

펄스 레이저 증착법으로 성장된 실리콘 박막의 어닐링 온도 변화에 따른 발광 특성연구

Effect of Annealing Temperature on the Luminescence of Si Nanocrystallites Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition

김종훈, 전경아, 이상렬
(Jong Hoon Kim, Kyeong Ah Jeon, and Sang Yeol Lee)

Abstract

Si thin films on p-type (100) Si substrate have been prepared by a pulsed laser deposition technique using a Nd:YAG laser. The pressure of the environmental gas during deposition was 1 Torr. After deposition, Si thin film has been annealed again at 400-840°C in nitrogen ambient. Strong blue photoluminescence (PL) have been observed at room temperature. We report the PL properties of Si thin films with the variation of the annealing temperature.

Key Words : Silicon nanocrystal, Annealing, Optoelectronic device, Quantum confinement effect, Pulsed laser deposition

1. 서 론

실리콘(Si)은 각종 반도체 산업의 근간을 이루는 물질이며 여러 가지 다양한 소자에 응용되고 있다 [1,2]. 그러나 간접형 반도체로서 Bulk 상태에서는 k-space 상의 운동량 불일치에 의해 발광 현상을 일으키기 어렵다. 실리콘의 가시광선 발광은 실리콘 결정이 미세 전자 공학에서 주요한 물질로 인식된 1950년대 이후에 활발히 연구되어 왔다. 특히 Canham에 의해 다공성(porous) 실리콘으로부터의 가시광선 발광이 발견된 이후로 그 원인 규명을 위해 많은 연구가 행하여졌다[3]. 최근의 여러 논문에서 보듯이 양자 구속 효과(quantum confinement effect) [4,5]와 표면 산화 모델(surface oxide model)[6,7]에

의한 메카니즘 연구가 활발하다. 하지만 발광에 대한 정확한 원인은 아직 밝혀지지 않은 상태이다. 일반적으로 입자의 크기가 점차 축소되어 나노 단위의 구조가 만들어지게 되면 양자 역학적인 개념의 도입이 필요하게 되며 이러한 나노 단위의 물질 안에서 특수성은 캐리어들의 양자 구속(quantum confinement)에 의해서 설명되어질 수 있다.

이전까지의 연구에서 본 연구실은 펄스레이저 증착법의 각종 증착 파라미터 변화에 따른 실리콘 박막의 광학적 특성을 분석하였으며, 이번 연구에서는 펄스레이저 증착법의 어닐링 온도 변화에 따른 실리콘 나노 결정의 광학적 특성분석에 초점을 맞추었다. 펄스레이저의 고강도의 빔이 타겟 재료 위에 조사되어질 때 타겟은 순간적으로 액상과 기상을 거쳐 플라즈마 상태로 만들어지는데 이러한 기상 플라즈마는 중성 입자들에 비해 입자들의 활동도가 높아 상대적으로 저온에서 증착이 가능하다. 또 레이저빔이 조사되는 국소 영역만을 이온화시켜 타 증착 법에 비해 오염이 적으므로 불순물과 구조적 손상에 민감한 실리콘 나노 결정의 증착에 적합하며 분위기 가스 압력, 레이저 에너지 밀도, 기관-타겟 거리 등의 다양한 증착 변수를 쉽게 조절하여 효과적으로 박막 특

연세대학교 전기전자공학과
(서울특별시 신촌동 연세대학교,
Fax: 02-364-9770
E-mail: sylee@yonsei.ac.kr)
2001년 10월 9일 접수, 2001년 10월 30일 1차 심사완료
2001년 11월 15일 2차 심사완료.

성을 변화시킬 수 있다[8].

2. 본 론

2.1 실험

본 실험에 사용된 펄스레이저 증착 시스템은 터보 펌프를 사용하여 10^{-6} Torr 까지 초기 진공을 만들 수 있으며, 기판홀더를 이용하여 기판과 타겟 간의 거리를 조절할 수 있다. 기판온도를 조절하기 위하여 저항가열히터를 사용하여 제어하였다. 광원은 Q-스위칭형 Nd:YAG 펄스레이저의 제 3고조파(355 nm)를 사용하였다.[9,10]. 기판은 1 cm × 1 cm 크기의 (001) p형 Si 기판을 사용하였고 증착 동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 분당 4 회전하게 세팅하였다. 헬륨 1 Torr의 분위기 압과 2.5 J/cm^2 의 에너지 밀도 하에서 30 초간 증착한 박막의 두께는 약 1600 Å 이었다. 아르곤 이온 레이저(351 nm)를 이용한 PL 장비를 사용하여 어닐링 온도 변화에 따른 박막의 광학적 특성을 분석하였다.

2.2 실리콘의 발광 메카니즘

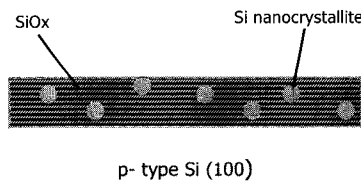


그림 1. 실리콘 나노결정 박막의 구조.

Fig. 1. The structure of the Si-nanocrystal thin film.

Si 박막에서의 주요 발광 메카니즘은 크게 양자구속효과에 의한 발광과 실리콘 산화물 내의 발광성 결함 센터에 의한 발광의 두 가지로 알려져 있다.

그림 1은 본 연구에서 제작한 실리콘 나노결정 박막의 구조도이다. 그림에 제시한 바와 같이 실리콘 나노결정은 실리콘 산화물 층 내에 산재한 형태로 형성된다. 나노 크기의 결정은 전위 장벽이 높은 기저 물질에 둘러 쌓여있을 때 입자크기의 감소에 따라 양자우물과 같은 양자구속효과를 보이게 되는데 이것에 의해 밴드갭이 양자화 되어 확장되고, 동시에 캐리어가 위치적으로 구속됨에 따라 불확정성의 원리에 의해 역격자 상에서 캐리어 운동량의 확장을 가져온다. 따

라서 간접형 반도체의 특징인 비발광성 재결합이 완화되고 이에 따른 발광 특성이 나타난다[11].

최근에는 양자구속효과(양자크기효과)와 더불어 다른 발광 메카니즘이 보고 되고 있는데 그것은 실리콘 산화층(SiO_x) 내에 존재하는 발광성 재결합 센터에 의한 것이다. 이것들은 대부분 산소와 관련된 결함에 기인한 것으로 알려져 있다.

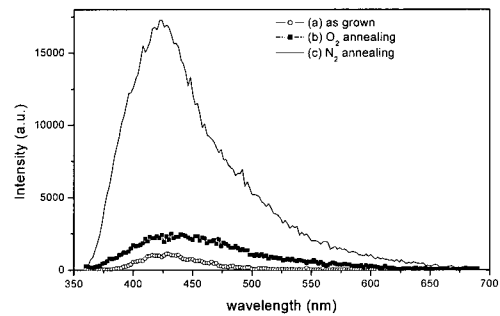


그림 2. He 1 Torr에서 증착 후 어닐링하지 않은 Si 박막(a), 산소(b) 및 질소(c)분위기에서 760 °C에서 10분간 어닐링한 박막의 상온 PL 스펙트럼.

Fig. 2. Room temperature PL spectra from sample as-deposited at He 1 Torr(a), and after annealing at 760°C for 10 min. in O₂(b) and N₂(c).

2.3 어닐링 효과

그림 2에는 헬륨 1 Torr에서 증착 후 (a) 어닐링하지 않은 Si 박막, (b) 산소분위기에서 800 °C에서 어닐링한 박막, (c) 질소분위기에서 800 °C에서 어닐링한 실리콘 박막의 PL특성이 나타나 있다. 질소 분위기에서 어닐링한 박막의 발광특성과 산소 분위기에서 어닐링한 박막의 특성 비교시 질소 분위기에서 어닐링한 실리콘 박막에서 더욱 강한 발광특성이 나타난 것을 알 수 있다. 일반적으로 산소 분위기 하의 어닐링은 샘플 내 실리콘과 실리콘 산화물 계면에 존재하는 발광성 재결합 센터의 수를 증가시켜 결함센터에 의한 발광 강도를 향상시킨다[12]. 그러나 본 실험에서는 그림 2 (b)에서 보는바와 같이 PL 강도가 오히려 감소하였다. 따라서 그림 2 (c)의 청색 발광 특성은 발광성 결함 센터에 의한 것이기보다는 양자구속효과에 의한 것이며, 질소 분위기에서의 어닐링이 재결합 작용을 통해 박막 내의 나노결정의 수를 증가시킨 결과 발광 강도가 증가한 것이라고 유추할 수 있다.

2.4 어닐링 온도 변화에 따른 PL특성

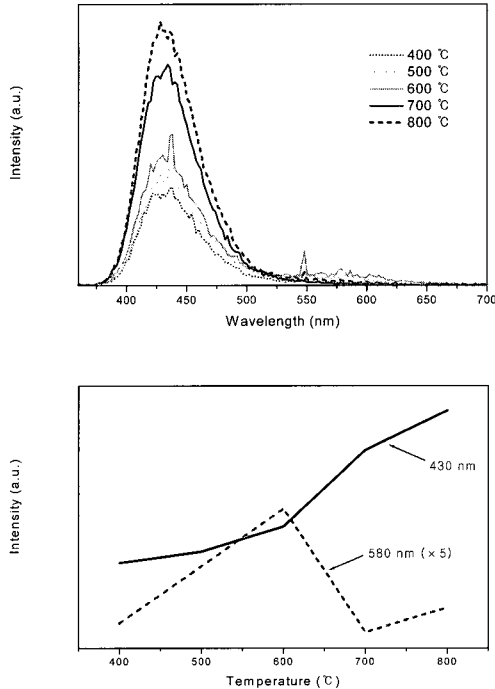


그림 3. 질소분위기로 10분간 어닐링시, 어닐링 온도 변화에 따른 실리콘 나노결정 박막의 PL 스펙트럼.

Fig. 3. PL spectra from Si nanocrystals were annealed at the various temperatures. All samples were annealed in N₂ ambient for 10 minutes.

그림 3은 증착 후 어닐링 온도를 400 °C에서 800 °C까지 변화시키면서 제작한 박막의 PL 스펙트럼이다. 상온에서 430 nm에 해당하는 강한 발광이 발견되었으며 580 nm 부근의 약한 발광도 관찰되었다. 어닐링 온도가 400 °C에서 800 °C로 증가함에 따라 430 nm 부근의 청자색 피크는 약 2.8 배까지 계속적으로 증가하였으며, 580 nm 부근의 황색 피크는 600 °C까지 증가하다가 700 °C에서 급격한 감소를 보이고 있다.

최근 어닐링을 통해 발광성 결함센터에 의한 발광은 감소하고 양자구속효과에 의한 발광은 증가한다는 연구 결과들이 보고되고 있다. 특히 실리콘 박막 내의 결함은 600-800 °C 사이에서 재결정 작용에 의해 대부분 소멸된다고 알려져 있다[13]. 이는 그림 3에 나타난 스펙트럼의 변화와 일맥상통하며, 이에 따라 청자색에 해당하는 2.9 eV의 빛은 양자 구속효과에 의한 것이고, 황색에 해당하는 2.1 eV의 빛은 발광성 재결합센터에 의한 것이

라고 사료된다.

3. 결론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 Si 박막을 제작하였다. 발광 특성은 질소분위기에서 어닐링하였을 때 현저히 증가하였으며, 어닐링 온도를 400 °C에서 800 °C로 증가시킴에 따라 2.9 eV에 해당하는 청자색 발광은 증가하였고 2.1 eV에 해당하는 황색 발광은 감소하였다. 이는 어닐링 과정에서의 재결합 작용으로 양자구속효과를 유발하는 실리콘 나노결정의 수가 증가하고 발광성 결함 센터의 수는 감소한 결과로 보이며, 본 청자색 발광의 원인이 양자구속효과에 기인한다는 간접적인 증거가 된다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 이준신, "Silicon 박막의 특성과 제조기술 그리고 다양한 소자응용", 전기전자재료학회논문지, 14권, 1호, p. 11, 2001.
- [2] 장진, 원성환, "비정질 실리콘 박막 트랜지스터 액정디스플레이", 전기전자재료, 14권, 1호, p. 29, 2001.
- [3] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers" Appl. Phys. Lett., Vol. 57, p. 1046, 1990.
- [4] L. Patrone, D. Nelson, V. Safarov, M. Sentis, and W. Marine, "Size dependent photoluminescence from Si nanoclusters produced by laser ablation". J. of Luminescence, Vol. 80, p. 217, 1999.
- [5] Y. Yamada, T. Orii, I. Umez, S. Takeyama, and T. Yoshida, "Optical properties of silicaon nanocrystallites prepared by excimer laser ablation in inert gas", Jpn. J. of Appl. Phys., Vol. 35, p. 1361, 1996.
- [6] L. Rebohle, J. von Borany, R. A. Yankov, W. Skorupa, I. E. Tyschenko, H. Fröb, and K. Leo,

- "Strong blue and violet photoluminescence and electroluminescence from germanium-implanted and silicon-implanted silicon-dioxide layers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71, p. 2809, 1997.
- [7] Linards. Skuja, "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide", *J. of Non-Crystalline Solid*, Vol. 239, p. 16, 1998.
- [8] S. H. Bae, S. Y. Lee, B. J. Jin, and S. Im, "Pulsed laser depositon of ZnO thin films for applications of light emission", *Applied Surface Science*, Vol. 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 modifcaion of laser ablated YBCO target", *Applied Surface Science*, Vol. 109, p. 424, 1997.
- [10] 허창희, 심경석, 이상렬, "메모리 소자 응용을 위한 펄스레이저 증착법으로 제작된 PLT 박막의 열처리효과", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 9호, p. 725, 2000.
- [11] C.F. Lin, C. W. Liu, M.J.Chen, M. H. Lee, and I. C. Lin, "Electroluminescence at Si band gap energy based on metal-oxide-silicon structures", *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, p. 8793, 2000.
- [12] L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, and S. Giorgio, "Photoluminescence of silicon nanocluster with reduced size dispersion produced by laser ablation", *J. of Appl. Phys.*, Vol. 87, No. 8, p. 217, 2000.
- [13] S. Cheylan, N. Langford, and R.G. Elliman, "The effect of ion-irradiation and annealing on the luminescence of Si nanocrystals in SiO₂", *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research*, Vol. 166-167(B) p. 851, 2000.