

Pulsed Laser Ablation으로 제작한 C₆₀ 및 Si 박막의
 광학적 특성 분석
 Optical Properties of Silicon Nanoparticles and C₆₀ Thin Films
 Prepared by Pulsed Laser Ablation

김민성
 M. S. Kim

Key Words : C₆₀, Si nanoparticles(실리콘 초미립자), pulsed laser ablation, thin film(박막), green emissions(녹색 발광), photoluminescence

Abstract : We have investigated the fabrication of Si nanoparticles and C₆₀ thin films by pulsed laser ablation. By atomic force microscopy(AFM), the laser-deposited C₆₀ thin film was verified to have surface far smoother than the surfaces of films produced by the conventional evaporation method. The Si deposited at a He atmosphere of 0.2 Torr was with about 60Å height of the Si nanoparticles, suggesting that it was uniformly deposited. We observed visible green emissions spectra in the Si/C₆₀ multilayer films after laser annealing. It is considered that this green emissions is occurred from SiC particles, which is produced reaction of Si nanoparticles with C₆₀ by laser annealing.

1. 서 론

일반적으로 광소자의 발광재료에는 InGaAs, AlGaAs 등이 사용되고 있다. 새로운 광소자를 개발하기 위한 발광재료의 연구가 활발하게 진행되고 있다. C₆₀(Fullerene)을 기초로 한 새로운 발광소자를 개발하기 위해서 다양한 재료와 C₆₀ 박막 등 혼합형성에 대한 연구¹⁾와 광·전자소자용 발광 Silicon계 재료의 연구가 이루어지고 있다. C₆₀을 주된 재료로 하고 소량의 Si를 투입 혼합함으로써 가시영역에서 발광현상에 대한 보고가 있다.

또한, Pulsed laser ablation(PLA)법에 의한 Si 초미립자로부터의 강한 가시발광현상²⁾이 보고된 이후 광학적 특성이 여러 방면에서 주목을 받고 있다. PLA법은 Si 초미립자 제작에 널리 이용되고 있으며, 펄스 가스분위기 중³⁾ 또는 일정 압력의 가스 분위기에서 laser ablation하는 방법이 있다. Si 입자의 nano size의 입자 제어 가능성 및 입자크기 제어가 물리·화학적인 mechanism으로 해석한 보고도 있다⁴⁾.

Si 초미립자로부터의 가시발광현상이 보고된 이후, 광학적 특성이 여러 방면에 있어서 주목을 받고 있지만 발광재료로 실용되지 못하고 있는 실정이다. 또한, 신물질인 C₆₀의 물질고유의 물리적·화학적 성질을 알아내고 응용하기 위한 양질의 C₆₀ 박막 제작은 광·전자소자 등의 활용에 매우 중요하다.

본 연구는 PLA법에 의한 C₆₀ 박막제작과 Si 초미립자 형성과정을 밝히고, 또한 신물질인 C₆₀와 Si 초미립자와의 레이저 반응에 의한 새로운 기능의 발광재료의 제작가능성을 검토하였다.

2. 실험

본 실험은 KrF 엑시머 레이저(248 nm)를 이용한 그림 1과 같은 펄스 레이저 증착장치를 사용하였다. KrF 엑시머 레이저를 석영창을 통해서 챔버 내에 유도하고 타겟에 집광시켰다. C₆₀ 박막 제작 시 펄스 레이저의 주파수와 에너지 밀도는 1~10 Hz, 20~250 mJ/cm² 로 하고, C₆₀ 타겟은 99.8% 이상으로 정제된 C₆₀의 분말을 사용하였다. 기판은 실리콘(111)과 석영 glass를 사용하고, 박막 제작은 실온에서 압력 3 mTorr의 He 분위기에서 수행하였다.

접수일 : 2005년 9월 13일
 김민성(책임저자) : 동명정보대학교 정보통신공학과
 E-mail : minsung@tit.ac.kr Tel. 051-610-8378

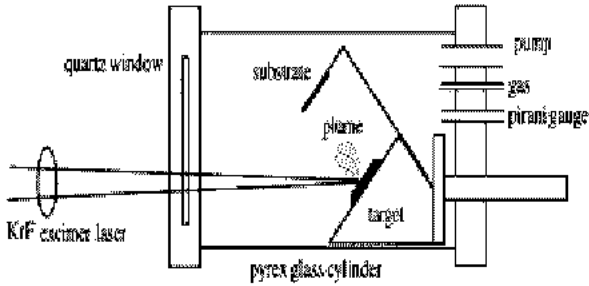


Fig. 1 Schematic illustration of pulsed laser ablation chamber

Si 초미립자 제작을 위한 Si 타겟은 Si 표면의 산화막과 흡착된 불순물 제거를 위해 수소 terminate 처리를 한 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. Si 증착 조건은 레이저(주파수 : 1~5 Hz, 에너지 밀도 : 약 4~8 J/cm²)를 압력 1×10⁻⁶~20 Torr의 He 분위기 중에서 조사하여 실온의 기판 위에 증착하였다. 기판은 수소 terminate 처리한 실리콘 웨이퍼와 원자층 step(4 Å)을 가지는 초평탄한 사파이어 기판(R면)⁵ 및 석영 glass 를 사용하였다. PLA법에 의한 C₆₀와 Si 초미립자의 다층박막 제작은 in-situ에서 Si 과 C₆₀ 박막을 순차적으로 증착하여 다층박막을 형성하였다. 형성한 다층박막을 laser 반응을 시키기 위해 약 40~200 mJ/cm²의 에너지밀도에서 laser annealing 처리를 하였다. AFM, FE-SEM에 의한 Si 초미립자, C₆₀ 박막 및 다층박막들의 입자크기 및 표면구조 분석과 내부구조 분석에는 구조해석에 널리 이용되는 마이크로 라만 분광법으로 분석하였다.

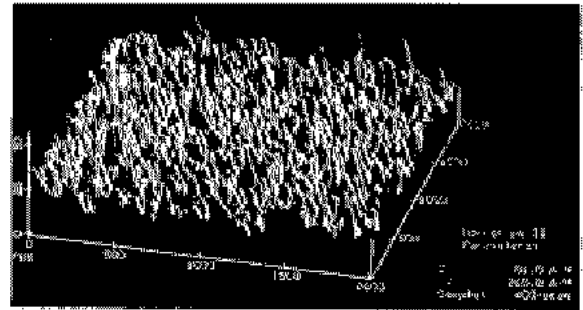
또한, 광 특성을 살펴보기 위해 UV-VIS 흡수 분석법 및 Photoluminescence(PL) 측정을 하였다. PL 측정에서는 여기광원으로서는 325 nm의 He-Cd 레이저(11 mW, beam 직경 2 mm)를 사용하고, 350~700 nm의 범위에서 실온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

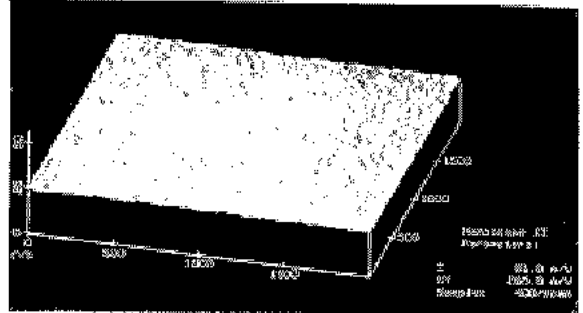
3.1 C₆₀ 박막제작

C₆₀의 광전소자에 응용하기 위해서는 박막표면의 morphology 제어가 중요하다. PLA법에 의한 C₆₀ 박막제작에서 엑시머 레이저의 높은 에너지밀도에 의해서 C₆₀은 쉽게 광 분해되어 C₆₀ 분자 특성을 쉽게 잃어 버린다. 그림 2(b)는 PLA법에 의해 제작한 C₆₀ 박막으로 레이저 에너지밀도가 40 mJ/cm²에서 제작한 박막의 AFM 사진이다. 표면거칠기(Roughness of

Meter Square : RMS)값이 0.38 nm로 그림 2(a)의 진공증착에서 제작한 박막보다도 평탄한 박막표면을 가진다. 에너지밀도 40 mJ/cm²에서 제작한 C₆₀ 박막의 UV-VIS 흡수 스펙트럼 분석한 결과, 엑시머 레이저의 에너지밀도에 의해 손상되지 않고 C₆₀ 분자 고유의 특성을 유지하는 박막을 제작 가능함을 보고하였다⁶⁾. PLA법에 의해 제작된 C₆₀ 박막은 원자레벨의 평탄한 박막으로 다양한 특성 분석에 사용 가능하다.



(a)



(b)

Fig. 2 AFM image(image size: 2μm × 2μm) of the C₆₀ Films (a)the vacuum evaporated film, (b)the film deposited at laser energy fluence of 40 mJ/cm²)

3.2 Si 초미립자 제작

원자층 step(4 Å)을 가지는 초평탄한 사파이어 기판 위에 형성된 Si 입자는 사파이어 기판의 평탄성으로 AFM에 의해 입자의 크기와 형상을 측정할 수 있으며, 다양한 조건 하에서 Si 초미립자가 사파이어 기판 위에 증착된 Si 입자의 형성과정을 알 수 있다.

Si 초미립자의 입자의 크기가 He 가스 분위기에 따른 의존성을 알아보기 위해 PLA법에 의해서 다양한 He 가스압(0.01~20 Torr) 범위의 분위기에서 Si 초미립자를 제작하였다.

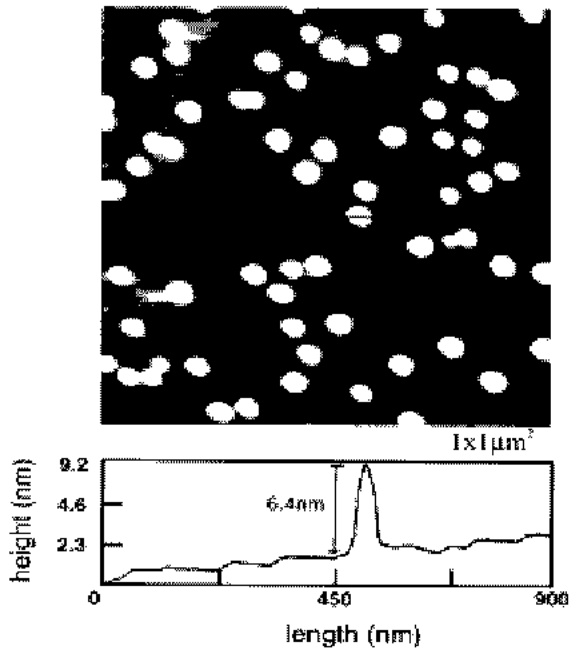


Fig. 3 AFM image of Si nanoparticles deposited on R-plane sapphire substrate at 0.2 Torr He atmosphere.

각각의 He 가스압력에서 제작한 Si 입자를 AFM 측정하여 형상을 살펴보았다. 그림 3은 초평탄한 사파이어 기판 위에 0.2 Torr의 He 분위기 중에 5초간 증착시킨 Si 초미립자의 AFM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) 사진이다. 그림 3에서 보는바와 같이 0.2 Torr에서 제작한 Si의 평균입자 높이가 약 $60 \pm 10 \text{ \AA}$, 직경이 약 600 \AA 정도로 형상이 균일하게 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한 Si 입자의 평균높이 분포의 그 결과를 면적 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 내에서 약 50~200개를 Si 입자의 평균높이를 측정하여 그림 4에 나타내었다. Log-normal 관수를 이용하여 통계적⁷⁾으로 구한 결과, Si 입자의 평균높이가 $70 \pm 10 \text{ \AA}$ 로 가우시안 분포를 가지는 Si 입자의 균일함을 확인하였다.

또한, 각각의 He 압력 하에서 제작한 Si particle에 대한 평균입자의 높이가 0.01 Torr에서 약 20 \AA , 1 Torr에서는 100 \AA 정도의 크기로 He 압력이 증가함에 따라서 Si particle의 크기가 비례하여 커져 감을 알 수 있었다. 따라서 Si particle의 입자크기를 증착 시 He 가스 압력을 변화시켜 nano meter 크기로 조절이 가능하다.

사파이어 기판 위에 0.2 Torr의 He 압력 분위기에서 1 Hz로 10분간 Si 초미립자를 증착한 박막을 AFM으로 측정한 결과, 증착된 Si 박막의 RMS는 약 0.2 nm로 평탄한 박막이었다. 또한, 석영 glass기

판 위에 증착한 Si 박막도 거의 같은 결과를 얻을 수 있었다.

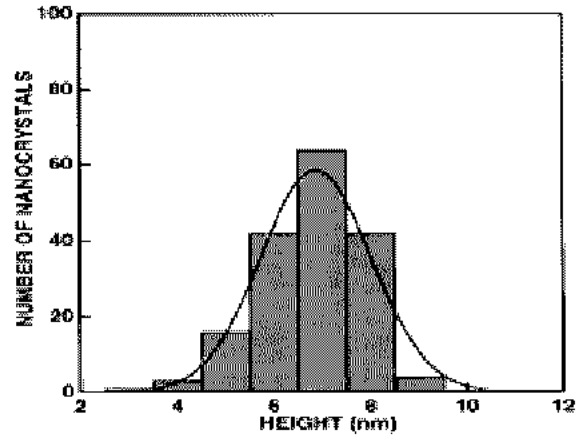


Fig. 4 Distribution of average height of Si nanoparticles deposited at 0.2 Torr He atmosphere

3.3 Si 초미립자와 C₆₀ 다층박막 제작

레이저 에너지 밀도가 40 mJ/cm^2 에서 제작되는 C₆₀ 박막은 C₆₀ 분자의 고유한 물리적·화학적 성질을 유지하고 있으며, RMS가 0.3 nm 정도의 평탄화된 박막이 제작 가능하다. PLA법에 의한 He 분위기에서 Si 입자의 크기 제어가 가능한 Si 초미립자 제작을 하고, 또한 C₆₀ 박막제작으로 Si과 C₆₀ 박막을 in-situ로 순차적인 반복적으로 증착함으로써 Si/C₆₀ 다층박막을 제작할 수 있다.

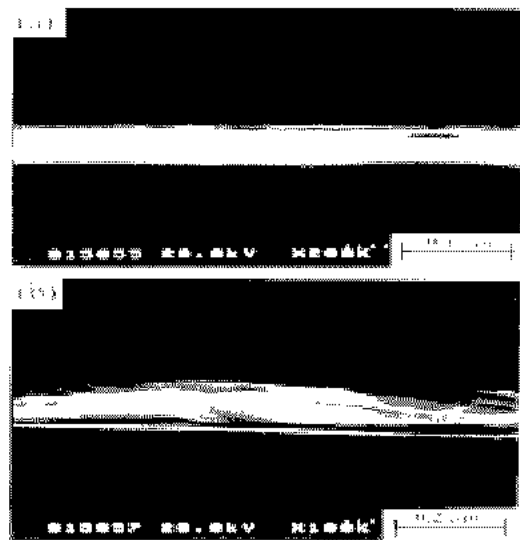


Fig. 5 FE-SEM image of [Si/C₆₀] n multi-layer film (a) without annealing and (b) with laser annealing

그림 5(a)는 Si/C₆₀ 다층박막을 제작하여 FE-SEM 측정에 의한 [Si/C₆₀] n의 다층박막 구조를 확인한 FE-SEM 사진이다. 이 다층박막은 석영 glass 기판 위에 Si을 약 60Å, C₆₀을 약 60Å정도로 교대로 8주기 (17 layer) 증착하여 박막을 제작하였으며, DeK Tak로 박막두께를 측정한 결과 1200~1500Å 정도이었다. 그림 5(a)의 박막두께와 다층박막의 SEM 사진에서 비교 검토한 결과 다층박막 구조가 거의 17 layer의 구조로 되어 있음을 확인하였다. 이 박막을 laser annealing (200 mJ/cm², 20 pulse) 처리한 후 FE-SEM으로 관찰한 결과, 그림 3(b)와 같이 다층막 구조가 깨져 있음을 알 수 있었다. 이러한 다층박막의 광특성을 살펴보기위해 라만 산란 분광법과 UV-VIS 흡수 분석 실험을 하였다.

3.4 라만 산란 분광법과 UV-VIS 흡수 분석법에 의한 구조해석

Si 및 탄소재료 등의 내부구조 해석에는 라만 분광법이 극히 유효하며 [Si/C₆₀] n의 다층박막의 구조특성을 마이크로 라만 분광법으로 구조해석을 하였다.

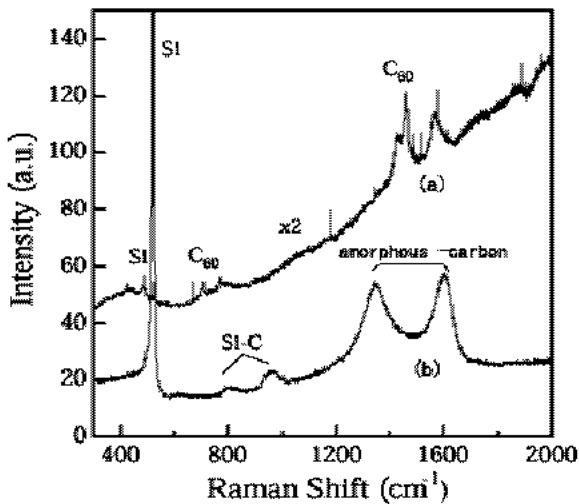


Fig. 6 Micro-Raman spectra of [Si/C₆₀] n, (a) without annealing (b) with laser annealing multi-layer film

그림 6은 [Si/C₆₀] n의 다층박막의 마이크로 라만 분광 스펙트럼이다. 그림 6(a)에서 보는바와 같이 laser annealing 처리 전의 [Si/C₆₀] n 다층박막에서 Si와 C₆₀에 기인하는 라만 진동모드를 나타내었다. Si와 C₆₀의 물성특성이 그대로 나타나고 있다. 그림 6(b)에서 laser annealing 처리 후의 라만 분광 스펙

트럼은 513 cm⁻¹, 700~900 cm⁻¹, 1300~1700 cm⁻¹ 영역에서 각 모드에 해당하는 Si-Si, Si-C, C-C 결합에 따른 라만 진동모드의 피크를 나타내었다. 특히, 513 cm⁻¹의 강한 피크는 Si에 기인하는 피크이다. 라만 분광법 측정결과로부터 [Si/C₆₀] n의 다층박막이 laser annealing에 의해서 Si 초미립자의 결정화가 촉진되며, C₆₀ 분자는 높은 레이저 에너지밀도에 의해 분해되어 amorphous carbon화가 됨과 함께 Si 및 C₆₀가 레이저 반응에 의해 Si-C (700~900 cm⁻¹) 결합이 일어났다고 사려 된다.

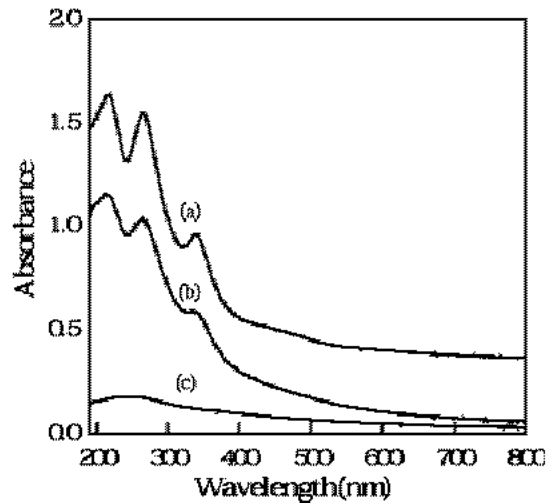


Fig. 7 UV-VIS absorption spectra of [Si/C₆₀] n multi-layer film (a) without annealing, (b) with thermal annealing in vacuum($\sim \times 10^{-6}$ Torr, 600°C, 1 h) and (c) with laser annealing

그림 7은 [Si/C₆₀] n 다층박막의 UV-VIS 흡수 스펙트럼이다. 그림 7(a)는 annealing 처리하기 전의 [Si/C₆₀] n 다층박막의 스펙트럼으로 C₆₀ 분자의 고유한 성질의 특징적인 4개의 피크로 217 nm, 266 nm, 339 nm, 433 nm에서 나타내고 있으며, 이는 다층박막 제작 시 C₆₀ 분자가 손상되지 않았음을 의미한다. 그러나 이 다층박막 중에서 Si의 UV 흡수 변화는 알 수 없었다.

다층박막의 진공상태에서 약 600°C에서 1시간 열처리 한 경우에는 그림 7(b)에서와 같이 다층박막에서 C₆₀ 분자 스펙트럼의 강도가 약간 약해져 있다. 그리고 laser annealing 처리 후의 스펙트럼에서는 C₆₀ 분자의 고유한 피크가 나타나지 않아 박막중의 C₆₀가 레이저 반응에 의해 광분해 일어났음을 알 수 있다.

3.5 Photoluminescence 측정에 따른 광 특성

그림 8은 [Si/C₆₀] n 다층박막의 laser annealing 처리 전·후의 실온에서 측정된 PL 스펙트럼이다.

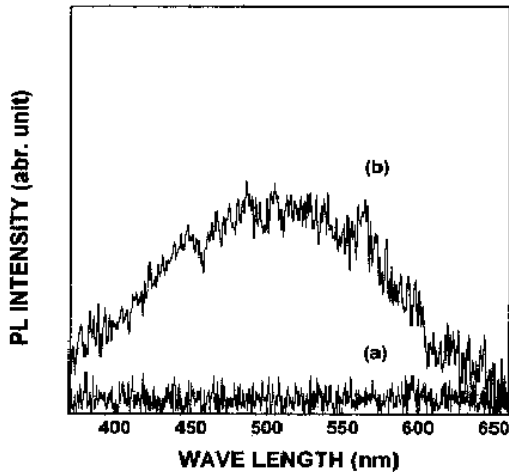


Fig. 8 Room-temperature PL spectra from [Si/C₆₀]n multi-layer film (a)without annealing, (b) with laser annealing

Laser annealing 처리전의 박막에서 육안으로 약한 적색 발광이 관측되었지만, laser annealing 처리 후의 박막에서 실온에서 400~650 nm (약 1.8~3 eV : 중심최대 피크는 약 2.6 eV)의 녹색영역의 PL 피크를 나타냈다. 또한 육안으로 강한 녹색발광이 확인되었다. 이 녹색발광은 Si 초미립자, SiC 계 초미립자 및 carbon계의 미립자 등 여러 가지의 발광현상으로 해석할 수 있다.

C₆₀와 Carbon계의 발광현상을 비교하기 위해서 C₆₀ 대신에 동일한 조건하에서 HOPG로 [Si/C (graphite)] n(n=17) 다층박막을 제작하여 실온에서 PL 측정을 하였다. 그러나 이 다층박막에서는 laser annealing 전, 후에서 발광현상은 나타나지 않았다. 일반적으로 보고된 C₆₀ 박막의 경우 PL의 photon energy는 가시광선영역을 포함하는 약 1~1.8 eV에서 발광한다⁸⁾. Si 초미립자는 주로 적색발광(약 1.5~2 eV) 하는 것으로 보고되고 있으며, 발광원으로서 SiO₂, amorphous SiC 또는 porous Si 미립자의 입자크기, 흡수에 따른 band gap의 관계 및 입자크기와 발광 energy peak의 quantum size 효과⁹⁾ 등으로 발광현상을 설명하고 있으나, 아직 가시발광의 mechanism은 확실하지 않다. 또한, Si의 녹색발광(약 2.7 eV)에 대해서는 SiOx를 출발재료로 하는 시료나 열산화 된 porous Si의 격자결함에 의한 발광현상으로 적색발광과는 다른 발광원으로 보고되

고 있다¹⁰⁾.

SiC에 의한 SiC 가시발광현상은 주로 녹색발광으로 약 2.2~3.2 eV (중심 : 2.8 eV)이다. 6H-SiC 결정을 HF 처리를 한 porous SiC의 경우는 band gap (2.86 eV)이하에 위치하는 중심 피크가 2.6~2.7 eV로 관측되고 있다¹¹⁾.

다층박막의 laser annealing 처리 후의 라만 흡수 스펙트럼 분석을 통해 Si-C (700~900 cm⁻¹) 결합 진동 mode가 나타나는 것은 Si/C₆₀가 레이저 반응에 의해 SiC 미립자가 형성되는 것으로 분석된다. PL 측정결과 400~650 nm (약 1.8~3 eV : 중심최대 피크는 약 2.6 eV)의 실온에서 강한 녹색가시발광 현상은 SiC 계 초미립자에 의한 것으로 사려 된다.

4. 결 론

PLA법에 의해서 제작된 C₆₀ 박막, Si 초미립자 제작에 대한 특성 분석은 다양한 실험을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. PLA법에 의한 C₆₀ 박막제작은 레이저 에너지 밀도에 의해 쉽게 손상되어 박막형성이 어렵다. 40 mJ/cm²에서 제작된 C₆₀ 박막은 C₆₀ 분자의 고유한 특성을 유지하며, AFM에서 표면거칠기 (RMS) 값이 0.38 nm 원자레벨의 초평탄한 박막제작이 가능하였다.
2. Si 초미립자 제작에서 다양한 He 가스압력 조절을 통해 Si 초미립자의 크기 제어가 가능하다. He 0.2 Torr 압력 하에서 증착시킨 Si 초미립자는 사파이어 기관위의 Si 초미립자의 평균입자 높이가 약 60 Å 정도로 균일하게 형성 가능하였다.
3. C₆₀ 박막과 Si 초미립자의 in-situ 제작을 통한 Si/C₆₀의 순차적인 다층박막형성으로 C₆₀ 분자의 고유한 특성을 유지하는 [Si/C₆₀] n 다층박막 제작이 가능하였다.
4. [Si/C₆₀] n 다층박막을 laser annealing 처리한 후 라만 분광 분석결과, 레이저 반응에 의해 Si 초미립자의 결정화가 촉진되며, C₆₀ 분자는 광분해되어 amorphous carbon화가 됨과 함께 Si과 C₆₀가 Si-C(700~900 cm⁻¹) 결합이 일어나는 것으로 분석된다.
5. [Si/C₆₀] n 다층박막의 laser annealing 후 실온에서의 PL 측정결과 400~650 nm (약 1.8~3 eV : 중심최대 피크는 약 2.6 eV)의 영역에서 강한 녹색가시발광 현상을 관찰하였다. 이 녹색가시발광원은 SiC 초미립자에 의한 발광현상으로 사려 된다.

후 기

본 연구는 2002학년도 동명정보대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. C. Wen, N. Minami., 1997, "Unusually broad and intense photoluminescence from morphologically modified C₆₀ films," *Synth. Met.*, 86(1/3), pp. 2301~2304.
2. Y. Yamada, T. Orii, I. Umezu, S. Takeyama and T. Yoshida, 1996, "Optical properties of silicon nanocrystallites prepared by excimer laser ablation in inert gas," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35(2B), pp. 1361~1365.
3. E. Werwa, A. A. Seraphin, I. A. Chiu, Chuxin Zhou and K. D. Kolenbrander, 1994, "Synthesis and processing of silicon nanocrystallites using a pulsed laser ablation supersonic expansion method," *Appl. Phys. Lett.*, 64(14), pp. 1821~1823.
4. T. Yoshida, S. Takeyama, Y. Yamada, and K. Mutoh, 1996, "Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas," *Appl. Phys. Lett.*, 68(13), pp. 1772~1774.
5. M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi and H. Koinuma, 1995, "Atomic-scale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high-quality thin-film fabrication," *Appl. Phys. Lett.*, 67(18), pp. 2615~2617.
6. H. Koinuma, M. S. Kim, T. Asakawa and M. Yoshimoto, 1996, "Pulsed Laser Processing of Carbon and Silicon Clusters and Thin Films," *Fullerene Science & Technology*, 4(3), pp. 59~612.
7. K. Tsunetomo, A. Kawabuchi, H. Kitayama, Y. Osaka and H. Nasu, 1990, "Quantum size effect and HRTEM observation of CdSe microcrystallites doped into SiO₂-Glass films prepared by Rf-Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29(11), pp. 2481~2489.
8. H. Habuchi, et. al., 6th. Fullerene Symp., 1992, proc. 29(11), p.194.
9. H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki and T. Nakagiri, 1990, "Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles," *Appl. Phys. Lett.*, 56(24), pp. 2379~2380.
10. L. Tsybeskov, Ju. V. Vandyshev and P. M. Fauchet, 1994, "Blue emission in porous silicon Oxygen-related photoluminescence," *Phys. Rev.*, B49, pp. 7821~7824.
11. H. Mimura, T. Matsumoto and Y. Kanemitsu, 1994, "Blue electroluminescence from porous silicon carbide," *Appl. Phys. Lett.*, 65(26), pp. 3350~3352.