Journal of Natural Science
Pai Chai University, Korea
Vol. 11, No. 1 : 27 31, 1998

라만 산란에서 다공질 규소의 크기 분석

조창호, 서영석
배재대학교 물리학과

Analysis of Porous Silicon Size in Raman Scattering

Chang-Ho Cho, Young-Seok Seo
Dept. of Physics, Pai Chai University

양극반응 전류밀도와 전류가 흐르는 시간을 변화시키면서 다공질 규소를 제작하여 라만 산란을 관측하였다. 전류밀도가 증가함에 따라 라만 신호의 봉우리가 이동되었고, 반치폭이 증가함을 실험적으로 관측하여 이론적 모델로서 분석하였다.

The Raman scattering was studied from the porous silicons which were made by changing anodization current and time. As the current density was increased, it was observed that Raman peak was red shift and the full width half maximum increased, and was analyzed theoretically.

Key words : porous silicon, Raman scattering

I. 서 론

규소는 간접 천이형 에너지 밴드를 가진 물질로서 전이 과정에서 Phonon을 동반하는 비복사 전이(non-radiative transition)를 하여 발광 효율이 낮기 때문에 광전자 분야의 소자로서의 개발이 어려웠다. 그러나 양자 적인 미세 구조나 초격자 구조를 형성시키는 박막 기술이 발전하면서 규소를 발광시키려는 꾸준한 연구가 있었다. 다공질 규소의 발견이후 우수한 광학적 성질이 검증되면서부터 많은 관심의 대상이 되었다. 다공질 규소 표면으로부터의 가시광 발광은 처음으로 Canham (1990)에 의하여 관측되어 졌는데, p형 단결정 규소 기판을 사용하여 표면을 HF 용액에서 양극 산화 반응의 방법으로 에칭 하여 형성시킨 다공질 규소에 아르곤 레이저를 조사시켜 500 800nm의 가시광 영역에서 강한 PL (photoluminescence)이 나타나는 것을 확인하였다.

라만 산란에 의한 분광은 물질의 구조에 관한 정보를 연구할 수 있는 유용한 기술이다. 다공질 규소에서의 라만 산란은 비결정성의 위상 밴드 없이 오직 하나의 신호만을 관측하게 되므로 라만 봉우리의 이동과 폭사이의 정확한 상호관계를 도출해 낼 수 있다. 가시광 발광을 하는 다공질 규소의 라만 산란 연구를 통해 Tsu등은 라만 봉우리의 이동이 양자구속효과에 의한 결과라고 보고하였다(Tsu et al., 1992). Z. Sui등은 다공질 규소의 라만 산란에서 비결정성을 나타내는 480 cm^{-1}보다도 더 작은 파수로 확대되는 꼬리가 있음을 관측하게되어 비결정성의 위상에서 빛의 산란을 포함하는 경향이 있음을 발표하였고, 다공질의 형태는 반경이 2.5 3 nm인 구체라고 보고하였다(Sui et al., 1992). 다공질 규소의 제작 과정에서 발광에 영향을 미치는 여러 가지 조건의 변화에 따라 다양한 신호로 관측이 이루어진다는 것을 보여 준 것이다. 또한 다공질 규소의

다공도와 결정의 크기에 따른 라만 산란 연구는 H. Muender등이 다공도를 36 65%로 변화시킨 다공질 규소에서 라만 산란을 이용하여 나노 크기의 결정을 관측하였고, 다공도가 증가함에 따라서 직경 35Å 이하의 결정의 수가 증가함을 관측하였으며, 포논의 진폭을 가중함수를 이용하여 나노크기 결정의 반경을 구하였다(Muender et al., 1992). A. Halimaoui등은 붕소가 첨가된 p와 p+ 규소에서 낮은 주파수 라만 산란으로 나노 결정의 크기를 추정하였다(Gregoria et al., 1994).

본 연구는 p형 단결정 규소 기판을 사용하여 양극산화 반응으로 다공질 규소를 전류밀도와 전류가 흐르는 시간을 변화시키면서 제작하였고, 라만 산란 실험을 통하여 라만 봉우리와 선형 폭의 상호관계를 조사하였다. 또한 규소 미립자 연구 결과와 비교하여 라만 스펙트럼으로부터 다공질 규소 결정의 크기를 추정하였으며 크기효과를 고찰하였다. 결정의 크기에 따른 라만 스펙트럼을 이론적 모델로서 분석하여 결정의 크기가 작아질수록 라만 신호가 520 cm^{-1}에서 멀어지고, 봉우리의 반치폭이 증가함을 알 수 있었다. 계산 결과는 다공질 규소의 제작과정에서 에칭 시간을 일정하게 두고 전류밀도의 증가에 따른 다공질 규소의 실험 결과와 일치함을 알 수 있었다.

II. 이론적인 접근

일차 라만 스펙트럼은 다공질 규소에 있어서 나노 결정의 크기를 추정하는 기본적인 방법이 되었다. 일차 라만 산란에서 포논은 운동량이 없으며 (q = 0) 브릴루앙 영역(Brillouin zone)의 중심 (Γ point)에 있다. 무질서나 유한한 크기의 영향은 운동량 보존을 부분적으로 혹은 완전히 완화시켜서 결국 라만 봉우리가 낮은 주파수로 이동하며 넓어진다. 결정인 경우 파수 520 cm^{-1}에서 라만 봉우리가 관측되고 자연선폭은 실온에서 3.5 cm^{-1} 이다. 비결정성인 경우 라만 봉우리는 480 cm^{-1}에서 관측되므로 결정의 정도를 알 수 있다(Morhange et al., 1979). 유한한 크기의 결정에 대한 계산은 포논 진폭의 가중 함수로 설명할 수 있는 포논 구속모델(phonon confinement model)을 이용하여 분석함으로서 가능하다. Richter등(1981)이 발표하여 Campbell등(1986)이 발전시킨 모델에 따르면 다음과 같이 식이 유도된다.

완전한 단일 결정에서 라만 스펙트럼은 브릴루앙 영역의 Γ점 가까이에서 단지 광학포논이 운동량 보존 때문에 관측되어 지는데, 이러한 라만 봉우리의 반치폭(FWHM: full width at half-maximum)은 포논의 수명과 역관계가 있다. 무한의 완전한 결정에서 한 포논의 파동 방정식은 다음과 같이 주어진다.

$$\phi(q_0, r) = u(q_0, r)\exp(-iq_0 \cdot r)$$

여기에서 q_0는 포논의 파수벡터이고, $u(q_0, r)$은 결정 주기의 블로흐(Bloch) 함수이다. 나노 크기 결정의 기판에서 포논이 국소화되어 있으므로 운동량은 일부분이나 완전히 이완되어 포논의 진폭에 대한 가중 함수, $W(r, L)$, 로 기술할 수 있다. 여기에서 L은 나노 크기 결정에서 임계거리를 나타낸다. 그러므로 ϕ 대신에 나노 결정에서 포논에 대한 새로운 파동함수는

$$\begin{aligned}\Psi(q_0, r) &= W(r, L)\phi(q_0, r) \\ &= u(Q_0, r)\Psi'(q_0, r) \end{aligned} \quad (1)$$

이고, $\Psi'(q_0, r)$ 은 다음과 같이 푸리에 급수로 전개 가능하다.

$$\Psi'(q_0, r) = \int C(q_0, q)\exp(iq \cdot r) \quad (2)$$

여기에서, 푸리에 계수는

$$C(q_0, q) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \Psi'(q_0, r)\exp(-q \cdot r)dr \quad (3)$$

이다.

구형 나노 결정에 대하여 가중함수, $W(r, L)$, 를 가우시안형 함수로 가정하면,

$$W(r, L) = \exp(-8\pi^2 r^2/L^2) \quad (4)$$

이다. 여기에서 L은 나노 결정의 평균 크기로서 구형으로 가정하면 직경이다.

이때 푸리에 계수는 다음과 같다.

$$|C(q_0, q)|^2 \cong \exp(-q^2 L^2/16\pi^2) \quad (5)$$

나노 크기의 결정에서 포논의 파동함수는 완전한 단결정들의 고유함수의 중첩으로 표현할 수 있다. 그러므로 q_0의 중심에서 떨어진 q의 포논들은 라만 스펙트럼에 기여할 것이다. 일차 라만 산란의 세기는 다음과 같이 계산된다.

$$I(\omega) \propto \int_0^{2\pi/a_0} \frac{|C(q_0, q)|^2 4\pi q^2 dq}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (6)$$

여기에서, a_0는 규소 결정의 격자상수이고 Γ_0는 자연선폭이다. 그리고 $\omega(q)$는 포논 분산 곡선이고 다음과 같이 정의하였다.

$$\omega(q) = \omega_0 - 120(q/q_0) \quad (7)$$

여기에서 $\omega_0 = 520\ cm^{-1}$이고, $q_0 = 2\pi/a_0$이다. 이러한 가중함수는 푸리에 계수를 통하여 포논 라만 봉우리의 형태에 영향을 미치게 되는데, 식 (5)와 (7)을 이용하여 라만 산란의 세기를 계산하여 파수의 변화에 따른 결과로부터 봉우리와 폭의 이동을 알 수 있다.

III. 실 험

다공질 규소의 시료는 붕소를 함유한 비저항 0.06 0.12Ω·㎝의 p형(100) 단결정 규소 기판을 소재로 하여 20 % HF-에탄올 용액에서 전류 밀도와 전류가 흐르는 시간을 변화시키면서 제작하였다. 제작 방법은 Fig. 1과 같이 Canham (1990)의 방법과 같았으며, 테프론 테이프를 이용하여 기판의 한 면만이 에칭 되도록 하였다. HF-에탄올 용액과 기판이 접촉하는 면적은 0.49 cm^2이었다. 뒷면은 가는 알루미늄 선으로 연결하고, 규소 기판을 고정시켜 양극으로 하였으며 음극으로는 백금선을 사용하였다. 양극산화시의 전류밀도 측정은 Arbitrary Function Generator(Houkuto Denko Ltd., HB-105)를 사용하였다. 시료를 제작하기 전에 규소 기판의 표면에 묻어있는 불순물을 제거하기 위하여 삼염화에틸렌, 아세톤과 에탄올을 사용하여 세척작업을 하였다. 제작된 모든 시료는 가시광 발광이 이루어지는 시료를 사용하였다. 상온에서 라만 스펙트럼을 관측하기 위한 실험 장치는 Fig. 2에 나타나 있으며, 여기광원은 488 nm 아르곤 레이저로서 출력은 20 mW이었다. 시료 면에서 발생할 수 있는 레이저의 열에 의한 열적 효과는 무시되었다.

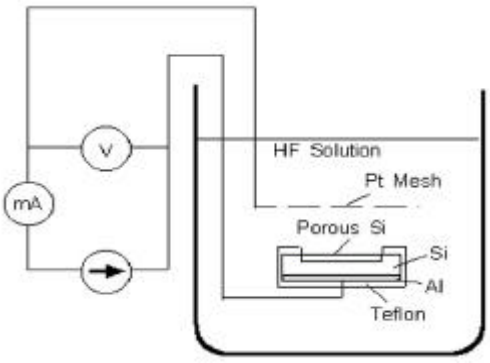

Fig. 1. The apparatus for the formation of porous silicon.

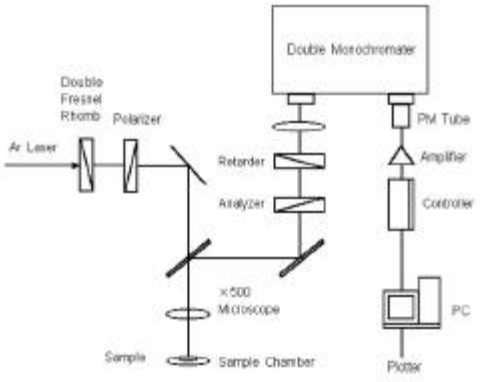

Fig. 2. The experimental setup for measuring the Raman signal.

단결정 규소기판과 다공질 규소의 라만 스펙트럼을 Fig. 3에 비교하여 나타내었다. Fig. 3(a)에서 단결정 규소기판의 라만 신호는 520 cm^{-1}에 봉우리가 있으며 거의 완전한 로렌치안으로 판단된다. Fig. 3(b)는 다공질 규소의 라만 스펙트럼이다. 라만 봉우리의 펄스폭(FWHM)은 약 7.9 cm^{-1}이고 520 cm^{-1}로부터 2.5 cm^{-1}만큼 이동됨을 알 수 있다. 시료는 전류밀도가 40 mA/cm^2이고

전류가 흐르는 시간이 500초인 가시광 발광이 이루어지는 다공질 규소이다. 다공질 규소에서 나오는 라만 신호가 단결정 규소기판에서 나오는 라만 신호의 세기보다 약 10배정도 증가되어 관측되었는데 이유는 공명효과(resonance effect) (Cardona and Guntherodt, 1984)와 표면증강(surface enhancement)효과(Cardona and Guntherodt, 1982)로 설명된다. 또한 전류 밀도가 증가함에 따라서 라만 봉우리의 반치폭은 증가하며 라만 봉우리가 520 cm^{-1}로 부터 멀어짐이 관측되었다. 이러한 현상을 양자구속효과와 변형효과를 고려하여 결정의 크기에 따른 라만 신호를 이론적인 결과와 비교하기 위하여 전산시늉으로 이론적인 값을 계산하였다. 계산 결과에 의한 라만 신호의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 결정의 직경의 오차는 ±0.1 nm, 봉우리 폭은 ±0.5 cm^{-1}, 이동은 ±0.5 cm^{-1}이다. 결정의 직경이 작아질수록 라만 신호의 폭과 봉우리의 이동을 볼 수 있으며, 다공질 규소의 제작 조건에 따른 크기효과를 비교 설명할 수 있었다. 라만 산란 신호와 제작된 시료에 대한 이론치를 비교한 결과 거의 일치함을 관측하였다. Fig. 5는 실험적으로 관측된 라만 산란 신호의 폭에 대한 결정의 직경을 계산한 결과이다. 결정의 직경이 10 nm 이상이 되면 라만 신호의 폭이 지수 적으로 감소함을 볼 수 있다. Fig.6은 실험적으로 관측한 라만 신호 폭의 변화에 대한 봉우리의 이동 정도를 나타낸 결과이다. 라만 신호의 폭이 감소할수록 봉우리의 이동이 작아지는 것을 알 수 있다.

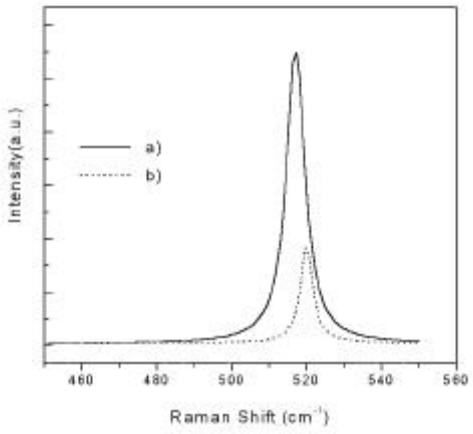

Fig. 3. The Raman spectra of light-emitting porous silicon samples.
a) porous silicon; 40 mA/cm^2, 500 sec
b) p-type single crystalline silicon wafer.

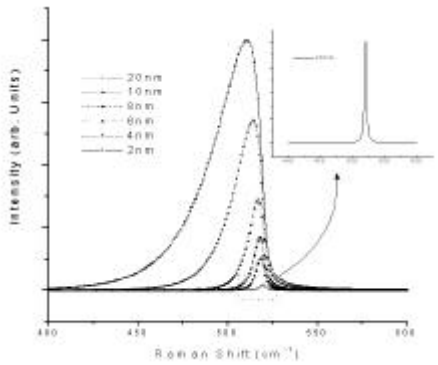

Fig. 4. The Raman spectra of computer simulation.

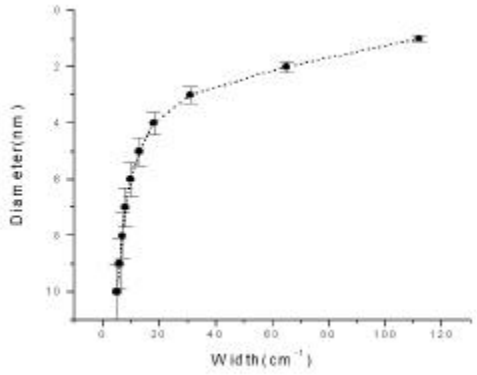

Fig. 5. The relationship between the peak width and the crystal diameter.

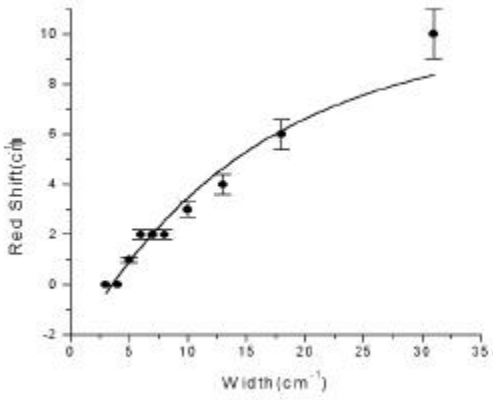

Fig. 6. The relationship between the peak width and the red shift.

IV. 결과 및 논의

20% HF-에탄올 용액 속에서 전류밀도와 전류가 흐르는 시간을 변화시켜 다공질 규소를 제작하여 가시광 발광이 이루어지는 것을 확인하였다. 제작된 시료로부터 라만 산란 실험을 통하여 라만 신호의 봉우리와 선형 폭의 상호관계를 조사하였다. 전류밀도가 증가함에 따라 다공질 규소의 라만 신호는 520 cm^{-1}로부터 멀어지고 봉우리의 폭이 증가함을 실험적으로 관측하였다. 구형으로 가정한 푸리에 계수를 사용한 이론식에 라만 실험 값을 대입하여, 계산한 결과 직경이 줄어드는 양상을 보였다. 본 연구는 다공질 규소의 결정 크기가 라만 신호에 미치는 영향을 조사하였는데 이러한 크기의 효과가 어떻게 PL에 영향을 미치는가에 대하여 정량적으로 조사중에 있다.

V. 감사의 글

본 연구는 1997년도 배재대학교 학술연구지원비에 의하여 수행되었으며 이에 감사함을 표합니다.

VI. 참 고 문 헌

권영해, 조훈영, 홍치유, 박정혜, 양인상과 장진. 1996. 새물리. 36(5): 856.

박이준, 송진수와 김영유. 1995. 전기학회 논문집. 44(12): 1617.

Bockelman, H. K. and R. G. Schlecht. 1977. *Phys. Rev.*, B10: 5225.

Campbell, I. H. and P. M. Fauchet. 1986. *Solide State Commun.*, 58: 739.

Canham, L. T. 1990. *Appl. Phys. Lett.*, 57: 1046.

Gregoria, I., B. Champagnon, and A. Halimaoui. 1994. *J. Appl. Phys.*, 75(6): 3034.

Hayashi, S. and R. Ruppin. 1983. *J. Phys.*, C18: 2583.

Hayashi, S., M. Ito, and H. Kanamori. 1982. *Solide State Commun.*, 44: 75.

Lehmann, V. and U. Gosele. 1991. *Appl. Phys. Lett.*, 58: 856.

Morhange, J. F., G. Kanellis, and M. Balkanski. 1979. *Solide State Commun.*, 31: 805.

Muender, A., C. Andrzejak, M. G. Berger, U. Klement, H. Lueth, R. Herino, and M. Ligeon. 1992. *Solid State Commun.*, 221: 27.

Richer, H., Z. P. Wang, and L. Ley. 1981. *Solide State Commun.*, 39: 625.

Richter, H., Z. P. Wang, and L. Lev. 1981. *Solide State Commun.*, 39: 625.

See, for example Cardona, M. 1982. In; Cardona, M., and G. Guntherodt. (eds.): Light Scattering in Solid **II** Springer, New York. pp. 19.

See, for example Otto, A. 1984. In; Cardona, M., and G. Guntherodt. (eds.): Light Scattering in Solid **IV** Springer, New York. pp. 289.

Sui, Z., P. P. Leong, I. P. Herman, G. S. Higashi, and H. Temkin. 1992. *Appl. Phys. Lett.*, 60(27): 2088.

Tunistra, F. and J. Koenig. 1970. *J. Chem. Phys.*, 53: 1126.

Uosaki, K., T. Kondo, H. Noguchi, K. Murakoshi, and Y.Y. Kim. 1996. *J. Phys. Chem.*, 100(10): 456.