

As-Se-Ge Chalcogenide glass의 결정화와 전기전도도에 관한 연구

Electrical conductivity and Crystallization of As-Se-Ge Chalcogenide glasses

이명원 * 강원호
단국대학교 재료공학과

1. 서론

일반적으로 칼코게나이드 재료중에서 Se과 Ge의 화합물은 광에 매우 민감한 특성을 나타내므로 이의 특성을 이용하면 무기질 Photoresist로서 사용이 가능하다. 이러한 Se-Ge계 재료에 물질의 에너지 금지대폭 이상의 에너지를 가지는 빛을 조사하는 경우와 또는 유리질 천이온(Tg)이하의 온도로 열처리하는 경우, 물질의 구조적 변형에 의해 광학적, 전기적 그리고 화학적 특성에 큰 변화를 가져오게 된다.

비정질 칼코게나이드 물질은 구조적으로 커다란 결함 밀도(defect density)와 고립전자쌍(lone pairs)의 존재, 그리고 낮은 평균 배위수(<2.45)등과 같은 특성으로 인한 구조적인, 유연성이 있기 때문에 광학에너지결의 이동, 굴절률변화, 박막두께 변화, 화학적 활성도 변화등과 같은 광유기 변화가 발생한다.

또한 에너지 내역폭에 해당하는 빛 조사에 의해 흡수단이 장파장 영역으로 이동하여 동일 파장내에서 흡수계수가 증가하는 광 흡수현상이 나타나며 이 광흡수현상 영역을 유리질 천이온도 부근에서 열처리 시킬 경우 흡수단이 단파장 영역으로 이동하는 가역변화가 발생한다.

이러한 가역적인 변화는 동일상 내에서 구조적인 변화를 수반하여 높은 분해능과 커다란 굴절률 변화를 일으켜 홀로그래피(holography), 슈퍼마이크로피치(supermicrofiche), 트래킹 가이드(trackingguide), 광도파로(optical waveguide)등과 같은 광정보 매질과 광기능 소자로의 광전직적 회로에 응용될 수 있다.

1972년 Ohmachi 등이 As-S-Ge계에서 발생하는 광구조변화를 이용하여 대응량 정보 저장매질로의 응용가능

성을 제시한 이래, Toyoshima 등은 As-Se-Ge계 박막에서 응용성을 발표하였고, Igo 등은 Se,S)를 기본으로 한 물질에서의 굴절률 변화를 이용한 홀로그래피, 슈퍼마이크로피치의 응용성을 타진한 바 있다.

최근에는 Marshall 등에 의해 칼코게나이드 박막의 조성비 변화에 따른 광학적 특성과 유리질 천이 온도등의 물질 특성에 대해 고찰 하였다.

따라서 본 연구에서는 Ge-Se-As 3원화합물의 chalcogenide glass를 가지고 박막화 시켜 광학 특성을 알아보기 전, Bulk상태에서의 특성 즉 조성 및 열처리 변화에 따른 비정질 및 결정화의 전기전도도를 측정함으로써 Bulk와 박막과의 비교 실험을 하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. BULK GLASS

2-1-1. 시료의 처리 및 응용

본 실험에 사용한 As, Se, Ge의 원소는 순도 5N이었으며 As₂₀ ~ 50, Se₄₀ ~ 70, Ge₁₀ ~ 40의 조성(Table 1.)을 이루도록 각 원소를 원자량 비율로 환산하여 전자천평으로 0.1mg까지 평량하였다.

준비된 시료를 석영관($\phi=8\text{mm}$)에 넣은후 2×10^{-4} torr 정도의 진공도에서 봉입한 후 실리콘이트 전기로에 넣어 서서히 온도를 상승시켜 1000°C에서 12시간 용융상태를 유지하였다. 이때 시료의 균질화를 위해 30분마다 rocking시켰다. 그 후 3°C의 열음률에 급냉시켜 시료의 비정질화를 이루도록 하였다.

2-1-2. 비정질의 확인

급냉시켜 얻은 sample의 비정질 형성 유무를 확인하기 위하여 XRD(Rigaku 社 X-Ray Diffractometer, Cu Ka target사용, 30kv, 25mA)를 사용하여 관찰을 하였다.

2-1-3. Tg 관찰

확인된 비정질 sample의 결정화 실험을 위하여 각 sample의 Tg를 관찰하였다. Tg 관찰을위해 DTA 와DSC (Dufont社)를 사용하여 Range 6.2mv/cm, 5°C/min의 승온속도로 N₂분위기에서 측정을 하였다.

2-1-4. BULK의 결정화

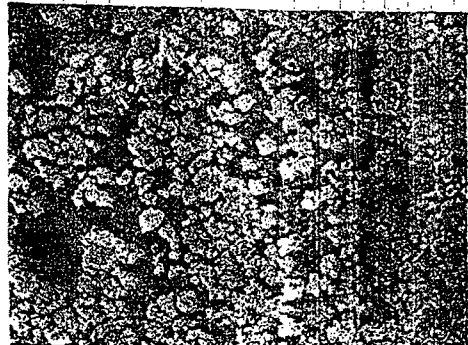
비정질 sample을 가지고 확인된 각각의 Tg보다 50°C 위에서 결정핵을 성장시킨뒤 100°C올려 결정핵을 형성 시키는 과정을 통하여 sample을 결정화 시켰다. 그 중 No. 2 의 sample을 골라 결정성장을 시키는 온도의 변화를 주어가며 결정화 정도를 관찰하였다. 이때 결정화 시킨 sample의 미세구조를 관찰하기 위하여 Joel-5200의 주사전자현미경 (SEM)으로 가전전압 25KV, 배율 5000 으로 관찰하였으며 결정상을 확인하기 위하여 XRD로 결정화 정도를 비교하였다.

Table 2. Tg temp. of samples

No	Temp.
1	352
2	326
3	250
4	125
5	326
6	273
8	294
9	176
10	219

Table 1. Composition of sample

Element No.	As	Ge	Se
1	20	40	40
2	20	30	50
3	20	20	60
4	20	10	70
5	30	30	40
6	30	20	50
7	30	10	60
8	40	20	40
9	40	10	50
10	50	10	40



3. 결과 및 고찰

3-1. 결정화

! 결정화 schedule을 잡기위해 측정한 DTA, DSC 곡선을 나타내고 있다. 여기서 측정한 No.2의 Tg 점 326°C를 가지고 50°C 올려 결정핵을 형성시켰으며 60°C - 120°C에서 각각 436, 456, 476, 496°C 에서 결정핵을 성장시켰다.

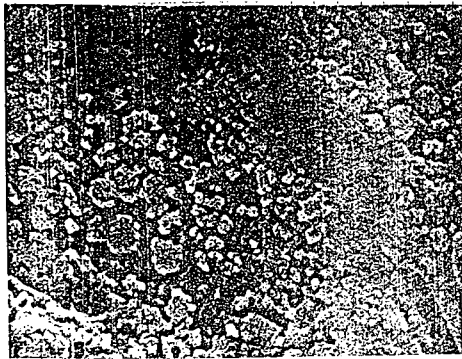


Photo.1. SEM of No.2 series (Variation of crystallization temp.)

3-2. 전기전도도

Fig.1 은 비정질 상태에서 sample들의 직류 전기전도도를 나타내고 있다.

No.1은 As을 20%으로 고정시켰을때의 No.2, No.3에 비하여 현격한 전도도 증가를 관찰 할 수 있었다.

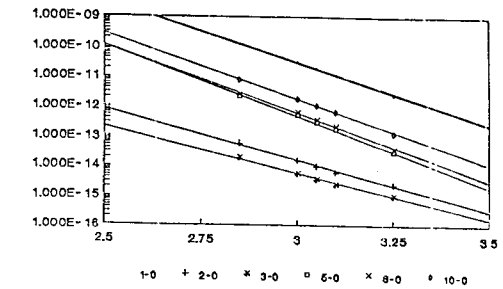
No.1, No.5, No.8, No.10 (Se이 40%로 고정)을 No.2, No.3과의 차이를 비교하여 볼때 Se이 40% 이상이 되면 직류 전기 전도도의 현격한 감소를 관찰할 수가 있다.

Fig.2는 sample들을 각각의 Tg점에서 50°C 올려 결정핵을 형성시킨뒤 100°C 올려 결정핵을 성장시켰을때의 직류 전도도를 나타내고 있으며 결정화 시켰을때에도 Se의 영향이 가장 큼을 알 수 있다.

Fig.3은 No.2을 376°C에서 1시간 핵 형성시킨 후 60-120°C의 결정핵 성장온도의 변화를 주면서 3시간 핵성장시켰을때를 나타내고 있다.

이때 376°C에서 1시간 핵형성후 476°C에서 3시간 형성시켰을때가 가장 좋은 전기전도도를 나타내고 있다.

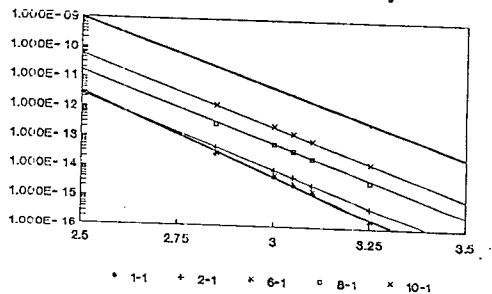
As-Se-Ge Electrical conductivity



1000/T

Fig.1. Electrical conductivity of amorphous samples.

As-Se-Ge Electrical conductivity



1000/T

Fig.2 Electrical conductivity of crystallization samples.

Electrical Conductivity E.C. at 35 c

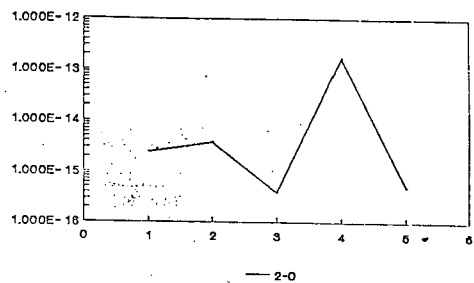


Fig.3 Electrical conductivity of No.2 series

결 론

As-Se-Ge Chalcogenide glass의 Bulk 시료를 통하여 비정질에서의 성분 변화에 따른 전기전도도의 변화와 결정화를 통한 전도도의 변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 조성에 따른 전기전도도의 변화는 비정질과 결정질 모두 S_{2i} 이 40%이상일때 급격한 감소가 일어났다.
2. $As_{20}Se_{50}Ge_{30}$ 의 경우 Tg점에서 150°C올려 3시간 결정을 성장시켰을때의 전기전도도가 가장 양호하였다.
3. Tg의 변화는 Ge이 감소할수록 Se이 증가할수록 낮아졌다.

< 참 고 문 헌 >

1. M.Kastner, Physical Review Letters, Vol.28, NO.6, p355, 1972
2. I. Manika and J.Tetels, J.Non-Cryst. solids, vol.90, p105, 1987.
3. D. Adler and H. Fritzsche, Physical Review Letters, vol.37, NO.22, p1504, 1976
4. K.L.Chopra, K.S. Harshvardhan, S.Rajagopalan and L.K. Malhotra, solid state communications, vol.40, p387, 1981
5. M.Miyagi, and S.Fukunishi, Applied optics, vol.24, NO.16, p2621, 1985
6. A. Singh, L.Song, R.A.Lessard, Applied optics, vol.26, p2474, 1987
7. Y. Ohmachi and T. Igo, Appl.Phys. Lett. vol.20, NO.12, p506, 1972
8. M.H. Brodsky, "Amorphous semiconductors" p176-185. 1981
9. Z.U. Brorisova, "Glassy semiconductors" p10-20 1979