

Spin-coating에 의한 $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ 비정질 chalcogenide 박막의 제조 및 광특성 분석

이강구 · 최세영
연세대학교 재료공학부
(1999년 12월 8일 접수)

Preparation and Characterization of $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ Amorphous Chalcogenide Thin Film by Spin Coating

Kang-Goo Lee and Se-Young Choi

School of Material Science & Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

(Received December 8, 1999)

초 록

$\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ 조성의 chalcogenide 유리를 제조하여 ethylenediamine을 용매로 각각의 코팅액을 합성한 후, 두 용액을 혼합하여 $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ 코팅액을 제조하고, 스핀 코팅에 의해 $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ chalcogenide 박막을 제조하였다. 회전속도 3500 rpm으로 10초간 코팅 후 270°C, 1 시간 열처리한 결과 RMS roughness는 15Å, 두께 340 nm의 균일한 비정질 박막을 얻을 수 있었다. 비정질 chalcogenide 박막의 광조사와 열처리에 의한 구조변화를 보기 위해 514.5 nm의 Ar^+ laser로 광흑화(photodarkening)시킨 후 광학적 성질을 비교한 결과, 광투과율은 2.43 eV에서 최대 24.9%, 투과효율은 3.27 eV에서 최대 67.5%까지 감소하였다. 흡수단은 장파장 쪽으로 이동하였으며, optical bandgap은 2.03 eV에서 1.83 eV으로 낮아졌고, 광흡수계수의 변화는 3.37 eV에서 최대 $0.33 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 흡수효율은 1.31 eV에서 최대 88.3%까지 증가하였다. 광흑화된 시편을 270°C, 1 시간 열처리한 결과 광투과율, 흡수단, optical bandgap, 광흡수계수는 초기 박막 상태와 거의 일치하였다. 광조사와 열처리에 의한 광흑화(photodarkening) 현상과 열표백화(thermal bleaching) 현상은 결합배위수의 변화만 나타나고 단거리질서는 유지되는 비정질과 비정질간의 가역적인 변화임을 나타내었다.

ABSTRACT

Amorphous $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ chalcogenide thin films were prepared by spin coating technique from mixed solutions of $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ and $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ dissolved in ethylenediamine. Films were prepared at a rotating speed of 3500 rpm and spinning time was 10 second and heat-treated at 270°C for 1 hour. The resulting film thickness and RMS roughness were approximately 340 nm and 15Å. Photostructural changes were investigated with 514.5 nm Ar^+ laser irradiation and heat-treatment. After Ar^+ laser irradiation, transmittance and transmission efficiency decreased respectively up to 24.9% at 2.43 eV and 67.5% at 3.27 eV, and absorption edge shifted toward long wavelength. Optical bandgap changed from 2.03 to 1.83 eV, and absorption coefficient and absorption efficiency increased up to $0.33 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ at 3.37 eV and 88.3% at 1.31 eV, respectively. These photodarkening state were recovered reversibly by heat-treatment at 270°C for 1 hour. Photodarkening and thermal bleaching effects by laser irradiation and heat-treatment revealed reversible amorphous-to-amorphous transition varying only coordination number.

Key words : Amorphous $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ chalcogenide thin film, Spin coating, Photostructural changes, Photodarkening, Thermal bleaching.

1. 서 론

비정질 chalcogenides는 광조사와 열처리에 의해 광학적, 전기적 및 화학적 특성 등이 변화하는데, 이러한 현상은 비정질 반도체의 기초연구뿐만 아니라 응용 연구의 대상으로서 많은 관심을 끌어왔으며, UV,¹⁾ E-beam,²⁾ X-ray,¹⁾ Ion beam 등을 이용한 high resolution lithography 재료, 광정보저장매체,^{3,4)} switching 재료,^{3,5)} 박막 wave guides⁶⁾ 등의 용도로 연구되어 왔다.

특히 비정질 chalcogenide 박막에 optical bandgap 부근

의 레이저를 조사하면 광흡수계수가 커지는 광흑화 현상(photodarkening effect)과 모체구조가 약간 변하는 광구조 변화(photostructural change)가 나타나게 되며, 광구조 변화에 의한 결합의 변화로 optical absorption edge가 장파장 쪽으로 이동하게 되고, 반사율과 굴절율의 변화를 나타낸다. 이와 같은 현상은 유리 전이점(T_g) 이하의 온도에서 열처리, 또는 레이저 조사에 의해 완전히 없어지는 가역적인 현상이 확인되었으며, 광구조 변화의 원인은 chalcogenide 물질들이 구조적으로 높은 결합밀도와 고립전자쌍의 존재 그리고 낮은 평균배위수(≤ 2.54) 등과 같은 특성으로 인한 구조

적인 유연성이 있기 때문에 광유기 변화(photo-induced change)가 발생한다고 보고되어 왔다.⁷⁾

대부분 비정질 chalcogenide 박막은 열증착법, 스퍼터링, 화학기상증착법 등 진공에서 증착되어 왔으나, 1982년 Chern과 Lauks⁸⁾가 스펀 코팅에 의한 비정질 chalcogenide 박막의 제조에 대한 가능성을 제시한 이래, 스펀 코팅에 의한 비정질 chalcogenide 박막의 연구는 계속 되고 있다.⁹⁻¹³⁾

진공에서 제조된 박막에 비해서 스펀 코팅에 의한 비정질 chalcogenide 박막의 제조는 조성, 표면상태와 미세구조의 조절이 쉬우며 저렴하다. 또한 스펀 코팅은 원하는 모양이나 면적을 코팅할 수 있고, 첨가물의 doping이 용이하며, 다른 방법에 비해 복잡한 고가의 장비없이 균일한 박막을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 2성분계 Ge₄₀Se₆₀, As₄₀Se₆₀ chalcogenide 유리를 제조하여 ethylenediamine을 용매로 각각의 코팅액을 합성한 후, 두 용액을 혼합하여 3성분계 Ge₂₀As₂₀Se₆₀ chalcogenide 코팅액을 제조하고, 스펀 코팅으로 Ge₂₀As₂₀Se₆₀ 비정질 chalcogenide 박막을 제조하였다. 제조된 박막은 유리전이온도 이하에서의 열처리를 통하여 열처리의 최적 조건을 확립하고, 또 열처리에 따른 박막의 표면 물성 변화를 관찰하였다.

또한, 제조된 박막의 50 mW/cm² Ar⁺ laser(514.5 nm = 2.41 eV) 조사와 열처리에 의한 박막의 광학적 물성변화를 연구하였다.

2. 이 론

2.1. 광축화 현상(Photodarkening)

비정질 chalcogenide 반도체의 대표적 광유기 현상(photo-structural effect) 중의 하나인 광축화 현상(photodarkening effect)은 optical energy bandgap에 상응하는 광을 흡수하여 유리구조의 무질서도가 증가하여 bandgap energy가 감소하고, 그 결과 흡수단이 장파장 영역으로 이동하여 동일파장에서 굴절을 및 흡수단이 증가하는 현상으로 이러한 변화가 열처리에 의해 원상태로 환원이 가능한지 여부에 따라 가역과정과 비가역과정으로 분류된다.

광축화 현상의 정도는 빛노출 시간, 노출세기, 온도 등에 의존하며 이론적 해석을 위해 여러 모델들이 제시되었으나 Tanaka¹⁴⁾등이 제시한 E/q 모델을 이용한 쌍우물 준위 모델(double well potential model)이 가장 타당한 것으로 받아들여지고 있다.

이상적인 비정질 chalcogen 물질의 상태라 함은 결합 등이 존재하지 않는 배위수 2의 가장 낮은 에너지 배치(C₂)를 갖고, 입사광에 의해 안정 상태와 준안정 상태에 있는 전자들은 여기상태로 천이될 수 있으며, 천이된 전자들은 10¹² sec정도의 단시간 내에 여기상태의 가장 낮은 에너지를 갖는 위치로 이동하고, 여기상태의 가장 낮은 에너지를 갖는

위치로 이동한 전자들은 non-radiative 과정을 통해 안정 상태나 준안정 상태로 천이(C₃, C₁)하게 되고 준안정 상태에 있는 전자들은 열적 천이에 의해 에너지 장벽(EB)을 넘어서 안정한 상태(C₂)로 천이하는데, 이와 같은 경로를 통해 가역적인 광축화 현상이 발생한다.

3. 실험방법

3.1. 유리의 제조

출발원료로 고순도의 Ge, As, Se(High Purity Chemical, 200 mesh, Japan)를 선택하였으며, 유리의 제조는 보고¹⁵⁾된 바와 같이 제조하였다.

3.2. 박막의 제조 및 열처리

용융법으로 제조한 Ge₄₀Se₆₀, As₄₀Se₆₀ chalcogenide 유리를 분쇄하여 분말로 하여 용매인 ethylenediamine (NH₂CH₂CH₂NH₂(M=60.10), Duksan Pharmaceutical Co., Korea) 10 ml에 각각 0.994 및 1.006 g의 유리 분말을 상온에서 용해시켜 제조한 후 용액을 혼합하여 Ge₂₀As₂₀Se₆₀ 3성분계 코팅액을 제조하였다. 유리 분말이 완전히 용해가 되기 위해서는 1일 정도가 소요되었으며, 공기와의 접촉에 의한 흰색 침전이 발생할 수 있으므로, 용해 과정동안 밀폐된 용기에 4°C에서 보관하였으며, 코팅용 기관은 soda-lime-silicate계인 slide glass(Superior, 75×25×1.3 mm³, Germany)를 보고¹⁶⁾된 바와 같이 세척하여 사용하였다.

용액 0.3 ml를 기관 위에 적하하기 전 0.2 μm filter (Advantec Inc., USA)로 걸러낸 후, 질소분위기에서 10초동안 3500 rpm으로 60°C로 가열한 기관에 코팅하였다. 기관의 가열과 질소분위기는 용매의 증발을 도와 코팅시에 발생할 수 있는 수분이나 산소와의 반응을 억제하여 박막이 뿌옇게 되는 현상을 막을 수 있었다.

코팅후 잔존하는 용매를 제거하기 위하여 각각 ethylenediamine의 끓는점 부근인 120°C부터 온도를 상승시키며 1 시간동안 질소(99.999%) 분위기에서 열처리하였다.

3.3. 측정 및 분석

3.3.1. 코팅액의 안정성

시간에 따른 코팅액의 안정성을 평가하기 위해 각각 60 일간에 걸쳐 결합 변화와 점도 변화를 측정하였다. 결합의 변화는 FT-IR spectrometer(FT-IR-300E, Jasco, Japan)를 이용하여 400-4000 cm⁻¹의 파장범위에서 액상으로 측정하였으며, 점도의 변화는 5ml 단위로 B-type viscometer (LVDT, Brookfield, USA)를 이용하여 측정하였다.

3.3.2. 박막의 제조 및 열처리

코팅막의 열처리 온도에 따른 결합상태 및 잔류 유기물의 유무를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 실시하였다. 기관은 적외범위에서 window인 KBr pellet을 사용하였으며, 코팅과

열처리 조건은 유리기판을 사용했을 때와 동일한 방법으로 제조하였다.

최적의 열처리 조건을 확립하기 위하여 열처리 온도 변화에 따른 열거동 및 상전이 특성을 150°C로 건조시킨 분말에 대해 질소분위기에서 5 K/min의 승온 속도로 시차열 분석(TG/DTA 92, Seteram, France)을 수행하였다.

열처리한 시편의 표면형상과 두께 및 박막의 균일성을 평가하기 위해 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope ; SEM, H600, Hitachi, Japan)을 사용하여 관찰하였고 열처리 시간에 따른 표면 형상의 변화와 topography 및 roughness를 측정하기 위해 AFM(Atomic Force Microscopy, Auto Probe CP, Park Scientific Instrument, USA)을 측정하였으며, 열처리 조건에 따른 막의 RMS(Root-Mean-Square) roughness를 비교하여 열처리의 최적조건을 확립하였다.

3.3.3. 레이저 조사에 따른 박막의 물성 변화

Laser 조사와 열처리에 의한 비정질 chalcogenide 박막의 광투과율과 optical bandgap, 광흡수계수의 변화를 관찰하기 위해 UV-VIS-NIR spectrophotometer(UV 570, Jasco, Japan)를 이용하여 200-1000 nm 파장 범위에서 측정하였다.

Optical bandgap의 측정은 다음과 같은 식에서 유도된다.¹⁷⁾

$$\alpha = \text{const.} \times (h\nu - E_g)^2 / h\nu \quad (1)$$

$$= -\ln T(\lambda) / t \quad (2)$$

여기서 α 는 광흡수계수, $T(\lambda)$ 는 소수로 나타낸 투과비, t 는 박막의 두께이다. 식 (2)에 의해 박막의 두께와 투과율을 측정하면 α 를 구할 수 있고 식 (1)에 의해 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 와 $h\nu$ 의 관계를 도식하면 직선부분이 나타나게 되는데, 이 부분을 외삽(extrapolation)하여 얻은 x 절편 값이 실험적으로 얻은 optical bandgap이 된다.

Laser 조사와 열처리에 의한 비정질 chalcogenide 박막의 상변화를 확인하기 위해 X-선 회절(D/Max, Rigaku, Japan) 분석을 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 코팅액의 제조

용매를 선택하기 위한 예비실험으로 Ge-Se, As-Se계 등의 2성분계와 Ge-As-Se계의 3성분계 chalcogenide 유리를 용매로 사용한 ethylenediamine에 대해 각각 용해 실험을 실시하였다. 용해 실험 결과 2성분계 유리는 완전 용해되어 적색의 투명한 상태의 용액으로 되었으나, 3성분계 유리는 농도에 관계없이 완전히 용해시키지 못하고 침전이 남아있는 것을 볼 수 있었다. 이는 2성분계 chalcogenide 유리보다 3성분계 chalcogenide 유리가 amine에 대한 내화학적 우수하기 때문에 결합을 끊지 못하고, 남아있는 결합들로 인해 침전이 남게되는 것으로 사료된다. 그러므로 3성분계

Ge₂₀As₂₀Se₆₀ chalcogenide 코팅액의 제조는 각각 2성분계 Ge₄₀Se₆₀, As₄₀Se₆₀ 코팅액을 제조, 혼합하여 합성하였다. 스펀 코팅법은 일반적으로 출발 물질과 용매를 선택함에 있어서 세 가지 조건이 필요하다. 즉, 용해도가 뛰어나야 하고, 젖음성(wetting)이 좋아야 하며, 코팅액이 안정해야 한다. 특히 코팅액의 안정성은 박막 제조 가능 시기와 박막의 재현성 여부를 결정하는 중요한 요소로 보통 시간에 따른 코팅액의 결합상태 변화와 점도 변화로 그 척도를 평가할 수 있다.

Fig. 1은 ethylenediamine을 용매로 사용한 Ge₂₀As₂₀Se₆₀ chalcogenide 코팅액의 시간에 따른 안정성을 평가하기 위해 FT-IR과 점도 변화를 관찰하여 분석한 결과이다. (a)에서와 같이 24시간이 지난 코팅액의 결합상태와 60일이 지난 코팅액의 결합상태가 거의 일치하는 것을 볼 수 있으므로 코팅액의 내부결합상태는 최소한 60일 이상 안정한 상태로 존재함을 알 수 있었고, (b)에서와 같이 점도는 3.6~3.7 cP로 시간에 따라 거의 일정한 값을 갖고 있음을 알 수 있었다. 4°C에 보관한 코팅액의 경우 실제 2개월 이상 코팅액을 사용하여도 육안에 의한 침전은 없었으며 색깔의 변화도 없는 안정한 상태임을 알 수 있었다.

4.2. 박막의 제조 및 열처리

Fig. 2는 ethylenediamine과 열처리에 따른 Ge₂₀As₂₀Se₆₀

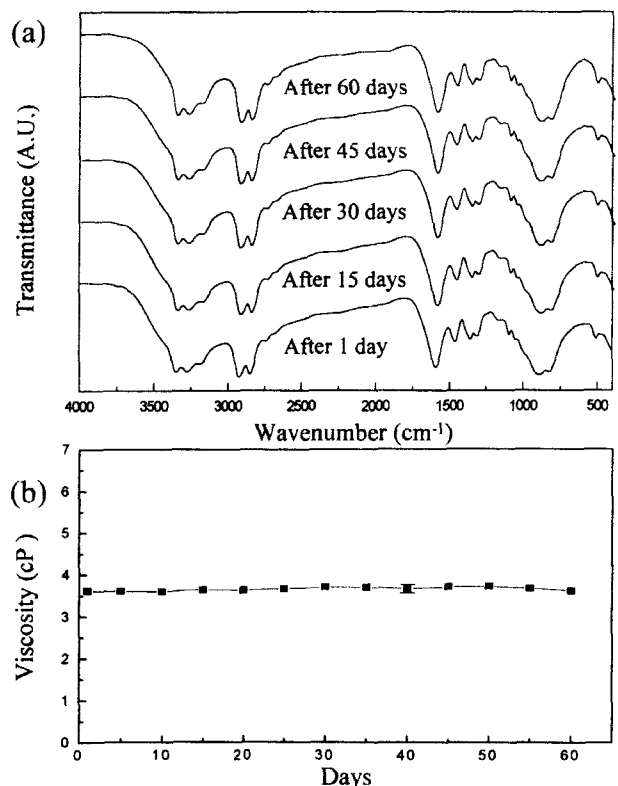


Fig. 1. Stability of coating solution. (a) RT-IR spectra and (b) viscosity change of Ge₂₀As₂₀Se₆₀ chalcogenide coating solution.

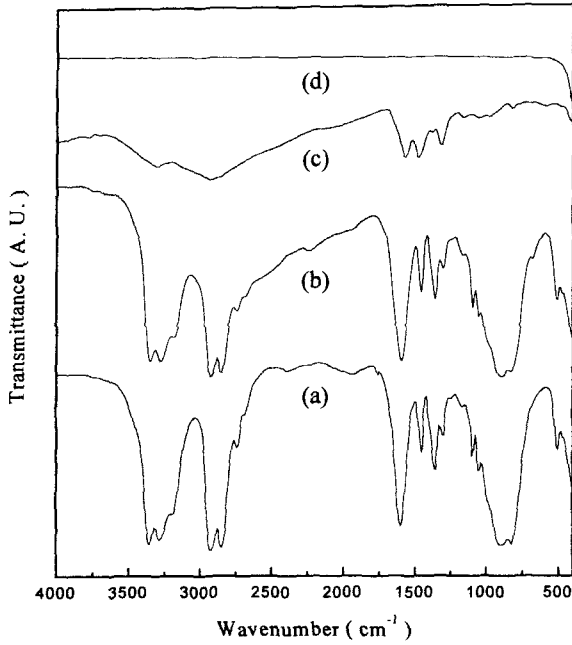


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) ethylenediamine, (b) $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ dissolved in ethylenediamine, (c) $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ thin film dried at 120°C and (d) $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}$ thin film dried at 150°C .

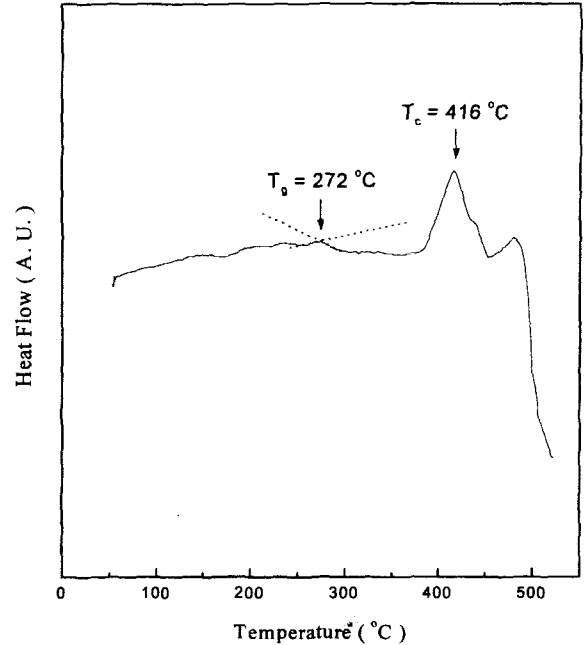


Fig. 3. DTA curve of $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ chalcogenide glass powder dried at 150°C (heating rate: 5 K/min.).

코팅액의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 것이다.

용매는 150°C 에서 1 시간 건조했을 경우 완전히 제거되었으며, $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ chalcogenide 유리에서 발생할 수 있는 불순물의 오염인 $3650(\text{OH})$, $3520\text{-}3550(\text{OH})$, $2250(\text{Se-H})$, $1595(\text{OH})$, $1250(\text{Ge-O})$, $830(\text{Ge-O})$, $715(\text{As-O})\text{ cm}^{-1}$ 의 부근에 흡수 피크가 존재하지 않음으로 코팅시 불순물의 혼입은 발생하지 않았음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 DTA 분석결과로 유리전이온도(T_g)는 272°C , 결정화 온도(T_c)는 416°C 였다. 비정질 박막을 제조하기 위해 열처리하는 유리전이온도 부근인 270°C 에서 실시하였다.

질소분위기에서 120°C , 1 시간 열처리한 결과인 Fig. 4(a)에서 보면, 구형의 amine 입자가 일부 남아있는 것을 볼 수 있었고, Fig. 2의 FT-IR의 결과와 같이 용매가 완전히 제거되는 온도인 150°C 에서 1 시간 건조한 결과(b) 용매는 제거되었지만 표면에 유리입자들이 불규칙하게 배열되어 있는 것을 볼 수 있었다. (c)와 (d)는 유리전이온도 부근인 270°C 에서 1 시간 열처리한 경우의 표면과 단면으로 평탄한 형상을 나타내었으며, 이 때 박막의 두께는 약 340 nm 였다.

또한, Fig. 5는 열처리 시간을 정하기 위하여 270°C 에서 열처리 시간에 따른 평탄도 변화를 AFM으로 측정된 결과이다. (a)는 ethylenediamine을 제거하기 위하여 150°C 에서 1 시간 건조한 경우 박막의 3차원 이미지와 단면의 이미지를 나타내었다. 이 경우 약 100 nm 내외 크기의 유리입자가 불규칙적으로 배열되어 있는 것을 볼 수 있으며, 이 때의 RMS roughness는 184 \AA 을 나타내었다. 270°C 에서 15분

열처리한 경우(b)는 입자들이 약 200 nm 내외의 크기로 성장하였고, RMS roughness는 207 \AA 을 나타내었고, 30분 열처리한 경우(c)는 약 300 nm 내외의 크기의 입자로 성장했고, 이 때의 RMS roughness는 404 \AA 을 나타내었다. 45분 열처리한 박막의 경우(d), 입자들끼리의 경계가 없어지고 일부 입자의 위쪽부분만 나타나는 것을 볼 수 있었으며, 이 때의 RMS roughness는 28 \AA 로 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 1 시간 열처리한 경우(e), 입자들의 형태는 없어지고 평탄한 형상을 나타내었으며, 이 때의 RMS roughness는 15 \AA 을 나타내었다. 일반적으로 스핀 코팅에 의한 평탄도는 $20\text{~}30\text{ \AA}$ 정도의 RMS roughness 값을 가지게 되는데,¹⁸⁾ 본 연구에서 최종적으로 270°C 에서 1 시간동안 열처리하여 제조된 비정질 박막은 이보다 매우 평탄한 15 \AA 정도의 RMS roughness 값을 나타내었다.

열처리가 진행됨에 따라 초기에는 roughness 값이 증가하게 되는데, 일부 입자와 입자 사이는 액상소결과 같은 반응으로 입자가 커지며 계면과 계면 사이의 경계가 없어지기도 하지만 입자들 사이에 반응을 일으키지 않은 경계면에서는 상대적으로 고저의 차이가 크게 나타나 roughness 값이 증가하는 것으로 사료된다. 또 열처리에 의해 입자들 사이의 경계면이 없어지면서 roughness 값이 급격히 감소하게 되며, 최종적으로 평탄한 형상의 막을 제조할 수 있게 되었다.

4.3. 레이저 조사에 따른 박막의 물성 변화

Fig. 6은 $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ 박막의 광구조변화를 유도하기 위해 $50\text{ mW/cm}^2\text{ Ar}^+$ laser의 조사시간을 변화시켜가며 500 nm 파장에서의 광투과율 변화를 측정된 결과이다. 광투과율

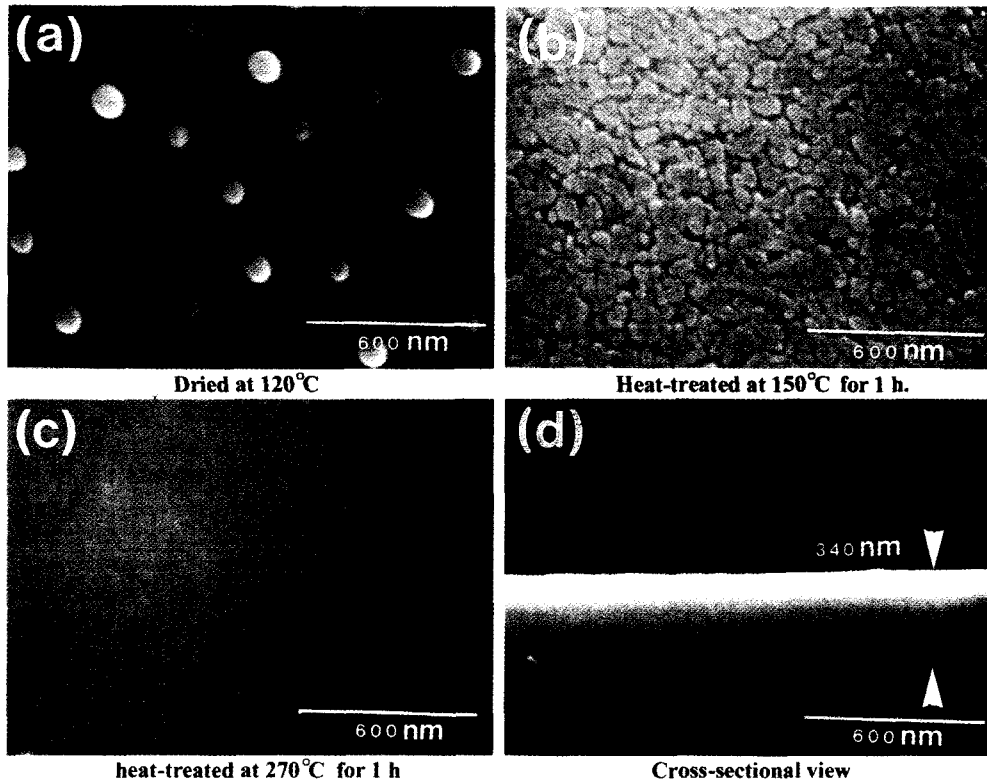


Fig. 4. Planar(a-c) and cross-sectional (d)SEM photographs of $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ chalcogenide thin film.

은 초기에 급격히 감소하였고, 시간이 지남에 따라 감소폭이 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. 약 120분 조사한 경우 투과율의 변화가 거의 나타나지 않았으므로 laser 조사시간은 120분으로 하였다.

Fig. 7. A는 파장에 따른 광투과율의 변화를 나타낸 것으로 스핀 코팅에 의해 제조된 박막을 50 mW/cm^2 광세기의 Ar^+ laser를 120분 조사한 경우와 이를 다시 270°C 에서 1 시간동안 열처리한 시편의 광투과율의 변화를 나타내었다. 514.5 nm Ar^+ laser 조사에 의해 투과율이 낮아지고 흡수단이 장파장으로 이동함을 알 수 있었다. Laser 조사한 시편을 열처리한 경우 광투과율은 laser 조사하기 전의 상태로 회복되었고 흡수단도 다시 단파장으로 이동하는 것을 볼 수 있었다. 또한, B는 에너지에 따른 광투과율의 변화와 투과효율을 나타내고 있는데, 초기 박막의 광투과율을 $T_{\text{non-irradi}}$, laser를 조사한 후의 광투과율 변화를 T_{irradi} 라고 할 때, 투과효율은 $(T_{\text{non-irradi}} - T_{\text{irradi}}) / T_{\text{non-irradi}}$ 로 나타내었다. 투과효율은 3.27 eV 에서 67.5% 로 최대값을 나타내었고 광투과율의 변화는 2.43 eV 에서 최대 24.9% 까지 감소하였다. 이와 같이 laser 조사에 의한 광투과율의 변화와 흡수단이 장파장으로 이동하는 현상은 optical bandgap보다 높은 energy의 laser 조사에 의해 준안정한 상태로 전이되었음을 의미하며, 이러한 상태를 광흑화(photo-darkening)된 상태라 하고 광흑화된 박막을 유리전이온도 부근인 270°C 에서 1 시간 열처리한 경우 광투과율은 다시 증가하여 거의 초기 박막의 상태로

회복되었고, 흡수단도 단파장쪽으로 이동하였다. 이러한 상태를 열표백화(thermal bleaching)라 하며, 준안정한 광흑화된 상태에서 열에너지를 받아 안정한 상태로 전이됨을 알 수 있었다. 빛에너지의 조사와 열에너지에 의해 광흑화와 열표백화 현상이 가역적으로 일어남을 알 수 있는데, 이러한 현상은 chalcogenide 물질의 고유한 특징이다.

Fig. 8은 초기 박막과 광흑화된 상태, 열표백화된 상태의 optical bandgap을 나타내었다. 초기 박막의 optical bandgap은 2.03 eV 로 이보다 에너지가 큰 $514.5 \text{ nm}(=2.41 \text{ eV})$ 의 Ar^+ laser의 조사에 의해 1.83 eV 로 낮아지는데, 본 실험에서 나타난 0.2 eV 의 bandgap의 차이는 기타 2성분계 As-Se계, 또는 Ge-Se계에서 나타나는 optical bandgap의 차이 ($\Delta E_{\text{opt}} < 0.1 \text{ eV}$)보다 큰 변화가 나타남을 알 수 있었다.¹⁹⁾ Optical bandgap도 270°C , 1 시간동안 열처리에 의해 2.03 eV 로 회복되는 가역적인 변화를 나타내었다.

Fig. 9. A는 광흡수계수의 변화를 나타내었다. 일반적으로 chalcogenide 박막은 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 의 큰 광흡수계수를 나타내는데,⁶⁾ 스핀 코팅으로 제작한 $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ chalcogenide 박막도 $\sim 10^5$ 의 큰 광흡수계수를 나타내었다. 광흡수계수도 laser 조사에 의해 광흑화되어 광흡수계수가 증가하는 현상을 나타내었고, 열처리에 의해 다시 초기 상태로 낮아지는 경향을 나타내었다. B는 에너지에 따른 광흡수계수의 변화와 광흡수효율을 나타내고 있는데, 광흡수효율은 초기 박막의 광흡수계수를 $\alpha_{\text{non-irradi}}$, laser를 조사한 후의 광흡수계수를

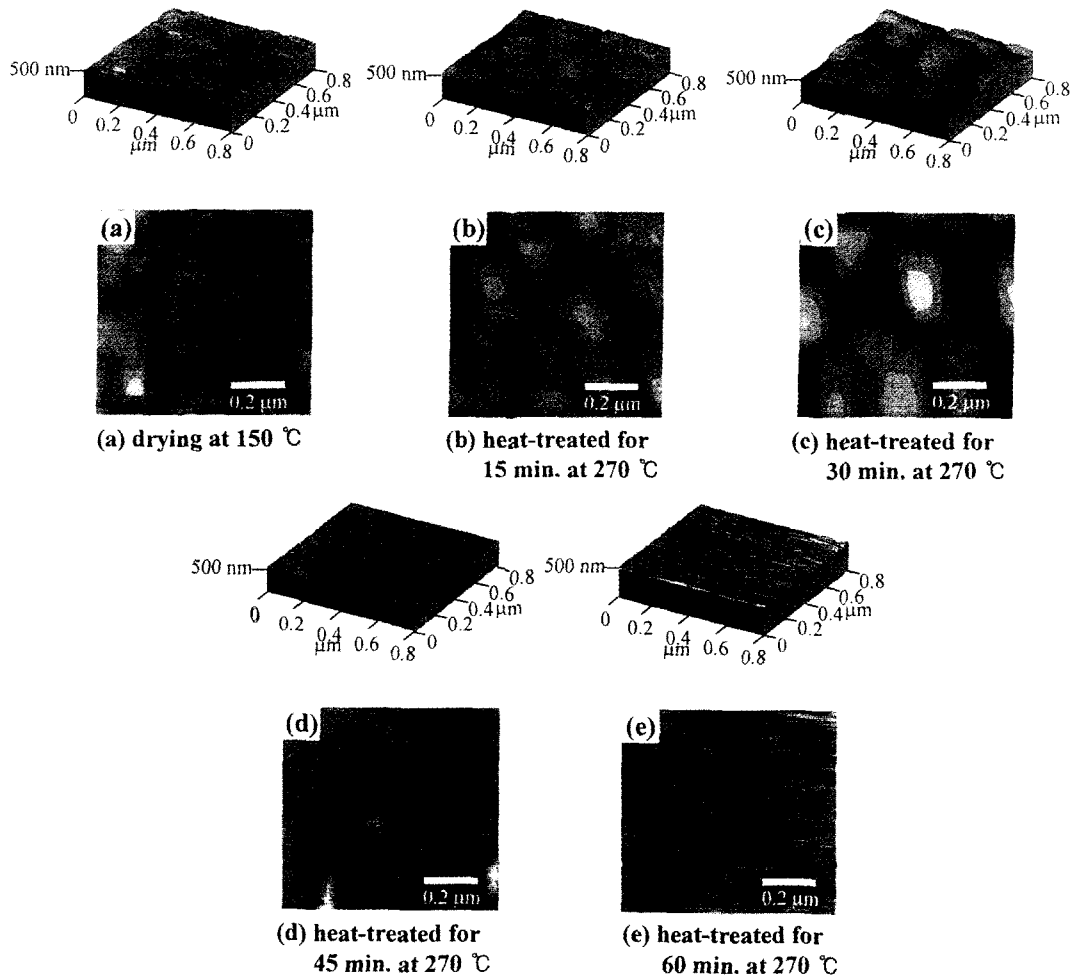


Fig. 5. 3-dimensional and planar AFM images of $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ chalcogenide thin film dried at 150°C for 1 hr. (a) and heat-treated at 270°C with time variation(b~e).

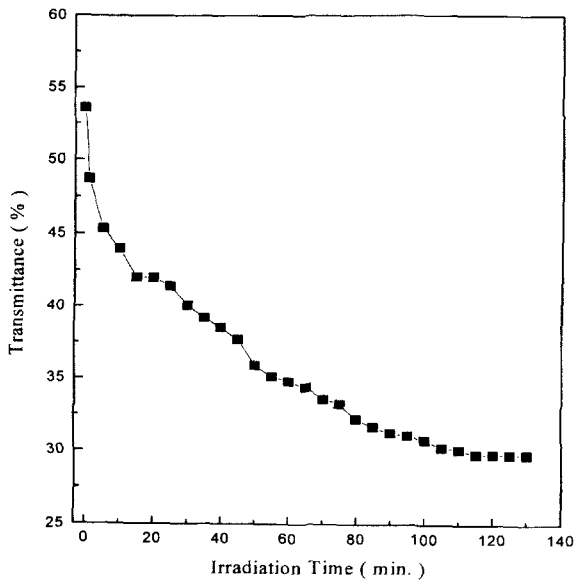


Fig. 6. Transmittance changes of $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ chalcogenide thin film at 500 nm with 50 mW/cm^2 Ar^+ laser irradiation times.

α_{irradi} 라 하면 $(\alpha_{\text{non-irradi}} - \alpha_{\text{irradi}}) / \alpha_{\text{non-irradi}}$ 로 나타낼 수 있다. 광 흡수효율은 1.31 eV에서 88.3%로 최대값을 나타내며, 광 흡수계수의 변화는 3.37 eV에서 최대값인 $0.33 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 를 나타내었다.

Fig. 10은 박막 XRD 측정결과로 코팅한 후 270°C , 1 시간 열처리한 결과(a)에서 halo만이 나타나고 있으므로 비정질 상태임을 알 수 있었다. 이 시편에 laser 조사한 후 측정된 결과 (b)에서도 비정질 상태임을 나타내었다. 즉, laser 조사에 의해 상의 변화는 나타나지 않았다. 이 시편을 270°C 에서 재열처리한 (c)의 결과에서도 상의 변화는 나타나지 않았다.

Chalcogenides에서 나타나는 laser의 조사와 열처리에 의한 광학적 물성 변화는 2.1의 에너지인가에 따른 가역적 구조변화 모델과 결부시켜보면 초기의 chalcogenide 박막은 가장 낮은 에너지 배치를 가지며, optical bandgap 이상의 2.41 eV의 에너지를 갖는 Ar^+ laser 조사 후의 에너지 상태는 잉여 공공을 갖는 배위수 3의 C_3 과 잉여 전자를 갖는 배위수 1의 C_1 의 준안정한 상태로 전이되어 구조적인

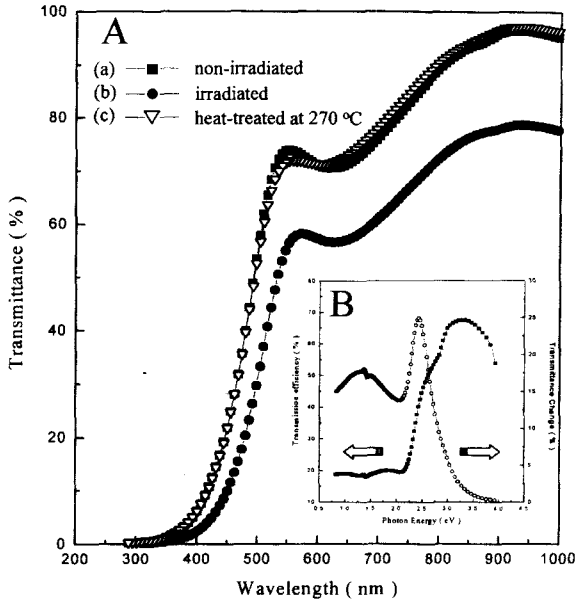


Fig. 7. A. Typical UV transmission spectra of (a) non-irradiated, (b) irradiated by $50 \text{ mW/cm}^2 \text{ Ar}^+$ laser for 2 h. and (c) heat-treated at 270°C for 1 h. $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ chalcogenide thin film. B. Transmission efficiency and transmittance change according to photon energy.

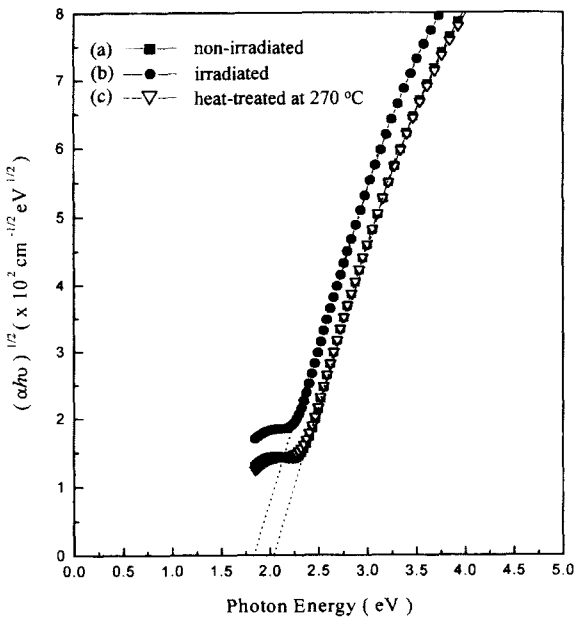


Fig. 8. Optical bandgap changes of (a) non-irradiated, (b) irradiated by $50 \text{ mW/cm}^2 \text{ Ar}^+$ laser for 2 h. and (c) heat-treated at 270°C for 1 h. $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ chalcogenide thin film.

결합의 변화를 야기시켜 광투과율, 흡수단, optical bandgap, 광흡수계수 등의 변화를 발생시켰다. 270°C , 1 시간 열처리에 의해 광축화된 C_3, C_1 의 준안정한 상태는 다시 배위수 2의 C_2 로 안정한 상태로 전이되어 가역적인 광학적 물성의

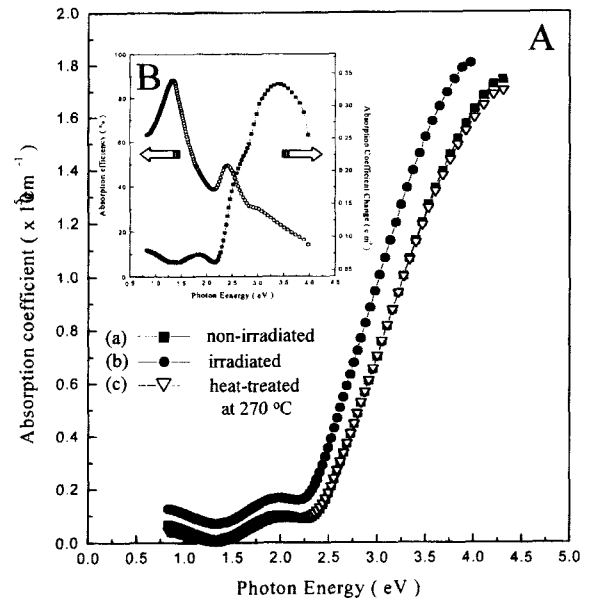


Fig. 9. A. Absorption coefficient changes of (a) non-irradiated, (b) irradiated by $50 \text{ mW/cm}^2 \text{ Ar}^+$ laser for 2 h. and (c) heat-treated at 270°C for 1 h. $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ chalcogenide thin film. B. Absorption efficiency and Absorption coefficient change according to photon energy.

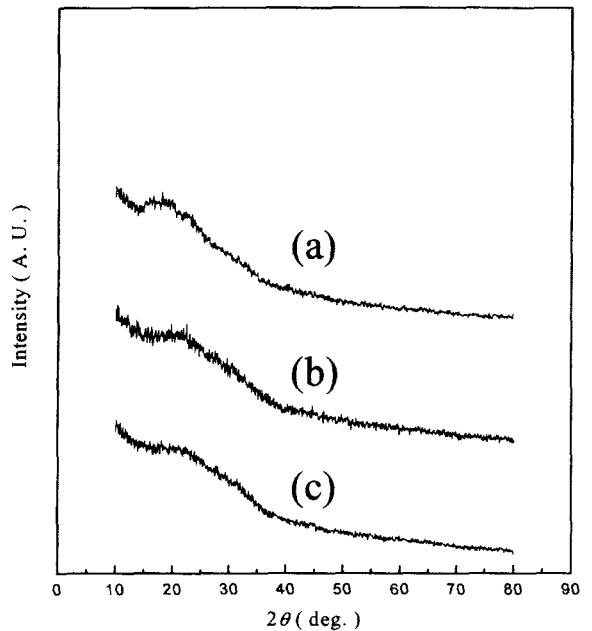


Fig. 10. XRD patterns of (a) non-irradiated, (b) irradiated by $50 \text{ mW/cm}^2 \text{ Ar}^+$ laser for 2 h. and (c) heat-treated at 270°C for 1 h. $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ chalcogenide thin film.

변화를 야기시키는 것을 알 수 있었다.

Laser 조사와 열처리에 의한 가역적인 구조적인 변화는 Fig. 10의 XRD 분석 결과에서와 같이 비정질과 비정질 사이의 변화로, 비정질의 단거리 질서는 그대로 유지되면서 결

합활의 변화만 나타나는 것으로 추론할 수 있다.

Chalcogenides의 가역적인 구조변화는 반도체 lithography 공정에 있어서 건식 및 습식 etching 과정의 etching rate 차이를 발생시키므로, 초점을 맞춘 laser를 이용하여 sub-micron 단위로 가공할 수 있는 무기질 photoresist 재료로, 또 광투과율의 가역적인 변화로 인하여 재생가능한 광정보 저장 매체로써의 응용 가능성을 가지고 있다.

5. 결 론

As₄₀Se₆₀, Ge₄₀Se₆₀ chalcogenide 유리를 제조하고, ethylenediamine을 용매로 코팅액을 합성하여, 두 용액을 혼합한 Ge₂₀As₂₀Se₆₀ chalcogenide 코팅액을 제조하였다. 스핀 코팅 방법으로 Ge₂₀As₂₀Se₆₀ chalcogenide 박막을 제조하여 514.5 nm 파장의 Ar⁺ laser 조사와 열처리에 의한 광학적 물성 변화를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3500 rpm으로 10 초동안 질소분위기에서 코팅하여 얻은 박막의 최적 열처리 조건은 질소분위기에서 270°C, 1 시간이었으며, 이 때의 두께는 340 nm, RMS roughness는 15Å을 나타내었다.

2. 50 mW/cm² 광세기의 Ar⁺ laser를 이용하여 광흑화시킨 결과, laser 조사시간에 따라 광투과율은 낮아졌으며, 약 120분 이후부터 거의 일정한 값을 나타내었다.

3. 50 mW/cm² 광세기의 Ar⁺ laser를 120분 조사하여 광흑화시킨 결과 광투과율의 변화는 2.43 eV에서 24.9%, 투과효율은 3.27 eV에서 67.5% 감소하였고, 흡수단은 장파장 쪽으로 이동하였으며, optical bandgap은 2.03 eV에서 1.83 eV로 낮아졌고 광흡수계수 변화는 3.37 eV에서 0.33×10⁵ cm⁻¹, 흡수효율은 1.31 eV에서 88.3%로 증가하였다. 광흑화된 시편을 270°C, 1 시간동안 열처리한 결과, 광투과율은 다시 증가되었고 흡수단은 단파장쪽으로 이동하였으며, optical bandgap은 다시 2.03 eV, 광흡수계수는 다시 감소되어 초기 상태와 거의 일치하였다.

이러한 광조사와 열처리에 의한 광흑화 현상과 열표백화 현상은 결합배위수의 변화만 나타나고 단거리질서는 유지되는 비정질과 비정질간의 가역적인 변화임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 연세대학교 정보저장기기연구센터를 통한 한국 과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. H. Nagai, A. Yoshihama, O. Ochi and Y. Mizushima, "New Application of Se-Ge Glasses to Silicon Microfabrication

- Technology," *Appl. Phys. Lett.*, **28**(3), 145-147 (1976).
2. H. Nishihama, Y. Handa, T. Suhara and Koyama, "Direct Writing of Optical Gratings Using a Scanning Electron Microscope," *Appl. Opt.*, **17**(15), 2342-2345 (1978).
3. D. D. Thornberg and R. M. White, "Electric Field Enhanced Phase Separation and Memory Switching in Arsenic Triselenide," *J. Appl. Phys.*, **43**(11), 4609-4612 (1972).
4. T. W. Hou and M. S. Chang, "Holographic Evaluation of Resolution in Amorphous Chalcogenide Inorganic Photoresists," *Appl. Opt.* **18**(11), 1753-1756 (1979).
5. I. Shimizu, H. Kokado and E. Inoue, "The Photo-Erasable Memory Switching Effect of Ag Photo-Doped Chalcogenide Glasses," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**(12), 3662-3665 (1973).
6. S. Zembutsu and S. Fucunishi, "Waveguiding Properties of (Se,S)-Based Chalcogenide Glass Films and Some Applications to Optical Waveguide Devices," *Appl. Opt.*, **18**(3), 393-399 (1979).
7. K. Tanaka, "Photoinduced Structural Changes in Amorphous Semiconductors," *Semiconductors*, **32**(8), 861-866 (1998).
8. G. C. Chern and I. Lauks, "Spin Coated Amorphous Chalcogenide Films," *J. Appl Phys.*, **53**(10), 6979-6982 (1982).
9. G. C. Chern and I. Lauks, "Spin Coated Amorphous Chalcogenide Films: Structural Characterization," *J. Appl Phys.*, **54**(5), 2701-2705 (1982).
10. K. Kase, G. C. Chern and I. Lauks, "Dry Etching of Gratings on Spin Coated As₂S₃ Films," *Thin Solid Films*, **116**, L53-L54 (1984).
11. E. Hajto, P. J. S. Ewen, R. E. Belford and A. E. Owen, "Interference Grating Fabrication in Spin-Coated As₂S₃ Films," *Thin Solid Films*, **200**, 229-237 (1991).
12. S. Shtutina, M. Klebanov, V. Lyubin, S. Rosenwaks and V. Volterra, "Photo-Induced Phenomena in Spin-Coated Vitreous As₂S₃ and AsSe Films," *Thin Solid Films*, **261**, 263-265 (1995).
13. Yu. G. Vlasov, A. V. Legin and D. L. Baidakov, "Chalcogenide Films Obtained by Chemical Deposition," *Russ. J. Appl. Chem.*, **69**(9), 1282-1287 (1996).
14. K. Tanaka, "Reversible Photostructural Change: Mechanisms, Properties and Applications" *J. Non-cryst Solids*, **35**, 1023-1030 (1980).
15. S. M. Song, S. Y. Choi and Y. K. Lee, "Crystallization Property Effects in Ge₃₀Se₆₀Te₁₀ glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **217**, 79-82 (1997).
16. R. C. Jaeger, "Introduction to Microelectronic Fabrication," Addison-Wesley Pub. Co., Mass, 1988.
17. J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors," Plenum, Lon., 1974.
18. I. B. Shim, S. Y. Choi, S. Y. Bae and Y. J. Oh, "Magnetic Inhomogeneity in Colossal Magnetoresistive La_{0.67}CaO_{0.33}MnO_{3.8} Perovskite Ceramics," *Solids State Ionics*, **108**, 241-247 (1998).
19. E. Hajto, P. J. S. Ewen and A. E. Owen, "Linear and Nonlinear Optical Properties of Chalcogenide Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **164-166**, 901-904 (1993).