0.225 ± 0.029 mm/sec의 값을 얻을 수 있었다. 이는 열처리 효과로 인해 Fe 원자의 이온전하가 증가함에 따라 전자 전하밀도가 증가됨으로 인해 나타난 현상으로 풀이된다. Isayev 등은 고온 장시간의 열처리에 의해 GaAs내에서 상전이 효과를 관측하여 보고한바 있으나[16], 본 연구에서는 열처리 장치상의 한계가 있어 이에 관한 확인은 할 수 없었다.

본 연구에서 성장한 Fe가 침가되지 않은 GaAs 및 Fe가 도포된 GaAs에 대한 밴드단 영역의 10 K에서의 PL 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 보면 전시료에 걸쳐서 1.515 eV, 1.512 eV 및 1.493 eV에서 발광피크를 형성하고 있음을 알 수 있다. 이는 GaAs의 PL에서 검출되는 전형적인 발광현상으로써, 1.515 eV는 자유엑시톤에 의한 발광이고, 1.512 eV는 구속엑시톤에 의한 발광으로써 이와 같이 엑시톤 발광이 나타나는 현상은 본 연구에서 성장된 시료의 광학적 결정성이 우수함을 의미한다고 볼 수 있다. 또한 1.493 eV의 피크

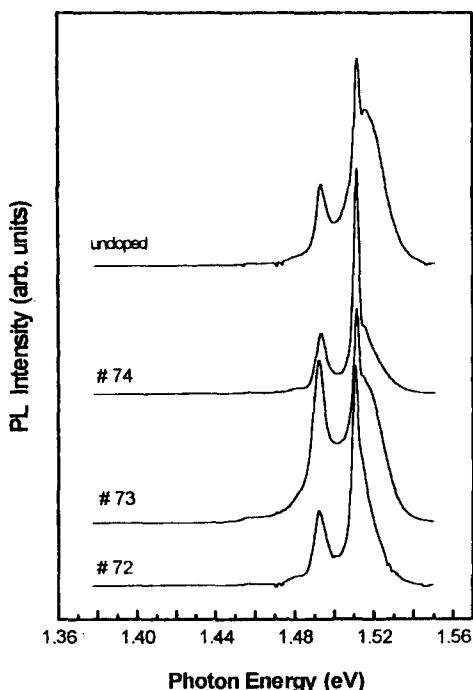


Fig. 3. Band edge PL spectra at 10 K from LPE-grown GaAs species. From above, undoped GaAs, #74(Fe:0.19 wt%), #73(Fe:0.42 wt%), and #72(Fe:0.46 wt%), respectively.

는 탄소 억셉터에 의한 발광으로써 GaAs내에서 탄소는 가장 대표적인 잔류불순물이다. 한편 이 그림에서 보면 Fe 함량이 상대적으로 많은 시료(#72)에서는 자유액시톤 피크가 다른 시료들과는 달리 구속액시톤 피크와 잘 분리되지 않은 형태로 나타나 있음을 알 수 있다.

다음의 Fig. 4는 Fe가 도프된 시료에서 공통적으로 관측된 장파장 영역으로 부터의 10 K에서의 PL 스펙트럼이다. 이 스펙트럼은 Fe를 도프하지 않은 시료에서는 전혀 관측 되지 않던 결과이다. 이 그림에서는 에너지 영역 0.8 eV로 부터 1.4 eV에 걸쳐서 반치폭이 매우 넓은 두 개의 피크가 중첩된 형태로 나타나 있음을 알 수 있다. 이 발광대에 대해 Gaussian 곡선 근사로 두 피크를 분리하여 그 피크에너지를 알아본 결과, 각각의 피크 에너지는 약 0.99 eV 및 1.15 eV 이었다. 이 발광대는 저온 밴드갭에너지로 부터 각각 약 0.52 eV 및 0.37 eV의 준위에 형성된 복사성 재결합중심으로 매우 깊은 준위의 발광대이다. 이중 0.99 eV의 피크는 저온 밴드갭에너지와의 차이가 GaAs내 Fe 중성 억셉터의 이온화 에너지($E_a = E_v + 0.52 \text{ eV}$)와 잘 일치하는 값이다[1,6].

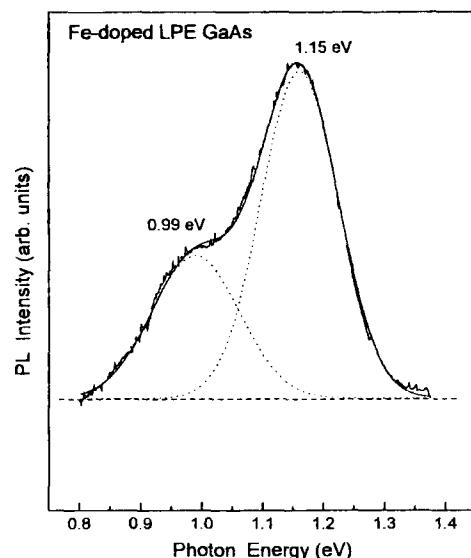


Fig. 4. Low temperature (10 K) deep level PL spectrum from Fe doped GaAs (dashed lines are fitted with Gaussian curve).

앞서 Mössbauer결과로 부터 Fe는 GaAs내에서 주로 +3가의 전하상태로 존재함을 알 수 있었다. 즉, 이는 Fe 가 Ga자리에 들어가서 중성상태를 유지하고 있음을 의미하고, 따라서 이 0.99 eV의 발광은 전도대의 전자가 가 전자대로 부터 0.52 eV 만큼 위에 위치 하여 형성된 중성 Fe 억셉터에 구속된 정공과의 재결합(free-to-bound)에 기인 하는 발광으로 여겨진다. 이 경우 GaAs내에서 중성 억셉터로 있던 Fe^{3+} 는 자유전자를 받아들임으로써 Fe^{2+} 로 전하상태가 변화하며 이온화된 억셉터로 된다.

한편 Fe가 III-V족 화합물반도체에 침가되어 Fe 3가이온 상태로 존재할 경우 Fe^{3+} 전자 배위상 죄와각 배위는 $3d^3$ 가 되며 $3d^3$ 는 결정장(crystal field)의 영향을 받아 그 원자준위가 splitting 되어 ' A_1 '을 기저상태로 하여 ' T_1 '을 최저 여기상태로 하는 이온내 자체 원자분광학적 에너지 준위를 갖게된다. 이때 외부에너지 흡수에 의한 최저 여기상태로 부터 기저상태로의 전이 즉, ' $T_1 \rightarrow A_1$ '은 자발적 복사전이로 물질에 따라 다른 발광 에너지를 갖는다. InP의 경우에는 0.5 eV[10], GaN 및 AlN의 경우에는 1.30 eV[17]로 보고된 바 있고, GaAs의 경우 0.35 eV[11]로 밝혀져 있다. 또한 GaAs내에서 Fe^{3+} 가 내부여기(internal excitation)의해 여기상태가 되면 이온화 상태 Fe^{2+} 가 되며 가전자대에 정공을 남긴다. 이때 이 Fe^{2+} 상태의 원자분광학적 최저 여기상태(T_2') 및 기저상

태(⁵⁷E)는 GaAs에서 각각 가전자대로 부터 1.15 eV 및 0.8 eV 위에 위치한다[11]. 한편 Fe³⁺ 상태 및 Fe²⁺ 상태 각각의 여기상태로 부터 기저상태로의 전이는 내부전이(3d-shell intertransition)로써 이때 방출되는 복사에너지 는 약 0.3 eV 부근에서 내부전이 고유의 강한 선스펙트럼의 형태로 피크를 보이는데 이는 본 연구에서와 같이 통상적인 PL 측정방법으로는 분광범위가 크게 벗어나 있어 검출 할 수 없으며, 밴드갭 에너지 이하의 여기에너지에 의한 흡수스펙트럼 및 PLE 실험으로 또는 FTPL법으로 관측가능하다. Tang 등은 Fe³⁺으로부터 Fe²⁺로의 광이온화 과정은 $h\nu > 0.6$ eV정도 이면 관측할 수 있다고 발표한 바 있다. 본 연구에서 관측된 Fig. 4의 PL은 여기에너지(>E_s), 피크의 선폭 및 에너지등으로 볼때, 위와 같은 Fe 이온 자체내의 내부전이에 기인한 발광으로 볼 수는 없다.

이상의 논의를 바탕으로 1.15 eV의 발광은 Fe³⁺의 상태가 광여기 이온화에 의하여 전하상태 변환(charge transfer)을 일으키어 Fe²⁺ 상태로 되고, 이 Fe²⁺의 원자분 광학적 에너지준위인 ³T₂(E_s+1.15 eV)로부터 가전자대의 정공과의 재결합에 기인 하는 발광일 가능성성이 있다. 그러나 Fig. 4의 피크의 세기에서 1.15 eV의 발광이 0.99 eV의 발광보다 월등히 크게 나타났다는 점과 Mössbauer 스펙트럼에서 Fe가 주로 3가이온 형태로 존재한다는 결과를 비추어 보면 이 1.15 eV의 발광이 단순히 Fe²⁺에 기인된 발광이라고 단언하기 보다는 도핑되어 들어간 Fe 불순물과 관련된 또다른 복사성 defect center로부터의 발광일 가능성도 전혀 배제할 수는 없다. 결국 0.99 eV 및 1.15 eV 발광의 근원은 모두 내부전이에 의한 것이라기 보다는 밴드갭내에 형성된 Fe 억셉터와 관련된 두개의 깊은 준위를 반영하는 발광이라고 판단된다. 이에 대한 발광기구의 좀더 명확한 해석은 앞으로 더 연구되어야 할 과제라고 본다. Eaves 등은 Fe가 첨가된 InP의 PL연구에서 본 연구에서의 결과와 유사한 특징을 갖는 발광대를 관측하였고 그들도 이 발광대를 밴드갭내에 형성된 simple Fe 억셉터에 의한 발광이라고 발표한바 있다[18].

4. 결 론

본 연구에서는 GaAs내에서의 Fe의 이온상태 및 발광 특성을 조사하기 위하여 LPE 법으로 Fe가 도프된 GaAs를 성장하여 이의 특성을 조사 연구하였다. Mö-

ssbauer효과 실험으로부터 단일 피크로 구성된 흡수스펙트럼을 관찰할 수 있었고, 이로부터 IS를 계산한 결과 GaAs내의 Fe의 전하상태는 주로 +3가 이온으로 존재함을 알았다. 이는 Fe가 Ga 자리로 들어가 substitutional (Fe_{Ga}³⁺)로 존재하며 사면체구조의 대칭적 분포를 하고 있음을 의미한다. Fe가 도프된 GaAs의 PL로부터 전형적인 GaAs 시료에서 관측되는 밴드단 발광이외에 0.99 eV 및 1.15 eV의 반치폭이 큰 독특한 발광대를 관측할 수 있었다. 이는 Fe 억셉터와 관련된 두 개의 깊은준위의 복사성 재결합 중심이 GaAs내에 형성되어 있음을 의미한다.

참고문헌

1. R. W. Haisty and G. R. Cronin, *Physics of Semiconductors*, Dunod press, Paris, 1964, p. 1161.
2. C. J. Nuese, J. J. Gannon, R. H. Dean, H. F. Gossenberger, and R. E. Engstrom, Solid State Electron. **15**, 81 (1972).
3. E. M. Omel'yanovsky and V. I. Fistul, *Transition Metal Impurities in Semiconductors* (Adam Hilger Ltd., Bristol 1984).
4. M. Hamera, W. Walukiewicz, D. D. Nolte, and E. E. Haller, Phys. Rev. **B39**, 10114 (1989).
5. C. Delarue, M. Lannoo, and G. Allan, Phys. Rev. **B 39**, 1669 (1989).
6. R. S. Tang, S. B. Saban, J. S. Blakemore, and M. L. Gray, J. Appl. Phys. **73**, 7416 (1993).
7. J. Osawa, M. Nakamura, Y. Nekado, M. Migitaka, and N. Tsuchida, Jpn. J. Appl. Phys. Part2-**34**, L600 (1995).
8. A. M. Hennel, in *Semiconductors and Semimetals Vol. 38*, ed. E. R. Weber, Academic Press, 1993, p. 191.
9. A. Juhl A. Hoffmann, D. Bimberg, and H. J. Schulz, Appl. Phys. Lett. **50**, 1292 (1987).
10. K. Pressel, G. Bohnert, A. Dornen, B. Kaufmann, J. Denzel, and K. Thonke, Phys. Rev. **B47**, 9411 (1993).
11. K. Pressel, G. Ruckert, A. Dornen, and K. Thonke, Phys. Rev. **B46**, 13171 (1992).
12. J. Osawa, N. Hasimoto, and M. Nigita, Jpn. J. Appl. Phys. Part2-**32**, L1066 (1993).
13. G. L. Catchen, J. M. Adams, J. Fu, and D. L. Miller, Hyperfine Interactions **97/98**, 193 (1996).
14. G. N. Belozerske, *Mössbauer Studies of Surface Layers*, Elsevier, 1993.
15. C. E. C. Wood, in *The Technology and Physics of*

- Molecular Beam Epitaxy* ed. E. H. C. Parker, Plenum Press, NY and London, 1985, p. 75.
16. V. V. Isayev, V. F. Masteov, D. N. Nasledov, and V. K. Yermarkin, Sov. Phys. Solid Physics **16**, 1342 (1975).
17. J. Bauer, K. Maier, M. Kunzer, U. Kaufmann, and J. Schneider, Appl. Phys. Lett. **65**, 2211 (1994).
18. L. Eaves, A. W. Smith, M. S. Skolnick, C. R. Whitehouse, and B. Cockayne, in *Semi-insulating III-V Materials Evian 1982*, ed. M. E. Sherif, Shiva Pub. Ltd., 1982, p. 199.