

## As-Se-Ge계 칼코게나이드 유리의 전기적 · 광학적 성질에 관한 연구

이명원, 강원호, 이기암\*, 박창만\*  
단국대학교 재료공학과, 천안, 330-714  
\*단국대학교 물리학과, 천안, 330-714

## The Study on the Electrical and Optical Properties of As-Se-Ge Chalcogenide Glasses

Myung won Lee, Won Ho Kang, Ky Am Lee\* and Chang Man Park\*  
Department of Materials Science, Dankook University, Cheonan, 330-714, KOREA  
\*Department of Physics, Dankook University, Cheonan, 330-714, KOREA

### 요 약

As-Se-Ge 3원계 칼코게나이드 유리의 비정질화와 결정화 및 박막화를 통하여 전기적, 광학적 특성을 평가코자 하였다. 조성의 범위는  $As_{20\sim 50}, Se_{40\sim 70}, Ge_{10\sim 40}$  at%였으며, Se를 40 at%로 고정시 As가 30 at% 이상일 때 급격한 전기전도도의 증가를 가져왔으며,  $As_{20}Se_{50}Ge_{30}$ 을 결정화시킨 경우, 476°C에서 3시간 결정을 성장시켰을 때의 전기전도도가 가장 양호하였으며, 주결정상으로  $GeSe_2$ 와  $As_2Se_3$ 의 혼정을 관찰할 수 있었다. 박막에서는 1.8~2.4eV의 광에너지 영역에서  $2 \times 10^3 \sim 7 \times 10^4$ 의 광흡수계수를 나타냈고, 1.85eV의 광학적 에너지 갭을 나타냈다.

### ABSTRACT

In this study, the electrical and optical properties of amorphous, crystallization and thin film of As-Ge-Se Chalcogenide System was investigated. Typical composition of this material has  $As_{20\sim 50}Se_{40\sim 70}$  and  $Ge_{10\sim 40}$  at%. Materials having Se was fixed to 40 at% and As was above 30 at% much more increased the electrical conductivity. After crystallization at the temperature of 476°C for 3 hour was showed the best electrical conductivity of  $1.74E-13(\Omega \text{ cm})^{-1}$ .

And the main crystalline phase of this sample can be investigated using the mixed crystalline, i.e,  $GeSe_2$  and  $As_2Se_3$  phases. The thin film shows the optical absorption coefficient in the range  $2 \times 10^3$  to  $7 \times 10^4$  and the optical energy gap of 1.85eV.

## 1. 서 론

일반적으로 칼코게나이드 재료 중에서 Se과 Ge의 화합물은 광에 매우 민감한 특성을 나타내므로 이의 특성을 이용하면 무기질 photoresist로써 사용이 가능하다. 이러한 Se-Ge계 재료에 물질의 에너지 금지대폭 이상의 에너지를 가지는 빛을 조사하는 경우와 또는 유리질 천이 온도  $T_g$  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 고립 전자쌍(lone pairs)의 존재, 그리고 낮은 평균 배위수( $<2.45$ ) 등과 같은 특성으로 인한 구조적인, 유연성이 있기 때문에 광학에너지 갭의 이동, 굴절률 변화, 박막두께 변화, 화학적 활성도 변화 등과 같은 광유기 변화가 발생한다.

또한 에너지 대역폭에 해당하는 빛 조사에 의해 흡수단이 장파장 영역으로 이동하여 동일 파장내에서 흡수 계수가 증가하는 광 흑화현상이 나타나며 이 광흑화된 영역을 유리질 천이 온도 부근에서 열처리시킬 경우 흡수단이 단파장 영역으로 이동하는 가역 변화가 발생한다. 이러한 가역적인 변화는 동일상 내에서 구조적인 변화를 수반하여 높은 분해능과 커다란 굴절률 변화를 일으켜 홀로그래피(holography), 슈퍼마이크로피치(supermicrofiche), 트래킹가이드(trackingguide), 광도파로(optical waveguide) 등과 같은 광정보 매질과 광기능 소자로의 광전집적회로에 응용될 수 있다[1-6].

1972년 Ohmachi등이 AS-S-Ge계에서 발생하는 광구조 변화를 이용하여 대용량 정보 저장 매질로의 응용가능성을 제시한 이래, Toyoshima등은 As-Se-Ge계 박막에서 응용성을 발표하였고, Igo등은 Se, S를 기본으로 한 물질에서의 굴절률 변화를 이용한 홀로그래피, 슈퍼마이크로피치로의 응용성을 타진한 바 있다

[7].

최근에는 Marshall등에 의해 칼코게나이드 박막의 조성비 변화에 따른 광학적 특성과 유리질 천이 온도등의 물질 특성에 대해 고찰하였다[14].

따라서 본 연구에서는 Ge-Se-As 3원화합물의 비정질 chalcogenide glass를 가지고 결정화 및 박막화 시켜 bulk상태에서의 특성 즉 조성 및 열처리 변화에 따른 비정질 및 결정화의 전기 전도도 변화와 박막의 광흡수계수 및 에너지 갭 등을 관찰함으로써 전기적, 광학적 특성을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Bulk Glass

#### 2.1.1. 시료의 처리 및 응용

본 실험에 사용한 As(高純度 化學研究所(株)), Se, Ge(Cerac社)의 원소는 순도 5N이었으며  $As_{20\sim50}$ ,  $Se_{40\sim70}$ ,  $Ge_{10\sim40}$ 의 조성(Table 1)을 이루도록 각 원소를 원자량 비율로 환산하여 전자천평으로 0.1mg까지 평량하였다.

일반적으로 chalcogenide glass가 석영유리와 반응하지 않는 성질과 급냉해도 깨지지 않는 성질을 이용해 준비된 시료를 석영관( $\Phi=8mm$ )

Table1. Dimension of thin film samples

Sample No.	Width (mm)	Length (mm)	Thickness (Å)
1	0.55	5.5	6363 Å
2	"	6.3	5519 Å
3	"	7.8	9688 Å
4	"	8.3	9350 Å
5	"	7.75	5243 Å
6	"	8.15	8013 Å
8	"	8.2	1600 Å
9	"	8.15	14500 Å
10	"	7.15	12189 Å

에 넣은 후  $2 \times 10^{-4}$  torr 정도의 진공도에서 봉입한 후 실리콘이트 발열체를 설치한 전기로에 넣어  $8.3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 온도를 상승시켜  $1000^\circ\text{C}$ 에서 12시간 용융상태를 유지하였다. 이때 시료의 균질화를 위해 30분마다 rocking시켰다. 그 후  $3^\circ\text{C}$ 를 유지하는 얼음물에 급냉시켜 시료의 비정질화를 이루도록 하였다.

### 2.1.2. 비정질의 확인

급냉시켜 얻은 sample의 비정질 형성유무를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기 (XRD Rigaku社 X-Ray Diffractometer, Cu Ka target 사용, 30kv, 25mA의 출력으로  $2\theta$ 의 범위를  $5^\circ \sim 70^\circ$ , scanning speed는  $40 \text{ mm}/\text{min}$ )를 사용하여 확인하였다.

### 2.1.3. 비정질의 전이온도(Tg) 측정

확인된 비정질 sample의 결정화 실험을 위하여 각 sample의 Tg를 측정하였다. 전이온도 측정에는 DTA와 DSC(Dufont社 series 910)를 사용하였으며 승온 속도를  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 Range  $6.2\text{mv}/\text{cm}$ 의 조건으로 하였고,  $\text{N}_2$  분위기에서 측정하였다.

### 2.1.4. 유리의 결정화

비정질 sample을 가지고 확인된 각각의 Tg보다  $50^\circ\text{C}$  위에서 결정화를 형성시킨뒤  $100^\circ\text{C}$ 을 내려 결정화를 성장시키는 과정을 통하여 sample을 결정화시켰다. 시편을 No.2를 채택하여 결정성장을 시키는 온도의 변화를 주어가며 결정화 정도를 관찰하였다. 이때 결정화시킨 sample의 미세 구조를 관찰하기 위하여 Joel-5200의 주사전자현미경(SEM)으로 가전전압 25KV, 배율 5000으로 관찰하였으며 결정상에 대한 고찰 및 확인을 위하여 XRD로 결정화 정도를 비교하였다.

### 2.1.5. 전도도의 측정

직류 전기전도도의 측정을 위해 bulk sample을  $1 \times 1 \times 0.5\text{cm}$ 의 크기로 잘라 각면을 polishing 한 후 양면에 전극용 Au를 evaporator 장치를 사용하여 진공증착시킨 뒤 sample 옆면에 증착된 Au를 떨어내기 위하여 #1200

sand paper에 대고 갈았으며, 운모판에 silver paste를 사용하여 전극을 달았다. 직류 전기전도도의 측정은 시료를  $10^{-4}$  torr의 진공 chamber 속에 넣고 digital electrometer(Keithley model 617)을 사용하여 current VS temperature를 측정하였다. 측정온도 범위는  $2.50 \text{ k} \sim 3.50 \text{ k}$ 의 범위였으며 120sec 간격으로 측정하였다. 온도 측정에는 copper-constantan 열전대와 digital multimeter (Keithley 197), temperature controller (PID controller)을 사용하였다.

## 2.2. Thin Film

### 2.2.1. 시료준비 및 thin film 제작

본 실험에서는 앞서 만든 bulk 시료를 이용하여 비정질 thin film을 제작하기 위하여 석영관 내에서 melting한 후  $3^\circ\text{C}$ 의 얼음물에서 급냉시킨 bulk 시료를 Agate Pestle에서 분말상태(100mesh)로 만든 후 10,000 pound의 압력으로 pressing하여 pallet 형태로 만들어 흑연도가니에서 Electron-Beam Evaporating 하였다. 이렇게 얻어진 시료들을 직류전기전도도 및 광흡수 실험에 이용하였다.

이때의 증착용 기판(substrate)으로는 실험용 슬라이드 글래스(Superior)이며 크기는  $25 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 이다. 또한 증착전 기판의 세척은 아래의 순서를 거쳐 행하였다.

- ① 염산에 30분 세척 후 D. I Water로 세척한다.
- ② 트리클로로에틸렌(유기물질 제거)으로 초음파 세척기에서 30분간 세척한 후 다시 D. I Water로 세척한다.
- ③ 아세톤으로 초음파 세척기에서 30분간 세척한 후 다시 D. I. Water로 세척한다.
- ④ 에틸알콜로 초음파세척기에서  $60^\circ\text{C}$  상태에서 10분간 세척한다.

증착시의 기판온도는  $22 \sim 23^\circ\text{C}$ 였으며 증착되는동안 증착되는 두께의 측정은 편의상 thickness monitor(Sycon社)로 Se를 기준으로 하였으며 각각의 sample들은  $5 \sim 7 \text{ k}\text{\AA}$ 의 두께를 유

지하기 위하여 증착시간과 power를 일정하게 유지하였다. Sample들의 초기진공도는  $7 \times 10^{-6}$  Torr이었으며 본 증착시의 진공도는  $7.8 \sim 5 \times 10^{-5}$  Torr를 유지하였다.

이렇게 하여 얻어진 시료들은 XRD(Rigaku社)로 비정질임을 쉽게 확인하였으며 두께의 측정은 (Dektak-Ⅱ)로 하였다.

### 2.2.2. 직류 전기 전도도의 측정

박막 시료들은 직류전기 전도도를 측정하기 위하여 운모로 masking하여 coplanar 형태로 전극을 thermal evaporating 하였다. 이때 전극을 형성하기 위한 진공도는  $4 \times 10^{-5}$  Torr였으며 전극의 재료로는 Al을 사용하였다. 또한 이렇게 형성된 전극에 전도도 측정을 위한 전선은 silver paste로 박막에 고정시켰다. 전극의 크기는 SEM(Joel-5200)으로 측정하였다.

본 전도도의 측정은 Keithley 197 multimeter와 Keithley 617 electrometer로 하였다. 또한 직류 전기전도도의 측정에 앞서 각 시료들의  $T_g$  점을 알기위해 DTA(Dupont series 910)로 측정하였으며 이 온도아래에서 시료들을 annealing하였다. 이렇게 측정준비를 마친 시료들은 I-V 특성을 조사하여 ohmic접촉임을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 유리화

급냉시켜 얻은 sample의 비정질 확인을 한 결과 측정된 XRD pattern에서 알 수 있듯이 sample모두가 비정질임을 알 수 있었다.

Fig. 1은 이들 sample의 3성분계도이다. As-Se-Ge의 유리화 영역은 Ge-Se-Bi 등의 조성과는 달리 chalcogenide 3성분계 유리 조성들 중 가장 넓은 유리화 영역을 가지고 있으며 따라서 본 연구에서는 별도로 유리화 영역에 대한 고찰은 하지 않았다[10].

### 3.2. Transition Temperature

Fig. 2, 3은 결정화 schedule을 잡기 위해 측정한 DTA, DSC 곡선을 나타내고 있다.

Fig. 4는 DTA, DSC로 부터 구한 transition temperature에서 알 수 있듯이 Se와 As의 at%가 증가하면서  $T_g$ 가 감소함을 알 수 있다.

여기서 측정된 No.2의  $T_g$ 점  $326^\circ\text{C}$ 를 가지고  $50^\circ\text{C}$  올려 결정핵을 형성시켰으며  $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 의 높은 온도에서 각각 436, 456, 476,  $496^\circ\text{C}$ 에서 결정핵을 성장시켰다.

이때의 결정상을 SEM을 통해 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. SEM 관찰로는 결정핵 형성 후  $100^\circ\text{C}$ 올려 핵형성시켰을 때가 가장 치밀하게 관찰되었으며, XRD를 통해 이를 확인하였다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 모든 온도에서  $\text{GeSe}_2$ 상이 주 결정상으로 나타났으며,  $476^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{GeSe}_2$ 상과  $\text{As}_2\text{Se}_3$ 상의 혼정이 나타남을 알 수 있었다.

## 3.3. 전기전도도

### 3.3.1. Bulk glass

Fig. 7은 비정질 상태에서 sample들의 직류 전기전도도를 나타내고 있다. No.1,2,3은 As을

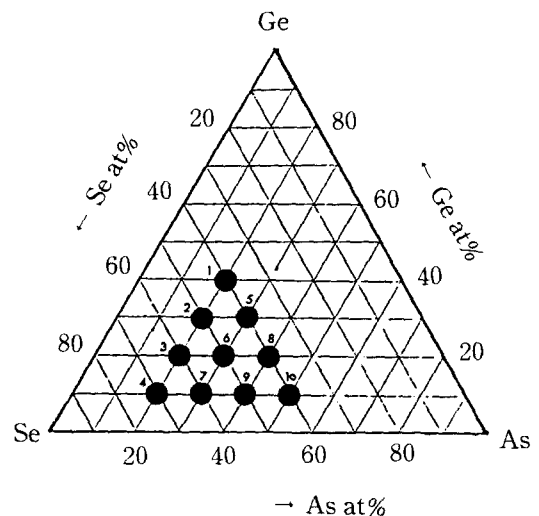


Fig. 1. Diagram of As-Se-Ge glasses.

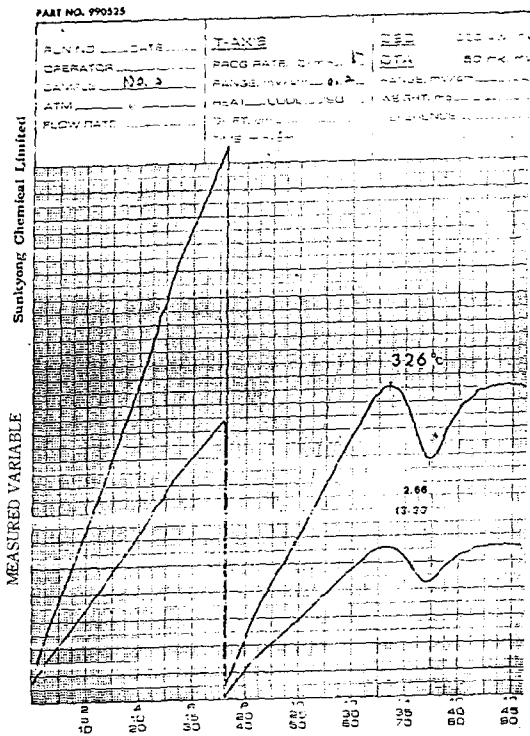


Fig. 2. DTA curves of No.2 sample.

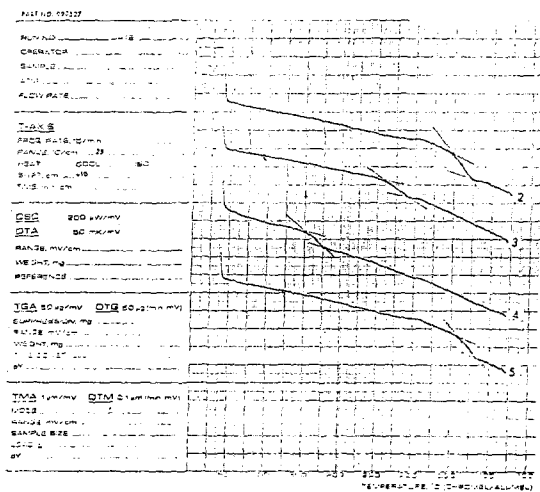


Fig. 3. DSC curves of samples.

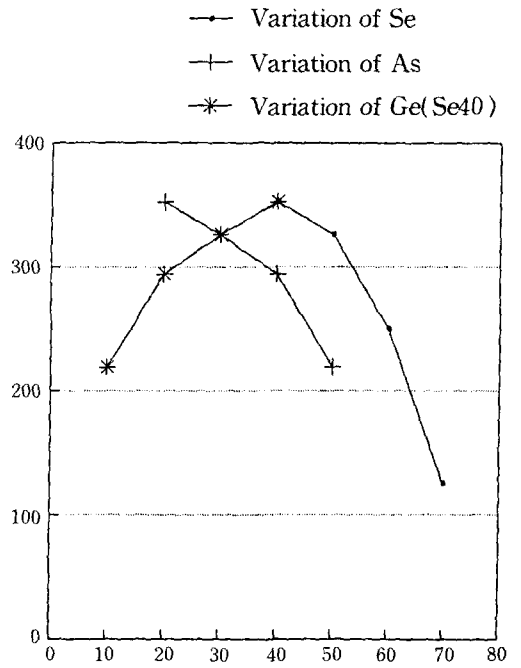


Fig. 4. Variation of  $T_x$  temperature according to at%.

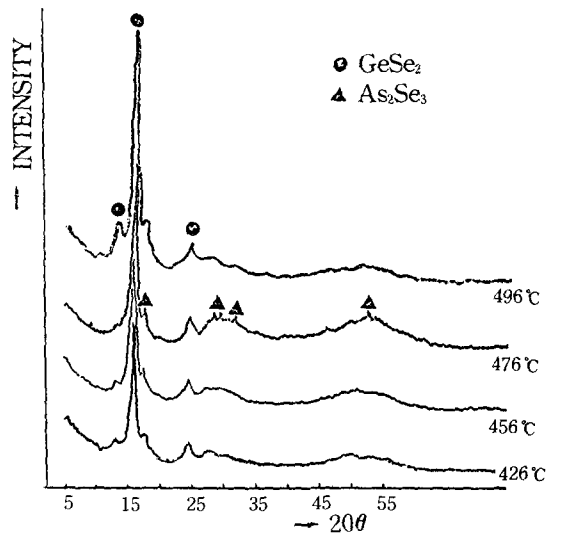
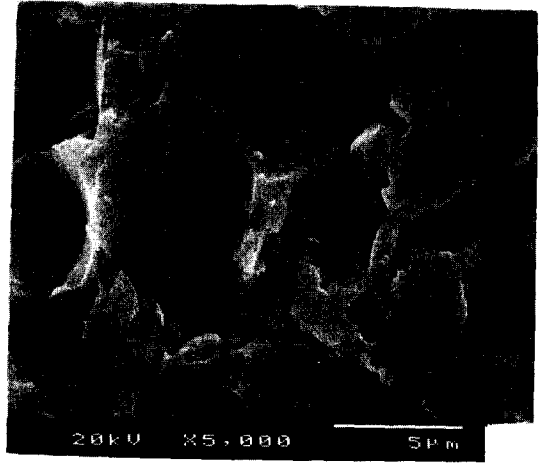


Fig. 6. XRD patterns of No.2 sample.



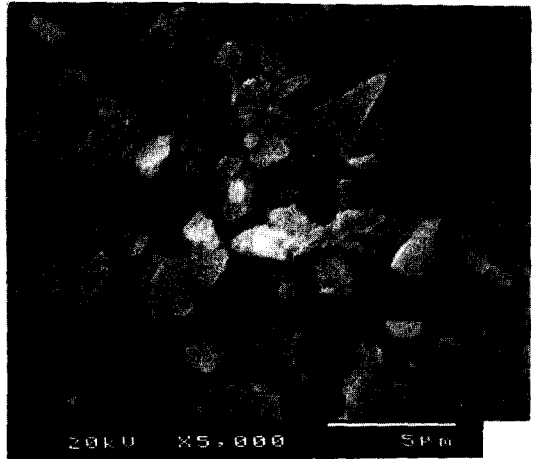
436°C



456°C



476°C



496°C

Fig. 5. SEM photographs of the crystalline specimens at each temperature for 3 hrs.

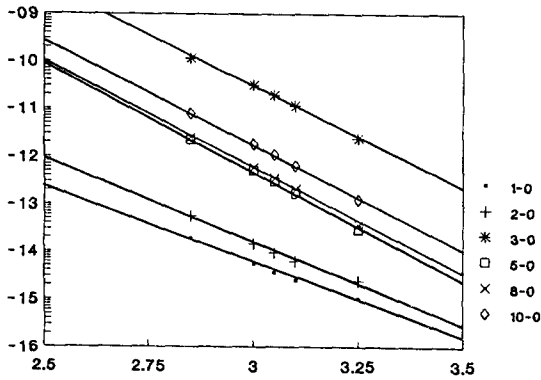


Fig. 7. Electrical conductivity of amorphous samples.

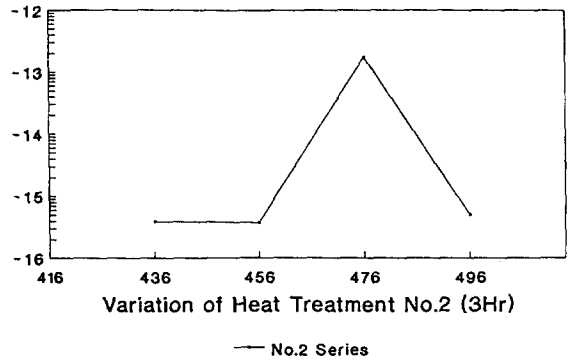


Fig. 10. Electrical conductivity of No.2 samples according to temperature variation at  $35^\circ\text{C}$ .

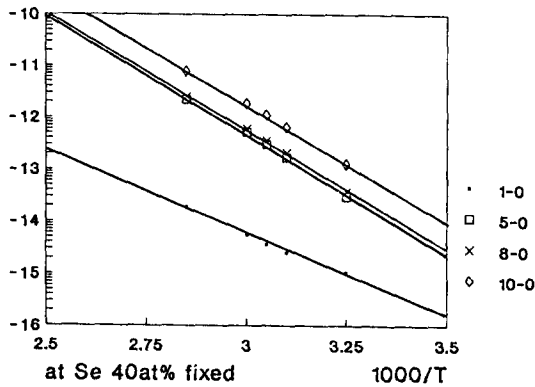


Fig. 8. Electrical conductivity of samples.

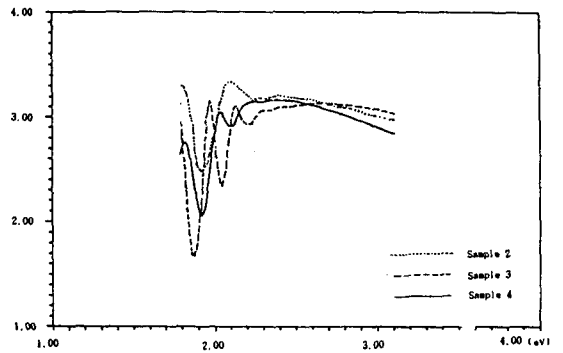


Fig. 11. Refractive index of AsSeGe thin films with the wavelength.

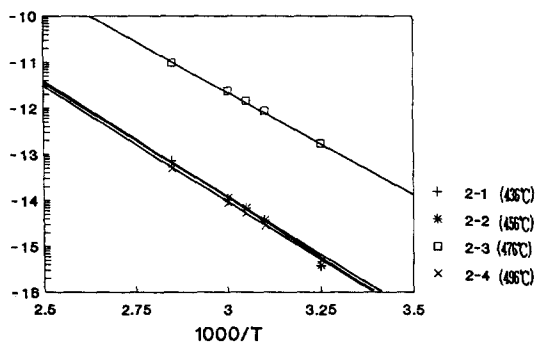


Fig. 9. Electrical conductivity of crystallizing No.2 samples variation temperature.

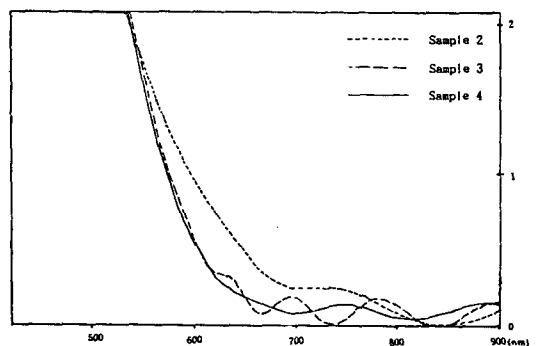


Fig. 12. Absorbance of AsSeGe thin films with the wavelength.

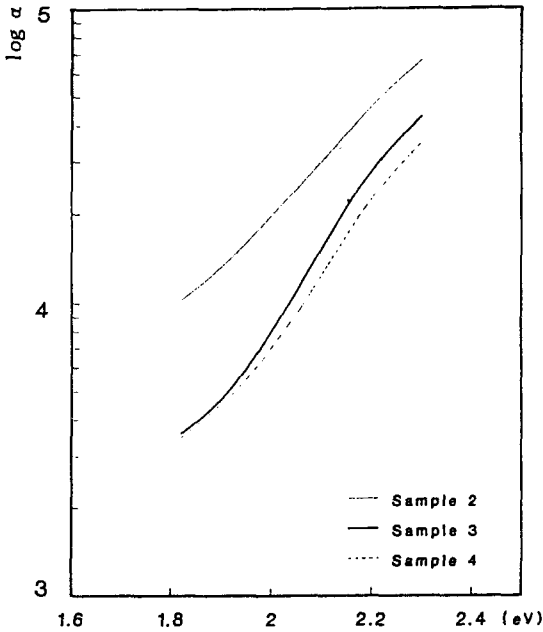


Fig. 13. Absorption coefficient of AsSeGe thin films with the wavelength.

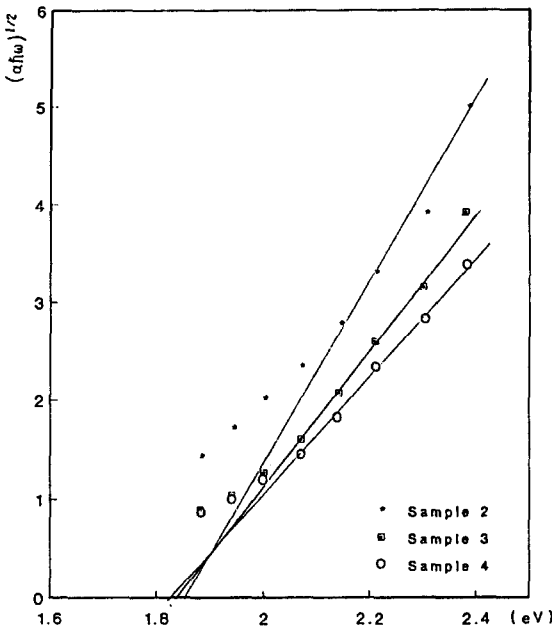


Fig. 14.  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$  of AsSeGe thin films with the wavelength.

20%로 고정시켰을 때 전기전도도의 변화를 나타내고 있다. 여기서 볼 수 있듯이 Ge의 양이 증가할수록 전기 전도도가 감소했으며 이는 Z. U. Borisova의 발표와 일치함을 알 수 있었다. 특히 Se의 양이 40at%가 되면서 급격한 전기전도도의 증가를 가져왔다[8, 9].

Fig. 8은 Se을 40 at%로 고정시켰을 때의 전기전도도 변화를 나타내고 있으며 Ge의 양이 증가할수록 전기전도도는 감소했고 특히 Ge이 50 at%을 넘으면서 급격한 감소를 나타냈다. Fig. 9는 No. 2 sample( $As_{20}Se_{50}Ge_{30}$ )을 376°C에서 1시간 핵형성을 시킨 후 60~120°C의 결정핵 성장 온도의 변화를 주면서 3시간 결정 성장시켰을 때를 나타내고 있다. 이때 376°C에서 1시간 핵 형성 후 476°C에서 3시간 형성시켰을 때가 가장 좋은 전기전도도를 나타내고 있다. Fig. 10은 열처리 온도를 변화시켰을 때 35°C에서의 전기전도도를 나타내고 있다. 역시 476°C에서 열처리시켰을 때 전기전도도의 급격한 증가를 볼 수가 있었다.

### 3.2.2. 광흡수율 측정 및 광흡수도

위의 실험에서의 방법으로 같은 조건에서 만들어진 박막시료를 Ellipsometer (Rudolph S-2000)를 사용하여 투과도와 반사도로부터 굴절률을 측정하였고, Fig. 11에 나타내었다. 굴절률  $n$ 은 광에너지 범위 1.8~3eV에서 1.8~3.1의 값을 나타낸다.

AsSeGe 박막의 파장영역 500~900nm에서 측정된 광흡수도 그래프는 Fig. 12와 같고 파장 700nm 근처에서 광흡수가 현저하게 일어나기 시작하며, 그 이하에서 band tail을 나타낸다. 광흡수 그래프에서 굴절률, 시료의 두께, 입사광의 파장 및 투과도를 대입하여 흡수계수  $\alpha$ 를 계산하였다. 흡수계수는 Fig. 13과 같으며 광에너지 영역 1.8~2.4eV에서  $2 \times 10^3 \sim 7 \times 10^4$  범위의 값을 갖으며, 광에너지 증가에 따라 지수적으로 증가한다. 1.9eV이하에서는 직선에서 벗어나는데 그 이유는 결합상태에 의한 광흡수 때문이다. 광학에너지 갭(gap)은 포톤



(photon) 에너지가 큰 경우로서

$$\alpha(\omega)\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_g)^n$$

으로 쓸 수 있으며 칼코게나이드 물질인 경우 n은 2의 값을 갖는 것이 일반적이다.

광학에너지 갭은  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ 와  $\hbar\omega$ 의 그래프에서 외삽법에 의해  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = 0$ 이 되는 곳을 택하여 구하였으며 Fig. 14에 나타내었다. 광학에너지 갭  $E_g$ 은 약 1.85eV의 값을 갖는다.

#### 4. 결 론

As-Se-Ge chalcogenide glass의 bulk 및 박막 시료를 통하여 비정질에서의 성분 변화에 따른 전기전도도의 변화와 결정화를 통한 전도도의 변화를 관찰하고 광흡수율 및 광흡수도를 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Tg의 변화는 As와 Se이 증가할수록 낮아 짐을 알 수 있다.
- 2) 조성에 따른 bulk glass의 전기전도도의 변화는 Se이 증가할수록 전도도가 증가하였으며 Se을 40 at%로 고정, As을 30 at% 이상일 때 급격한 전기전도도의 증가를 가져왔다.
- 3)  $As_{20}Se_{50}Ge_{30}$ 의 경우 476°C에서 3시간 결정을 성장시켰을 때의 전기전도도는  $1.74E-13(\Omega\text{ mm})^{-1}$ 으로 가장 양호하였다.
- 4) 결정화시킨  $As_{20}Se_{50}Ge_{30}$ 의 경우  $GeSe_2$ 와  $As_2Se_3$ 의 혼정이 생성되었으며,  $As_2Se_3$ 의 결정이  $GeSe_2$  결정보다 전기전도도에 더욱 큰 영향을 주었다.
- 5) 광흡수계수는 광에너지 영역 1.8~2.4eV에서  $2 \times 10^3 \sim 7 \times 10^4$ 의 값을 갖는다.
- 6) 광학적 에너지갭  $E_g$ 는 1.85eV의 값을 갖는다.

#### 후 기

본 연구는 1992년도 교육부 첨단공학(신소재 분야) 학술 연구조성비에 의하여 수행되었음.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] M. Kastner, Physical Review Letters, Vol. 28, 1972, p.355
- [ 2 ] I. Manika and J. Teteis, J. Non-Cryst. solids, vol. 90, 1987, p.505
- [ 3 ] D. Adler and H. Fritzsche, Physical Review Letters, vol. 37, 1976, p.1504
- [ 4 ] K. L. Chopra, K. S. Harshvardhan, S. Rajagopalan and L. K. Malhotra, solid state communications, vol. 40, 1981, p.387
- [ 5 ] M. Miyagi, and S. Fukunishi, Applied optics, vol. 24, 1985, p.2621
- [ 6 ] A. Singh, L. Song. R. A. Lessard, Applied optics, vol. 26, 1987, p.2474
- [ 7 ] Y. Ohmachi and T. Igo, Appl. Phys. Lett. vol. 20, 1972, p.506
- [ 8 ] M. H. Brodsky, Amorphous semiconductors, 1981, p.176
- [ 9 ] Z. U. Borisova, Glassy Semiconductors, 1979, p.10
- [10] 강원호, 이명원, 이기암, 박창만, 1992.
- [11] 이정훈 역, 유리공학, (반도출판사, 1989), p.125
- [12] 이정훈 역, 유리과학, (반도출판사, 1989), p.269
- [13] Y. Toyoshima and Igo T.J. Non-Cryst.,11, 304(1973)
- [14] W. Mashall and D. H. Wilkinson, (1985), p.207