

## 수소화 처리된 비정질 칼코게나이드 박막의 광학적 특성

남기연, 김준형, 조성준, 이현용  
전남대학교 응용화학공학부

### Optical properties of hydrogenated amorphous chalcogenide thin films

Gi-Yeon Nam, Jun-Hyung Kim, Sung-Jun Cho, and Hyun-Yong Lee  
Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

#### Abstract

비정질 실리콘(a-Si)의 수소화를 통해 활성화 수소가 비정질 실리콘내의 땀글링본드(dangling bond)와 결합 하므로 에너지밴드의 국재준위(localized state)를 감소시켜 불순물 도핑이 가능하게 되므로 a-Si이 전자소자로서 이용 가능하게 되었다. 이에 착안하여 본 연구에서는 경사(0°, 45°, 80°) 증착을 통해 비정질 칼코게나이드(a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>) 박막을 제작하고 그 박막을 수소화처리(15~20atm at 150~190°C)하여 처리 전 후의 surface morphology 변화 및 광학적 특성 변화를 고찰하였다. a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub> 박막의 SEM 측정을 통해 40°와 80° 경사 증착된 a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub> 박막에서 각각 18.8nm와 160nm의 transition layer와 박막의 기둥(columnar)구조가 형성됨을 관찰하였다. 특히, 80° 증착박막의 경우 수소처리전 columnar구조는 약 65~70°의 기둥 각을 가지고 형성되었고 수소화 처리를 통해 기둥구조가 붕괴 되었다. 80° 경사 증착된 a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub> 박막은 0°에 따른 박막 보다 흡수단 부근에서 약 20%의 투과도 증가와 광 에너지 갭(E<sub>op</sub>)의 증가를 관찰 할 수 있었다. 80° 경사 증착된 수소처리 박막에서 흡수단 부근의 투과도가 약 10%증가 되었고, 광 에너지 갭은 약 0.07eV 증가 하였고, PL intensity는 흡수단 부근에서 증가한 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 변화들은 경사 증착된 a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub> 박막 내의 상대적으로 원자 밀도가 큰 기둥(columnar)구조가 생성되고, 이 원자 밀도가 높은 기둥구조의 땀글링본드와 주입된 수소가 흡착하여 에너지대의 국재준위를 감소시키기 때문으로 판단된다.

**Key Words** : 수소화처리, 기둥(columnar)구조, 국재준위(localized state), 광 에너지 갭(optical energy gap : E<sub>op</sub>)

### 1. 서 론

비정질 물질분야는 1969년 Chittic등에 의해 수소화된 비정질 실리콘(a-Si:H)박막을 글로우 방전방법으로 제작에 성공한 이래 이론적 및 실험적인 면에서 많이 발전하였다. 비정질 실리콘(a-Si)의 수소화를 통해 활성화 수소가 비정질 실리콘내의 땀글링본드(dangling bond)와 결합 하므로 에너지밴드의 국재준위(localized state)를 감소시켜 불순물 도핑이 가능하게 되므로 a-Si이 전자소자로서 이용 가능하게 되었다.

이처럼 비정질 물질 중 광 부품 및 소자로서의 응용이 가능한 물질로는 현재 비정질 칼코게나이드가 있다. 다른 비정질 물질들과는 달리 구조적인 유연성과 독특한 전자배치로 인하여 여러 가지 형태의 광유기 현상이 나타난다고 알려져 있다. 하지만 내부 불규칙구조로 인하여 광 소자로서의 응용에 많은 제한을 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 내부 불규칙구조를 제거하기 위해 경사 증착을 통해 비정질 칼코게나이드 박막을 제작하고 수소처리하여 처리 전 후의 surface morphology 변화 및 광학적 특성변화를 고찰하여 수소처리 비정질 칼코게나이드의 특성변화를 해석하고자 한다.

### 2. 실험

순도 5N의 시료를 As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>의 원자량 비(wt%)에 맞게 평량하고 석영관에 진공봉입한 후 전기로에서 순차적으로 가열하여 벌크시료를 제작하였다. 그림 1에서처럼 박막은 진공도 약 1×10<sup>-5</sup> Torr에서 각각 증착각도가 0°, 45°, 80°를 갖도록 coming glass-2948과 Si기판 위에 열증착 방식으로 제작하였다. 이때 증착속도는 구조적으로 균일한 비정질상을 얻기위해 약 3 Å/s를 유지하였다. 제작된 시편을 수소화 처리장치로 20atm에서 150~190°C의 온도로 4 시간 동안 수소화처리를 하였다. 수소화처리 전 후의 박막의 두께와 surface morphology는 SEM을 이용하여 측정하였으며, 흡수단 부근의 투과도를 측정하고 계산식에 의해서 흡수계수(α) 및 광 에너지갭을 얻었다, 또한 파장에 따른 PL intensity를 측정하였다.

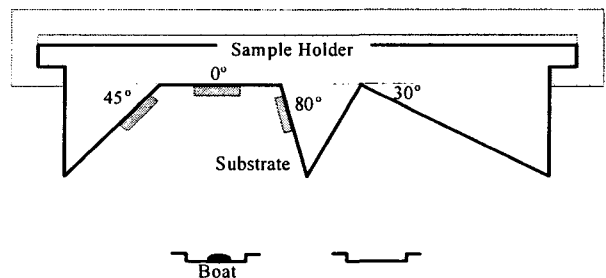
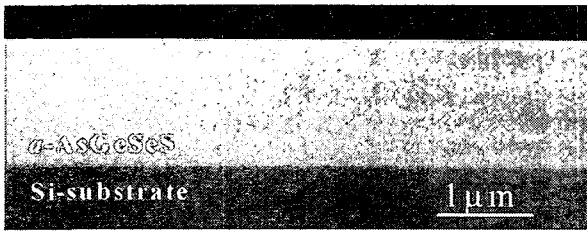


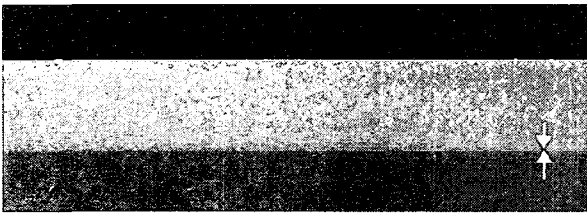
그림 1. 경사 증착을 위한 실험 장치도

### 3. 결과 및 고찰

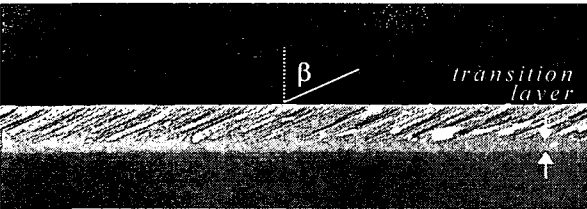
그림2의 a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>의 0°, 45°, 80°의 박막의 두께는 1.63μm, 1.28μm, 720nm로 측정되었다. 이때 45°와 80°경사 증착된 박막의 경우 각각 18.8nm와 160nm의 transition layer와 박막의 기둥(columnar)구조가 형성된 것을 관찰하였다. 특히 80°로 증착된 박막의 경우 약 65~70°의 기둥구조를 보였다. 이것은 증착각도(α)와 기판위에 형성된 기둥각(β)과의 관계를 나타내는 식  $\tan\alpha \approx 2\tan\beta$ 와 같은 Leamy의 실험식과 비교적 잘 일치되는 결과이다.



(a) 1.64μm-thick 0°-deposited film



(b) 1.28μm-thick 45°-deposited film



(c) 720nm-thick 80°-deposited film

그림 2. 경사 증착된 a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub> 박막의 SEM 단면

경사 증착된 박막의 수소처리 전 후의 표면과 단면 변화는 그림 3의 SEM 사진에서 보이는 바와 같이, 0°로 증착된 박막의 경우 수소처리 전 후의 표면과 단면의 변화가 없었다. 하지만 경사 증착된 박막의 경우는 표면의 Void와 단면의 기둥구조가 수소처리 후 제거된 것을 확인하였다. 이는 수소 흡착 결과로 판단된다.

비정질 칼코게나이드 물질들은 광학적 에너지갭 또는 흡수단 이하의 낮은 에너지에 대해 지수함수적인 흡수 꼬리인 Urbach 꼬리를 보이며 Urbach 꼬리 부근에서의 흡수 특성은 다음식으로 정의 된다.

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

여기서  $\alpha_0$ 는 상수이고, 1/F는 Urbach 꼬리의 기울기이다. 비정질 칼코게나이드의 경우, Urbach 꼬리의 기울기

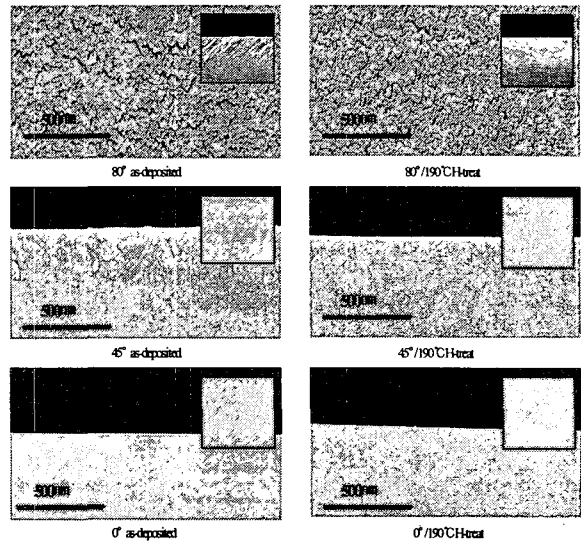
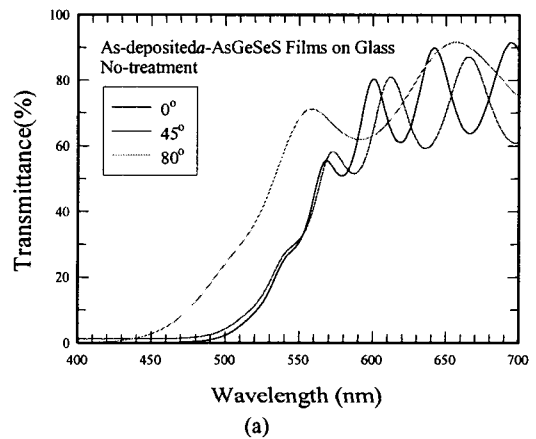
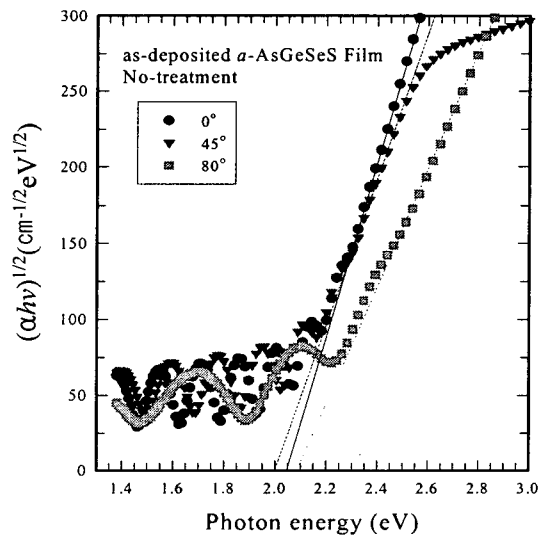


그림 3. 경사 증착된 박막의 수소처리 전 후의 표면과 단면 SEM



(a)



(b)

그림 4. 미수처리 박막의 투과도(a)와 광 에너지갭(b)

1/F는 구조적 무질서도에 의한 전자-포논결합과 관련되며 이 무질서도의 증가는 이 기울기의 감소를 동반한다. 또한 광 에너지갭 보다 높은 에너지에 대해서는  $(\alpha h\nu)$ 가  $(h\nu - E_{op})^2$ 에 비례하는 특성을 보인다. 따라서 광 에너지에 대한  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 그래프를 외삽하여 광 에너지갭을 얻을 수 있고, 그 결과는 그림 4(b)와 그림 6과 같다.

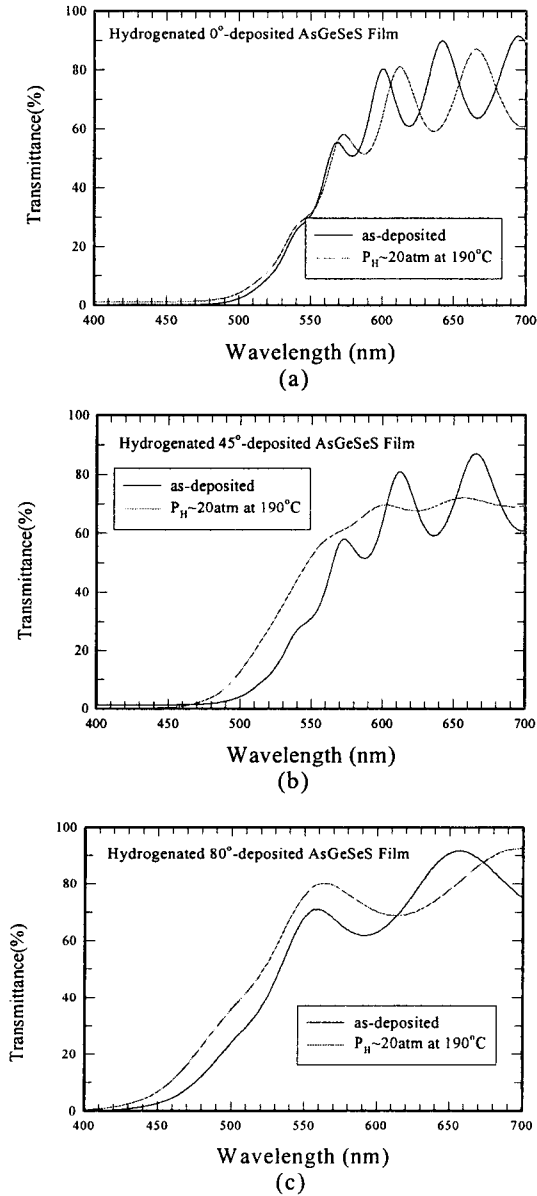


그림 5. 박막의 수소처리 전 후의 투과도

그림 4은 경사 증착된 미수소처리 a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub> 박막의 투과도와 광 에너지갭을 보여준다. 80° 경사 증착된 a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub> 박막은 0°에 따른 박막 보다 흡수단 부근에서 약 20%의 투과도 증가와 광 에너지 갭( $E_{op}$ )의 0.025eV 증가를 관찰 할 수 있었다.

그림 5은 경사 증착된 박막의 수소처리 전 후의 투과도를 나타낸다. 80° 경사 증착된 수소처리 박막에서 미수소처리 박막보다 흡수단 부근의 투과도가 약 10% 증가 되었다.

그림 6은 광 에너지갭을 비교한 결과로써 80° 경사 증착된 수소처리 박막에서 광 에너지 갭은 약 0.07eV 증가 하였다.

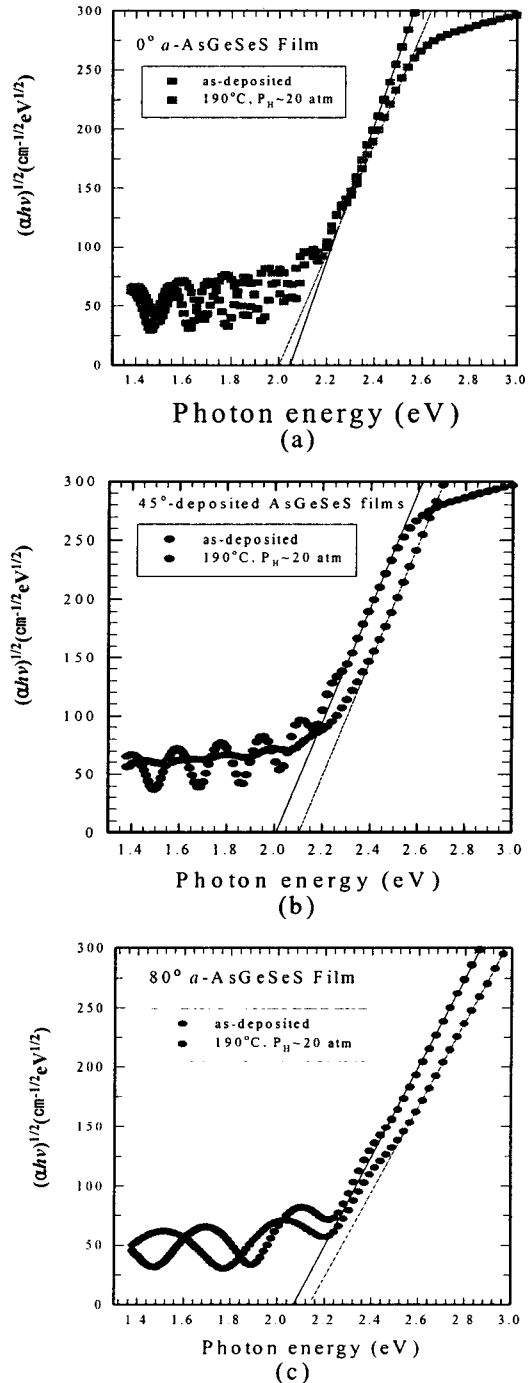


그림 6. 박막의 수소화 처리 전 후의 광 에너지갭

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-03-03) 지원으로 수행되었음

## 참고 문헌

- [1] R. C. Chittic, J. H. Alexander and H. F. Sterling, J. Electrochem Soc., 116, 77 (1969)
- [2] V. G. Zhdanov, B. T. Kolomiets, V. M. Lyubon, V. K. Malinovsky, Phys. Status Solidi A 52, 621 (1979)
- [3] K. Tanaka, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1, 567 (1996)
- [4] H. Y. Lee, S. H. Park, J. Y. Chun, and H. B. Chung, J. Appl. Phys. 83, 5381 (1998)
- [5] H. Y. Lee, J. Y. Chun, C. H. Yeo, and H. B. Chung, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.18, No.2 (2000)

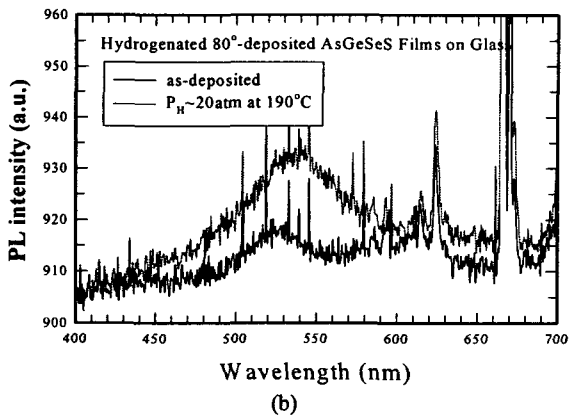
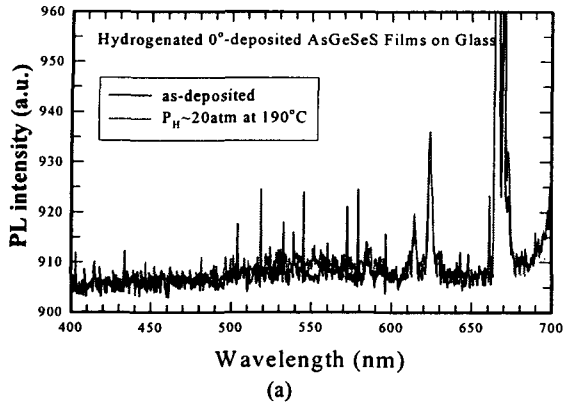


그림 7. 수소처리 전 후의 PL intensity

그림 7은 PL intensity 측정 결과로써 80° 경사 증착된 비정질 칼코게나이드 박막의 수소처리 후 흡수단 부근에서 PL intensity가 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

## 4. 결론

본 연구에서는 수소화된 비정질 실리콘의 특성변화에 착안하여 증착각도를 달리해 제작한 비정질 칼코게나이드 박막에 수소화 처리 전 후의 비정질 칼코게나이드 구조와 광학적 변화를 고찰 하였다. 구조의 변화로는 80° 경사 증착된 박막은 표면의 Void와 약65~70°의 축을 갖는 기둥구조를 형성하며, 수소화 처리 후 소멸되는걸 확인 할 수 있었다. 광학적 변화로는 투과도와 광 에너지갭을 측정한 결과 흡수단에서의 약 20%의 투과도가 증가하였고, 광 에너지갭은 약 0.07eV 증가하였다. 또한 PL intensity 도 증가하였다. 이처럼 본 연구 결과에서 볼 수 있듯이 이러한 변화들은 경사 증착된  $a\text{-As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$  박막 내의 상대적으로 원자 밀도가 큰 기둥(columnar)구조가 생성되고, 이 원자 밀도가 높은 기둥구조의 땀글링본드와 주입된 수소가 흡착하여 에너지대의 국재준위를 감소시키기 때문으로 판단된다.