

희토류 원소를 이온주입법으로 도핑한 GaN 박막의 광전이 특성

김 용 민

단국대학교 응용물리학과, 서울 140-714

(2007년 5월 2일 받음)

사파이어 기판위에 성장된 GaN 기판위에 희토류 원소인 Gd을 이온주입 (ion-implantation)법으로 도핑한 시료에 대하여 온도 변화에 따른 광발광 (photoluminescence) 특성을 연구하였다. 이온주입 도핑에 따른 광전이 특성은 전이 진폭이 저온 (5 K)에서 590 nm 근처에서 최고값을 갖는 불순물 전이가 나타남을 보인다. 이때 이 전이는 온도가 올라감에 따라 세기강도는 감소하나 청색편이 현상을 보이며 200 K 이상에서는 오히려 세기강도가 증가하는 비정상 전이 특성을 보임을 관측하였다. 이러한 비정상 광전이는 희토류 불순물 효과와 이온주입에 따른 결정격자의 불완전성에 기인하는 것으로 여겨진다.

주제어 : 희토류 원소, 이온주입, GaN, 광발광, 자성반도체

I. 서 론

반도체 시료에 자성을 갖는 전이금속을 도핑 하는 경우 도핑 된 반도체는 반도체적 특성에 더하여 자유전자나 양공과 같은 수송입자에 의해 매개되는 강자성을 띠게 된다. 이렇게 반도체 특성과 자성특성을 동시에 갖는 자성반도체 (diluted magnetic semiconductor; DMS) 의 스핀을 이용한 소자는 현재 반도체 산업이 갖는 한계를 뛰어 넘을 수 있는 새로운 방식의 소자공학을 가능하게 해줄 수 있을 것으로 예상된다. 이와 같은 자성 반도체의 발견은 전자의 스핀을 이용한 스핀소자공학 (spintronics)이라는 새로운 학문 분야로 자리 잡고 있다 [1-4]. 이러한 DMS에 있어 III-V 화합물 반도체의 경우 Curie 온도(T_c)가 100 K 근처에서 형성되어 상온 작동 소자로의 응용이 매우 어렵다. 이론적 계산에 의하면 GaN와 ZnO의 경우 상온 이상에서 T_c 가 형성될 수 있을 것으로 예견 되었으며, [5] 이에 따라 이 물질들을 이용한 많은 DMS 연구가 있어왔다. 이론적으로 알려진 상온 작동 DMS를 위한 도핑 물질로는 V, Mn, Cr 과 같은 전이금속이 가능한 것으로 보고 되었다.

DMS 물질에서 전이 금속이 아닌 희토류 원소가 도핑 된 새로운 시도가 최근에 주목을 받고 있다. 희토류 원소의 경우 4f-shell이 부분적으로 채워져 있으며 5s, 5p 궤도가 완전히 채워져 있어 4f 궤도의 전자가 내부와는 차폐된 형태의 전자 구조를 이루고 있다. Gd 원자의 자기능률

(magnetic moment)은 8 μ_B 정도이나 최근의 연구에서는 Gd이 도핑 된 GaN의 경우 400 μ_B 정도를 갖는 거대 자기능률 물질이 된다는 발표가 있어 이 분야에서 Gd을 도핑한 자성반도체 연구에 새로운 관심을 끌고 있다 [6-10].

본 논문에서는 이렇게 새로운 분야로 관심을 끌고 있는 Gd을 이온주입법으로 도핑한 GaN 시료의 광학적 특성을 분석하였다. 본 연구에서는 측정된 GaGdN 시료에서는 저온(5 K)에서 590 nm에서 전이 중심을 갖는 peak를 측정하였으며 이 전이 peak가 온도가 증가함에 따라 청색편이와 더불어 200 K 가 넘는 고온에서는 전이 강도가 증가하는 비정상적인 광전이 특성을 보임을 발견하였다.

II. 실험방법

실험에 사용된 시편은 사파이어 기판에 화학기상 증착법 (chemical vapor deposition, CVD)으로 제작된 박막에 Gd을 이온주입 (ion-implantation)방법을 통하여 도핑 하였으며 이온주입 dose는 $2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 과 $4 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 인 두 종류로 준비하였다. 이온 주입에 따른 시편의 결함을 줄이기 위하여 이온주입을 하면서 동시에 시편의 온도를 450 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. 또한 같은 열처리 조건에서 이온 주입을 하지 않은 GaN 시편을 준비하여 비교를 목적으로 사용하였다. 이와 같이 준비된 시편은 5 K ~ 260 K 온도의 영역에서

* [전자우편] youngmin@dankook.co.kr

광발광 (photoluminescence, PL) 법을 이용하여 광전이 특성을 분석하였는데, 이때 실험을 위하여 50 cm 분광기에 band edge 근처(360 nm ~ 390 nm)의 광전이 분석을 위하여 고분해능을 갖는 1200 line/mm grating을, blue-yellow 영역 (400 nm ~ 650 nm)의 광대역 측정을 위하여 150 line/mm의 저 분해능 grating을 이용하였다. 분광기에는 액체 질소를 사용하여 cooling을 한 고감도 charge coupled device (CCD) 검출기를 부착하여 PL spectrum을 얻었다. 시편의 excitation 은 HeCd Laser의 325 nm의 파장을 사용하였으며, 시료의 온도 변화를 위하여 closed cycle refrigerator의 cold head 에 준비된 시편을 장착하여 5 K ~ 260 K 의 온도 대역에서 PL 측정을 수행하였다.

III. 실험결과 및 고찰

서로 다른 dose를 갖는 두 종류의 시편에 대하여 광발광 현상을 연구하였으나 두 시편 모두 유사한 전이 특성을 보이고 있어 본 논문에서는 $4 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 인 시편의 실험결과만을 이용하였다. 그림 1은 1200 line/mm 의 grating을 사용한 저온 (5 K ~ 100 K)에서의 PL spectrum들을 나타내고 있다. 370 nm 근처에서 나타나는 bound exciton 전이는 5 K에서 온도가 올라감에 따라 단조롭게 감소함을 보이며 100 K 넘어서 완전히 사라짐을 알 수 있다. Bound exciton 영역을 넘어가는 장파장 영역 (>370 nm)의 경우 전이 진폭이 그다지 큰 크지는 않지만 이 역시 온도가 올라

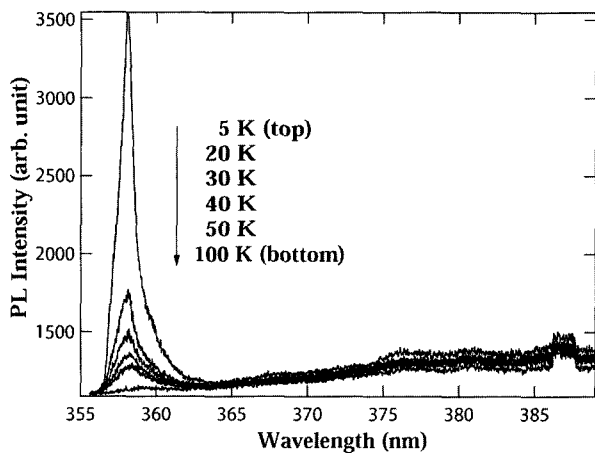


그림 1. 광발광 (PL) spectrum에서 357 nm 영역에서 peak 값을 갖는 donor bound exciton 전이의 온도 변화 (5 K ~ 100 K)에 따른 변화를 나타낸 그림.

감에 따라 단조 감소함을 보인다. 그러나 그림 2에 보여 지는 바와 같이 온도가 200 K를 넘어서는 경우 장파장 영역의 전이가 크게 늘어남을 알 수 있다. 이와 같은 장파장 영역에서 온도 증가에 따라 증가하는 경향을 보이는 전이 특성을 더 자세히 알아보기 위하여 우리는 150 line/mm 의 grating을 이용하여 광대역 분광 특성을 조사하였다.

그림 3은 이렇게 측정된 저온 영역에서의 광대역 분광특성을 보여준다. 장파장 영역의 전이는 bound exciton 전이와는 다르게 전이 peak가 매우 넓게 분포되어있음을 알 수 있다. 장파장 영역의 전이 역시 5 K에서 200 K 사이에는 온도가 올라감에 따라 전이 진폭이 감소함을 보이는데 이는 그림 1에서 보인 bound exciton 전이의 온도 특성과 일치함을 알 수 있다. 전이 진폭의 중심위치의 온도 변화에 따른 위치변화를 살펴보면 최고점 peak가 590 nm (~2.10 eV) 인 경우 온도가 증가함에 따라 200 K에서 최고점이 550 nm (~2.21 eV) 정도로 변화하여 짧은 파장으로 전이하는 청색편이 (blue shift) 현상을 보여주고 있다.

그림 4는 200 K 이상에서 광전이 특성을 보여 주는데 그림 2에서 일부분만 보인 짧은 파장 대역의 온도 의존성과 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 전이 진폭이 크기가 증가하고 있음을 알 수 있다. 그렇지만 이 경우 200 K 이상에서는 온도가 증가하여도 전이 진폭의 크기만 커질 뿐 전이 진폭의 파장은 거의 변화하지 않음을 알 수 있다.

온도가 올라감에 따라 광전이 진폭이 감소함은 대부분의 반도체 물질에서 보이는 일반적인 특성으로 국소화된 전이 중심 (transition center)들이 온도 증가에 따라 에너지를

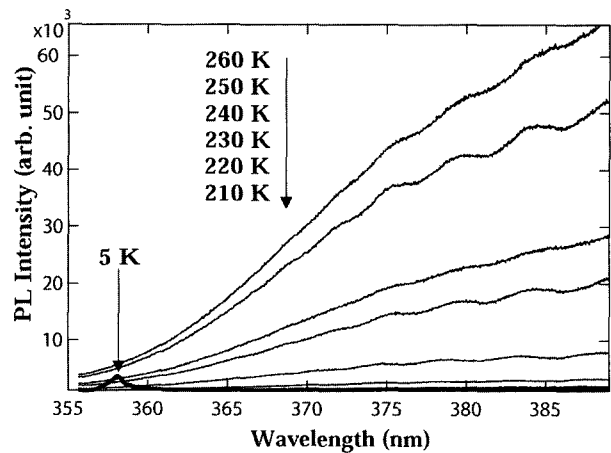


그림 2. 100 K를 넘어 거의 사라진 전이가 200 K를 넘어 다시 나타나는 모습을 보인 PL spectrum. 비교를 위하여 5 K spectrum을 같이 넣었음.

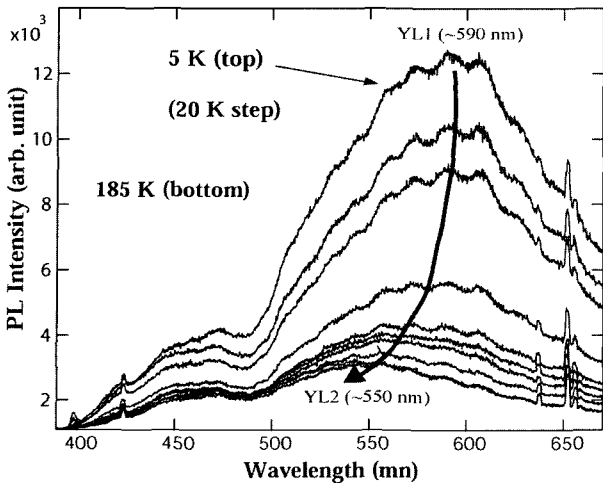


그림 3. 온도변화 (5 K~185 K)에 따른 전 대역 PL spectra. 5 K에서 불순물에 의한 전이 진폭은 590 nm 근처 (YL1)에서 나타나며 온도가 증가함에 따라 세기 강도는 약해지나 짧은 파장영역 (550 nm, YL2)으로 이동함을 알 수 있다.

얻어 사라지는데 기인한다 [11]. 또한 반도체 에너지 간극 (energy gap)의 온도 의존성은 온도가 증가함에 따라 에너지 간극이 줄어들어야 하기 때문에 전이 진폭은 온도 증가에 따라 장파장 영역으로 이동을 하는 적색편이를 보여야 한다. 따라서 590 nm 가 전이 중심인 yellow luminescence (YL1)의 경우 전이진폭의 크기가 온도증가에 따른 감소하는 현상은 일반적인 경향을 보인다 할 수 있으나, 온도 증가에 따른 청색편이는 일반적인 경우와 반대 현상을 보여주고 있다 할 수 있다. 따라서 YL1 전이의 청색편이는 시료의 에너지 간극의 변화에 기인하는 것으로 간주하기는 어렵다. 온도가 증가함에 따라 YL1 전이는 감소하지만 550 nm 근처의 luminescence (YL2) 전이가 커지면서 자연스럽게 YL 전이가 청색편이를 하는 것으로 보인다고 할 수 있다. 이때 저온에서 나타나는 YL 전이와는 달리 고온에서 나타나는 YL2 전이의 경우 온도 증가에 따라 전이진폭의 크기가 증가함을 보이고 있기 때문에 일반적인 경향과 반대 경향을 보인다고 할 수 있다.

GaN 물질에서 불순물이나 결정의 불완전성에 의해 나타나는 광전이는 많은 연구의 축적을 통하여 그 원인이 잘 알려져 있다. 불순물이나 결정의 불완전성은 성장 중 의도적으로 또는 의도와는 관계없이 피할 수 없는 경우로 나타날 수 있다. 비의도적으로 나타나는 결함으로는 격자에서 Gallium 빈자리(V_{Ga}), 질소 빈자리 (V_N) 등이 대표적이며 V_{Ga} 는 acceptor를 V_N 는 donor를 형성하는 것으로 알려져

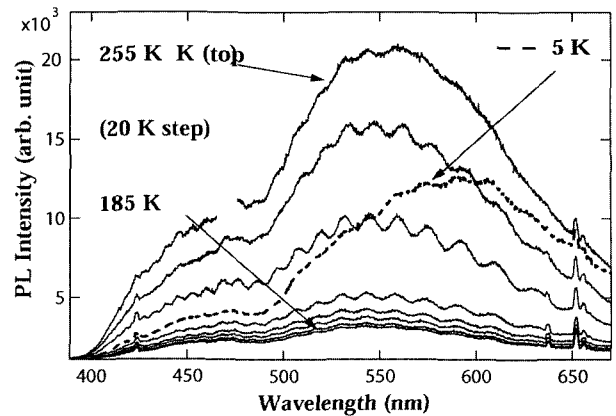


그림 4. 온도변화 (185 K~255 K)에 따른 전 대역 PL spectra. 185 K 온도가 증가함에 따라 YL2 전이의 경우 중심 파장 (~ 550 nm) 이동이 없이 전이진폭의 세기 강도가 증가함을 보인다. 일부 spectrum에서 보이는 주기적인 파동형태는 박막 내부에서 일어나는 간섭현상으로 인하여 나타나는 artifact 이다. 점선 그래프는 비교를 위하여 삽입한 5 K spectrum 이다.

있다. 또한 성장 중 비의도적으로 들어갈 수 있는 불순물로는 shallow donor 역할을 하는 산소가 있다. 5 K에서 590 nm (2.1 eV) 근처에서 peak 값을 갖는 YL1 전이는 acceptor 역할을 하는 V_{Ga} 과 shallow donor 역할을 하게 되는 시료 성장 중 들어가게 되는 산소 (O)가 만드는 donor-acceptor pair (DAP) 전이가 그 원인으로 알려져 있다[11]. 하지만 앞에 설명한 바와 같이 일반적인 YL 전이와 달리 본 시료에서 보여 주는 YL1 전이의 온도가 올라감에 따라 청색편이 현상을 보여주는 원인과 200 K 이상에서 YL2 전이의 온도 증가에 따른 전이 강도의 증가에 대해서는 아직 까지 보고 된 바 없다. 이렇게 두 YL 전이의 온도 변화에 따른 비정상적 거동은 Gd의 이온 주입에 따른 효과로 보인다. 이온 주입을 하는 경우 결정격자가 파괴되는 현상을 보일 수 있는데 우리는 이와 같은 효과를 제거하기 위하여 이온 주입시 substrate 온도를 450 °C 정도로 유지하였으나 여전히 격자가 불완전한 부분이 있을 수 있으며 이러한 격자결함에 따른 효과로 비정상 광전이 거동이 나타날 수 있을 가능성도 있다.

IV. 결 론

우리는 이온 주입법을 이용하여 희토류 원소인 Gd을 도핑한 GaN 시료를 제작하고, 제작된 시료의 온도 변화에

따른 광전이 특성을 분석하였다. 저온 (5 K)에서 590 nm에서 전이 진폭이 최대치를 갖는 broad한 spectrum을 관측하였는데 이 전이는 온도가 증가함에 따라 200 K 근처까지 전이진폭의 세기는 감소하는 일반적인 경향을 보이고 있지만 전이진폭의 최대값이 단파장 영역 (550 nm)으로 변화하는 비정상적인 청색편이를 관측하였다. 온도가 계속하여 증가하는 경우 전이 파장은 변화하지 않지만 진폭의 강도가 커지는 현상을 발견하였다. 이렇게 비정상적인 전이 진폭의 거동은 Gd의 도핑 효과로 보이며, 또한 이온주입 과정에서 발생하는 결정격자의 파괴와도 연관이 있을 수 있다.

Acknowledgement

본 연구는 2005년 단국대학교 교내 연구비에 의하여 수행되었음. 시료제작에 도움을 준 Los Alamos National Laboratory 의 이중건 박사님께 감사드립니다.

References

[1] H. Munekata et al., Phys. Rev. Lett. **63**, 1849 (1989).
 [2] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, Appl. Phys.

Lett. **64**, 1678 (1994).
 [3] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani, Nature **408**, 944 (2000), and references therein.
 [4] Y. Shon, Y. H. Kwon, T. W. Kang, X. Fan, D. Fu, and Y. Kim, J. Crys. Growth **245**, 193 (2002)
 [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science **287**, 1019 (2000).
 [6] N. Teraguchi, A. Suzuki, Y. Nanishi, Y.-K. Zhou, M. Hashmoto, and H. Asahi, Solid State Comm. **122**, 651 (2002).
 [7] H. Asahi, Y. K. Zhou, M. Hashmoto, M. S. Kim, X. J. Li, S. Emura, and S. Hasegawa, J. Phys.: Condens. Matter **16**, s5555 (2004).
 [8] M. S. Kim, Y. K. Zhou, X. J. Li, and H. Asahi, J. Phys.: Condens. Matter **16**, s5711 (2004).
 [9] S. Dhar, O. Brandt, M. Ramsteiner, V. F. Sapega, and K. H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **94**, 037205 (2005).
 [10] S. W. Choi, S. Emura, S. Kimura, M. S. Kim, Y. K. Zhou, N. Teraguchi, A. Yanase, and H. Asahi, J. Alloys and Compounds **408**, 717 (2006).
 [11] M. A. Reshchikov, and H. Morkoç, Physica B **376-377**, **428** (2006) and references therein.

Optical properties of Rare-Earth-Implanted GaN Epilayer

Yongmin Kim

Department of Applied Physics, Dankook University, Seoul, 140-714

(Received May 2, 2007)

We have studied optical transitions of Gd-implanted GaN epilayers. Photoluminescence transition intensity at 590 nm at T=5 K diminishes and its center position moves to short wavelength (blue shift) with increasing temperature up to 200 K. Above T=200 K, the transition intensity increases with increasing temperature while the center position remains the same. We believe that such anomalous optical transition behavior is due to the effect of rare-element in the semiconductor host material and lattice imperfection which was occurred during the implantation process well as.

Keyword : rare-earth elements, ion-implantation, GaN, photoluminescence, DMS

* [E-mail] youngmin@dankook.co.kr