

# 황처리된 GaAs 표면의 Photoreflectance에 관한 연구

논문  
8-4-4

## A Study on Photoreflectance of GaAs Surface Treated with Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O

이정열\*, 김인수\*, 배인호\*, 김말문\*, 김규호\*\*

(Jung-Yeul Lee, In-Soo Kim, In-Ho Bae, Mal-Moon Kim, Kyoo-Ho Kim)

### Abstract

The surface of GaAs was treated by using the 0.1M solution of Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O. The passivation of the surface in this sample was investigated by the photoreflectance(PR) experiment.

The surface electric field(E<sub>s</sub>) and built-in voltage(V<sub>bi</sub>) discussed from Franz-Keldysh oscillation of PR signals. The density of surface states and Fermi level of GaAs treated with Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O for 40min were determined 1.61×10<sup>12</sup>cm<sup>-2</sup> and 0.73eV. These values were about 15 and 10% smaller than those in untreated sample.

**Key Words(중요 용어)** : Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O(황화 나트륨 수용액), Fermi level(Fermi 준위), Passivation, Surface state density(표면상태밀도)

### 1. 서 론

GaAs는 큰 이동도와 포화 표동전류를 얻을 수 있으므로 고속 소자에 이용될 수 있는 반면, Si에 비해 전하를 띠는 많은 결함(defect) 즉, 반대자리(antisite), 빈자리(vacancy) 및 dangling bond 등이 존재하기 때문에 표면상태밀도(surface state density: Q<sub>ss</sub>)가 높고, Fermi 준위가 띠간격 에너지 내에 강하게 pinning되어 있다<sup>1-3)</sup>. 따라서 이런 pinning을 방지하기 위한 방법으로는 시료를 초고진공 내에 보관하거나 또는 표면에 화학적 처리 및 이온 주입 등으로 passivation 층을 형성시켜 표면상태밀도를 감소시키는 연구가 많이 진행되고 있다<sup>4)</sup>. 한편 GaAs의 표면을 passivation시키는 방법으로는 SiO<sub>2</sub> 또는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등의 절연막을 증착하는 방법이 시도되었으나, Si처럼 우수한 표면 passivation 방법이 알려져 있지 않은 실정이다. 최근에 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 용액을 사용한 황처리 방법이 GaAs의 표면을 passivation시키는데 매우 효과적인 것으로 보고되었으며, 황처리시킨 GaAs를

소자로 제작하여 전기 및 광학적 특성을 조사한 결과, 매우 우수한 특성이 나타남이 보고되었다<sup>5-6)</sup>. 이때 전기적 특성은 전류-전압(current-voltage) 및 정전 용량-전압(capacitance-voltage)<sup>3)</sup>으로 조사하였으며, 광학적 특성은 X-선 광전자 분광학(X-ray photoelectron spectroscopy)<sup>7)</sup> 및 광발광(photoluminescence)<sup>8)</sup> 방법 등으로 조사하였다. 그러나 광변조 분광학(photoreflectance)에 의한 방법으로 황처리시킨 시료의 특성을 조사한 것은 미약한 실정이다.

본 연구에서는 horizontal Bridgman(HB)법으로 Si(1×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>)이 첨가된 GaAs를 0.1M-황화 나트륨 수용액(Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O)으로 표면 처리시킨 후, 시료의 특성을 PR 실험으로 조사하였다. PR 신호의 Franz-Keldysh oscillation(FKO) 임계점 에너지와 위치수로부터 시료의 표면전장(E<sub>s</sub>) 및 내부전압(built-in voltage: V<sub>bi</sub>)을 얻었으며, 이들로부터 표면상태밀도(Q<sub>ss</sub>) 및 Fermi 준위(E<sub>f</sub>)를 결정하였다. 그러나 FKO 피크가 관측되지 않은 경우에는 내부전압의 상대적인 변화에 의해 Q<sub>ss</sub> 및 E<sub>f</sub>를 계산할 수도 있다. 따라서 40분간 황처리시킨 GaAs 시료의 Q<sub>ss</sub>와 E<sub>f</sub>를 내부전압의 상대적인 변화를 사용하여 계산한 결과, 각각 1.61×10<sup>12</sup>cm<sup>-2</sup> 및 0.73eV였으며, 이 값들은 황처리 전 시료에 비해 각각 약 15%와 10%정도 감소함을 알았다.

\* : 영남대학교 물리학과

\*\* : 영남대학교 금속공학과

접수일자 : 1995년 4월 15일

심사완료 : 1995년 5월 30일

### 2. 실험

본 연구에서 사용된 시료는 HB법으로 성장된 (100) GaAs(Si:  $1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ )을 사용하였다. 시료를  $3 \times 3 (\text{mm}^2)$ 으로 자른 다음, trichloroethylene, acetone, methanol 및 탈이온수의 순으로 각각 5분간 세척하였다. 세척된 시료는 온도  $60^\circ\text{C}$ 로 고정시킨 항온 장치(water bath)에서 10, 20, 40, 60 및 120분간 0.1M-황화 나트륨 수용액( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )으로 시료의 표면을 황처리시킨 후, 즉시  $\text{N}_2$  가스로 건조시켰다. 그리고 본 시료의 PR 실험은 열처리 온도 ( $250 \sim 500^\circ\text{C}$ ), 에칭에 의한 시료의 두께 및 온도 변화 ( $80 \sim 380\text{K}$ )에 따라 수행하였다.

PR 측정시 변조 광원과 probe 빔은 각각 He-Ne 레이저( $6328\text{\AA}$ )와 텅스텐 광원( $500\text{W}$ )을 사용하였다. 그리고 변조 주파수로는 광단속기를 이용하여  $1.1\text{kHz}$ 로 하였으며, 이를 초점 거리가  $0.25\text{m}$ 인 분광기(Spex 270M)를 통해 나온 단색화된 빛을 시료에 입사시켰다. 시료의 상대 반사율 측정시 외부의 빛을 차단시키기 위하여 암상자, 그리고 시료에서 산란된 레이저 광을 여과시키기 위하여 적외선 필터를 사용하였다. 단색화된 빛의 파장을 에너지로 환산하여 x축에 나타내었고, 시료로부터의 신호는 Si photodiode(p-i-n형)로 검출하여 lock-in amplifier (EG & G PAR 5209)로 증폭한 값을 y축으로 하여 컴퓨터로 기록하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 Si이 첨가된 GaAs 시료를 황처리 전과 후의 실온에서 측정한 PR 스펙트럼을 나타내었다. 이때 측정 조건은 변조 빔의 세기와 주파수는 각각  $1\text{mW}$  및  $1.1\text{kHz}$ 로 하였다.

그림 (a)에서는 황처리를 시키지 않은 GaAs 시료의 PR 스펙트럼으로써 약  $1.40\text{eV}$  부근에서 지배적인 피크가 관측되었다. 이는 band to band( $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ ) 전이<sup>9)</sup>에 의한 피크이며, 신호의 평탄 인자  $\Gamma$ 는 약  $110\text{meV}$ 였다. 이 피크의 에너지보다 큰 영역에서 4개의 피크가 관측되었는데, 이 피크들은 FKO에 의한 피크들로서 시료 내에 첨가된 불순물로 인하여 나타난 것이다. 그림 (b)는 온도  $60^\circ\text{C}$ 에서 40분간 황처리시킨 시료에 대한 PR 스펙트럼을 나타낸 것으로 주된 피크는 표면 처리를 하지 않은 시료와 같은 위치에서 관측된 반면, 신호의 세기가 약 3.5배 감소되어 관측되었으며, FKO 피크는 거의 사라졌다. 이는 시료의 표면에 존재하는 전하를 띤 결함들이 황처리

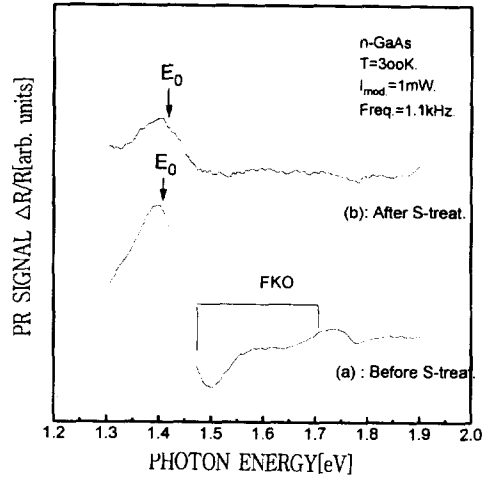


그림 1. 황처리 전과 후 실리콘이 첨가된 갈륨비소로부터 실온에서 얻은 PR 스펙트라.

Fig. 1. PR spectra obtained at 300K from Si-doped GaAs before and after S-treatment..

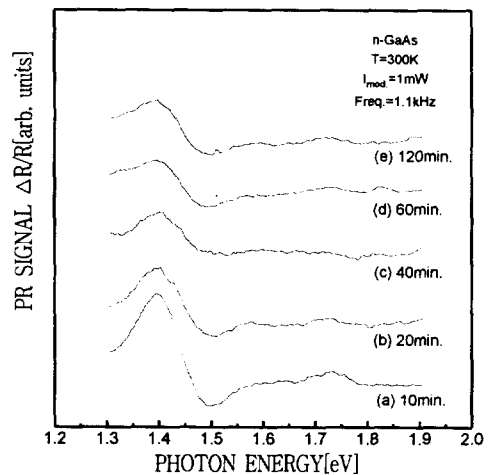


그림 2. 황처리시킨 갈륨비소의 실온 PR 스펙트라.

Fig. 2. PR spectra measured at 300K of S-treated GaAs.

[10-11]에 의해 passivation되어 표면상태밀도를 감소시켜 띠 힘이 황처리 전에 비해 적게되어 주된 피크의 신호 세기가 감소됨과 동시에 FKO 피크는 띠 가장자리로 와해되면서 사라진 것이다. 이 피크들을 Aspnes 식<sup>[12]</sup>으로부터 fitting한 결과, 임계점 에너지가  $1.399\text{eV}$ 로서 이 값은 실험에서 얻은  $1.40\text{eV}$ 와 잘 일치하였

다. 그러나 표면에서 형성되는 전장의 세기에 비례하는 평탄 인자  $I$ 의 값은 거의 변하지 않았다.

그림 2는 황처리 시간(10~120분)을 변화시켜 표면 처리한 GaAs 시료를 실온에서 측정된 PR 스펙트럼을 나타내었다.

황처리 시간이 길어짐에 따라 PR 신호의 세기는 점차로 감소하는 경향을 보이며, FKO 피크는 황처리 시간이 40분 이상에서는 소멸되었다.

황처리 시간 변화에 따른 띠틈격 에너지( $E_0$ )의 진폭( $\Delta R/R$ ) 크기를 나타내면 그림 3a와 같다.

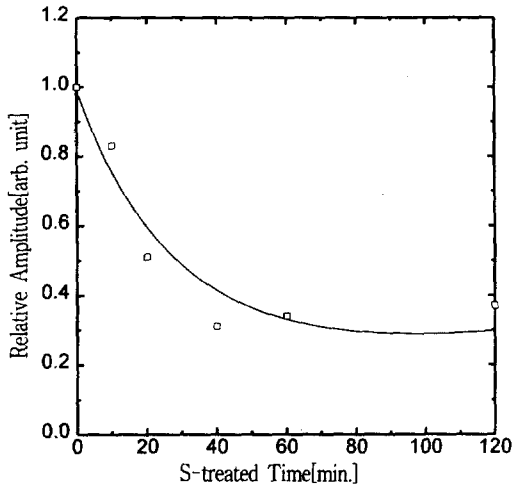


그림 3a. 그림 1과 2에서 보여진 PR 스펙트라의 PR 세기 변화.

Fig. 3a. PR intensity variation of the PR spectra showed in Fig. 1 and 2.

한편 시료의 띠틈격 에너지와 표면 전장은 다음 식을 사용하여 구할 수 있다.

$$E_j = \hbar\Omega(F_j) + E_{\text{gap}}, \quad j = 0, 1, 2, 3. \quad (1a)$$

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

여기서  $E_j$ 는 FKO의 임계점 에너지,  $\hbar\Omega$ 는 계의 섹동 특성 에너지,  $F_j$ 는 FKO 피크의 위치수이며, 그리고  $E_{\text{gap}}$ 는 띠틈격 에너지를 나타낸다. 그림 2에서 나타난 FKO 피크로부터 식 (1)의  $F_j$  변화에 따른  $E_j$  관계<sup>13-14)</sup>를 나타내면 그림 3b와 같다.

그림에서 절편은 띠틈격 에너지이고, 기울기는 계의 섹동 특성 에너지를 나타내므로 그 값들을 요약하

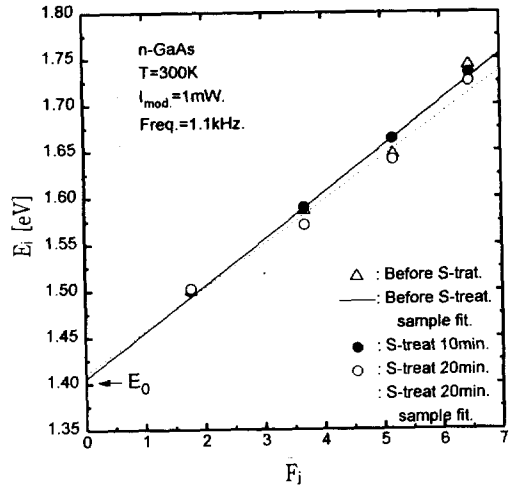


그림 3b. 황처리 시간 변화에 따른 PR 스펙트라에서  $E_j$ 와  $F_j$  사이 관계.

Fig. 3b. Relationship between FKO peak energy  $E_j$  and  $F_j$  in PR spectra of the various S-treated times.

면 표 1과 같다.

일반적으로 GaAs는 표면에 존재하는 전하를 띠는 많은 표면 상태들로 인해 표면 Fermi 준위가 강하게

표 1. 황처리 시간 변화에 따른 PR 스펙트라에서  $E_j$ 와  $F_j$  사이 관계로부터 구한 값

Table 1. Values from relationship between FKO peak energy  $E_j$  and  $F_j$  in PR spectra of the various S-treated times.

S-treated times [min.]	Band gap energy $E_0$ [eV]	Surface electric field $E_s$ [ $\times 10^5$ V/cm]	Characteristic energy $\hbar\Omega$ [meV]
untreated	1.405	2.723	49.86
10	1.409	2.703	49.62
20	1.410	2.465	46.66

pinning되어 있다. 이러한 pinning은 전도대와 가전자대를 표면에서 휘게 하며 불순물이 많이 첨가된 시료의 경우에는 표면 근처에 형성되는 전하 공핍층의 폭이 좁아지고, 시료의 표면과 내부의 Fermi 준위 에너지 차이가 크기 때문에 띠틈 격이 커져 표면전장이 강하게 형성된다. 표 1에서 본 바와 같이 띠틈격 에너지

는 황처리 전의 시료에 비해 20분까지 다소 증가하는 반면, 표면전장은 감소하였다. 이는 시료의 표면 부근에 존재하는 가전자대 hole이 황처리를 거치면서 반대 자리와 결합함으로써 표면상태밀도가 줄어들어 표면 전장이 감소된다. 따라서 이러한 현상으로부터 황처리 시 표면 Fermi 준위의 pinning 정도가 약해졌음을 알 수 있다.

그리고 공핍된 공간전하영역(surface charge region : SCR)에서 표면전장과 내부전압( $V_{bi}$ )의 관계를 나타내면 식 (2)와 같다<sup>[13,15]</sup>.

$$(E_s)^2 = \left(\frac{2eN}{\epsilon_s}\right)(V_{bi} - \frac{kT}{e}) \quad (2)$$

여기서  $N$ 은 불순물 농도, 매질의 유전률은  $\epsilon_s = k\epsilon_0$ 로서 GaAs 시료의 경우 유전 상수( $k$ )의 값은 12.5이다. 그러나 PR 측정에서 FKO 피크가 관측되지 않는 경우의 내부전압은 식 (3)에 표현된 것처럼 내부전압의 상대적인 변화 즉, 황처리에 의한 표면전장의 변화와 식 (2)에서 계산된  $V_{bi}$ 의 차이로부터 구할 수 있다.

$$\frac{\Delta V_{bi}}{V_{bi}} = \frac{(V_{bi}' - V_{bi})}{V_{bi}} \quad (3)$$

여기서  $V_{bi}'$  및  $V_{bi}$ 는 각각 황처리 후와 전의 내부전압을 의미하며, 식 (3)으로부터 40분간 황처리시킨 시료와 황처리 전 시료의  $\Delta V_{bi}/V_{bi}$ 는 약 16.4%의 값을 얻었다. 또한 시료의 표면상태밀도를 식 (4)에 의해 얻을 수 있다.

$$Q_{ss}(Q_{sc}) = qN_d W \\ = \sqrt{2q\epsilon_s N_d (V_{bi} - \frac{kT}{e})} \quad [C/cm^2] \quad (4)$$

계산 결과, 황처리 전과 황처리를 20 및 40분간 시킨 후의 표면상태밀도는 각각  $1.88 \times 10^{12}$ ,  $1.70 \times 10^{12}$  및  $1.61 \times 10^{12} cm^{-2}$ 로써 표면상태밀도가 각각 약 10%와 15%정도 감소하였다. 황처리에 의한 passivation은 전도대를 향한  $E_F^*$ 의 이동을 나타내는  $\Delta E_F^*$ 의 부호는 두 가지 가능성을 가진다는 것을 Hasegawa 등<sup>[16]</sup>이 제안하였다. 본 연구에서는 (-)값으로 n형 시료 표면의 Fermi 에너지( $E_F^*$ ) 위치를 충만된 역셉터성(acceptor-like) antibonding 상태와 이온화된 도우너 사이 전하 균형에 의해 결정할 수 있으며,  $\Delta E_F^*$  값은 약 0.07eV였다. 따라서 불순물 농도가 약  $10^{16} \sim 10^{17} cm^{-3}$  일 때, n형인 경우는 가전자대의 가장자리로부터 약 0.75eV, p형인 경우는 0.5eV<sup>[17-18]</sup>로 보고되었으나 본

시료는 불순물 농도가 높기 때문에 0.80eV를 가정하여 계산하였다. 그 결과 표면 Fermi 준위의 에너지 값 0.73eV를 얻었다.

그림 4a는 황처리시킨 시료의 열적 효과를 조사하기 위하여 120분간 황처리시킨 후 온도 250~500°C 범위의 아르곤 분위기에서 5분간 face-to-face법으로 열처리시킨 시료들의 PR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

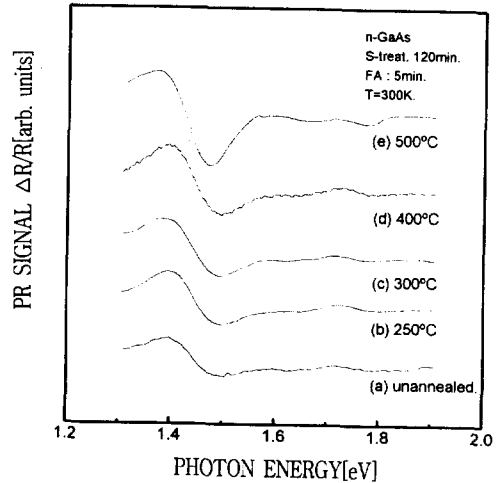


그림 4a. 120분간 황처리시킨 갈륨비소를 250, 300, 400 및 500°C에서 5분간 열처리 한 후 실온에서 측정한 PR 스펙트라.

Fig. 4a. PR spectra at 300K obtained after furnace annealing at 250, 300, 400, and 500°C for 5min in S-treated GaAs for 120min.

열처리 온도를 증가시킴에 따라 PR 신호의 세기는 점차 증가하는 경향을 보였다. 이는 황처리를 통해 표면에 있는 전하를 띠는 결합 즉, 반대 자리, 빈자리 및 dangling bond 등과 결합된 황이 열처리에 의해 해리되었기 때문이다. 그리고 열처리 온도에 따른 진폭비의 변화를 표면 처리하지 않은 시료의 진폭과 함께 나타내면 그림 4b와 같다.

그림과 같이 황처리 전에 비해 황처리 후의 진폭비는 약 35%정도 감소된 반면, 열처리 후 열처리 온도가 증가함에 따라 회복 현상이 현저하게 나타났으며, 열처리 온도가 500°C에서는 약 90%정도 회복되었다. 이는 황처리 전 시료의 열처리에 따른 경과와 유사한 특성을 보이고 있다.

그림 5는 40분간 황처리시킨 시료의 에칭에 따른 PR 스펙트럼을 나타내었다. 에칭시 용액은  $H_2SO_4$ :

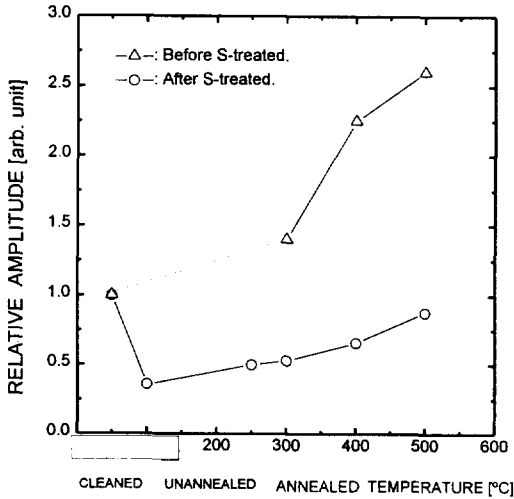


그림 4b. 120분간 황처리시킨 갈륨비소에 대한 열처리 온도에 따른 PR 스펙트라의 진폭비의 변화.

Fig. 4b. Variation of the amplitude of PR spectra in S-treated GaAs for 120min. as a function of annealing temperature.

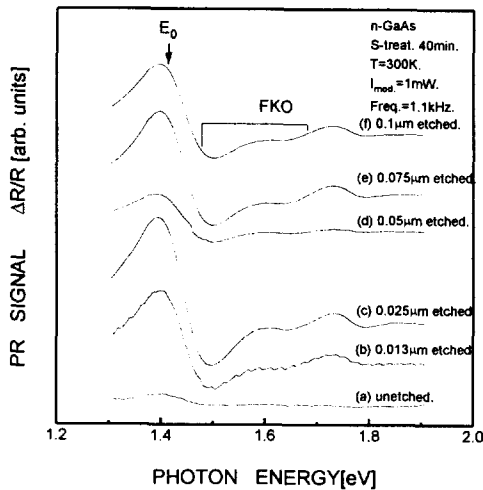


그림 5. 40분간 황처리시킨 갈륨비소에 대한 에칭에 따른 PR 스펙트라의 변화.

Fig. 5. Variations of PR spectra in terms of etching of S-treated GaAs for 40min.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O(6:1:1)을 사용하였으며, 에칭 시간을 5, 10, 20, 30 및 40초로 하였다. 이때 이 용액의 에칭률은 25Å/sec 정도였으며, 에칭된 두께는 130, 250, 500, 750 및 1000Å였다.

그림과 같이 에칭 전 시료(a)의 PR 신호의 세기를

1로 기준하면 (b), (c), (d), (e) 및 (f)는 각각 10, 15.3, 3.6, 12 및 9.7이었다. 그리고 그림 1에서 관측된 신호의 세기와 (a)와 (d)의 신호 세기가 거의 일치하는 것으로 보아 황 층은 0.05μm 미만임을 알 수 있다. 특히 약 10meV 정도의 임계점 에너지 변화가 0.05μm 미만에서 생겼으며, 이 이상에서는 변화가 없었다. 또한 황처리 전 시료의 에칭시 나타나는 스펙트럼 변화와 잘 일치하였다. 이는 Shin 등<sup>[5, 19-22]</sup>이 보고한 것과 같이 황처리 후 GaAs 표면에는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화막 및 원소 상태의 As이 대부분 제거되고 Ga-S 및 As-S와 같은 화학 결합으로 형성된 한층(monolayer) 정도의 황 층이 20초 에칭시켰을 때 완전히 제거되어 황처리 전 시료의 상태로 회복되었기 때문이다.

그림 6은 황화 나트륨 수용액에 40분간 표면 처리시킨 시료의 온도 의존성을 조사하기 위하여 온도 80~380K 범위에서 측정된 PR 스펙트럼을 나타내었다.

측정 온도를 380K에서 80K로 감소시키에 따라 관측된 PR 신호는 고 에너지쪽으로 이동한 반면, 신호

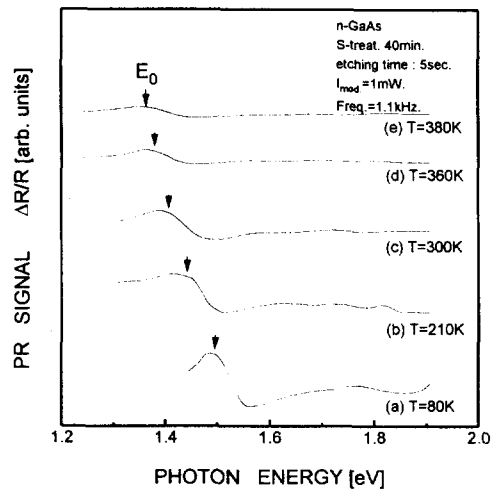


그림 6. 40분간 황처리시킨 갈륨비소에 대한 온도 의존성.

Fig. 6. Variation of PR spectra of S-treated GaAs for 40min measured at (a)80K, (b)210K, (c)300K, (d)360K, and (e)380K.

의 세기는 증가하였다. 온도가 감소함에 따라 GaAs 시료의 결정 격자 수축이 원자간의 결합을 강화시켜 띠간격 에너지를 증가시켰기 때문에 PR 신호가

고 에너지로 이동하였으며<sup>23)</sup>, 황처리 전 시료와 달리 표면 전장의 감소보다는 광흡수 효율이 크기 때문에 신호의 세기가 감소하였다. 그러나 황처리 후 평탄 인자 값은 거의 변화가 없었으므로 황처리가 시료 내부의 결정성에는 영향을 주지 못함을 알 수 있었다.

그림 7은 그림 6에서 (A)띠간격 에너지 및 (B)상대적인 진폭비를 측정 온도의 함수로 나타내었다.

그림 (A)에서 실선은 Thourmond 식<sup>24)</sup>을 이용하여 나타낸 것이고, 원 및 사각형의 표시는 황처리 전 및 후의 각 측정 온도에 대한 띠간격 에너지를 나타낸 것이다. 특히 황처리시킨 시료의 각 측정 온도에 따른 띠간격 에너지는 처리 전보다 약 10meV 정도의 차이를 보였지만 Thourmond 식을 만족하고 있다. 이는 황처리를 통해 시료 표면에서의  $\Delta E_{opt}^*$ 의 감소를 뜻하는 것으로 표면상태밀도의 감소로 광흡수에 의한 띠간격 에너지 변화가 약해졌기 때문이다. 그림 (B)에서 상대적인 진폭비는 300K을 1로 기준하였을 때 80K, 210K, 360K 및 380K는 각각 1.8, 1.3, 0.5 및 0.4였다. 즉, 측정 온도가 증가할 수록 상대적인 진폭비가 감소함을 보였는데, 이는 상온 이상에서 시료가 열적으로 더 민감하게 활성화되는 것으로 사료된다.

### 5. 결 론

본 연구는 horizontal Bridgman(HB)법으로 성장된 n-GaAs를 온도 60°C로 고정시킨 항온 장치에서 10, 20, 40, 60 및 120분간 0.1M-황화 나트륨 수용액(Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O)으로 시료의 표면을 황처리시킨 후, PR 측정으로부터 시료의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 황처리 시간을 증가시키에 따라 PR 신호의 세기가 감소하다가 황처리 시간이 40분 이상부터는 포화되었으며, 주된 피크의 에너지보다 큰 영역에서 관측된 4개의 FKO 피크는 사라졌다. 이는 표면상태밀도의 감소로 Fermi 준위의 pinning이 약해졌기 때문이다.
2. GaAs 시료를 40분간 황처리시킨 후의 표면상태밀도 및 Fermi 준위는 내부전압의 상대적인 변화에 의해 계산한 결과, 각각  $1.61 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 와 0.73eV 값을 얻었다. 이는 황처리 전에 비해 각각 약 15%와 10%정도 감소함을 알았다.
3. 황처리 전과 후 시료의 열처리 효과는 유사한 특성을 보였지만, 온도 500°C에서 열처리를 수

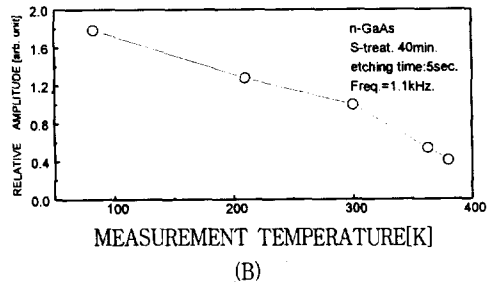
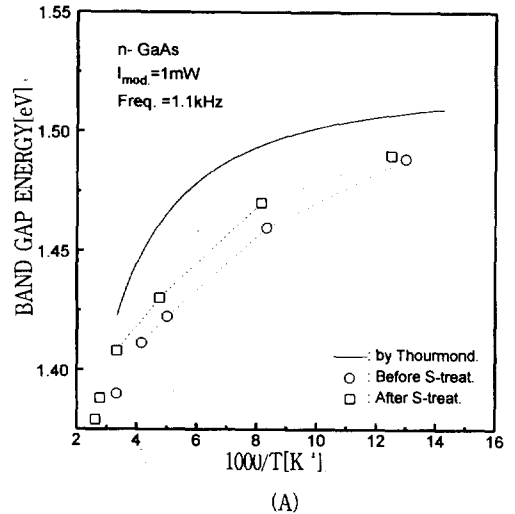


그림 7. 40분간 황처리시킨 갈륨비소에 대한 (A)띠간격 에너지와 (B)상대적인 진폭비 변화.

Fig. 7. Variation of (A)the band gap energy and (B)relative amplitude of PR spectra of S-treated GaAs for 40min measured at (a)80K, (b)210K, (c)300K, (d)360K, and (e)380K.

행했을 때 PR 신호의 세기가 약 90% 정도 회복되는 현상을 보았다.

4. 40분간 황처리시킨 시료의 에칭된 두께에 따른 변화를 통해 약 500Å 정도의 황 층을 형성함을 알았으며, 황처리 수행이 시료 표면의 passivation과 에칭 효과를 가진다는 것을 알았다.
5. 황처리시킨 시료의 측정 온도에 따른 변화를 통해 표면상태밀도의 감소때문에 광흡수에 의한 띠간격 에너지 변화가 약해짐을 알았으며, 측정 온도가 증가함에 따라 상대적 진폭비가 감소함을 알았다.