

Nd이 이온주입된 undoped와 Mg-doped GaN의 분광 특성 연구

송종호 · 이석주*

한국외국어대학교 전자물리학과, 용인 449-791

(2006년 8월 22일 받음)

Nd을 이온주입한 GaN를 이용하여 GaN와 Nd 이온 사이의 에너지 전달과정을 분석하고 Mg를 도핑하였을 때의 효과를 보았다. Nd의 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 전이에 대하여 photoluminescence (PL)와 PL excitation 방법을 이용하여 에너지 전달 경로에 적어도 3가지 이상의 밴드갭 내의 trap이 있음을 확인하였다. Mg이 doping된 GaN : Nd에서는 isoelectronic trap으로 생각되는 특정한 trap의 수가 증가되었음이 관측되었고 이로 인해 전기적으로 여기될 시료의 특성을 보여줄 밴드갭보다 큰 에너지를 이용한 여기 상태의 효율이 더욱 높아짐을 알 수 있었다.

주제어 : Nd, GaN, 에너지 전달, trap

I. 서 론

희토류 이온(Rare earth : RE)들은 발광과 관계있는 4f 전자 레벨의 에너지가 온도에 의존하지 않아 파장의 안정성이 높은 발광소자에 매우 적합하다.[1] 반도체 재료에 이들 이온을 넣었을 때 발생하는 thermal quenching 문제도 밴드갭 에너지가 큰 반도체를 이용하면서 해결되고 있다.[2] 이에 다양한 파장 영역의 발광소자를 만들기 위한 방법으로 여러 가지 희토류 이온들과 GaN 반도체의 결합을 이용하는 시도들이 응용 목적뿐만 아니라 물성에 대한 기초 연구에서도 꾸준히 진행되고 있다.[3-6] Erbium(Er) 이나 neodymium(Nd) 이 이온 주입된 GaN에서는 RE ion들이 host 반도체 내에서 어떠한 위치(site)를 차지하고 있는지, 그 위치와 관련된 에너지 trap들은 어떠한 것인지에 따라 달라지는 에너지 전달 과정이 연구되었으며,[7-9] 특히 Er이 이온주입된 GaN에서는 magnesium(Mg) 을 도핑하면 특정한 site에서의 빛의 방출이 매우 커지게 되는 것이 관측되었다.[10] 이러한 Mg 관련 효과가 다른 RE를 사용한 재료에서도 구현된다면 이는 RE를 이용한 발광소자의 효율을 높일 수 있는 중요한 현상이다. 본 연구에서는 Nd이 이온주입된 GaN를 이용하여 에너지 전달과정을 보이고 Mg를 도핑하였을 때의 광학적 성질의 변화를 보여주고자 한다.

II. 실험

Undoped와 Mg-doped GaN epilayer들이 metal-organic chemical vapor deposition 방법으로 0.2° tilted(1000) Al₂O₃(sapphire) substrate 위에 성장되었다. Undoped와 Mg-doped GaN epilayer들의 두께는 각각 2.5, 0.7 μ m 이고 carrier concentration은 각각 -1.0×10^{17} 과 $+2.0 \times 10^{17}$ cm⁻³ 이다. Nd 이온은 190 keV의 에너지로 3×10^{14} cm⁻²의 표면밀도를 가지도록 이온주입되었다. 이 조건하에서 Nd ion은 표면에서 0.06 μ m 위치에 0.02 μ m의 분포를 가지게 된다. 이온주입이 끝난 시료들은 이온주입 당시의 물리적인 손상을 고치기 위하여 질소가스를 흘려주며 900°C에서 90분간 열처리하였다.

시료의 광특성은 모든 실험에서 온도를 closed cycle He refrigerator로 12K 까지 낮추어 photoluminescence(PL) 와 PL excitation(PLE) 분광법을 이용하여 분석하였다. PL은 HeCd 레이저의 325 nm와 442 nm 라인을 이용하여 여기되었고, PLE에 사용된 광원은 1kW Xe 램프와 0.18m double monochromator의 조합으로 만들어진 단색광이다. 시료에서 방출된 빛은 1m single spectrometer로 분광되어 가시광선 영역은 GaAs photomultiplier tube(PMT)로, 근적외선 영역의 빛은 TE-cooled InGaAs PMT로, 적외선 영역은 TE-cooled Ge 검출기로 검출하였다.

* [전자우편] sjrhee@hufs.ac.kr

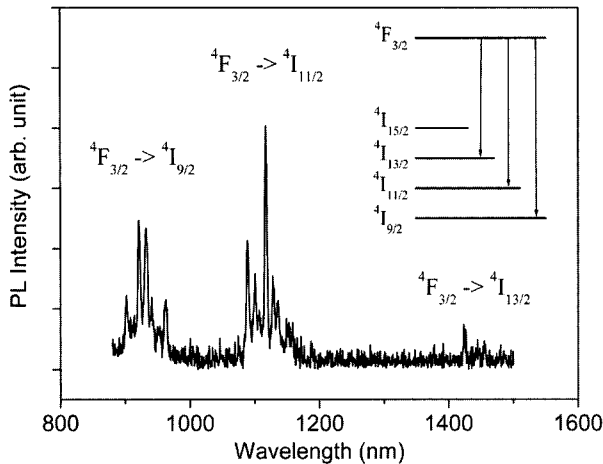


그림 1. HeCd 442 nm 로 여기된 u-GaN:Nd 의 PL 스펙트럼. Nd의 원자레벨과 관련된 전이들이 inset에 보여지고 있다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 442nm로 여기되고 Ge 검출기로 검출된, Nd이 이온주입된 undoped GaN(u-GaN:Nd) 의 PL 스펙트럼이다. Nd의 에너지 레벨 그림에서 보이듯이 ${}^4F_{3/2}$ 에서 4I 레벨들로의 세 파장 영역의 전이들이 관측된다. 각 영역에서 multiple peak들이 관측되는 것은 Nd ion이 GaN 내에서 crystal field splitting이 일어나기 때문이다. PL의 S/N ratio를 높이기 위하여 계속되는 실험에서는 InGaAs PMT를 이용하여 약 900nm 대에 있는 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 전이를 분석하였다.

그림 2의 (a)와 (b)는 각각 HeCd 325nm와 442nm 로 여기된 u-GaN:Nd의 PL 스펙트럼이다. 325nm의 빛은 3.81eV의 에너지를 가져 GaN의 band-to-band 전이가 일어나게 하는 above bandgap 여기를 시킬 수 있는 반면 442nm의 빛은 below bandgap 여기만을 하게 할 수 있다. Above bandgap 여기는 전기적인 여기 상태와 같은 형식으로, 발광소자의 개발시 발광 파장이나 효율을 나타내는 척도가 되는 중요한 광특성이다. 두 스펙트럼의 방출 파장을 비교하면 적어도 두개의 서로 다른 set을 관측할 수 있다. 그림 2의 (a)에서는 dotted line들로 표시된 3개의 peak이 크게 관측되고, 그림 2의 (b)에서는 solid와 dashed line으로 표시된 peak들만을 볼 수 있다. 이 현상은 Nd이 GaN 내에 자리잡을 때 서로 다른 주위 환경에 놓이게 되면서 crystal field의 크기가 달라져서 발생한다. 보통 이러한 환경들을

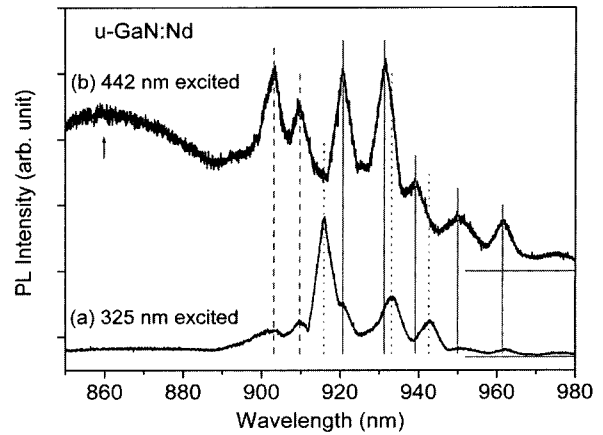


그림 2. (a) HeCd 325 nm 와 (b) HeCd 442 nm 로 여기된 u-GaN:Nd의 PL 스펙트럼. ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ Nd transition만을 보여주며, dashed, dotted solid 수직선들은 서로 다른 site의 Nd으로부터 나오는 spectral line들이다.

“site” 라고 부르며, GaN 내의 Nd은 적어도 두 서로 다른 site가 존재함을 확인할 수 있다. 화살표로 표시된 860nm 근처의 broad한 peak은 u-GaN: Er에서도 관측되는 것으로, 아마도 이온주입시의 손상과 관련되는 emission으로 생각되어진다.

각 site들의 Nd ion들이 어떠한 경로로 여기되는지를 알아보기 위하여 모든 peak에 대하여 PLE spectroscopy를 수행하였고 그림 3에 보이는 것처럼 4개의 전형적인 스펙트럼을 얻었다. 각 스펙트럼은 broad peak에 의한 background를 제거하였고 여기광원의 파장에 따른 세기 변화를 고려하여 normalize하였다. PLE 스펙트럼을 얻은 파장은 (a) 903.1nm, (b) 920.7nm, (c) 915.9nm, (d) 860.0nm 였는데, 이는 그림 2의 PL 스펙트럼에서 각각 dashed line, solid line, dotted line, 화살표로 표시된 peak의 위치이다. 모든 PLE 스펙트럼에서 GaN 밴드갭 흡수에 해당하는 약 3.5 eV의 onset이 관측되며, (a), (b), (d)에서는 각기 다른 위치에서 밴드갭보다 에너지가 작은 흡수밴드들이 관측된다. 이 밴드갭보다 에너지가 작은 흡수밴드들의 존재는 GaN 밴드갭 내에 carrier trap이 존재함을 의미하고, u-GaN:Nd를 여기시켜 Nd ion이 빛을 방출하도록 만드는 과정에서 이들 trap들을 통해 에너지가 전달된다는 것을 나타낸다. 이 trap들을 파장 영역에 따라 (a), (b), (d)의 순서대로 각각 trap460, trap400, trap440으로 부르기로 한다. Trap440은 Nd ion과는 관련없는

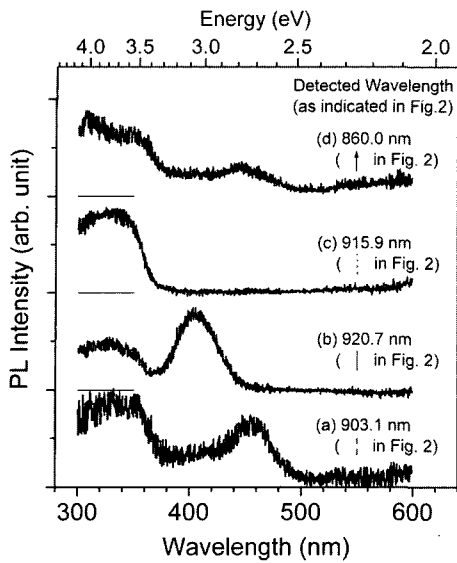


그림 3. 여러 PL 위치에서 얻은 PLE 스펙트럼. 관측한 PL 파장은 그림에 표시되어 있으며, 그림 2의 dashed line, solid line, dotted line 위치에서 PLE를 관측하면 각각 (a), (b), (c) 모양의 PLE 스펙트럼을 얻을 수 있다. 그림 2의 화살표 위치에서 얻은 PLE는 (d)와 같다.

860nm의 broad한 emission을 여기시키는 trap이므로 논외로 하면, u-GaN 내에는 그림 3의 (a), (b), (c)의 PLE 스펙트럼과 관련된, 그림 2에서 dashed, solid, dotted line의 세 set의 emission line들을 방출하는 적어도 세 가지의 Nd site가 존재한다는 것을 알 수 있다. 이러한 multiple site는 참고문헌 9에서도 4개의 below gap trap, 1개의 직접 4f 천이형, 1개의 above gap excitation과 관련된 site 등으로 관측된 바 있다. 본 연구에서의 trap460은 참고문헌 9의 “blue band”, trap400은 isoelectronic Nd trap으로 assign된 “violet” band와 잘 일치한다. Nd와 관련되지 않은 trap440의 위치는 좀 다른데 이는 시료의 이온주입시의 조건이 다르기 때문으로 보인다.

PL과 PLE 관측 결과에 따라 u-GaN:Nd에서의 trap과 관련된 에너지 전달 과정을 정리한 것이 그림 4이다. GaN 내에서 Nd는 적어도 3개의 다른 site들에 존재하며, 이를 site-a, -b, -c로 나타내었다. 각 site에서는 서로 다른 crystal field를 느끼므로 site-a, -b, -c에 존재하는 Nd들은 각각 그림 2에서 dashed, solid, dotted line으로 표시된 특징적인 emission line들을 방출하게 된다. Trap들은 GaN 밴드갭 내에

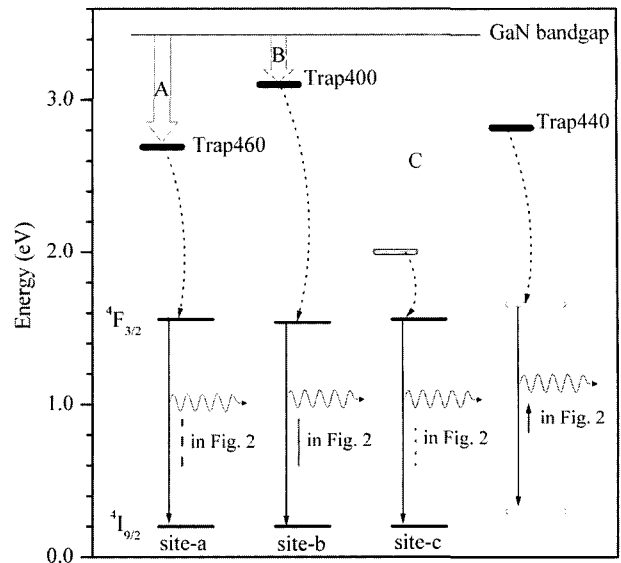


그림 4. PL과 PLE 결과로 얻은 GaN과 Nd 사이의 에너지 전달 과정 그림. Site-a, -b, -c의 세 다른 Nd site가 존재하며, 각각 trap460, trap400, 그리고 확인되지 않은 trap을 통하여 에너지가 전달된다. GaN host에서 trap으로의 에너지 전달은 block 화살표로 표시되어 있다.

에너지 위치에 따라 그려져 있고, trap에서 Nd ion으로의 에너지 전달은 곡선 점선 화살표로, GaN host 여기 상태에서 trap이나 Nd ion으로의 에너지 전달은 block arrow로 표시되어 있다. Site-a와 -b에 존재하는 Nd ion들은 각각 GaN 내의 trap460과 trap400을 통하여 여기된다. Site-c에 존재하는 Nd ion들은 그림 3 (c)의 PLE 스펙트럼에서 알 수 있듯이 밴드갭보다 에너지가 큰 여기를 통해서 빛을 잘 방출한다. PLE 측정 구간에서 밴드갭보다 에너지가 작은 trap이 관측되지 않은 것으로 보아 host인 GaN의 여기상태에서부터 Nd ion으로 직접 에너지가 전달되었을 가능성도 있지만, 측정 구간보다 낮은 에너지를 가지는 trap이 존재할 가능성(다른 site들처럼)도 배제할 수 없다. 그림 4의 C 과정에 두 가능성을 모두 표시하고 있다. 그림 2 (a)의 HeCd 325nm를 이용한 밴드갭보다 에너지가 큰 여기 결과를 보면 C의 과정이 A, B 과정보다 효율이 훨씬 높음을 알 수 있다. 전기적으로 여기될 실제 발광소자의 효율을 높이기 위해서는 밴드갭보다 에너지가 큰 여기에서부터 빛을 방출하는 상태로 에너지 전달 효율을 높여야 하고, 적당한 불순물을 첨가시키게 되면 에너지의 전달 과정에 영향을 줄 수 있으므로 이에 Mg이 첨가된 시료를 이용

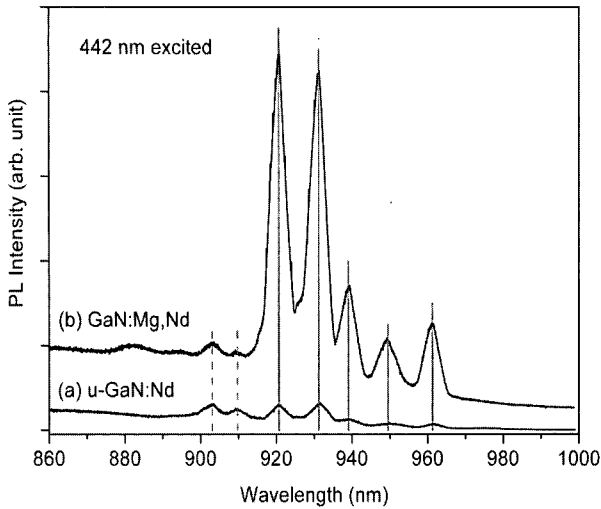


그림 5. 442 nm로 여기된 (a) u-GaN:Nd와 (b) GaN:Mg, Nd의 PL 스펙트럼 비교. GaN:Mg, Nd에서 solid line으로 표시된 site-a의 Nd emission이 크게 증가함을 알 수 있다.

하여 그 영향을 분석하였다.

그림 5에 442nm로 여기된 u-GaN:Nd와 Mg이 도핑된 GaN에 Nd을 이온주입한 시료(GaN:Mg,Nd)의 PL 스펙트럼이 비교되어 있다. Dashed line으로 표시된 site-a의 Nd emission은 두 경우 거의 비슷하지만 solid line으로 표시된 site-b의 PL intensity는 약 17배 정도 증가하였다. 이는 Mg의 첨가로 인하여 trap 400의 흡수 계수가 증가하였던지 혹은 site-b의 Nd ion 수가 증가한 결과이다. 실제로 특정 site의 Nd ion은 관련된 trap의 근처에 존재함으로써 그 특성이 결정되고, u-GaN와 GaN:Mg 두 시료에서 Nd 이온주입 조건은 동일하므로 특정 site의 Nd 수의 변화는 관련 trap의 개수의 변화에 의존한다고 볼 수 있다. 결국 Mg의 첨가는 trap400의 개수를 증가시켰던지 trap400의 442nm 빛의 흡수 계수를 증가시킨 결과이다. 후자의 경우는 여기 광원의 파장이 바뀐 다음 실험에 의해 사실이 아님을 알 수 있다.

그림 6은 밴드갭보다 에너지가 큰 325nm의 광원으로 여기된 u-GaN:Nd와 GaN:Mg,Nd의 PL 스펙트럼을 보여주고 있다. Mg의 codoping 효과로 인해 integration intensity가 약 9배 증가하여 발광소자의 효율을 제고에 유용하게 쓰일 수 있음을 알 수 있다. 세부적으로는 site-c의 Nd emission(dotted line)은 약 2.9배, site-b의 emission(solid line)은 약 50배 증가

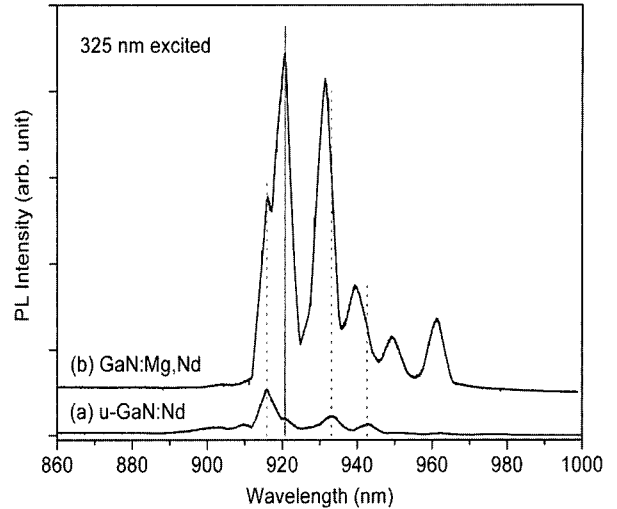


그림 6. 밴드갭보다 에너지가 큰 325 nm의 광원으로 여기된 (a) u-GaN:Nd와 (b) GaN:Mg,Nd의 PL 스펙트럼 비교.

하여 site-a가 site-c보다 약 17배 증가하였다. 그림 5에서 site-a로부터의 PL이 site-b로부터의 것보다 17배 증가한 것을 생각하면, 두 결과에서 site-c와 관련된 되는 trap400의 수가 Mg이 도핑됨으로써 17배 정도 증가한 것으로 보인다. GaN에서 Mg의 역할은 주로 p-type dopant이고 Fermi energy를 낮추는 효과를 준다. 밴드갭보다 에너지가 큰 여기시의 스펙트럼만을 본다면 이 Fermi energy의 변화가 그림 4에서의 B 과정에 영향을 줌으로써 trap의 수와 상관없이 PL emission intensity가 증가하였다고 생각할 수도 있지만, 밴드갭보다 에너지가 작은 여기시에도 똑같은 크기의 PL 증가를 보이는 사실은 B 과정의 효율이 좋아진 것이 아니고 trap의 수가 증가되었음을 의미한다. 밴드갭보다 에너지가 큰 여기시에 모든 site가 Mg 도핑에 의해 약 3배 정도 큰 PL 신호를 보이는 것은 더 연구를 필요로 한다.

IV. 결 론

u-GaN:Nd에서 PL과 PLE 방법을 이용하여 trap을 이용한 여러 가지 에너지 전달 경로가 있음을 확인하였다. 기존의 GaN:Mg,Er system에서 Mg을 codoping한 효과가 GaN:Mg,Nd에서도 나타남을 관측하였고, 이는 Mg과 관련된 trap 개수의 증가에 의한 현상임을 증명하였다. 특히 밴드갭보다 에너지가 큰 여기 상태에서

의 발광 효율이 높아지는 것은 전기적인 응용면에서 중요한 현상이다. 본 연구에서 설명된 trap이 관련된 에너지 전달 과정의 이해와 적당한 codopant를 이용하면 여러 GaN:RE system에서 효율적인 발광 재료를 선택할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지역대학우수과학자 사업(R05-2002-000-01275-0) 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] *Rare Earth Doped Semiconductors II*, edited by S. Coffa, A. Polman, and R. N. Schwartz, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **422** (1996).
- [2] P. N. Favennec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnrt, and Y. Le Guillou, Electron. Lett. **25**, 718 (1998).
- [3] R. G. Wilson, R. N. Scheartz, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. Newman, M. Rubin, T. Fu, and J.M. Zavada, Appl. Phys. Lett. **65**, 992 (1994).
- [4] C. H. Qiu, M. W. Leksono, J. I. Pankove, J. T. Torvik, R. J. Feuerstein, and F. Namavar, Appl. Phys. Lett. **66**, 562 (1995).
- [5] A. J. Neuhalfen and B. W. Wessels, Appl. Phys. Lett. **60**, 2657 (1992).
- [6] J. H. Shin, H. S. Han, S. Y. Seo, and W.H. Lee, J. Kor. Phys. Soc. **34**, S16 (1999).
- [7] J. T. Torvik, C. H. Qiu, R. J. Feuerstein, J. I. Pankove, and F. Namavar, J. Appl. Phys. **81**, 6343 (1997).
- [8] A. J. Steckl and R. Birkhahn, Appl. Phys. Lett. **73**, 1700 (1998).
- [9] S. Kim, S. J. Rhee, X. Li, J. J. Coleman, and S. G. Bishop, Phys. Rev. **B57**, 14588 (1998).
- [10] S. Kim, S. J. Rhee, X. Li, J. J. Coleman, and S. G. Bishop, Appl. Phys. Lett. **76**, 2403 (2000).

Optical Characterization on Undoped and Mg-doped GaN Implanted with Nd

Jong-Ho Song and Seuk Joo Rhee*

Department of Physics, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin 449-791

(Received August 22, 2006)

The energy transfer process between GaN and Nd ions as well as Mg codoping effect were investigated in Nd-implanted GaN films. Photoluminescence (PL) and PL excitation spectroscopies were performed on ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ Nd ionic level transition. At least three below bandgap traps were identified in the energy transfer process. The number of one particular trap, which is assigned to be an isoelectronic Nd trap, is increased with the Mg-codoping. The emission efficiency with above gap excitation, which emulates the electrical excitation, is further increased in GaN:Mg,Nd.

Keywords : Nd, GaN, energy transfer, trap

* [E-mail] sjrhee@hufs.ac.kr