

펄스레이저 증착법의 레이저 파장변화에 의한 실리콘 나노결정의 발광특성 연구

김중훈 · 배상혁 · 이상렬
연세대학교 전기전자공학과

Study on the Luminescence of Si Nanocrystallites on Si Substrate Fabricated by Changing the Wavelength of pulsed laser deposition

Jong Hoon Kim · Sang Hyuck Bae · Sang Yeol Lee
Department of Electronic and Electrical Engineering, Yonsei Univ.

Abstract - Si nanocrystallites on p-type (100) Si 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^{-5} Torr and the pressure of the gas during deposition was varied from 1 to 3 Torr. After deposition, Si nanocrystallites have been annealed at N_2 gas. Nitrogen have been used as ambient gases. Strong blue and green luminescence from Si nanocrystallites has been observed in room temperature by photoluminescence and its peak energies shift to green when the wavelength is increased from 355-1064 nm

1. 서 론

Si 광 방출은 실리콘 결정이 미세 전자공학에서 주요한 물질로 인식된 1950년대 이후 꾸준히 연구되어왔으며, 특히 다공질 Si결정에서 빛의 발광을 관찰한 Canham의 발견 이후 많은 연구자들은 Si을 이용한 발광소자의 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. Si에서의 발광에는 매우 여러 가지의 이론들이 제시되었는데, quantum size effects에 기초한 Si에서의 발광과 [2,3] SiO_x 표면에서의 defect에 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 Si 나노 결정의 크기를 조절할 수 있다고 발표하였다[6]. Patrone 등은 PLD법을 통해 상온에서 IR영역에서 UV영역까지 발광 특성을 조절할 수 있다고 발표하였다[7]. 본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 실리콘 박막을 제작하였으며, 레이저 파장 변화를 통한 Si 박막의 발광 특성을 분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험

본 실험에서 사용된 증착법은 신물질 연구에 각광받고 펄스 레이저 증착법을 사용하였다[8]. 본 실험에 사용된 PLD 시스템은 터보펌프를 사용하여 10^{-6} Torr까지 초기 진공을 만들 수 있으며, 기판홀더를 이용하여 기판과 타겟 간의 거리를 조절할 수 있다. 기판온도를 조절하기 위하여 저항가열히터를 사용하여 기판 온도를 제어하였다. 레이저원으로는 Q-switched Nd:YAG 펄스 레이

저를 사용하였다[9]. 기판은 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 크기의 (001) p형 Si을 사용하였다. 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 분당 2회전하게 세팅하였다. 분위기 압력을 He 1 Torr였다. 실험변수는 레이저의 파장이었다. 355 nm, 532 nm, 1064 nm의 파장을 사용하여 각각 박막을 증착하였다. 증착된 박막은 in-situ로 질소 분위기 압 하에서 760°C 의 기판온도로 후열처리를 수행하였다. Ar ion laser를 사용한 PL장비를 통해 광학적 특성을 분석하였다.

2.2 결과 및 고찰

실리콘 박막의 광학적 분석을 위해 PL을 사용하였다. He 1 Torr의 분위기 압력 하에서 레이저 파장을 355, 532, 1064 nm로 변화시키며 증착시킨 후 질소 분위기에서 기판온도를 760°C 로 후열처리한 Si 박막의 PL특성이 그림 1에 나타나 있다. 355nm 파장의 레이저로 증착한 Si 박막의 경우 강한 violet-indigo(2.7 eV)의 발광을 관찰할 수 있었다. 레이저 파장이 증가함에 따라 PL특성은 red shift가 일어나기 시작하여, 532nm에서는 red shift(2.1 eV)의 피크가 나타났으며, 1064nm에서는 green의 피크가 violet-indigo피크와 비슷한 수준으로 현저히 증가했음을 알 수 있다.

레이저의 파장은 침투깊이의 변화를 일으키며 레이저 출력력이 타겟에 흡수되는데 중요한 영향을 미친다. 흡수 계수는 물질에 의존적이며 파장의 영향을 받는다. 침투 깊이는 흡수계수의 역수이며 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 Si 등의 주요 반도체에 대한 흡수계수를 파장의 함수로 보인 바 있다. 이에 따르면 레이저 파장이 증가하면 흡수계수가 감소하여 레이저의 침투깊이는 증가한다. [10,11,12] Si 박막에서의 주요 발광 메카니즘은 크게 defect level에 의한 발광과 quantum size effect에 의한 발광의 두 가지로 알려져 있으며, 나노 사이즈의 크기를 갖는 결정에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다. 나노 사이즈의 결정은 전위장벽이 높은 matrix 물질에 둘러싸여 있을 때에 0차원적 양자우물로 고려될 수 있기 때문에 quantum size effect에 의하여 에너지 밴드갭이 증가하게 된다. 그 증가분은

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m^*R^2} - A\epsilon^2/\epsilon R - BE_{Ry}$$

이며, 여기서 R은 결정 사이즈, m^* 는 전자와 정공의 reduced mass, E_{Ry} 는 effective Rydberg energy, ϵ 와 h는 각각 유전상수와 플랑크 상수이다. A, B는 실험 상수이다. 이와 같은 식은 Brus 등에 의하여 80년

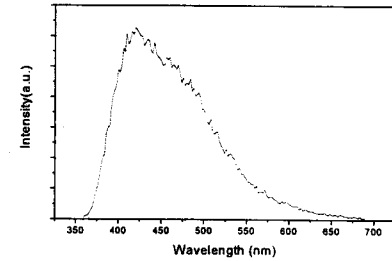
대에 보고된 바 있고 [13] 또한 레이저 파장 증가에 의한 침투깊이의 증가는 나노결정의 입자크기를 감소시키고 이에 따른 밴드갭 에너지의 증가가 위와 같은 red shift를 일으키는데 중요한 역할을 한 것으로 사료된다. 따라서 본 실험에서 얻어낸 Si 나노 결정 박막의 발광 현상은 defect에 의한 것이기보다는 quantum size effect에 의한 발광으로 볼 수 있다.

감사의 글

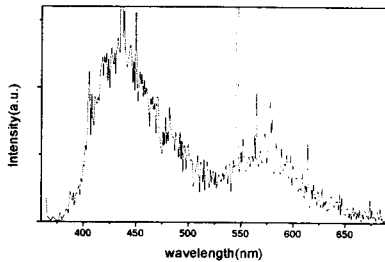
본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (1999-2-114-004-5) 지원으로 수행되었음.

(참 고 문 헌)

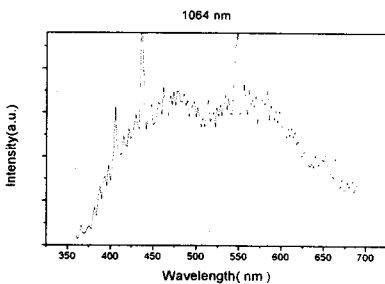
- [1] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", *Applied Physics Letters*, 57, p.1046, 1990
- [2] L. Patrone, D. Nelson, V. Safarov, M. Sentis, W. Marine, "Size dependent photoluminescence from Si nanoclusters produced by laser ablation", *Journal of Luminescence* 80, p. 217, 1999
- [3] Y. Yamada, T. Orii, I. Umez, S. Takeyama, T. Yoshida, "Optical Properties of Silicon Nanocrystallites Prepared by Excimer Laser Ablation in Inert Gas", *Japanese Journal of Applied Physics*, 35, p. 1361, 1996
- [4] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, M. Cardona, *Solid State Communications*, 81, p. 302, 1992
- [5] L.N.Dinh, L.L. Chase, M. Ballooch, W.J. Siekhaus, F. Wooten, *Physical Review, 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" *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, No. 10, p. 5427, 1998
- [7] L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio, "Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation", *Journal of Applied Physics*, Vol. 87, No. 8, p. 3829, 2000
- [8] S. H. Bae, S. Y. Lee, B. J. Jin, S. Im, "Pulsed laser deposition of ZnO thin films for applications of light emission" *Applied Surface Science*, 154-155, p. 458, 2000
- [9] Y. S. Jeong, S. Y. Lee, H. K. Jang, I. S. Yang, S. H. Moon, and B. D. Oh, "Surface modification of laser ablated YBCO target", *Applied Surface Science*, vol. 109, p. 424, 1997
- [10] T. Yoshida, S. Takeyama, Y. Yamada, K. Mutoh, "Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas" *Applied Physics Letters*, 68, p. 1772, 1996
- [11] B. G. Streetman, "Solid State Electronic Devices", A Simon & Schuster Company, 4th Ed., chapter 4, pp. 110-111, 1995.
- [12] D. B. Chrisey, G. K. Hubler, John Wiley & Sons, INC. "Pulsed laser deposition of thin films", pp. 182-184, 1994
- [13] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* Vol. 80, p. 4403, 1984



(a)



(b)



(c)

그림 1 레이저 파장변화에 따른 photoluminescence 스펙트럼.(a)355 nm,(b)532 nm,(c)1064 nm

3. 결 론

Si 나노 결정 박막은 비발광소재인 Si으로부터 발광을 얻어내어 값싸고 유용한 발광소재로의 활용 가능성을 제시한다. 본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 Si 박막을 제작하였다. 레이저 파장이 증가함에 따라 red shift가 나타났으며, 이는 Si 나노 결정의 크기 증가에 의한 것으로 사료된다.