

## 실리콘 나노결정 박막에서 수소 패시베이션 효과

전경아, 김종훈, 김건희, 이상렬  
연세대학교

### Effect of hydrogen on the photoluminescence of Silicon nanocrystalline thin films

Kyung Ah Jeon, Jong Hoon Kim, Gun Hee Kim, Sang Yeol Lee  
Yonsei University

#### 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 at the temperatures 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 from nitrogen ambient-annealed Si nanocrystallites. The variation of photoluminescence (PL) properties of Si nanocrystallites thin films has been investigated depending on annealing temperatures with hydrogen passivation. From the results of PL, Fourier transform infrared (FTIR), and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) measurements, it is observed that the origin of violet-indigo PL from the nanocrystalline silicon in the silicon oxide film is related to the quantum size effect of Si nanocrystallites and oxygen vacancies in the SiO<sub>x</sub>( $x = 1.6-1.8$ ) matrix affects the emission intensity.

**Key Words** : Silicon nanocrystal, Quantum confinement effect, PLD, Photoluminescence, FTIR

#### 1. 서 론

실리콘은 상온에서 1.12 eV의 밴드갭을 가지는 간접형 반도체로서, 발광 현상은 포논에 의한 영향으로 매우 낮은 양자 효율( $\eta=0.01\% - 0.1\%$ )로 적외선 영역에서 나타나게 된다. 그러나 1990년에 전기화학적으로 식각한 다공성 실리콘에서 가시광 영역의 발광을 관찰한 이후로 실리콘을 광소자로 응용하기 위한 연구에 세계적인 관심이 집중되고 있다[1]. 본 연구실에서는 이전 연구에서 펄스레이저 증착법(PLD, Pulsed Laser Deposition)을 통해 실리콘 나노결정을 얻었으며 상온에서 육안으로도 관찰 가능한 강한 청색 발광을 확인하였다. 또한 현재까지도 여러 연구 그룹에서 논의의 대상이 되고 있는 발광 메카니즘 규명과 발광 효율 증대를 위해 각종 증착 변수의 영향을 관찰하였다[2-4].

본 연구에서는 PLD법으로 성장한 실리콘 나노결정 박막의 광학적 특성에서 후열처리 온도와 수소 패시베이션의 영향을 살펴보았다.

#### 2. 실험

펄스레이저 증착 시스템을 이용하여 발광 소자용 실리콘 박막을 제작하였다. 타겟에 조사된 레이저는 파장이 355 nm이고 에너지 밀도가 2.5 J/cm<sup>2</sup>인 Q-switched Nd:YAG 레이저를 사용하였다. 타겟으로는 기판과 동일한 p-type Si (100) 웨이퍼를 사용하였다. 레이저가 타겟의 한 부분에 만 조사되어 타겟 표면에 콘이 형성되는 것을 막기 위해 타겟 홀더는 분당 4회전하게 조절하였다. 기판 온도는 900°C까지 가열 가능한 저항 가열 히터를 사용하여 제어하였다. 먼저 터보 펌프를 이용하여 챔버

를  $1 \times 10^{-6}$  torr까지 초기 진공을 만들고, He 가스를 주입하여 증착 되는 동안 압력을 일정하게 유지하였다. 증착 후에는 기판의 온도를 각각 400에서 800°C로 변화 시키며 N<sub>2</sub> 분위기에서 후열처리를 하였다. 후열 처리가 끝난 시료 중 일부는 in-situ로 혼합가스 (95 % N<sub>2</sub> + 5 % H<sub>2</sub>)에서 한 시간 동안 수소 패시베이션을 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. 또한 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 측정을 통해 박막 내에 존재하는 결합들을 알아보았다.

### 3. 결과 및 고찰

P<sub>b</sub> 센터, E' 센터, NBOHC(nonbridging oxygen hole center), 페록시기(Peroxy radical)등의 실리콘 박막내의 결합들은, 최근 연구에 의하면 600~800°C 열처리 과정에서 재결정 작용에 의해 대부분 사라진다고 보고 되고 있다[5,6]. 이에 따라, 후열처리 온도만을 변화시켜가며 광발광 특성을 관찰해 보았다. 그림 1은 후열처리 온도를 400°C에서 800°C까지 변화시키면서 제작한 박막의 상온 PL 스펙트럼이다. 열처리 온도가 400°C에서 800°C로 증가함에 따라 430 nm 부근의 청자색 피크는 약 2.8 배까지 계속적으로 증가하였으며, 상대적으로 매우 약하게 관찰되었던 580 nm 부근의 황색 발광은 600°C까지 증가하다가 700°C에서 급격히 사라졌다. 그림 2에서 실리콘 박막에는 2-3 nm의 실리콘 결정들이 실리콘 산화막 내에 불규칙적으로 산재해 있음을 TEM 이미지로 확인할 수 있다. 이러한 크기의 나노결정에서 이론적으로 계산된 발광 파장은 관찰된 청자색 발광이 잘 부합된다. 그러므로 600°C 이상에서 파장별 PL 세기변화는 박막내의 결합들이 크게 감소하여, 여기된 전자가 결합에 트랩 될 가능성을 줄여 청자색 발광 세기의 증대에 기여하게 된 까닭으로 사료된다.

나노결정에 의한 발광인 경우, 이론적으로 결정의 크기의 제곱에 반비례하는 밴드 갭의 확장이 나타나야하지만 본 실험의 결과에서는 열처리 온도 증가에 따른 파장 변화가 나타나지 않았다. 이 결과는 온도 증가에 따라 결정 크기 변화가 거의 없었거나 실제적인 크기 증가에도 불구하고 밴드

갭의 확장이 크지 않았던 것으로 볼 수 있다.

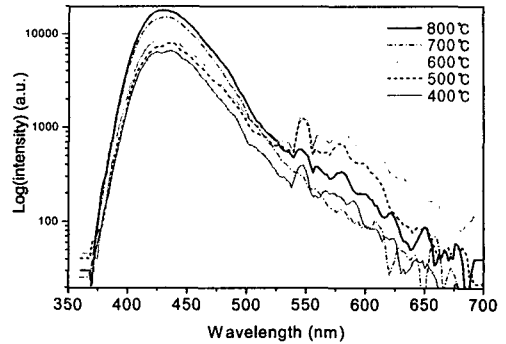


그림 1. 후열처리 온도변화에 따른 실리콘 박막의 PL 스펙트럼.

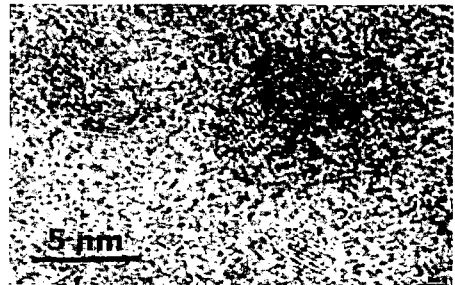


그림 2. 후열처리 온도변화에 따른 실리콘 박막의 PL 스펙트럼.

실리콘 전도대 (conduction band)에서 전자의 완화시간 (relaxation time)이  $10^{-12} \sim 10^{-13}$  s이고 반도체 내에서 전자의 열 속도가  $10^7$  cm/s임을 고려하면, 열전자들은 ballistic transport에 의해 Si/SiO<sub>x</sub> 계면에서 도달하여 재결합에 기여하게 된다. 또한 실리콘 나노결정의 크기가 작아질수록 나노결정의 크기와 표면 (계면)의 비는 커져서 실리콘과 산소 결합의 진동에 의한 스톡스 편이(Stokes Shift)는 더 크게 나타날 수 있다. 결과적으로 결정의 크기가 작아질수록 양자 구속 효과에 의한 에너지 밴드 갭의 확장이 계면 효과에 의해 줄어들어 이론적인 파장 변이가 크게 나타나지 않을 수도 있리라 사료된다. 최근 B. Sapoval 등도 불규칙한 외부구조를 갖는 미세 구조의 고체들이 실제 크기

보다 더 작은 것처럼 작용하여 밴드 갭의 확장이 완화 된다 것을 시뮬레이션으로 증명한 바 있다 [7].

그림 3은 600°C에서 후열처리한 시편의 패시베이션 전후의 PL 스펙트럼이다. 600°C에서 후열처리한 시료는 그림 1에서 알 수 있듯이 황색 발광이 가장 크게 관찰되어 수소 패시베이션에 의한 청색과 황색 발광의 변화를 동시에 관찰하기 위해 선택되었다. 패시베이션 후, 430 nm 부근의 청자색 발광은 크게 세졌고 580 nm 부근의 약한 황색 발광은 사라졌다.

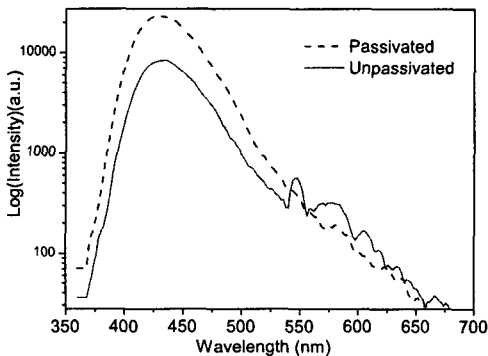


그림 3. 600°C에서 후열 처리한 실리콘 박막의 수소 패시베이션 전후의 PL 스펙트럼.

PL 특성에서 수소 패시베이션의 효과를 분석하기 위해 IR 흡수 스펙트럼을 측정해보았다. 패시베이션 결과, 흡수 스펙트럼 transmission 최고값은  $1053\text{ cm}^{-1}$ 에서  $1065\text{ cm}^{-1}$ 로 변화하였다 (그림 4). 이것은  $980\text{ cm}^{-1}$ 에서  $1080\text{ cm}^{-1}$ 까지 범위에서 변하는 Si-O-Si 스트레칭 모드에 해당하는 값이며 기저물질인 실리콘 산화물  $\text{SiO}_x$ 의  $x$  값과 관계가 있다. IR 피크와  $x$  값 간의 계산된 관계에 따르면 [8], 패시베이션 하기 전의 시료에서  $x$ 는 1.6이며 패시베이션 후 1.8로 증가한다. 이결과는 추가적인 열처리결과  $\text{SiO}_2$ 에 가까운 완벽한 실리콘 산화물이 형성되면서 캐리어 트랩으로 작용할 결합 센터들이 감소된 것으로 보이며 PL 세기가 증가한 결과와도 잘 부합된다. 이와 함께  $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 에서 transmission이 크게 달라지는 것을 볼 수 있다. 수소 패시베이션 결과로 박막 내에  $\text{Si}_x\text{-H}$  진동모드 ( $620\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{O}_x\text{-Si-H}$  결합 모드 ( $840\text{ cm}^{-1}$ )가

생긴 것으로 추측된다[9,10].

#### 4. 결론

펄스레이저 증착 시스템을 사용하여 실리콘 나노결정 박막을 형성하였다. 후열 처리 온도가 증가함에 따라 청자색 발광 세기는 황색 발광에 상대적으로 증가하였고, 수소 패시베이션 처리는 광발광 효율을 높이는 결과를 보여주었다. 이러한 현상들은 불완전한 실리콘 산화막 ( $\text{SiO}_x, x=1.6\text{--}1.8$ ) 내에 나노결정이 묻혀 있는 박막의 구조 때문에 나타나는 결과이며, 발광에 관여하는 캐리어들의 트랩 사이트를 제거하여 광효율을 높이기 위한 손쉬운 방법으로 수소 패시베이션이 사용 될 수 있음을 보여준다.

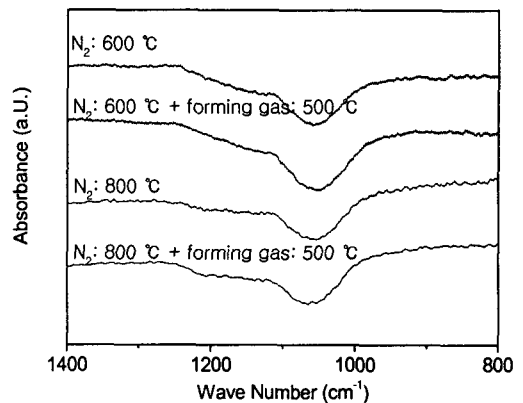


그림 4. 실리콘 나노결정의 IR 스펙트럼.

#### 4. 결론

펄스레이저 증착 시스템을 사용하여 실리콘 나노결정 박막을 형성하였다. 후열 처리 온도가 증가함에 따라 청자색 발광 세기는 황색 발광에 상대적으로 증가하였고, 수소 패시베이션 처리는 광발광 효율을 높이는 결과를 보여주었다. 이러한 현상들은 불완전한 실리콘 산화막 ( $\text{SiO}_x, x=1.6\text{--}1.8$ ) 내에 나노결정이 묻혀 있는 박막의 구조 때문에 나타나는 결과이며, 발광에 관여하는 캐리어들의 트랩 사이트를 제거하여 광효율을 높이기 위한 손쉬운 방법으로 수소 패시베이션이 사용 될 수 있음을 보여준다.

## 감사의 글

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

## 참고 문헌

- [1] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 57, p. 1046, 1990.
- [2] J. H. Kim, K. A. Jeon, E. S. Shim, and S. Y. Lee, "Laser Wavelength and partial pressure effects on the formation of nanocrystalline Si", *Mat. Scie. Eng. B*, 89, p. 70, 2002.
- [3] 김종훈, 전경아, 이상렬, "펄스 레이저 증착법으로 성장된 실리콘 박막의 어닐링 온도 변화에 따른 발광 특성연구", *한국전기전자재료학회*, Vol. 15, p. 75, 2002.
- [4] J. H. Kim, K. A. Jeon, J. B. Choi, and S. Y. Lee, "Optical Properties of Silicon Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition", *J. Kor. Phys. Socie.*, Vol. 41, No. 4, p. 514, 2002.
- [5] S. Cheylan, N. Langford, 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. Meth. Phys. Res. B*, Vol. 166-167 p. 851, 2000.
- [6] M. Lopez, B. Garrido, C. Bonafos, A. Perez-Rodriguez, "Model for efficient visible emission from Si nanocrystals ion beam synthesized in SiO<sub>2</sub>", J. R. Morante, and A. Claverie, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, Vol. 178, p. 89, 2001.
- [7] B. Sapoval, S. Russ, and J. N. Chazalviel, "Fractal geometry impact on nuclear relaxation in irregular pores", *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 8 p. 6235, 1996.
- [8] M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami, Y. Itoch, T. Nozaki, "Infrared absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides (SiO<sub>x</sub>)", *Solid State Commun.*, Vol. 50, p. 1079, 1984.
- [9] N. E. Korsunskaya, T. V. Torchynska, L. Yu Khomenkova, B. R. Dzhumayev, and S. M. Prokes, "Suboxide-related centre as the source of the intense red luminescence of porous Si", *Microelectron. Eng.*, Vol. 51-52, p. 485, 2000.
- [10] G. P. Polupan, T. V. Torchnska, J. Palacios Gomez, H. A. Flores Gonzalez, F. G. Becerril Espinoza, A. Ita de Torre, B. M. Bulakh, and L. V. Scherbina, "Comparative investigations of surface structure, photoluminescence and its excitation in silicon wires", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol. 114-116, p. 235, 2001.