

C60 및 Si 초미립자 박막의 Laser 반응에 의한 가시광선발광

Visible light emission from C₆₀ and Si nanoparticle film by laser process

김민성*, Hideomi Koinuma**

M.S. Kim* and H. Koinuma**

*동명정보대학교 정보통신공학과

**동경공업대학 세라믹응용연구소

Abstract

We investigated the fabrication of Si nanoparticle and C₆₀ thin films by pulsed laser ablation. As a result, we observed visible green photoluminescence spectra in the Si/C₆₀ multilayer films after laser annealing. It is considered that this green photoluminescence is occurred from SiC particles, which is produced reaction of Si nanoparticles with C₆₀ via laser annealing.

Key Wards(중요용어) : C₆₀, Si nanoparticles, pulsed laser ablation, visible light emission

1. 서론

C60(Fullerene)을 기초로 한 새로운 발광소자를 개발하기 위해서 다양한 재료와 C₆₀ 박막 등 혼합형성에 대한 연구¹⁾와 광·전자디바이스용 발광 Silicon계 재료의 연구가 활발하게 이루어지고 있다. C₆₀을 주된 재료로 하고 소량의 Si를 투입 혼합함으로써 가시영역에서 발광현상에 대한 보고가 있다. 또한, Pulsed laser ablation(PLA)법에 의한 Si 초미립자로부터의 강한 가시발광현상²⁾이 보고된 이후 광학적 특성이 여러 방면에서 주목을 받고 있다. PLA법은 Si 초미립자 제작에 널리 이용되어지고 있으며, 그 제작 방법에는 펄스 가스분위기 중³⁾ 또는 일정 압력의 가스 분위기에서 laser ablation하는 방법으로 대별된다. Si 입자의 nano size의 입자 제어 가능성 및 입자크기 제어가 물리·화학적인 mechanism으로 설명한 보고도 있다⁴⁾.

본 연구에 앞서서 C₆₀를 광·전자디바이스 등에 응용하기 위한 PLA법에 의해 C₆₀의 초평탄화 박막 제작에 성공하였다⁵⁾. PLA법에 의한 Si 초미립자 제작과 C₆₀ 반응에 의한 새로운 기능의 발광재료 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

본 실험은 KrF 엑시머 레이저(248nm)를 이용한 펄스 레이저 증착장치를 사용했다. Si 초미립자 제작을 위한 Si 증착은 Si 표면의 산화막과 불순물 흡착 제거를 위한 수소 terminate 처리를 한 실리콘 웨이퍼(Si: 111면)를 target으로 하였으며, 엑시머 레이저(주파수:1~5Hz, 에너지 밀도: 약4~8J/cm²)를 압력 1 x 10⁻⁶ ~ 20 Torr의 He 분위기 중에서 조사하여 실온 기판 위에 증착하였다. 기판은 수소 terminate 처리한 실리콘 웨이퍼, 원자층 step(4Å)을 가지는 초평탄한 사파이어 기판(R면)⁶⁾ 및 석영 glass 기판을 사용하였다. C₆₀ 박막은 C₆₀ 분자의 물리적·화학적 성질을 잃지 않는 에너지 밀도(40mJ/cm²)에서 제작하였다. Si 초미립자와 C₆₀의 다층막 제작은 Si 과 C₆₀

* 동명정보대학교 정보통신공학과
(부산시 남구 용당동 535,
Fax: 051-629-7249
E-mail : minsung@tmic.tit.ac.kr)

박막을 PLA법으로 순차적으로 증착하여 다층막을 형성하였다. 형성한 다층막을 laser 반응을 시키기 위해 약 $40\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 에너지밀도에서 laser annealing 처리를 하였다. AFM, FE-SEM에 의한 Si 초미립자, C_{60} 박막 및 다층막들을 입자의 크기, 표면구조 분석과 내부구조 분석에는 구조해석에 널리 이용되는 마이크로 라만 분광법으로 분석하였다. 또한, 광특성을 살펴보기 위해 UV-VIS 흡수 분석법 및 Photoluminescence(PL) 측정을 하였다. PL 측정에서는 여기광원으로서는 325nm의 He-Cd 레이저 (11mW, beam 직경 2mm)를 사용하고, 350~700nm의 범위에서 실온에서 측정했다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 초평탄한 사파이어 기판 위에 0.2 Torr의 He 분위기 중에 5초간 증착시킨 Si particle의 AFM($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) 사진이다. 원자층 step(4\AA)을 가지는 초평탄한 사파이어 기판 위에 형성된 Si particle은 AFM에 의해 입자의 크기를 측정할 수 있으며, Silicon particle이 사파이어 기판 위에 균일하게 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 증착시 He 압력 분위기에 따른 Si particle의 입자 형상을 알아보기 위해 0.01~20 Torr의 범위에서 Si particle을 제작하였다. 각각의 He 가스압력에 있어서 형성된 Si particle을 면적 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 내에서 약 50~200개를 Si particle의 평균높이를 측정하여 Log-normal 관수를 이용하여 통계적⁷⁾으로 구했다.

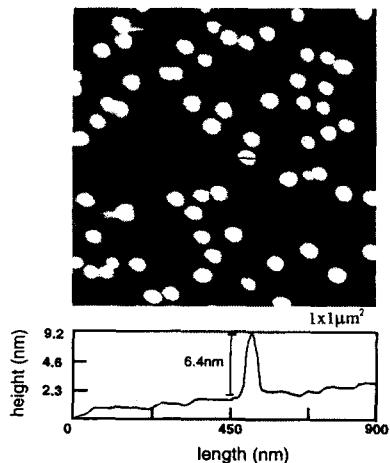


Fig.1 AFM image of Si nanoparticles on R plane sapphire deposited at 0.2 Torr He atmosphere.

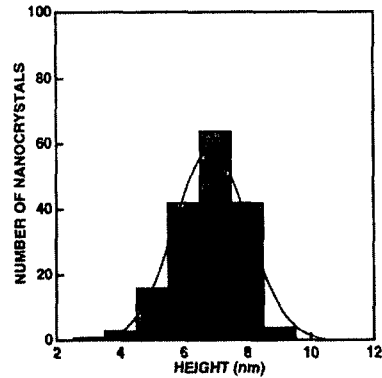


Fig 2. Distribution of average height of Si nanoparticles deposited at 0.2 Torr He atmosphere

그 중 0.2 Torr에서 제작한 Si particle의 평균높이 분포의 그 결과를 그림 2에 나타내었다. Si particle의 평균입자 높이가 약 $60\pm 10\text{\AA}$, 직경이 약 600\AA 정도 이었다. 또한, 각각의 He 압력 하에서 제작한 Si particle에 대한 평균입자의 높이가 0.01 Torr에서 약 20\AA , 1 Torr에서는 100\AA 정도의 크기로 He압력이 증가함에 따라서 Si particle의 크기가 비례하여 커짐을 알 수 있었다. 따라서 Si particle의 입자크기를 증착시 He 가스 압력을 변화시켜 nano meter 크기로 제어 가능하다.

사파이어 기판 위에 0.2 Torr의 He 압력 분위기에서 1Hz로 10분간 Si 초미립자를 증착한 박막을 AFM으로 측정된 결과, 증착된 Si의 Roughness of Meter Square(Rms)가 약 0.2nm 로 상당히 평탄한 박막 제작이 가능하였다. 또한, 석영 glass기판 위에 증착한 Si 초립자도 거의 같은 결과를 얻었다.

PLA법에 의한 C_{60} 박막제작은 이미 보고된 바가 있다⁶⁾. 이 C_{60} 박막은 엑시머 레이저의 높은 에너지 밀도에 의해 C_{60} 분자성질이 물리적·화학적 성질이 파괴되지 않는 정도의 에너지 밀도인 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 에서 제작되며 Rms가 0.3nm 정도의 평탄화된 박막이 제작 가능하다.

PLA법에 의한 He 분위기에서 Si 초미립자의 크기 제어가 가능한 Si 초미립자 제작을 하고, 또한 C_{60} 박막제작으로 Si과 C_{60} 박막을 in-situ로 순차적인 반복적으로 증착함으로써 Si/ C_{60} 다층막을 제작할 수 있다.

그림 3a는 Si/ C_{60} 다층막을 제작하여 FE-SEM 측정에 의한 $[\text{Si}/\text{C}_{60}]_n$ 의 적층구조를 확인한 FE-SEM 사진이다. 이 다층막은 석영 glass 기판 위에 Si을

약60Å, C₆₀를 약 60Å 정도로 교대로 8주기(17layer) 증착하여 박막을 제작하였으며, DeK Tak로 박막 두께를 측정한 결과 1200~1500Å 정도이었다. 이 박막을 laser annealing(200mJ/cm², 20pulse) 처리 한 후 FE-SEM으로 관찰한 결과, 그림 3b와 같이 적층구조가 흐트러져 있음을 알 수 있다.

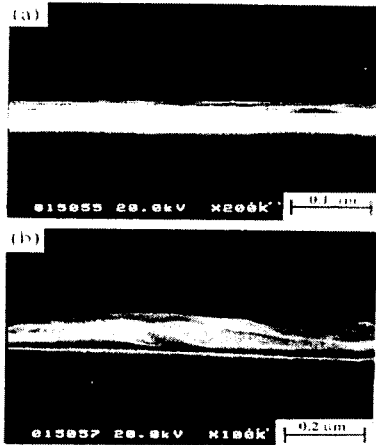


Fig. 3. FE-SEM image of [Si/C₆₀]_n multi-layer film (a)without annealing and (b)with laser annealing

Si 및 탄소재료 등의 내부구조 해석에는 라만 분광법이 극히 유효하며 [Si/C₆₀]_n의 다층막의 구조특성을 마이크로 라만 분광법으로 구조해석을 하였다. 그림 4는 [Si/C₆₀]_n의 다층막의 마이크로 라만 분광스펙트럼이다. 그림 4a에서 보는바와 같이 laser annealing 처리 전의 [Si/C₆₀]_n 다층막에서 Si와 C₆₀에 기인하는 라만 진동모드를 나타내었다. Si와 C₆₀의 물성특성이 그대로 나타나고 있다. 그림 4b에서 laser annealing 처리 후의 라만 분광스펙트럼은 513, 700~900, 1300~1700cm⁻¹의 각 모드에 해당하는 Si-Si, Si-C, C-C 결합에 따른 라만 진동모드의 피크를 나타냈다. 특히, 513cm⁻¹의 강한 피크는 Si에 기인하는 피크이다. 라만 분광법 측정결과로부터 [Si/C₆₀]_n의 다층막이 laser annealing에 의해서 Si 초미립자의 결정화가 촉진되며, C₆₀ 분자는 높은 레이저 에너지밀도에 의해 분해되어 amorphous carbon화와 함께 Si 및 C₆₀가 레이저 반응에 의해 Si-C(700~900cm⁻¹) 결합이 일어났다고 분석된다.

그림 5는 [Si/C₆₀]_n 다층막의 UV-VIS 흡수 스펙트럼이다. 그림5a는 annealing 처리 하기전의 [Si/C₆₀]_n 다층막의 스펙트럼으로 C₆₀ 분자의 특징적

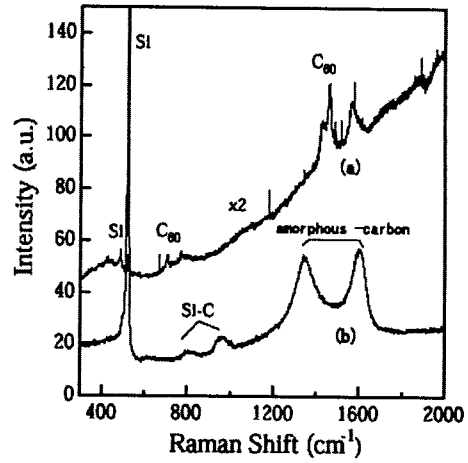


Fig.4 Micro-Raman spectra of [Si/C₆₀]_n,(a)without annealing (b)with laser annealing multi-layer film

인 4개의 피크로 217, 266, 339, 433nm에서 나타내고 있으며, 이는 다층막 제작 시 C₆₀ 분자가 손상되지 않았음을 의미한다. 그러나, 이 다층막중에서 Si의 UV 흡수 변화는 알 수 없었다. 다층막 제작 후 진공상태에서 약 600℃에서 1시간 열처리 한 경우에는 그림 5b에서 보는바와 같이 다층막의 C₆₀ 분자의 피크의 강도가 약간 약해져 있다. 그리고 laser annealing 처리 후의 스펙트럼에서는 C₆₀ 분자의 특징적인 피크가 나타나지 않아 박막중의 C₆₀가 레이저 반응에 의해 광분해가 일어났음을 알 수 있다.

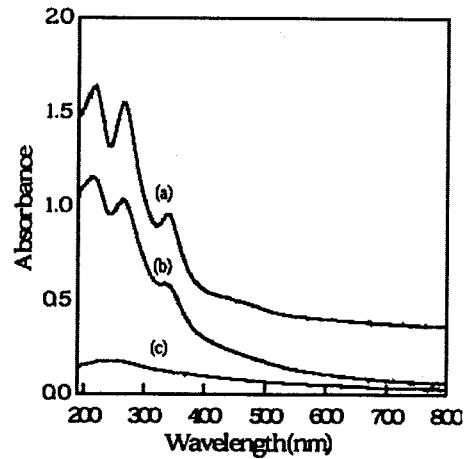


Fig. 5 UV-VIS absorption spectra of [Si/C₆₀]_n multi-layer film (a) without annealing, (b) with thermal annealing in vacuum($\sim 10^{-6}$ Torr,600°C,1h) and (c)with laser annealing

그림 6에 laser annealing 처리 전, 후의 실온에서 측정된 PL 스펙트럼이다. laser annealing 처리전의 박막에서 육안으로 적색의 약한 발광만이 관측되었지만, laser annealing 처리 후의 박막에서 실온에서 400~650nm(약1.8~3eV:중심최대 피크는 약2.6eV)의 영역에서 피크를 나타냈다. 또한 육안으로 강한 녹색발광이 확인되었다. 이 녹색발광은 Si 초미립자, SiC계 초미립자 및 carbon계의 미립자 등 여러 가지의 가능성으로 추측할 수 있다.

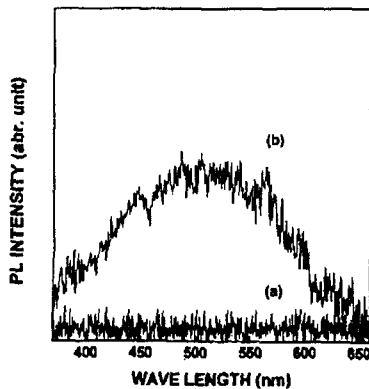


Fig 6. Room-temperature photoluminescence spectra from $[Si/C_{60}]_n$ multi-layer film (a)without annealing, (b)with laser annealing

이 녹색 발광원을 살펴보기 위해서 C_{60} 대신에 동일한 조건하에서 HOPG로 $[Si/C(\text{graphite})]_n(n=17)$ 다층막을 제작하여 실온에서 PL 측정을 행했다. 그러나, 이 다층막에서는 laser annealing 전, 후에서 발광현상은 나타나지 않았다.

일반적으로 C_{60} 박막의 경우 PL의 photon energy는 가시광선영역을 포함하는 약1~1.8eV정도에서 발광한다⁸⁾. Si 초미립자는 주로 적색발광(약1.5~2eV)하는 것으로 보고되고 있으며, 발광원으로서 Si 미립자의 입자크기, 흡수에 따른 band gap의 관계 및 입자크기와 발광 energy peak의 quantum size 효과⁹⁾ 등으로 발광현상을 설명되고 있으나, 아직 가시발광의 mechanism이 확실하지 않다. 또한, Si의 녹색발광(약 2.7eV)에 대해서는 SiO_x 를 출발재료로 하는 시료나 열산화된 porous Si의 SiO_2 격자결합에 의한 발광현상으로 적색발광과는 다른 발광원으로 보고되고 있다¹⁰⁾. amorphous SiC 또는 porous SiC에 의한 SiC 가시발광현상은 주로 녹색발광으로 약2.2~3.2eV(중심:2.8eV)이다. 6H-SiC 결정을 HF 처리를 한 porous SiC의 경우는 band gap(2.86eV)이하에

위치하는 중심 피크가 2.6~2.7eV로 관측되고 있다. 본 연구에서 라만, UV 흡수 스펙트럼 분석을 통해 Si/C_{60} 가 레이저 반응에 의한 Si-C 결합 진동 mode로 SiC 미립자 형성을 확인 할 수 있었다. 따라서, 실온에서 강한 녹색가시발광 현상은 SiC계 초미립자에 의한 가능성이 높다고 판단된다.

4. 결론

PLA법에 의한 Si 초미립자의 He 가스압력 조절을 통해 Si 초미립자의 크기 제어가 가능하며, 그중 He 0.2 Torr 압력 하에서 증착된 사파이어 기판 위의 Si 초미립자의 Si particle의 평균입자 높이가 약 60Å 정도로 균일하게 형성되는 것을 확인하였다. 또한, Si/C_{60} 의 다층막 제작이 가능하였고, $[Si/C_{60}]_n$ 다층막이 laser annealing에 의해 Si 초미립자의 결정화가 촉진되며, C_{60} 분자는 광분해되어 amorphous carbon화가 됨과 함께 Si 및 C_{60} 가 레이저 반응에 의해 Si-C($700\sim 900\text{cm}^{-1}$) 결합이 일어난다고 판단된다. 이 다층막의 laser annealing후 실온에서의 PL 측정결과 녹색가시발광 현상을 발견하였다. 이 녹색가시발광원은 SiC계에 의한 발광현상으로 추측된다.

참고 문헌

- [1]. C. Wen, et. al., Synth. Met., 108, pp534-538. 1997
- [2]. Y. Yamada, et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 35, pp1361. 1996
- [3]. E. Werwa, et. al., App. Phys. Lett., 64(14), pp1821-1823. 1994
- [4]. T. Yoshida, et. al., App. Phys. Lett., 68(13), pp1772-1774. 1996
- [5]. H. Koinuma et. al., Fullerene Sci. & Tech., 4(3), pp599-612. 1996
- [6]. M. Yoshimoto, et. al., App. Phys. Lett., 67(18), pp2156-2617. 1995
- [7]. K. Tsunetomo, et. al., Jpn. J. Appl. Phys., 29(11) pp2481-2486. 1990
- [8]. H. Habuchi, et. al., 6th. fullerene symp. proc. 29(11) pp194-195. 1992
- [9]. Y. Kanezawa, et. al., Solid State Commun., 102 pp553-558. 1997
- [10]. L. Tsubeskov, et. al., Phys. Rev. B49, pp7821-7824, 1994
- [11]. T. Matsumoto, et. al., App. Phys. Lett., 64(2), pp266-268. 1994