

## 실리콘산화막의 광루미네선스 온도의존성에 관한 연구

이재희\*

경일대학교 표면물리연구실  
(논문접수일 : 2001년 1월 3일)

### Temperature Dependence of Photoluminescence in SiO<sub>2</sub>

J. H. Lee\*

Surface Physics Lab., Kyungil University, Kyungsan, 712-701, Korea  
(Received January 3, 2001)

#### 요 약

실리콘산화막에 Si<sup>+</sup>이온을 주입하여 열처리를 한 후 상온에서 8K까지 온도를 변화시키며 PL을 측정하였다. 상온에서 50~80K까지는 PL intensity가 전체적으로 증가하였으며 50K이하에서는 감소하였다. PL intensity가 증가하는 동안 peaks는 blue-shift가 일어났다. PL spectrum에서 peak를 보이는 과정에서 PL의 온도의존성을 측정하였다. 첫 번째 peak가 온도변화에 가장 민감하며 크기가 작은 peak일수록 온도의 영향을 적게 받는다. PL peak의 온도의존성을 분석하였다. 상온에서 50K 범위에서 PL intensity 대 1000/T 그림에서 온도역수의 3차 함수로 fitting할 수 있었다. 온도가 내려갈수록 PL intensity가 증가하는 것을 nanocrystal 보다도 O위주 결함(Si-O-O)이나 Si위주 결함(Si-Si-O)들의 quantum size effect로 설명할 수 있었다.

#### Abstract

Photoluminescence(PL) were observed from room temperature to 8K on Si<sup>+</sup>-implanted silicon-oxide films. The PL intensities are increased from room temperature to 50~80K and decreased below 50K. The blue-shift occurs during the increasing of PL intensity. Also, temperature-dependent PL were measured at peak wavelengths. The first peak is the most sensitive to the measuring temperature. The experimental results are explained by quantum size effect of O rich defects or(and) Si rich defects rather than nanocrystal silicon.

#### 1. 서 론

실리콘을 모재로 한 다양한 시료에서 PL이 관찰되고 있으며 이와 연관된 연구 즉, 다공질 실리콘, 수 Å에서 수십 Å크기의 nanocrystal의 발광, 발광 mechanism [1,2], SiC박막에서의 자외선에 의한 루미네선스 [3], Ge<sup>+</sup>이온주입과 열처리에 의한 광루미네선스의 변화 관찰 [4]등 최근에 연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 이온주입기술은 이온의 수와 분포를 조절할 수 있으므로 이온주입은 시료의 표면

을 바꾸고 새로운 상을 만들 수 있는 장점때문에 최근 각광을 받고있는 실험법이다. 최근 Si<sup>+</sup>이온 주입한 fused silica에서 청색과 자외선 PL을 관찰한 보고도 있다 [5]. 그러나 실리콘재료에서 PL이 적외선, 가시광선, 및 자외선 영역에서 관찰되며 그 원인이 nanocrystal 인지 결함인지에 관하여 논의가 되고 있지만, 측정온도를 변화시키며 PL을 관찰하여 PL의 변화를 측정한 연구가 별로 없다.

본 논문에서는 실리콘이온 주입후 열처리된 실리콘산화막에서 측정온도를 변화시키며 광루미네

\* E-mail : jachlee@bear.kyungil.ac.kr

센스의 변화를 관찰하고, 광루미네선스 peaks의 온도의존성을 구하고 이로부터 PL에 기여하는 결함을 규명해보고자 한다.

### 2. 실험방법

P형(100) 단결정실리콘 기판을 열산화법을 이용하여 두께 1 $\mu$ m의 실리콘산화막을 형성한다. 실리콘이온 주입시 사용된 가속전압은 200 KeV 이다. 실리콘산화막으로 주입된 실리콘이온의 양은 1 $\times 10^{17}/\text{cm}^2$  과 3 $\times 10^{17}/\text{cm}^2$ 의 2종류이다. 열처리하는 질소분위기에서 수행하였으며, 열처리온도와 열처리시간은 각각 1100 $^{\circ}\text{C}$ , 30분으로 고정하였다. PL의 측정은 상온에서 8K까지 온도를 변화시키며 측정하였으며, 사용된 여기source는 Ar 레이저(파장 488nm)이며 PL은 PM-tube를 사용하여 측정하였다. 측정된 파장범위는 6200 $\text{\AA}$ 에서 9200 $\text{\AA}$  까지 이다.

### 3. 결과 및 논의

그림 1은 Si $^{+}$  이온주입량이 1 $\times 10^{17}/\text{cm}^2$ 이며 열처리온도와 열처리시간이 각각 1100 $^{\circ}\text{C}$ , 30분인 시료의 PL spectrum을 여러 온도에서 측정한 결과이다. 상온에서 50K까지 온도가 내려갈수록 PL intensity가 전체적으로 증가하고 있으며 peak위치도 짧은 파장 쪽으로 약간 이동하고 있다. 8K에서는 50K보다 PL intensity는 감소함을 볼 수 있으나 PL peak

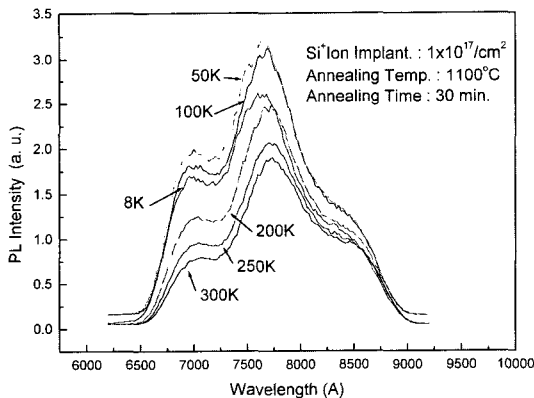


Fig. 1 실리콘 산화막의 Si $^{+}$ 이온 주입량이 1 $\times 10^{17}/\text{cm}^2$ , 열처리온도와 열처리시간이 각각 1100 $^{\circ}\text{C}$ , 30분인 시료의 측정온도 변화에 대한 PL spectrum.

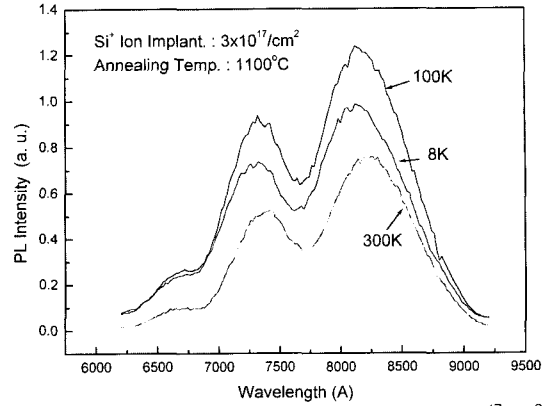


Fig. 2 실리콘 산화막의 Si $^{+}$ 이온 주입량이 3 $\times 10^{17}/\text{cm}^2$ , 열처리온도와 열처리시간이 각각 1100 $^{\circ}\text{C}$ , 30분인 시료의 측정온도 변화에 대한 PL spectrum.

위치의 변화는 거의 없다.

그림 2는 Si $^{+}$  이온주입량이 3 $\times 10^{17}/\text{cm}^2$ 이며 열처리온도와 열처리시간이 각각 1100 $^{\circ}\text{C}$ , 30분인 시료의 PL spectrum을 여러 온도에서 측정한 결과이다.

100K에서의 PL intensity가 상온의 것보다 증가하였으며 8K에서는 감소하는 경향이 그림 1과 비슷하다. PL peak 위치도 PL intensity가 증가하는 동안에는 짧은 파장쪽으로 이동하며 그 후 PL intensity가 감소할 때는 변화가 없음을 보여준다.

그림 3은 그림 1에서 나타난 3개의 peak 즉, 7700 $\text{\AA}$  (1st peak), 7100 $\text{\AA}$  (2nd peak), 8500 $\text{\AA}$  (3rd peak)에서 PL intensity의 온도 의존성을 측정한 결과이다. 상온에서 온도가 내려갈수록 PL intensity가 점점 증가

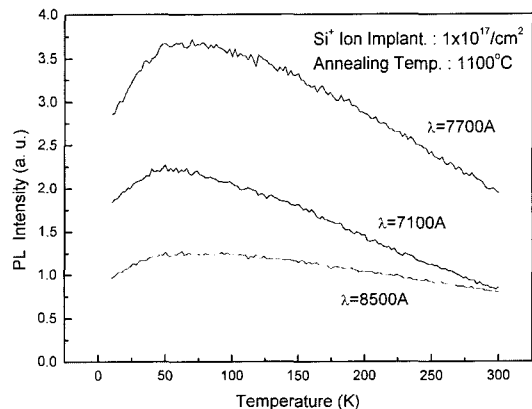


Fig. 3 실리콘 산화막의 Si $^{+}$ 이온 주입량이 1 $\times 10^{17}/\text{cm}^2$ 인 시료에서 PL spectrum peak의 온도 의존성.

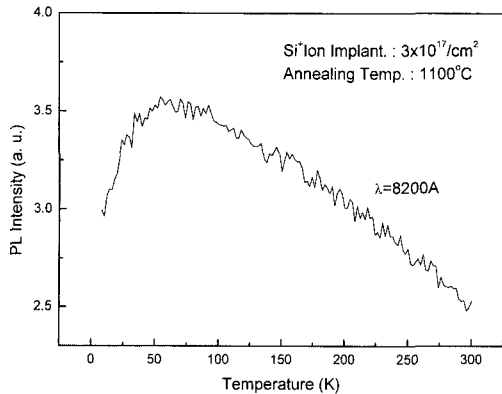


Fig. 4 실리콘 산화막의 Si<sup>+</sup>이온 주입량이  $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  인 시료에서 PL spectrum peak의 온도 의존성.

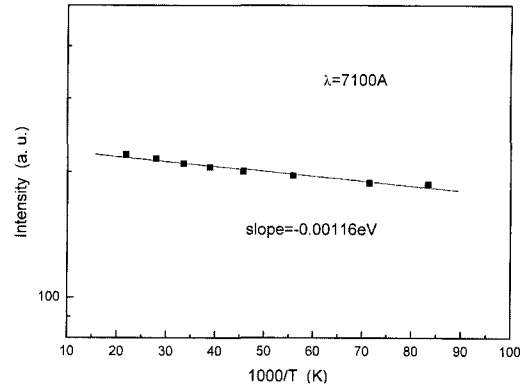


Fig. 5 실리콘 산화막의 Si<sup>+</sup>이온 주입량이  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  인 시료에서 7100 Å peak의 PL이 감소하는 온도범위에서의 log I 대 1000/T.

한다. 50~80K범위에서 최대를 보이다가 50K이하에서는 감소한다. 온도변화에 따라서 첫 번째 peak의 변화가 가장 크며, 세 번째 peak의 변화가 가장 완만하다.

그림 4는 그림 2의 첫 번째 peak인 8200 Å에서 PL intensity의 온도 의존성을 측정된 결과이다. 그림 4의 결과도 그림 3과 비슷한 경향을 보이고 있다.

그림 5는 그림 3에서 파장이 7100 Å인 PL spectrum 중에서 50K이하에 대하여 log I 대 1000/T로 그린 것이다. PL intensity가 열적 활성화 과정을 한다고 가정하면

$$I = I_0 \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

여기서 열적 활성화에너지  $E_a = 1.16 \text{ meV}$ 로 작은 값이다.

그림 6은 그림 3에서 파장이 7100 Å인 PL spectrum 중에서 상온에서 50K까지 PL intensity 대 1000/T 그림이다. 점들은 측정결과이며 실선은 온도역수의 3차함수로 fitting한 결과이다.

$$I = a + b(1000/T) + c(1000/T)^2 + d(1000/T)^3 \quad (2)$$

여기서,  $a = -77.54$ ,  $b = 64.68$ ,  $c = -4.85$ ,  $d = 0.12$  이다.

Z. Ma 등은  $\text{SiO}_x$  구조내의 나노결정 실리콘에 대한 흡수계수와 광루미네선스를 상온에서 측정하고 전자와 양공의 얇은 트랩상태뿐만 아니라 전자와 양공의 양자화된 상태사이에서도 radiative combination이 일어난다고 주장하였다 [6]. Z. Jing 등은 Si-SiO<sub>2</sub>

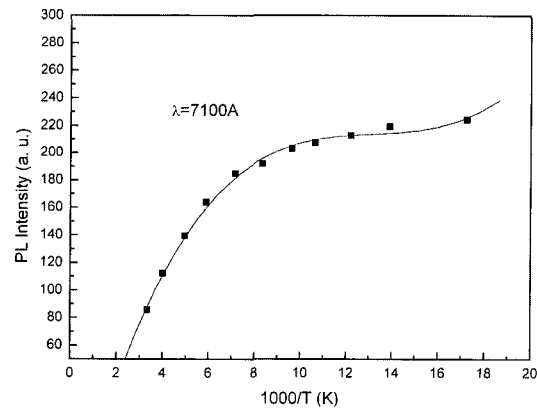


Fig. 6 실리콘 산화막의 Si<sup>+</sup>이온 주입량이  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  인 시료에서 7100 Å peak의 PL이 증가하는 온도범위에서의 PL Intensity 대 1000/T

계면에서 결합된 수소가 불안정한 결합들의 형성에 큰 역할을 하며 전자와 양공들에 의하여 활성화되거나 중성화된다고 주장하였다 [7]. 또, Si-SiO<sub>2</sub> 계면에서 결합의 구조를 제안하고 결합의 성질은 질소 원자나 N-H결합과의 연관성을 논의하였으나 온도와와의 관련성은 언급이 없었다. J.C. Kim 등은 ZnSe 구조내의 CdSe 양자 dot에서 나오는 광루미네선스를 온도를 변화시키면서 관찰하였다 [8]. 그들의 실험 결과는 식 (3)과 같은 광루미네선스의 온도 의존성 수식과 비교적 잘 맞았다. 그 과정은 엑시톤에 의한 광루미네선스이며 활성화 에너지  $\Phi = 4.0 \pm 0.7 \text{ meV}$ 로 구하였다.

$$I(T) = I_0 [1 + C \exp(-\Phi/kT)]^{-1} \quad (3)$$

여기서 C는 광흡수 계수와 구속 안된 상태와 구속된 상태사이의 유효축퇴도의 비를 포함하는 상수이다. H. Nishikawa등은 이온주입에 의하여 산소가 부족한 형태의 결함이 생긴다고 주장하였으며, 광루미네선스의 시간에 따른 감쇠 실험결과를 해석하기 위하여 광루미네선스 센터에 관한 방정식을 만들었으며 그 결과로 시상수를 포함한 단순한 지수함수로 나타내었으나 온도와의 연관성에 관한 내용은 없다. S.H. Choi등은 실리콘산화막에 이온주입을 하고 수소분위기에서 열처리를 한 후 광루미네선스와 전자스핀공명실험을 하여 시료내의 결함을 연구하였다. 파장이 250 nm(5 eV)인 광원을 이용하여 390 nm (3.2 eV)와 288 nm(4.3 eV)의 PL peak의 변화를 관찰하였다. 이들은 이온주입이 390과 288 nm발광과 관련있는 결함들을 바꾸거나 줄이고 반자성적인 nonradiative 결함들을 생성시킨다고 주장하였다 [5]. 주입되는 이온의 양이 증가할수록 상자성의 결함이 증가되며 1000℃ 열처리에 의하여 2.7 eV의 광루미네선스와 연관있는 상자성 결함이 줄어든다고 주장하였다. X.L. Wu등은 Ge<sup>+</sup> 이온주입을 하고 열처리를 하여 적외선 영역의 광루미네선스를 상온에서 관찰하였으며 산소가 부족한 형태의 결함이 광루미네선스와 연관이 있다고 제안하였다 [4]. P. Photopoulos등은 Si/SiO<sub>2</sub> 초격자를 만들고 여기서 광루미네선스를 관찰하였고 나노결정 실리콘이 PL의 origin이라고 주장하였다 [10]. 본 실험의 시료는 J.C. Kim등이 수행한 양자 dot 구조와는 다르므로 PL이 일어나는 과정이 엑시톤에 의한 것이 아니므로 식 (3)과는 다를 것이다. 주입되는 실리콘이온의 양에 따라 생성되는 결함들의 상태와 양에 대하여서는 지난 연구에서 논의한 바가 있다[11]. 이온주입에 의하여 SiO<sub>2</sub> 결함이 깨어지며, 이 때 형성된 radiative 결함들이 PL에 기여를 하게된다. 주입되는 실리콘이온의 양에 따라 Si-O-O 결함인 O위주의 결함과 Si-Si-O 결함인 Si위주의 결함이 형성된다. 그림 1과 2에서 온도가 내려가면서 PL Intensity가 증가하는 것은 일반적으로 quantum size effect로 알려져 있다. 본 시료들에 대한 TEM결과에서 nanocrystal을 관찰할 수 없었으므로 [12], nanocrystal보다도 Si-O-O 결함과 Si-Si-O

결함들의 quantum size effect로 생각할 수 있다. 그림 1과 2에서 온도가 내려가면서 PL Intensity가 증가하는 동안 peak가 약간 blue-shift한다. 이는 온도가 내려가면서 radiative 결함들의 전자 에너지상태가 보다 sharp해 지는 것으로 생각되어진다.

#### 4. 결 론

Si<sup>+</sup> 이온주입된 실리콘산화막에서 상온에서 8K까지 온도를 변화시키며 PL을 관찰하였다. 상온에서 50~80K까지는 PL intensity가 전체적으로 증가하였으며 50K이하에서는 감소하였다. PL spectrum에서 peak를 보이는 파장에서 PL의 온도의존성을 측정하였다. 첫 번째 peak가 온도변화에 가장 민감하며 peak가 작을수록 온도의 영향을 적게 받는다. PL peak의 온도의존성을 분석하였다. 상온에서 50K 범위에서 PL Intensity 대 1000/T 그림에서 온도역수의 3차 함수로 fitting할 수 있었다. 온도가 내려갈수록 PL intensity가 증가하는 것을 nanocrystal 보다도 O위주 결함이나 Si위주 결함들의 quantum size effect로 설명할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 일부 2000년도 경일대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

[1] N. Koshida and H. Koyama, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1221 (1991).  
 [2] H. Koyama, N. Shima, T. Ozaki, and N. Koshida, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1737 (1994).  
 [3] J. N. Wang, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **74**(7) 923 (1999).  
 [4] X. L. Wu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **74**(17) 2420 (1999).  
 [5] S. H. Choi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**(15) 2062 (2000).  
 [6] Z. Ma *et al.*, Appl. Phys. Lett. **75**(13) 1857 (1999).  
 [7] Z. Jing *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **13**(4), 1613 (1995).

- [8] J. C. Kim *et al.*, Appl. Phys. Lett. **75** (2) 214 (1999).  
[9] H. Nishikawa *et al.*, J. Appl. Phys. **78** (2) 842 (1995).  
[10] P. Photopoulos *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**(24) 3588 (2000).  
[11] J. H. Lee, J. Korean Vacuum Society **9**(3), 216 (2000).  
[12] K. H. Kim, J. H. Lee *et al.*, J. Korean Vacuum Society **7**(2), 150 (1998).