

## GaN:Er의 적외선 발광



김상식

고려대학교 전기전자전파공학부 조교수

### 1. 서 론

최근에 발광 소자 (optoelectronics) 반도체 물질로 III-V 질화물 반도체 (Nitrides)가 각광을 받고 있다. 그 이유는 크게 두 가지로 요약할 수 있다. 첫째는 III-V 질화물에 속해 있는 InN, GaN, AlN의 energy gap 값이 각각 상온에서  $E_g=1.9, 3.4, 6.2$  eV이어서, 이들 세 반도체들을 적당한 비율로 합성한 화합물 반도체 (Al-Ga-In-N)는 가시광선 전 영역과 자외선 파장에 해당하는 energy gap 값을 가질 수 있다는 점이고, 둘째는 III-V 질화물이 강한 화학 결합(chemical bond)을 하고 있어서 물질이 상당히 안정하다는 사실이다. 이런 큰 장점을 가진 III-V 질화물은 삼원색광(three primary colors)을 내는 발광 다이오드(light-emitting diode, LED) 제작에 응용할 수 있다. III-V 질화물에서 청색 발광은 특히 중요하다. GaN가 화학적으로 강한 결합을 가져 안정된 청색광을 발광한다.

가시광선과 자외선 발광에 응용되는 III-V 질화물은 적외선 발광에서도 유용한 반도체 물질로 알려져 많은 관심을 받고 있다. III-V 질화물이 직접 적외선을 발광할 순 없지만, 희토류 이온(rare earth ion)

을 첨가하면 상온에서 여러 파장의 강한 적외선을 낸다는 사실이 최근에 알려지기 시작했다. 이와 같은 적외선의 발광 과정은 원리적으로 가시광선이나 자외선 발광 과정과 다르다. 즉, 이 적외선은 띠 전이(band-to-band transition)나 불순물 준위 전이로부터 나오는 발광이 아니고, 첨가된 희토류 이온의 4f 전자 전이에 의해 발광된다.

희토류 이온을 첨가한 GaN와 AlN가 유용한 적외선 발광 반도체 물질로 많은 관심을 받고 있는 이유는 다른 적외선 발광 물질에 비하여 뛰어난 여러 장점이 있기 때문이다. 장점들을 아래와 같이 4가지로 정리해 본다.

첫째, 희토류 이온을 첨가한 물질은 여러 분야에서 유용한 적외선들을 발광한다. 예를 들면, Er 이온을 첨가한 물질에서 나오는  $1.54\mu\text{m}$  적외선과  $2.7\mu\text{m}$  적외선은 광통신(optical communication)과 의학용으로 각각 응용된다.

둘째, 물질에 첨가된 희토류 이온에서 발광된 적외선은 파폭 (linewidth)이 상당히 좁고 온도 변화에 따라 파장이 변하지 않으며, 어떠한 물질 (host material)에 희토류 이온이 첨가되어 있어도 적외선 파장이 변하지 않는다. 사실, InGaAsP/InP등도 energy gap을 조절하여  $1.54\mu\text{m}$  파장 적외선 광을

낼 수 있으나 온도 변화가 있으면 energy gap 값이 변해서 정확한 1.54 $\mu\text{m}$  파장광을 얻기가 어렵고 파폭도 상당히 넓다.

셋째, 희토류 이온을 반도체 물질에 첨가하면, pn 접합을 통해서 적외선 광을 얻을 수 있다. 지난 50여 년동안, 대부분 희토류 첨가 물질로 유리질 (glass) 이 널리 쓰여 왔다. 하지만, 유리질은 희토류 이온에 전기적으로 에너지를 제공하지 못하고 광학적으로만 할 수 있다. 이 경우 원하는 적외선을 얻기 위하여 유리질 물질에 첨가된 희토류를 laser beam으로 여기 하여야 하므로, 펌핑(pumping) 레이저가 필요해서 시스템을 소형화 할 수 없다는 치명적인 단점이 있다. 반도체 물질의 사용은 이러한 단점을 극복하고 소형의 적외선 발광 소자를 제작할 수 있다.

넷째, 반도체 host 물질의 energy gap이 큰 경우에만, 희토류 이온들이 상온에서 적외선을 낼 수 있다. 이점이 희토류를 첨가한 GaN와 AlN 연구를 시작하게 되는 직접적인 동기이다. 사실, 희토류를 첨가한 반도체들에 대한 연구는 지난 10여년동안 꾸준히 있어 왔다. Si:Er과 GaAs:Er가 대표적인 경우이다. 이 반도체들은 저온 (50K이하)에서 강한 적외선을 내지만, 상온에서는 발광하지 못한다(이런 현상을 thermal quenching이라고 한다). 따라서,

상온에서 작동하는 광소자의 제작은 원천적으로 불가능하다. 이러한 치명적인 결점은 이들 반도체가 작은 energy gap값을 가져서 그렇다는 사실이 실험적으로 증명이 되어, 희토류 이온의 host material로 wide-band gap semiconductor material인 GaN와 AlN가 주목받기 시작했다. 최근에 몇몇의 연구 논문은 이들 반도체가 500K 이상의 온도에서도 강한 적외선을 발광한다고 보고하고 있다.

본 논문은 Er을 첨가한 GaN(GaN:Er로 명명한 다)에서 나오는 1.54 $\mu\text{m}$  적외선을 다룬다. 반도체에 첨가된 희토류 이온의 적외선 발광 원리를 우선 요약 하고, 저온 (6K) photoluminescence(PL)와 photoluminescence Excitation(PLE)으로 연구된 GaN:Er의 1.54 $\mu\text{m}$  적외선 발광 원리들을 정리 하면서, 발광 소자에 응용되기 위하여 더 극복되어야 할 점들을 논한다.

## 2. 본 론

### 2.1 반도체에 첨가된 희토류 이온의 적외선 발광 mechanism

응집 물질(condensed matter)에 첨가된 희토류

Excitation mechanism of rare-earth ion in semiconductor host

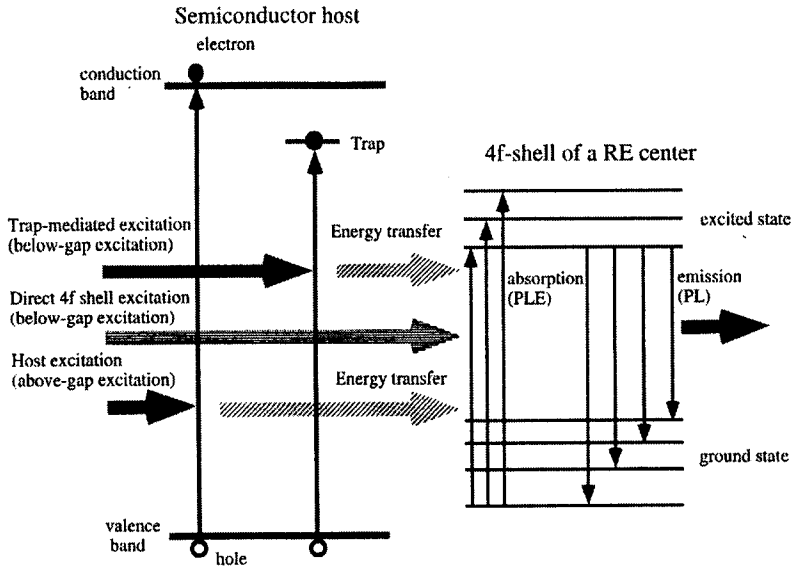


그림 1. 희토류 이온 4f 전자의 3 optical pumping mechanisms

이온은 여러 전하를 가질 수 있으나 3+ 전하로 존재할 때 가장 안정하다고 알려져 있다. 3+ 전하를 갖는 희토류 이온의 전자 궤도 구조를 보면, 최외각 전자 궤도 구조가 불활성 기체 원소인 Xe과 같다. 즉, 모든 희토류 이온의 최외각 전자 궤도는  $5s^25p^6$ 으로 표현되는 닫혀진 전자 궤도 구조로 되어 있다. 예를 들어,  $Er^{3+}$ 의 전자 궤도 구조는  $4f^{11}5s^25p^6$ 이고  $Nd^{3+}$ 는  $4f^45s^25p^6$ 이다. 희토류 이온에서 발광에 참여하는 전자들은 이 닫혀진 전자궤도구조안에 있는 4f 준위에 있다. 이 4f 전자들은 주위 host material의 전자들과 bonding을 형성하지 못한다. 그래서, 4f 전자 준위들은 host material의 물리적 화학적 성질에 의해 거의 영향을 받지 않는다.

Host material이 반도체인 경우, 첨가된 희토류 이온의 4f 전자는 3가지 optical pumping mechanism으로 에너지를 받아 기저 상태(ground state)에서 여기 상태(excited state)로 전이할 수 있다 (그림 1 참조). 이 4f 전자가 다시 여기 상태에서 기저 상태로 자발적으로 전이되면서 적외선 발광이 일어난다. 3가지 optical pumping mechanism은 direct 4f shell excitation, trap-mediated excitation, host excitation이다. Direct 4f shell excitation은 희토류 이온의 4f 전자를 직접 여기 한다. Trap-mediated excitation은 bandgap안에 있는 trap을 광학적으로 여기시키면,

trap은 nonradiatively 에너지를 희토류 이온에 전달하여 4f 전자를 여기 시킨다. Host excitation은 가전자 띠(valence band)에 있는 전자를 전도 띠(conduction band)에 optically pumping하여 전자-정공 쌍(electron-hole pair)을 형성하게 해서, 이 전자-정공 쌍이 재결합할 때 nonradiatively 에너지를 희토류 이온에 전달하여 4f 전자를 여기 시킨다. 본문 아래 part에서 3가지 optical pumping mechanism을 GaN:Er에 적용하며 Er이온의 발광 과정을 설명한다.

## 2.2 시료 준비 과정

GaN epilayer에 Er 이온을 implantation 방법으로 첨가한다. 280keV 에너지를 갖는  $4 \times 10^{13}$  Er ions/cm<sup>2</sup> dose로 implantation하면, GaN내에 Er 이온은 0.05 $\mu$ m의 projected range를 갖고 농도는  $4 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>3</sup>가 된다. 첨가된 Er 이온이 optically active되게 하기 위해선 900 $^{\circ}$ C에서 30분 동안 annealing 해야 한다.

## 2.3 GaN:Er의 PL과 PLE

넓은 파장 영역의 PL과 PLE 514.5 nm laser line을 GaN:Er에 조사하면, 그림 2-b'과 같이 850 nm~1700

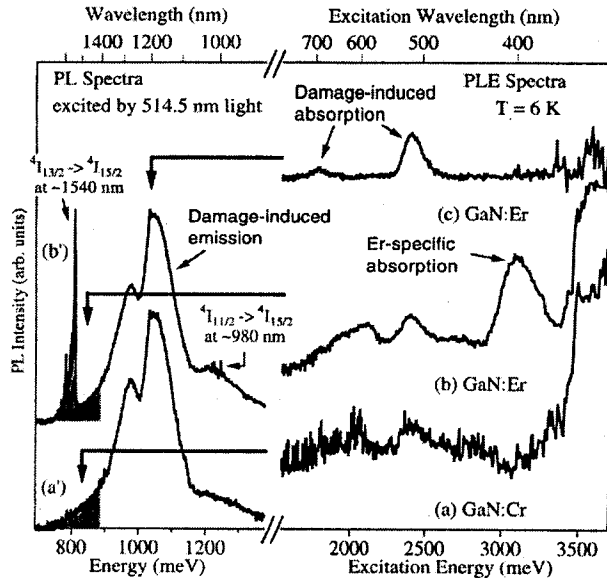


그림 2. GaN:Er과 GaN:Cr의 PL과 PLE spectra

nm 파장 영역의 PL spectrum을 얻는다. 이 PL spectrum을 살펴보면, 1540 nm 근처에 Er 이온에서 나오는 강한  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  PL peak들이 있고 980 nm 근처에 역시 Er 이온으로부터 발광된 작은  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  PL peak들이 있다. 이들 PL peak들은 850 nm ~ 1700 nm 전체 파장 영역에 존재하는 넓은 선평의 PL band와 중첩되어 있다. 이 PL band들은 Er 이온으로부터 발광이 아니고, GaN가 implantation과 annealing되는 과정에서 생긴 결함으로부터 나온 damage-induced PL이다.

Er의 발광 과정을 알아보기 위하여, 1450 nm 보다 더 긴 파장을 갖는 PL emission에 대하여 PLE 실험을 하였다. 즉, Xe pump light의 파장을 변화시키면서, 그림 2-b'의 색칠한 부분의 PL 넓이 크기 변화를 관찰하였다. 이 PL 넓이의 변화가 그림 2-b에서 보여주는 photoluminescence excitation (PLE)이다. 이 PLE spectrum을 자세히 보면, 5개의 PLE band들이 있음을 알 수 있다.

#### PLE band들의 생성 원인

그림 2-b에서 보여주는 PLE band들 중 350 nm보다 짧은 파장에 존재하는 PLE band는 가전자 띠-전도띠 전이에 의한 흡수 띠(absorption band)이다. 다른 4개의 PLE band들의 생성 원인을 알아보기 위하여 다음과 같은 두 PLE 실험을 하였다. 먼저, Er 이온 존재에 의해서 생긴 PLE band를 찾기 위해, Cr을 implantation한 GaN(GaN:Cr)에 위에서 시행한 PLE 실험을 하였다. 그 결과로 얻어진 그림 2-a의 PLE spectrum을 보면, 그림 2-b와 다르게 404 nm PLE band가 보이지 않는다. 그래서, 404 nm PLE band는 Er 이온 존재에 의해서 생긴 흡수 band라고 해석할 수 있다. 다음으로, 1200 nm 파장 위치에서 결함에 의해 생긴 PL band에 대하여 PLE 실험을 하였다. 그 결과를 보면, 520 nm PLE band가 그림 2-c의 PLE spectrum에 있다. 그래서, 그림 2-b의 PLE band들 중 520 nm PLE band는 implantation과 annealing과정에서 생긴 결함에 의해서 생긴 absorption band임을 알 수 있다. 마지막으로, 633 nm PLE band와 450 nm PLE band는 그 생성 원인은 분명하지 않으나, GaN안에 존재하는 defect들과 관련이 있다.

#### Trap-mediated excitation

5개의 PLE band들이 Er 이온의 발광 과정에 어떠한 역할을 하는 지 알아보자. 350 nm PLE band는 host excitation(above-gap excitation)을 위

한 에너지를 흡수 역할을 하고, 다른 PLE band들은 trap-mediated excitation(below-gap excitation)을 위한 흡수 band 역할을 한다. 그림 3는 5개의 PLE band peak 파장들에 근접한 파장을 갖는 pumping light를 써서 얻은 5개의 PL spectra를 보여준다. 이들 PL들은 PLE band들을 통해서 에너지가 전달된 Er 이온들에서 발광 것들이다. 그림 3의 PL spectra를 비교하면, 404 nm, 458 nm, 633 nm light로 pumping한 PL spectra가 서로 현저히 다름을 알 수 있다. 다시 말하면, 각 PL spectrum에서 관찰되는 PL peak들의 파장과 상대적인 크기가 다른 두 PL spectra의 PL peak들과 상당히 다르다. 세 PL spectra는 pumping 하는 light의 색에 따라서 각각 violet-pumped PL, blue-pumped PL, red-pumped PL라고 명명한다. 이들 PL spectra와 다르게, 514.5 nm light로 pumping한 PL spectrum은 단지 blue-pumped PL과 red-pumped PL을 중첩한 PL spectrum이다(참고문헌 4 참조). 그래서, 그림 2-b에서 보이는 520 nm PLE band는 Er 이온의 발광 과정과 관련이 없고, green-pumped PL은 450 nm PLE band와 633 nm PLE band가 514.5 nm 파장의 위치까지 이르러 두 PLE band들에 관련된 Er PL spectrum이 동시에 발광되었다고 이해할 수 있다.

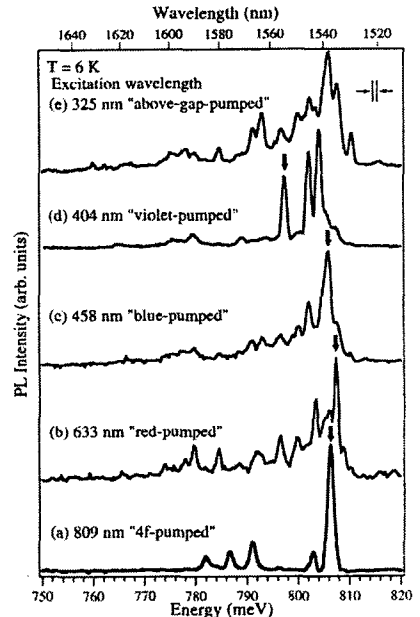


그림 3. 여러 파장의 pumping light로 얻어진 PL spectra

Violet-pumped PL, blue-pumped PL, red-pumped PL (그림 3-b, c, d) 각각에 대해서 가장 특징 있고 가장 큰 peak 위치에서 PLE 실험을 하면(그림 3에서 화살표로 표시하였다), 각 PL과 관련된 PLE band를 좀더 뚜렷하게 관찰할 수 있다. 이렇게 얻어진 그림 4-b, c, d의 PLE들은 관련된 PL과 쌍을 이룬다. 세 PL PLE 쌍은 세 Er site들이 존재함을 의미한다.

여기서, site는 Er 이온을 포함한 그 주위 환경을 뜻한다. Er 이온 주위에 세 개의 다른 환경이 있고, 이들 환경은 Er 이온의 4f 에너지 준위에 영향을 줘서 PL peak의 파장의 위치와 세기에 변화를 준다. 다른 환경의 영향으로 세 개의 다른 PL spectra가 형성 된다. Er 이온 주위의 환경에는 defect도 포함한다. Defect는 bandgap에 absorption band를 형성해서, 광학적으로 에너지를 흡수하고 Er에 에너지를 전달하는 trap 역할을 한다. 세 개의 site에 있는 이들 defect들은 absorption band를 형성한다. 이런 absorption band 형성이 세 PLE spectra의 형성 원인이다. 이들 pumping mechanism은 below-gap excitation인 trap-mediated 발광 과정에 속한다.

#### 4f-shell excitation

Trap을 통하지 않고 직접 Er 이온을 여기 하는 과정이 4f-shell excitation이다. 이 발광 과정도 below-gap excitation에 속한다. 810 nm 근처 파장을 갖는 Ti:sapphire laser beam 파장을 변화시키면서, 1450 nm 보다 더 긴 파장을 갖는 PL emission 크기를 조사를 해보면, 그림 4-a가 보여주듯이 sharp한 PLE peak들을 관찰할 수 있다. 이들 PLE peak 파장들에 해당하는 laser beam으로 얻은 PL spectrum은 그림 3-a이다. 이 PL spectrum은 앞에서 설명한 그림 3-b, c, d의 PL spectra와 전혀 다르다. 이 4f-shell excitation은 이미 관찰한 세 site와 다른 제 4의 site를 excite한 것이다. 관련된 trap을 관찰할 수 없어서, 이 site의 기원은 GaN의 Ga<sup>3+</sup> 자리에 있는 Er<sup>3+</sup> 단독일 가능성이 높다.

그림 3-b, c, d와 그림 4-b, c, d의 PL과 PLE 쌍에 관련된 site들은 Er 이온을 포함하고 있어서 당연히 4f excitation에 의해 발광되어야 한다. 그럼에도 불구하고, 이들 site에 관련된 4f sharp PLE peak들이 발견되지 않았다. 4f excitation의 경우, 모든 site는 같은 정도로 발광되어야 하므로, 4f sharp PLE peak 부재는 이들 site가 4f site보다 훨씬 작은 농도로 GaN:Er에 존재한다고 해석할 수 있다. 다시 말하면, 대다수의 Er 이온이 4f site로 존재하고 있는 것이다.

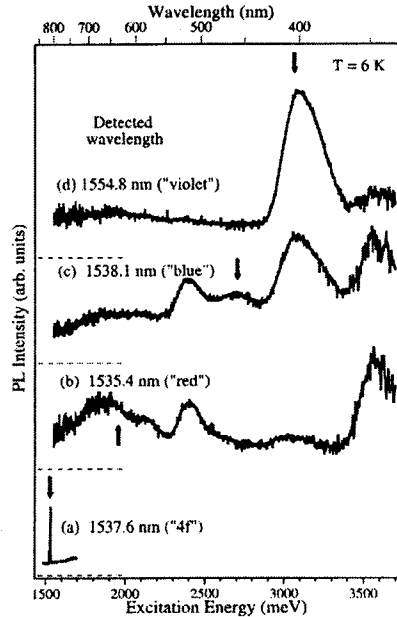


그림 4. 그림 3의 PL들과 관련 있는 PLE spectra. 화살표들은 PL들을 pumping한 light의 파장을 표시한 것이다.

#### Above-gap excitation

Above-gap light(325 nm light)로 GaN:Er을 pump하면, 얻어진 PL은 그림 3-e에서 보듯이 blue-pumped PL과 red-pumped PL의 중첩 형태임을 알 수 있다. 여기서, 중요한 점은 이 PL spectrum(above-gap pumped PL이라고 명명한다)에서 4f pumped PL peak나 violet pumped PL peak가 전혀 발견되지 않는다는 점이다. 즉, 대다수 Er 이온 존재 형태인 4f site가 above-gap excitation에 의해서 전혀 발광되지 않는다. 이것은 above-gap excitation이 전기적 pumping excitation과 같은 excitation 과정을 갖기 때문에, p-n junction으로 4f site를 발광하게 하지 못한다는 점을 의미한다. 이 의미는 응용 면에서 심각하다. GaN:Er로 LED나 LD를 만들 때, 비록 높은 농도의 Er 이온이 첨가되고 광학적으로 activate된다 해도, 대부분의 Er 이온들은 적외선 발광을 하지 못하기 때문이다. 이에 반해서, blue site와 red site와 같이 trap-mediated excitation에 관련되어 있는 site는 비록 그 수는 적지만, above-gap excitation에서 강한 발광을 한다. 따라서, GaN:Er가 LED나 LD에 응용되기 위해서 대다수의 Er이 전기

적으로 pumping이 될 수 있도록 도와주는 codoping 불순물이나 결함(defect)이 필요하다.

### 3. 맺음말

희토류 적외선은 광통신 의학 등의 여러 분야에서 응용될 수 있다. 이러한 응용성에도 불구하고, 희토류를 첨가한 반도체로 아직까지 상온에서 작동하는 적외선 LED와 LD 제작을 한 예가 없다. 이러한 상황에서 wide-band gap 반도체 물질인 GaN와 AlN은 광자 소자 제작을 실현할 수 있는 우수한 물질로 관심을 받고 있다. 본 논문은 광자 소자 제작 실현을 위한 기초 조사로 수행한 GaN:Er의 발광 과정 연구를 정리해 본 것이다. 관련 분야에 있는 분들에게 조금이나마 도움이 되었으면 한다.

### 참 고 문 헌

1. P. N. Favennec, H. LHaridon, M. Salvi, D. Moutonnet, and Y. Le Guillou, *Electron. Lett.* **25**, 718 (1989).
2. J. T. Torvik, R. J. Feuerstein, J. I. Pankove, C. H. Qiu, and F. Namavar, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2098 (1996).
3. R. A. Hogg, K. Takahei, and A. Taguchi, *J. Appl. Phys.* **79**, 8682 (1996) ; J. H. Shin, G. N. van den Hoven, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 377 (1995).
4. S. Kim, S. J. Rhee, D. A. Turnbull, E. E. Reuter, X. Li, J. J. Coleman, and S. G. Bishop, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 231 (1997).
5. S. Kim, S. J. Rhee, D. A. Turnbull, X. Li, J. J. Coleman, and S. G. Bishop, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **468**, 131 (1997).
6. A. Taguchi and K. Takahei, *Mats. Sci. Forum*, **196-201**, 633 (1995).