

Eu이 이온주입된 undoped와 Mg-doped GaN의 분광 특성 연구

이소원, 문주영, 이석주*

한국외국어대학교 전자물리학과, 경기 449-791

(2008년 5월 15일 받음, 2008년 6월 24일 수정, 2008년 6월 30일 확정)

Eu을 이온주입한 GaN 시료에 대하여 Eu의 site들에 대한 연구와 Mg을 같이 도핑하였을 때의 효과를 분석하였다. 빨간색 광원으로 주목받는 620nm 근처의 Eu의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이에 대하여 photoluminescence (PL) 와 PL 여기 분광법을 이용하여 GaN 내에서 Eu 이온이 자리하는 이미 알려진 2 개의 site 이외에도 2 종류의 site들이 있음을 확인하였다. 이들 중 한 site는 Mg의 codoping에 의하여 PL 크기가 약 1.6배 증가하였다. 이는 GaN의 밴드갭보다 작은 trap에 의해 에너지를 전달받는 Er 이나 Nd보다 Mg의 도핑에 의한 효과가 매우 작은 것이다. GaN:Eu에서는 Mg과 관련된 trap을 통하지 않고 GaN에서 직접 Eu으로 에너지를 전달하기 때문으로 생각된다.

주제어 : Eu, GaN, site, 에너지 전달

I. 서 론

파란 빛을 내보내는 InGaN 발광 다이오드가 개발된 이후, 양자 효율이 매우 높은 초록색, 백색 발광 다이오드들이 nitride들을 이용하여 만들어지고 있지만, 충전연색을 구현하기 위해 추가로 필요한 빨간색 발광 다이오드는 arsenide 혹은 phosphide 소재로만 구현이 되고 있어 소자의 집적에 있어서 문제점을 가지고 있다.[1] Europium (Eu) 을 도핑하거나 이온 주입한 GaN 시료 (GaN:Eu) 소재는 Eu의 4f 전자 레벨의 온도 안정성과, 큰 밴드갭을 가진 GaN 내의 희토류 이온이 보이는 작은 thermal quenching 효과에 의해[2] 상온에서도 발광 파장이 안정적인 약 620nm 의 빛을 방출하므로 nitride를 이용한 monolithic 충전연색 발광 소자의 재료로 매우 각광을 받고 있다. 발광 소자의 가능성을 보기 위하여 GaN:Eu를 이용한 전기루미네스스 소자가 구현되었고[3] p-i-n 구조도 시도되고 있다.[4] 또한 InGaN/GaN 양자점[5], nanoporous GaN[6], GaN/SiO2 복합재료[7] 등의 host 소재의 다양화도 진행 중이다. GaN:Gd 등은 자성반도체로 응용이 가능하다.[8]

희토류 이온들(Er, Nd)이 GaN 내에 들어가면 여러 다른

환경 혹은 위치 - 소위 "site" 라고 부르는 - 에 존재하는 것으로 알려져 있고,[9-10] 이 site들에 대한 연구는 광 효율을 높이기 위한 측면에서 매우 중요하다. Eu의 경우에도 적어도 2개의 다른 site가 존재한다는 것이 시간분광법 [11], 열처리 온도 변화[12], 여기 광원 변화[13] 연구 등을 통하여 알려져 왔다. 또한 Er과 Nd의 경우에는 Mg을 같이 도핑했을 때 특정 site에서의 빛의 방출이 매우 커지게 되는 것이 관측되었다.[14,15] 본 연구에서는 Eu이 이온 주입된 GaN 시료를 이용하여 GaN 내에서의 Eu site들의 특성을 알아보고, Mg 도핑에 따른 영향을 보고자 한다.

II. 실험

Undoped와 Mg-doped GaN 단결정막들이 metal-organic 화학 기상 증착법으로 0.2° 틀어진 (1000) Al₂O₃ (사파이어) 기판 위에 성장되었다. Undoped와 Mg-doped GaN 단결정막들의 두께는 각각 2.5, 0.7 μ m 이고 전하 밀도는 각각 -1.0×10^{17} 과 $+2.0 \times 10^{17}$ cm⁻³ 이다. Eu 이온은 190 keV의 에너지로 1×10^{14} cm⁻² 의 표면밀도를 가지도록 이온주입되었다. 이온주입이 끝난 시료들은 이온주입

* [전자우편] sjrhee@hufs.ac.kr,

당시의 물리적인 손상을 고치기 위하여 질소가스를 흘려주며 900°C에서 90분간 열처리하였다.

시료의 광특성은 모든 실험에서 시료의 온도를 closed cycle 헬륨 냉각기로 10K 까지 낮추어 photoluminescence (PL) 와 PL excitation (PLE) 분광법을 이용하여 분석하였다. PL과 PLE에 사용된 광원은 325nm HeCd 레이저와 1kW Xe 램프를 0.18m double monochromator로 분광시킨 단색광이다. 시료에서 방출된 빛은 1m single spectrometer로 분광시켜 GaAs 광증배관을 이용하여 검출하였다.

GaN 내의 Eu 이온이 가지는 개별 site의 PL과 PLE의 관계, 즉 에너지 전달 과정은 이온 주입 과정이나 열처리 과정의 조건과 무관하다고 생각되지만, site들의 상대적인 PL 크기는 이온 밀도[16], 이온 주입 에너지[17], 열처리 온도[12] 등에 따라 변화하므로 비교 대상인 undoped와 Mg-doped 시료의 준비 조건은 동일하도록 유지하였다.

III. 결과 및 고찰

Figure 1은 Eu이 이온 주입된 undoped GaN (u-GaN:Eu) 시료를 HeCd 레이저로 여기시켜 얻은 PL 스펙트럼이다. Eu^{3+} 이온 내의 $^5\text{D}_0$ 레벨에서 $^7\text{F}_n$ ($n=1,2,3$) 레벨로의 전자의 전이에 의한 매우 뾰족한 peak들이 각각 600nm, 620nm, 660nm 근처에서 관측된다. 450nm에서 650nm 사이의 broad한 peak은 GaN의 소위 yellow band라고 부르는 peak으로 생각되고 u-GaN의 계면 사이에서 간접 효과를 보이고 있다. 350nm 근처에 존재하는 GaN의 밴드

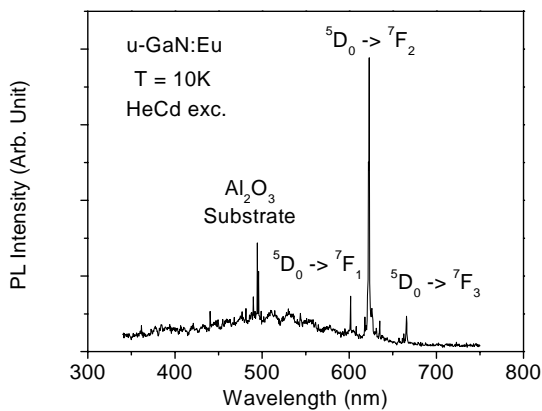


Fig 1. 10K PL spectrum of u-GaN:Eu excited by 325nm line of HeCd laser. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_n$ Eu ion emissions and substrate peaks are denoted in the figure.

에지 근처의 peak들은 관측되지 않는데, 이는 여기된 전자와 정공들이 Eu 이온에게 효과적으로 에너지를 전달한 것일 수도 있고[16] 혹은 이온 주입시의 손상이 아직도 남아 있어 exciton peak들이 존재하기 어려운 경우일 수도 있다. 490nm의 peak은 사파이어 기판에서 방출된 것이다. 본 연구에서는 실제로 빨간 빛으로 이용되는 620nm 근처의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이를 자세히 분석하여 Eu site들의 특성을 분석하였다.

Figure 2는 Xe 램프의 여러 다른 파장의 빛으로 여기된 u-GaN:Eu 시료에서 Eu 이온 내의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이에 의한 PL 스펙트럼들이다. 각각의 스펙트럼은 figure 1에서 보이는 yellow band의 비스듬한 배경 영향을 제거한 후 가장 큰 peak의 크기를 1로 맞추었다. 각 스펙트럼을 여기시킨 빛의 파장이 그림에 표시되어 있다. 스펙트럼들은 매우 뾰족한 peak들로 구성되어 있고, 점선으로 표시된 것과 같이 적어도 7개 이상이다. 대칭성이 가장 높은, Ga 위치를 대치해서 들어간 Eu은 C_{3v} 의 대칭성을 가진다. 이 경우 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 전이는 crystal field splitting에 의하면 3개의 peak으로 구성되어야 한다.[11] Figure 2의 스펙트럼이 4개 이상의 peak으로 구성되어 있는 것에서 u-GaN 내의 Eu 이온들은 적어도 substitutional site 이외의 site를 가짐을 알 수 있다. 여기 파장에 따른 PL 스펙트럼들을 더 분

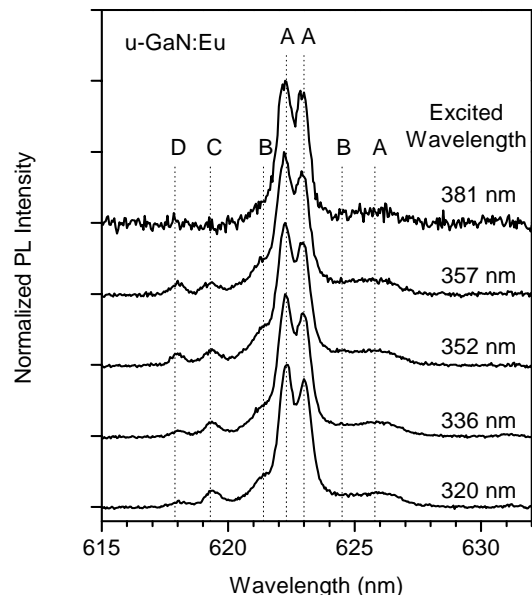


Fig 2. PL spectra of u-GaN:Eu excited by various wavelengths of Xe lamp. The peaks are indicated by dotted lines and labelled as A, B, C, D according to the PLE result.

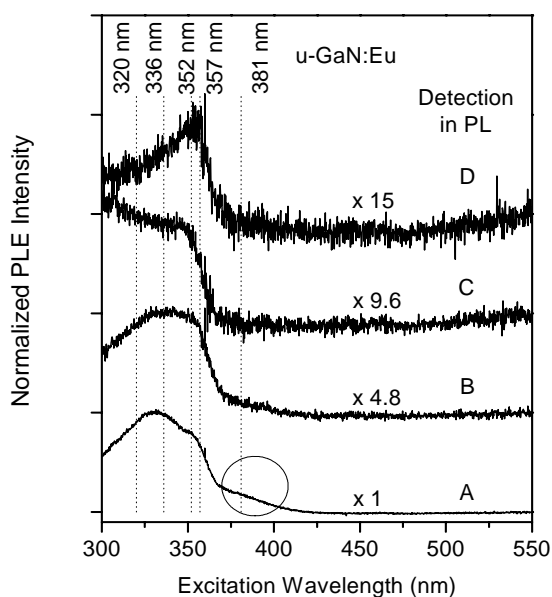


Fig 3. PLE spectra of u-GaN:Eu obtained at the position A, B, C, D as indicated in the Fig. 2. Vertical lines show the excitation wavelengths of PL spectra in Fig. 2.

석하기 이전에, GaN 내에 어떠한 Eu site들이 있는지 알아보기 위하여 행한 PLE 실험 결과를 살펴보기로 한다.

Figure 2의 점선으로 표시된 7군데의 파장 위치에서 여기 광원의 파장에 따른 크기 변화를 보여주는 PLE 스펙트럼들을 얻었다. 각 스펙트럼은 여기 광원의 세기 변화를 고려하여 파장에 따른 크기가 보정되었고, 가장 큰 높이를 1로 맞추었다. Figure 3에 4 종류의 다른 PLE 스펙트럼을 보여주고 있다. Figure 2의 A로 표시된 파장 위치에서 figure 3의 A로 표시된 형태의 PLE 스펙트럼을 공통으로 보여주고 있고, 이는 figure 2의 B 위치에서도 마찬가지이다. 모든 PLE 스펙트럼들이 355nm 근처에서 GaN 밴드갭 흡수 형태를 보여주고 있고, A를 제외하고는 GaN 밴드갭보다 작은 에너지의 광원으로는 여기되지 않음을 보여준다. A 위치에서 얻은 PLE 스펙트럼은 원으로 표시된 것과 같이 밴드갭보다 약간 작은 에너지의 광원에 의해서도 여기됨을 보여주고, 이 흡수밴드는 이미 여러 연구에서 관측된 바 있다.[12,13,18] C와 D 위치에서 얻은 PLE 스펙트럼은 GaN 밴드갭보다 큰 에너지의 광원에서 서로 다른 변화를 보여주고 있는데, D 위치에서는 352nm에서 357nm 사이에서 peak이 관측되는 반면 C 위치에서는 이 peak이 보이지 않고 여기 광원의 에너지가 커지면서 PL의 크기가 계속 커지는 형태를 보이고 있다. 여기 광원에 따라 PL 크기

의 변화 모습이 다른 것은 에너지 전달 과정이 서로 다르다는 것을 의미하고, 이는 GaN 내의 Eu 이온들이 자리한 주위 환경이 다르다는 - 서로 다른 site라는 - 것을 보여준다. 결국 u-GaN 내에 존재하는 Eu은 4종류의 다른 site들을 가지고 있고 이는 현재까지 알려진 2 종류[12] 이상임을 보여준다.

이러한 여러 site들이 PL 스펙트럼에 어떠한 영향을 미치는지 보기 위하여 얻은 figure 3에 점선으로 표시된 5개의 파장으로 여기된 PL 스펙트럼들이 바로 figure 2이다. GaN 밴드갭보다 작은 에너지인 381nm로 여기된 PL 스펙트럼은 A 위치에서만 peak이 나타나는 것이 다른 스펙트럼과 가장 큰 차이를 보이는 점이다. 621.4nm 위치의 B 위치의 peak은 참고문헌 12에서 1300°C 로 열처리 하였을 때 가장 크게 나타나는 peak과 같다. A 위치의 peak들은 1100°C 로 열처리한 시료에서 가장 크게 관측되었다.[12] 이러한 A, B 위치의 peak들을 보여주는 site들은 이와 같이 이미 알려진 2 가지의 site들이지만 C와 D의 위치의 peak들의 여기 파장에 따른 변화는 이와는 또 다른 변화를 보여주고 있다. C 위치의 peak은 여기 광원의 에너지가 높을수록 크며 D 위치의 peak은 여기 광원의 에너지가 GaN 밴드갭에 다가갈수록 커지는 figure 3의 PLE 결과와 잘 일치하는 변화를 보여준다.

이와 같이 u-GaN:Eu 시료에서 Eu 이온들은 4 가지의 서로 다른 site를 가지고 있으나, GaN:Er과 GaN:Nd의 경우에서처럼 각 site들이 밴드갭보다 작은 에너지의 특징적인 trap들을 보여주고 있지는 않다.[14,15] 이는 방출하는 빛의 에너지가 작아서 GaN 밴드갭과의 사이에 여러 trap들이 존재할 수 있는 Er, Nd과는 달리 Eu은 방출 빛의 에너지가 커서 trap이 존재할 수 있는 범위가 좁기 때문인 것으로 생각된다. 특히 GaN:Er과 GaN:Nd 시료에서 400nm에 위치한 trap과 관련된 PL peak들이 Mg의 첨가에 의해 밴드갭보다 에너지가 큰 여기를 통해 매우 효과적인 빛을 방출하게 되는 현상[14,15]이 400nm의 trap이 정확히 관측되지 않는 GaN:Eu 에서는 어떻게 되는지를 Mg이 첨가된 시료를 이용하여 분석하였다.

Figure 4에 Eu을 이온 주입한 Mg-doped GaN 시료 (p-GaN:Eu) 를 HeCd 레이저로 여기시킨 PL 스펙트럼이 보여진다. Eu 이온의 5D_0 에서 7F 레벨들로의 전이에 의한 peak들이 역시 600nm에서 660nm 사이에 관측되며 520nm를 최대로 하는 yellow band, 사파이어 기판에서의

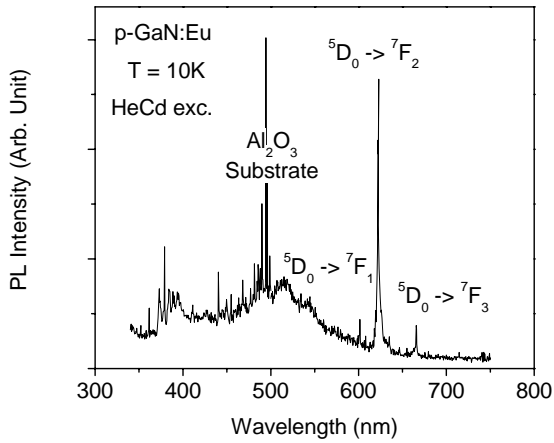


Fig 4. 10K PL spectrum of p-GaN:Eu excited by 325nm HeCd laser. GaN near band edge emissions are observed in 350~400nm range.

peak들이 관측된다. 특이한 사항은 u-GaN:Eu 시료에서는 관측되지 않았던 350nm 에서 400nm 사이의 peak들이다. 이들은 GaN 내의 C와 N 불순물에 묶인 exciton 들과 그 phonon replica들로 Eu 밀도가 낮은 시료나[16] 참고문헌 17의 시료에서 등 특정한 조건에서만 관측된 바 있다.

Figure 5에 여러 다른 파장으로 여기된 p-GaN:Eu 시료의 PL 스펙트럼들이 배경 영향을 제거하고 크기를 1로 맞추어져 보이고 있다. 7개의 peak들이 figure 6에 나타난 PLE 결과에 따라 4 종류로 분류되어 표시되어 있는 것은 figure 2의 u-GaN:Eu 시료의 경우와 잘 일치한다. 하지만 가장 큰 차이점은 B로 표시된 peak들의 크기 변화이다. Figure 2의 u-GaN:Eu에서 B로 표시된 peak들은 GaN의 밴드갭 이상의 에너지로 여기되었을 때만 shoulder 형태로 작게 관측되는 반면, figure 5의 p-GaN:Eu에서는 GaN 밴드갭 에너지인 352nm로 여기되었을 때 제대로 peak의 형태로 관측될 뿐만 아니라 이보다 큰 에너지로 여기된 스펙트럼에서도 상대적으로 큰 비중을 차지하고 있다. 또한 이 peak은 GaN 밴드갭보다 작은 에너지인 381nm의 빛으로 여기되었을 때도 작기는 하지만 확실히 관측된다. 두 시료의 PLE 스펙트럼들도 역시 이와 관련된 차이점들을 보이고 있다.

Figure 6에 보이는 p-GaN:Eu의 PLE 스펙트럼들 중 PL 스펙트럼의 A와 D의 위치에서 얻은 PLE 스펙트럼들은 figure 3에서 보이는 u-GaN:Eu 시료의 경우와 일치하는 모양을 보이고 있다. C의 위치에서 얻은 스펙트럼은 p-GaN:Eu의 경우 GaN 밴드 근처에서 가장 크게 나타나

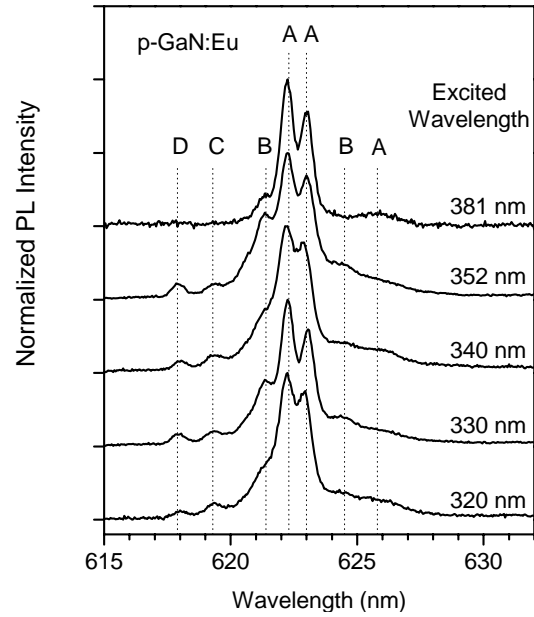


Fig 5. PL spectra of p-GaN:Eu excited by various wavelengths of Xe lamp. The B peak at 621.4nm is more pronounced than u-GaN:Eu, especially for 352nm excitation.

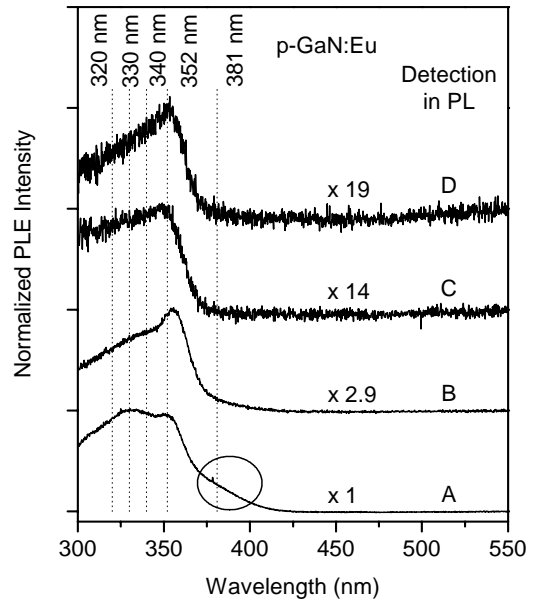


Fig 6. PLE spectra of p-GaN:Eu obtained at the position A, B, C, D as indicated in the Fig. 5. PLE spectrum B shows noticeable GaN band edge absorption.

는 모습이 u-GaN:Eu 시료와 차이를 보이고 있고, 가장 큰 차이점을 보이는 스펙트럼은 B의 위치에서 얻은 것이다. Figure 3의 B에서 얻은 PLE 스펙트럼과 비교해보면 figure 6의 B의 PLE 스펙트럼은 GaN 밴드 근처 exciton

에 의한 peak이 매우 크게 관측된다. A peak에 대한 상대적인 크기도 u-GaN:Eu에 비하여 1.6배 이상 (4.8/2.9) 커졌다. 결국 GaN 밴드 근처의 에너지로 시료를 여기했을 경우 B-site에 존재하는 Eu 이온들에 의한 PL peak이 u-GaN보다 p-GaN에서 크게 나타남을 알 수 있다.

이러한 Mg의 첨가에 의해 GaN:Eu에서 특정 site (B-site) 의 PL peak이 커지는 결과는 GaN:Er이나 GaN:Nd에서도 공통적으로 관측된 바 있다.[14,15] 하지만 두 경우에는 Mg에 의해 PL 크기가 커지는 site가 400nm 근처에 isoelectronic 희토류 trap으로 생각되는 broad한 흡수밴드를 가지고 있고, 시료를 325nm로 여기시켰을 때 이 site에서 발광되는 PL peak들의 크기가 이 흡수 밴드가 커지는 만큼 수십 배 커져서 PL 스펙트럼의 대부분을 차지하고 있다. 희토류 3가 이온이 Ga 3가 이온을 대체해서 생기는 isoelectronic trap이 GaN:Eu의 경우에 존재하지 않을 이유는 없다. 하지만 본 실험에서 이러한 흡수 밴드가 관측되지 않은 이유는 흡수 밴드-발광 과정이 관련이 있어야 관측되는 PLE 실험의 특성 때문으로 생각된다. GaN:Eu의 경우에도 400nm (3.1eV) 의 흡수 밴드는 존재하겠지만, Eu의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_n$ 의 전이 (약 2.1eV) 를 하게 만드는 에너지 전달이 이루어지지 않는 것이다. Er과 Nd은 발광 과정이 각각 0.8eV와 1.3eV로 이 400nm의 밴드를 통한 trap을 통한 에너지 전달이 용이한 것으로 보인다. Mg의 도핑에 의해서 trap의 갯수가 매우 증가하고, 이를 통해 GaN 밴드갭보다 큰 에너지의 여기에서 이 trap과 관련된 site의 희토류 이온으로 에너지 전달 효율이 높아지는 것이 Er과 Nd의 경우이다. 하지만 GaN:Eu에서 B-site의 Eu 이온들은 밴드갭보다 큰 에너지로 시료가 여기되면 trap을 통하지 않고 바로 에너지가 전달되고, 이 과정은 Mg 도핑에 의해서 trap의 갯수가 증가한 것에 크게 영향을 받지 않는 것으로 생각된다.

IV. 결 론

u-GaN:Eu에서 PL과 PLE 방법을 이용하여 현재까지 알려진 2 개의 Eu site들을 포함하여 총 4 개의 다른 site들이 존재함을 확인하였다. Mg을 첨가한 p-GaN:Eu 시료에서는 도핑의 영향을 받는 site를 확인하였다. p-GaN에서 Er이나 Nd은 발광과 관련된 trap의 증가에 의해 PL 크

기가 매우 커지는 site가 관측된 반면에 GaN:Eu의 Mg 관련 site는 상대적으로 작은 영향을 받는다. 이는 trap을 통한 에너지 전달이 이루어지는 Er, Nd과는 달리 Eu은 GaN host에서 직접 Eu으로 에너지 전달을 하기 때문으로 생각된다. GaN:Eu에서 발광 효율을 높이려면 두 종류의 에너지 전달과정을 보다 정확히 이해하여야 할 것이다.

감사의 글

이 연구는 2008년 한국외국어대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어진 것입니다.

참고문헌

- [1] *Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes*, edited by S. Nakamura and S. F. Chichibu, (Taylor & Francis, London and New York, 2000).
- [2] P. N. Favennec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnrt, and Y. Le Guillou, *Electron. Lett.* **25**, 718 (1998).
- [3] D. S. Lee, J. Heikenfeld, R. Birkhahn, M. Garter, B. K. Lee, and A. J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1525 (2000).
- [4] J. Sawahata, H. Bang, J. W. Seo, T. Tsukamoto, and K. Akimoto, *Optical Mater.* **28**, 759 (2006).
- [5] T. Andreev, E. Monroy, B. Gayral, B. Daudin, N. Q. Liem, Y. Hori, M. Tanaka, O. Oda, and D. L. S. Dang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 021906 (2005).
- [6] A. P. Vajpeyi, S. Tripathy, L. S. Wang, B. C. Foo, S. J. Chua, E. A. Fitzgerald, and E. Alves, *J. Appl. Phys.* **99**, 104305 (2006).
- [7] V. Mahalingam, M. Tan, P. Munusamy, J. B. Gilroy, and F. van Veggel, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3462 (2007).
- [8] Y. Kim, *J. Kor. Vac. Soc.* **16**, 210 (2007).
- [9] A. J. Steckl and R. Birkhahn, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1700 (1998).

- [10] S. Kim, S. J. Rhee, X. Li, J. J. Coleman, and S. G. Bishop, *Phys. Rev.* **B57**, 14588 (1998).
- [11] C. W. Lee, H. O. Everitt, D. S. Lee, A. J. Steckl, and J. M. Zavada, *J. Appl. Phys.* **95**, 7717 (2004).
- [12] K. Wang, R. W. Martin, E. Nogales, V. Katchkanov, K. P. O'Donnell, S. Hernandez, K. Lorentz, E. Alves, S. Ruffenach, and O. Briot, *Optical Mater.* **28**, 797 (2006).
- [13] K. Wang, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, V. Katchkanov, E. Nogales, K. Lorentz, E. Alves, S. Ruffenach, and O. Briot, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 112107 (2005).
- [14] S. Kim, S. J. Rhee, X. Li, J. J. Coleman, and S. G. Bishop, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2403 (2000).
- [15] J. H. Song and S. J. Rhee, *J. Kor. Vac. Soc.* **15**, 624 (2006).
- [16] A. Ishizumi, J. Sawahata, K. Akimoto, and Y. Kanemitsu, *Mater. Sci. Eng. B* **146**, 186 (2008).
- [17] K. P. O'Donnell, V. Katchkanov, K. Wang, R. W. Martin, P. R. Edwards, B. Hourahine, E. Nogales, J. F. W. Mosselmanns, and B. De Vries, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **831**, 527 (2005).
- [18] M. Tanaka, S. Morishima, H. Bang, J. S. Ahn, T. Sekiguchi, and K. Akimoto, *Phys. Stat. Sol. (c)* **0**, 2639 (2003).

Optical characterization on undoped and Mg-doped GaN implanted with Eu

Sowon Lee, Joo Young Moon, Seuk Joo Rhee*

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

(Received May 15, 2008, Revised June 24, 2008, Accepted June 30, 2008)

Eu sites and the effect of Mg codoping were investigated in Eu-implanted GaN films. Photoluminescence (PL) and PL excitation spectroscopies were performed on 620nm $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu ionic level transition and revealed the existence of 4 different Eu sites including the known 2 sites. PL intensity from one of the sites increased by a factor of 1.6 by the Mg-codoping. The enhancement of PL by Mg-codoping was less pronounced than Er- and Nd-implanted GaN, in which the trap-mediated energy transfer dominates. In GaN:Eu the above-gap excitation transfers the energy directly to the Mg related Eu site.

Keywords : Eu, GaN, site, energy transfer

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