

비정질 칼코게나이드에서 광유기 스칼라 현상의 가역성에 관한 연구

A Study on the Reversibility Scalar Phenomena in Amorphous Chalcogenides

박수호* 광운대학교 공대 전자재료공학과

정진만 광운대학교 공대 전자재료공학과

이현용 광운대학교 신기술 연구소 Post-Doc.

정홍배 광운대학교 공대 전자재료공학과 및 신기술 연구소

Soo-Ho Park Dept. Electronic Materials Eng., Kwangwoon University

Jin-Man Jeoung Dept. Electronic Materials Eng., Kwangwoon University

Hyun-Yong Lee Dept. Electronic Materials Eng. & Institute of New Technology Kwangwoon University

Hong-Bay Chung Dept. Electronic Materials Eng. & Institute of New Technology Kwangwoon University

Abstract

A reversible scalar phenomena in amorphous $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ have been investigated by blue-pass-filtered Hg lamp and He-Ne laser. Annealing causes the shift of the absorption edge to shorter wavelengths approximately 0.17eV, also illumination moves it to longer wavelengths about 0.05 ~ 0.07eV and it increases the refractive index maximum 0.3. Therefore the thermalbleaching(TB) and photodarkening(PD) effects have been understood by the results related to optical absorption characteristics. TB could be estimated as increasing the stabilization of amorphous chalcogenide films since absorption slope of extended regions(U) was not changed by annealing. On the other hand, PD could be understood as due to the enhancement of disorder since the slope of Urbach's tail(1/F) around an absorption edge were decreased by illumination.

1. 서론

Chalcogen 원소인 S, Se, Te 와 As, Ge, Si, Ti, Pb, Sb, Bi 등이 공유결합하여 이룬 비정질 반도체를 chalcogenide glass라 하며 chalcogenide glass가 형성될 때, chalcogen 원소의 여러 가전자종에서 결합에 참여하지 못한 p-electrons이 존재한다. 이런 비공유 전자쌍을 lone-pair p-electrons라 하는데 이것들과 photon의 작용으로 인하여 여러가지 형태의 광유기 현상이 나타난다고 알려져 있다¹⁾. 따라서 칼코게나이드 유리질 고체를 광-편광에 민감한 고체(light-polarization sensitive solids)라고도 한다²⁾.

이러한 광유기 현상중에서 가장 잘 알려진 현상으로는 광흑화(photodarkening, PD)와 이에 관련된 광굴절률(photorefraction; PR) 변화로서 이런 현상들은 칼코게나이드 유리질에 광을 조사할 때 나타난다. 이때 광흡수단(optical absorption edge)이 장파장쪽으로 이동하게 되어 굴절률이 증가하고 이러한 변형은 유리질

천이온도(glass-transition temperature; Tg) 부근에서 열처리에 의한 열표백화(thermalbleaching; TB)에 의해 원래의 상태로 회복되는 가역적 광특성을 관찰할 수 있다³⁾.

앞에서 설명한 PD와 PR이외에 금속의 광확산(photodiffusion of metal) 등을 포함하여 스칼라적 현상(scalar effect)이라고 하며⁴⁾ 직접전자전이(direct electronic transition)에 따라 대부분 내부원자적인 결합(interatomic bonding) 시스템의 형태적인 결함(configuration defects)인 VAP(valence alternation pairs) 광구조변환(photostructural transformation)의 형태로 해석되어왔다⁵⁾.

일반적으로 PD는 bandgap 이상의 광 조사시에 나타난다고 알려졌으나 최근 연구보고에 따르면 Urbach's tail부근의 sub-bandgap의 광 조사시에도 가역적인 PD가 관찰되었다⁶⁾. 따라서, 본 연구에서는 As-Ge-Se-S계 칼코게나이드 물질중 구조적, 광학적으로 비교적 안정된 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 유리질을 택하여 박막을 형성, 스

칼라 현상인 PD, TB, PR변화등의 가역적 특성을 bandgap과 sub-bandgap의 광 조사를 통하여 고찰하여 칼코게나이드 유리질의 광유기 변화를 해석하고자 한다.

2. 실험

5N의 순도를 갖는 시료를 $\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ 의 원자량 비를 갖도록 전자천평을 이용하여 0.1mg까지 정확히 평량하여 직경 12mm의 석영관에 2×10^{-5} Torr로 진공봉 입하였다. 이때 각시료의 산화막은 토치로 가열하여 제거하였다. 봉입된 석영관을 전기로에서 220°C에서 2시간, 600°C에서 2시간, 870°C부근에서 24시간 이상 유지하여 충분히 반응(1시간 간격으로 흔들어준다)시키고 공기중에서 냉각하여 비정질상의 벌크를 제작하였다. 0.1, 0.3, 0.5, 0.75, 1[μm]의 두께의 박막은 열증착기를 이용하여 2×10^{-5} Torr의 진공도에서 제작하였다. 이때 증착속도는 구조적으로 균일한 비정질상을 얻기위해 비교적 낮은 속도인 5~10 Å/s를 유지하였으며 두께는 결정감지기로 감지케하였다. 기판은 corning glass(0211)를 이용하고 다단계 세척후 사용하였다.

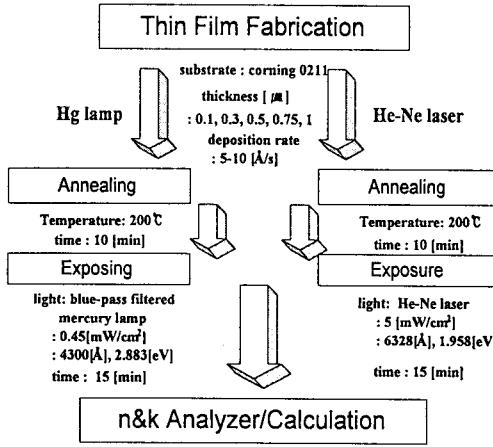


그림 1. 실험 과정 순서도

제작된 시편의 광노출은 blue-pass filtered Hg lamp($\sim 4300\text{\AA}$)와 He-Ne laser(6328\AA)로 각각 15분동안 조사시켰고, 이때 빛의 세기는 표면에서 광전력미터로 측정한 결과 각각 $0.45, 5\text{mW/cm}^2$ 였고, 이는 $8.8 \times 10^{18}, 9.78 \times 10^{19}$ photon/ cm^2 의 노출을 의미한다. 또한 열처리는 Tg부근인 200°C에서 10분동안 처리하였다. 각 시편의 광학적 기본특성은 n&k Analyzer(NKT1200)를 이용

하여 굴절율(n), 투과도(T)등을 측정하고, 계산식에 의해 흡수계수(α) 및 광에너지갭(E_{op})을 얻었으며 실험과정을 나타내면 그림1과 같다.

3. 결과 및 고찰

$\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ 의 유리질천이온도를 찾기위해 DSC 분석을 하였고 그 결과는 표1과 같다.

표 1. $\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{50-x}\text{S}_x$ (x=0, 25, 35 at.%)의 유리질천이온도

Thin films	Tg(°C)
$\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$	202
$\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{25}\text{S}_{25}$	210
$\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{50}$	205

그림 2는 as-deposited film의 광에너지갭을 보여준다. 그림에서보면 에너지갭이 2.03eV인 것을 알 수 있다.

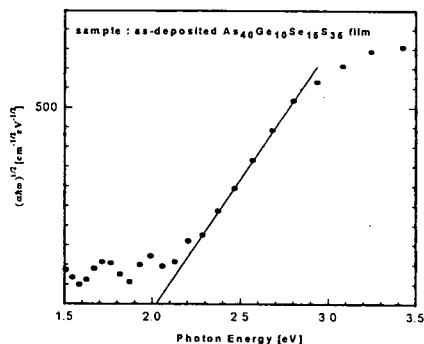


그림 2. As-deposited film의 광에너지갭

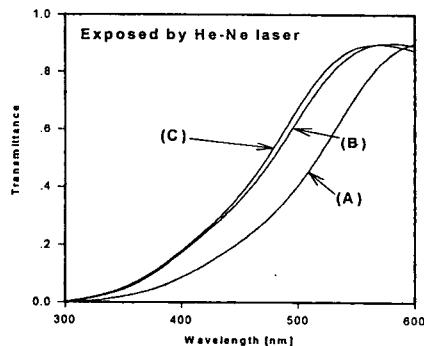


그림 3. 열처리 및 노출에 따른 투과도 변화
(A) as-deposited, (B) 열처리후 노출시, (C) 열처리시

As-Ge-Se과 As-Ge-Se-S계 유리질에 광조사에 따른 광유기특성은 두가지로 나눌 수 있는데, 한가지는 열적효과이고, 다른 한가지는 순수 광학적효과이다. 열적효과는 강한 빛을 조사시켰을때 흡수단이 단파장쪽으로 이동하여 그 박막이 더 투명해지게 하는 것이고, 반면에 광학적효과는 약한 빛을 조사시켰을 때 흡수단이 장파장쪽으로 이동하여 박막의 투과도가 감소하게 한다. 이러한 변화들은 가역적이다⁶⁾. 그림3을 보면 곡선(A)는 as-deposited film, 곡선(B)는 열처리후 노출시, 곡선(C)는 열처리시 투과도이다. as-deposited film을 열처리시키면 투과도가 증가하고, 그 후 노출시키면 투과도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 변화는 가역적이었지만 열처리를 하지 않은 박막을 노출시켰을 때는 비가역적이었다.

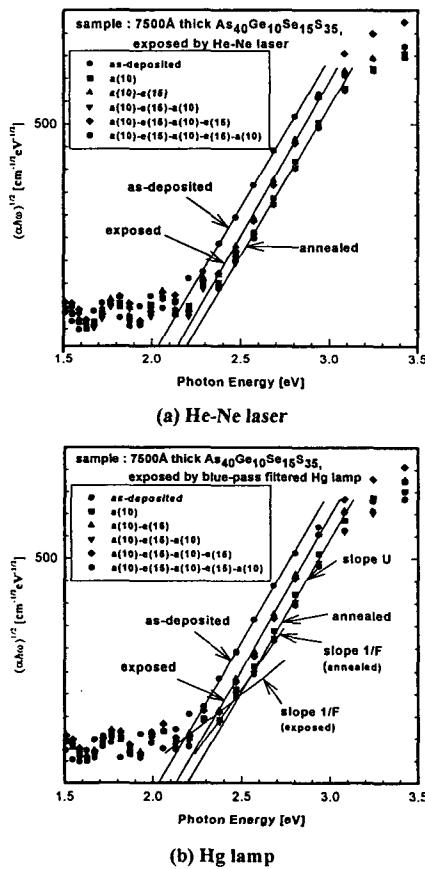


그림 4. 열처리, 노출에 따른 광에너지갭의 가역적 변화; a(number) : 열처리(분), e(number) : 노출(분)

비정질 칼코게나이드 물질들은 광학적 에너지갭 (E_{op}) 또는 흡수단이하의 낮은 에너지에 대해 지수함수적인 흡수 꼬리(absorption tail)인 Urbach's tail을 보이

며⁷⁾ Urbach tail부근에서의 흡수 특성은 다음식으로 정의 된다⁸⁾.

$$\alpha = \alpha_0 \exp[(\hbar\omega - E_{op}) / F] \quad (1)$$

여기서 α_0 는 상수이고, $1/F$ 는 Urbach tail의 기울기이다. 비정질 칼코게나이드 경우, Urbach tail의 기울기 $1/F$ 는 구조적 무질서도에 의한 전자-포논결합과 관련되며 이 무질서도의 증가는 이 기울기의 감소를 동반한다. 또한, E_{op} 보다 높은 에너지(extended regions)에 대해서는 $(\alpha\hbar\omega)$ 가 $(\hbar\omega - E_{op})^2$ 에 비례하는 특성을 보인다. 따라서 광 에너지에 대한 $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 의 그래프를 외삽하여 E_{op} 를 얻을 수 있고, 그 결과는 그림4와 같다.

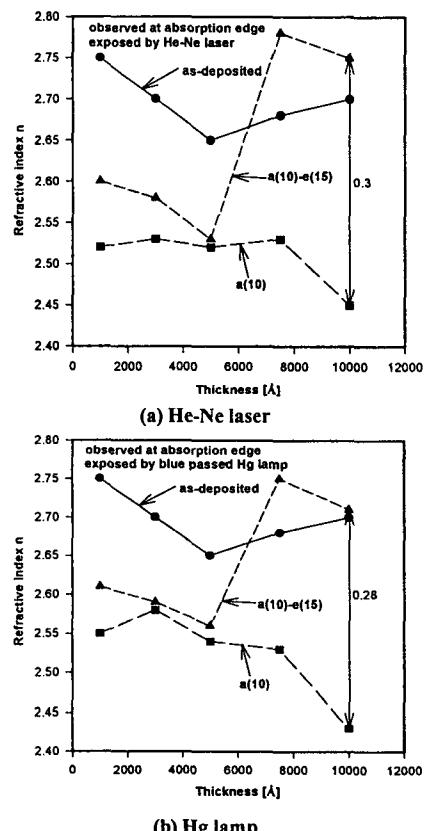


그림 5. 흡수단(as-deposited)부근 파장에서 측정한 굴절율의 두께의존성

그림4는 열처리와 노출을 반복하였을 때 광에너지갭의 변화를 보여준다. (a)는 He-Ne laser, (b)는 blue-pass filtered Hg lamp를 노출시이다. 열처리후 노출시 에너지갭변화량 ΔE 는 (a)와 (b)에서 각각 0.05, 0.07eV로 관찰되었다. 또한 as-deposited film의 열처리시

를 이루었으나 광노출에 따른 광흑화현상이 발생하면서 흡수단은 장파장으로 이동하였고, 동시에 무질서도의 증가 즉, 1/F의 감소를 볼 수 있다. 그러나 1000Å~5000Å의 두께에서는 광노출에 따른 광흑화현상을 관찰할 수 없었다.

그림5는 as-deposited film의 광흡수단에서 측정된 굴절률의 두께의존성을 나타낸다.

as-deposited film의 굴절률은 두께에 따라 어느정도 차이를 보였으나 7500Å과 10000Å의 경우 2.70의 일정한 값을 보였다. 또한 열처리및, 노출에 따른 굴절률 변화량 Δn 도 7500Å 이상의 경우는 약 0.25~0.3까지 크게 변화하였다. 이것은 광흑화 현상이 일반적으로 흡수단이 장파장쪽으로의 이동과 더불어 굴절률이 증가하는 광굴절변화가 동반되는 사실과는 일치하는 결과지만, 굴절율의 변화량 Δn 과 광에너지갭 변화량 ΔE 간의 관계를 유추해 내기는 어렵다. 따라서, 비정질 칼코게이나이드 박막에서의 광굴절률변화는 광흑화 현상이외에 다른 인자에 의해서도 결정되는 것으로 판단되며 이 인자는 박막의 두께와 무관하지 않을 것으로 사료된다. 이러한 굴절률의 두께의존성은 결정체의 경우 나타나지 않지만 비정질 박막의 경우 두께에 따른 밀도변화와 관련하여 해석할 수 있다. 비정질 박막의 실용화에 가장 큰 문제가 되는 재현성의 관점에서 볼 때, 이 박막의 경우 약 7500Å 정도 이상의 두께로 제작되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 조성의 광유기 스칼라 현상인 광흑화 현상, 열표백화 현상, 광굴절률변화 현상등의 두께에 따른 가역적 특성을 관찰하였다.

7500Å 이상의 박막에서 T_g 부근의 열처리후 bandgap이상의 blue-pass filtered Hg lamp(~4300Å)와 sub-bandgap인 He-Ne laser를 노출시 5회이상 반복하였을때도 스칼라 현상인 PD, PR이외에 열표백화 현상이 가역적인 것을 관찰할 수 있었다. 또한 열처리시 광에너지갭이 약 0.17eV가 단파장으로 이동하는 표백화 현상이 발생하였으며, U의 변화가 거의 없는 박막의 안정화를 관찰하였다. 또한, 열처리후 광 조사시 광에너지갭이 약 0.05~0.07eV가 장파장으로 이동하는 광흑화 현상을 얻었으며, Urbach tail 기울기 1/F의 감소를 관찰하였다.

As-deposited film의 광에너지갭($E_{\infty}=2.03eV$)부근 파장에서 측정된 굴절률 n 은 두께 의존성을 보였으며, sub-bandgap인 He-Ne laser를 노출시켰을때도 유사한 결과를 얻었다. 특히 두께가 두꺼운 7500Å과 10000

A 박막의 경우, 약 $n=2.70$ 이었고, 열처리후 노출에 따른 광굴절률변화량 Δn 은 0.25~0.3까지 크게 변하였다.

두께에 따른 광굴절률 변화량은 ΔE 변화와 단순관계를 갖지않으며 본 연구진에 의해 앞으로 지속적으로 연구될 것이다.

현재 저온특성연구 및 재현성 개선 그리고, 편광된 빛에 의한 빅터적 현상에 대하여 연구가 진행중이다.

Acknowledgement

This work was supported by Korea Science and Engineering Foundation (Project No. : 971-0911-069-2).

참고문헌

- [1] J. P. deNeuville, in "Optical Properties of Solids, New Developments", edited by B. O. Seraphin (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1976), pp. 437-472
- [2] V.K. Tikhomirov & S.R. Elliott, Phys. Rev. B, Vol. 49, No. 24, pp. 17 476-17 479, 1994
- [3] D.K. Biegelesen & R.A. Street, Phys. Rev. Lett., Vol. 44, No. 12, pp. 803-806, 1980
- [4] S.R. Elliott & V.K. Tikhomirov, J. of Non-cryst. Solids, Vol. 198-200, pp. 669-674, 1996
- [5] M. Kastner, D. Adler & H. Fritzsche, Phys. Rev. Lett., Vol. 37, No. 22, pp. 1504-1296, 1976
- [6] Keiji. Tanaka, Hisataka.Hisakuni, J. of Non-cryst. Solids, Vol 198-200, pp. 714-718, 1996
- [7] K. OE., Y. TOYOSHIMA and H. NAGAI J. of Non-Crystalline Solids, Vol 20, pp. 405-414, 1976
- [8] H.Y. Lee, Ph.D. Thesis. Kwangwoon Univ., 1994
- [9] H.B. Chung, J.B. Kim, H.Y. Lee & T.S. Park, J. of Korean Vacuum Science, Vol. 2, No. 1, pp. 85-91, 1993