

초격자 다공질규소 표면에서 제 2고조파 발생

조창호, 박종대

배재대학교 전산전자물리학과, 대전 302-735

요 약

전류밀도와 에칭시간을 변화시키면서 제작된 다공질 규소 초격자의 표면에서 Nd:YAG 레이저의 제2 고조파를 발생시켰다. 이로부터 대칭구조가 바뀌고 유전율이 상승됨이 관측되었다.

Second Harmonic Generation on the Surface of Porous Silicon Superlattice

Chang-Ho Cho and Jong-Dae Park

Dept. of Computational-Electrical Physics, Paichai University, Daejeon.

Abstract

Second harmonic generation was measured in porous silicon superlattices surface which were made by changing the anodization current density and the anodization time periodically in the process of obtaining porous silicon. The technique of second harmonic generation is used as a probe to the surface of porous silicon superlattice by using Nd:YAG laser. We have investigated the surface structure and nonlinear-optics properties of porous silicon superlattice.

keyword: superlattice porous silicon, 2nd harmonic generation

I. 서론

양극산화 방법으로 제작한 다공질 규소는 무결정이나 결정질의 규소에 비해 강력한 가시광선의 발광을 하기 때문에 많은 관심을 끌고 있다. 우리에게 잘 알려져 있는 규소는 에너지가 1.1eV인 간접 띠 간격을 가진 물질로 전이과정에서 phonon을 동반한 비복사 전이를 하여 광소자로써의 응용이 어려웠는데, 다공질 규소가 발견된 이후 우수한 광학적 성질 때문에 많은 관심의 대상이 되었고, 1990년 Canham[1]이 양극산화반응으로 다공질 규소를 제작하여 가시광선 영역에서 강한 PL을 관측하게 되면서부터 활발한 연구가 계속되어지고 있다. 다공질 규소는 직접 띠 간격을 갖는 III-V족 반도체와 비슷한 발광효율을 갖고 있으며, 소자의 제작이 그다지 어렵지 않다는 장점이 있다. 현재의 연구는 다공질 규소의 발광구조를 밝히는데 많은 연구가 진행 중이고 가장 유력한 이론은 다공질 규소 층을 이루는 나노 크기의 미세구조에 전자가 갇히는 양자구속효과에 의하여 에너지 간격이 증가하여 발광이 이루어진다는 이론이다 [1-3]. 또한 수소화 된 비정질 규소와 규소수산화물의 복합체, 다공질구조의 표면에서 생기는 응력 때문에 발광이 이루어진다는 이론 등이 있는데, 이들은 설득력이 약하다고 평가되고 있다. 제2 고조파 발생을 이용하여 표면과 경계면의 연구가 꾸준히 발전되어 왔다. 제2 고조파의 발생은 표면의 전자구조와 경계면 그리고 비선형 광학반응의 관계를 이해하는데 유용하다.

본 연구는 초격자 구조를 가진 다공질규소는 양극산화반응으로 p형 단결정 규소기판을 사용하여 15% HF용액에서 다공질 구조를 주기적으로 형성시키면서 제작되었다. 제작한 다공질 규소의 초격자 표면에서 Nd:YAG 레이저의 제2 고조파를 발생시켜 구조적인 특성을 분석하였다. 이로부터 다공질 규소의 제작조건에 따른 유전율을 계산하였으며, 신호를 분석하여 PL과의 관계를 논의하였고 다공질 규소와 비교 검토하였다.

II. 이론적 접근

레이저 빛을 입사시키면 입사장 $E(\omega)$ 에 의해서 비선형 분극 $P(2\omega)$ 이 형성되어 제2 고조파가 발생한다. 반도체 규소의 표면은 구성원자들이 재배치를 통하여 중심대칭성을 가진 bulk와는 다른 격자 구조를 가지게 되는데, 1.06 μm 의 여기광을 사용하여 (111)과 (001)면으로 잘린 규소 기판의 표면에서 국소화된 변형으로 인하여 0.375 μm 에서 공명반응이 계면에서 일어남이 관측되었다[4]. 이는 중심 대칭에 의한 bulk 쌍극자 장이 형성되지 않고 오직 작거나 높은 차수의 bulk장이 기여하게 됨을 알 수 있다. 이러한 여기 조건이 사용될 때 bulk 고차 기여는 무시될 수 있으며, 다공질 규소의 크기가 20nm인 경우에는 결맞음 길이 내에서 제2 고

조파 신호의 실제 감쇠를 관측할 수 있으며, mesoscopic한 대칭성을 논할 수 있다[5]. 제2고조파의 발생이 다공질 규소 층의 넓은 영역까지는 신호의 관측을 기대하기는 어렵지만 특정 목적에 사용될 수 있는 신호를 가질 수는 있는데, 내부 격자구조가 동일한 경우 표면의 원자층의 구조가 바뀌었을 때 생기는 비선형성의 차이를 잘 반영할 수 있다. 등방성을 기대할 수 있는 접근 방법은 Langmuir-Blogett 단층 이론을 이용한 편광회전을 선택할 수 있다[6-7].

다공질 규소 표면에서 유도분극으로 인해 형성된 제2 고조파 광의 세기는 다음과 같이 주어진다[8].

$$I(2\omega) = \frac{32 \pi^3 \omega^2 \sec^2 \theta_2 \omega}{c^3 \epsilon(\omega) \epsilon^{1/2}(2\omega)} \left| \hat{e}_{2\omega} \cdot \chi_s^{(2)} : \hat{e}_\omega \hat{e}_\omega \right|^2 I_\omega^2 \dots \dots \dots (1)$$

여기에서, \hat{e}_ω , $\hat{e}_{2\omega}$ 는 파벡터이고, $\epsilon(\omega)$, $\epsilon(2\omega)$ 는 각각 시료와 제2 고조파 장에 의한 유전상수이며, 파장이 $1.06 \mu m$ 인 입사광으로 입사될 때의 유전상수는 $\epsilon_\omega' + j\epsilon_\omega''$ 에 의하여 $3.673+0j$ 이고, 제2 고조파의 파장인 $0.532 \mu m$ 에서는 $4.15 + 0.044j$ 이다.

p- 또는 s- 편광된 제2 고조파의 세기는 입사광의 편광과 결정의 상태와의 관계를 알 수 있는 Langmuir-Blogett 단층의 근사식으로부터 입사광이 입사 평면에 각 α 로 선형 편극 되었을 경우의 식으로 다음과 같이 쓸 수 있다[6].

$$\frac{I_{SHG}^{\alpha \rightarrow p}}{I^2} = (A \cos^2 \alpha + B \sin^2 \alpha)^2$$

$$\frac{I_{SHG}^{\alpha \rightarrow s}}{I^2} = (H \sin 2\alpha)^2$$

여기에서, I 는 입사광의 세기이며, A, B, H는 입사광과 제2고조파 사이의 반사와 굴절의 관계를 나타내는 2차 감수율 함수이다.

III. 실험 및 결과

붕소를 함유한 비저항 $0.06-0.12 \Omega \cdot cm$ 의 p형(100) 단결정 규소기판을 15% HF-에탄올 용액에서 전류밀도와 전류가 흐르는 시간을 주기적으로 변화시키면서 제작하였다. 제작의 원리는 Canham의 원리와 같았으나 테프론 기구를 이용하여 기판의 한쪽 면만 에칭 되도록 하였으며, 테프론 패킹을 이용하여 HF-에탄올과 기판접촉면적 $0.49 cm^2$ 이었다. 기판 뒷면에 가는 Al선을 연결(양극)하였고, 백금선(음극)을 사용하였다. 전류밀도 측정은 Arbitrary Function Generator (Houkuto Denko Ltd., HB-105)를 사용하였다. 초격자 구조를 형성하기 위하여 전류밀도를 25

mA/cm^2 와 82.8 mA/cm^2 로 주기적으로 변화 시켰고, 다공질 규소 초격자의 크기를 변화시키기 위해 에칭시간을 조절하면서 제작하였다. 각각의 시료는 상온에서 제작하였다. Fig. 1은 다공질 규소 초격자의 전자현미경(SEM)사진을 나타낸 것이다.

Fig. 1 SEM image of porous silicon superlattice section. (Hitachi S-2100A, 5.5keV)

Q-스윗칭된 Nd:YAG 레이저의 펄스폭은 약 7ns, 펄스 반복율은 10Hz 이고, 출력은 약 10 MW/cm^2 이었다. 제작한 다공질 규소 초격자 표면에 레이저 광을 입사하여 산란된 광을 분광광도계에 입사시킨다. 제2 고조파인 파장 $0.532 \mu\text{m}$ 의 출력은 광증배관인 PM 튜브를 이용하여 측정하였다. 제2 고조파 광의 세기의 비등방성은 입사광 평면과 시료 표면 위의 결정 축 방향과의 이루는 방위각을 변화시키면서 측정하였다. Fig. 2는 제2 고조파 발생장치를 개략적으로 나타내었다. Fig. 3은 다공질 규소의 표면으로부터 방위각을 변화시키면서 측정한 제2 고조파의 세기를 나타낸 것이다.

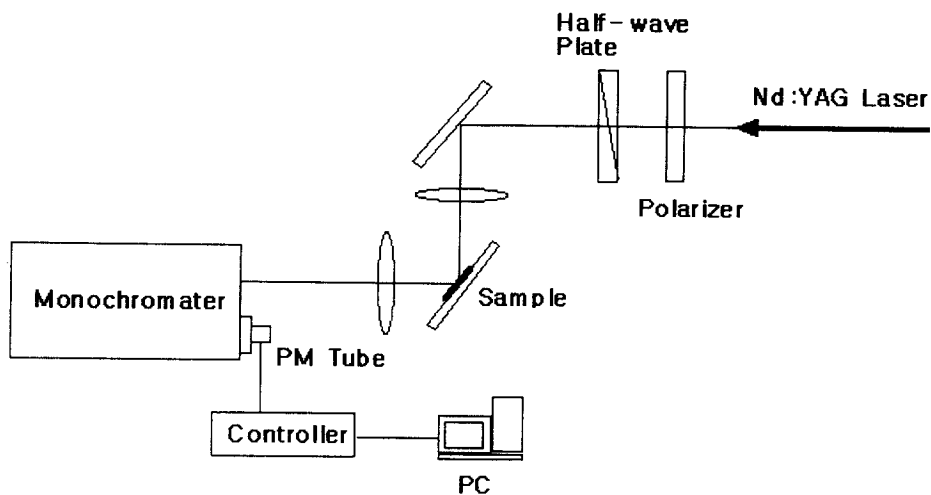


Fig 2. The experimental setup for measuring second harmonic generation signal.

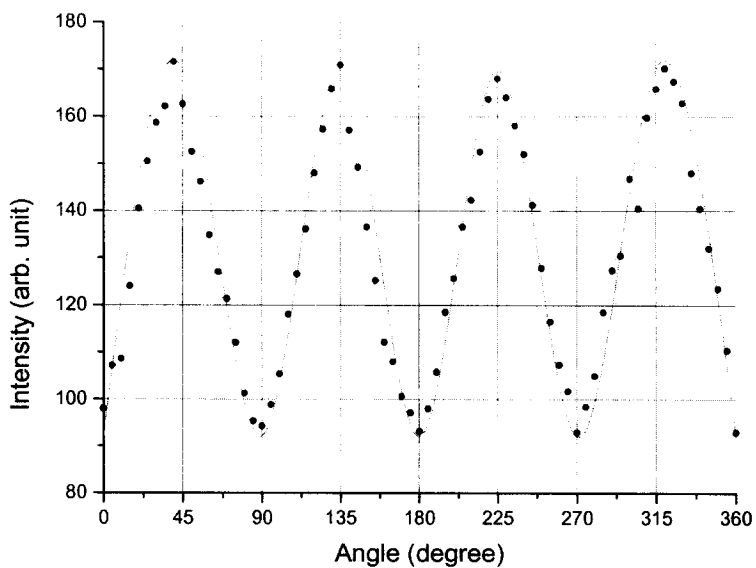


Fig 3. The experimental dependence of the SHG intensity on angle.

Solid line : Theoretical curve, Dot : PS(100s-20 mA/cm²)

입사광의 편광각을 변화시키면서 제2 고조파 중에서 s-편광만의 세기를 나타낸 결과가 Fig. 4이고, p-편광만의 세기를 나타낸 결과가 Fig. 5이다. 다공질 규소 초격자의 표면으로부터 발생된 제2고조파의 세기는 Fig. 6과 Fig. 7에 보였다. Fig. 8은 같은 위치에 레이저 광을 계속 입사하였을 경우 나타낸 결과이다. 실험 결과 값은 10회를 평균한 값이며 시간은 경과한 시간이다.

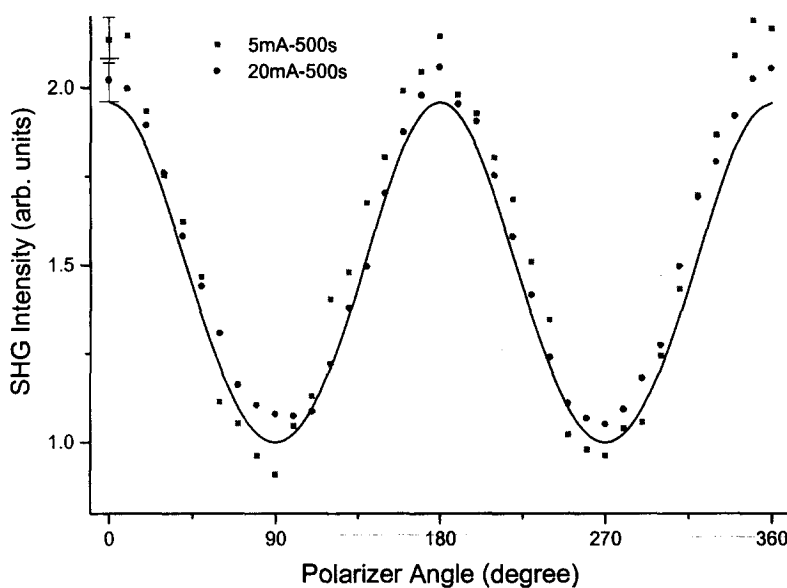


Fig. 4. Experimental s-polarized SHG intensity and a Theoretical fit for a PS(500s-5, 20 mA/cm²)

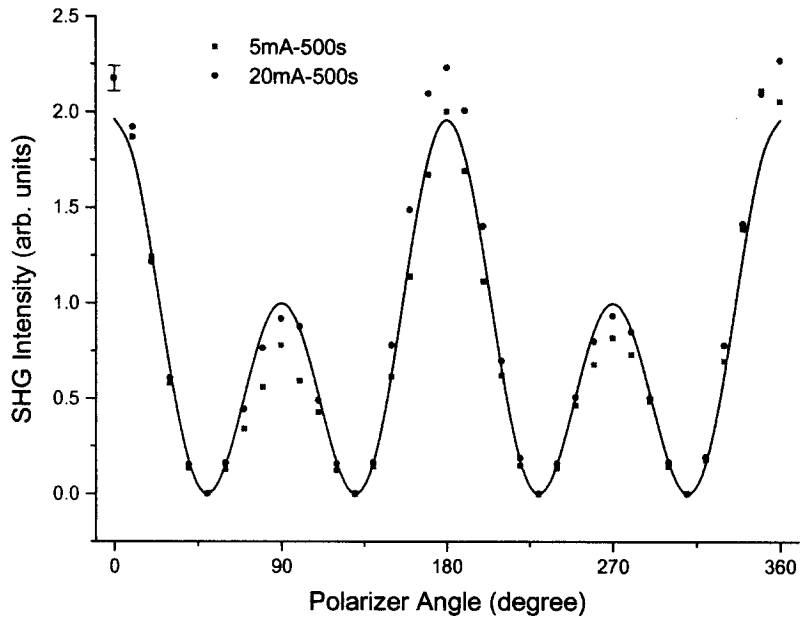


Fig. 5. Experimental p-polarized SHG intensity and a Theoretical fit for a PS(500s-5, 20 mA/cm²)

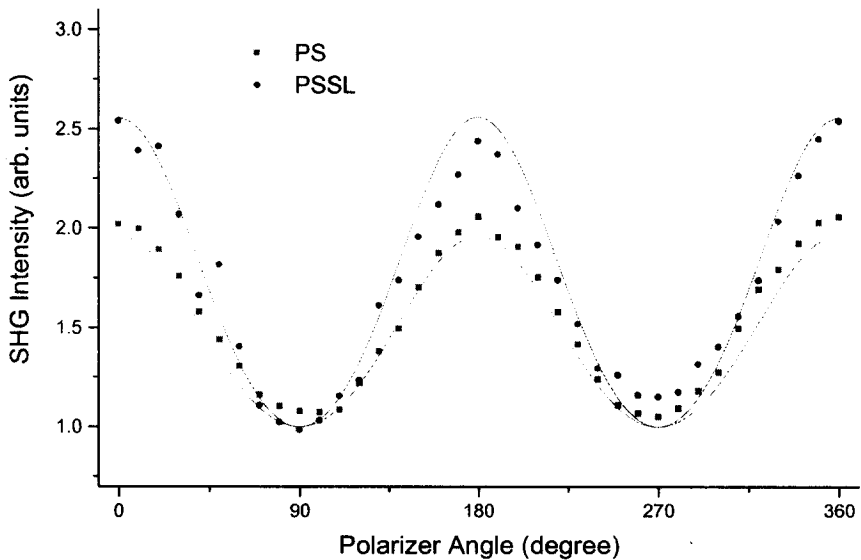


Fig 6. The experimental s-polarized SHG intensity and a Theoretical fit
 Solid line : Theoretical curve, Dot : PS(100s-20 mA/cm²),
 PSSL(Layer1:25 mA/cm²×4.5s, Layer2:82.8 mA/cm²×2.9s, 15T)

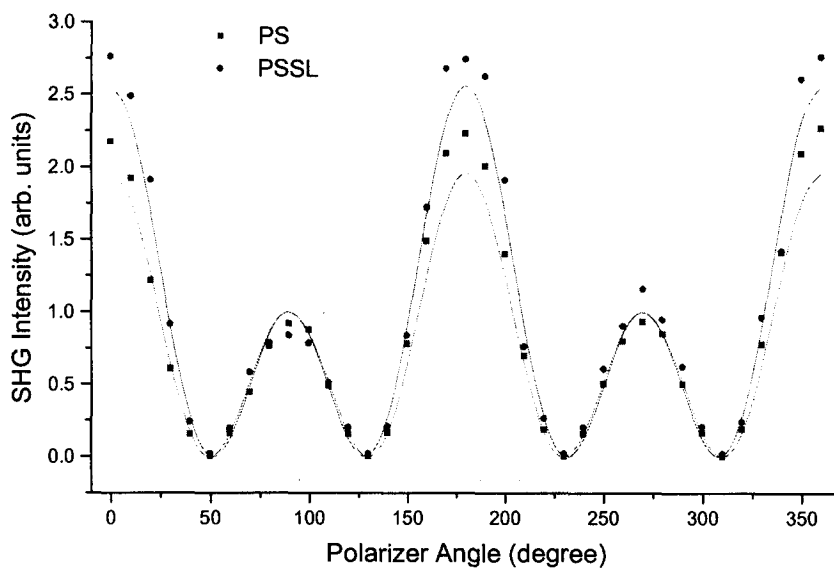


Fig 7. The experimental p-polarized SHG intensity and a Theoretical fit
 Solid line : Theoretical curve, Dot : PS(100s-20 mA/cm²),
 PSSL(Layer1:25 mA/cm²×4.5s, Layer2:82.8 mA/cm²×2.9s, 15T)

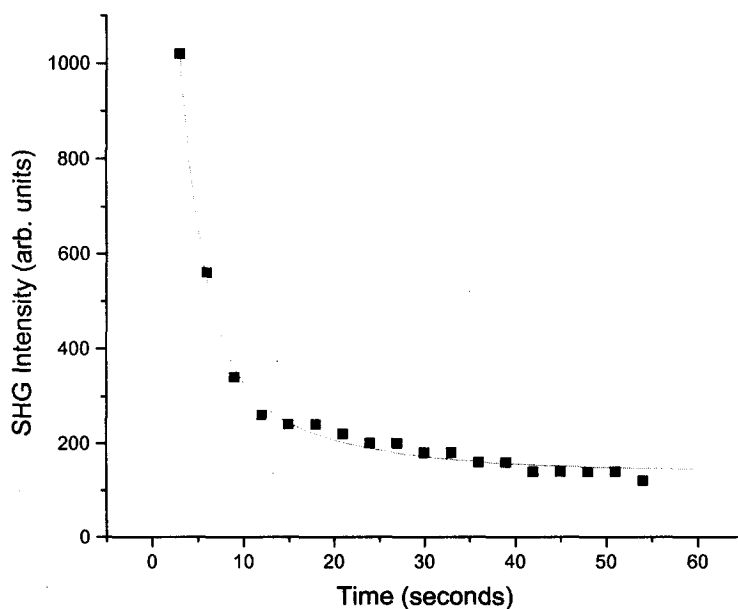


Fig. 8. The SHG intensity decay rate for the PSSL.
 The dots are the experimental value and the solid line is curve fitting.

IV. 결 론

다공질 규소 초격자 표면으로부터 발생된 제2 고조파 신호의 세기를 측정한 결과 다공질 규소는 Fig. 2로부터 C_{2v} 대칭임을 알 수 있었는데, 다공질 규소 초격자는 C_{2v} 와 다른 대칭이 혼합된 상태로 관측되었다. 유효 비선형 광학 감수율은 식(1)으로부터 계산한 결과 다공질 규소 $\chi_{eff}^{(2)} \sim 8.4 \times 10^{-8} e.s.u$ 에 비하여 약 10배 증가함을 알 수 있었다. 또한 결정의 대칭구조와 이론적인 값이 일치될 때 PL이 최대가 됨을 확인하였고, 같은 위치에 계속 입사시켰을 때에는 레이저 플라즈마의 영향으로 공기 중에서 Si-O-H 형성으로 인한 제2고조파의 발생의 세기가 감소하였다.

V. 감사의 글

이 논문은 1999년도 배지대학교 교내연구비로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

VI. 참 고 문 헌

- Canham, L. T., Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).
 Lehmann, V. and U. Gosele, Appl. Phys. Lett. 58, 856 (1991).
 Sagners, I., A. Halimaoui. G. Vincent, and P. A. Badoz, Appl. Phys. Lett. 62, 1155 (1993).
 Daum, W., H. -J. Krause, U. Reichel and H. Ibach, Phys. Rev. Lett., 71, 1234 (1993)
 Mizrahi, V. and J. E. Sipe, J. Opt. Soc. Am. B, 5, 660 (1988)
 Zhang, T. G., C. H. Zhang and G. K. Wong, J. Opt. Soc. Am. B/vol. 7, 6, 902 (1990)
 Tang, Z. -R. and J. F. McGlip, J. Phys. Condens. Matter. 4, 7965(1992)
 Lo, Kuang-Yao and Juh Tzeng Lue, The Optical Second-Harmonic Generation from Porous Silicon, IEEE Photon. Technol. Lett., 5(6), 651 (1993)