

Se/NH₄OH 용액으로 처리시킨 n-GaAs의 Photoreflectance에 관한 연구



A Study on Photoreflectance of n-GaAs Treated with Se/NH₄OH Solution.

김근형*, 김인수*, 이정열*, 이동건*, 배인호*, 박성배**

(Geun-Hyoung Kim, In-Soo Kim, Jung-Yeul Lee, Dong-Kun Lee, In-Ho Bae and Sung-Bae Park)

Abstract

The passivation of n-GaAs(100) surface has investigated by photoreflectance(PR). The surface of the sample was treated with the 0.001 N solution of Se/NH₄OH. After the surface treatment, the samples were annealed between 400 to 700 °C in a N₂ atmosphere for 10 min. The intensity of PR signal and period of Franz-Keldysh oscillation(FKO) gradually decreased as the annealing temperature increased. The surface electric field(E_s) of the sample annealed at 600 °C is obtained 1.34×10⁵ V/cm. This value is 1.97 times less than that of unannealed sample. It has found that the passivation of surface occurred when the surface of the sample had been treated with Se/NH₄OH solution and annealed from 500 to 600 °C. This result could be due to activation of elemental Se on the surface. It has also found that the elemental Se of the surface diffused about 100 Å into the bulk GaAs when Se-treated sample was annealed at 600 °C.

Key words(중요용어) : Se/NH₄OH solution(셀레늄/수산화암모늄 수용액), Passivation, Surface state density (표면상태밀도), Surface electric field(표면전기장).

1. 서 론

III-V족 화합물 반도체는 띠틈격 에너지(E₀) 내에 전하를 띠고 있는 많은 상태들이 존재하기 때문에 페르미 준위(E_f)가 띠틈격 에너지 중간 영역에 pinning되어 있다는 것이 잘 알려져 있다.¹⁾ 그러나 이 상태들은 반도체의 결정학적 방향과는 무관하지만, 소자의 동작을 저하시키는 원인이 된다.²⁾ 이러한 원인을 해결하기 위해서는 표면상태밀도(surface state density)을 감소시켜 띠틈격 내에 pinning되어 있는 페르미 준위의 위치를 조정해야만 한다. 그래서 여러 가지 방법으로 반도체의 표면^{3, 4)} 및 계면^{5, 6)}에서 passivation 연구가 많은 연구자들에 의해 수행되어 왔다. 특히 sulfur(S)나 selenium(Se)에 의한

passivation이 관심사가 되어왔으며, 이 원소들로 표면을 처리하면 반도체 소자의 전기 및 광학적 성질이 매우 향상된다고 Sandroffer 등^{2, 4)}과 Tsuchiya 등⁷⁾이 연구 보고하였다. 특히 이들이 측정한 방법은 capacitance voltage(C-V) 및 current voltage(I-V)의 전기적 방법과 photo-emission spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), scanning tunneling microscopy(STM) 및 Raman spectroscopy 등의 광학적 측정법들로 연구하였지만, 본 연구에서 사용한 방법인 비접촉, 비파괴적이며 또한 표면상태에 민감히 변화하는 신호를 가지는 photoreflectance(PR)로 표면 passivation을 밝히는 연구는 아직 보고된 바가 없다. 그리고 Se가 S보다 Ga이나 As과 화학적으로 결합력이 더 세기 때문에¹⁸⁾ Se로 표면을 처리시켰을 때는 S로 처리시킨 경우보다 시료의 표면이 산화에 더 안정하므로 Se에 의한 표면 passivation에 관해 연구가 관심사가 되었다. 따라서 Se로 표면처리 방법에는 진공증착을 시키거나⁴⁾, 진공증착 후, 온도 500 ~ 600 °C에서 열처

* : 영남대학교 물리학과

** : 대구대학교 물리학과

접수일자 : 1997년 3월 28일

심사완료 : 1997년 5월 30일

리하는 방법이 있으며⁹⁾, 좀더 편리하게 용해제를 이용한 방법이 있다^{10, 11)}.

본 논문에서는 horizontal-Bridgman(HB)법으로 성장된 Si이 고농도로 첨가된 n-GaAs(100)를 0.001 N의 Se/NH₄OH 용액으로 10분간 표면을 처리하여 300 K에서 photoreflectance(PR) 측정으로 Se에 의한 표면 passivation을 알아보았다. 그리고 표면처리시킨 시료를 온도 400 ~ 700 °C 범위에서 10분 및 온도를 500 °C로 고정하고 시간을 5 ~ 60분으로 변화시켜 열처리(furnace annealing : FA)를 수행한 후, 열처리에 의하여 Se가 표면에서 활성화되는 정도 즉, passivation의 양상을 밝혔다. 특히 온도 600 °C에서 10분간 열처리시킨 시료를 H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O(6:1:1) 용액으로 에칭하여 Se가 시료 내부로 확산되는 깊이를 연구하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 시료는 horizontal-Bridgman(HB)법으로 성장된 Si이 고농도로 첨가된 n-GaAs(100)을 사용하였다. 먼저 이 시료를 trichloroethylene, acetone, methanol 및 탈이온수 순으로 세척을 한 다음, HCl로 표면의 자연 산화막을 제거하였다. 그리고 나서 상온에서 순도 99.999%의 Se(3.945 mg)을 29%의 NH₄OH에 녹인 용액 즉, 0.001 N의 Se/NH₄OH 용액에 10분간 담구어 표면을 처리시킨 다음, 탈이온수로 충분히 행구고 나서 N₂ 가스로 건조시켰다. 표면처리가 끝난 시료를 N₂ 가스를 흘려주면서, 온도 400 ~ 700 °C에서 각각 10분 및 온도를 500 °C로 고정하고 시간을 5 ~ 60분으로 변화시켜 열처리(furnace annealing : FA)를 수행하였다. 그리고 Se의 내부확산 정도를 알아보기 위해 온도 600 °C에서 10분간 열처리시킨 시료를 H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O(6:1:1) 용액으로 에칭하였다. PR 측정은 probe 빔의 광원으로 500 W의 텅스텐 램프를 사용하였으며, 초점거리가 0.25M인 분광기에서 나온 단색화된 빛을 시료에 접촉시켰으며, 이때 반사광을 p-i-n Si photodiode로 검출하였다. 또한 변조 광원으로는 He-Ne 레이저를 사용하였고, 광단속기의 주파수는 200 Hz로 고정하여 300 K에서 측정하였다.

3. 결과 및 분석

그림 1은 n-GaAs(실선)와 0.001 N의 Se/NH₄OH(점선) 용액으로 10분간 표면처리를 시킨 n-GaAs에

대하여 300 K에서 측정된 PR 스펙트럼을 나타내었다. 이때 측정 조건은 변조빔의 세기 및 주파수를 각각 1 mW 및 200 Hz로 하였다.

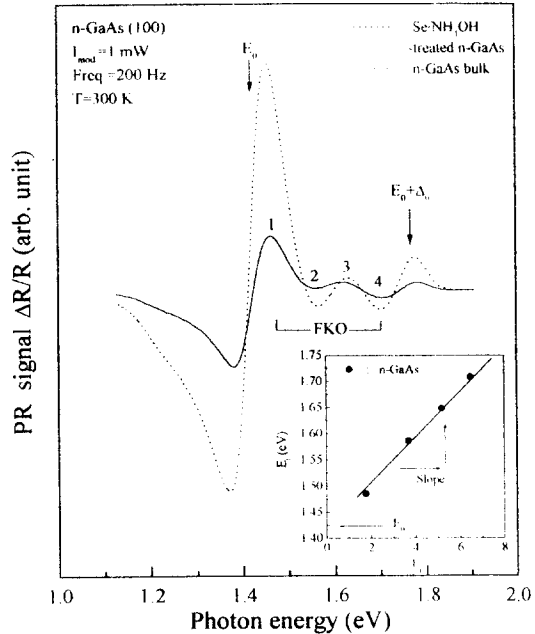


그림 1. 벌크 GaAs(실선)와 Se/NH₄OH(점선) 용액으로 10분간 표면처리한 시료에 대하여 300 K에서 측정된 PR 스펙트라.

Fig. 1. PR spectra of bulk GaAs(line) and sample treated with Se/NH₄OH(dot line) solution for 10 min.

관측된 PR 신호의 형태는 Se 처리 전과 후에는 거의 변화가 없고, 신호의 진폭만이 Se로 처리시킨 시료가 증가하였다. 그림에서 표시된 E₀와 E₀+Δ₀는 각각 bulk GaAs의 밴드갭 (Γ₆ → Γ₈) 전이 및 전도대와 spin orbital split 띠간 전이에 의한 피크들로서 에너지는 각각 E₀=1.421 eV와 E₀+Δ₀=1.760 eV 부근에서 관측되었으며, 이 값들은 Blackemore 등¹²⁾이 측정된 결과와 일치하였다. 그리고 띠간격 에너지보다 높은 영역에서 4개의 피크 즉, Franz-Keldysh oscillation(FKO)가 관측되었다. 이는 bulk GaAs에 첨가된 Si 불순물로 인해 밴드 휨이 커져서 시료의 표면에 형성된 전기장이 고전기장으로 나타나기 때문이다³⁾. 따라서 bulk 시료에서 측정된 PR 신호에서 관측된 FKO 피크로부터 띠간격 에너지와 표면 전기장(E_s)을 알아보기 위해 FKO 수(F_j)에 대

한 광자 에너지(E_0)와의 관계 그래프를 삽입하여 나타내었다. 이 그래프에서 y축 절편 및 직선의 기울기로부터 300 K에서 구한 띠틈격 에너지(E_0)와 표면 전기장(E_s)는 각각 1.420 eV 및 2.60×10^5 V/cm였으며, 이 값들은 Batchelor 등¹⁴⁾이 n-GaAs에서 electroreflectance (ER)로 측정된 결과와 잘 일치하였다. 그리고 관측된 E_0 및 $E_0 + \Delta_0$ 피크의 진폭을 살펴보면 Se/NH₄OH 용액으로 표면을 처리시킨 경우가 표면 처리하지 않은 시료보다 각각 약 3.3 배 및 4.4 배 증가한 반면, FKO 피크의 진동주기는 거의 변하지 않았다. 특히 표면을 처리한 후 진폭이 증가하는 현상은 Se/NH₄OH 용액에 의해 표면의 세척 효과, 그리고 Se가 Ga이나 As과의 결합이 미약하여 표면에 그대로 남아있기 때문에 불순물 농도가 증가되었기 때문이다⁴⁾. 이 현상으로부터 Se는 상온에서 시료의 표면에서 활성을 띄지 않음을 알 수 있다. 따라서 Se의 활성을 알아보기 위해 Se/NH₄OH 용액으로 10분간 표면 처리시킨 시료를 온도 400 ~ 700 °C에서 10분간 FA법으로 열처리시킨 후, 300 K에서 PR 스펙트럼의 변화를 그림 2(a)에 나타내었다.

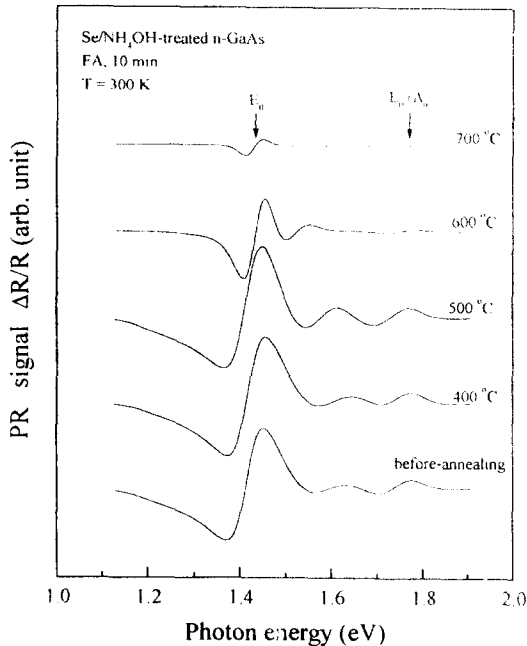


그림 2(a). Se/NH₄OH 용액으로 표면처리시킨 시료를 온도 400~700 °C에서 FA법으로 열처리시켰을 때 PR 스펙트라.

Fig. 2(a). PR spectra after furnace annealing at 400~700 °C for GaAs treated with Se/NH₄OH.

열처리 후에 관측된 PR 신호의 형태는 열처리 전에 비해 열처리 온도 증가에 대해 점차로 감소하면서 FKO 주기는 저 에너지로 이동하였다. 특히 500 °C 이상에서는 신호의 진폭이 급격히 감소하였으며, 700 °C에서 E_0 피크는 열처리전의 시료에 비해 2.1 배 감소한 반면에, FKO 피크와 $E_0 + \Delta_0$ 피크는 관측되지 않았다. 이러한 현상은 Se/NH₄OH 용액으로 표면처리된 GaAs 표면에 남아 있는 Se가 열처리 온도를 증가시킴에 따라 활성화되어 As 및 Ga과의 결합이 이루어지는 동시에 이들이 시료 내부로 침투하여¹⁴⁾ 표면상태밀도를 감소시켜 페르미 준위의 pinning이 약해지고, 밴드 휨이 줄어들었기 때문임을 알 수 있다. 이는 Scimeca 등⁸⁾이 photoelectron spectroscopy으로 밝힌 결과와 일치하였다.

그림 2(b)는 Se를 처리하지 않은 n-GaAs의 열처리에 대한 변화를 알아보기 위해 그림 2(a)와 같은 온도 및 시간으로 열처리시켰을 때 PR 스펙트럼의 변화를 나타내었다.

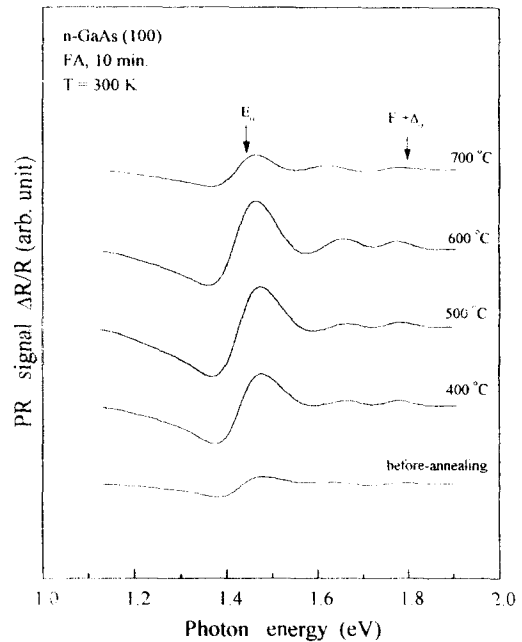


그림 2(b). n-GaAs 시료를 온도 400~700 °C에서 FA법으로 열처리시켰을 때 PR 스펙트라.

Fig. 2(b). PR spectra after furnace annealing at 400~700 °C for n-GaAs.

열처리 후 PR 신호의 형태는 열처리전에 대해 거의 변화가 없으나, E_0 와 $E_0 + \Delta_0$ 피크의 진폭이 열처리 전에 비해 온도 600 °C까지는 약 4 및 6배로 증가하

다가 700 °C에서는 다시 감소하였다. 특히 FKO 피크의 위치는 온도가 400 ~ 600 °C까지 증가됨에 따라 거의 변화가 없는 반면에, 온도 700 °C에서는 저에너지로 이동하였다. 열처리전의 시료에 대해 열처리 온도 600 °C에서 신호의 진폭은 약 6.5배 증가한 반면에 PR 신호의 주기는 길어졌다. 이러한 현상은 열적 에너지로 인해 표면에 존재하는 carrier 농도가 증가하여 밴드 휨이 커지기 때문에 진폭이 증가함을 알 수 있다. 온도 700 °C에서 FKO 주기의 감소 및 진폭 감소는 열에너지에 의해 표면에 형성된 gallium oxide가 점차적으로 해리되어 표면에 Ga이 다시 증가되기 때문이며, 반면에 진폭의 감소는 열적 충격으로 인해 시료의 표면 부근에 있는 비방사성 재결합 센터가 증가하여 표면의 carrier들이 감소되기 때문이다^{15),16)}.

그리고 그림 2(a) 및 (b)에서 구한 결과 즉, 표면처리 전과 후의 열처리(FA) 온도에 따른 표면전기장의 변화를 나타내면 표 1 및 그림 3과 같다.

표 1. 시료의 표면처리 전과 후 열처리(FA) 온도에 따른 표면전기장.

Table 1. Surface electric field according to furnace annealing before and after surface treatment of sample.

	Surface electric field ($\times 10^5$ V/cm)	
	GaAs treated by Se	Bulk GaAs
Before annealing	2.65	2.60
400 °C	2.53	2.89
500 °C	2.29	2.92
600 °C	1.34	3.09
700 °C	----	2.70

PR 신호의 FKO 주기로부터 계산한 표면전기장 (E_s)의 결과를 살펴보면 Se 처리를 하지 않고 열처리를 한 결과 열처리 온도 600 °C까지는 증가하다가 이 이상의 온도에서는 감소하였다. 이는 열처리 온도에 따른 FKO 신호의 진폭 변화에서처럼 온도 600 °C에서 열처리시켰을 때 표면의 carrier 농도가 증가하여 밴드 휨이 커지므로 표면전기장은 최대가 됨을 알 수 있다. 따라서 온도 600 °C에서 표면전기장은 3.09×10^5 V/cm로 열처리 전 시료의 2.65×10^5 V/cm보다 1.16 배 증가한 반면에, 온도 700 °C에서

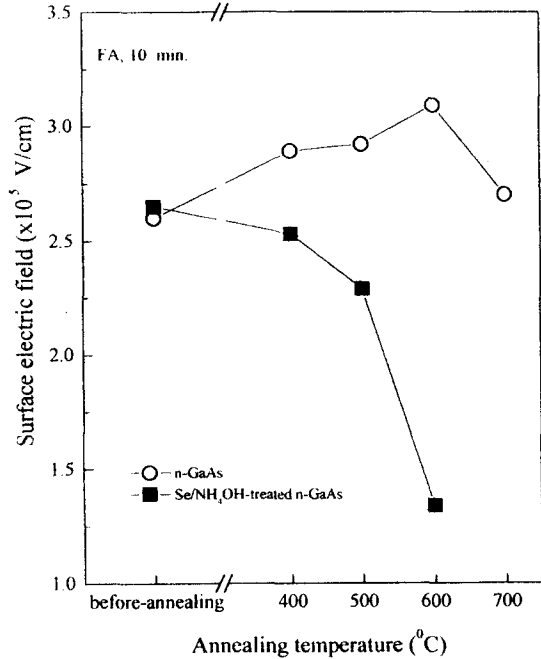


그림 3. 시료의 표면처리 전과 후 열처리(FA) 온도에 따른 표면전기장의 변화 그래프.

Fig. 3. Variation graph of surface electric field according to furnace annealing before and after surface treatment of sample.

는 2.70×10^5 V/cm로 열처리 전의 시료와 비슷하였다. 그러나 Se/NH₄OH 용액으로 처리시킨 GaAs 시료의 표면전기장은 열처리 온도를 증가시키에 따라 감소하였으며, 온도 600 °C에서 열처리시킨 시료의 표면전기장은 1.34×10^5 V/cm로 열처리 전의 시료에 비해 1.97 배 감소하였다.

그림 4는 Se/NH₄OH 용액으로 표면처리한 n-GaAs 시료를 온도 500 °C에서 시간을 각각 5 ~ 60 분간 열처리한 후, 측정한 PR 스펙트럼이다.

열처리 시간 변화에 따른 PR 신호의 형태 즉, E_0 와 $E_0 + \Delta_0$ 피크의 위치 및 진폭은 거의 변화 없이 관측되었다. 그러나 열처리 시간을 증가시키에 따라 FKO 주기는 짧아지고 있다. 이러한 현상은 그림 2(a)에서 설명한 것과 같이 GaAs 표면에 남아 있는 Se가 활성화되기 위해 충분한 열에너지를 얻으므로 표면의 As 및 Ga과의 결합이 강해지고, 또한 시료의 내부로 확산된다⁸⁾. 따라서 이 결과로 인해 시료의 표면상태밀도를 감소시키므로 페르미 준위의 pinning이 약해짐과 동시에 밴드 휨이 줄어들었다

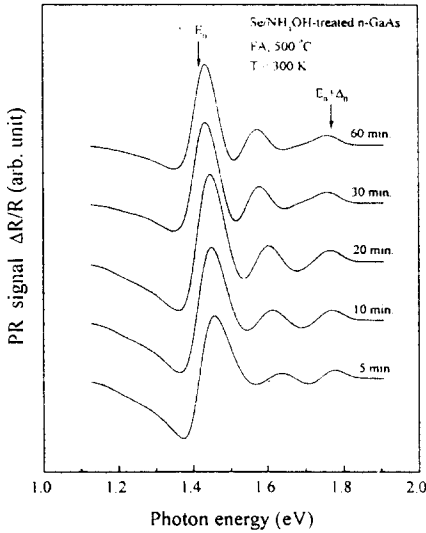


그림 4. Se/NH₄OH 용액으로 표면처리한 시료를 온도 500°C에서 시간을 5~60 분간 열처리한후, 측정한 PR 스펙트라.

Fig. 4. PR spectra of GaAs treated with Se/NH₄OH solution after annealing at 500 °C for 5~60 min.

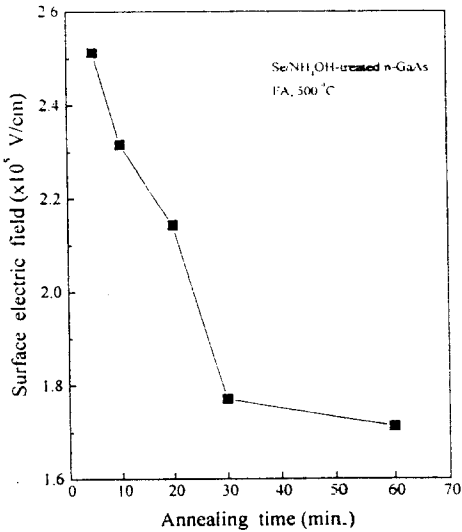


그림 5. 열처리 시간 변화에 따른 표면전기장의 관계 그래프.

Fig. 5. Relationship graph of surface electric field according to variation of annealing time.

때문이다. 온도 500 °C에서 30 분까지 열처리시킨

경우의 표면전기장은 급격히 감소하다가 그 이상 열처리 시간에 대해서는 거의 변화가 없고 포화가 되었음을 알 수 있었다. 이때 표면전기장이 거의 변화하지 않는 열처리 시간 30분 일 때의 표면전기장은 1.77×10^5 V/cm로 bulk GaAs 시료에 비해 1.5 배 감소되었으며, 열처리 시간 변화에 따른 표면전기장의 관계를 그림 5에 나타내었다.

n-GaAs 내의 Se 침투깊이를 알기 위해 Se/NH₄OH 용액으로 표면처리한 후, 온도 600 °C에서 10분간 열처리시킨 시료를 H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O(6:1:1) 용액으로 에칭 한 후의 PR 스펙트럼을 그림 6에 나타내었다. 이때 에칭율은 2.5 nm/sec이다.

그림에서와 같이 4초만 에칭을 하여도 Se/NH₄OH 용액으로 표면을 처리하지 않는 시료의 PR 신호와 같게 관측되었다. 이로 부터 Se는 열처리에 의해 표면에서 약 100 Å 정도 내부로 침투함을 알 수 있다.

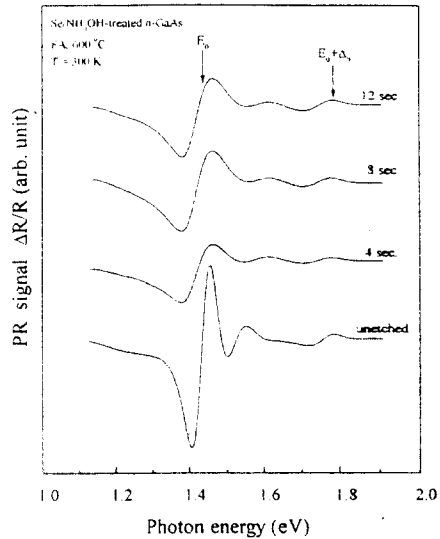


그림 6. Se/NH₄OH 용액으로 표면처리한 후, 온도 600 °C에서 10 분간 열처리시킨 시료를 에칭한 후의 PR 스펙트라.

Fig. 6. PR spectra after etching of GaAs treated with Se/NH₄OH solution after annealing for 10 min. at 600 °C.

4. 결 론

Si이 고농도로 첨가된 n-GaAs(100)를 0.001 N의 Se/NH₄OH 용액으로 10분 정도 표면을 처리하여

photoreflectance(PR) 측정으로 Se에 의한 표면 passivation을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. n-GaAs(100)를 Se/NH₄OH 용액으로 표면처리시킨 후, PR을 측정한 결과 관측된 신호의 진폭은 표면처리 전보다 증가한 반면, FKO 피크의 주기는 거의 변함이 없었다. 이는 Se가 실온에서 활성화가 되지 않고 그대로 GaAs 표면에 남아 있기 때문이다.
2. 시료를 열처리 한 결과 온도 500 ~ 600 °C에서 Se가 활성화가 되어 표면상태밀도가 감소함으로 인해 passivation이 일어남을 알았다.
3. 온도 500 °C에서 열처리 시간을 변화시킨 결과 30분 까지는 표면전기장이 급격히 감소하다가 그 이상의 시간에서는 거의 변하지 않음을 알 수 있다.
4. 온도 600 °C에서 10분간 열처리 한 시료를 예정한 결과, Se는 시료의 표면으로부터 약 100 Å 정도 내부로 확산됨을 알 수 있다.

※ 이 논문은 1997학년도 대구대학교 학술연구비 일부 지원에 의한 논문임.

참 고 문 헌

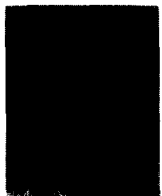
1. R.M. Feenstra and J.A. Stroschio, "Tunneling spectroscopy of the GaAs(110) surface", *J. Vac. Sci. Technol.*, **B5**, 923(1987).
2. C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.C. Bischoff and R. Bhat, "Dramatic enhancement in the gain of a GaAs/AlGaAs heterostructure bipolar-transistor by surface chemical passivation", *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 33(1987).
3. E. Yablonovitch, B.J. Skromme, R. Bhat, J.P. Harbison and T.J. Gmitter, "Band bending, fermi level pinning, and surface fixed charge on chemically prepared GaAs surfaces", *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 555(1989).
4. C.J. Sandroff, M.S. Hegde, L.A. Farrow, R. Bhat, J.P. Harbison and C.C. Chang, "Enhanced electronic-properties of GaAs-surface chemically passivated by selenium reactions", *J. Appl. Phys.*, **67**, 586(1990).
5. D. Li, Y. Nakamura, N. Otsuka, J. Qiu, M. Kobayashi and R.L. Gunshor, "Reconstruction structure of Ga₂Se₃/GaAs epitaxial interface" *J. Cryst. Growth*, **111**, 1038(1991).
6. J. Qiu, Q.D. Qian, R.L. Gunshor, M. Kobayashi, D.R. Menke, D. Li and N. Otsuka, "Influence of GaAs surface stoichiometry on the interface state density of as-grown epitaxial ZnSe epitaxial GaAs heterostructures", *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1272(1990).
7. K. Tsuchiya, M. Sakata, A. Akihira and H. Ikoma, "Selenium passivation of GaAs with Se/NH₄OH solution", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5296(1995).
8. M.G. Mauk, S. Xu, D.J. Arent, R.P. Mertens and G. Borghs, "Study of novel chemical surface passivation technique on GaAs pn junction solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 213(1989).
9. A. Scimeca, Y. Watanabe, F. Maeda, R. Berrigan and M. Oshima, "Controlled passivation of GaAs by Se treatment", *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1667(1993).
10. R.N. Nottenburg, C.J. Sandroff, D.A. Humphrey, T.H. Hollenbeck and R. Bhat, "Near-ideal transport in an AlGaAs/GaAs heterostructure bipolar-transistor by Na₂S 9H₂O regrowth", *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 218 (1988).
11. M.S. Carpenter, M.R. Melloch, M.S. Lundstrom and S.P. Tobin, "Effects of Na₂S and (NH₄)₂S edge passivation treatments on the dark current-voltage characteristics of GaAs pn diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2157(1988).
12. J.S. Blackmore, "Semiconducting and other major properties of gallium-arsenide", *J. Appl. Phys.*, **53**, R123(1982).
13. K.W. Böer, "Survey of Semiconductor Physics", edited by university of Delaware(Van Nostrand Reinhold), **1**, 566(1990).
14. R.A. Batchelor, A. Hamnett, H. Lipsanen and T. Tuomi, "An electroreflectance study of n-type and p-type gallium-arsenide in aqueous-electrolytes", *J. Appl. Phys.*, **70**, 266(1989).
15. J. Massies and J.P. Contour, "Substrate chemical etching prior to molecular beam epitaxy-An X-ray photoelectron spectroscopy study of GaAs(001) surface etched by the H₂SO₄-H₂O₂ solution", *J. Appl. Phys.*, **58**, 806 (1985).

16. E.G. Seebauer, "Oxidation and annealing of GaAs(100) studied by photoreflectance", J. Appl. Phys., **66**, 4963(1989).

시사소개

김근형

1972년 10월 26일생. 1995년 2월 영남대학교 물리학과 졸업. 현재 동 대학원 석사과정.



이동건

1967년 6월 14일생. 1993년 2월 영남대학교 물리학과 졸업. 1995년 2월 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 물리학과 박사과정 수료.



김인수

1961년 8월 19일생. 1985년 2월 영남대학교 물리학과 졸업. 1987년 8월 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1994년 2월 동 대학원 물리학과 졸업(이박). 현재 영남대학교 및 신일전문대학 강사.



배인호

1949년 10월 13일생. 1973년 2월 영남대학교 물리학과 졸업. 1978년 2월 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1991년 8월 동국대학교 대학원 물리학과 졸업(이박). 현재 영남대학교 물리학과 교수.



이정열

1970년 3월 21일생. 1993년 2월 영남대학교 물리학과 졸업. 현재 동 대학원 석사과정. 영남대학교 물리학과 조교.



박성배

1941년 6월 29일생. 1964년 2월 경북대학교 물리학과 졸업. 1973년 2월 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1993년 8월 동국대학교 대학원 물리학과 졸업(이박). 1989년 2월-1990년 2월 North Carolina Univ. (교환교수). 현재 대구대학교 물리학과 교수.

