

펄스레이저 증착법의 레이저 파장변환에 의한 실리콘 나노결정의 발광 특성 연구

論 文
52C-4-4

Study on the Luminescence of Si Nanocrystallites on Si Substrate Fabricated by Changing the Wavelength of Pulsed Laser Deposition

金鍾勳* · 全京兒** · 崔鎮白*** · 李相烈§
(Jong Hoon Kim · Kyung Ah Jeon · Jin Baek Choi · Sang Yeol Lee)

Abstract - Silicon nanocrystalline thin films on p-type (100) silicon substrate have been fabricated by pulsed laser deposition technique using a Nd:YAG laser with the wavelength of 355, 532, and 1064 nm. The base vacuum in the chamber was down to 10^{-6} Torr and the laser energy densities were 1.0~3.0 J/cm². After deposition, silicon nanocrystalline thin films have been annealed at nitrogen gas. Strong Blue and green luminescence from silicon nanocrystalline thin films have been observed at room temperature by photoluminescence and its peak energies shift to green when the wavelength is increased from 355 to 1064 nm.

Key Words : Si-nanocrystallites, pulsed laser deposition, laser wavelength, laser energy density, quantum size effect.

1. 서 론

실리콘 광 방출은 실리콘 결정이 미세 전자 공학에서 주요한 물질로 인식된 1950년대 이후 꾸준히 연구되어왔으며 특히 다공질 실리콘 결정에서 빛의 발광을 관찰한 Canham의 발견이후 많은 연구자들은 실리콘을 이용한 발광 소자의 활용에 대한 연구를 시작했다[1]. 실리콘은 기존에 매우 다양한 범위의 소자에 사용되었으며, 현존하는 장비를 사용하여 광소자에 대한 응용이 실현된다면 광소자로서 매우 경쟁력 있는 물질이 될 수 있다. 실리콘에서의 발광에는 매우 여러 가지의 이론들이 제시되었는데, 양자구속효과에 기초한 나노 결정에서의 발광과 [2,3] SiO_x 표면에서의 광광성 결합센터에 의한 발광이 대표적이다[4,5].

펄스 레이저 증착법은 이러한 실리콘 나노 결정을 합성하는데 적합한 증착법으로 알려져 있다[6]. Yoshida 등은 펄스 레이저 증착법을 통해 분위기 가스압을 조절하여 실리콘 나노 결정의 크기를 조절할 수 있다고 발표하였다[6]. Patrone 등은 PLD법을 통해 상온에서 IR영역에서 UV영역까지 발광 특성을 조절할 수 있다고 발표하였다[7].

본 연구진은 펄스 레이저 증착법으로 제작된 실리콘 박막의 청색 PL이 양자 구속효과에 의한 것임을 어닐링 온도와

수소 패시베이션 실험에 의해 밝혀내었으며, TEM 분석을 통해 박막 내에 평균 2 nm 크기의 실리콘 나노결정이 다수 존재함을 확인한 바 있다[8]. 본 연구에서는 레이저 파장 변화와 레이저 에너지 밀도의 변화에 따른 실리콘 박막의 발광 특성을 분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험

박막의 증착 위해 신물질 연구에 각광 받고 있는 펄스레이저 증착법을 사용하였다[9]. 본 실험에서 사용된 PLD 시스템은 터보 펌프를 사용하여 10^{-6} Torr까지 초기 진공을 만들 수 있으며, 기판 홀더를 이용하여 기판과 타겟 간의 거리를 조정할 수 있다. 기판 온도를 조절하기 위하여 저항 가열 히터를 사용하여 기판 온도를 제어하였다. 레이저 원으로는 Q-switched Nd:YAG 펄스 레이저를 사용하였다[10]. 기판은 1 cm × 1 cm 크기의 (100) p 형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 증착 동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 분당 2회전하게 세팅하였다. 분위기 압력은 He 1 Torr였다.

실험 변수는 레이저 파장과 에너지 밀도였다. 파장은 355 nm, 532 nm, 1064 nm, 레이저 에너지 밀도는 1.0~3.0 J/cm²로 각각 변화시켜 박막을 증착하였다. 증착된 박막은 in-situ로 질소 분위기압 하에서 800 °C의 기판 온도로 후열 처리를 수행하였다. Ar⁺ laser를 사용한 PL 장비를 통해 광학적 특성을 분석하였다.

* 正 會 員 : 延世大學 電氣電子工學科 博士課程

** 正 會 員 : 延世大學 電氣電子工學科 博士課程

*** 準 會 員 : 延世大學 電氣電子工學科 碩士課程

§ 正 會 員 : 延世大學 電氣電子工學科 副教授 · 工博

接受日字 : 2002年 10月 15日

最終完了 : 2003年 1月 10日

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 본 연구에서 제작한 실리콘 나노결정 박막의 구조이다. 그림에 제시한 바와 같이 실리콘 나노결정은 실리콘 산화물 층 내에 산재한 형태로 형성된다. 이전 연구에서의 TEM 분석을 통해 나노결정의 평균 크기는 약 2 nm로 밝혀졌다[11]. 나노 크기의 결정은 전위 장벽이 높은 기저 물질에 둘러 쌓여있을 때 입자크기의 감소에 따라 양자우물과 같은 양자구속효과를 보이게 되는데 이것에 의해 밴드갭이 양자화되어 확장되고, 동시에 캐리어가 위치적으로 구속됨에 따라 불확정성의 원리에 의해 역격자 상에서 캐리어 운동량의 확장을 가져온다. 따라서 간접형 반도체의 특징인 비발광성 재결합이 완화되고 이에 따른 발광 특성이 나타난다[12]. 최근에는 양자 구속효과(양자크기효과)와 더불어 다른 발광 메커니즘이 보고 되고 있는데 그것은 실리콘 산화층(SiO_x) 내에 존재하는 발광성 재결합 센터에 의한 것이다. 이것들은 대부분 산소와 관련된 결합에 기인한 것으로 알려져 있다.

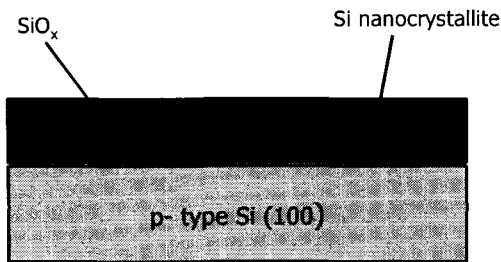


그림 1 실리콘 나노결정 박막의 구조.
Fig. 1 The structure of the Si-nanocrystal thin film.

He 1 Torr의 분위기 압력 하에서 레이저 파장을 355, 532, 1064 nm로 변화시키며 증착시킨 후 질소 분위기에서 기판 온도를 760°C로 후열 처리한 실리콘 박막의 PL 특성이 그림 2에 나타나있다. 그림 내에 표기된 화살표는 각각의 피크 위치를 표시한 것이다.

355 nm 파장의 레이저로 증착한 실리콘 박막의 경우 강한 청자색 (2.7 eV)의 발광을 관찰할 수 있었다. 레이저 파장이 증가함에 따라 PL 특성은 적색 편이가 일어나기 시작하여 532 nm에서는 녹색 피크가 나타났으며, 1064 nm에서는 녹색 피크가 청자색 피크와 비슷한 수준으로 현저히 증가했음을 알 수 있다.

레이저 파장은 침투 깊이의 변화를 일으키며 레이저 출력이 타겟에 흡수되는데 중요한 영향을 미친다. 침투 깊이는 흡수계수의 역수이고 대부분의 금속에서 파장의 증가에 따라 감소한다. 그러나 금속 이외의 물질에서는 격자진동, 자유 캐리어 흡수, 불순물 센터, 밴드갭 전이 등의 영향에 의해 파장 변화에 따른 흡수계수의 변화를 명확히 알기 어렵다. Schroder는 실리콘 등의 주요 반도체에 대한 흡수 계수를 파장의 함수로 보인 바 있다. 이에 따르면 레이저 파장이 증가하면 흡수 계수가 감소하여 레이저의 침투 깊이는 증가한다 [13, 14]. 또한 레이저 파장 증가에 의한 침투깊이의 증가는 나노 결정의 입자크기를 증가시키고 이에 따른 밴드갭 에너

지의 감소가 위와 같은 적색 편이를 일으키는데 중요한 역할을 한 것으로 사료된다[15].

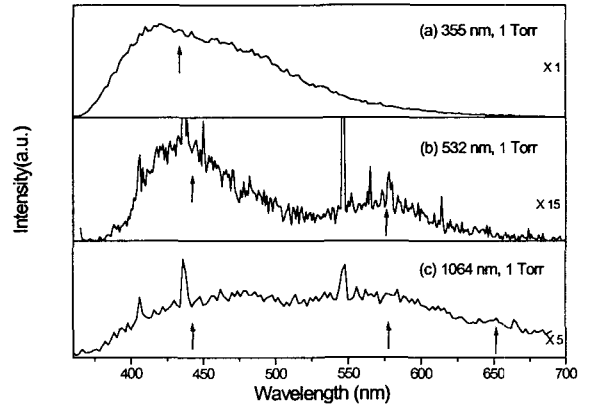


그림 2 1 Torr 하에서 증착한 샘플의 파장 변화에 따른 PL 스펙트럼. (a) 355 nm, (b) 532 nm and (c) 1064 nm.
Fig. 2 PL spectra of Si samples prepared at 1 Torr of He at different laser wavelengths of: (a) 355 nm, (b) 532 nm and (c) 1064 nm.

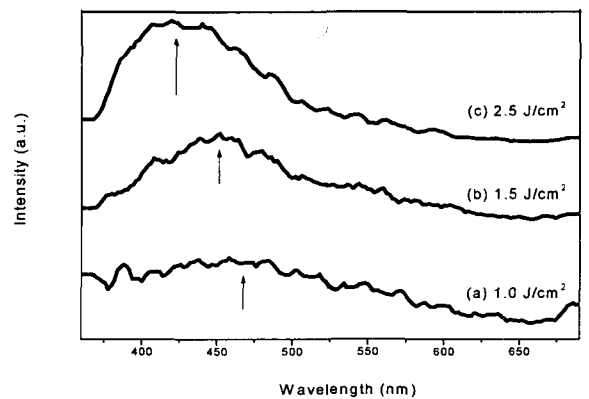


그림 3 증착시 레이저 에너지밀도 변화에 따른 PL 스펙트럼 변화 (a) 1.0 J/cm², (b) 1.5 J/cm², (c) 2.5 J/cm²
Fig. 3 PL spectra of Si samples prepared at 1 Torr He at different laser energy densities of: (a) 1.0 J/cm², (b) 1.5 J/cm², (c) 2.5 J/cm²

그림 3에는 증착 시 레이저 에너지밀도 변화에 따른 실리콘 박막의 PL 스펙트럼변화가 나타나있다. 그림의 화살표는 각각의 피크 점을 표시한 것이다. 레이저 에너지밀도를 1.0 - 3.0 J/cm²로 변화시키면서 PL 특성을 분석한 결과 2.5 J/cm² 일 때의 발광강도가 가장 우수하였으며 레이저 에너지밀도가 증가함에 따라 피크의 위치가 청색편이를 일으키는 것이 관찰되었다.

레이저의 에너지는 플룸 내에 존재하는 라디칼이나 이온 등 여러 가지 반응성 입자의 생성과 관계가 깊다. 즉 에너지 밀도가 낮은 레이저가 타겟에 조사될 때 플룸 내에는 상

대적으로 적은 운동에너지를 갖는 실리콘 입자들이 기판에 도달하여 증착된다. adatom mobility의 감소는 증착 초기 박막의 점착에너지를 증가시키고 표면 거칠기를 증가시켜 어닐링과정을 거치면서 재결정화가 이루어질 때 상대적으로 큰 결정을 생성시키는 원인으로 작용할 것이라 사료된다. 관찰된 PL의 파장이 레이저 에너지 밀도가 감소함에 따라 길어지는 것은 양자 크기효과에 의한 발광임을 밝히는 간접적인 증거가 된다[16].

3. 결 론

실리콘 나노 결정 박막은 비 발광소자인 실리콘으로부터 발광을 얻어내어 값싸고 유용한 발광 소자로의 활용 가능성을 제시한다. 본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 실리콘 박막을 제작하였다. 레이저 파장이 증가함에 따라 적색 편이가 나타났으며, 레이저 에너지 밀도의 증가에 의해서는 청색 편이가 관찰되었다. 이는 실리콘 나노 결정의 크기 변화에 따른 양자구속효과에 의한 것으로 사료된다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers" Appl. Phys. Lett. 57, p. 1046, 1990.
- [2] L. Patrone, D. Nelson, V. Safarov, M. Sentis, W. Marine, "Size dependent photoluminescence from Si nanoclusters produced by laser ablation". J. Lumin. 80, p. 217. 1999.
- [3] Y. Yamada, T. Orii, I. Umezu, S. Takeyama, T. Yoshida, "Optical Properties of Silicaon Nanocrystallites Prepared by Excimer Laser Ablation in Inert Gas", Jpn. J. Appl. Phys. 35, p. 1361, 1996.
- [4] M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M.Stutzmann, J. Weber, M. Cardona, Solid State Commun. 81, p. 302, 1992.
- [5] L.N.Dinh, L.L. Chase, M. Ballooch, W.J. Siekhaus, F. Wooten, Phys. Rev. B 54, p. 5029. 1996.
- [6] T. Yoshida, Y. Yamada, T. Orii, "Electroluminescence of silicon nanocrystallites prepared by pulsed laser ablation in reduced pressure inert gas", J. Appl. Phys. Vol. 83, No. 10, p. 5427, 1998.
- [7] L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio, "Photoluminescence of silicon nanocluster with reduced size dispersion produced by laser ablation", J. Appl. Phys. Vol. 87, No. 8, p. 217, 2000.
- [8] 전경아, 김종훈, 최진백, 이상렬, "후열처리에 따른 실리콘 나노결정 박막의 광학적 특성 변화 연구", 대한 전기학회, Vol. 51C, No. 6, p. 236, 2002.
- [9] S. H. Bae, S. Y. Lee, B. J. Jin, S. Im, "Pulsed laser depositon of ZnO thin films for applications of light emission", Appl. Surf. Sci. 154-155, p. 458, 2000.
- [10] Y.S. Jeong, S.Y. Lee, H.K. Jang, I.S. Yang, S.H. Moon, and B.D. Oh, "Surface modifcaion of laser ablated YBCO target", Appl. Surf. Sci. vol.109, p. 424, 1997.
- [11] J. H. Kim, K. A. Jeon, J. B. Choi, and S. Y. Lee, "Optical Properties of Silicon Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition", J. Korean Phys. Soc. Vol. 41, No. 4, p. 514, 2002.
- [12] C.F. Lin, C. W. Liu, M.J.Chen, M. H. Lee, and I. C. Lin, "Electroluminescence at Si band gap energy based on metal-oxide-silicon structures", J. Appl. Phys., Vol. 87, p. 8793, 2000.
- [13] B. G. Streetman, "Solid State Electronic Device", A Simon & Schuster Company, 4th Ed., chapter 4, pp.110-111, 1995.
- [14] D. B. Chrisey, G. K. Hubler, John Wiley & Sons, INC. "Pulsed laser deposition of thin films". pp. 182-184, 1994.
- [15] J. H. Kim, K. A. Jeon, E. S. Shim, and S. Y. Lee, "Laser wavelength effect on the light emission properties of nanocrystalline Si on Si substrate fabricated by pulsed laser deposition", Mater. Sci. Eng. B Vol. 89, p. 70, 2002.
- [16] T. Yoshida, S. Takeyama, Y. Yamada, K. Mutoh, "Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas", Appl. Phys. Lett. 68, p. 1772, 1996.

저 자 소 개



김 종 훈 (金鍾勳)

1972년 5월 10일생. 2000년 연세대 기계 전자공학부 졸업. 2002년 연세대 전기전자공학과 졸업(MS). 2002년~현재 연세대 전기전자공학과 박사과정.

E-mail: chijeon@yonsei.ac.kr



최 진 백 (崔鎭白)

1974년 6월 5일생. 2001년 건국대 전기 전자공학부 졸업. 2001년~현재 연세대 전기전자공학과 석사과정.

E-mail: hangcup@yonsei.ac.kr



전 경 아 (全京兒)

1978년 2월 14일생. 2001년 연세대 기계 전자공학부 졸업. 2003년 연세대 전기전자공학과 졸업(MS). 2003년~현재 연세대 전기전자공학과 박사과정.

E-mail: elfeka@yonsei.ac.kr



이 상 렬 (李相烈)

1963년 9월 11일생. 1986년 연세대 전기 공학과 졸업. 1990년 State Univ. of New York at Buffalo 졸업(MS). 1992년 State Univ. of New York at Buffalo 졸업(Ph.D.). 1993년~1995년 한국 전자통신 연구소 선임연구원. 1995년~현재 연세대 전기전자공학과 부교수.

E-mail: sylee@yonsei.ac.kr