

수소 Passivation에 따른 실리콘 나노결정 박막의 광학적 특성변화 연구

Effect of Hydrogen Passivation on the Photoluminescence of Si Nanocrystallites Thin Films

전경아, 김종훈, 이상렬*

(Kyeong Ah Jeon, Jong Hoon Kim, Sang Yeol Lee)

Abstract

Hydrogen passivation of Si nanocrystals identifies luminescence mechanism indirectly. Si nanocrystallites thin films on p-type (100) Si substrate have been fabricated by pulsed laser deposition technique using a Nd:YAG laser. After deposition, Si nanocrystallites thin films have been annealed at 600°C and 760°C in nitrogen ambient, respectively. Hydrogen passivation was subsequently performed at 500°C in forming gas (95 % N₂ + 5 % H₂) for an 1 hour. We report the photoluminescence(PL) property of Si thin films by the hydrogen passivation. The luminescence mechanism of Si nanocrystallites has also been investigated.

Key Words : Silicon nanocrystal, Passivation, Quantum confinement effect, Photoluminescence, PLD

1. 서론

Canham이 1990년에 다공성 실리콘에서 가시광 영역의 발광을 관찰한 이후로 실리콘 나노결정에 대한 많은 연구들이 수행되고있다[1]. Bulk 상태에서 발광현상을 확인하는 것이 불가능한 실리콘에서 다공질화[1-3], Er 도핑[4,5], SiO₂에 실리콘 이온 주입[6,7], 자연산화층을 가지는 MOS 구조 형성[8,9] 등의 여러 시도를 통해 다양한 파장 영역의 발광현상이 보고되고있다. 이 연구들은 발광 메커니즘을 찾고, 광전소자로의 응용을 위한 발광 효율을 개선하는데 관심을 집중하고있다. 최근에 발광 메커니즘과 관련하여 큰 논쟁 하에 있는 이론은 양자 구속

효과에 의한 발광[10,11]과 Si/SiO₂ 계면이나 산화층 내의 결함[12,13]에 의한 발광이다. 그러나 발광 메커니즘은 실리콘 나노결정 형성 방법에 따라서도 달라지며 정확히 밝혀진 바가 없다. 수소 passivation 기술은 발광 메커니즘을 간접적으로 보여주기 위한 방법으로 폭넓게 연구되고 있다. 왜냐하면 수소는 Si/SiO₂ 계면의 결함뿐만 아니라 그래인 경계의 dangling bond를 줄일 수 있어[13], 직접적으로 photoluminescence(PL) emission 세기에 변화를 가져오기 때문이다[13-15]. 본 연구실에서는 이전 연구에서 펄스레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition, PLD)을 통해 실리콘 나노결정을 얻었으며 강한 청색 발광을 관찰할 수 있었다. 나아가 각종 증착 변수의 변화에 따른 발광 세기와 파장의 변화를 통해 발광 효율이 좋은 조건을 찾아내고 있다[16,17,18]. 본 연구에서는 PLD법으로 성장한 실리콘 나노결정박막의 발광 메커니즘을 수소

* 연세대학교 전기전자공학과
(서울특별시 신촌동 연세대학교,
Fax: 02-364-9770
E-mail:sylee@yonsei.ac.kr)

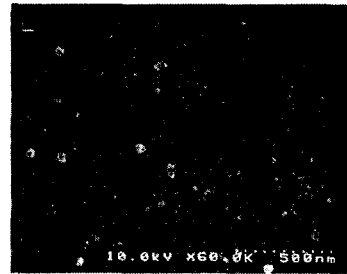
passivation을 통해 PL 스펙트럼을 관찰함으로써 간접적으로 유추하였다.

2. 실험

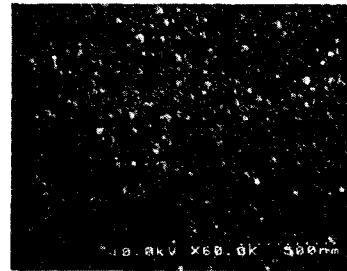
실리콘 나노결정 박막은 챔버에 불활성 기체를 분위기 가스로 채운 상태에서 펄스 레이저 증착법(PLD)을 사용하여 만들었다. 355 nm의 파장과, 2.5 J/cm²의 에너지 밀도를 갖는 Q-switched Nd:YAG 레이저가 타겟에 주사되었다. 박막 증착을 위한 타겟으로는 p-type Si (100)기판을 사용하였다. 레이저가 타겟의 한부분에 만 조사되는 것을 막기 위해 타겟 홀더는 분당 4회전하게 세팅하였으며 기판과 타겟과의 수직 거리는 3 cm로 고정시킨 상태에서 30초간 증착하였다. 또한, 기판 온도는 900°C까지 가열 가능한 저항 가열 히터를 사용하여 제어하였다. 먼저 터보 펌프를 이용하여 챔버를 1×10⁻⁶ Torr까지 초기 진공을 만들고, He 가스를 주입하여 증착되는 동안 압력을 1Torr로 일정하게 유지하였다. 증착 후에는 기판들의 온도를 각각 600°C와 700°C로 올려 N₂ 분위기에서 10분 동안 어닐링 한 후 수소 passivation을 하였다. 수소 passivation은 어닐링한 시편을 in-situ에서, forming 가스(95% N₂ + 5% H₂)를 분위기 가스로 사용하여 500°C 온도로 1시간 동안 다시 어닐링 하는 과정이다. 증착된 박막은 PL 측정을 통해 광학 특성 분석을 하였다. 이때 레이저는 실온에서 파장이 351 nm이며 100 mW의 출력을 갖는 Ar⁺ ion laser 사용하였다. 또한 High-Resolution Scanning Electron Microscope (HRSEM)으로 박막의 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

그림 1(a), (b)는 760°C에서 어닐링한 실리콘 나노결정 박막의 passivation 전과 후의 변화를 보여주는 평면 HRSEM이다. 그림 1.(b)에 passivation한 후에 박막 표면은 그림1.(a)의 요철이 메워진 듯이 고르게 평탄화 된 것을 알 수 있다. 수소 passivation에 의한 표면의 물리적인 변화는 박막의 광학적 특성에 영향을 줄 것이다. 이것은 그림.2의 상온에서 측정된 PL 스펙트럼을 통해서 확인 할 수 있다. 이 박막에서는 430 nm 부근의 강한 청자색 발광이 관찰되며 passivation 결과, passivation 하지 않은 것과 비교하여 발광 세기가 1.6배 가량 증가하였다. 어닐링 분위기로서 수소의 효과는 다양한 연구를 통하여 확인되고 있다. 특히 500°C 이하의 온도에서 수소가스 분위기로 어닐링을 하면 비발광성 결합



(a) 760°C N₂ 어닐링



(b) 760°C N₂ 어닐링 + Passivation

그림 1. 760°C에서 어닐링한 실리콘 박막의 수소 Passivation 전 후의 HRSEM.

센터들이 수소에 의해 passivation 되어 PL 세기의 증가가 나타난다고 알려져 있다[13-15]. 본 실험에서 passivation하기 전 박막의 PL을 비례확대 해본 결과 passivation 후의 스펙트럼과 일치하였다. 이는 37% 가량의 나노결정들이 포함한 비발광성 결합들이 수소로 passivation 되어 전범위에 걸쳐 고르게 PL 세기가 증가한 것으로 추측된다.

또한 이 결과는 발광 메커니즘 설명하는 간접적인 증거가 된다. 만약 그림1의 발광이 Si/SiO₂ 계면이나 산화층 내에서의 결합에 기인한 것이라면 passivation에 의해 발광 세기가 감소해야 한다.

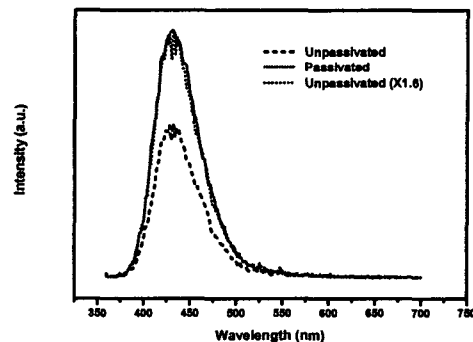


그림 2. 760°C에서 어닐링한 실리콘 박막의 수소 Passivation 전후의 PL 스펙트럼.

하지만 이 박막에서는 오히려 현저한 증가를 보였다. 따라서 PLD로 형성된 실리콘 나노결정 박막의 청색 발광은 양자구속효과에 의한 것으로 사려된다

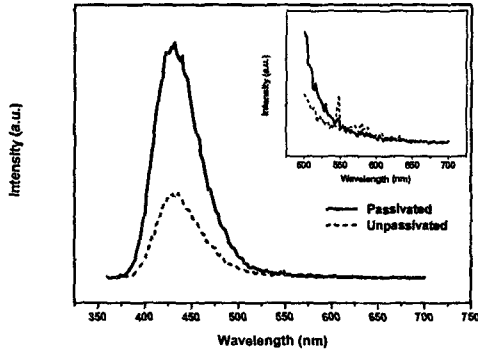


그림 3. 600°C에서 어닐링한 실리콘 박막의 수소 Passivation 전후의 PL 스펙트럼. (삽입그림은 500nm 이상의 파장 영역에 집중하여 다시 그린 PL 스펙트럼)

그림 3은 600°C에서 어닐링한 시편의 passivation 효과를 보여주는 PL 스펙트럼이다. passivation 하기 전의 박막에서 430 nm 부근의 강한 청자색 발광과 580 nm 부근의 약한 황색 발광이 나타났다. Passivation 후에 청색 발광은 크게 세진 것으로 보아 앞서 유추한 바와 같이 양자 구속 효과에 기인한 발광 현상으로 생각된다. 반면, 그림 3의 삽입 그림을 보면 황색 발광은 수소 passivation 후에 거의 사라졌다. 그림 2의 760°C에서 어닐링 한 경우에는 나타나지 않았던 580 nm 부근의 황색 발광은 실리콘 박막 내의 발광성 재결합 센터에 의한 것으로 여겨진다. 수소가 발광성 결함을 passivation한 것으로 보이며, 600~800°C 열처리 과정에서 실리콘 박막내의 결함들이 대부분 사라진다는 보고는 760°C에서 어닐링한 시편에서 이 발광을 관찰할 수 없었다는 사실과도 통한다[19].

4. 결론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 실리콘 나노결정 박막을 제작하였다. 수소 passivation을 통해 어닐링 온도 변화와 관계없이 청자색 발광 세기가 현저히 증가하는 것을 관찰 할수 있었다. 반면 어닐링 온도가 높아지면서 사라지는 황색 발광은 수소 passivation 후 사라졌다. 이는 황색 발광은 발광성 재결합 센터에 기인하였으며, 청자색 발광은 양자구속 효과에 의한 발광 현상임을 간접적

으로 보여준다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(1999 - 2 - 114 - 004-5) 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", *Appl. Phys. Lett.* 57, pp. 1046, 1990.
- [2] N. Koshida and H. Koyama, "Visible electroluminescence from porous silicon", *Appl. Phys. Lett.* 60, pp. 347, 1992.
- [3] S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba, G. Masini, S. La Monica, G. Maiello, and F. Ferrari, "Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon/aluminum Schottky junction device", *Appl. Phys. Lett.* 68, pp. 2108, 1996.
- [4] G. Franzo, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, and A. Carnera, "Room-temperature electroluminescence from Er-doped crystalline Si", *Appl. Phys. Lett.* 64, pp. 2235, 1994.
- [5] M. Matsuoka and S. Tohno, "Electroluminescence of erbium-doped silicon films as grown by ion beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* 71, pp. 96, 1997.
- [6] L.S. Liao, X. M. Bao, X. Q. Zheng, N. S. Li, and N. B. Min, "Blue luminescence from Si⁺-implanted SiO₂ films thermally grown on crystalline silicon", *Appl. Phys. Lett.* 68 pp. 850, 1996.
- [7] W. Skorupa, R. A. Yankov, I. E. Tyschenko, H. Frob, T. Bohme, and K. Leo, "Room temperature, short-wavelength (400-500nm) photoluminescence from silicon-implanted silicon dioxide films", *Appl. Phys. Lett.* 68, pp. 2410, 1996.
- [8] Y. Q. Wang, T. P. Zhap, J. Liu, and G. G. Qin, "Near-ultraviolet and near-infrared electroluminescence from an indium-tin-oxide film/native Si oxide/p-Si structure", *Appl. Phys. Lett.* 74, pp. 3815, 1999.

- [9] J. Yuan and D. Haneman, "Visible electroluminescence from native SiO₂ on n-type Si substrates", *J. Appl. Phys.* 86, pp. 2358, 1999
- [10] L. Patrone, D. Nelson, V. Safarov, M. Sentis, W. Marine, "Size dependent photoluminescence from Si nanoclusters produced by laser ablation". *Journal of Luminescence* 80, pp. 217. 1999.
- [11] Y. Yamada, T. Orii, I. Umezu, S. Takeyama, T. Yoshida, " Optical Properties of Silica Nanocrystallites Prepared by Excimer Laser Ablation in Inert Gas", *Japanese Journal of Appl. Phys.* 35, pp. 1361, 1996.
- [12] L. N. Dinh, L.L. Chase, M. Balloch, W.J. Siekhaus, F. Wooten, *Physical Review, B* 54, pp. 5029. 1996.
- [13] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma, and A. Polman, "Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO₂", *Appl. Phys. Lett.* 69, pp. 2033, 1996
- [14] S. Cheylan and R. G. Elliman, "The effect of ion dose and annealing ambient on room temperature photoluminescence from Si nanocrystals in SiO₂", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 148, pp.986, 1999
- [15] S. P. Withrow, C. W. White, A. Meldrum, J. D. Budai, D. M. Hembree, Jr., J. C. Barbour, "Effects of hydrogen in the annealing environment on photoluminescence from Si nanoparticles in SiO₂", *J. Appl. Phys.* 86, pp. 396, 1999
- [16] 김종훈, 배상혁, 이상렬, "펄스레이저 증착법의 레이저 파장변화에 의한 실리콘 나노결정의 발광 특성 연구", 대한 전기학회, 춘계학술대회 논문집, pp. 411, 2000.
- [17] 김종훈, 전경아, 심은섭, 이상렬, "펄스레이저 증착법을 이용한 실리콘 박막의 청색 발광 특성 연구", 한국 전기전자재료학회, 춘계학술대회 논문집, pp. 136, 2001
- [18] S. H. Bae, S. Y. Lee, W. S. Lee, S. I. Im, "Luminescence property of Si nanocrystallites on Si substrate fabricated by pulsed laser deposition" *Optical Materials*, 2000
- [19] S. Cheylan, N. Langford, R.G. Elliman, "The effect of ion-irradiation and annealing on the luminescence of Si nanocrystals in SiO₂ *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B* 166-167 pp. 851-856, 2000.