

# 후열처리에 따른 실리콘 나노결정 박막의 광학적 특성 변화 연구

論 文

51C-6-2

## Annealing Effect on the Photoluminescence of Si Nanocrystallites Thin Films

全京兒\* · 金鍾勳\*\* · 崔鎮白\*\*\* · 李相烈§

(Kyung Ah Jeon · Jong Hoon Kim · Jin Back Choi · Sang Yeol Lee)

**Abstract** - Si nanocrystallites thin films on p-type (100) Si substrate have been fabricated by pulsed laser deposition using a Nd:YAG laser. After deposition, samples were annealed in several environmental gases at the temperature range of 400 to 800°C. Hydrogen passivation was then performed in the forming gas (95 % N<sub>2</sub> + 5 % H<sub>2</sub>) for 1 hr. Strong violet-indigo photoluminescence has been observed at room temperature on nitrogen ambient-annealed Si nanocrystallites. We report the variation of photoluminescence (PL) properties of Si thin films by changing annealing temperatures and by using hydrogen passivation. The results could suggest that the origin of violet-indigo PL should be related to the quantum size effect of Si nanocrystallite.

**Key Words** : nanocrystallites, pulsed laser deposition, annealing, hydrogen passivation, quantum size effect.

### 1. 서 론

실리콘은 k-space 상의 운동량 불일치에 의해 Bulk 상태에서 발광현상을 확인하는 것이 불가능한 물질이다. 그러나 Canham이 1990년에 다공성(porous) 실리콘에서 가시광 영역의 발광을 관찰한 이후로 실리콘 나노결정에 대한 많은 연구들이 수행되고 있다[1]. 현재에는 다공질화[1-3], Er 도핑[4,5], SiO<sub>2</sub>에 실리콘 이온 주입[6,7], 자연산화층을 가지는 MOS 구조 형성[8,9] 등의 여러 시도를 통해 다양한 파장 영역의 발광현상이 보고 되고 있다[4-9]. 이 연구들의 관심은 발광 메카니즘 규명과 광전소자로서의 응용을 위한 발광 효율 개선에 집중되어있다. 최근에 발광 메카니즘과 관련하여 큰 논쟁 하에 있는 이론은 양자 구속 효과(quantum confinement effect)에 의한 발광[10,11]과 Si/SiO<sub>2</sub> 계면이나 산화층 내의 결함[12,13]에 의한 발광이다. 그러나 발광 메카니즘은 실리콘 나노결정 형성 방법에 따라서도 달라지며 정확히 밝혀진 바가 없다. 수소 passivation 기술은 발광 메카니즘을 간접적으로 보여주기 위한 방법으로 폭넓게 연구되고 있다. 수소는 Si/SiO<sub>2</sub> 계면의 결함뿐만 아니라 그레인 경계의 dangling bond를 줄일 수 있어[13], 직접적으로 photoluminescence(PL) 발광세기에 변화를 가져오기 때문이다[13-15]. 본 연구실에서는 이전 연구에서 펄스레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition, PLD)을 통해 실리콘 나노결정을 얻었으며 강한 청색 발광을 관찰

할 수 있었다. 나아가 분위기 가스 압력, 레이저 에너지 밀도 등의 각종 증착 변수의 변화에 따른 발광 세기와 파장의 변화를 통해 발광 효율이 좋은 조건을 찾아내고 있다[16,17,18]. 본 연구에서는 다양한 후열처리 조건과 수소 passivation 효과에 따른 PL 특성 변화를 제시하고, 이 결과를 통해 PLD법으로 성장한 실리콘 나노결정 박막의 발광 메카니즘을 간접적으로 유추하였다.

### 2. 본 론

#### 2.1 실험

실리콘 나노결정 박막은 챔버에 불활성 기체를 분위기 가스 상태에서 펄스 레이저 증착법(PLD)을 사용하여 만들었다. 355 nm의 파장과, 2.5 J/cm<sup>2</sup>의 에너지 밀도를 갖는 Q-switched Nd:YAG 레이저가 타겟에 조사되었다. 박막 증착을 위한 타겟으로는 p-type Si (100)기판을 사용하였다. 레이저가 타겟의 한부분에 만 조사되는 것을 막기 위해 타겟 홀더는 분당 4회전하게 세팅하였으며 기판과 타겟과의 수직 거리는 3 cm로 고정시킨 상태에서 30초간 증착하였다. 또한, 기판 온도는 900°C까지 가열 가능한 저항 가열 히터를 사용하여 제어하였다. 먼저 터보 펌프를 이용하여 챔버를 1×10<sup>-6</sup> Torr 까지 초기 진공을 만들고, He 가스를 주입하여 증착되는 동안 압력을 1 Torr로 일정하게 유지하였다. 증착 후, 시편은 분위기 가스와 온도를 변화시켜가며 10분간 어닐링 하였다. 후열 처리가 끝난 시료 중 일부는 in-situ로 혼합가스(95 % N<sub>2</sub> + 5 % H<sub>2</sub>)에서 한시간 동안 수소 passivation을 수행하였다. 증착된 박막은 여기 광원으로 351 nm 파장이며 100 mW의 출력을 갖는 Ar<sup>+</sup> ion laser 사용하여, 실온에서 PL 측정을 통해 광학 특성 분석을 하였다.

\* 準 會 員 : 延世大學 電氣電子工學科 碩士課程

\*\* 準 會 員 : 延世大學 電氣電子工學科 碩士課程

\*\*\* 準 會 員 : 延世大學 電氣電子工學科 碩士課程

§ 正 會 員 : 延世大學 電氣電子學科 副教授 · T.博

接受日字 : 2002년 2월 26일

最終完了 : 2002년 3월 27일

### 2.1 실리콘의 발광 메카니즘

Si 박막에서의 주요 발광 메카니즘은 크게 나노 사이즈의 크기를 갖는 결정에 의해 나타나는 양자구속효과에 의한 발광과 실리콘 산화물 내의 radiative defect center에 의한 발광의 두 가지로 알려져 있다.

간접형 반도체인 벌크 실리콘이 전위 장벽이(barrier) 높은 기저(matrix) 물질에 둘러 쌓여있을 때, 결정의 크기가 엑시톤의 유효보어반경 이하로 감소하게 되면 3차원 양자 구속 효과로 인해 나노결정 내 전자의 전기적, 광학적 성질이 바뀌게 된다. 즉, 벌크 실리콘 밴드갭 이상의 가시광 파장에 해당되는 발광을 관찰할 수 있다. 동시에 캐리어가 위치적으로 구속됨에 따라 불확정성의 원리에 의해 역격자 상에서 캐리어 운동량의 확장을 가져온다. 따라서 간접형 반도체의 특징인 비발광성 재결합이 완화된 발광 특성이 나타난다[19].

이론적으로 무한 구형 포텐셜 내에 구속되어 있는 엑시톤의 에너지 편이는

$$\Delta E = E - E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}$$

이며, 여기서 R은 결정 크기,  $\mu$ 는 전자와 정공의 유효환산질량,  $\epsilon$ 와  $\hbar$ 는 각각 유전 상수와 플랑크 상수이다. 이와 같은 식은 Brus 등에 의하여 80년대에 보고 된 바 있다[20]. 이 식에 의하면 나노결정의 크기가 작아짐에 따라 에너지 간격이 증가하고 있음을 알 수 있다.

실리콘은 상온에서도 쉽게 산화되는 특성 때문에, 양자 구속효과와 함께 실리콘 산화층(SiO<sub>x</sub>)과 관련된 발광 메카니즘도 널리 보고 되고 있다. 그것은 Si/SiO<sub>2</sub> 계면이나 산화층 내의 결함에 존재하는 발광성 재결합 센터에 의한 것이다. 이것들은 대부분 산소와 관련된 결함에 기인한 것으로 알려져 있으며, 산화정도나 계면의 상태에 따라 매우 다양한 파장 영역에서 발광 현상이 관찰되고 있으나 체계적인 파장 제어가 어려운 것으로 알려진다.

### 2.3 어닐링 분위기 가스변환 효과

그림 1은 증착 후 (a) 어닐링하지 않은 박막, (b) 760°C 산소분위기에서 어닐링한 박막, (c) 760°C 질소분위기에서 어닐링한 Si 박막의 PL 특성을 보여주고 있다. 질소 분위기에서 후열처리한 Si 박막이 산소 분위기에서 후열처리한 것 보다 강한 발광특성을 나타냈다. 일반적으로 산소분위기 하의 어닐링은 샘플 내에서 실리콘 산화물의 양을 증가시켜, Si-SiO<sub>x</sub> 계면에서의 결함센터에 의한 발광 강도를 향상시킨다[10]. 그러나 본 실험에서는 산소 분위기에서 어닐링한 시료에서 뚜렷한 발광 세기 증가가 없었다. 따라서 그림 1의 청색 발광 특성은 발광성 결함 센터에 의한 것이기보다, 질소 분위기에서의 어닐링이 재결정 작용으로 박막 내의 나노결정의 수를 증가시킨 결과 발광 강도가 증가한 것이라고 유추할 수 있다.

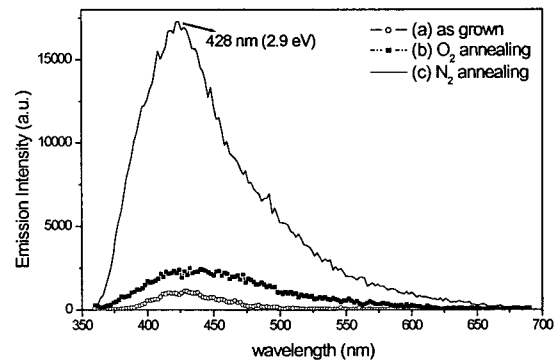


Fig. 1 Room temperature PL spectra from three samples of as deposited, after annealing at 760°C for 10 min. in O<sub>2</sub> and after annealing at 760°C for 10 min. in N<sub>2</sub>.

그림 1 He 1 Torr에서 증착 후 (a) 후열처리하지 않은 Si 박막, (b) 산소 및 (c) 질소분위기에서 760°C에서 후열처리한 박막의 PL 스펙트럼.

### 2.4 어닐링 온도 변환 효과

그림 2는 증착 후 질소 분위기에서 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 보고 되고 있다. 특히 600~800°C 열처리 과정에서 실리콘 박막내의 결함들이 재결정 작용에 의해 대부분 사라진다고 보고 되고 있다[19]. 이는 그림 2에 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 것이라고 사료된다.

### 2.5 수소 passivation 효과

어닐링 분위기로써 수소의 효과는 다양한 연구를 통하여 확인되고 있다. 특히 500°C 이하의 온도에서 수소가스 분위기로 어닐링을 하면 비발광성 결함 센터들이 수소에 의해 passivation 되어 PL 세기의 증가가 나타난다고 알려져 있다 [13-15]. 그림 3은 실리콘 나노결정박막에서 나오는 모든 peak의 passivation 효과를 보여주기 위해 선택된, 600°C에서 어닐링한 시편의 passivation 전후의 PL 스펙트럼이다. 수소 passivation 후, 430 nm 부근의 청자색 발광은 크게 세졌고 580 nm 부근의 약한 황색 발광은 사라졌다.

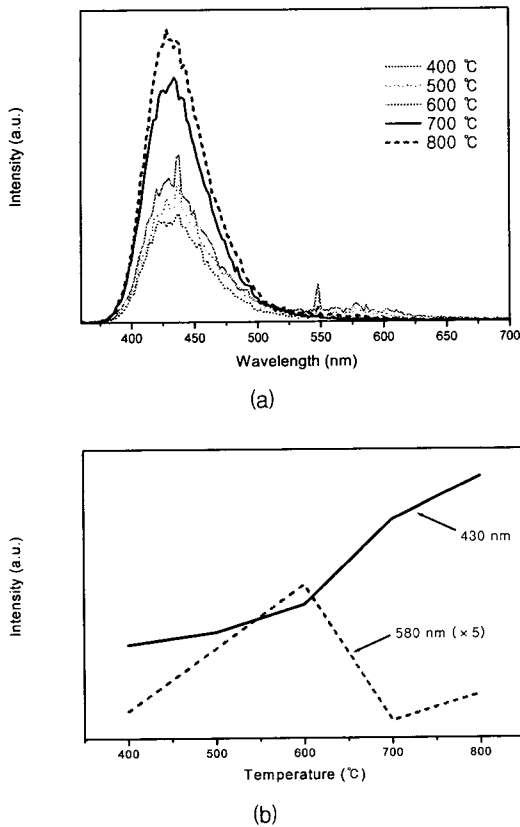


그림 2 어닐링 온도변화에 따른 실리콘 박막의 PL 스펙트럼.  
 Fig. 2 PL spectra from Si nanocrystals annealed at the various annealing temperatures. All samples were annealed in N<sub>2</sub> ambient for 10 minutes.

이 결과는 발광 메커니즘을 설명하는 간접적인 증거가 된다. 만약 그림 3의 청자색 발광이 Si/SiO<sub>2</sub> 계면이나 산화층 내에서의 결함에 기인한 것이라면 passivation에 의해 발광 세기가 감소해야 한다. 하지만 이 박막에서는 청색 발광은 오히려 현저한 증가를 보였다. 따라서 PLD로 형성된 실리콘 나노결정 박막의 청색 발광은 양자구속효과에 의한 것으로 사료된다. 반면, 그림 3의 삽입 그림을 보면 580 nm에 해당하는 황색 발광은 수소 passivation 후에 거의 사라졌다. 이 사실은, 앞선 어닐링 온도 변화 실험 결과와 비교해 볼 때 수소가 발광성 결함을 passivation 했기 때문으로 보이며, 이 박막에서의 황색 발광이 발광성 재결합 센터에 의한 것이라는 추측을 뒷받침할 수 있는 결과이다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 실리콘 나노결정 박막을 제작하였다. 발광 특성은 질소분위기에서 어닐링하였을 때 현저히 증가하였으며, 어닐링 온도를 400°C에서 800°C로 증가시키기에 따라 2.9 eV에 해당하는 청자색 발광은 증가하였고 2.1 eV에 해당하는 황색 발광은 감소하였다. 수소 passivation을 통해, 청자색 발광 세기가 현저히 증가한 반면 황색 발광은 passivation 후 사라졌다. 결과적으로, 이는 황색 발광은 발광성 재결합 센터에 기인하였으며, 청자색 발

광은 양자구속 효과에 의한 발광 현상임을 간접적으로 보여 준다. 즉, 어닐링 과정에서의 재결합 작용으로 양자구속효과를 유발하는 실리콘 나노결정의 수가 증가하고 발광성 결함 센터의 수는 감소한 결과로 보여 진다.

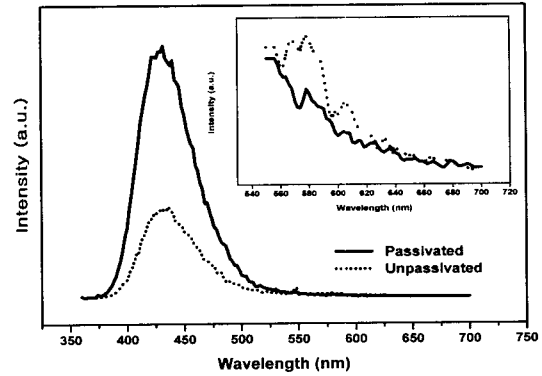


그림 3 600°C에서 어닐링한 실리콘 박막의 수소 passivation 전후의 PL 스펙트럼. (삽입 그림은 500nm 이상의 파장 영역을 확대하여 다시 그린 PL 스펙트럼)  
 Fig. 3 Room temperature PL spectra of Si samples after annealing at 600°C in N<sub>2</sub> for 10 minutes and after an additional annealing at 500°C in forming gas (95 % N<sub>2</sub> + 5 % H<sub>2</sub>) for 1 hr.

### 감사의 글

본 과제는 정보통신부의 정보통신기술기초연구지원 사업(정보통신연구진흥원)으로 수행한 연구결과임.

### 참 고 문 헌

- [1] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", *Appl. Phys. Lett.* 57, pp. 1046, 1990.
- [2] N. Koshida and H. Koyama, "Visible electro luminescence from porous silicon", *Appl. Phys. Lett.* 60, pp. 347, 1992.
- [3] S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba, G. Masini, S. La Monica, G. Maiello, and F. Ferrari, "Stable electro-luminescence from reverse biased n-type porous silicon-aluminum Schottky junction device", *Appl. Phys. Lett.* 68, pp. 2108, 1996.
- [4] G. Franzo, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, and A. Carnera, "Room-temperature electro-luminescence from Er-doped crystalline Si", *Appl. Phys. Lett.* 64, pp. 2235, 1994.
- [5] M. Matsuoka and S. Tohno, "Electro-luminescence of erbium-doped silicon films as grown by ion beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* 71, pp. 96, 1997.

- [6] L.S. Liao, X. M. Bao, X. Q. Zheng, N. S. Li, and N. B. Min, "Blue luminescence from Si<sup>+</sup>-implanted SiO<sub>2</sub> films thermally grown on crystalline silicon", Appl. Phys. Lett. 68 pp. 850, 1996.
- [7] W. Skorupa, R. A. Yankov, I. E. Tyschenko, H. Frob, T. Bohme, and K. Leo, "Room temperature, short-wavelength (400-500nm) photoluminescence from silicon-implanted silicon dioxide films", Appl. Phys. Lett. 68, pp. 2410, 1996.
- [8] Y. Q. Wang, T. P. Zhap, J. Liu, and G. G. Qin, "Near-ultraviolet and near-infrared electroluminescence from an indium-tin-oxide film/native Si oxide /p-Si structure", Appl. Phys. Lett. 74, pp. 3815, 1999.
- [9] J. Yuan and D. Haneman, "Visible electroluminescence from native SiO<sub>2</sub> on n-type Si substrates", J. Appl. Phys. 86, pp. 2358, 1999
- [10] L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, M. Sentis, "Photoluminescence of silicon nanocluster with reduced size dispersion produced by laser ablation", W. Marine, S. Giorgio, Journal of Applied Physics, Vol. 87, No. 8, pp. 3829, 2000
- [11] Y. Yamada, T. Orii, I. Umezu, S. Takeyama, T. Yoshida, " Optical Properties of Silicaon Nanocrystallites Prepared by Excimer Laser Ablation in Inert Gas", Japanease Journal of Appl. Physi. 35, pp. 1361, 1996.
- [12] L. N. Dinh, L.L. Chase, M. Ballooch, W.J. Siekhaus, F. Wooten, Physical Review, B 54, pp. 5029. 1996.
- [13] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma, and A. Polman, "Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>", Appl. Phys. Lett. 69, pp. 2033, 1996
- [14] S. Cheylan and R. G. Elliman, "The effect of ion dose and annealing ambient on room temperature photoluminescence from Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 148, pp.986, 1999
- [15] S. P. Withrow, C. W. White, A. Meldrum, J. D. Budai, D. M. Hembree, Jr., J. C. Barbour, "Effects of hydrogen in the annealing environment on photoluminescence from Si nanoparticles in SiO<sub>2</sub>", J. Appl. Phys. Vol. 86, pp. 396, 1999
- [16] 김종훈, 배상혁, 이상렬, "펄스레이저 증착법의 레이저 파장변화에 의한 실리콘 나노결정의 발광 특성 연구", 대한 전기학회, 춘계학술대회 논문집, pp. 411, 2000.
- [17] 김종훈, 전경아, 심은섭, 이상렬, "펄스레이저 증착법을 이용한 실리콘 박막의 청색 발광 특성 연구", 한국 전기 전자재료학회, 춘계학술대회 논문집, pp. 136, 2001
- [18] S. H. Bae, S. Y. Lee, W. S. Lee, S. I. Im, "Luminescence property of Si nanocrystallites on Si substrate fabricated by pulsed laser deposition" Optical Materials, Vol. 17, pp. 87, 2001
- [19] C.F. Lin, C. W. Liu, M.J.Chen, M. H. Lee, I. C. Lin, "Electroluminescence at Si band gap energy based on metal-oxide-silicon structures", Journal of Applied Physics, Vol. 87, pp.8793-8795, 2000
- [20] L. E. Brus, "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic tate" J. Chem. Phys, Vol. 80. p.4403, 1984

## 저 자 소 개



**전 경 아 (全京兒)**

1978년 2월 14일생. 2001년 연세대 기계 전자공학부 졸업. 2001년~현재 연세대 전기전자공학과 석사과정.

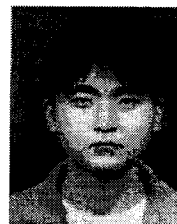
E-mail : elfeka@yonsei.ac.kr



**김 중 훈 (金鍾勳)**

1972년 5월 10일생. 2000년 연세대 기계 전자공학부 졸업. 2000년~현재 연세대 전기전자공학과 석사과정

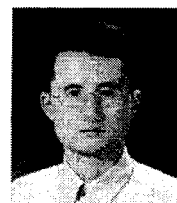
E-mail: chijeon@yonsei.ac.kr



**최 진 백 (崔鎭白)**

1974년 6월 5일생. 2001년 건국대 전기 전자공학부 졸업. 2001년~현재 연세대 전기전자공학과 석사과정

E-mail: hangcup@yonsei.ac.kr



**이 상 렬 (李相烈)**

1963년 9월 11일생. 1986년 연세대 전기공학과 졸업. 1990년 State Univ. of New York at Buffalo 졸업(MS). 1992년 State Univ. of New York at Buffalo 졸업(Ph.D.). 1993~1995년 한국 전자통신 연구소 선임연구원. 1995년~현재 연세대 전기전자공학과 부교수.

Tel:02-2123-2776, Fax:02-364-9770

E-Mail: sylee@yonsei.ac.kr