

## 청색 및 녹색 발광 다공성 Ge 및 스파크 제조된 Ge의 광발광의 온도의존성

장성식

강릉대학교 세라믹공학과, 강릉, 210-702

### Temperature dependence of photoluminescence for blue and green light emitting porous Ge and spark processed Ge

Sung-Sik Chang

Department of Ceramic Engineering, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

**요 약** 스파크 제조법으로 제조된 Ge 및 양극산화 부식법으로 제조된 다공성 Ge으로부터 청색 및 녹색 영역에서 가시광선 광발광이 관찰되었다. 자외선 조사없이 양극산화 부식법으로 제조된 다공성 Ge은 광발광 피크의 최대값이 520 nm(2.38 eV)에서, 자외선 조사하에서는 470 nm(2.63 eV)로 청색전이가 되었다. 스파크법으로 제조한 Ge은 광발광 피크가 520 nm에서 관찰되었고 420 nm 및 610 nm에서 shoulder 피크가 나타났다. 온도감소(300 K에서 20 K까지)에 따른 연속적인 광발광 피크의 청색전이값은 자외선 조사하에 양극 산화부식법으로 제조한 다공성 Ge에서는  $0.53 \text{ meVK}^{-1}$ 이었고 자외선 조사 없이 제조한 다공성 Ge에서는 약 3배 정도 큰 값인  $1.89 \text{ meVK}^{-1}$ 을 나타내었다. 한편 스파크 방법에 의하여 제조된 Ge은 온도 감소에 따른 연속적인 광발광 피크 청색 전이가 나타나지 않았다. 이러한 온도에 따른 광발광 현상으로부터 청색 및 녹색 광발광 현상을 나타내는 Ge의 광발광기구를 고찰하였다.

**Abstract** Visible photoluminescence (PL) has been observed generally in the blue and green spectral region from anodically etched porous Ge as well as spark processed Ge. Porous Ge which is prepared by anodic etching without UV light illumination displays the PL peak max of 520 nm (2.38 eV), while porous Ge with UV light illumination exhibits PL peak blue shift to a 470 nm (2.63 eV). Spark processed Ge shows a PL peak max of 520 nm with shoulder peaks at 420 nm and 610 nm. The values of energy shift as a function of decreasing temperature between 300 K and 20 K is 0.53 and  $1.89 \text{ meVK}^{-1}$  for anodic etched Ge without UV illumination and with UV illumination, respectively. On the contrary, no continuous blue shift of PL peak as a function of decreasing temperature is observed for the green luminescing spark processed Ge. From the results of PL as a function of temperature the origin of blue and green luminescing anodically etched Ge as well as spark processed Ge is discussed.

### 1. 서 론

양극산화부식법 또는 stain etching 등을 이용하여 제조한 다공성 Si의 광발광현상은 광발광 현상의 이론적인 기원 뿐만 아니라 Si과 Ge 등의 4족 반도체의 직접회로 광전자 응용의 가능성등으로 많은 연구가 진행되고 있다[1-3]. 다공성 실리콘의 넓은 비표면적으로 인한 광발광 안정성의 결여는 광전자 재료 응용에 가장 커다란 단점이지만 반도체 표면에 dangling bond를 감소시키기 위한 목적으로 다공성 실리콘 표면에  $\text{SiO}_2$ 층을 급속 열 산화를 통하여 형성하여 발광안정도를 증진시킬 수 있는 것이 보고되었다[4]. 또한 4족 초미세 결정과  $\text{SiO}_2$ 에 에워 쌓인 초미세 결정을 제조하는 연구가 진행되고 있

다. 특히 Ge은 Si(1.1 eV) 보다 작은 0.68 eV의 간접전 이형 금지대 폭을 지니고 있지만 Si 보다 훨씬 작은 유효질량을 지니고 있어서 보다 큰 양자구속효과가 기대 되어 진다. Ge에 있어서 가시광선 영역에서의 광발광 현상의 대부분이  $\text{SiO}_2$ 에 에워싸인 Ge 초미세 결정에서 보고되었다[5-7]. 초미세 결정을 지닌 Ge의 광발광 피크는 대부분 2.1~2.4 eV에서 폭넓은 광발광 밴드와 1.8 eV 및 3.0 eV 등의 광발광 피크를 나타내고 있다. 화합물 반도체인 GaAs, GaP 및 SiC 등을 양극산화부식 법에 의하여 제조할 경우 양극산화부식법 처리를 행하지 않은 시편에 비하여 보다 큰 에너지에서 광발광 현상이 관찰되어 진다. 그러나 이러한 반도체로부터의 광발광 근원은 규명되어지지 않고 있다. 논의 되어지는 주된

광발광 근원은 초미세 결정에서 양자구속된 전자 및 공공에 의한 광방출 재결합과 관련이 있느냐 하는 것이다. Si, Ge, GaAs, Sb, Bi, Sn 등 여러 가지 재료를 스파크 처리하였을 때 상온 가시광선 영역에서 광발광 현상이 또한 보고되었다[8-10].

본 연구에서는 Si 보다 큰 유효 질량을 지닌 Ge를 양극 산화부식법 및 스파크제조법으로 제조하여 상온 가시광선 영역에서 광발광 현상을 나타내는 것을 관찰하였고 온도에 따른 광발광 피크 및 광 강도 변화를 측정하여 광발광 Ge의 발광기원을 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

광발광 Ge 시편은 45Ω·cm의 저항을 지닌 (100)면 p형 Ge을 양극산화부식법에 의하여 제조하였다. 양극산화부식은 HF와 에탄올 1대 9 용액에서 0.5 mA/cm<sup>2</sup>의 일정한 전류를 유지하고 자외선 조사 유무를 변수로 하여 60분간 행하였다. 시편 제조 후에 각 시편은 에탄올로 세척한 후 상온 대기중에서 건조하였다. 양극산화부식 후 표면에 흰색 층이 관찰되었다. 스파크 제조된 광발광 Ge 시편은 W 탐침의 양극과 Ge 기판의 음극 사이에 단극 고전압(15 kV)을 가하였고 펄스 길이가 10 ns 이고 펄스의 반복 주파수는 16.7 kHz하에서 제조하였다. W 팁과 Ge 기판 사이에는 1 mm의 공기간격이 사용되었고 20분간 스파크를 행하였다.

광발광 측정은 325 nm의 파장을 지닌 He-Cd 레이저로 시편을 여기 하였으며 시편에서의 레이저 파워 밀도는 10 mW/cm<sup>2</sup>이 사용되었다. 산란된 레이저 빛을 차단하기 위하여 348 nm에서 50%의 투과율을 지닌 장파장 투과 필터가 사용되었다. 온도에 따른 광발광 스펙트리는 He 순환장치를 사용하여 시편을 냉각시켰으며 1×10<sup>-4</sup> torr에서 측정되었다. 광발광의 측정은 0.33 m monochromator와 냉각시킨 GaAs photomultiplier를 사용하였으며 감지기의 spectral response를 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 시편표면의 주사전자현미경(SEM) 사진으로 스파크 제조중에 공기를 공급하며 제조한 광발광 Ge을 (a)에, 자외선 조사없이 양극산화부식법으로 제조한 Ge을 (b)에, 자외선 조사하에 양극산화부식법으로 제조한 Ge을 (c)에 나타내었다. 스파크 제조된 광발광 Ge은 스파크 제조된 Si과 유사한 미세구조를 나타내었다[8]. 스파크 처리된 Ge의 SEM 사진은 양극산화부식된 시편

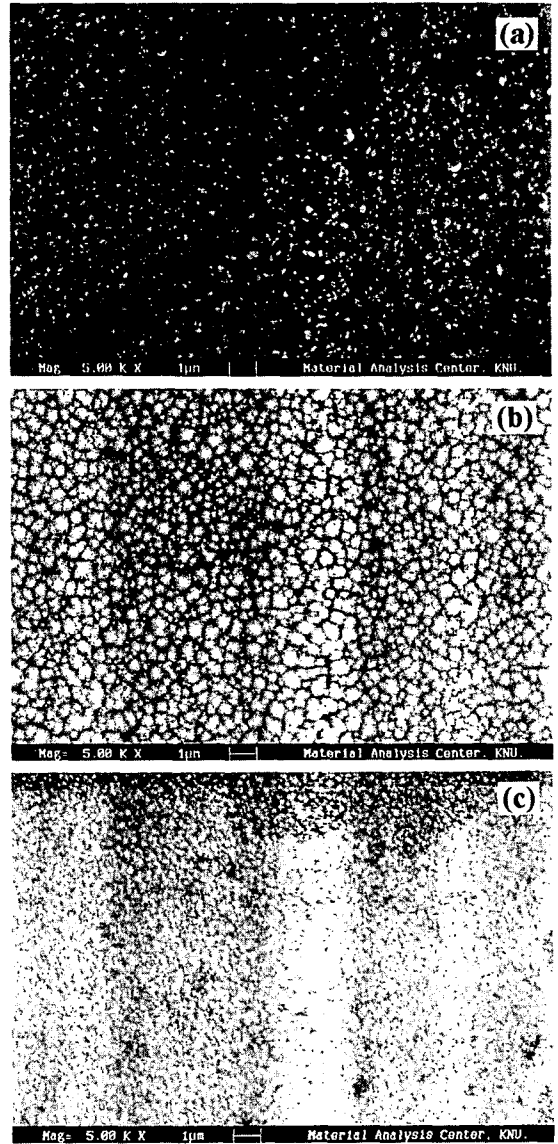


Fig. 1. Plan view SEM micrographs of (a) spark processed Ge under flowing air during the spark process, (b) anodically etched porous Ge prepared without UV illumination, and (c) with UV illumination in HF:ethanol = 1:9 solution for 20 min at current density of 0.5 W/cm<sup>2</sup>.

에 비해서 훨씬 거친 미세구조를 보여준다. 자외선 조사 없이 양극산화부식법으로 제조된 Ge은 100에서 500 nm 사이의 크기분포를, 자외선하에 제조된 다공성 Ge은 비교적 고른 100에서 200 nm 사이의 크기분포를 나타내고 있다.

Fig. 2의 (a)는 스파크 제조과정중에 공기를 공급하며 제조한 Ge, (b)는 자외선 조사하에 양극산화부식법으로

제조한 다공성 Ge, (c)는 자외선 조사없이 양극산화부식법으로 제조한 Ge의 대기중 상온에서 측정한 광발광 스펙트라를 나타내고 있다. Fig. 2의 스펙트리는 파장과 발광강도를 비교하기 위해서 같은 조건하에서 측정하였다. 스파크 제조된 Ge의 발광강도는 양극산화부식법에 의하여 제조된 다공성 Ge과 유사한 강도를 나타내었다. 스파크 제조 Ge과 양극산화부식법으로 제조한 Ge은 Ge의 금지대 폭인 0.68 eV 보다 큰 에너지인 청색 및 녹색 광발광 현상을 나타내었다. 이러한 시편사이에 발광 피크 최대값 차이가 관찰되었는데 특히, 스파크 제조된 Ge은 520 nm에서 발광 피크를 나타내고 420 nm와 610 nm에서 shoulder 피크를 나타내었다. 자외선 조사없이 양극산화부식법으로 제조한 다공성 Ge는 넓은 광발광 피크와(FWHM 220 nm) 510 nm에서 광발광 피크를 나타내었다. 자외선 조사하에 제조된 다공성 Ge 시편은 180 nm의 FWHM을 지니고 있었으며 일반적으로 다공성 Si에서 관찰된 100 nm 보다 큰 값을 나타내었다. 광발광 Ge의 발광강도를 양극산화부식법으로 제조한 다공성 Si과 비교하였을 때 약 10배 정도 낮은 값을 지니고 있었다. 자외선 조사한 시편에서의 광발광 피크의 청색 전이는 다공성 Si의 경우에도 보고되었다. 일반적으로 시편제조중의 자외선 조사효과는 다공성 구조에서 공공의 고갈을 자외선 조사를 통하여 여분의 공공을 표면으로 공급함으로써 훨씬 더 작은 미세구조를 지니게 하고 그 결과 전자와 공공이 초미세 결정에 양자구속이 되어 보다 큰 에너지에서 광발광 현상이 나타나게 된다.

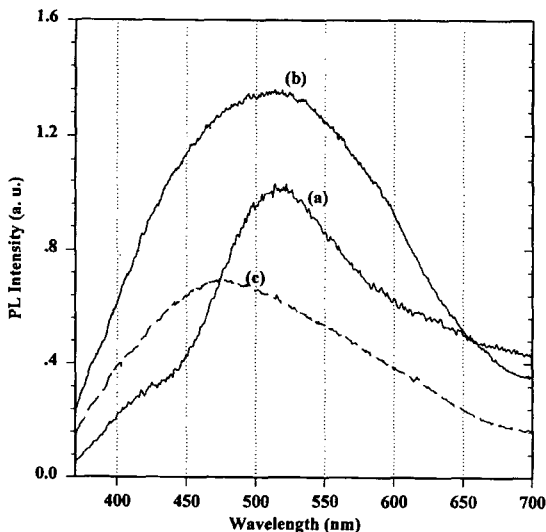


Fig. 2. Room temperature PL spectra of (a) spark processed Ge under flowing air, (b) anodically etched porous Ge prepared without UV illumination, and (c) with UV illumination measured under identical condition.

양극산화부식법으로 제조한 Ge 및 spark 제조된 Ge의 광발광 피크의 온도의존성을 Fig. 3에 나타내었다. 스파크 제조된 시편과 양극산화부식법으로 제조한 Ge는 모두 청색 및 녹색 광발광 현상을 나타내고 있지만 광발광 피크의 온도의존성은 매우 다르게 관찰되었다. Fig. 3 (a)에 수직화살표로 나타낸 것과 같이 스파크 제조된 Ge은 3개의 발광밴드가 관찰되었다. 상온에서는 스파크 제조된 Ge는 520 nm의 녹색밴드와 420 nm shoulder 밴드와 610 nm 영역에서 발광 tail이 나타나 있다. 온도가 감소함에 따라 420 nm와 610 nm 발광밴드가 증가하며 저온에서는 420 nm 밴드와 620 nm band가 나타나 있다. 이러한 3가지의 발광밴드의 최대값은 온도에 따라서 거의 변화가 없었다.

반면에 Fig. 3(b)에 나타난 것과 같이 양극산화부식된 Ge는 온도감소에 따라서 광발광 피크 에너지의 연속적인 청색 전이가 관찰되었다. 자외선 조사하에 제조된 다공성 Ge은 300 K에서 20 K로 온도가 감소할 때 150 meV의 청색 전이를 나타내었고 자외선 조사 없이 제조한 다공성 Ge은 같은 온도영역에서 자외선 조사 다공성 Ge 보다 많은 530 meV의 청색전이가 관찰되었다. 이러

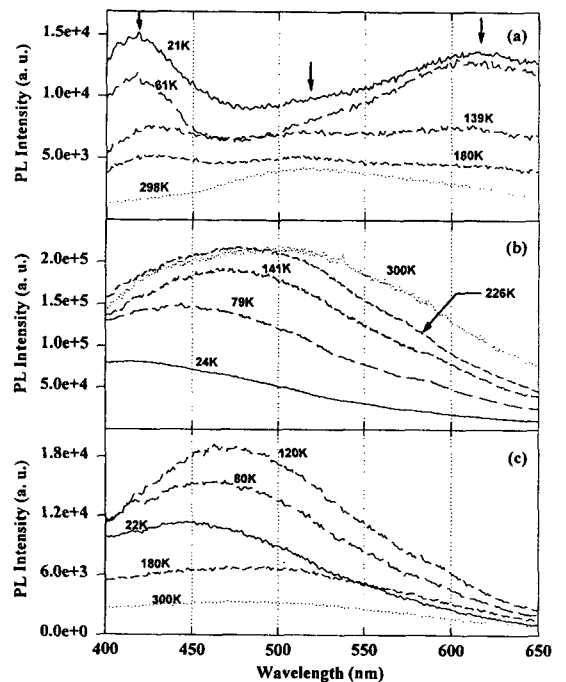


Fig. 3. Temperature dependence of PL spectra of (a) spark processed Ge under flowing air during spark process, (b) anodically etched porous Ge prepared without UV illumination, and (c) with UV illumination in HF:ethanol 1:9 solution for 20 min at current density of 0.5 mA/cm<sup>2</sup>.

한 온도에 따른 자세한 Integrated 발광강도 및 피크에너지의 변화를 스파크법으로 제조한 광발광 Ge은 Fig. 4에 양극산화부식법으로 제조한 광발광 Ge은 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4 (a)는 스파크 제조법으로 제조한 Ge의 Integration 광발광 감도의 온도의존성을 나타낸 것으로 약 20 K에서의 스파크 제조한 광발광 Ge의 발광강도는 상온에 비하여 약 5배 정도 증가함을 알 수 있었다. 온도 감소에 따른 연속적인 발광강도의 증가는 관찰되지 않았다. Fig. 4(b)에는 상온에서 주된 광발광 밴드인 녹색 광발광 강도를 녹색, 적색 및 청자색 광발광밴드의 합으로 나눈 값의 온도의존성을 나타내었다. I, II와 III으로 표시된 3가지 다른 온도의존성을 나타내는 영역으로 구별할 수 있으며 20 K와 80 K 영역은 청색 및 적색 발광이 주로 관찰되었고 100~200 K인 II 영역에서는 청색, 녹색 및 적색 광발광이 나타났다. 한편 III 영역에서는 녹색 및 적색 광발광 밴드가 주로 관찰되었다. 150 K 이상에서는 청색 광발광 밴드의 thermal quenching이 온도역수에 따른 지수적인 의존성을 보이고 있었으며 이때의 dissociation 에너지는 다공성 실리콘에서 보고된 값과 유사한 약 45 meV 정도를 얻을 수 있었고 이것은 약한 localization을 의미한다. 이러한 청색 광발광 밴드의 약한 dissociation 에너지는 관찰된 온도증가에 따른 청색 광발광 강도의 매우 빠른 감소와 잘 일치하고 있다.

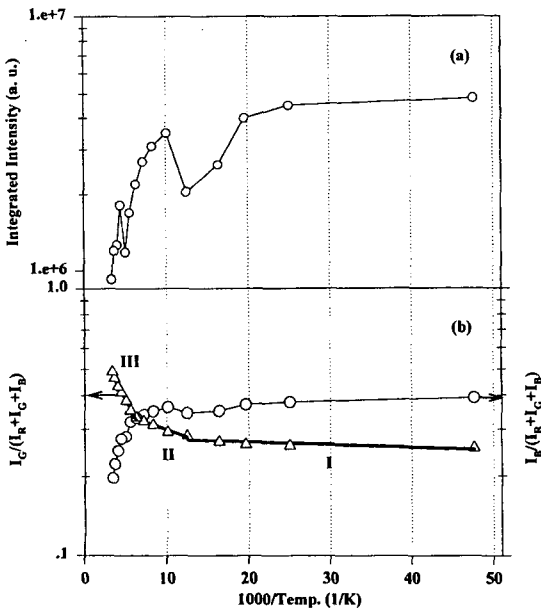


Fig. 4. (a) Integrated PL intensities and (b) blue and green luminescence divided by a sum of blue, green and red luminescence vs. temperature for the spark processed Ge.

스파크 제조된 광발광 Ge에서 관찰된 청색, 녹색 및 적색 발광밴드가 알려진 온도에 따른 금지대 폭 또는 excitonic 전이(bulk 또는 양자크기의 결정)를 따르지 않는다는 것은 가능한 광발광 기구의 설명에 중요한 단서를 제공하고 있으며 스파크 제조한 광발광 Ge의 광발광 기구는 양자구속효과와는 관계가 없다고 사료되어진다.

스파크 제조된 광발광 Ge의 온도에 따른 광발광 강도의 의존성 및 광발광 피크의 전이의 결여는 광발광기구가 스파크 제조중에 산소나 질소가 포함되어 생긴 결함 센터에 의한 것으로 생각되어진다.

자외선 조사하에 제조한 다공성 Ge 및 자외선 조사없이 제조한 다공성 Ge의 온도에 따른 에너지 전이는 Fig. 5(a), 광발광 강도의 변화는 Fig. 5(b)에 각각 나타내었다. Varshni[11]에 의한 실험식을 사용하여 계산된 온도에 따른 bulk Ge의 에너지 변화를 Fig. 5 (a)에 나타내었고 그 값은 20 K와 300 K 영역 사이에서 약 80 meV이다. 그러나 같은 온도영역에서 관찰된 UV조사하에 제조한 다공성 Ge은 약 150 meV이고 자외선 조사없이 양극부식 산화법으로 제조한 다공성 실리콘은 약 530 meV이었다. 자외선 조사하에 제조된 다공성 Ge의 에너지 전이는 1.97 eV(2.63 eV-E<sub>g</sub> 0.66 eV)이고 FWHM은 약 1.05 eV이었다. 자외선 조사없이 제조된

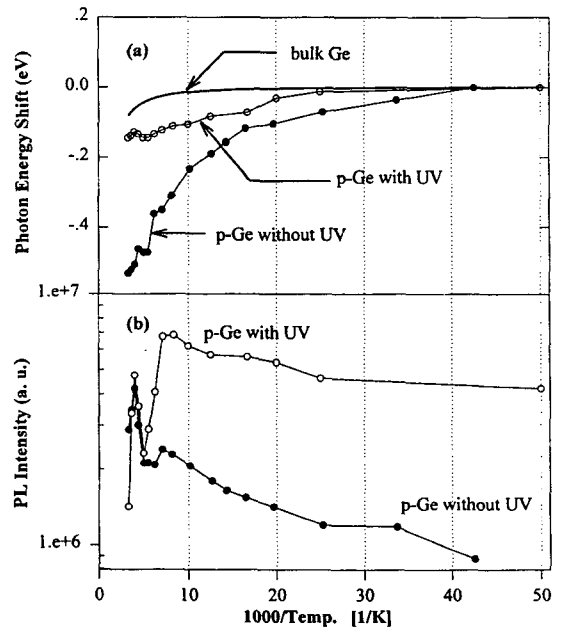


Fig. 5. (a) Temperature dependence of the PL peak energy of porous Ge. The vertical scale is the photon energy shift relative to the 20 K PL peak energy. The lines connecting symbols serves as guides to the eye. (b) Integrated PL intensities as a function of temperature.

다공성 Ge의 에너지 전이는 1.77 eV(2.43-Eg 0.66)이고 FWHM은 약 1.1 eV이었다. 온도 감소에 따른 보다 큰 에너지의 청색 전이가 자외선 조사없이 제조한 다공성 Ge에서 관찰되었는데 이것은 앞의 Fig. 1에 나타난 것과 같이 보다 큰 다공성 Ge의 크기 분포로 인한 것으로 생각 되어진다. 온도에 따른 광발광 강도의 변화는 자외선 조사 및 자외선 조사없이 제조한 다공성 Ge에 있어서 유사한 경향을 보이고 있으며 250 K와 150 K 정도에서 최대 값을 가지고 150 K 이하에서는 발광강도의 연속적인 감소를 나타내고 있다. 특히 관찰된 150 K에서 광발광 강도가 최대를 나타내는 현상은 다공성 실리콘에서 보고된 것과 일치하고 있다[12,13]. 이러한 양극산화부식법으로 제조한 다공성 Ge에서 관찰된 청색 전이는 bulk Ge에서 기대되어 지는 80 meV 보다 매우 큰 값으로 온도감소에 따른 청색전이를 나타내고 있는데 이러한 발광근원을 다음과 같이 고찰하여 보았다. Ge과 관련된 결정으로부터의 광발광은 GeO<sub>2</sub>의 결합[14,15], 비정질 Ge[16] 및 Ge 초미세 결정[6,17] 등이 제안되어져 있다. 이러한 제안된 모델이 관찰된 청색 및 녹색 광발광을 나타내는 다공성 Ge에 적용이 가능한지를 다음과 같이 고찰하려한다.

Ge 초미세 결정이 GeO<sub>2</sub>에 에워쌓인 결합과 연관된 광발광 밴드는 상온에서 3.1 eV[15]와 1.83 eV[14]에서 관찰되어진다. 그러나 XPS에서 분석한 다공성 Ge은 GeO<sub>2</sub>가 거의 존재하지 않으며 결합과 연관된 광발광 현상은 광발광피크의 온도의존성이 없으므로 GeO<sub>2</sub>에서의 결합에 의한 광발광 현상을 다공성 Ge에서 관찰된 광발광의 원인으로 적용하기가 어렵다.

300 K와 10 K 사이에서 광발광 피크의 300 meV 이상의 청색전이가 a-Si:H에서 관찰되었고 광발광 강도는 온도 감소에 따라 연속적으로 증가하는 것이 보고되었다. 그러나 a-Si:H에 비하여 a-Ge:H은 산화가 일어나기 전에는 거의 무시할만한 발광을 나타내고 있다고 보고 되어 있으며[16] 온도의 감소에 따른 연속적인 광발광 강도의 증가가 관찰되지 않으므로 비정질 Ge에 의한 광발광 현상의 적용이 어렵다.

온도감소에 따른 광발광 피크에너지의 청색 전이는 양극산화부식법에 의해서 생성된 Ge 초미세 결정에 의한 것으로 생각되어진다. 청색과 녹색 광발광을 나타내는 Ge의 예상되는 초미세 결정의 크기는 Brus[13]에 의해서 제안된 effective mass approximation에 의한 계산에 의하면 약 4~5 nm 정도이다. Fig. 5(b)에 나타난 것과 같이 다공성 Ge의 발광강도 변화는 20 K~300 K에서 약 5배 정도의 차이가 나타났다. 그러나 초미세 결정에서 양자구속된 전하에서 기대되어지는 온도감소에 따른 연속적인 발광강도의 증가는 관찰되지 않았다. 실

험적인 결과로부터 다공성 Ge에서 관찰되는 광발광 현상은 양자구속효과와 연관이 있으나 발광강도의 변화를 설명하기는 어렵다. 그럼에도 불구하고 스파크 제조된 Ge의 발광현상과 양극산화부식법에 의하여 제조된 Ge의 발광현상의 온도에 따른 의존성에는 분명한 차이가 있음을 관찰 할 수 있었다.

#### 4. 결 론

스파크 제조된 Ge과 양극산화부식법에 의해서 제조된 다공성 Ge은 모두 bulk 급지대 폭보다 훨씬 증가된 청색 및 녹색 광발광을 상온에서 나타내었다. 스파크 제조된 Ge에서는 청자색 광발광 밴드(420 nm), 적색 광발광 밴드(620 nm), 및 녹색 광발광밴드(520 nm)의 3가지 광발광 밴드가 관찰되었다. 상온에서는 녹색 광발광밴드가 주로 관찰되었고 100~200 K에서는 청자색, 적색, 녹색 광발광 밴드가, 80 K 이하에서는 청자색 및 적색 광발광 밴드가 주로 관찰되었다. 온도에 따른 각 광발광 피크의 변화는 관찰되지 않았다. 한편 자외선 조사하에 제조된 다공성 Ge은 20 K부터 300 K까지의 범위에서는 온도에 따른 청색전이 값이 1.89 meVK<sup>-1</sup>이고 자외선 조사 없이 양극산화부식법으로 제조한 다공성 Ge에서는 청색 전이 값이 0.53 meVK<sup>-1</sup>가 얻어졌다.

다공성 Ge으로부터의 광발광 현상은 Ge 초미세 결정에서의 양자구속효과에 의한 것으로 생각되어지며 스파크 제조된 Ge으로부터의 광발광 현상은 결합에 의한 것으로 생각되어진다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부반도체분야 학술연구조성비(ISRC 95-E5002)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1064.
- [ 2 ] S. Miyazaki, K. Sakamoto, K. Shiba and M. Hirose, Thin Solid Films 255 (1995) 99.
- [ 3 ] M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, D. Dimaria-Malinovska, M. Rosenbauer, M. Stutzmann and K.V. Josepovits, Thin solid Films 255 (1995) 282.
- [ 4 ] E.J. Lee, J.S. Ha and M.J. Sailor, J. Am. Chem.

- Soc. 117 (1995) 8295.
- [ 5 ] T. Kobayashi, T. Endoh, H. Fukuda, S. Nomura, A. Sakai and Y. Ueda, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1195.
- [ 6 ] L. Yue and Y. He, J. Appl. Phys. 81 (1997) 2910.
- [ 7 ] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kinemitsu and Y. Masumoto, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 3618.
- [ 8 ] R.E. Hummel and S.-S. Chang, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1965.
- [ 9 ] M.H. Ludwig, R.E. Hummel and S.-S. Chang, J. Vac. Sci. Technol. B 12 (1994) 3023.
- [10] M.H. Ludwig, R.E. Hummel and M. Stora, Thin Solid Films 255 (1995) 103.
- [11] Y.D. Varshni, Physica 34 (1967) 149.
- [12] Z.Y. Xu, M. Gal and M. Gross, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1375.
- [13] X.L. Zheng, W. Wang and H.C. Chen, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 986.
- [14] Y.S. Min, K.V. Shcheglov, C.M. Yang and H.A. Atwater, M.L. Brangersma and A. Polman, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2511.
- [15] M. Zacherias and P.M. Fauchet, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 380.
- [16] J.H. Chen, D. Pang, P. Wickboldt, H.M. Cheong and W. Paul, J. Non-Cryst. Solids 198 (1996) 128.
- [17] A.K. Dutta, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 1189.
- [18] L.E. Brus, J. Chem. Phys. 80 (1984) 4403.