

인이 첨가된 고온·고압 다이아몬드의 분광학적 특성

Spectroscopic Characterization of Phosphorus Doped HPHT Diamond

정 정 인 (Jung In Chung) · 김 희 수 (Hee-Soo Kim)*

공주대학 지구과학 교육과

(Department of Earth Science Education, College of Education, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea)

요약: 인은 다이아몬드 내에 함유될 수 있는 흥미로운 불순물 중의 하나로서 n 타입의 반도체가 될 수 있다는 점에서 흥미롭다. 그러므로 전기적 특성 및 광학적 특성이 많이 연구되고 있지만, 대부분이 CVD (화학 기상합성) 다이아몬드에 관한 것이다. 본 연구에서는 인을 첨가한 HPHT (고압과 고온) 다이아몬드를 합성하고 인이 어떻게 함유되는가 알아보기 위하여 CL 분광기로 광학적 특성을 살펴보았다. 그 결과, 기존에 발견된 발광피크(239 nm, 240~270 nm)뿐만 아니라 248, 603 nm에서 새로운 발광피크가 발견되었다. 이러한 발광피크들은 인과 같이 혼입된 질소나 붕소와 같은 불순물이 공존하여 발생한 복합 결함에 의한 것이라고 판단된다.

주요어: 인, HPHT 다이아몬드, 불순물, 복합 결함

ABSTRACT: Phosphorus is one of the interesting impurities in diamond, because it produces n-type semiconducting character. The character has been studied with spectroscopic methods as well as electric method, but most of the diamond used for these studies are conducted by the CVD (Chemical Vapor Deposition) diamond. In this study, we synthesized the phosphorus doped HPHT (High Pressure and High Temperature) diamond and investigated the characterization using CL spectroscopy to determine how phosphorus incorporated. As a result, the undocumented peaks of 248 and 603 nm as well as the reported peaks (239 nm, 240~270 nm) at the previous studies were observed. These luminescence peaks may be due to the complex defect of phosphorus with other impurities such as boron and nitrogen.

Key words: phosphorus, HPHT diamond, impurity, complex defect

서 언

광물 결정에 함유되어 있는 불순물에 의한 결함(defect)은 광물의 열전도계수와 같은 물리적 특성에 큰 영향을 미친다. 다이아몬드 경우, 질소 불순물은 열전도계수를 변화시키며 붕소 불순

물은 전도성을 띠게 만든다. 그러므로 다이아몬드를 비롯한 광물들의 이러한 물리적 특성을 제어하기 위해서는 광물내의 불순물의 결함 구조나 기능을 해명하는 것이 필요하다. 광물의 물리적 특성 중에서도 특히 광학적 특성은 결함에 매우 민감하다. 즉 광학적 특성 측정방법은 결

*교신저자: heesoo54@kongju.ac.kr

정의 불순물 결함을 조사하는데 가장 감도가 높고 간편한 방법이다. 광물의 광학적 특성은 CL (Cathodoluminescence), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer), Photoconductivity, ESR (Electron Spin Resonance) 분광측정 등에 의해 조사되어질 수 있는데 그 중 CL 분광측정은 결정 내의 결함이나 다이아몬드와 같은 와이드 밴드 갭(wide band gap)의 재료의 물성을 조사하는데 있어 강력한 수단 중의 하나이다.

광물에서는 특정 불순물에 의해 생성된 결정 내의 결함으로 인하여 발광(luminescence)이 관찰되는 경우가 많은데 다이아몬드에 있어서도 100 종류를 넘는 많은 흡수 및 발광 피크가 알려져 있지만, 이들의 대부분은 어떤 결함에 의한 것이다(Kanda, 1998; Collins, 1992). 다이아몬드의 광학적 특성에 영향을 끼치는 결함에는, 불순물 이외에도 탄소원자가 빠진 빈 격자점(vacancy)이나 격자 사이의 위치에 들어간 탄소원자도 포함된다. 격자점이나 격자 간 탄소는, 전자나 중성자 조사(irradiation) 등의 고 에너지 방사선 조사에 의해 알아내는 것이 가능하다. 합성 다이아몬드에 함유되는 광학활성의 불순물 원소는 N, B, Ni, Co, Si가 있다. 그 외에 수소도 혼입되는 경우가 있다. 또한 최근에 P를 혼입하면 n형 반도체 특성을 나타낸다는 연구가 처음으로 보고되었다(Koizumi *et al.*, 1997). 이러한 연구는 전기적 특성평가에서 확인되고 있으며, 그 외 광학적 특성 즉 흡수, 발광, 광전도 등에서도 지지하는 결과가 얻어지고 있다(Casanova *et al.*, 2002; Nakazawa *et al.*, 2001; Gheeraert *et al.*, 1999; Nesladek *et al.*, 1999; Sternschulte *et al.*, 1999; Isoya *et al.*, 1997). 지금까지 CL 분광측정에 의해 밝혀진 P 혼입 다이아몬드의 발광피크는 239, 240, 260, 270 nm 이다(Kanda *et al.*, 2003; Sternschulte *et al.*, 1999). 그러나 이러한 피크들은 대부분이 CVD 다이아몬드의 {111}결정면에서 발견된 것들이며, HPHT 다이아몬드에 대한 평가는 거의 없는 실정이다. P의 첨가는 HPHT 다이아몬드의 성장에 있어 촉매 역할을 한다고 보고되었고(Akaishi *et al.*, 1993), 또한 P 혼입 다이아몬드도 고온·고압에서 합성되었으나(Michau *et al.*, 1999) 광학적 특성에 대한 연구가 매우 불충분하여 실제로 P에 관련된 흡수나 발광 피크는 아직 발견되지 않은 상태이다.

그러므로 본 연구에서는 고온·고압에서 합성한 P혼입 다이아몬드의 성장면에 대해 CL 분광장치를 이용하여 분광학적 특징을 조사하여 P가 다이아몬드에 불순물로 함유되어 있는지 확인해보고자 하였다.

실험방법

다이아몬드의 합성

다이아몬드를 고압에서 성장시키는 실험은 벨트타입의 고압장치를 이용하였다. 압력은 Bi, Ti 그리고 Ba의 압력에 의한 상변화의 실온관측에 의해 측정하였다. 온도는 파워와 온도의 관계로부터 추정하였고, 열전쌍(thermocouple)은 Pt6% Rh/Pt30%를 사용하였다. 출발물질로는 직경 2 mm 정도의 천연 다이아몬드 결정을 준비하여 결정성장의 종자로 사용하였고, 촉매로는 액상의 순도 99.99%의 인(Rare Metallic Co.)을 준비하여 다이아몬드 종자와 함께 고순도의 카본(Tokai Carbon Co.) 용기에 담았다. 인은 카본용기에 담기 전에 곱게 분쇄하여 110℃의 오븐에서 충분히 건조시켰다. 샘플을 그림 1과 같이 조합하여 고온·고압 실험에 들어가기 앞서 수증기 등을 제거하기 위해 고압장치나 오븐에서 150℃의 조건에서 12 h 이상 건조시켰다. 그 후, 다이아몬드 안정영역인 6.25~6.50 GPa, 1600~1800℃의 고온·고압에서 30 h 정도 유지하여 다이아몬드를 합성하였다. 너무 높은 압력과 온도 조건에서는 자연발생적인 다이아몬드의 핵이 성장할 수 있으므로 종자 다이아몬드의 성장을 방해할 수 있으므로(Akaishi *et al.*, 1990), 흑연과 다이아몬드의 압력과 온도의 평행 경계선에서 가까운 조건, 즉 자유에너지 차가 작은 압력 및 온도 조건에서 다이아몬드를 성장시켰다. 이러한 조건 하에서는 촉매제인 인이 다이아몬드 입자 간극에 침투한다. 침투한 인에 의해 탄소가 용해되어, 용해된 탄소가 다이아몬드 입자표면에 다이아몬드로서 재석출되고, 다이아몬드 입자 사이에 직접적인 결함을 형성한다. 이러한 용해와 재석출 반응의 반복에 의해 다이아몬드 입자 간의 직접결합을 만드는 다이아몬드 소결체가 합성되는 것이다. 합성 후에는 파워의 공급을 차단시킴으로 급랭시킨 후 실온에서 샘플을 회수하였다. 회수한 샘플에서

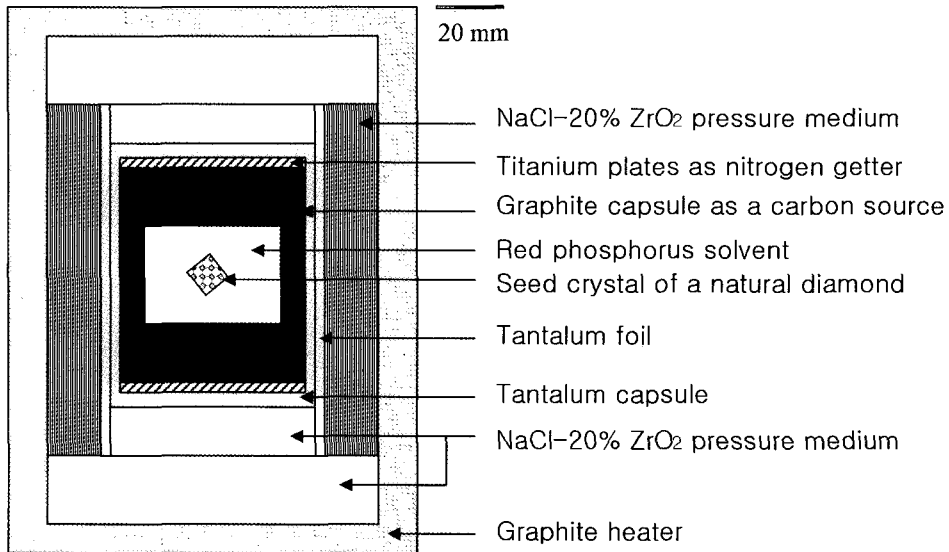


Fig. 1. Schematic sectional view of the assembly for diamond growth in the graphite-phosphorus system at high pressure and high temperature.

촉매제인 인과 카본을 제거하기 위하여 150℃ 이상의 고온에서 HCl과 HNO₃-H₂SO₄로 처리하였다. 이렇게 처리한 샘플의 표면구조를 광학현미경으로 관찰하였다.

CL 측정

CL은 가속되어진 전자선의 충격에 의해 물질 중의 전자가 기저상태로부터 여기상태로 전이하여 다시 기저상태로 돌아올 때에 빛을 방출하는 현상이거나 또는 그 기저상태에서 방출하는 빛을 말한다. 이러한 발광에는 발광 고유의 전이에 의한 것과, 불순물이나 결합에 관여한 외부적인 전이에 의한 것이 있다. 전자에는 밴드 사이의 발광이나 자유여기자(free exciton) 발광이 있고, 후자에는 결합을 만드는 국재준위(local level)에 포획된 여기자에 의한 속박여기자(bound exciton) 발광이나 도너준위(donor level)에 포획된 전자와 가전자대(valence band)의 결합에 의한 발광, 그리고 억셉터준위(accepter level)의 결합과 전도대(conduction band)의 전자 그리고 도너준위의 전자와 억셉터준위의 결합간의 DA 페어(donor-accepter pair) 발광 등이 있다. 발광중심이 되는 불순물이나 결합의 종류, 그리고 전자상태의 상이가 발광 스펙트럼의 형상이나 피크 변화(peak shift), 강도변화 등에 나

타난다. 또한 CL은 가전자대의 여기원(excited source)에 전자선을 사용하기 때문에 전자선의 가속전압을 변화시키는 것에 의해 광물의 깊이 방향의 정보를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 Topcon 타입의 CL 측정 장치를 이용하였다. 이것은 조사형 전자현미경에 분광기를 접속시킨 분석기이다. 가속전압은 20 kV, 전류는 4 μA를 사용하였다. 스펙트럼은 CCD로 검출하였으며 발광상의 관찰은 광전자 증배관(photo-multiplier)으로 검출한 신호를 사용하였다. 시료는 VG 냉각 스테이지를 이용하여 -190℃까지 액체질소로 냉각시켜 발광 스펙트럼을 측정하였으며, 시료 스테이지를 마이크로 단위로 움직여서 임의의 포인트를 측정하였다.

결과 및 토론

표면 구조

회수된 다이아몬드 결정은 2가지 타입이 있었다. 다이아몬드 결정 종자에서 성장한 다이아몬드와 자연발생적인 다이아몬드이다. 종자위에서 성장한 다이아몬드는 투명한 색이거나 회색이었고 몇몇은 {111}면과 {111}면 사이에 쪼개짐(cleavage)을 갖고 있었다. 종자 없이 자연발생한 다이아몬드는 회색에서 검은색에 가까운 색을 띄며

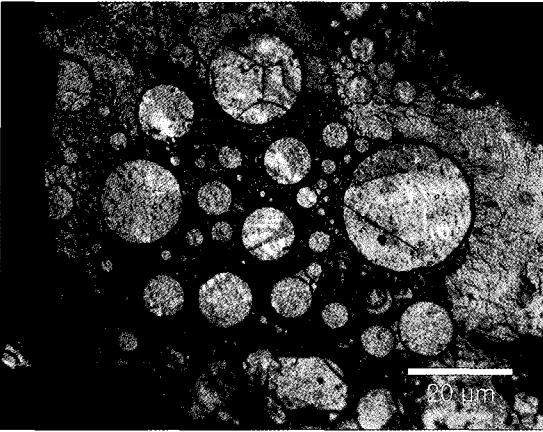


Fig. 2. Reflection differential interference micrograph of a {111} growth surface of a seed diamond crystal at 6.2 GPa, where many circular depressions were observed.

성장면이 불규칙하며 사이즈는 다양하고 크기는 400 μm 까지 성장하였다.

종자 다이아몬드의 성장 표면은 다양한 크기의 원모양 굴곡이 생성된 것이 있었다(그림 2). 이것은 주로 성장표면이 10 μm 이하에서 나타났으며 성장표면이 두꺼울수록 원모양의 굴곡은 관찰되지 않았다. 이러한 원모양은 가스상(gas phase)의 존재 때문에 생성된 것으로 추정되며 다이아몬드의 성장을 방해하는 것처럼 보인다(Michau *et al.*, 1999). 이러한 모양 이외에도 그림 3과 같이 <110> 방향으로 hillock 모양으로 층층이 성장한 표면이 관찰되었다.

르미네센스 스펙트럼 결과

인에 속박된 몇몇의 여기자 피크(exciton peak)가 고압다이아몬드에서는 처음으로 확인되었다. 그 피크 중의 몇몇은 인을 첨가하여 합성한 CVD 다이아몬드에서 발견되었던 기존의 연구 결과와 일치하나, 248, 603 nm의 새로운 피크도 발견되었다.

그림 4에서 보는 바와 같이 인의 여기자 피크는 239 nm (E1)에서 발견되었으며 그것은 기존의 연구(Kanda *et al.*, 2003; Sternschulte *et al.*, 1999)에서도 언급된 인의 여기자 피크이며 본 실험에서 다이아몬드가 성장할 때 인이 탄소와 치환하여 함유되어 있음을 나타내는 증거가 된다.

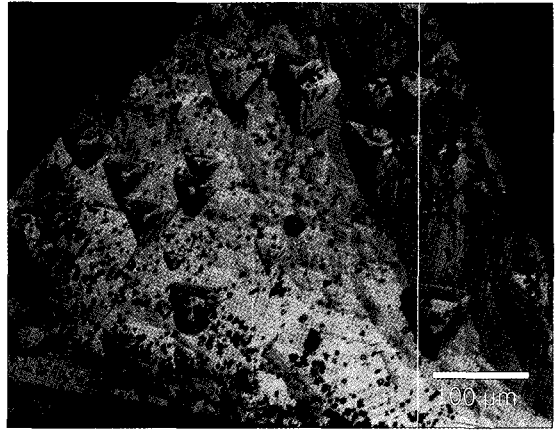


Fig. 3. Reflection differential interference micrograph of a {111} growth surface of a seed diamond crystal at 6.2 GPa, where many hillocks of {110} direction were observed.

또한 CVD 다이아몬드의 성장표면에서도 관찰되는 240 nm에서 270 nm 사이에서의 미소 피크군집도 관찰되었다(그림 5). 이것은 DA 페어이며 붕소의 오염 때문에 발생하는 인과 붕소와 관련된 결함으로 인한 피크이다. 다이아몬드 내의 전자와 결함은 다양한 방법으로 결합하고 있어서, 순수한 다이아몬드에서의 전자와 결함은 자유여기자를 직접 제공하여 재결합하는 “edge emission”을 보이며 질소나 붕소가 함유된 다이아몬드에서는 DA 페어결합이라고 하는 간격이 넓은 “band A” emission을 보인다(Collins, 1992).

그림 4의 F1 피크는 본 연구에서 발견된 새로운 피크 중의 하나로서 248 nm에서 샤프한 피크를 갖으며 255 nm 부근에 작은 피크들을 동반하였다. 또 하나의 새로운 피크는 603 nm에 샤프한 피크(F2)를 갖는 발광이다(그림 6). 이러한 새로운 발광 피크들은 인과 혼입된 불순물이 공존하여 발생한 복합 결함에 의한 것이라고 사료된다. 불순물들은 주로 붕소와 질소이며 질소 원으로는 다이아몬드의 합성용기중의, 압력매체, 원료인 탄소, 금속용매 등에서 혼입될 가능성이 크며 붕소는 매체로 사용한 인의 시약에 붕소가 혼입되어 있을 가능성이 크다.

이러한 발광의 출현은 시료에 따라 다르며 동일 결정에서도 관측 장소에 따라 달랐다. 성장한 다이아몬드에서는 {111} 면이 더 크게 발달하여 그 면 위에서도 표면막 모양은 불균일하였

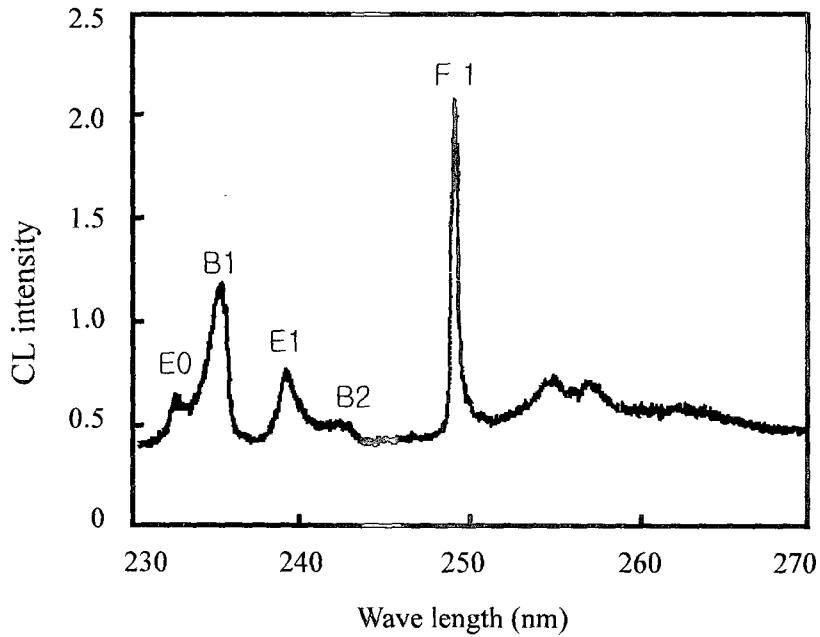


Fig. 4. CL spectrum of a diamond grown from the phosphorus medium at high pressure. E0 and E1 are phosphorus bound exciton peaks. B1 and B2 are free exciton peaks. A line F1 is a zero phonon line of a system undocumented.

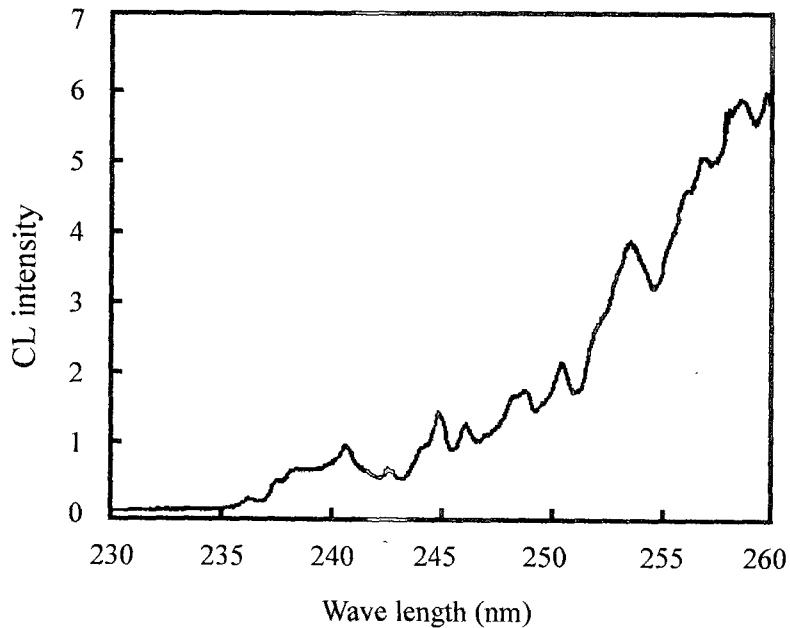


Fig. 5. CL spectrum of diamond grown from the phosphorus medium at high pressure. The array of weak peaks may be contributed by donor-acceptor pairs of boron and phosphorus.

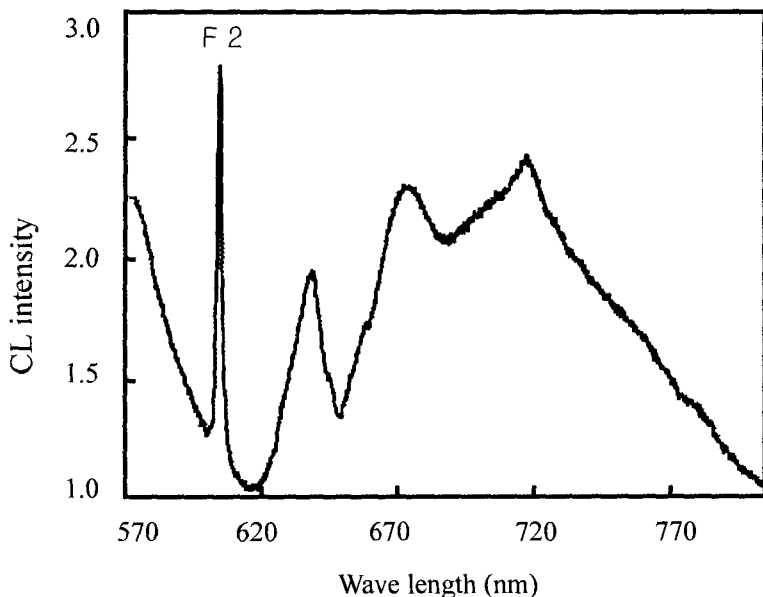


Fig. 6. CL spectrum of diamond grown from the phosphorus medium. A line F2 at 603 nm is a zero phonon line of another system undocumented. A broad band with a maximum around 700 nm is superimposed in the 603 nm luminescence system.

다. 그러한 표면막의 모양에 따라 다른 발광이 관찰되었다. 성장표면의 미소한 경사 차이에 따라 발광피크의 패턴이 다르게 관찰되어 (1,1,1+ δ)과 (1,1,1- δ)는 다른 스펙트럼을 나타내었다($\delta < < 1$).

인 속박 여기자는 경사면이 큰 면이나 {111} 면과는 다른 면의 방위의 장소에서 명료하게 관찰되었다. 즉, 발광 밴드는 결정의 미사면의 방향에 의존하는 것을 알 수 있었다.

결 론

고온·고압 광물의 특정한 결함과 관련된 광학적 특성을 알아보기 위하여 인을 첨가한 다이아몬드를 6.25~6.50 GPa, 1600~1800°C에서 합성하여 CL측정을 하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1) 본 연구에서 인을 첨가하여 합성한 HPHT 다이아몬드에서 처음으로 인에 속박된 발광 피크를 발견하였다. 기존의 연구에서 발견된 CVD 다이아몬드의 인의 여기자 피크와 동일한 파장의 피크가 발견되었는데, 이것은 본 연구에서

합성한 HPHT 다이아몬드 내에 인이 결합되어 있음을 의미한다.

2) 본 연구에서 새롭게 발견된 인 속박 여기자 피크는 248 및 603 nm이다. 이러한 새로운 발광 피크들은 인과 혼입된 불순물이 공존하여 발생한 복합 결합에 의한 것이라고 판단된다.

3) 인 속박 여기자는 경사면이 큰 면이나 {111} 면과는 다른 면의 방위의 장소에서 명료하게 관찰되었다. 즉, 발광 밴드는 결정의 미사면의 방향에 의존하는 것을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 일본 과학기술청 지원(STA 100051)과 학술진흥재단 연구비 지원(KRF-2003-005-C00034)에 의해 수행되었다. 관계자에게 감사드린다. 본 연구를 수행하는데 있어 많은 도움을 주신 일본 물질·재료 연구소의 Dr. Hisao Kanda에게 사의를 표한다. 또한, 초교의 미비점을 지적해주신 김영호 교수님과 김윤중 박사님 그리고 황진연 교수님께 감사드린다.

참 고 문 헌

- Akaishi, M., Kanda, H., and Yamaoka, S. (1990) Synthesis of diamond from graphite-carbonite systems under very high temperature and pressure. *J. Cryst. Growth*, 104, 578-581.
- Akaishi, M., Kanda, H., and Yamaoka, S. (1993) Phosphorus: An elemental catalyst for diamond synthesis and growth. *Science*, 259, 1592-1593.
- Casanova, N., Tajani, A., Gheeraert, E., Bustarret, E., Garrido, J.A., Nebel, C.E., and Stutzmann, M. (2002) Epitaxial growth of phosphorus doped diamond on {111} substrate. *Diamond and Related Mater*, 11, 328-331.
- Collins, T. A. (1992) The characterization of point defects in diamond by luminescence spectroscopy. *Diamond and Related Mater*, 1, 457-469.
- Gheeraert, E., Koizumi, S., Teraji, T., Kanda, H., and Nesladek, M. (1999) Electronic states of boron and phosphorus in diamond. *Phys. State Sol. (a)*, 174, 39-51.
- Isoya, J., Kanda, H., Akaishi, M., Morita, Y., and Oshima, T. (1997) ESR studies of incorporation of phosphorus into high-pressure synthetic diamond. *Diamond and Related Mater*, 6, 356-360.
- Kanda, H. (1998) Impurities and optical properties of synthetic diamond. *The Review of High Pressure Science and Technology*, 8, 155-162.
- Kanda, H., Watanabe, S., Koizumi, S., and Teraji, T. (2003) Characterization of phosphorus doped CVD diamond films by cathodoluminescence spectroscopy and topography. *Diamond and Related Mater*, 12, 20-25.
- Koizumi, S., Kamo, M., Sato, Y., Ozaki, H., and Inuzuka T. (1997) Growth and characterization of phosphorus doped {111} homoepitaxial diamond thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1065-1067.
- Michau, D., Kanda, H., and Yamaoka, S. (1999) Crystal growth of diamond from a phosphorus solvent under high pressure-high temperature conditions. *Diamond and Related Mater*, 8, 1125-1129.
- Nakazawa, K., Tanabe, K., Tachiki, M., Kawarada, H., and Koizumi, S. (2001) Excitonic recombination radiation in phosphorus-doped CVD diamonds. *Phys. Rev., B* 64, 235203.
- Nesladek, M., Meykens, K., Haenen, K., Stals, L.M., Teraji, T., and Koizumi, S. (1999) Low-temperature spectroscopic study of n-type diamond. *Phys. Rev. B.*, 59, 14852-14855.
- Sternschulte, H., Thonke, K., and Sauer, R. (1999) Optical evidence for 630-meV phosphorus donor in synthetic diamond. *Phys. Rev. B.*, 59, 12924-12927.

2004년 10월 20일 원고접수, 2004년 11월 26일 게재승인.