

Growth and characterization of amorphous GaN film using a pulsed-laser ablation

Seung Hwan Shim, Jong-Won Yoon*, Naoto Koshizaki* and Kwang Bo Shim[†]

Department of Ceramic Engineering, CPRC, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Nanoarchitectonics Research Center, AIST, Ibaraki 305-8565, Japan

(Received November 18, 2003)

(Accepted December 3, 2003)

Abstract Amorphous GaN film was deposited using a laser ablation of the highly densified GaN target. Through the surface morphological and compositional analysis of films deposited under various laser energies and Ar gas pressures, the film deposited under the pressure of 10 Pa were found to be amorphous GaN with the smooth surface. In particular, the film at 200 mJ/pulse showed the enhanced crystallinity and stoichiometric composition, compared with those of the films at relatively lower laser energy. The strong band-gap emission at 2.8 eV was observed from amorphous GaN film in the room temperature photoluminescence spectra, showing the highest efficiency in the film at 200 mJ/pulse under 10 Pa.

Key words Amorphous GaN, Photoluminescence, Pulsed-laser ablation, Gas pressure, Laser energy

펄스 레이저 어블레이션을 이용한 비정질 GaN 박막의 성장 및 특성분석

심승환, 윤종원*, Naoto Koshizaki*, 심광보[†]

한양대학교, 세라믹공정연구센터, 세라믹공학과, 서울, 133-791

*Nanoarchitectonics Research Center, AIST, Ibaraki 305-8565, Japan

(2003년 11월 18일 접수)

(2003년 12월 3일 심사완료)

요약 고밀도 GaN 타겟의 레이저 어블레이션으로 상온에서 비정질 GaN 박막을 제조하였다. 다양한 Ar 압력 및 레이저 에너지로 증착된 박막의 표면미세구조 및 조성분석 결과, 10 Pa의 압력하에 증착된 박막은 smooth한 표면을 갖는 비정질 GaN로 구성되었음을 확인하였으며, 특히 200 mJ/pulse로 증착된 박막은 저 에너지에서 증착된 박막과 비교하여 결정성의 증가 및 화학양론에 가까운 조성을 나타냈다. 상온 photoluminescence spectra로부터 비정질 GaN 박막은 약 2.8 eV에서 강한 band gap 발광특성이 관측되었으며, 200 mJ/pulse의 10 Pa에서 가장 높은 발광효율을 나타냈다.

1. 서론

결정 질화물 반도체들은 가시광-UV 영역에서 blue light emitting diode, laser diode 및 high-power high-frequency 소자로의 다양한 응용으로 폭넓게 연구되고 있다[1, 2]. 그러나 고온에서의 열처리 공정 시 상용 기판과의 결정학적 불일치로 인한 결함 생성은 고성능 발현을 위해 요구되는 낮은 결함밀도를 갖는 고품질 GaN 결정박막 제조에 제약을 가져온다[3].

최근에 GaN 결정과 유사한 blue light 발광특성을 보

이면서도 저비용 제조공정 및 기판에 독립적인 증착 안정성의 장점을 갖는 비정질 GaN(a-GaN, amorphous GaN)에 대한 연구가 급속도로 증가하고 있다. 이들의 구조 및 전자상태에 대한 이론적 연구는 전형적인 비정질 물질(Si, Ge)과는 달리 a-GaN는 강한 이온결합으로 낮은 밀도의 homopolar 결함과 mid-gap defect를 갖는다는 결론을 제시하였다[4, 5]. 이외에도 다량의 이종 원자의 도핑이 용이한 open structure로 인해 매우 우수한 광학적·전기적 특성을 갖음으로써[6] 광전자분야에서 결정화된 GaN와는 독립적인 응용이 기대되고 있다. 실제로 결정과 유사한 band gap을 갖는 a-GaN 박막은 Ga의 reactive sputtering법[7]으로 제조되었으며, polymer matrix내에서 합성된 a-GaN 나노 입자의 photoluminescence(PL)에서 2.8 eV의 band gap 발광특성[8]이 나타난

[†]Corresponding author
Tel: +82-2-2290-0501
Fax: +82-2-2291-7395
E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

다고 보고되었다. 최근에는 ion beam-assisted molecular beam epitaxy 방법으로 상온에서 a-GaN를 성공적으로 제조하였으며 이들의 구조 및 광학 특성을 보고하였다[9]. 그러나, 현재까지 이들의 제조 공정조건 또는 구조 및 광학적 특성에 관한 보고는 매우 미약하며, 저온에서 화학양론적 조성을 갖는 박막 증착이 가능한 펄스 레이저 어블레이션을 적용한 사례는 전무하다.

본 연구는 펄스 레이저 어블레이션을 이용하여 상온에서 증착된 a-GaN 박막의 발광특성에 관한 최초의 보고이며 a-GaN 박막은 고밀도 GaN 타겟의 레이저 어블레이션을 이용하여 다양한 레이저 에너지와 Ar 압력하에 증착되었으며 이들의 구조적 광학적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

박막 증착을 위한 레이저로 Lambda Physik ArF 엑시머 레이저(LPX110i, $\lambda = 193$ nm)를 사용하였으며 펄스 에너지는 34~200 mJ/pulse, 펄스반복주기는 10 Hz 그리고 레이저 빔은 $\sim 4 \times 1$ mm² 면적으로 UV grade quartz window를 통해 타겟 표면에 조사되었다. 펄스 레이저 어블레이션에 의한 박막 증착시 고밀도(약 92% 이상)의 GaN 소결체를 타겟으로 사용하여 debris와 같은 결함을 최소화하였으며, 균일한 박막 증착을 위해 off-axis에 위치한 quartz 기판 위에서[10] 1~200 Pa 범위의 Ar 압력하에서 상온에서 증착되었다.

증착된 a-GaN 박막의 결정성은 Cu K α radiation에 의한 X-ray diffraction(XRD; Rigaku, RAD-C, Japan)으로 분석되었으며 표면 조성 및 화학 결합상태는 monochromated Al K α source를 사용한 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS; PHI, 5600 ci, USA)로 평가되었다. 결합에너지는 284.5 eV의 C 1s peak으로 보정되었다. A-GaN 박막의 표면 형상 및 구조는 주사전자현미경(FE-SEM : Hitachi, S-800)과 투과전자현미경(TEM; JEOL, JEM2000-FX II)에 의해 분석되었으며 PL spectra는 0.1 nm 분해능의 500 W xenon lamp를 이용하여 상온에서 측정되었다.

3. 결과 및 논의

Fig. 1은 34 mJ/pulse의 레이저 에너지에서 Ar 압력 변화에 따른 GaN 박막의 표면 이미지를 나타낸다. 펄스 레이저에 의한 증착 공정에서 Ar 압력에 따라 증착막 표면이 변화함을 알 수 있는데, 1과 10 Pa의 저압에서는 smooth한 표면을 유지하였으나 Ar 압력이 증가함에 따라 박막 표면이 나노 미터 크기의 미세한 입자들로 구성

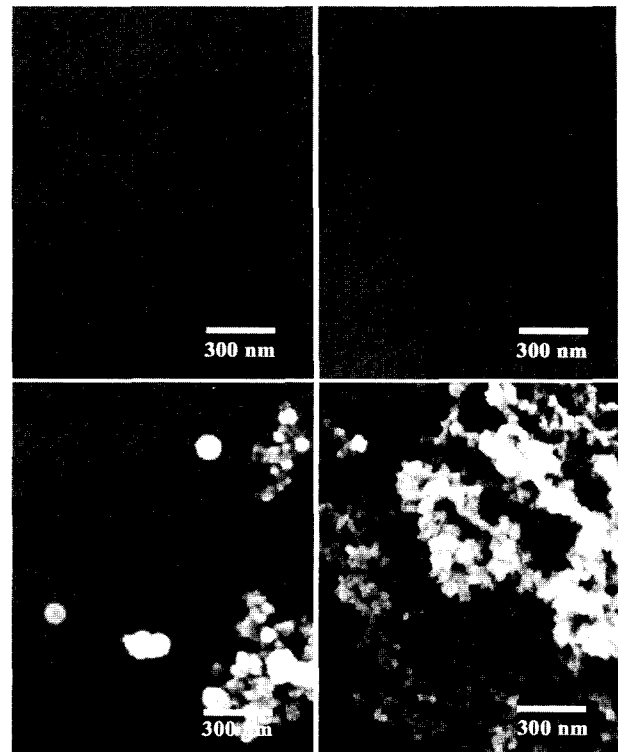


Fig. 1. The Ar pressure-dependent surface structures of a-GaN films deposited at 34 mJ/pulse. The Ar pressures during the film deposition were (a) 1 Pa, (b) 10 Pa, (c) 100 Pa and (d) 200 Pa.

된 거친 표면을 이룸을 알 수 있다. 특히, 200 Pa의 경우 이러한 미세한 입자들로 구성된 “snowflake” 형상의 큰 응집체들이 많이 관측되었다. 낮은 Ar 압력하에서는 레이저에 의해 타겟으로부터 방출된 원자와 이온들이 gas 분자들과의 충돌로 인한 에너지 손실 없이 기판에 도달하여 충분한 표면 이동도를 갖고 막을 형성할 수 있으나, 높은 Ar 압력에서는 gas 분자들과 충돌로 기화된 물질들의 과포화가 일어나고 응축되면서 plume(박리된 원자 또는 이온들로 구성된 플라즈마)내에서 형성된 나노 사이즈의 입자들이 증착 되었기 때문으로 사료된다[11]. 증착된 박막의 화학적 결합 및 조성을 XPS로 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. 이들 시편의 XRD 결과로부터 뚜렷한 결정화 peak이 나타나지 않는 비정질 구조임을 알 수 있었고, Ga 3d와 N 1s의 peak 위치는 시편 모두 각각 19.9 eV와 397.5 eV로 a-GaN의 형성을 반영하며 이들 결합 에너지는 실험적 오차 범위 안에서 이전의 연구결과[12]에서 보고된 값과 잘 일치한다. XPS 결과로부터 계산된 [Ga]/[N] 비율은 1, 10, 50, 100 그리고 200 Pa에서 각각 1.29, 1.17, 1.23, 1.19 그리고 1.17로 모든 시편들이 Ga-rich 조성의 박막임을 반증한다.

다양한 Ar 압력하에 증착된 a-GaN 박막의 표면 미세 구조 및 조성 분석 결과를 통해 10 Pa이 균일한 표면 구조를 갖는 화학양론적 박막 증착에 가장 적합한 압력조

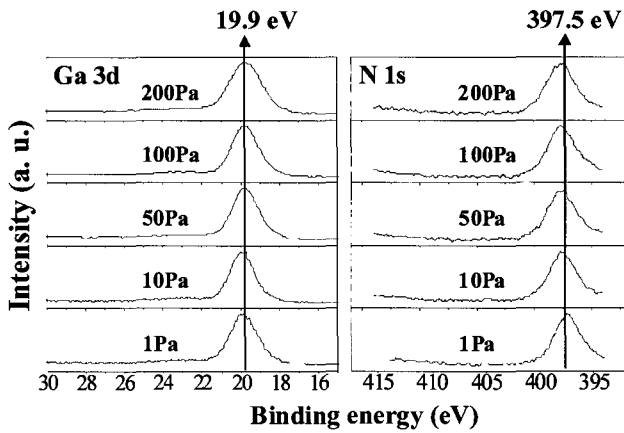


Fig. 2. XPS spectra of Ga 3d and N 1s for a-GaN films deposited with different Ar pressures at 34 mJ/pulse.

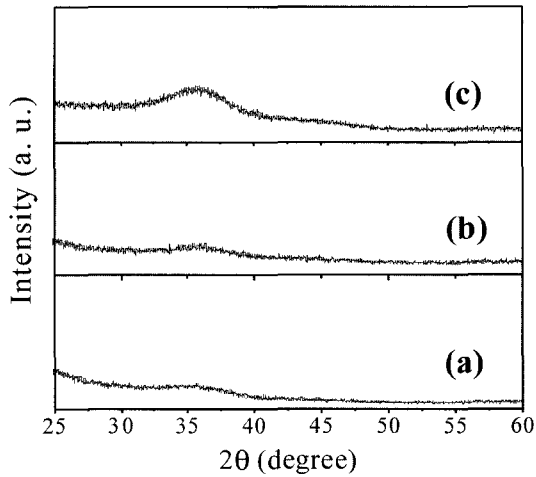


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of a-GaN films deposited at (a) 34, (b) 100 and (c) 200 mJ/pulse under the Ar pressure of 10 Pa. The higher laser energy leads to the enhancement of crystallinity of the a-GaN films.

건임을 확인할 수 있었으며, 동일 압력 조건하에서 레이저 에너지가 GaN 박막 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 34, 100 그리고 200 mJ/pulse로 증착된 a-GaN 박막 특성을 분석하였다. Fig. 3은 다양한 레이저 에너지로 증착된 GaN 박막의 XRD 패턴을 나타낸다. 34 mJ/pulse에서 증착된 GaN 박막의 비정질 경향은 100 mJ/pulse에서도 큰 변화가 관찰되지 않았으나 200 mJ/pulse로 레이저 에너지를 증가시킨 경우 소량의 broad한 결정 peak이 나타났다. Fig. 4의 HRTEM 이미지로부터 이러한 경향을 확인할 수 있었는데, 34 mJ/pulse에서 증착된 박막의 회절패턴에서 diffusing background 산란은 다량의 비정질상이 존재함을 의미하며 이는 200~300°C에서 증착된 비정질 GaN 박막에서 보고[13]된 패턴과 유사하다. 그러나, 200 mJ/pulse에서 증착된 시편의 경우는 비정질 매트릭스 내에 약 10 nm의 크기를 갖는 나노 결정상들이 존재함을 알 수 있다. 이들 시편의 XPS 분

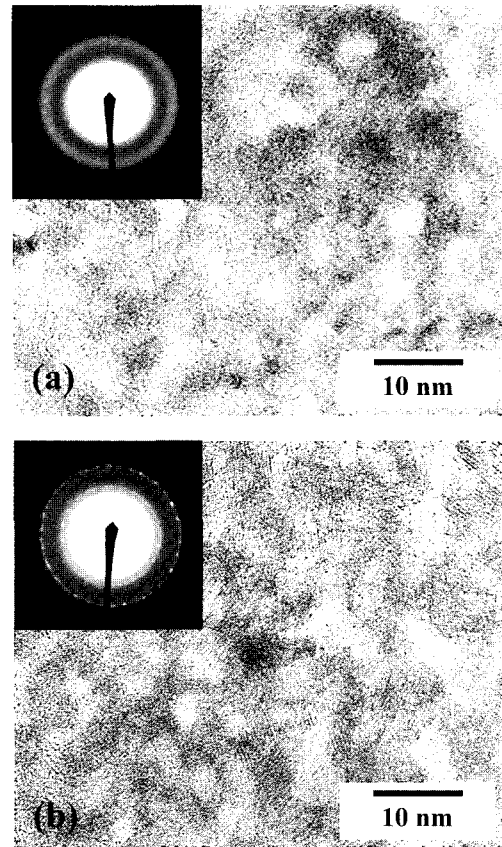


Fig. 4. HRTEM micrographs of a-GaN films deposited at (a) 34 mJ/pulse and (b) 200 mJ/pulse under the Ar gas pressure of 10 Pa. The insets show the corresponding SAED patterns.

석결과 Ga 3d와 N 1s의 결합에너지는 큰 차이가 없었으며, [Ga]/[N] 비율은 34 mJ/pulse, 100 mJ/pulse 그리고 200 mJ/pulse에서 각각 1.17, 1.16, 1.05로 나타났다. 레이저 에너지가 증가함에 따라 결정성이 증가하고 화학양론적 조성으로 접근하는 것은 높은 레이저 에너지는 방출된 물질들의 kinetic 에너지를 증가시키며 이는 기관에서의 표면 이동도의 증가를 가져와 원자들의 확산을 촉진시킨다. 기관 위에서 증가된 원자 확산은 미세한 결정화를 야기하게 되고 또한 이온 충돌로 인해 Ga에 비해 상대적으로 높은 휘발성을 갖는 N의 재증발을 억제하여 화학양론적 조성을 갖는 박막이 형성된 것으로 사료된다[14].

Fig. 5는 34 mJ/pulse과 200 mJ/pulse에서 증착된 a-GaN 박막의 상온 PL을 나타낸다. 두 시편 모두 약 2.8 eV에서의 blue 발광특성을 보이며, 이 값은 *ab initio* molecular dynamics에서 제시한 비정질 GaN의 optical bandgap[7]과 폴리머 매트릭스내에서 합성된 a-GaN 나노 입자에서 보여준 blue 발광특성[8]과 잘 일치한다. 특히 200 mJ/pulse의 경우 34 mJ/pulse와 비교하여 매우 높은 강도의 발광특성을 나타내며 이러한 상대적으로 강한 발광특성은 화학양론에 가까운 조성으로 Ga 또는 N

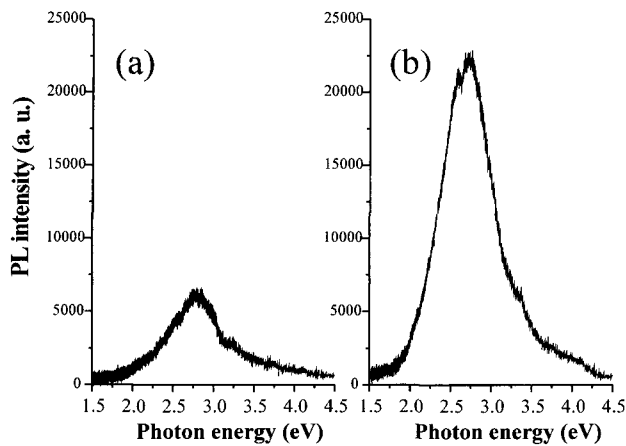


Fig. 5. Photoluminescence spectra of a-GaN films deposited at (a) 34 mJ/pulse (b) 200 mJ/pulse under the Ar gas pressure of 10 Pa.

의 vacancy로 인해 야기될 수 있는 band gap 내의 trap 준위의 형성이 제한되어 clean band gap이 형성되어 나타난 결과로서 또한 상대적으로 높은 kinetic 에너지를 갖는 원자들의 박막형성과정에서 Ga과 N원자간의 결합 특성이 영향을 줄 수 있다고 사료된다.

4. 결 론

고밀도 타겟의 펄스 레이저 어블레이션으로 상온에서 blue light 발광특성을 갖는 a-GaN 박막을 제조하였다. 10 Pa의 압력하에 다양한 레이저 에너지로 smooth한 표면을 갖는 a-GaN 박막을 제조하였으며, 특히 200 mJ/pulse의 고 에너지에서 화학양론에 가까운 조성을 얻을 수 있었다. 상대적으로 낮은 에너지에서 증착된 박막의 HRTEM 이미지에서 어떠한 결정도 관찰되지 않는 비정질 구조를 보였으며 레이저 에너지를 증가시킨 경우 비정질 매트릭스내에 나노 결정들이 관찰되었으며, 상온 PL 특성으로부터 약 2.8 eV에서의 blue 발광특성을 보였다. 200 mJ/pulse의 경우에 화학양론 조성으로 인해 형성된 clean band gap에 의한 것임을 제시하면서 발광 효율은 뚜렷하게 증가하였으며 펄스 레이저 어블레이션으로 증착된 a-GaN 박막에서 관측된 이러한 높은 효율의 blue light 발광특성은 최근 이론적 연구결과와 부합하는 실험적 증거이며 a-GaN 박막의 광학재료로서의 독립적인 응용 가능성을 강하게 뒷받침해준다.

감사의 글

본 연구는 일한산업기술협력재단(JKF) 주관 이공계과

학도 교류 프로그램(Winter Institute program) 및 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 과학기술부·한국과학재단 우수연구센터 지원으로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] S. Nakaumra, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto and H. Kiyoki, "Ridge-geometry InGaN multi-quantum-well-structure laser diodes", *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1477.
- [2] M.A. Khan, J.N. Kuznia, A.R. Bhattarai and D.T. Olson, "Metal semiconductor field effect transistor based on single crystal GaN", *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 1786.
- [3] M.L. Caldwell, P.G. Van Patten, M.E. Kordesch and H.H. Richardson, "Visible luminescent activation of amorphous AlN:Eu thin film phosphors with oxygen", *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 6 (2001) 13.
- [4] P. Stumm and D.A. Drabold, "Can amorphous GaN serve as a useful electronic material", *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 677.
- [5] M. Yu and D.A. Drabold, "Density dependence of the structural and electronic properties of amorphous GaN", *Solid State Comm.* 108 (1998) 143.
- [6] S.B. Aldabergenova, M. Albrecht, A.A. Andreev, C. Inglefield, J. Viner, V. Yu. Davydov, P.C. Taylor and H.P. Strunk, "Excitation mechanisms and structure-related Er³⁺ emission in amorphous and nanocrystalline GaN films", *J. Non-Cryst. Solids.* 283 (2001) 173.
- [7] S. Nonomura, S. Kobayashi, T. Gotoh, S. Hirata, T. Ohmori, T. Itoh, S. Nitta and K. Morigaki, "Photoconductive a-GaN prepared by reactive sputtering", *J. Non-Cryst. Solids.* 198-200 (1996) 174.
- [8] Y. Yang, V.J. Leppert, S.H. Risbud, B. Twamley, P.P. Power and H.W.H. Lee, "Blue luminescence from amorphous GaN nanoparticles synthesized in situ in a polymer", *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2262.
- [9] A. Bittar, H.J. Trodahl, N.T. Kemp and A. Markwitz, "Ion-assisted deposition of amorphous GaN: Raman and optical properties", *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 619.
- [10] J.F.M. Cillessen, M.J.M. de Jong and X. Croiz, "Improved uniformity of multielement thin films prepared by off-axis pulsed laser deposition using a new heater design", *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996) 3229.
- [11] J.W. Yoon, T. Sasaki and N. Koshizaki, "Pressure-controlled preparation of nanocrystalline complex oxides using pulsed-laser ablation at room temperature", *Appl. Phys. A* 76 (2002) 641.
- [12] Y. Kang and D.C. Ingram, "Properties of amorphous GaNx prepared by ion beam assisted deposition at room temperature", *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 3954.
- [13] S. Yagi, "Ultraviolet photoconductive hydrogenated amorphous and microcrystalline GaN", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) L792.
- [14] Douglas B. Chrisey, "Pulsed laser deposition of thin films", 2nd ed., Graham K. Hubler, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994) p.223.