

실리콘과 탄소 동시 스퍼터링에 의한 실리콘 양자점 초격자 박막 제조 및 특성 분석

김현종*** · 문지현*** · 조준식* · 박상현* · 윤경훈* · 송진수* · 오병성** · 이정철*†

*한국에너지기술연구원 태양광연구단, **충남대학교 물리학과

Fabrication and Characterization of Si Quantum Dots in a Superlattice by Si/C Co-Sputtering

Hyun Jong Kim***, Jihyun Moon***, Jun Sik Cho*, Sang Hyun Park*, Kyung Hoon Yoon*,
Jinsoo Song*, Byungsung O** and Jeong Chul Lee*†

*Photovoltaic Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

**Department of Physics, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(2010년 5월 17일 접수 : 2010년 5월 28일 최종수정 : 2010년 5월 29일 채택)

Abstract Silicon quantum dots (Si QDs) in a superlattice for high efficiency tandem solar cells were fabricated by magnetron rf sputtering and their characteristics were investigated. SiC/Si_{1-x}C_x superlattices were deposited by co-sputtering of Si and C targets and annealed at 1000°C for 20 minutes in a nitrogen atmosphere. The Si QDs in Si-rich layers were verified by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction. The size of the QDs was observed to be 3-6 nm through high resolution TEM. Some crystal Si and -SiC peaks were clearly observed in the grazing incident X-ray diffractogram. Raman spectroscopy in the annealed sample showed a sharp peak at 516 cm⁻¹ which is an indication of Si QDs. Based on the Raman shift the size of the QD was estimated to be 4-6 nm. The volume fraction of Si crystals was calculated to be about 33%. The change of the FT-IR absorption spectrum from a Gaussian shape to a Lorentzian shape also confirmed the phase transition from an amorphous phase before annealing to a crystalline phase after annealing. The optical absorption coefficient also decreased, but the optical band gap increased from 1.5 eV to 2.1 eV after annealing. Therefore, it is expected that the optical energy gap of the QDs can be controlled with growth and annealing conditions.

Key words quantum dots, superlattice, silicon, silicon carbide, solar cells.

1. 서 론

태양전지 관련 연구가 궁극적으로 추구하는 방향은 크게 저가화와 고효율화라고 할 수 있다. 결정질 실리콘 태양전지의 경우 고가의 결정질 실리콘 웨이퍼를 사용하기에 저가화에 어려움을 보이고 있다. 박막 태양전지의 경우 아직 변환 효율이 결정질 실리콘 태양전지에 비해 낮으며 상용화를 위해서는 고정밀도, 고가의 진공 증착 장비가 필요한 점이 문제로 남아있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 양자점을 활용한 다중접합 태양전지, multiple exciton generation, 핫 캐리어 (hot carrier) 태양전지 등 제 3세대 태양전지가 전 세계적으로 연구되고 있다.¹⁾ 그 중에도 Si 양자점 다중접합

태양전지의 경우 Si를 주소재로 하여 단일접합 또는 이중접합으로 태양전지를 제작할 경우 이론적 최대 효율이 각각 약 42.5%, 47.5%로 알려져 있다. 하지만 현재 많은 연구가 이루어진 Si₃N₄,²⁾ SiO₂³⁾ 등의 유전체를 장벽층으로 사용하는 양자점 태양전지의 경우 각각의 유전체의 광학적 밴드갭이 각각 5.3 eV, 8.0 eV로 매우 높은 편이기에 이에 따른 양자점 전위 장벽 때문에 태양전지 실현에 어려움이 있다.

따라서 본 연구에서는 에너지 갭이 작은 SiC (에너지 갭 2.5 eV)⁴⁾를 이용하여 동시 스퍼터링 방식으로 초격자 박막을 성장하고 열처리로 양자점 층을 형성시켰다. 이렇게 성장시킨 양자점 층에 대하여 transmission electron microscopy (TEM)와 x-ray diffraction (XRD)을 이용하여 구조적 특성을 분석하고 optical absorption, Raman spectroscopy 등을 이용하여 광학적 특성을 분석하였다.

†Corresponding author

E-Mail : jclee@kier.re.kr (J. C. Lee)

2. 실험 방법

SiC/Si_{1-x}C_x 초격자 박막 증착을 위하여 20 × 20 mm 석영 (quartz) 기판과 (100) p-형 Si 웨이퍼를 사용하였다. 먼저 석영 기판과 웨이퍼 표면에 이물질을 제거하기 위하여 10 분 정도 초음파 세척을 하였다. 이후 아세톤에 넣어 hot-plate 위에서 10 분정도 가열한 다음 초음파 세척을 하고 이후 메탄올에 넣어 초음파 세척을 하였다. 마지막으로 탈이온수를 이용하여 세정한 다음 고순도 질소(99.999%)를 불어 건조시켰다. Si 웨이퍼의 경우에는 5% HF 용액에 1분간 담가서 자연 산화막을 제거한 후 사용하였다.

증착을 위한 co-sputtering 장치에는 Si와 C 두 개의 마그네틱 건을 장착하였다. 각각의 건에 rf power와 증착 시간을 프로그램으로 자동제어 할 수 있게 설계하였으며 CH₄와 Ar 가스와 함께 반응실로 주입시킬 수 있게 설계하여 Si와 C의 조성을 제어할 수 있게 하였다.

Si_{1-x}C_x에서 조성비 x를 알아보기 위해 Si target power를 200 W로 고정을 시킨 후 C target power를 0~400 W까지 변화를 시켜 단위 박막을 제작하였다. C target power에 따른 x의 조성비를 Auger electron spectroscopy (AES)로 확인하였다.⁵⁾ 이를 바탕으로 stoichiometric SiC (S-SiC)층 성장에는 Si target은 200 W, C target은 400 W (x~0.44)로 하였다. Si-rich SiC (SiR-SiC) 층 성장에는 각각의 power를 200 W(Si)와 50 W(C)를 사용하여 x~0.10의 초격자 박

막을 증착하였다.

박막 증착 동안 Ar 유량은 30 sccm, 증착압력 5 mTorr, 기판온도는 200°C로 일정하게 유지하였다. 프로그램을 통해 각 층의 증착시간은 5분으로 제어하고 총 20층의 박막을 연속적으로 증착하였다. 이렇게 성장한 초격자 박막을 석영 전기로를 이용하여 1000°C에서 약 20분 동안 고순도 질소 분위기에 열처리를 하였다.

초격자 박막 내의 양자점 크기와 분포밀도를 확인하기 위해 high resolution transmission electron microscopy (HRTEM)을 측정하였으며 열처리에 따른 Si 양자점과 matrix의 형성을 확인하기 위해 grazing incident X-ray diffraction (GIXRD)를 분석하였다. Fourier transform infrared spectroscopy (FT IR) 장치를 이용하여 Si-C 결합구조를 분석하였고 분자 구조와 실리콘 결정 체적 분율을 알아보기 위해 Raman 측정을 하였다. 박막의 광학적 밴드갭과 흡수계수를 알아보기 위해 UV-VIS-NIR spectrometer를 사용하여 300~1400 nm 파장 범위에서 광흡수를 측정하였다. 또한 AES를 이용하여 박막의 깊이에 따른 Si와 C의 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 초격자 박막의 열처리 전 TEM 단면 사진이다. 각 층 사이의 서로 다른 밀도 때문에 S-SiC 층은 어둡게 보이고, SiR-SiC 층은 밝게 보인다. S-SiC 층의

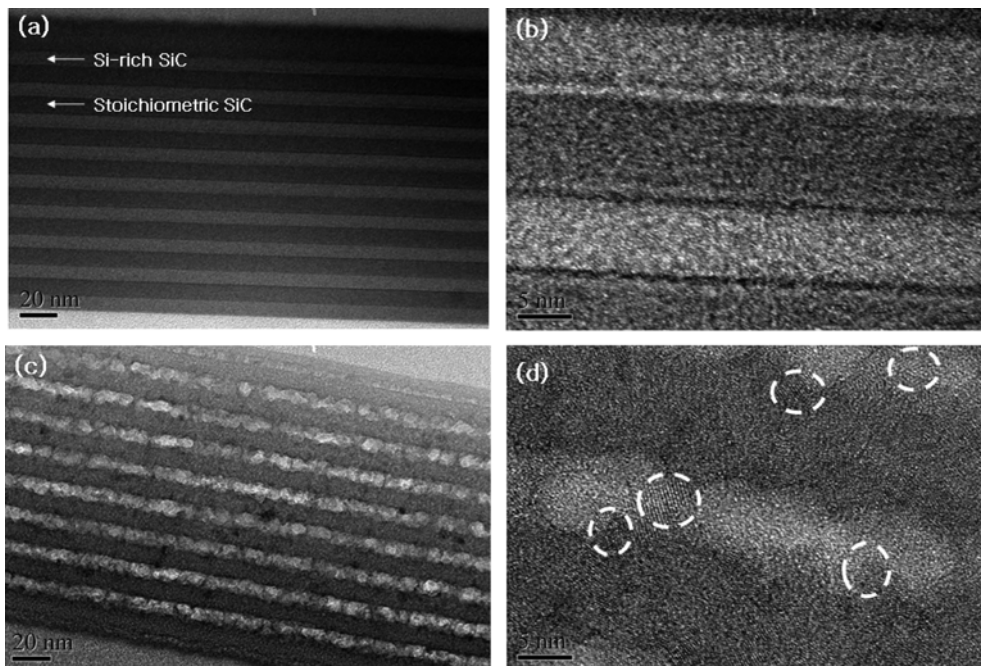


Fig. 1. HRTEM images of SiC/Si_{0.72}C_{0.28} superlattice. (a) low magnification image and (b) high magnification image of as-deposited sample and (c) low magnification image and (d) high magnification image of annealed sample.

두께는 9~10 nm이며, SiR-SiC 층의 두께는 7~8 nm이었다. 전체 박막의 두께는 약 180 nm로 총 20층을 증착하였다. 사진에서 보면 각층 구조가 선명하고 경계면이 뚜렷하다. Fig. 1(b)는 열처리 전 초격자 박막의 고배율 TEM 단면사진이다. 이 사진에서는 Fig. 1(d)와는 달리 격자무늬가 관찰되지 않는데 이는 비정질 상태를 나타내는 것이다. Fig. 1(c)는 초격자 박막을 1000°C에서 20분간 열처리한 후의 TEM 단면 사진이다. S-SiC 층의 두께는 11~12 nm이며 SiR-SiC 층의 두께는 약 7 nm임을 알 수 있다. 열처리 후 경계면이 울퉁불퉁해지고 거칠어진 것을 볼 수 있다. Fig. 1(d)는 열처리 후 초격자 박막의 고배율 TEM 단면 사진이다. 결정질을 나타내는 격자 무늬를 관찰할 수 있으며 따라서 3~6 nm의 양자점이 생성된 것을 알 수 있다.

Fig. 2은 초격자 박막의 열처리 전과 열처리 후의 X선 회절 스펙트럼이다. 열처리 후에는 실리콘 결정의 피크를 $2\theta = 28.4^\circ$, 47.3° , 및 56.2° 에서 볼 수 있는데 이는 각각 Si의 (111), (220) 및 (311)에 해당한다. 또한 β -SiC의 (111) 피크 및 (220) 피크도 확인할 수 있다. 열처리 전 초격자 박막의 스펙트럼에서는 뚜렷한 피크는 볼 수 없고 작은 각도에서의 넓은 밴드만 볼 수 있기에 비정질 상태로 존재하는 것을 알 수 있다. 따라서 열처리 전에는 비정질이었으나 열처리 이후 Si 결정 및 SiC 결정이 성장되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 초격자 박막의 열처리 전과 열처리 후의 Raman 스펙트럼이다. 열처리 전 박막에서는 480 cm^{-1} 근처에 비대칭적이며 반치폭이 큰 피크를 볼 수 있는데 이는 비정질 실리콘의 transverse optical (TO) mode를 나타낸다.⁶⁾ 열처리 후 박막에서는 516 cm^{-1} 에서 날카로운 피크가 나타나는데 이는 Si 양자점의 특징이다.⁷⁾ 실리콘 벌크의

Raman 피크는 520 cm^{-1} 에서 나타나는데 이보다 낮은 피크를 갖는 이유는 입자의 크기와 나노 구조에 따른 박막의 스트레스 때문이다.⁸⁾ 이러한 Raman 피크의 낮은 주파수로의 이동 정도는 Si 양자점의 크기와 밀접한 관계가 있어 피크의 이동이 $\Delta\omega \sim 4\text{ cm}^{-1}$ 일 때 양자점의 크기가 4~6 nm로 보고한 바가 있다.⁹⁾ TEM 영상에서도 양자점의 크기가 이와 비슷한 것을 확인할 수 있다.

이러한 Raman 스펙트럼을 이용하면 실리콘 결정 체적 분율(CF)을 구할 수 있다.

$$CF = A_{TO,cr} / (A_{TO,am} + A_{TO,cr}) \quad (1)$$

이 식에서 $A_{TO,cr}$ 은 결정질 Si에 해당하는 TO mode의 면적이고, $A_{TO,am}$ 은 비정질 Si에 해당하는 TO mode의 면적이다. 열처리 후 박막의 실리콘 결정 체적 분율을 계산한 결과 약 33%가 나왔다. 다른 문헌에 의하면 실리콘

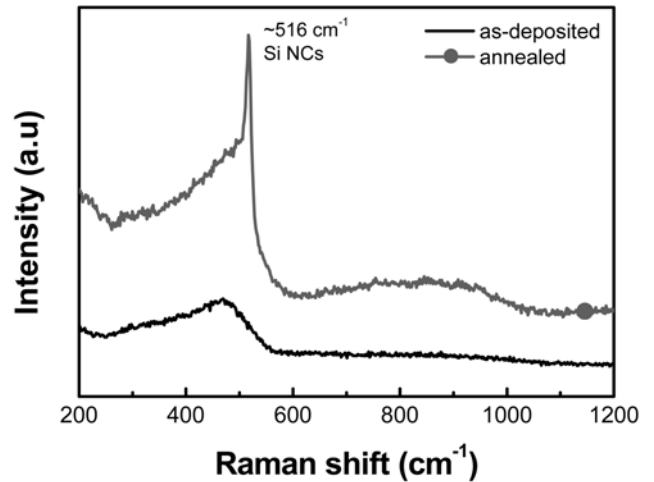


Fig. 3. Raman spectra of as-deposited and post-annealed SiC/Si_{0.72}C_{0.28} superlattice.

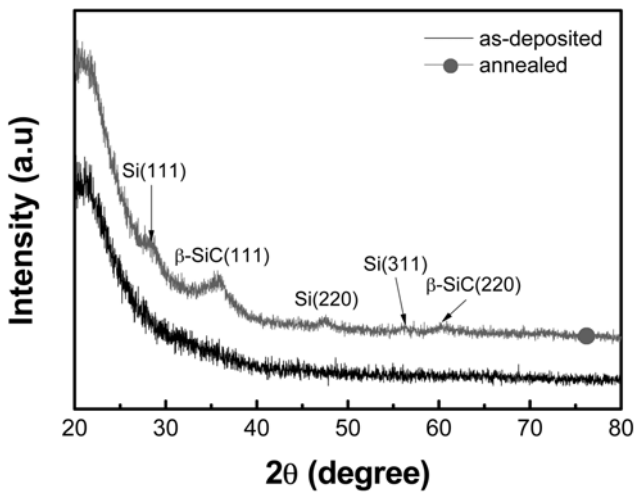


Fig. 2. The GIXRD spectra of as-deposited and post-annealed SiC/Si_{0.72}C_{0.28} superlattice.

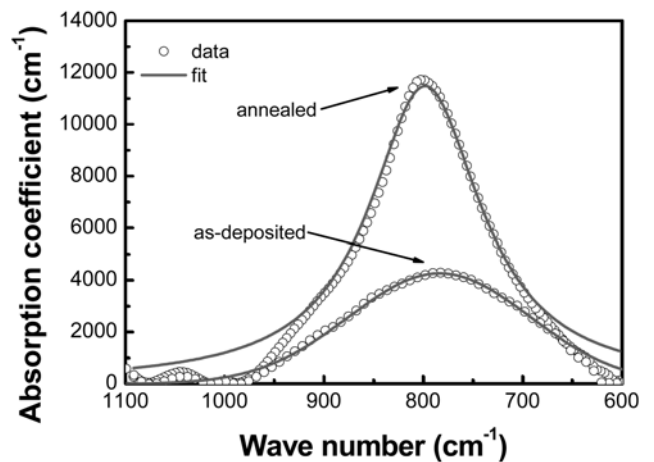


Fig. 4. FTIR spectra of as-deposited and post-annealed SiC/Si_{0.72}C_{0.28} superlattice.

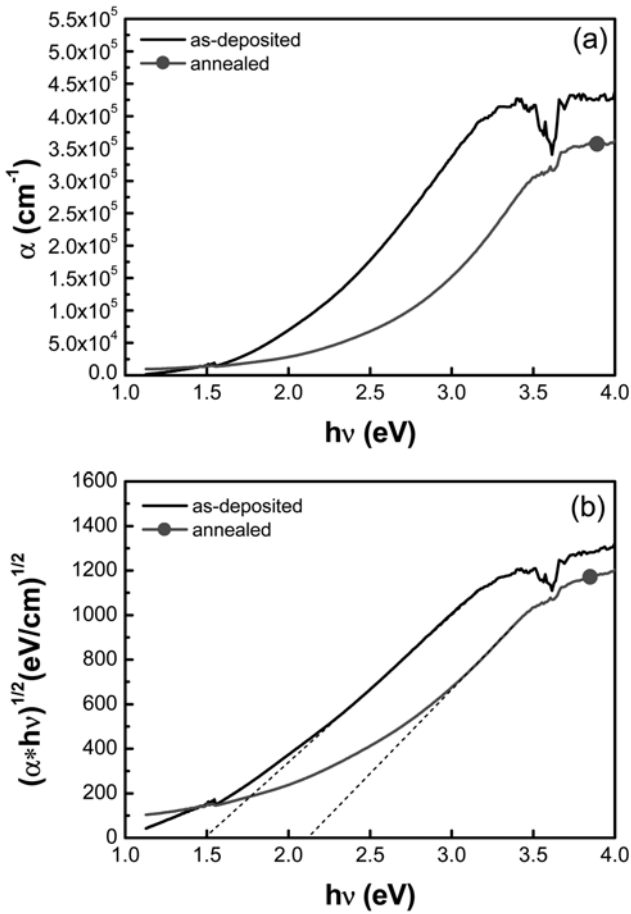


Fig. 5. (a) Absorption coefficient and (b) optical band gap of as-deposited and post-annealed SiC/Si_{0.72}C_{0.28} superlattice.

결정 체적 분율이 약 30% 이상일 때에 실리콘 양자점이 생성된다고 보고하고 있다.¹⁰⁾

Fig. 4는 초격자 박막의 열처리 전과 후의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 열처리 전의 초격자 박막은 Gauss 함수 분포의 넓은 밴드로 되어 있고 피크의 중심이 784 cm⁻¹에서 나타나고 있다. 열처리 후의 초격자 박막은 폭이 좁은 Lorentz 함수 분포를 나타내며 피크의 중심이 798 cm⁻¹에서 나타나고 있다. Si-C stretching 모드는 피크의 중심이 734-810 cm⁻¹ 범위에서 나타난다.¹¹⁾ Si-C bond 범위와 양상이 Gauss 함수 형태이면 비정질 실리콘카바이드 구조이고¹²⁾ Lorentz 함수 형태이면 결정질 실리콘카바이드의 구조로 나타난다.¹³⁾ 본 연구의 결과도 열처리 전에는 비정질 상태로 구성되어 있으며 열처리 후 결정질 상태로 변화되는 것을 알 수 있다. 또한 열처리 후 결정질 SiC 형성으로 인해 피크의 위치가 784 cm⁻¹에서 798 cm⁻¹로 증가한 것을 볼 수 있다.⁴⁾

Fig. 5(a)는 초격자 박막의 열처리 전과 후의 흡수계수의 변화를 나타낸 것이다. 박막에서의 광학적 투과도와 흡수 계수는 아래의 식으로 표현된다.

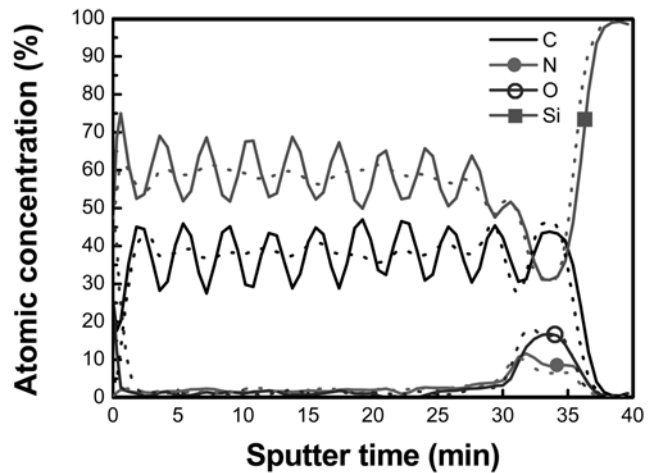


Fig. 6. AES depth profiling of as-deposited (straight line) and post-annealed (dashed line) SiC/Si_{0.72}C_{0.28} superlattice.

$$T = (1-R)\exp(-\alpha d) \quad (2)$$

이 식에서 T 는 투과도, R 은 반사도, α 는 박막의 흡수계수, d 는 박막의 두께를 나타낸다. 흡수계수가 결정 Si에 비하여 매우 큰 것을 볼 수 있다.¹⁴⁾ 이렇게 구한 파장별 흡수계수와 Tauc's 방정식

$$(\alpha h\nu)^{1/2} \propto (h\nu - E_{g,opt}) \quad (3)$$

의 관계로부터 Fig. 5(b)와 같이 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 곡선을 외연하여 광학적 밴드갭(E_g)을 구할 수 있다. 초격자 박막을 열처리 후 열처리 전에 비해 광흡수가 감소하였고, 광학적 밴드갭 E_g 는 1.5 eV에서 2.1 eV로 증가하였다. 이는 열처리에 의해 박막 내에 생성된 양자점의 양자 구속 효과와 함께 실리콘 카바이드 결정의 생성에 의한 것으로 볼 수 있다.

Fig. 6는 열처리 전과 열처리 후 초격자 박막내의 Si와 C의 조성을 박막을 가로 질러 살펴 본 AES 결과이다. 실선은 열처리 전, 점선은 열처리 후를 나타낸다. 열처리 전 Si와 C의 변화로부터 20개의 박막층을 확인할 수 있다. 이 때 S-SiC 층의 Si 원자와 C 원자의 비는 각각 55%와 45%로 그 조성이 정확하게 화학식과 일치하지는 않음을 볼 수 있었으며 SiR-SiC 층의 경우 72%와 28%로 예상과 달리 단위 박막 성장시와 그 조성이 상당히 다르지만 여전히 Si의 농도가 C보다 월등히 높음을 볼 수 있다.

열처리 후 S-SiC 층에서 Si 농도는 높아지고 C 농도는 낮아지며 SiR-SiC 층에서는 반대로 Si 농도는 낮아지고 C 농도는 높아지는 것을 알 수 있다. 이는 원자들의 농도가 높은 곳에서 낮은 쪽으로 확산이 일어났기 때문인 것으로 추정한다.

4. 결 론

rf co-sputter를 이용하여 SiC/Si_{1-x}C_x (x~0.28)의 양자점 초격자 박막을 제작하고 열처리 후 특성을 분석하였다. 열처리 전에는 초격자 박막이 비정질 상태임을 알 수 있었으나 열처리 후 양자점 생성을 확인하였다.

열처리 후 초격자 박막에서 TEM 사진으로 평균크기가 3~6 nm인 양자점 생성과 분포 밀도를 확인하였으며 Raman 분석에서도 TEM 사진과 비슷한 크기의 양자점 생성을 확인하였다. XRD를 통해서 실리콘과 실리콘 카바이드 결정을 확인할 수 있었으며, 광흡수 측정으로 에너지 갭이 결정 Si에 비하여 큰 것을 확인할 수 있었다.

따라서 초격자의 성장 조건과 열처리 조건을 변화시켜 양자점의 크기를 조정한다면 에너지 갭의 크기를 조절할 수 있을 것으로 예상된다. 뿐만 아니라 양자점의 흡수 계수가 크기 때문에 다양한 형태의 Si 계열 태양전지에 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 산업기술연구회의 초 고효율 양자점 태양전지 원천기술 개발사업(KIER-A82415)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. M. A. Green, Third generation photo voltaics: advanced solar energy conversion, Vol. 12, T. Kamiya, Springer,

- Berlin (2003).
2. V. A. Volodin, M. D. Efremov, V. A. Gritsenko and S. A. Kochubei, Appl. Phys. Lett., **73**, 1212 (1998).
 3. M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt and J. Blasing, Appl. Phys. Lett., **80**, 661 (2002).
 4. D. Song, E. -C. Cho, G. Conibeer, Y. Huang, C. Flynn and M. A. Green, J. Appl. Phys., **103**, 083544 (2008).
 5. J. C. Lee, "Development of breakthrough technologies for high efficiency solar cells based on silicon nano and quantum dot materials (in Korean)", Final Report KIER-A82415, Korea Institute of Energy Research, Daejeon (2008).
 6. M. Marinov and N. Zotov, Phys. Rev. B, **55**, 2938 (1997).
 7. G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A. R. Pennisi and S. La Rosa, Phys. Rev. B, **73**, 033307 (2006).
 8. S. Vepřek and F. A. Sarott, Phys. Rev. B, **36**, 3344 (1987).
 9. G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A. R. Pennisi, G. Compagnini, S. Battiato, R. Puglisi and S. La Rosa, Eur. Phys. J. B, **46**, 457 (2005).
 10. M. F. Cerqueira, T. Monteiro, M. V. Stepikhova, M. Losurdo, M. J. Soares and I. Gomes, Nanotechnology, **15**, 802 (2004).
 11. C. Serre, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, Y. Picaud, R. Kögler, V. Heera and W. Skorupa, J. Appl. Phys., **79**, 6907 (1996).
 12. D. K. Basa and F. W. Smith, Thin Solid Films, **192**, 121 (1990).
 13. T. Rajagopalan, X. Wang, B. Lahlouh, C. Ramkumar, P. Dutta and S. Gangopadhyay, J. Appl. Phys., **94**, 5252 (2003).
 14. F. Demichelis, G. Kaniadakis, A. Tagliaferro and E. Eresso, Appl. Opt., **26**, 1737 (1987).