

다공질 규소의 라만 산란

조창호, 김태균, 서영석, 나훈균*, 김영유**

배재대학교 물리학과, 대전, 302-735

*기초과학지원연구소, 대전, 305-333

**공주대학교 물리학과, 공주, 314-701

Raman scattering in porous silicon

Chang-Ho Cho, Tai-Gyun Kim, Young-Seok Seo, Hoon-Kyun Na* and Young-You Kim**

Department of Physics, Paichai University, Taejeon 302-735, Korea

**Korea Basic Science Institute, Taejeon 305-333, Korea*

***Department of Physics, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea*

요 약 양극반응 전류밀도를 변화시키면서 다공질 규소를 제작하여 라만산란을 관측하였다. 전류밀도가 증가함에 따라 라만신호는 520.5 cm^{-1} 에서 멀어졌으며, 봉우리의 반치폭이 증가하였다. 또한 전류밀도 증가에 따라 원통형 다공질 결정의 직경은 감소함이 계산되었으며, 길이가 길어짐을 AFM으로 관찰하였다.

Abstract The Raman scattering was studied from the porous silicons which were made by changing anodization current. As the current density was increased, it was observed that Raman was gradually far from the value of 520.5 cm^{-1} and the full width half maximum increased. The decrease of radius of cylindrical porous crystal was calculated and the increase of its length was investigated through AFM.

1. 서 론

레이저 다이오드나 발광 다이오드등의 광 소자에는 발광 효율이 높은 II-VI 또는 III-

V 화합물 반도체가 사용되고 있다. 반도체 분야에서 가장 많이 사용되는 규소는 간접 띵격(indirect band gap)을 가진 물질로서 전이 과정에서 포논을 동반하는 비복사 전이

(non-radiative transition)를 하여 발광 효율이 낮기 때문에 광소자로서의 응용이 어려웠다. 그러나 양자적인 미세 구조나 초격자 구조를 형성시키는 박막 기술이 발전하면서 규소를 발광시키려는 꾸준한 연구가 있었다. 가시광선 발광은 처음으로 1990년 Canham [1] 등에 의하여, p형 단결정 규소 기판의 표면을 HF 용액에서 양극반응의 방법으로 에칭하여 형성시킨 다공질 규소에 아르곤 레이저를 조사시키면 500~800 nm 가시광영역에서 강한 PL(photoluminescence)이 나타나는 것이 확인되었다. 육안으로도 관찰 가능한 다공질 규소 PL의 에너지 간격은 1.1 eV에서 약 1.7 eV 이상으로 늘어났고 발광 효율도 비교적 안정하였다. 이후 실용적인 면에서 PL보다 중요한 EL (electroluminescence) 현상도 확인되었다[2].

미립자에 대한 광학적 성질의 연구는 1960년대 이후부터 활발하게 행해지고 있다. 무극성 포논에 대한 라만산란은 게르마늄[3], 규소[4] 미립자 등에서 측정되었으며, 라만스펙트럼의 크기효과(size effect)에 대한 많은 연구가 보고되었다[5,6]. 다공질 규소에 대한 라만 연구는 1992년 이후부터 수행되고 있다. Z. Sui 등은 라만스펙트럼의 봉우리가 508 cm^{-1} 에서 40 cm^{-1} 쪽을 가지고 비대칭이었으며, 다공질 규소의 국소 구조는 반경이 2.5~3 nm를 가진 구체라고 보고하였다[7]. H. Muender 등은 다공도를 36%에서 65%로 변화시킨 다공질 규소에서 라만산란을 이용하여 나노 크기 결정을 관측하였다. 또한 다공도가 증가함에 따라서 직경 35 Å 이하의 결정의 수가 증가함을 관측하였으며, 포논의 진폭을 가중함수를 이용하여 나노 결정의 반경을 구하였다[8]. A. Halimaoui 등은 붕소가 첨가된 p와 p⁺ 규소에서 낮은 주파수 라만산란으로 나노 결정의

크기를 추정하였다[9]. 최근 국내에서는 라만산란과 PL의 결과를 이해하기 위하여 다공질 규소의 압력과 급속 산화된 다공질 규소의 열적 안정도에 대한 보고가 있었다[10].

발광에 영향을 미치게 되는 다공질 구조를 이루는 미세공의 크기, 형태, 깊이, 밀도 등은 양극 반응 조건 즉, HF의 농도, 온도, 규소 기판의 전도형, 도우핑 농도, 양극 반응 시간 등에 따라 다양하게 나타난다. 다공도의 크기가 발광의 과장에 어떻게 영향을 미치는가에 대한 정량적으로 분석한 예는 없다. 다공질 규소 발광의 원인에 관해서는 아직 정설은 없으나 다공질 규소 층을 이루는 nm 정도 크기의 미세 구조에 전자가 갇히는 양자속박 효과(또는 양자 크기효과) 때문에 에너지 간격이 확대되어 발광이 일어난다는 설이 가장 유력하다[11]. 다공질 규소로부터 라만스펙트럼 파수가 519 cm^{-1} 일때 PL은 1.6 eV이고, 518 cm^{-1} 과 510 cm^{-1} 인 경우는 1.9 eV이었다. 이때 다공질 규소의 반경이 2~3 nm에서 양자속박이 있다고 보고하였다[7].

본 연구는 p형 단결정 규소 웨이퍼를 사용하여 양극산화 반응으로 다공질 규소를 제작하였고 전류밀도와 전류가 흐르는 시간을 변화시키면서 라만산란 실험을 통하여 결정화 과정을 조사하였다. 그리고 규소 미립자 연구와 비교하여 라만스펙트럼으로부터 다공질 규소 결정의 크기를 추정하였으며 크기효과를 고찰하였다. 또한 결정화 과정을 설명할 수 있는 편광 해소율을 라만 산란광의 편광 방향이 입사광에 대하여 평행한 라만세기와 수직인 라만세기의 비를 구하여 입자 크기의존성을 조사하였다.

2. 이론적인 접근

일차 라만 스펙트럼은 규소가 결정성인가 비결정성인가를 알아내는 방법과 다공질 규소에 있어서는 나노 크기 결정의 크기를 추정하는 기본적인 방법이 되었다. 일차 라만 산란에서 포논은 운동량이 없으며 ($\vec{q}=0$) 브릴루앙 영역(Brillouin zone)의 중심 (Γ point)에 있다. 무질서나 유한한 크기의 영향은 운동량 보존을 부분적으로 혹은 완전히 완화시켜서 결국 라만 봉우리가 낮은 주파로 이동하며 넓어진다. 결정일 경우 파수 520.5 cm^{-1} 에서 라만 봉우리가 있고, 자연선폭은 실온에서 $\sim 3.5 \text{ cm}^{-1}$ 이며, 비결정성인 경우 라만 봉우리는 480 cm^{-1} 에서 관측되므로 결정의 정도를 알 수 있다[12]. 유한한 결정의 크기의 계산은 포논 진폭의 가중 함수로 설명할 수 있는 포논 구속모델 (phonon confinement model)을 이용하여 분석함으로서 가능하다. Richter[13]가 발표하여 Campbell[14]이 발전시킨 모델에 따르면 다음과 같이 라만 산란 세기의 식이 유도된다.

완전한 단일 결정에서 라만 스펙트럼은 브릴루앙 영역의 Γ 점 가까이에서 단지 광학포논이 운동량 보존 때문에 관측된다. 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.

$$\phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r}) \exp(-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r})$$

여기에서 q_0 는 포논의 파수벡터이고, $u(\vec{q}_0, \vec{r})$ 은 결정 주기의 블로흐(Bloch) 함수이다. 나노 크기 결정의 기관에서 포논이 국소화되어 있으므로 운동량은 일부분이나 완전히 이완되어 포논의 진폭에 대한 가중 함수, $W(\vec{r},$

$L)$ 로 기술할 수 있다. 여기에서 L 은 나노 크기 결정에서 임계 거리를 나타낸다. 그러므로 ϕ 대신에 나노 결정에서 포논에 대한 새로운 파동함수는

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) &= W(\vec{r}, L) \phi(\vec{q}_0, \vec{r}) \\ &= u(\vec{q}_0, \vec{r}) \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \end{aligned}$$

이다. 여기에서 $\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r})$ 은 다음과 같이 푸리에 급수로 전개 가능하다.

$$\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int C(\vec{q}_0, \vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r})$$

푸리에 계수는

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

이다.

나노 결정에서 포논의 파동함수는 완전한 단일결정들의 고유함수의 중첩으로 표현할 수 있다. 그러므로 \vec{q}_0 의 중심에서 떨어진 \vec{q} 벡터들의 포논들은 라만 스펙트럼에 기여할 것이다. 1계 라만 산란의 세기는 다음과 같이 계산된다.

$$I(\omega) \propto \int \frac{|C(\vec{q}_0, \vec{q})|^2}{[\omega - \omega(\vec{q})]^2 + (\Gamma_0/2)^2} dq^3 \quad (1)$$

$\omega(\vec{q})$ 는 포논 분산 곡선이고, Γ_0 는 자연선폭이다. 이 식은 포논 로렌츠형의 가중함수 적분으로 표현한 것이다. 이러한 가중함수는 푸리에 계수를 통하여 포논 라만 봉우리 선의 형태에 영향을 미친다. Richter[13]와 Campbell[14] 등은 구형 나노 결정에 대하여 가중함수, $W(\vec{r}, L)$ 를 가우시안형 함수로 가정하였는데 푸리에 계수는 $|C(\vec{q}_0, \vec{q})|^2 \cong \exp(-q^2 L^2/4)$ 이다. 여기에서 L 은 나노 결정의 평균 크기로서 구형으로 가정하면 직

경이다. 원통형으로 가정하면 푸리에 계수는

$$|C(\vec{q}_0, \vec{q}_1, \vec{q}_2)|^2 \approx |1 - \text{erf}(\frac{i\vec{q}_2 L_2}{\sqrt{32\pi}})|^2 \exp$$

$[-(q_1^2 L_1^2 + q_2^2 L_2^2)/16\pi^2]$ 이다. 여기에서 L_1 과 L_2 는 원통의 직경과 길이이고, q_1, q_2 는 각각의 변수이다.

3. 실험

다공질 규소 시료는 붕소를 함유한 비저항 $0.015 \Omega \cdot \text{cm}$ 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[1]의 방법과 같았으며, 테프론 테이프를 이용하여 기판의 한 면만이 에칭되도록 하였다. HF-에탄올 용액과 기판이 접촉하는 면적은 0.125 cm^2 이었다. 뒷면은 가는 알루미늄선으로 연결하고, 규소기판을 고정시켜 양극으로 하였으며 음극으로는 백금선을 사용하였다. 양극산화시의 전류밀도는 Galvanostat(HOUKUTO DENKO Ltd., HA-301)를 이용하여 20 mA/cm^2 , 40 mA/cm^2 , 50 mA/cm^2 , 60 mA/cm^2 로 변화시키고 전류를 인가하는 시간을 500초로 고정시켜서 시료를 제작하였다. 시료를 제작하기전 규소 기판의 표면에 묻어있는 불순물을 제거하기 위하여 삼염화에틸렌, 아세톤과 에탄올을 사용하여 세척작업을 하였다. 상온에서 라만 스펙트럼을 관측하기 위한 실험 장치는 Fig. 2에 나타나 있으며 여기광원은 아르곤 레이저로서 출력은 29 mW였다. 500초 동안 40 mA/cm^2 의 전류밀도로 제작한 시료의 라만 스펙트럼을 측정된 결과는 Fig. 3(b)와 같다.

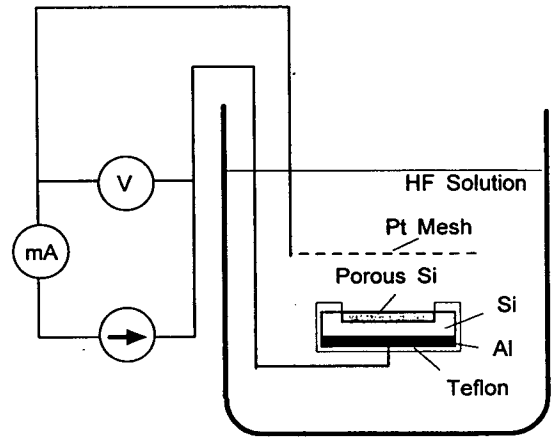


Fig. 1. The apparatus for the formation of porous silicon.

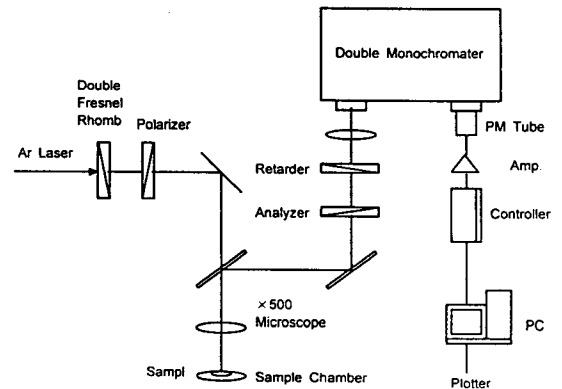


Fig. 2. The experimental setup for measuring the Raman signal.

실선은 식(1)을 이용한 이론적인 결과로 직경이 5.0 nm 인 경우이다. 라만 봉우리의 펄스폭(FWHM)은 약 7.9 cm^{-1} 이고 520.5 cm^{-1} 로부터 2.5 cm^{-1} 만큼 이동됨을 알 수 있다. Fig. 3(a)에서 단결정 규소기판의 라만 신호는 520.5 cm^{-1} 에 봉우리가 있으며 거의 완전한 로렌치안으로 판단된다. 다공질 규소에서 나오는 라만신호가 단결정 규소기판에서 나오는 라만신호의 세기보다 약 10 배 정도 증가되어 관측되는데 이유는 공명효

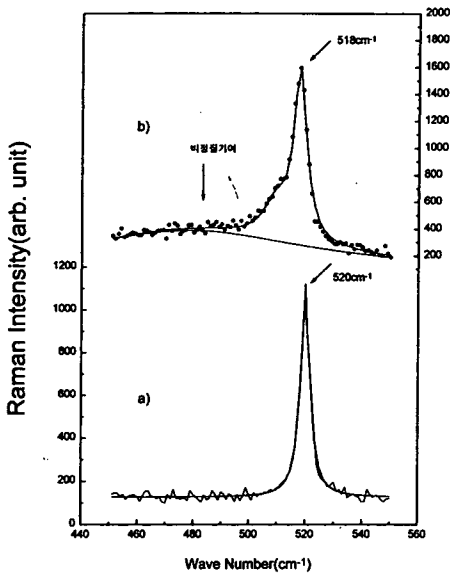


Fig. 3. The Raman spectrum of porous silicon a) p-type signal crystalline silicon wafer b) porous silicon : 40 mA/cm², 500 sec.

과(resonance effect)[15]와 표면증강(surface enhancement)효과[16]로 설명된다. 비결정성 규소의 라만신호는 480 cm⁻¹에서 봉우리가 있다. Fig. 3(b)에서 왼쪽 어깨가 오른쪽에 비하여 비대칭적으로 올라온 이유는 비결정성의 요소가 남아서 라만신호에 기여한 것으로 판단된다. 그 기여량을 분석하여 그려본 결과가 점선의 그림이다. 전류 밀도를 변화시키면서 제작한 각각의 시료에 대하여 라만 스펙트럼을 측정하여 비교 검토한 결과는 Table 1과 같다. 전류 밀도가 증가함에 따라서 라만 봉우리의 반치폭은 증가하며 라만신호의 이동도 단결정 규소에서 나오는 라만신호의 파수 520.5 cm⁻¹로 부터 멀어짐이 관측되었다. 직경은 식 (1)을 사용하여 계산할 때 이론적인 값이다. 직경의 오차는 ± 0.1 nm, 봉우리 폭은 ±0.5 cm⁻¹, 이동은 ±0.5 cm⁻¹이고, 각각의 측정값은 한 시료에

서 10번 이상 여러 위치를 변경하여 실험한 결과를 평균한 것이다.

각 시료에 대한 산란광의 편광방향이 입사광의 편광방향에 대하여 평행인 경우와 수직인 경우의 편광 라만산란의 스펙트럼의 세기를 나타낸 것이 Fig. 4이다. 스펙트럼들의 550 cm⁻¹ 위치를 기준으로 하여 봉우리까지의 높이를 산란광의 세기로 전체를 적분한

Table 1

The change of Raman signal as the change of current density

전류밀도	직경(nm)	이동(cm ⁻¹)
20 mA/cm ²	5.5	2
40 mA/cm ²	5.0	2.5
50 mA/cm ²	4.2	5
60 mA/cm ²	3.7	7

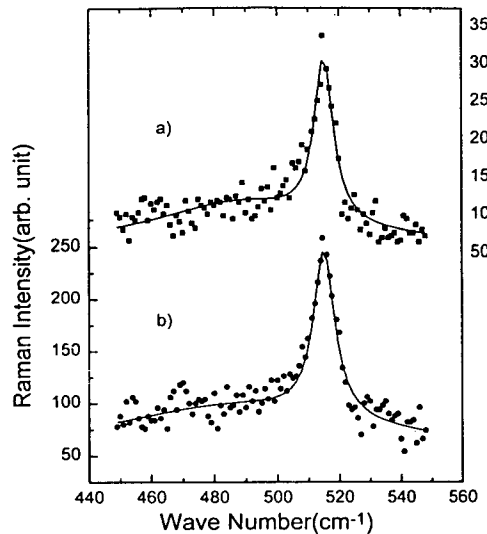


Fig. 4. The measurement of depolarization ratio as the change of Raman scattering signal : 60 mA/cm², 500 sec a) vertical polarized Raman b) horizontal polarized Raman.

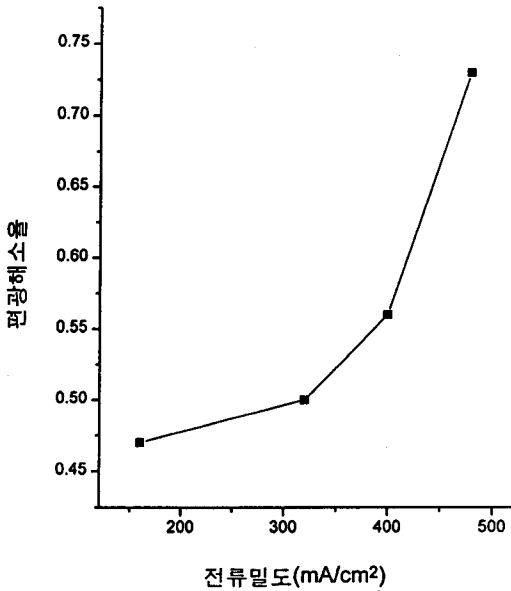


Fig. 5. The change of depolarization ratio as current density.

각각의 값으로 그 율을 구하였다. 그리고 봉우리 각각의 값을 적분값과 비교하였는데 실험 오차의 범위 내에서 거의 일치하였다. 전류의 변화율에 대한 편광해소율은 Fig. 5와 같으며, 인가해준 전류밀도가 증가함에 따라서 편광해소율이 증가함을 알 수 있다. 전류밀도가 증가함에 따라서 결정성이 증가하고 있음을 보여주고 있다[17]. Fig. 6은 50 mA/cm², 500초인 경우의 시료를 AFM으로 구조를 확인한 결과이고 각점을 평균한 결과 그 깊이는 18.5 Å이었다.

4. 결과 및 논의

20 % HF-에탄올 용액 속에서 전류가 흐르는 시간을 500초로 일정하게 하여 다공질 규소를 제작할 때 전류밀도가 증가함에 따라서 다공질 규소의 라만신호는 520.5 cm⁻¹로부터 멀어지고 있음을 관측하였다. AFM으

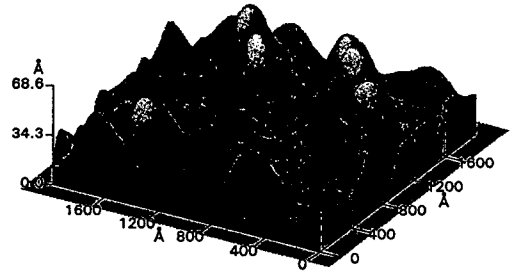


Fig. 6. A part of porous silicon plane through AFM : 50 mA/cm², 500 sec.

로 관측한 결과 전류밀도가 증가함에 따라서 다공질 규소의 깊이가 깊어짐이 관측되었다. 본 실험에서는 원통으로 가정한 푸리에 계수를 사용한 식(1)에 라만 실험값을 대입하여 이론적으로 계산한 결과 직경이 줄어드는 양상을 보였다. 다공질이 만들어 질 때 그 다공질의 직경이 커질수록 라만 신호광의 펄스 폭이 감소함을 알 수 있었다. 본 연구는 다공질 결정의 크기가 라만 신호에 미치는 영향을 조사하였는데 이러한 크기의 효과가 어떻게 PL에 영향을 미치는가에 대하여 정량적으로 조사중에 있으며, 전류를 일정하게 하고 인가한 시간의 변화를 주면서 시료에 대한 라만신호를 분석하여 계속 연구중이다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(기초과학 : BSRI-96-2450)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1046.

- [2] K. Uosaki, T. Kondo, H. Noguchi, K. Murakoshi and Y.Y. Kim, *J. Phys. Chem.* 100(10) (1996) 4564.
- [3] S. Hayashi, M. Ito and H. Kanamori, *Solid State Commun.* 44 (1982) 75.
- [4] H. Richter, Z.P. Wang and L. Ley, *Solid State Commun.* 39 (1981) 625.
- [5] H.K. Bockelmann and R.G. Schlecht, *Phys. Rev. B* 10 (1977) 5225.
- [6] S. Hayashi and R. Rupp, *J. Phys. C* 18 (1983) 2583.
- [7] Z. Sui, P.P. Leong, I.P. Herman, G. S. Higashi and H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.* 60(27) (1992) 2088.
- [8] A. Muender, C. Andrzejak, M.G. Berger, U. Klemradt, H. Lueth, R. Herino and M. Ligeon, *Solid State Commun.* 221 (1992) 27.
- [9] I. Gregoria, B. Champagnon and A. Halimaoui, *J. Appl. Phys.* 75(6) (1994) 3034.
- [10] 박이준, 송진수, 김영유, 전기학회 논문지 44(12) (1995) 1617.
- 권영해, 조훈영, 홍치유, 박정혜, 양인상, 장진, *새물리* 36(5) (1996) 485.
- [11] V. Lehmann and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 856.
- [12] J.F. Morhange, G. Kanellis and M. Balkanski, *Solid State Commun.* 31 (1979) 805.
- [13] H. Richter, Z.P. Wang and L. Ley, *Solid State Commun.* 39 (1981) 625.
- [14] I.H. Campbell and P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* 58 (1986) 739.
- [15] See, for example, A. Otto, in *Light Scattering in Solid IV*, edited by M. Cardona and G. Guntherodt (Springer, New York, 1984) p. 289.
- [16] See, for example, M. Cardona, in *Light Scattering in Solid II*, edited by M. Cardona and G. Guntherodt (Springer, New York, 1982) p. 19.
- [17] F. Tunistra and J. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126.