

중성자를 이용한 GaN박막과 GaN 나노와이어의 핵전환 도핑

강명일, 김현석, 이종수, 김상식*, 한현수**
고려대학교 전기공학과*, 한국원자력연구소**

A study on GaN thin film and GaN nanowire doped with neutron-transmuted isotopes

Myungil Kang, Hyunsuk Kim, Jong Soo Lee, Sangsig Kim*, and Hyon Soo Han**
Department of Electrical Engineering Korea University*, Korea Atomic Energy Research Institute**

Abstract

Impurities transmuted in GaN thin film and GaN nanowires after neutron irradiation are studied in this work. The structural properties of GaN nanowires were shown using by Transmission Electron Microscope(TEM). Transmuted impurities that are expected to be doped into GaN thin film and GaN nanowires are then confirmed by photoluminescence(PL). Transmuted atom in GaN materials is Ge atom, Ge-related peaks in GaN thin film lead to emit at 2.9eV, 2.25eV. But emission bands at 2.9eV, 2.25eV are not shown in PL spectra of GaN nanowires. Our experimental results are expected to give deep impact on nano-material doping technology for the achievement of the fabrication of nano-devices.

Key Words : transmuted atoms, neutron irradiation, GaN thin film, GaN nanowires, TEM, photoluminescenc

1. 서론

1차원 구조를 갖는 나노와이어는 작은 사이즈로 인해 발생하는 양자구속효과 때문에 무한한 응용 가능성을 갖고 있다고 할 수 있다. 특히, 와이드 밴드 갭을 갖는 화합물 반도체는 나노 광 및 전자 소자로써의 응용가능성이 높기 때문에 GaN[1,2], InP[3], ZnO[4,5] 등과 같은 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 GaN은 광소자와 파워 소자로써 적당한 전기적, 광학적, 열적성질을 갖고 있다. 하지만 무엇보다도 광소자와 전자소자로 응용하기 위해선 필수 불가결한 도핑 문제가 남아있다. 기존의 반도체 물질에서는 중성자(neutron)를 조사(irradiation)해서 핵전환(transmutation)을 이용한 불순물 도핑(impurity doping) 방법이 활용되고 있다[6,7]. 열중성자(thermal neutron)와 빠른중성자(fast neutron)로 구성되는 중성자를 반도체에

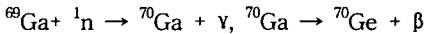
조사할 경우, 반도체 구성원자가 열중성자와 핵반응하게 되면 질량수 하나를 얻으면서 동위원소가 된다. 반면에, 큰 에너지를 지닌 빠른중성자는 반도체에 결함(damage)을 주고, 핵반응과는 거의 무관하다. 핵반응으로 형성된 동위원소들 중에 안정하지 않은 몇몇 원자들은 β 나 γ 되튀김(recoil)을 발생시키면서 다른 원자로 핵전환 된다. 이를 이용하여 반도체 내에서 불순물 도핑효과를 얻을 수 있다. 이를 이용한 것이 중성자 핵전환 도핑(neutron-transmutation doping, NTD)이다. 일반적으로 중성자를 조사한 후에 반도체 물질을 열처리(annealing)해준다. 이러한 열처리는 우선 빠른중성자에 의해서 생긴 damage를 제거해주며, 열중성자에 의해 발생된 원치 않은 효과도 제거해준다. 이러한 NTD 방법의 장점은 아주 균일한 분포의 불순물들을 원하는 농도로 조절할 수 있으며 중성자 조사 시간(neutron irradiation time)을 조절함

으로써, 원하는 불순물들의 양을 정확하게 도핑할 수 있다. 이러한 NTD 기술을 적용한 Si의 경우는 high power device에 응용할 물질로 사용되며 이미 상용화되어 NTD 기술의 중요성을 보여주고 있다[8]. 따라서, 본 연구에서는 이러한 NTD 방법을 GaN 박막과 GaN 나노와이어에 적용함으로써 불순물 도핑을 시도하였고 핵전환된 불순물의 존재를 광학적으로 분석하였다.

2. 실험

GaN 나노와이어를 합성하기 위한 원료물질로써 Ga 금속(99.999%, Aldrich), GaN powder(99.99%, Aldrich), 반응 가스로써는 NH₃가스(99.999%), 촉매로써는 Fe(CO)₅를 이용하여 전기 반응로 내에서 GaN 나노와이어를 합성하였다.

그리고 한국원자력연구소에서 합성된 GaN 나노와이어와 GaN 박막에 중성자(neutron)를 조사(irradiation)하였다. 조사조건은 열중성자의 flux=6.00x10¹³cm⁻²s⁻¹ 로 조사(irradiation)하였고 조사시간은 GaN 나노와이어와 GaN박막에 동일한 조건으로 12일(288시간)동안 하였다. GaN물질에 중성자를 조사했을때 나타나는 주된 핵 반응식은 다음과 같다.



또한, 중성자 조사 후 GaN 박막과 GaN 나노와이어를 500℃~1100℃까지 100℃ 간격으로 30분 동안 암모니아(NH₃) 분위기에서 각각 열처리 하였다. 이렇게 준비된 GaN 박막과 GaN 나노와이어 시료들의 핵전환을 확인하기위해 8K 온도에서 PL (photoluminescence)을 측정하였고, 이때 광원(light source)으로는 He-Cd laser(325nm)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1에서는 본 실험을 위해 합성된 GaN 나노와이어의 TEM 이미지를 보여주고 있다. TEM 이미지에서 알 수 있듯이 GaN 나노와이어의 지름이 25nm로 균일한 두께를 갖고 있으며, 그림 1(c)에서는 그림 1(b)에있는 나노와이어를 HRTEM 이미지로 본 것이다. 여기서 우리는 GaN 나노와이어는 어떠한 결함 즉, stacking faults, twins 등의 결함을 갖고 있지 않으며, 합성된 GaN 나노와이어는

원자배열이 규칙적인 단결정이란 것을 알 수 있다. 그림 1(d)는 그림 1(b)의 TEM 회절패턴을 보여주고 있다. 그림 1(d)에서 GaN 나노와이어는 wurtzite 구조를 갖고 있는 것을 확인할 수 있었고, 그것의 성장방향은 hexagonal unit cell의 [001]에 수직한 방향 이란 것을 알 수 있다.

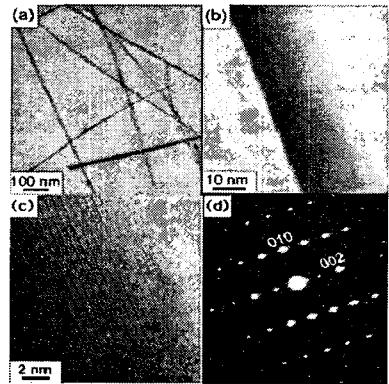


그림 1. GaN 열처리후 합성된 나노와이어의 TEM 사진(a),(b), (c) GaN 나노와이어의 HRTEM 사진, (d) GaN 나노와이어의 회절패턴.

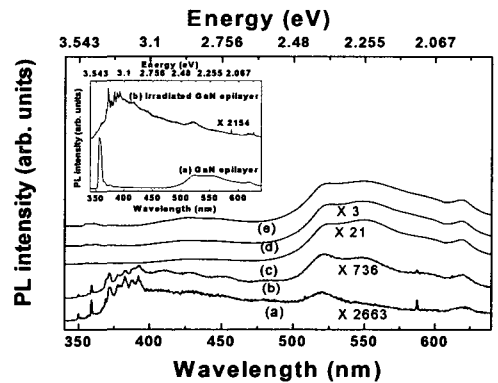


그림 2. GaN박막에 중성자 조사 후 온도별 열처리에 따른 PL spectra(8K). (a) 500℃, (b)700℃, (c)900℃, (d)1000℃, (e)1100℃. 삽입도는 GaN 박막에 중성자 조사 전과 후의 PL spectrum(8K).

그리고 GaN 박막에 중성자 조사 후 온도별로 열처리하여 얻은 PL 데이터를 그림2.에 나타내었다. GaN epilayer의 PL spectrum(그림 2의 삽입도)은

3.49eV에서 donor-bound 엑시톤의 재결합(recombination)에 의한 PL 피크를 보여주고 있다. 또한, 중성자를 조사한 GaN 박막과 중성자를 조사하지 않은 GaN 박막의 PL spectrum을 비교해보면 PL 피크의 세기가 다른데, 그 이유는 중성자 조사 시 fast neutron에 의해 손상된 것으로 보인다. 그림 2(a)~(b)의 원인을 알 수 없는 폭넓은 PL 피크가 약 3.3eV에서 보이는데, 이것은 n-type GaN에서 볼 수 있는 PL 피크이다[9]. 700°C에서 열처리 과정을 거친 후 PL을 측정 한 spectra(그림 2(b))에서 2.84 eV의 PL 피크가 관찰된다. RBS/channeling 실험에 따르면, 2.84eV의 발광은 Ga 원자가 격자 내부로 빠져나오므로써 Ec(conduction band)-0.8eV의 deep level을 형성하게 된다[10]. 그러므로 2.84eV의 발광은 Ec-0.8eV로부터 Ev로의 천이에 기인한 것이다. 그리고, 그림 2(c)~(e)에서는 2.9eV, 2.25eV에서 폭넓은 피크 2개가 나타나고 온도가 증가 할수록 그 피크들은 커지는 것을 알 수 있다. 이 피크들은 GaN 박막이 중성자조사 후 Ga 원자가 핵전환 되어 Ge 원자가 되었음을 말해준다. 고온의 열처리에 의하여 Ga 원자 또는 N 원자 자리에 Ge 원자가 자리 잡고 있음을 의미하기 때문이다. 또한, Ga 원자 자리에 들어간 Ge 원자는 치환된 불순물 상태로부터 유사 DX 준위까지 천이한다. wurtzite 구조를 갖는 결정에서 치환된 불순물은 4개의 이웃한 원자들을 갖는데 Ge 원자는 일반적으로 격자 자리에 위치하게 되며, 그것도 c축을 따라서 가장 가까운 N 원자와 바뀌게 된다. 이 상태를 음으로 대전된 DX₁ 상태라고 부른다[11,12]. 이 상태는 준 안정 상태 또는 불안정 상태의 센터(center)로써의 역할을 한다[11,12]. 불안정 상태의 센터는 대부분 치환되지 않은 N 원자와 치환된 Ge 원자들로 채워져 있다. 음으로 대전된 DX₁ 상태는 준 안정 센터로써, 가전자대에서 제일 높은 에너지 준위와 함께 축퇴된 작은 피크를 유도하게 된다. 그리고, 전도대에서 제일 낮은 에너지 준위의 약 0.5eV 아래에서 두 번째로 작은 피크가 유도된다. 만약, 음으로 대전된 DX₁ 상태가 준 안정 센터라면, 그 센터는 관찰될 수 있을 것이다. 그러므로 2.90eV의 발광은 음으로 대전된 DX₁ 상태의 두 번째 작은 피크의 준위로부터 가전자대로의 천이에 의한 것이다. 2.25eV에서의 발광은 GaN에 Ge 이온을

implantation 시켰을 때와 MOVPE-GaN에 Ge가 도핑되었을 때 나타난다[13,14]. 이 발광 밴드(band)가 YL(Yellow Luminescence)의 이유일 것이다. 최근 연구 결과에 의하면 YL의 원인은 전자 조사에 의한 Ga의 빈자리와 존재하는 도너 불순물들 간의 재결합이 증가하면서 점 결함 복합물이 생성되기 때문이다[15]. YL에서 유추하면, 2.25eV의 발광은 핵전환된 Ge의 도너와 Ga의 억셉터 사이의 결합에 기인한 것 이라고 볼 수 있다. 이 결합은 캐리어 보충 센터(carrier compensation center)로써의 역할을 하게 된다.

그림 3.는 중성자가 조사된 GaN 나노와이어를 온도별로 열처리하여 얻은 PL spectra이다. 그림 3의 삽입도에서 중성자 전과 후의 PL 피크의 세기가 다르다는 것은 나노와이어도 GaN 박막과 마찬가지로 중성자 조사 시 fast neutron에 의한 손상이 있는 것으로 보인다. 그림 3에서 알 수 있듯이 GaN 박막에서 노란색 발광(~2.2eV)과 관련된 피크는 나노와이어에서는 발견할 수 없었다. 이것은 GaN 박막의 발광은 Ge에 의한 엑시톤과 Ge 깊은 준위의 센터(deep level center)와의 자연적 결합과의 재결합에 의한 것이다.

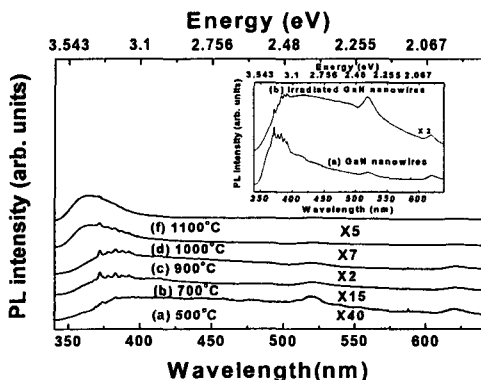


그림 3. GaN 나노와이어에 중성자 조사 후 온도 별 열처리에 따른 PL spectrum(8K). 삽입도는 GaN 나노와이어에 중성자 조사 전과 후의 PL spectrum(8K).

하지만 1차원구조를 갖는 GaN 나노와이어는 GaN 박막과 비교하여 자연적 결합이 무시할 정도로 작다. 그러므로 GaN 나노와이어 에서는 Ge

에 의한 엑시톤과 Ge 깊은 준위의 센터(deep level center)에 의한 결합과의 재결합에 의한 발광은 PL spectrum에서는 찾을 수가 없게 된다.

GaN 물질이 중성자 조사 후 생성될 수 있는 불순물들은 Ga이 ^{70}Ge , ^{70}Zn , ^{72}Ge 핵전환 되거나 또는 N가 ^{16}O 핵전환 될 수 있는 확률이 있다. 하지만 이 중에서 확률이 가장 높은 불순물은 ^{70}Ge (99.59%)이다. 더욱이 반감기가 21.14분으로 중성자 조사 시 모두 ^{69}Ga 가 모두 ^{70}Ge 로 핵전환 되었을 것이라 예상된다. GaN 나노와이어의 온도 별 열처리에 따른 PL spectrum(그림 3)을 보면 합성된 나노와이어는 n-type 이라는 것을 GaN 박막과 비교하여 알 수 있다. 온도가 500°C에서 900°C로 열처리한 PL 피크를 비교해보면 GaN박막의 피크들과 어떠한 차이도 보이지는 않는다는 것을 알 수 있다. 하지만 900°C~1100°C까지의 PL 피크들은 어떠한 차이 즉, 500°C까지 열처리한 PL spectrum에서는 볼 수 없는 폭넓은 피크가 340nm~390nm에서 보여지고 있다. 355nm의 피크는 donor-bound 엑시톤의 재결합(recombination)에 의한 PL 피크이고, 새롭게 생긴 361nm의 피크는 Ge와 관련된 구속엑시톤 이라 사료된다. 이 Ge의 구속엑시톤은 GaN 나노와이어 내에서 Ge의 얇은 도너 준위를 형성하게 된다. Ge원자는 GaN 박막과 마찬가지로 c축을 따라서 가장 가까운 N원자와 바뀌게 된다. 여기서 Ge원자는 DX준위로 천이하면서 2차전자를 포획하게 되어 도너준위를 형성할 수 있게 되는 것이다. 이 도너준위의 전자들은 laser에 의하여 Ec로 여기 되고, 밴드갭 내에 자연적 결합으로 인한 트랩준위로 재결합하면서 발광을 하게 된다. 그러나 HRTEM 이미지에서 알 수 있듯이 GaN 나노와이어는 그 결정성이 우수하여 GaN 박막이 갖는 자연적 결합이 거의 존재하지 않는다. 그러므로 우리는 GaN 박막에서 관측된 2개의 폭넓은 피크는 관찰할 수 없게 된다.

결과적으로 Ge의 얇은 도너준위에 의한 폭넓은 피크중에 361nm에서의 피크를 통해 우리는 GaN 나노물질이 도핑 되었다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 균일한 사이즈를 갖는 GaN 나노와이어를 합성하였으며, 중성자에 의해 핵전환

도핑(NTD)방법을 이용하여 GaN박막과 GaN 나노와이어의 구성원소를 핵전환 시킴으로써 불순물 원자들을 생성시켰다. GaN 물질내에서 불순물로 존재하는 Ge원자의 존재를 PL을 통하여 확인할 수 있었다. GaN박막에서 2.84eV의 발광은 Ga원자가 격자 내부로 빠져나온 y것에 기인한다. 1000°C 이상으로 열처리한 중성자가 조사된 GaN 박막에서 관찰되는 2.9eV와 2.25eV의 두 발광피크는 음으로 대전된 Ga원자 자리를 차지한 Ge의 유사 DX센터, 그리고 Ga원자 자리를 차지한 Ge와 Ga공백(vacancy)의 복합적인 영향에 의한 것이다. 하지만, GaN 나노와이어에서의 PL 스펙트럼은 GaN 박막에서 발견된 노란색발광(~2.2eV)과 관련된 피크를 발견할 수 없었다. 이것은 GaN 박막의 발광은 Ge에 의한 엑시톤과 Ge 깊은 준위의 센터(deep level center)와의 자연적 결합과의 재결합에 의한 것이지만, GaN 나노와이어는 그 결정성이 우수하여 GaN 박막이 갖는 자연적 결합이 거의 존재하지 않는다. 그로인하여 GaN박막에서 관찰되는 2.9eV, 2.25eV의 피크들을 관찰할 수 없는 것이다.

결과적으로 GaN박막에서는 2.9eV, 2.25eV와 관련된 피크들이 불순물 Ge와 관련된 피크라는 것을 알 수 있었고, GaN 나노와이어에서는 361nm에서의 피크가 Ge 불순물과 관련된 피크라는 것을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] W. Han, S. Fan, Q. Li, Y. Hu, Science, Vol. 277, pp. 1287, 1997.
- [2] J. Y. Li, X. L. Chen, Z. Y. Qiao, Y. G. Cao, Y. C. Lan, J. Cryst. Growth, Vol. 213, pp. 408, 2000.
- [3] Xiangfeng Duan, Yu Huang, Yi Cui, Jianfang Wang and Charles M. Lieber, Nature, Vol. 409, pp. 66, 2001
- [4] Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, Science, Vol. 291, pp. 1947, 2001.
- [5] Jun Zhang, Wenying Yu, Lide Zhang, Phys.Lett. A., Vol.299, pp.276, 2002
- [6] E. D. Wheeler, Jack L. Boone, J. W. Farmer, H. R. Chandrasekhar, Phys. Rev. B, Vol. 53, pp. 15617, 1996

- [7] Jian Liu, Pei-xuan Wang; J. Appl. Phys., Vol. 86, pp. 764, 1999
- [8] M. Coeck, N. Balcaen, T. Van Hoecke, B. Van Waeyenberge, D. Segers, C. Dauwe, C. Laermans; J. Appl. Phys., Vol. 87, pp. 3674, 2000
- [9] I. A. Buyanova, M. Wagner, W. M. Chen, B. Monemar, J. L. Lindstrom, H.Amano, and I. Akasaki, Appl. Phys. Lett., Vol. 73, pp. 2968, 1998
- [10] P. Boguslawski, E.L. Briggs, and J. Bernholc, Phys. Rev. B, Vol. 51, pp. 17255, 1995
- [11] P. Bogusawski and J. Bernholc; Phys. Rev. B., Vol. 56, pp. 9496, 1997
- [12] C. H. Park and D. J. Chadi; Phys. Rev. B Vol., 55, pp. 12995, 1997
- [13] J. I. Pankove and J. A. Hutchby; J. Appl. Phys., Vol. 47, pp. 5387, 1976
- [14] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh; Jpn. J. Appl. Phys Part 1., Vol. 31, pp. 2883, 1992
- [15] K. Kuriyama, H. Kondo, and M. Okada, Solid State Commun., Vol. 119, pp. 559, 2001