

GaAsN 전도띠 바닥의 대칭성: 공명라만산란연구

성맹제*

중앙대학교 물리학과, 서울 156-756

(2006년 2월 6일 받음)

GaAs_{1-x}N_x의 전도띠 바닥전자상태의 특성을 Ge 기판위에 성장시킨 GaAs_{1-x}N_x(x≤0.7) 박막에 대한 공명라만산란 실험을 수행함으로써 조사하였다. LO(longitudinal optical)-phonon 라만세기의 강한 공명상승이 E₊ 뿐만 아니라 E₀ 전이에너지 근처에서 관측되었다. 그러나 E₊ 전이에너지 아래와 근처에서 관측되는 분명한 LO-phonon 선풍 공명상승과 다양한 X와 L 영역경계 (zone-boundary) phonon의 활성화와는 대조적으로, E₀ 전이에너지 근처에서는 어떠한 LO-phonon 선풍 확장공명이나 날카로운 영역경계 phonon의 활성화가 관측되지 않았다. 관찰된 공명라만산란 결과는 GaAsN의 전도띠 바닥전자상태가 비국소화된 bulk GaAs와 거의 흡사한 Γ 대칭 상태로 구성되었다는 사실을 의미한다.

주제어 : GaAsN, 전도띠 바닥 대칭성, 공명라만산란, 영역경계 phonon

I. 서 론

특이한 광학적 성질[1-3]과 multijunction 고효율 태양전지[4]를 위한 기술적인 응용과 광통신 네트워크[5]에서 광전자소자로의 응용 가능성 때문에 GaAs_{1-x}N_x는 최근 몇 년 동안 많은 연구가 되어왔다. 단지 1% 질소만이 GaAs에 도핑되어도 약 ~200meV 정도의 커다란 밴드갭(E₀) 감소가 관측되었으며, 최근에는, 전도띠 내에서 질소에 의해 유도된 전자상태(E₊)가 electroreflectance[2]와 고압측정[3]에서 관찰되었다. 질소의 농도(≤3%)를 증가시키면 따라 E₀의 적색이동과는 대조적으로 E₊는 E₀ 적색 이동의 약 2/3 비율로 커다란 청색이동을 나타내었다. GaAs_{1-x}N_x에서 E₀와 E₊의 관측된 모습이 근본적으로 (1)질소에 의해 유도된 대칭 깨짐과 서로 다른 전도띠 사이의 상호작용[6-9] 때문인지, (2)GaAs에서 전도띠 바닥과 고립공명 전자상태(N_x) 사이의 band anti-crossing[3,10] 때문인지, 혹은 (3)질소 쌍과 질소클러스터 상태에서부터 시작된 불순물 전자띠의 형성[11-14] 때문에 발생한 것인지는 아직까지 분명하지 않다. 이러한 상황에서, GaAs_{1-x}N_x의 전도띠바닥이 주로 질소에 의해 유도된 국소화된 전자상태로 만들어 졌는지 아니면 GaAs 전도띠 바닥을 구성하는 비국소화된 전자상태로 주로 만들어졌는지를 고찰하는 것은 밴드갭 감소의 메커니즘을 밝히는데 있어서 매우 중요한 단서를 제공할 것이다.

GaAs_{1-x}N_x에 대한 라만과 공명라만 연구[15-21]는 격자 성질뿐만 아니라 전자 구조에 대한 중요한 통찰력을 제공해 준다. 최근의 E₊ 근처의 공명라만산란(RRS)연구[18,20]는 E₊상태가 Γ 성분뿐만 아니라 상당한 양의 L과 X 성분들을 가지고 있다는 것을 보여준다. E₊전이 에너지 근처에서의 L과 X zone-boundary phonon의 강한 공명라만효과와 아주 희귀한 LO(longitudinal optical)-phonon 선풍 확장 현상은 E₊ 전자상태 아래쪽에 많은 국소화된 질소 공명상태가 존재한다는 것을 암시한다. 이러한 E₊에 대한 RRS 결과에 강하게 자극되어 이 논문에서는 RRS를 이용하여 GaAs_{1-x}N_x 전도띠 바닥의 성질을 조사했다. Direct bandgap 반도체의 E₀ 근처에서의 공명라만산란은 약한 라만신호와 비교하여 훨씬 강력한 bandgap luminescence 때문에 매우 어렵다고 알려져 있다. 이 어려움을 극복하기 위하여 본 연구에서는 Ge 기판위에 성장시킨 GaAs_{1-x}N_x epilayer를 사용했다. Ge의 bandgap이 GaAs_{1-x}N_x epilayer의 bandgap보다 훨씬 작기 때문에 GaAs_{1-x}N_x 으로부터 여기된 전자-양공 쌍의 대부분은 GaAs_{1-x}N_x 에서의 어떠한 복사 재결합 없이 Ge기판으로 전달됨으로써 E₀ 근처에서의 강한 luminescence를 피할 수 있다. 본 연구에서는 E₀에서 E₊까지의 범위를 갖는 입사에너지로 GaAs_{1-x}N_x (N≤0.7%)에 대한 공명라만실험을 수행하였다. LO-phonon 라만세기는 E₊ 근처뿐만 아니라 E₀ 근처에서도 강한 공명증강 현상을 보여주었다. 그러나 E₊ 에너지

* [전자우편] mseong@cau.ac.kr

약간 아래에서 관찰된 특유의 LO phonon 선풍 확장과는 대조적으로 E_0 에너지 근처에서는 어떠한 LO phonon 선풍확장 현상은 관측되지 않았다.

II. 실험 방법

본 연구에 사용된 $GaAs_{1-x}N_x$ 시료는 성장방향이 [411] 또는 [111] 쪽으로 6° 기울어진 [001] Ge 기판위에 상압 OMVPE (OrganoMetallic Vapor Phase Epitaxy)로 성장되었다. Ge 기판은 $650^\circ C$ 로 가열을 한 후 성장하기 전에 2분 동안 수소에서 그리고 2분 동안 PH_3 과 수소에서 열처리를 하였다. 질소원 (nitrogen source)으로는 dimethylhydrazine을 사용하였고 $GaAs_{1-x}N_x$ epilayer는 $2\mu m/h$ 의 성장속도로 $600^\circ C$ 에서 성장되었다. $GaAs_{1-x}N_x$ epilayer의 두께는 대략 $0.2\mu m$ 이다. Ge의 격자상수가 GaAs의 격자상수와 거의 같기 때문에, 본 연구에 사용된 Ge 기판위에 성장시킨 $GaAs_{1-x}N_x$ ($x \leq 0.7\%$) epilayer는 GaAs 기판위에 성장시킨 비슷한 질소 농도에 상응하는 $GaAs_{1-x}N_x$ epilayer와 거의 같은 격자구조를 가지고 있다. 질소 농도는 LO phonon에 따른 질소 국소화 진동모드(Localized Vibrational Mode, LVM)의 라만신호 세기를 분석함으로써 판단할 수 있다.[21] E_0 과 E_+ 의 에너지는 electroreflectance 측정으로부터 결정되었고 자세한 실험적인 설명은 이미 다른 논문에서 보고 되었다.[2] 공명라만산란 측정은 10K에서 시료 성장표면에 대하여 quasi-back-scattering 조건에서 수행되었다. 입사광의 에너지에 따라서, DCM 혹은 Rhodamine 6G dye laser 또는 Ti:sapphire 레이저를 입사광원으로 사용하였다. 산란된 광자는 SPEX 0.6-m triple spectrometer를 이용하여 분산시켰고 액체질소로 냉각된 CCD 검출기로 라만신호를 검출하였다. 분광기로 측정된 라만 진동수는 GaAs epilayer의 LO-phonon의 진동수 ($295cm^{-1}$)를 이용하여 보정되었다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 GaAsN 시료의 상온 electroreflectance 스펙트럼을 보여준다. 순수한 GaAs와 비교하였을 때, 질소 농도가 아주 낮은(0.1%) 시료의 경우 대략 40meV 정도 낮은 에너지에서 E_0 와 $E_0+\Delta_0$ transition이 관측되었고 질소 농도가 다소 높은(0.7%) 시료의 경우에는 대략 140meV 정도 낮은 에너지에

서 E_0 와 $E_0+\Delta_0$ transition이 관측되었다. 특히 0.7% 시료의 경우에는 질소 도핑에 의해 유도된 E_+ transition이 1.8eV 근처에서 관측되었다.

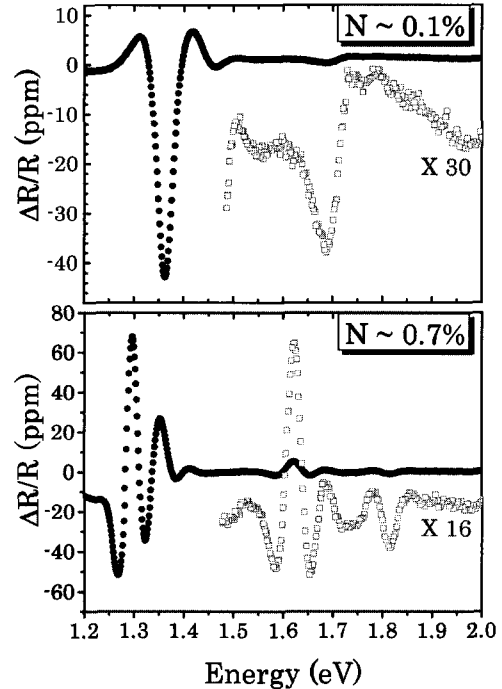


그림 1. GaAsN 시료의 상온 Electroreflectance 측정 결과. 네모(□)로 표시된 데이터는 각각 30배, 16배 배율만큼 확대한 그림이다.

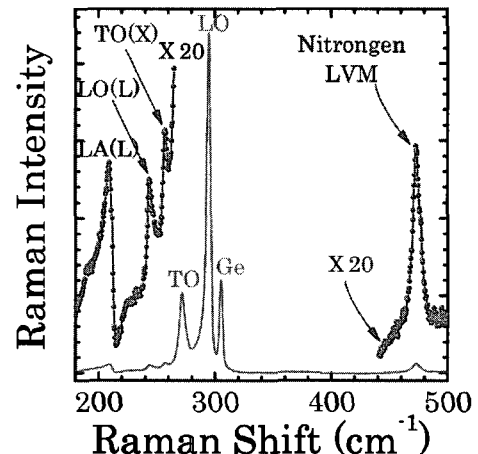


그림 2. 1,905eV 입사광으로 측정된 $N \sim 0.7\%$ GaAsN 시료의 라만스펙트럼. 점과 실선으로 이루어진 곡선은 zone-boundary phonon과 질소 LVM을 잘 보여주기 위하여 20배 확대하였음. $305cm^{-1}$ 에서 관측된 Ge의 라만신호는 기판에서 발생하였다.

그림 2는 $\bar{z}(Y,Y)z$ quasi-backscattering 조건에

서 E_+ 에너지 근처의 입사광으로 측정된 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($x \sim 0.7\%$)의 전형적인 저온 라만스펙트럼이다. ($z=[001]$, $Y=[110]$) 이러한 quasi-backscattering 조건에서는 295cm^{-1} 에서의 GaAs-LO phonon과 473cm^{-1} 에서의 질소 LVM은 관측이 허용되지만, 272cm^{-1} 에서의 TO(transverse optical)-phonon과 일차(first-order) zone-boundary phonon의 관측은 금지되어있다. 그러나 E_+ 근처에서 공명라만 효과뿐만 아니라 질소도핑에 의해 유도된 합금효과(alloy effect)에서 기원하는 라만산란 선택규칙의 완화 때문에 TO-phonon이 관측되었다. 입사광의 에너지가 E_+ 에너지 근처인 경우에 관측되는 폭이 매우 작고 날카로운 L과 X zone-boundary phonon의 활성화와 이 phonon들의 강한 라만공명 상승은 E_+ 상태가 Γ , L, X 대칭성의 혼합으로 구성되어있다는 사실과 밀접하게 연관되어있다.[20] $N \sim 0.7\%$ GaAsN 시료의 공명라만곡선은 그림 3(a)에 나와 있듯이 LO phonon 라만세기의 입사광 에너지의 함수로서 입사광 에너지가 electroreflectance 실험으로부터 측정된 E_+ 근처뿐만 아니라 E_0 근처에서 강한 공명상승을 보여준다.[2] E_+ 에너지 근처에서 관측된 저온에서의 LO-phonon 라만세기 공명은 LO-phonon 라만세기의 강한 공명상승이 E_+ 전이 에너지 보다 조금 더 높은 에너지에서 관찰된 상온 측정 결과와 매우 유사하다.[18] 또한 그림 3(a)에서 볼 수 있듯이 E_+ 에너지 근처에서의 LO-phonon 라만세기 상승과 더불어 E_0 에너지 근처에서도 LO-phonon 라만세기 공명은 훨씬 좁은 폭으로 관측되었다.

공명라만에서 관측되는 LO-phonon의 라만선폭 변화는 공명라만산란 과정 중에 관여하는 중간전자상태(intermediate electronic state)의 특성과 깊은 관련이 있다. 만약 중간전자상태가 잘 정의된 운동량 k 를 가지는 Bloch 상태라면 쌍극자 근사에서 운동량 $q=0$ 을 가진 영역중심(Γ)phonon만이 라만 산란에서 허용되고 phonon 선폭은 공명 근처에서 변하지 않아야 한다. 이와는 대조적으로, 만약 중간전자상태가 강하게 국소화된 불순물에 의해 생성되어 그 파동함수가 $k=0$ 을 제외한 많은 다른 k 성분으로 구성되어 있다면, $q \neq 0$ 을 가진 phonon은 공명근처에서 활성화 되고, 결과적으로 phonon 선 모양은 공명에너지 근처에서 선폭확장을 보여줄 것이다. $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($x \leq 2.2\%$)에서 E_+ 에너지 보다 약간 아래에 있는 입사광 에너지에 대

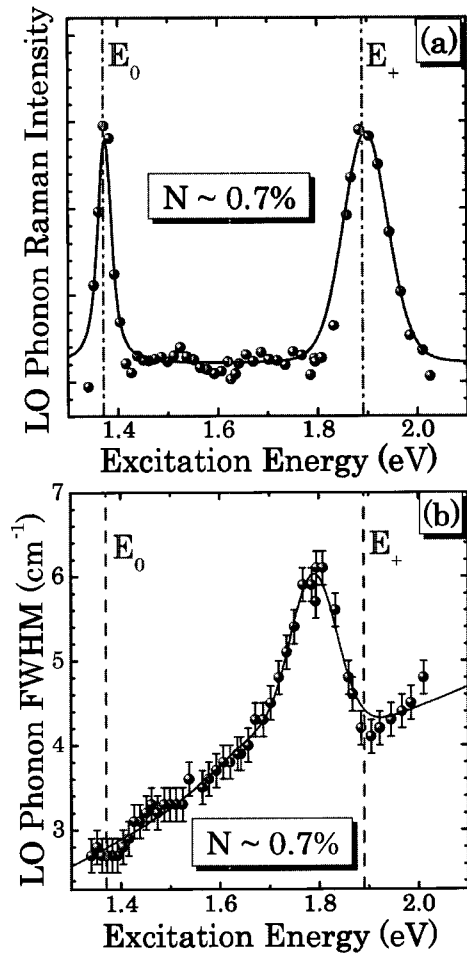


그림 3. (a) 입사광 에너지 변화에 따른 LO-phonon 라만 신호 세기의 변화를 보여주는 공명라만곡선. (b) 입사광 에너지 변화에 따른 $N \sim 0.7\%$ GaAsN 시료의 LO-phonon 라만신호의 FWHM 변화를 보여주는 그림. 화살표로 표시된 E_0 , E_+ 에너지는 electroreflectance로 측정되었다.

한 LO(Γ)phonon의 두드러진 선폭확장이 실험적으로 관찰되었고[18] 매우 희석된 GaAs:N의 고압 연구에 의해 존재가 확인된 일련의 국소화된 공명 질소 쌍 전자상태는 질소 농도가 증가함에 따라 E_+ 전자상태 아래에서 impurity band로 진화하였고, 그 파동함수에서 상당한 양의 non- Γ 성분을 포함하는 국소화된 공명상태가 공명라만산란 과정에서 Brillouin-zone 중심으로부터 멀리 떨어진 LO-phonon의 활성화를 유도함으로써 그림 4에서 관측되는 것과 같은 공명라만 선폭확장 현상이 발생한다고 보고 되었다.[22, 23] GaAs의 경우 LO-phonon 진동수가 zone-center에서 가장 크고 phonon 파동벡터 k 가 zone-center로부터 멀어지면서 연속적으로 감소하기 때문에, LO-phonon

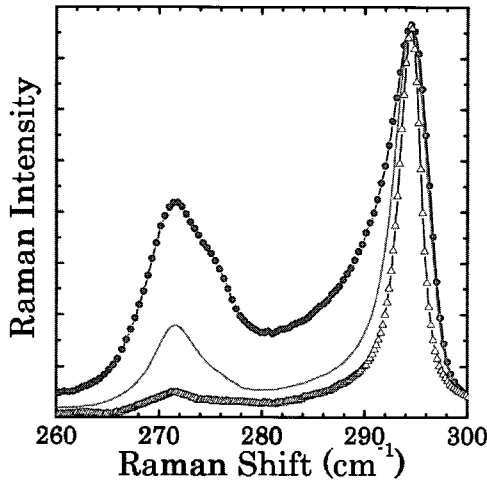


그림 4. 1.905eV(실선), 1.808eV(점선), 1.370eV(삼각형)의 서로 다른 입사광 에너지로 측정된 $N \sim 0.7\%$ GaAsN 시료의 라만스펙트럼. LO-phonon 라만신호 세기가 같아지도록 scale을 조정하였다. LO-phonon 라만신호의 폭이 변하는 것을 쉽게 볼 수 있다.

의 선폭은 그림 4에 보인 것처럼 낮은 진동수 쪽으로의 비대칭적 선폭확장을 나타낸다. $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($x \sim 0.7\%$) 시료에 대한 LO-phonon 선폭 공명곡선은 그림 3(b)에 나타나 있고, 여기서 LO-phonon 라만신호의 FWHM(full width at half maximum)은 E_+ 에너지 보다 약간 아래에서 분명한 최대치를 보여준다. 그러나 그림 3(b)에서 쉽게 볼 수 있듯이 E_0 에너지 근처에서는 어떠한 비정상적인 FWHM 변화의 증거는 관측되지 않았다. 그림 3(b)와 유사한 LO-phonon 선폭 확장 공명곡선은 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($x \sim 0.4\%$) 시료에도 관측되었다. 또한, 그림 5에서 볼 수 있듯이 질소 도핑을 매우 희석시킨 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($N \sim 0.1\%$) 시료에서도 E_0 에너지 근처에서 강한 LO-phonon 라만세기 공명상승에도 불구하고, LO-phonon 선폭은 거의 변화가 없는 유사한 현상이 관측되었다. 게다가, E_+ 공명 근처에서 나타나는 다양한 zone-boundary phonon의 활성화와는 대조적으로 E_0 에너지 근처에서는 강한 LO-phonon 라만세기의 공명상승에도 불구하고 그림 2에 나타난 것과 유사한 날카로운 zone-boundary L, X phonon이 관측되지 않았다. E_0 와 E_+ 전이는 GaAsN의 valence-band maximum을 공통의 초기전자상태로 갖기 때문에, E_0 와 E_+ 전이에너지 근처에서 관측된 RRS 현상의 차이에 대한 원인은 이들 전이의 마지막 전자상태(전도띠 바닥과 E_+ 상태)이다. 그러므로 앞에서 관측된 E_0 에너지 근처에서의 공명라만 결과를 바

탕으로 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 의 전도띠 바닥치가 주로 Γ 대칭성의 비국소화된 bulk GaAs 같은 상태로 만들어 졌다고 결론내릴 수 있다.

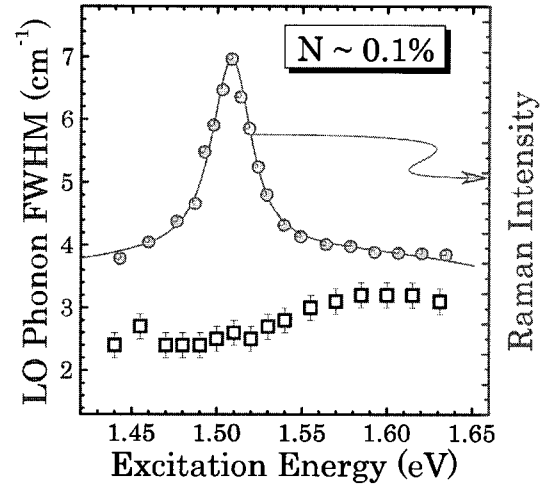


그림 5. 입사광 에너지 변화에 따른 $N \sim 0.1\%$ GaAsN 시료의 LO-phonon 라만신호의 세기와 FWHM 변화를 보여주는 그림.

IV. 결 론

Ge 기판위에 성장시킨 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ epilayer에 대한 공명라만산란을 수행함으로써 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($x \leq 0.7$)의 전도띠 바닥상태의 대칭성과 국소화 정도를 연구하였다. LO-phonon 라만세기의 강한 공명상승 현상이 E_+ 뿐만 아니라 E_0 전이 에너지 근처에서 관측되었다. 반면에, 분명한 LO-phonon 선폭확장의 최대치와 다양한 X와 L zone-boundary phonon의 활성화가 E_+ 전이에너지 근처에서 관측되었지만 어떠한 비정상적인 LO-phonon 선폭확장이나 E_0 전이에너지 근처에서 날카로운 zone-boundary phonon의 활성화를 관측하지 못하였다. 따라서 E_0 전이에너지 근처에서 관측된 공명라만산란 결과는 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ 의 전도띠 바닥전자상태가 Γ 대칭성의 비국소화된 bulk GaAs와 같은 상태에서부터 주로 유도되었다는 것을 증명한다.

감사의 글

본 연구에 많은 도움을 주신 National Renewable Energy Laboratory의 J. F. Geisz 연구원과 A. Mascarenhas 연구원에게 감사드립니다. 이 논문은

2005년도 중앙대학교 학술연구비(일반연구비) 지원에 의한 것임.

참고 문헌

- [1] M. Weyers, M. Sato, and H. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **31**, L853 (1992).
- [2] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3312 (1999).
- [3] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1221 (1999).
- [4] J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz, and B. M. Keyes, *J. Cryst. Growth* **195**, 401 (1998).
- [5] M. Kondow, S. Nakatsuka, T. Kitatani, Y. Yazawa, and M. Okai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **35**, 5711 (1996).
- [6] E. D. Jones, N. A. Modine, A. A. Allerman, S. R. Kurtz, A. F. Wright, S. T. Tozer, and X. Wei, *Phys. Rev. B* **60**, 4430 (1999).
- [7] M. Kozhevnikov, V. Narayanamurti, C. V. Reddy, H. P. Xin, C. W. Tu, A. Mascarenhas, and Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **61**, R7861 (2000).
- [8] T. Mattila, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **60**, R11 245 (1999).
- [9] P. R. C. Kent and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **64**, 115208 (2001).
- [10] W. Shan, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, S. R. Kurtz, and C. Nauka, *Phys. Rev. B* **62**, 4211 (2000).
- [11] Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin, and C. W. Tu, *Phys. Rev. B* **61**, 7479 (2000).
- [12] Y. Zhang, A. Mascarenhas, J. F. Geisz, H. P. Xin, and C. W. Tu, *Phys. Rev. B* **63**, 085205 (2001).
- [13] Y. Zhang, A. Mascarenhas, H. P. Xin, and C. W. Tu, *Phys. Rev. B* **63**, 161303(R) (2001).
- [14] Y. Zhang, B. Fluegel, M. Hanna, A. Duda, and A. Mascarenhas, in *Progress in Semiconductor Materials for Optoelectronic Applications*, edited by E. D. Jones, M. O. Manasreh, K. D. Choquette, and D. Friedman Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 692 (Materials Research Society, Warrendale, 2002), p. H2.1.1.
- [15] A. M. Mintairov, P. A. Blagnov, V. G. Melehin, N. N. Faleev, J. L. Merz, Y. Qiu, S. A. Nikishin, and H. Temkin, *Phys. Rev. B* **56**, 15 836 (1997).
- [16] T. Prokofyeva, T. Sauncy, M. Seon, M. Holtz, Y. Qiu, S. A. Nikishin, and H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1409 (1998).
- [17] J. Wagner, K. K hler, P. Ganser, and N. Herres, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3592 (2000).
- [18] H. M. Cheong, Y. Zhang, A. Mascarenhas, and J. F. Geisz, *Phys. Rev. B* **61**, 13 687 (2000).
- [19] J. Wagner, T. Geppert, K. K hler, P. Ganser, and N. Herres, *J. Appl. Phys.* **90**, 5027 (2001).
- [20] M. J. Seong, A. Mascarenhas, and J. F. Geisz, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1297 (2001).
- [21] M. J. Seong, M. C. Hanna, and A. Mascarenhas, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3974 (2001).
- [22] D. J. Wolford, J. A. Bradley, K. Fry, and J. Thompson, in *Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors*, edited by J. D. Chadi and W. A. Harrison (Springer, New York, 1985), p. 627.
- [23] X. Liu, M.-E. Pistol, L. Samuelson, S. Schwetlick, and W. Seifert, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1451 (1990).

Symmetry of GaAsN Conduction-band Minimum: Resonant Raman Scattering Study

M. J. Seong*

Department of Physics, Chung-Ang University, Seoul 156-756

(Received February 6, 2006)

The symmetry of the conduction-band minimum of GaAs_{1-x}N_x is probed by performing resonant Raman scattering (RRS) on thin layers of GaAs_{1-x}N_x ($x \leq 0.7$) epitaxially grown on Ge substrates. Strong resonance enhancement of the LO(longitudinal optical)-phonon Raman intensity is observed with excitation energies near the E_0 as well as E_+ transitions. However, in contrast to the distinct LO-phonon line-width resonance enhancement and activation of various X and L zone-boundary phonons brought about slightly below and near the E_+ transition, respectively, we have not observed any resonant LO-phonon line-width broadening or activation of sharp zone-boundary phonons near the E_0 transition. The observed RRS results reveal that the conduction-band minimum of GaAsN predominantly consists of the delocalized GaAs bulk-like states of Γ symmetry.

Keywords : GaAsN, Conduction-band minimum symmetry, Resonant raman scattering, Zone-boundary phonon

* [E-mail] mesong@cau.ac.kr