

다공질 규소의 비선형 광학감수율 측정

조창호 · 서영석

배재대학교 물리학과

김영유

공주대학교 물리학과

(1999년 3월 30일 받음, 1999년 6월 2일 수정본 받음)

제 2고조파 발생으로부터 다공질 규소의 표면에서 비선형 광학감수율 $\chi_{zzz}^{(2)}$ 을 측정된 결과 그 크기는 단결정 규소에 비해 약 100배 증가한 1.04×10^{-7} esu 임을 얻었으며, 다공질 규소 위에 흡착된 분자의 방향이 16.8° 로 관측되었다.

I. 서 론

다공질 규소(porous silicon)로부터 가시광 발광 현상이 관측된 이후 그 발광구조를 밝히려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 많은 노력에도 불구하고 아직 명확한 결론에 도달하지 못하고 있는 실정이다. 여러 가지 모형들 중에서 가장 유력한 이론은 다공질 규소층을 이루는 나노크기의 미세구조에 전자가 갇히는 양자구속 효과에 의하여 에너지 간격이 증가하여 발광이 이루어진다는 것이며 이는 가장 설득력 있게 받아들여지고 있다.^[1-3] 한편 Brandt 등은 양극 산화된 다공질 규소와 화학적으로 합성된 규소 산화물의 구조와 광학적 특성을 비교하면 유사한 스펙트럼을 갖는다고 보고하였고,^[4] 또한 다공질 규소에서 가시광선이 발생하는 것은 규소와 산소 혹은 수소 원자와의 화학적 결합에 따라서 발생한다고 가정하였고, 실제적으로 다공질 규소의 푸리에변환 적외선(FTR) 스펙트럼을 보면 Si-O와 Si-H 결합의 신축 방식(stretching mode)이 있음을 보여주었다.^[5] 다공질 규소로부터 제 2고조파의 발생은 표면의 구조적인 특성을 조사하는데 적절한 방법으로 제시되고 있는데 흡착된 분자 구조의 방향과 분포, 또한 화학물의 변화 등을 관측할 수 있다.^[6]

본 연구는 p형 단결정 규소기판을 사용하여 양극산화반응으로 다공질 규소를 제작하여 다공질 규소의 표면에서 제 2고조파를 발생시켜 구조적인 특성을 연구하였다. Langmuir-Blodgett(L-B) 얇은 막 이론으로 실험값을 분석하여 2차 비선형 광학 감수율과 흡착분자 방향각을 계산하였다. 그리고 제작조건에 따른 다공질 규소의 유전을 변화를 단결정 규소와 비교 검토하였다.

II. 이론적인 배경

매질에 입사된 전기장의 영향으로 물질 내에서는 유도분극이 일어나게 되고, 각각의 비선형 광학계수로부터 물질의 성질을 결정하게 되는데, 결정학적으로 반전 대칭구조를 가지는

매질에서는 전기쌍극자의 근사 내에서 2차 비선형 광학계수가 존재할 수 없게 되지만, 표면에서는 이 반전 대칭성이 붕괴되어 제 2차 비선형 광학 분극이 일어나게 된다. 그림 1과 같이 단결정 규소 기판위에 얇은 다공질 규소층을 생각하여 레이저 광을 공기에서 다공질 규소층으로 입사시킨다고 하자. 이때 공기와 규소는 선형 매질이고 다공질층만 비선형 매질로 가정한다. 그리고 다공질 규소는 입사파장에 비하여 매우 얇다고 가정한다($d \ll \lambda$). 실제 실험에서는 파장은 $1.06 \mu\text{m}$, $d = 50 \sim 70 \text{ nm}$ 이었다.

기본주파수와 제 2고조파의 각 매질에 대한 유전율은 공기를 1로 잡으면 다공질 규소 유전율은 $\epsilon_p(\omega) = \epsilon_1$, $\epsilon_p(2\omega) = \epsilon_2$, 규소의 유전율을 ϵ_g 로 각각 놓을 수 있다. Bloembergen과 Pershan의 결과를 사용해서 반사된 제 2고조파 전기장의 p와 s성분을 쓰면 아래와 같이 주어진다.^[7,8]

$$E_p = -4\pi i(\omega d c^{-1}) \frac{(-1)(\epsilon_g/\epsilon_2)^{1/2} \sin\theta_{r2} P_z^{nl} + \cos\theta_{s2} P_x^{nl}}{\epsilon_g^{1/2} \cos\theta_{r2} + \cos\theta_{s2}}$$

$$E_s = 4\pi i(\omega d c^{-1}) \frac{P_y^{nl}}{\epsilon_g^{1/2} \cos\theta_{r2} + \cos\theta_{s2}} \quad (1)$$

여기에서 P_i^{nl} 는 비선형 편극의 i 번째 성분이고, θ_i 는 입사각, θ_{r1} 은 기본파의 반사각, θ_{r2} 제 2고조파의 반사각, θ_{p1} 과 θ_{p2} 는 다공질 규소의 기본파와 제 2고조파의 굴절각, 그리고 θ_{s1} 과 θ_{s2} 는 규소에서 기본파와 제 2고조파의 굴절각이다. 일반적으로 비선형 편극과 2차 비선형 광학감수율 및 전기장의 각 성분은 다음과 같은 관계식으로 주어진다.

$$P_i = (E_x, E_y, E_z) \begin{bmatrix} \chi_{ixx} & \chi_{iyx} & \chi_{izx} \\ \chi_{ixy} & \chi_{iyy} & \chi_{izy} \\ \chi_{ixz} & \chi_{iyz} & \chi_{izz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2)$$

선형 편광된 기본파를 입사평면에 편광 방위각 α 로 입사하면

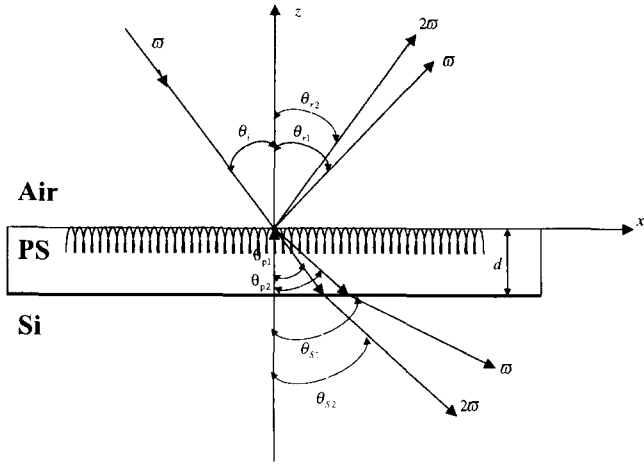


그림 1. 선형 매질 사이에 두께 d인 비선형 매질로된 3층 구조

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} a \cos \alpha \\ c \sin \alpha \\ b \cos \alpha \end{bmatrix} E \quad (3)$$

이 된다. 여기에서 프레넬 계수 a, b 그리고 c는

$$\begin{aligned} a &= \frac{2 \cos \theta_{r1} \cos \theta_{s1}}{\epsilon_g^{1/2} \cos \theta_{r1} + \cos \theta_{s1}} \\ b &= \frac{2 \cos \theta_{r1} \epsilon_g^{1/2} \sin \theta_{p1}}{\epsilon_g^{1/2} (\epsilon_g^{1/2} \cos \theta_{r1} + \cos \theta_{s1})} \\ c &= \frac{2 \cos \theta_{r1}}{\epsilon_g^{1/2} \cos \theta_{s1} + \cos \theta_{r1}} \end{aligned} \quad (4)$$

로 주어진다. 식 (1)~(4)를 사용하여 다시쓰면

$$\begin{aligned} E_p &= (A \cos^2 \alpha + B \sin^2 \alpha + C \sin^2 \alpha) E^2 \\ E_s &= (F \cos^2 \alpha + G \sin^2 \alpha + H \sin^2 \alpha) E^2 \end{aligned} \quad (5)$$

이다. 여기에서 A, B, C, F, G, H는 2계 비선형 광학감수율의 함수로 주어진다. 대부분의 한층구조(monolayer)를 갖는 계에서는 평면의 직각축에 대하여 회전 불변(rotation invariance) 대칭 구조를 갖는다. 특히 단축(uniaxial) 계에서는 2계 비선형 광학감수율은 식 (2)에서 i = x, y, z 대입하면 27개 성분 중에서 7개의 성분만 남는다. 그리고 $\chi_{xxx} = \chi_{xxx} = \chi_{yyy} = \chi_{yyy} = \chi_{zzz} = \chi_{zzz}$ 와 χ_{xyy} 이다.^{19,101} 그러므로 식 (2)의 비선형 편극을 다시 정리하면,

$$\begin{aligned} P_x^{nl} &= \chi_{zyy} E_z E_x + \chi_{zyy} E_x E_z = \chi_{zyy} (2abc \cos^2 \alpha) E^2 \\ P_y^{nl} &= \chi_{zyy} E_z E_y + \chi_{zyy} E_y E_z = \chi_{zyy} (2bc \sin \alpha \cos^2 \alpha) E^2 \\ P_z^{nl} &= (\chi_{zyy} E_x E_x + \chi_{zyy} E_y E_y) = \chi_{zzz} E_z \\ &= \chi_{zyy} (a^2 \cos^2 \alpha) E^2 + \chi_{zyy} (c^2 \sin^2 \alpha) E^2 + \chi_{zzz} (b^2 \cos^2 \alpha) E^2 \end{aligned}$$

이다. 이 식을 식 (1)에 대입하면, 식 (5)에서 C, F, G는 없어지는 결과와 마찬가지로 이므로 다음과 같이 간단히 정리할

수 있다.

$$\frac{I_{SHG}^p}{I^2} = (A \cos^2 \alpha + B \sin^2 \alpha)^2$$

$$\frac{I_{SHG}^s}{I^2} = (H \sin 2\alpha)^2$$

여기에서 I_{SHG}^p 와 I_{SHG}^s 는 제 2고조파의 p와 s 성분의 세기를 나타내며 I는 기본파의 세기이고,

$$\begin{aligned} A &= 4\pi i (\omega d c^{-1}) (\epsilon_g / \epsilon_2) \frac{4 \cos^2 \theta \sin \theta}{[\epsilon_g \cos \theta + (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{1/2}]^3} \\ &\quad \times [(\epsilon_g - \sin^2 \theta)(1 - 2\epsilon_2 / \epsilon_1) \chi_{zyy} + \sin^2 \theta (\epsilon_g / \epsilon_1)^2 \chi_{zzz}] \\ B &= 4\pi i (\omega d c^{-1}) (\epsilon_g / \epsilon_2) \frac{4 \cos^2 \theta \sin \theta \chi_{zyy}}{\left([\epsilon_g \cos \theta + (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{1/2}] \right)} \\ &\quad \times [\cos \theta + (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{1/2}]^2 \\ H &= 4\pi i (\omega d c^{-1}) (\epsilon_g / \epsilon_1) \frac{4 \cos^2 \theta \sin \theta \chi_{zyy}}{\left([\epsilon_g \cos \theta + (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{1/2}] \right)} \\ &\quad \times [\cos \theta + (\epsilon_g - \sin^2 \theta)^{1/2}]^2 \end{aligned} \quad (8)$$

이고, θ 는 입사각이다. 식 (7)로부터

$$\frac{H}{B} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (8)$$

임을 알 수 있다.

다공질 구조에서 제2고조파 발생은 표면 혹은 덩어리(bulk)에서 일어날 수 있는 두가지 가능성을 생각할 수 있다. 결합 전하 모형(bond charge model)에 의하면 q차수에서 좌표 ξ 의 양상불 평균은 다음과 같이 주어진다.^{11,12}

$$\begin{aligned} \langle \xi^q \rangle_{orb} &= \langle \phi_{ij} | \xi^q | \phi_{ij} \rangle = \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2} \langle \phi_{ij} | \xi^q | \phi_{ij} \rangle + \frac{1}{1 + \lambda^2} \langle \phi_{ij} | \xi^q | \phi_{ij} \rangle \\ \langle \xi^q \rangle &= B_q \langle \xi^q \rangle_{orb} \end{aligned} \quad (9)$$

여기에서 λ 는 분자궤도의 결합인자이고 B_q 는 방향평균 인자이다. 규소와 산소의 분자결합이라면 파동함수는 $\phi_{Si} = (1/2)\phi_{3s} + (\sqrt{3}/2)\phi_{3p}$ 와 $\phi_o = \phi_{2p}$ 이므로 2계 비선형 감수율은

$$\begin{aligned} \chi_{zzz}^{(2)} &= - \left\{ \frac{3e^2 N_s}{\left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \omega_0^2} \right\} \langle \xi^3 \rangle \equiv N_s \langle \cos^2 \theta \rangle \alpha_{\xi\xi\xi}^{(2)} \\ \chi_{zzx}^{(2)} &= \chi_{zyy}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)} = \frac{1}{2} N_s \langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \alpha_{\xi\xi\xi}^{(2)} \end{aligned} \quad (10)$$

이다. 여기에서 N_s 는 표면의 단위 면적당 흡착된 분자밀도이다. SiO 분자는 긴 막대기(rod) 모양으로 가정하면 막대기의 중심을 지나가는 분자축인 ξ 축으로 일정하게 놓여 있고, 그리고 분자의 흡착 표면에 직각인 \hat{z} 축과 θ 각으로 기울어져 있다.

$\alpha_{\xi\xi\xi}^{(2)}$ 는 미세 분자 초분극율(hyperpolarizability) 계수이다.

한원자층 흡착에서 일어나는 표면 비선형 감수율은 다음과 같이 쓸 수 있다.¹⁶⁾

$$\chi_s^{(2)} = N_s \langle \alpha^{(2)} \rangle \quad (11)$$

여기에서 $\langle \alpha^{(2)} \rangle$ 은 분자회전 분포에 대해 평균한 비선형 분극율이다. 만일 $\alpha^{(2)}$ 가 분자 ξ 축을 따라서 단일 성분 $\alpha_{\xi\xi\xi}^{(2)}$ 가 지배적이라면 $\chi_s^{(2)}$ 에서 없어지지 않고 남아있는 성분은 식 (10)으로 주어진다.

III. 실험방법

다공질 규소의 제작은 붕소를 함유한 비저항 $0.015 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 p형(100) 단결정 규소 기판을 사용하여, 25% HF-에탄올 용액속에서 전류밀도와 전류가 흐르는 시간을 변화시키면서 제작하였다. 이때 HF-에탄올과 기판의 접촉면적은 0.125 cm^2 이고, 기판 뒷면은 Al로 옴접촉시켜 양극으로 하고, 백금선을 음극으로 고정시키고 전류를 인가시켰다. 전류의 인가시간은 500s, 전류밀도는 5, 20, 40 mA/cm^2 로 하여 상온에서 다공질 규소를 제작하였다. 시료를 제작하기 전 규소 기판의 표면에 묻어있는 불순물을 제거하기 위하여 삼염화에틸렌, 아세톤과 에탄올을 사용하여 세척작업을 하였다. 그림 2는 제 2고조파 발생을 위한 실험장치이며, 입사광은 Q-스윗칭된 Nd:YAG 레이저를 사용하였다. 입사광의 펄스폭은 약 7 ns이고, 펄스 반복율은 10 Hz이었으며 출력은 약 $50 \mu\text{J}$ 이다. 편광기와 1/2파장판을 사용하여 편광 방향을 바꾸었다. 다공질 규소 표면에 레이저 광을 입사하여 시료의 표면에서 산란된 광을 분광광도계에 입사시켰고, 제 2고조파인 파장 $0.532 \mu\text{m}$ 신호광 출력을 검광기로 편광 의존도를 측정하였다. 광증배관과 에너지-출력측정기를 이용하여 광의 세기를 측정하였다. 다공질 규소의 표면에 입사되는 입사광의 크기는 0.3 mm 였으며, 입사각을 45° 로 고정시키고 실험하였다. 시료의 한 표면에 계속해서 레이저 광을 입사한 경우에 급격하게 제 2고조파의 세기가 감소하게 되므로 시료를 회전하지 않고 1초에 3 mm 이상 평행이동 시키면서 실험을 수행하였다.

IV. 결과 및 논의

입사광 평면과 시료 표면 위의 고정 방향과의 이루는 편광 방위각 α 를 변화시키면서 p편광 방향의 제 2고조파의 세기를

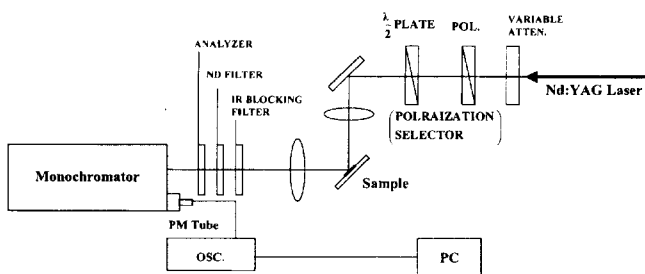


그림 2. 제 2고조파를 측정하기 위한 실험장치.

측정한 결과가 그림 3이다. 실선은 식 (6)의 p편광에 대한 식을 최소자승법으로 그린 그림이다. 여기에서 전류밀도가 20 mA/cm^2 인 경우는 $A/B = 1.16$ 이었고, 5 mA/cm^2 인 경우는 $A/B = 1.11$ 이었다. 그림 4는 s편광 방향의 신호광인 제 2고조파의 세기를 그린 그림이다. 실선은 식 (6)의 s편광에 대한 식을 최소자승법으로 그린 그림이다. 여기에서 전류밀도가 20 mA/cm^2 인 경우는 $H = 8.8 \times 10^{-10}$, 5 mA/cm^2 인 경우는 $H = 8.3 \times 10^{-10}$ 이었다. A, B 및 H의 결과와 파장 $1.06 \mu\text{m}$ 에서 규소와 다공질 규소의 유전상수가 각각 $\epsilon_g = 13.49$ 와 20 mA/cm^2 일 때 $\epsilon_1 = 6.76$ 과 $\epsilon_2 = 12.14$ ¹³⁾임을 이용하여 식 (7)과 식 (8)로부터 비선형 광학감수율을 구한 결과 표 1과 같다. 같은 방법으로 시료를 40 mA/cm^2 로 실험한 결과를 첨가하였다.

식 (10)으로부터 $\chi_{\xi\xi\xi}^{(2)}/\chi_{\xi\xi\xi}^{(2)} = 2\langle \cos^3 \theta \rangle / \langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle$ 이므로 비선형 감수율 결과를 대입하면, 방향 분포함수가 δ 함수일 때 분자들의 방향 각도는 표 1과 같다. 결합하전 모델에 의한 이론적으로 계산한 결과는 미소 비선형 감수율은 $1.2 \times 10^{-30} \text{ esu}$ 이고, 흡착된 분자의 수를 $N_s \sim 10^{16}/\text{cm}^2$ 로 가정하면 $\chi_{\xi\xi\xi}^{(2)} \sim 10^{-14} \text{ esu}$ 이 되는데 본 실험과 큰 차이를 보이고 있다.^{12,16)} 이유는 다공질 규소 표면에 Si-O-H 결합에 대한 흡착이 매우 커서 표면 비선형 감수율이 증가되었기 때문으로 설명할 수 있다.¹³⁾ 다공질을 만들 때 인가한 전류밀도가 변함에 따라 다공질 규

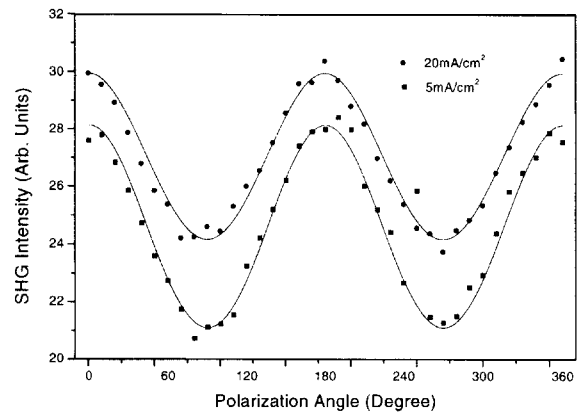


그림 3. 편광 방위각 α 의 변화에 대한 p 편광된 제 2고조파 세기의 실험값(500s: 5, 20 mA/cm^2).

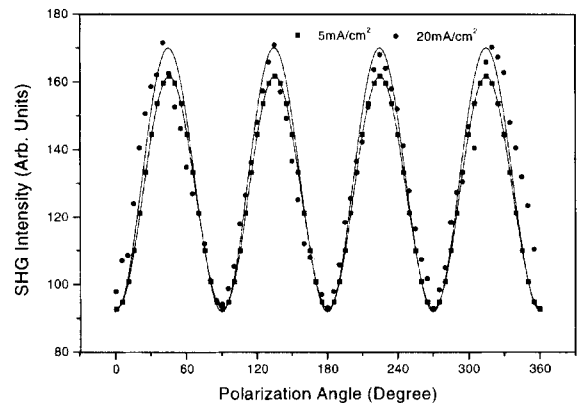


그림 4. 편광 방위각 α 의 변화에 대한 s 편광된 제 2고조파 세기의 실험값(500s: 5, 20 mA/cm^2).

표 1. 전류밀도의 변화에 대한 비선형 감수율과 각도

전류밀도	$\chi_{zzz}^{(2)}$ (10^{-7} esu)	$\chi_{zzz}^{(2)}$ (10^{-9} esu)	θ
5 mA/cm ²	1.45	5.09	14.8°
20 mA/cm ²	1.04	4.75	16.8°
40 mA/cm ²	0.82	2.52	17.6°

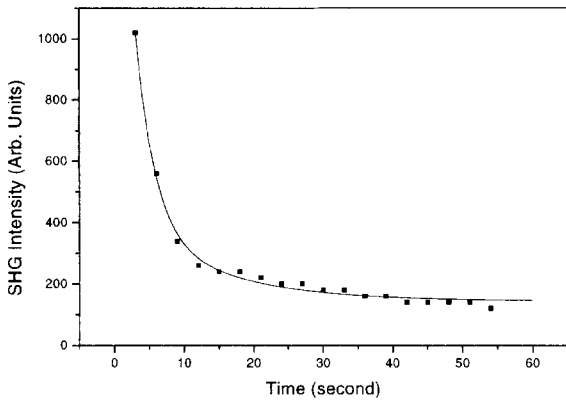


그림 5. 레이저 조사 시간에 대한 제 2고조파 세기의 감소를.

소의 유전상수는 다르며, 파장에 따라서 변화가 있다.^[14,15] 참고문헌^[16]에서는 다공질 규소의 실험 결과를 규소와 동일한 유전상수를 가정하여 계산한 결과는 $\chi_{zzz}^{(2)} \sim 1.968 \times 10^{-7}$ esu였는데, 표 1의 본 실험 결과와 차이가 있었다. 실험 결과의 비선형 감수율 변화는 다공질 규소를 제작할 때 인가한 전류밀도에 따라서 유전율의 차이가 있기 때문으로 해석할 수 있다. 그림 5는 레이저 광의 세기를 시료의 손상을 고려하여 수 μ J의 세기와 펄스 반복률을 10 Hz한 후, 시료의 같은 위치에 계속 입사하면서 제 2고조파의 세기를 측정된 실험결과이다. 시간이 경과함에 따라 제 2고조파의 세기가 급속도로 감소함을 보였다. 이는 레이저 조사에 의한 다공질 규소에 흡착된 Si-O-H가 증발 혹은 결정구조가 깨짐으로서 제 2고조파에 기여가 급격히 감소함으로 설명할 수 있다. 비선형 감수율이 이미 알려진 면 (100)의 규소 기판에 대하여 실험한 결과는 $\chi_{zzz}^{(2)} \sim 1.0 \times 10^{-9}$ esu 이었다.

IV. 결 론

다공질 규소에서 제 2고조파 세기는 단결정 규소에서 측정된 제 2고조파 보다 약 100배 증가된 것으로 관측되었다. 전류밀도 20 mA/cm²를 인가하여 제작한 다공질 규소의 표면 비

선형 광학감수율은 $\chi_{zzz}^{(2)} = 1.04 \times 10^{-7}$ esu, 다공질 규소에 흡착된 분자들의 방향각은 16.8° 이었다. 인가한 전류가 클수록 비선형 감수율이 감소하였다. 다공질 규소에서 비선형 감수율이 큰 이유는 덩어리(bulk)의 비선형성 보다는 표면에 흡착된 산화물에 의해 일어남이 관측되었다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비(과제번호 1998-015-D00098)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [2] V. Lehmann and U. Gosele, Appl. Phys. Lett. **58**, 856 (1991).
- [3] I. Sagners, A. Halimaoui, G. Vincent and P. A. Badoz, Appl. Phys. Lett. **62**, 1155 (1993).
- [4] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber and M. Cardona, Solid State Comm., **81**, 307 (1992).
- [5] T. Ito, H. Kiyama, T. Yasumatsu, H. Watabe and A. Hiraki, Physica B, **170**, 535 (1991).
- [6] Th. Rasing, Y. R. Shen, M. W. Kim and S. Grubb, Phys. Rev. Lett. **55**, 2903 (1985).
- [7] N. Bloembergen and P. S. Pershan, Phys. Rev. **128**, 606 (1962).
- [8] T. G. Zhang, C. H. Zhang and G. K. Wong, J. Opt. Soc. Am. B. **7/6**, 902 (1990).
- [9] Y. R. Shen, The principle of the Nonlinear Optics. New York:Wiley 25(1984).
- [10] B. Dick, A. Gierulski, and G. Marowsky, Appl. Phys. B. **38**, 107 (1985)
- [11] S. S. Jha and N. Bloembergen, Phys. Rev. **171**, 891 (1968).
- [12] J. C. Phillips, and J. A. van Vechten, Phys. Rev. **183**, 709 (1969).
- [13] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, and M. Cardona, Solid State Comm. **81**, 307 (1992)
- [14] R. B. Bjorlund, S. Zangoie, and H. Arwin, Appl. Phys. Lett. **69**(20), 11 (1996)
- [15] H. F. Arrand, T. M. Benson, P. Sewell, A. Loni, R. J. Bozeat, R. Arens-Fischer, M. Krueger, M. M. Thoenissen, and H. Lueth, IEEE J. of Selected topics in Quan. Elect., **4**(6), 975 (1998)
- [16] Kuang-Yao Lo and Juh Tzeng Lue, IEEE Photonics Tech. Lett. **5**, 651 (1993).

Measurement of the nonlinear optical susceptibilities of porous silicon

Chang-Ho Cho and Young-Seok Seo

Department of Physics, Paichai University, Taejon 302-795, Korea

Youngyou Kim

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

(Received March 30, 1999, Revised manuscript received June 2, 1999)

The nonlinear susceptibilities of the porous silicon surface were determined from the second harmonic generation. The value of nonlinear susceptibility, χ_{zzz} , was 1.04×10^{-7} esu which had an intensity of two orders of magnitude greater than that of silicon crystal wafers. The orientation angle of absorbed molecules on the porous silicon surface was 16.8° .