

안한열

지금 하고 있는 일: 플래시 메모리에 응용되는 차세대 전하저장층 후보 재료의 전하저장 특성 및 나노구조 연구

연구성과

- 교내수상

2023학년도 서울시립대 일반대학원생 대상 "학술 & 자율·융합 연구과제 공모" 최우수상 수상 (자율·융합연구형, 단기)

- 논문실적

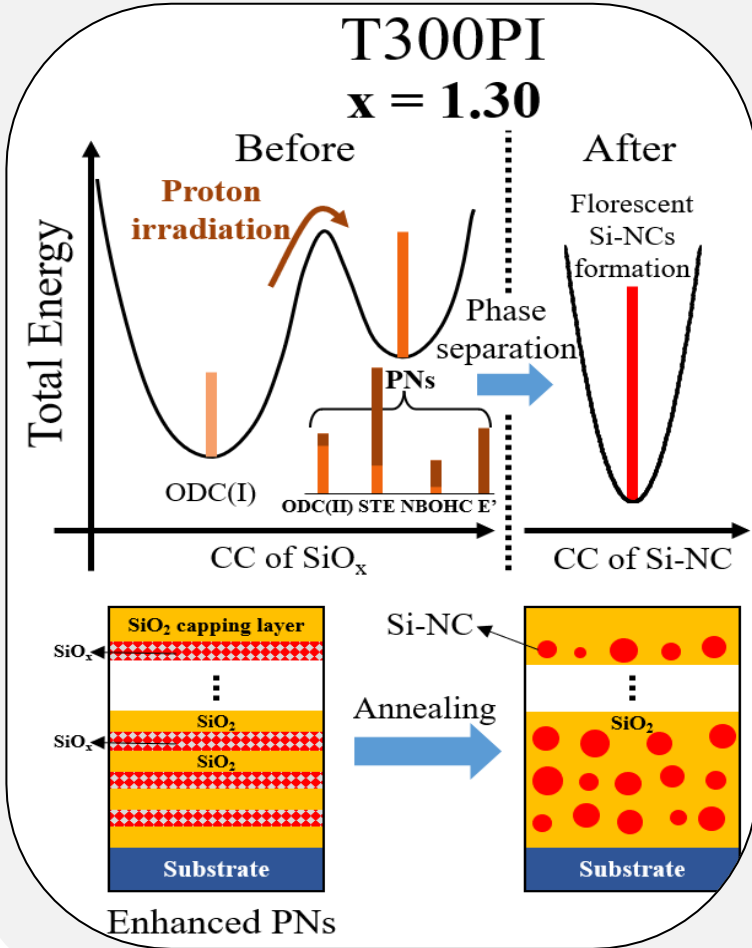
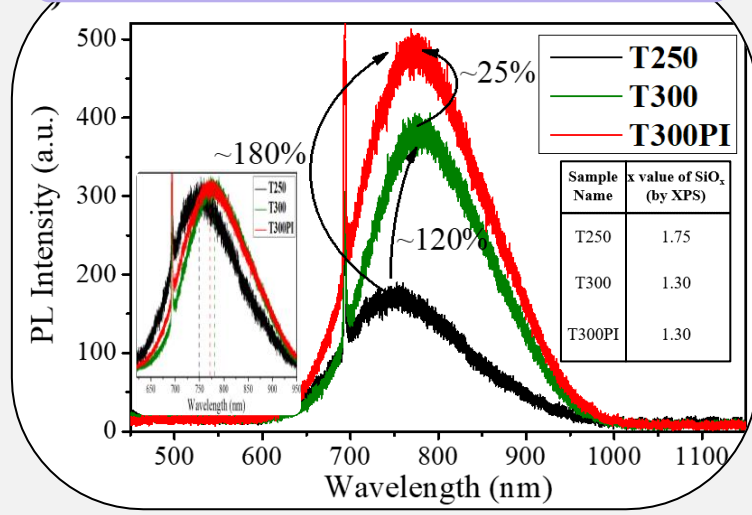
H. Ahn, J. Jeong, M. Gu, Y. J. Chang, and M.Han, Controlling photoluminescence of silicon quantum dots using pristine-nanostates formation, *Optical Materials*, (Accepted)

열처리를 통한 다결함 나노상태의 실리콘 산화물(SiO_x)에서 실리콘 양자점으로의 변환 메커니즘 연구

서울시립대학교 일반대학원 물리학과 안한열

연구 요약

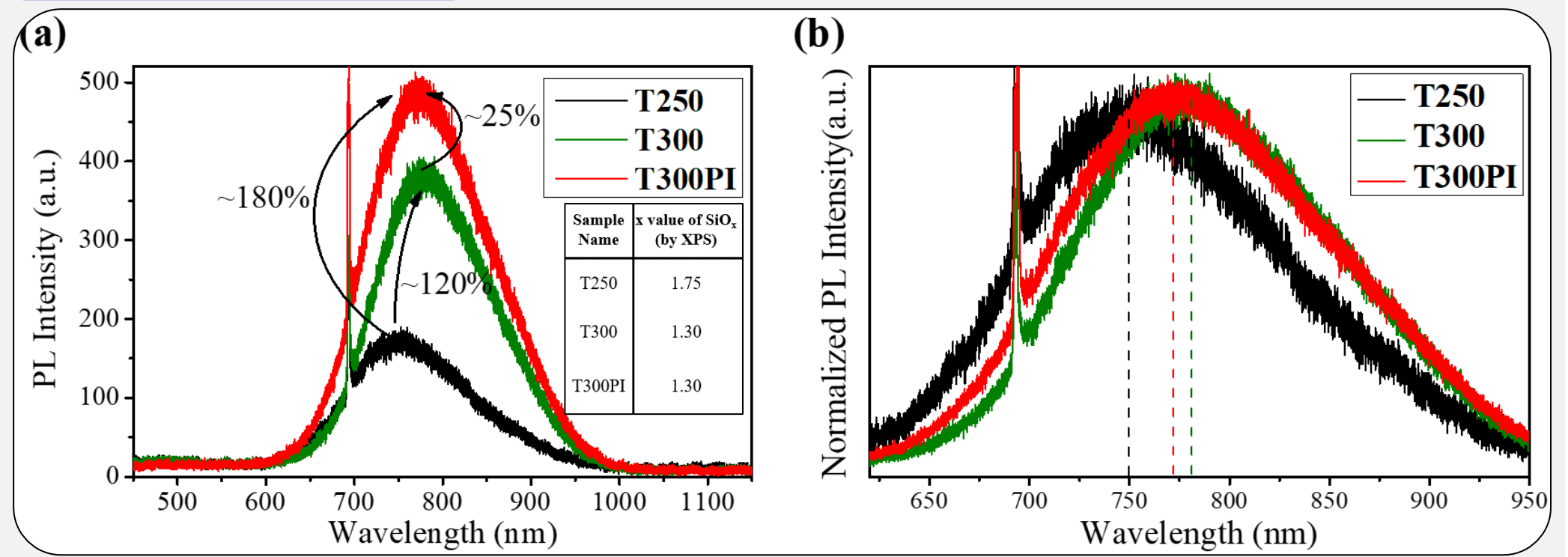
그래픽 요약



- 본 연구는 실리콘 산화물(SiO_x)에서 조성비(x값)를 일정하게 고정한 상태에서 결함을 조절하여 열처리를 통해 Si-NCs 나노구조 형성을 촉진하는 새로운 방법을 제안함.
- 이 방법은 기존 조성비(x값)를 조절하는 방법 외에 추가적인 PL 증대효과를 부여하며, 증대된 PL 파장의 변화는 억제됨.
- 해당 효과를 통해 원하는 광학 특성을 가지는 좋은 특성의 실리콘 기반 광전자 장치(LED, 태양광 전지 등)를 개발하는 새로운 기법을 제공함.
- 이 효과를 만드는 과학적 메커니즘(Si-NCs 형성 촉진)을 밝힘.
- 해당 메커니즘을 통해 SiO₂에 둘러싸인 Si-NCs 나노구조 형성해 광학적 응용을 할 때, 해당 방법론을 광범위하게 적용 가능함.

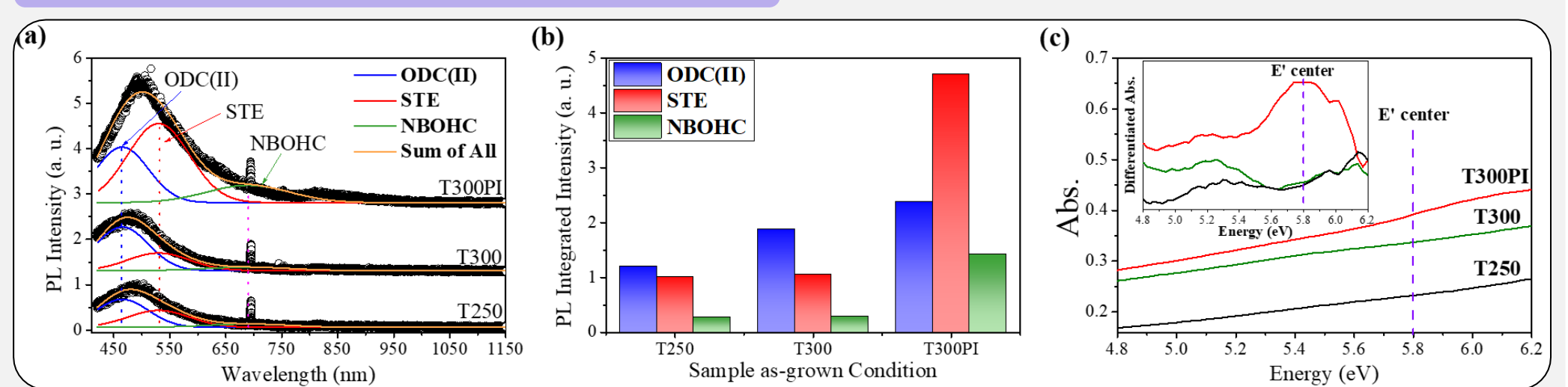
연구 내용 및 결과

Si-NCs 형성 후 PL



- T250 → T300: (a)120%의 PL강도 증가, (b)30nm의 PL 적색편이(커짐)
- T300 → T300PI: (a)25%의 추가적인 PL강도 증가, (b)10nm의 청색편이가(작아짐)
→ PL 강도 증가하면서도 파장의 변화 억제

Si-NCs 형성 전 PL, 흡수 분광법 측정



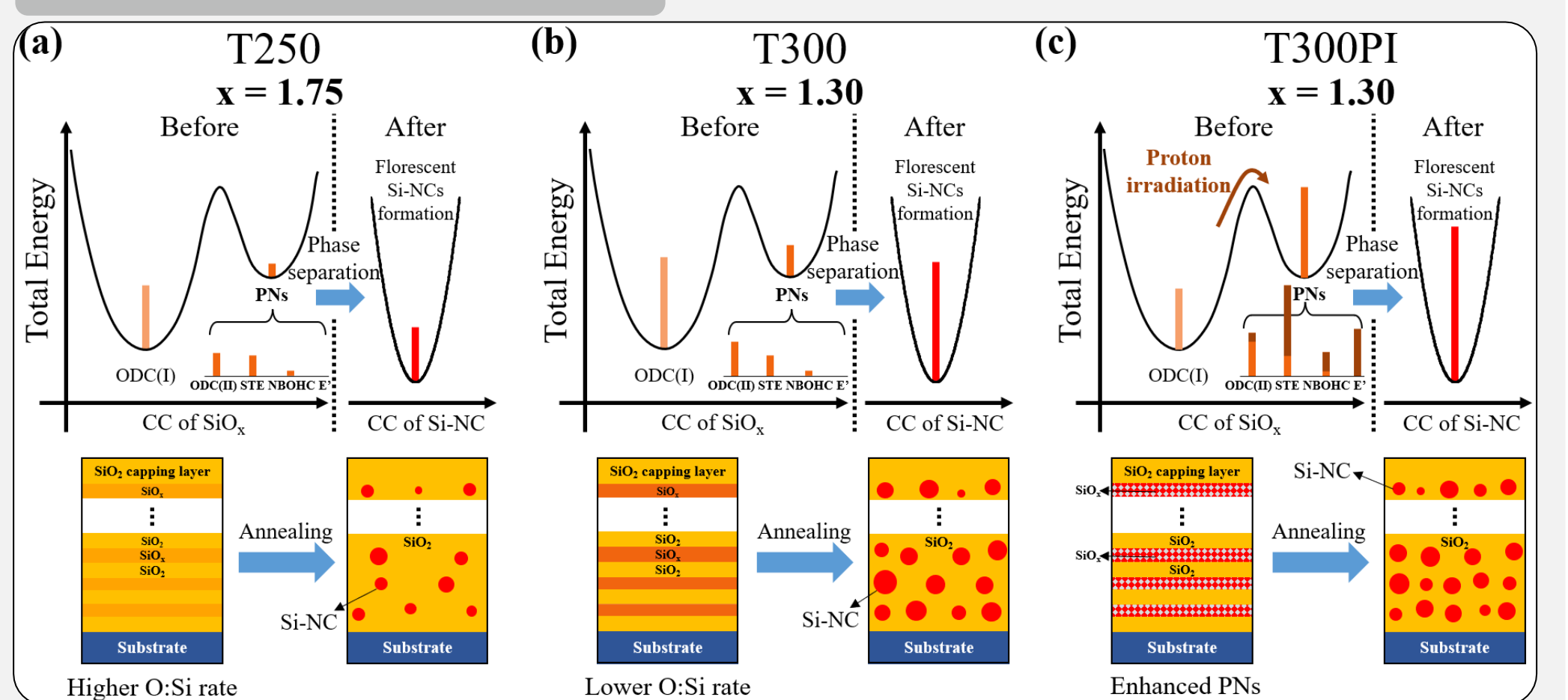
- self-trapped exciton (STE), E' center (E'), non-bridging oxygen hole center (NBOHC), and oxygen-deficiency center (ODC(II)) 등의 다양한 실리콘 산화물 결함 상태들을 확인.
- T250 → T300: ODC(II) 증가밖에 없음 ▶ XPS 조성비 측정 결과(산소 감소)와 일치
- T300 → T300PI: (a)ODC(II), STE, NBOHC 모두 증가, (c)E' 결합 발생
- STE, E', NBOHC, ODC(II): 열처리를 통해 Si-NCs를 형성할 때 씨앗 역할 수행
→ 원시-나노상태(pristine-nanostates, PNs)로 명명.

원시-나노상태 구조 및 광학특성

Name of Defect	Coordination Structure	Peak position (in this work, from fig. 3)
ODC(I)	=Si-Si=	N/A
	=Si...Si=	
	(Unrelaxed model)	
ODC(II)	or	PL, 2.7 eV (~465 nm)
	=Si...O-Si=	
	(Divalent model)	
E' center	=Si-	Absorption, 5.8 eV
NBOHC	=Si-O(e ⁻)	PL, 1.8 eV (~690 nm)
STE	=Si(e ⁻)...O-Si=	PL, 2.3 eV (~530 nm)

- 원시-나노상태(PNs)는 Si-Si 혹은 Si-O 원자간 결합이 끊어진 상태를 특징으로 함.
- 실리콘 산화물 내의 안정한 Si-Si 결합인 ODC(I)와 Si-O결합을 조사된 양성자가 끊고 지나가며 PNs를 생성함.
- 생성된 PNs들의 구조적 상태는 생성 전 보다 높은 에너지를 가지는 준안정(metastable) 상태임.

Si-NCs 형성 메커니즘



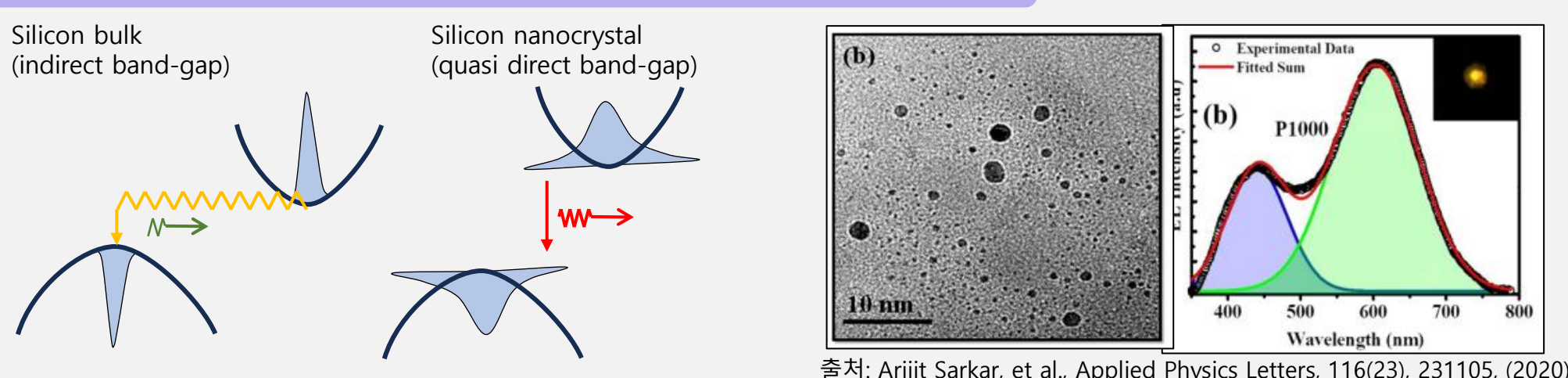
- T250 → T300: SiO_x 산소 감소 ▶ ODC(I), ODC(II) 증가 ▶ 더욱 크고, 많은 Si-NCs 형성
- T300 → T300PI: 양성자 조사 ▶ ODC(I), Si-O 결합 절단 ▶ PNs 상태가 증가 ▶ 열처리시 원자간 이동(특히, 산소) 용이 ▶ Si-NCs 형성 및 구조 안정화를 촉진 ▶ 약간 작지만 더 많은 Si-NCs 형성

결론

- 본 연구는 실리콘 산화물(SiO_x)에서 조성비(x값)를 일정하게 고정한 상태에서 결함을 조절하여 열처리를 통해 Si-NCs 나노구조 형성을 촉진하는 새로운 방법을 제안함.
- 이 효과를 만드는 방법 및 메커니즘은 양성자 조사를 통해 실리콘 산화물 내의 원자간 결합을 미리 끊어 놓음으로써 열처리시 Si-NCs 형성 촉진할 수 있다는 것을 핵심으로 함.
- 해당 메커니즘을 통해 SiO₂에 둘러싸인 Si-NCs 나노구조 형성해 광학적 응용을 할 때, 해당 방법론을 광범위하게 적용 가능함.(실리콘 기반 LED, 광검출 소자, 태양광 전지 등)

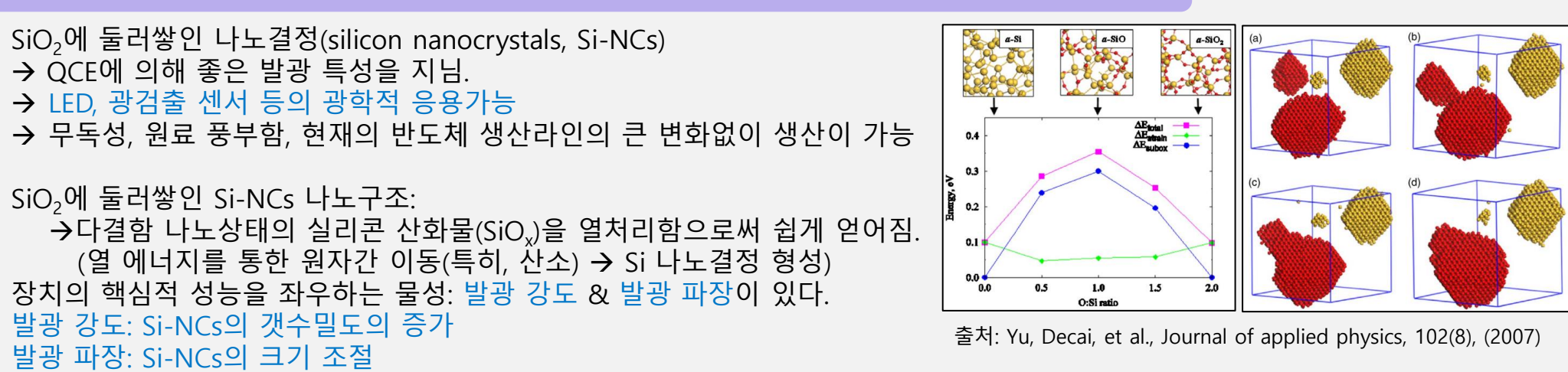
연구 배경 및 목적

1. 벌크 및 나노구조 실리콘의 광학적 특성 및 응용



실리콘은 다른 광전자 재료에 비해 방출 및 흡수와 같은 광학적 특성이 좋지 않음. 그러나 1990년대 다공성 실리콘에서 가시광선 발광이 발견되었으며, 해당 발광 특성은 일반적으로 실리콘 나노구조의 의한 양자 구속 효과(Quantum Confinement Effect, QCE)에 의한 것으로 설명됨.

2. SiO₂에 둘러싸인 Si-NCs 구조 특성 및 그 형성 메커니즘



SiO₂에 둘러싸인 나노결정(silicon nanocrystals, Si-NCs) → QCE에 의해 좋은 발광 특성을 지님.
 → LED, 광검출 센서 등의 광학적 응용가능
 → 무독성, 원료 풍부함, 현재의 반도체 생산라인의 큰 변화없이 생산이 가능

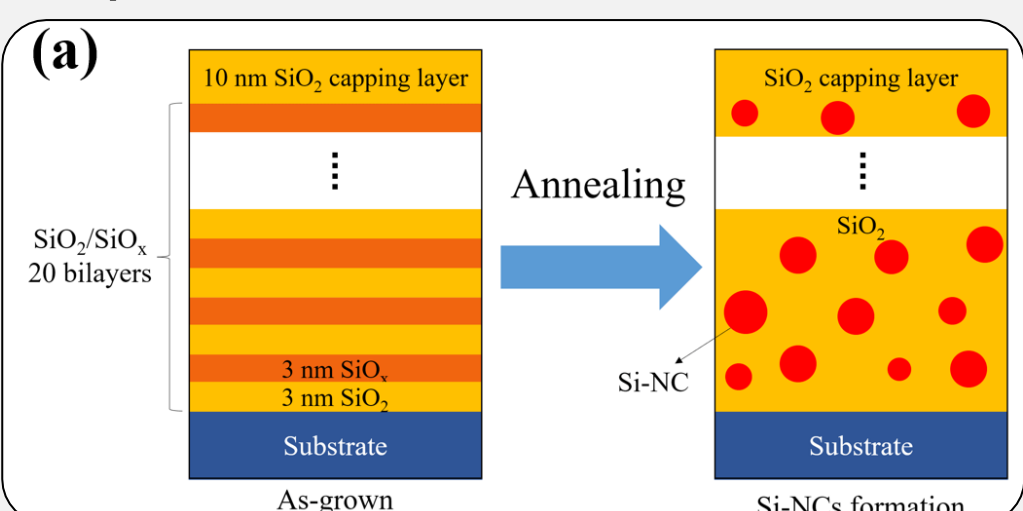
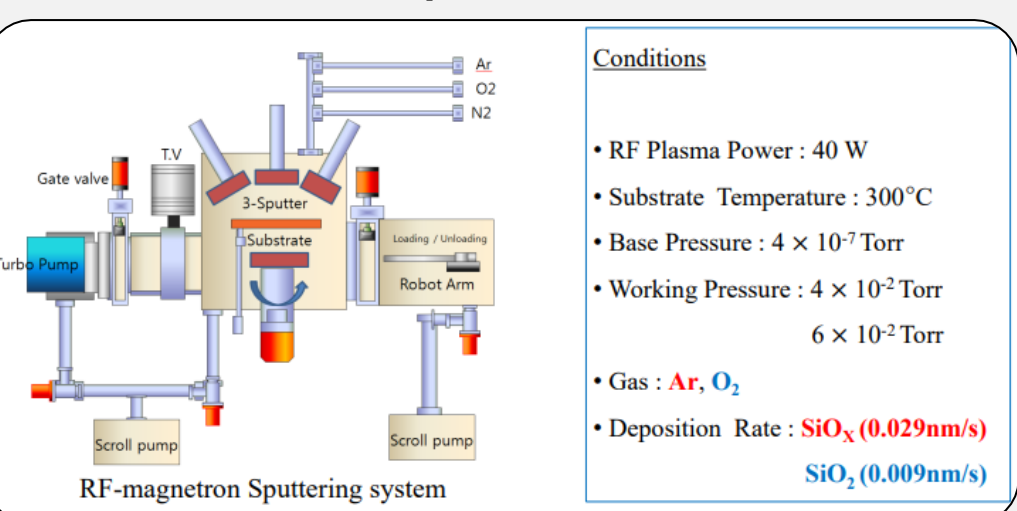
SiO₂에 둘러싸인 Si-NCs 나노구조:
 → 다결함 나노상태의 실리콘 산화물(SiO_x)을 열처리함으로써 쉽게 얻어짐.
 (열 에너지를 통한 원자간 이동(특히, 산소) → Si 나노결정 형성)
 장치의 핵심적 성능을 좌우하는 물성: 발광 강도 & 발광 파장이 있다.
 발광 강도: Si-NCs의 갭수밀도의 증가
 발광 파장: Si-NCs의 크기 조절

→ 형성 메커니즘을 응용하여 물성(발광 강도 & 발광 파장) 조절 가능

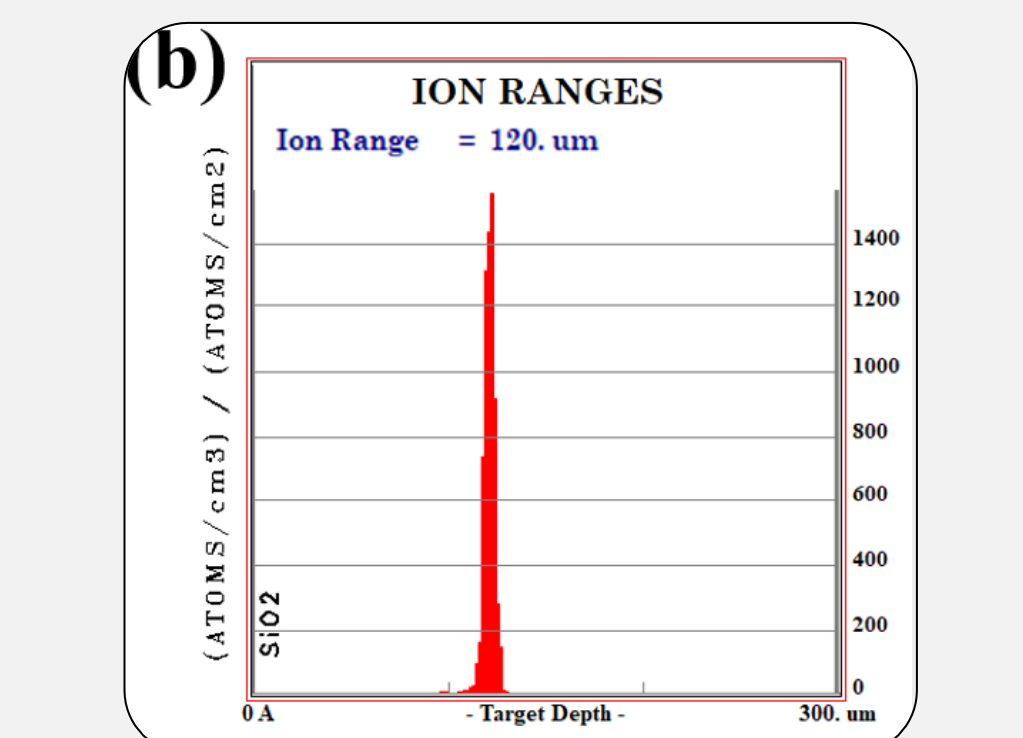
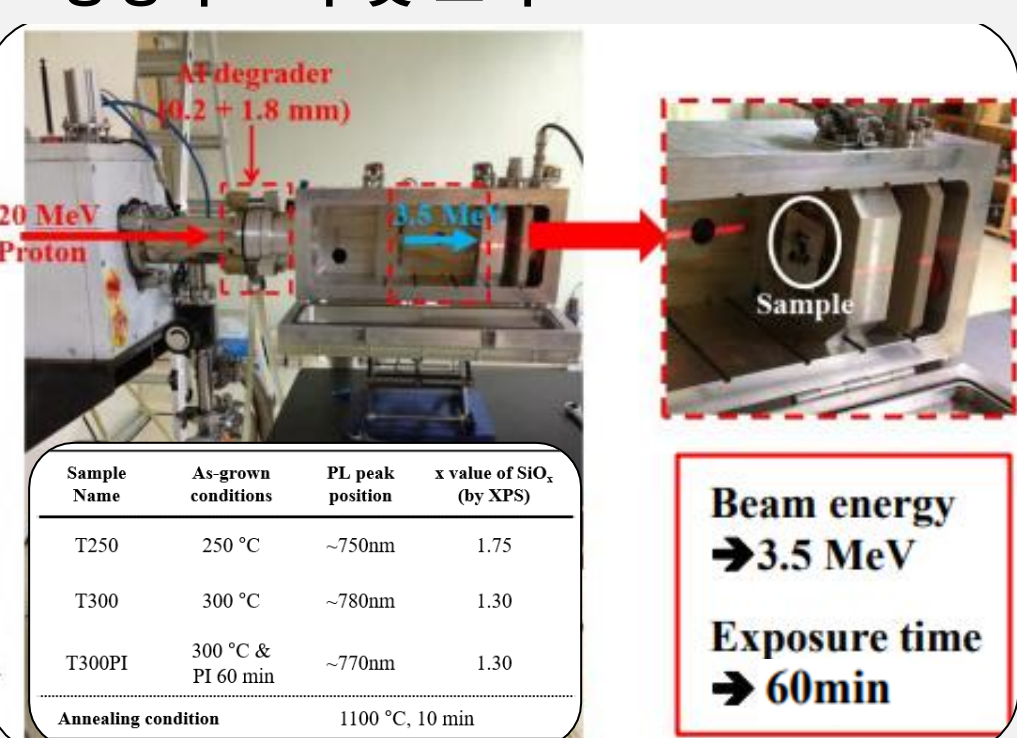
연구 방법

1. 시료 제작 및 시뮬레이션

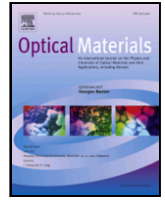
시료 제조 방법(스퍼터링, 양성자 조사, 열처리)



양성자 조사 및 효과



박막을 완전히 뚫고 지나감 → 수소 화학결합의 효과 없이 Si-Si, Si-O 결합만 끊어 놓음



Research Article

Controlling photoluminescence of silicon quantum dots using pristine-nanostates formation

Hanyeol Ahn^a, Jiwoon Jeong^{a, b}, Minseon Gu^a, Young Jun Chang^{a, c, d}, Moonsup Han^{a, *}^a Department of Physics, University of Seoul, Seoul, 02504, Republic of Korea^b Interdisciplinary Program in Bioengineering, Seoul National University, Seoul, 00826, Republic of Korea^c Department of Smart Cities, University of Seoul, Seoul, 02504, Republic of Korea^d Department of Intelligent Semiconductor Engineering, University of Seoul, Seoul, 02504, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Keywords:

Silicon quantum dots (Si-QDs)

Silicon nanocrystals (Si-NCs)

Photoluminescence (PL)

Silicon-based optoelectronics

ABSTRACT

This study investigates the effective control of photoluminescence (PL) of silicon nanocrystals (Si-NCs) embedded in a SiO₂ matrix, with a specific focus on tuning the luminescent wavelength profile and intensity for silicon-based optoelectronic applications. By manipulating the composition ratio (x) of SiO_x, the well-known simultaneous changes in PL peak position and intensity were observed after annealing. To preserve the desired wavelength characteristics and enhance the luminescence intensity, we propose a novel approach to generate pristine nanostates (PNs) for Si-NC formation using proton irradiation (PI). The application of proton irradiation was found to be successful in significantly increasing PL intensity while strongly suppressing the peak position shifts. Through extensive spectroscopic analysis including PL, X-ray photoelectron spectroscopy, and absorption spectroscopy, we investigate specific defect states in the SiO_x matrix, and identified as PNs. We interpret that these PNs consist of self-trapped exciton, E' center, non-bridging oxygen hole center, and oxygen-deficiency center states. In the as-grown sample, the PNs promote appropriate phase separation and play a significant role in stabilizing the structure during the subsequent annealing processes. This study elucidates the Si-NC formation mechanism by enhancing O-diffusion-induced phase separation, a process accelerated in SiO_x with controlled PNs. The proposed PI-induced PNs offer a novel pathway for developing Si-based optoelectronic devices with desired characteristics in the operating wavelength range. These findings open up promising possibilities for advanced silicon-based optoelectronic applications.

1. Introduction

The rise of modern microelectronics and microprocessors has led to a transformative information revolution, with profound impacts on human lives. Silicon, being non-toxic and abundantly available, has been the foundation of modern microelectronics [1]. However, its optical properties, such as emission and absorption, have long been considered inferior to those of other optoelectronic materials [2–5]. Nonetheless, since the discovery of visible-light emission at room temperature in porous silicon in the 1990s [6,7], extensive studies have explored the luminescence properties of silicon nanostructures [8–14]. Among these, silicon nanocrystals (Si-NCs) embedded in a SiO₂ matrix has been extensively investigated due to their promising potential for optical applications [10,15–17], making them attractive candidates for silicon optoelectronic devices, including light-emitting diodes (LEDs) and infrared plasmonic absorption [11,18–20]. The ability to control the lumines-

cent wavelength profile by varying the size of the Si-NCs, according to the quantum confinement effect (QCE) [21,22], presents a significant advantage for optoelectronic applications [57–59]. Additionally, the incorporation of this system into conventional silicon-based integrated chip (IC) production processes enables monolithic integration with existing IC technology, requiring no additional materials or processing [23].

High-temperature annealing of SiO_x (x < 2) has been a well-known method for fabricating Si-NCs embedded in a SiO₂ matrix [17,24,25]. During the annealing process, the SiO_x layer undergoes phase separation, leading to the formation of Si-NCs and SiO₂ [26–28]. Numerous studies have focused on adjusting the stoichiometry (x value) of the SiO_x layer, aiming to control the size dispersion and number density of Si-NCs embedded in the SiO₂ matrix, which ultimately determine the luminescence properties, such as the luminescent wavelength and intensity, respectively [21,22,29,30]. The precise control of the size and

* Corresponding author.

E-mail address: mhan@uos.ac.kr (M. Han).<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114792>

Received 16 September 2023; Received in revised form 3 December 2023; Accepted 25 December 2023

0925-3467/© 20XX