

## 비정질 SeGe 박막의 PL 특성과 광흑화 효과에 관한 연구

### The Photoluminescence(PL) Spectroscopy and the Photo-Darkening(PD) Effect of the Amorphous SeGe Thin Films

김진우\*, 이현용\*\*, 정홍배\*

(Jin-Woo Kim\*, Hyun-Yong Lee\*\*, and Hong-Bay Chung\*)

#### Abstract

In this study, we have investigated photo-induced changes of optical energy gap ( $E_{OP}$ ) and photoluminescence (PL) in amorphous ( $a$ -)  $Se_{100-x}Ge_x$  ( $x = 5, 25$  and  $33$ ) thin films prepared by conventional thermal evaporation method. In the  $a$ - $Se_{100-x}Ge_x$  thin film, the  $E_{OP}$  is obtained by a linear extrapolation of the  $(ah\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$  plot to the energy axis using the optical absorption coefficient ( $\alpha$ ) calculated from the extinction coefficient  $k$  measured in the wavelength range of 290~900 nm. Although the values of  $\Delta E_{OP}$  are very different, all films exhibit photo-induced photo-darkening (PD) effect that is a red shift of  $E_{OP}$ . In particular,  $\Delta E_{OP}$  in  $a$ - $Se_{75}Ge_{25}$  thin film exhibits the largest value (i.e.,  $\Delta E_{OP} \sim 40$  meV for  $a$ - $Se_{95}Ge_5$ ,  $\Delta E_{OP} \sim 200$  meV for  $a$ - $Se_{75}Ge_{25}$ ,  $\Delta E_{OP} \sim 130$  meV for  $a$ - $Se_{67}Ge_{33}$ ). PL spectra in  $a$ -SeGe by  $h\nu_{HeCd}$  have no-Stokes shift (SS) and show a tendency dependent on both composition and illumination time. We explain the energy-induced phenomena such as the PD and thermal bleaching, the native charged-defect generation and the no-SS PL, etc..

**Key Words** : Photoluminescence(PL), Optical energy gap( $E_{OP}$ ), Stokes shift (SS), Photodarkening(PD)

#### 1. 서론

비정질( $a$ -)  $Se_{100-x}Ge_x$ ( $x=5, 25, 33$ )박막은 용이한 제작과 초미세 패턴 능력 그리고, 다양한 방법을 통해 다양한 구조를 쉽게 만들 수 있는 넓은 유리질-형성 범위 때문에 관심을 끌고 있다[1-4]. 물론, 화학양론 조성의  $a$ - $GeSe_2$ 는 단거리 질서뿐만 아니라 많은 동종결합(Se-Se, Ge-Ge)을 가지며 이런 결합들은 에너지 갭내에 밴드 꼬리를 초래하

고 소위 원자 사이트에서 전자들의 주요한 부분적 제한을 뜻하는 국재화를 초래한다. 그러므로, 비정질 칼코게나이드에서 전자의 대부분은 확장된 상태들뿐만 아니라 국재 상태에서 존재할 것이다. 광흡수와 발광은 Urbach 꼬리[5-6]와 Stokes shift[7]등과 같은 복잡한 특성들을 나타낸다.

일반적으로, 비정질 칼코게나이드 박막은 스칼라 현상과 벡터 현상을 포함한 다수의 광유기 현상들을 나타낸다. 스칼라 효과는 광흑화(PD), 광굴절(PR)과 열표백(TB)등을 일으키는 가역적 구조적 변화들로 표현된다[8]. 벡터 효과중에서, 광유기 이색성(광유기 이방성의 표명)은 선형 편광된 빛의 노출에 의해 PD, PR을 나타내는 칼코게나이드 박막의 대부분에서 관찰됐다. 일련의 광유기 변화는 VAPs의 작용을 근거로 설명했다[10-13]. 칼코게나이드 박막에 존재하는 VAPs( $C_1, C_3$ )는 종합적인

\* : 광운대학교 공과대학 전자재료공학과  
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax: 02-943-3590  
E-mail : hbchung@daisy.kwangwoon.ac.kr)  
\*\* : Institute for Materials Research, Tohoku University,  
JAPAN  
2001년 11월 19일 접수, 2001년 12월 27일 1차 심사 완료,  
2002년 3월 4일 최종 심사 완료

음의 유효-상관 에너지  $U_{eff}$ (native VAPs)의 발열 반응을 통해서 제작된 박막의 중성 결함( $C_1^0$ ,  $C_3^0$ )으로부터 또는 밴드갭 이상의 빛(광생성된 VAPs)의 조사에 의한 일반적 칼코젠 원자( $C_2^0$ )로부터 기원된다. 여기서, C는 칼코젠을 그리고 위치자와 아래첨자는 각각 전하상태와 배위수를 나타낸다.  $C_1^0$ ,  $C_1^-$  그리고  $C_3^0$ 는 종종,  $D^0$ ,  $D^-$  그리고  $D^+$  (여기서 D는 결함)로 쓰여진다. native VAPs는  $2C_1^0$  또는  $C_3^0 \rightarrow C_1 + C_3^+$  또는  $D + D^0$ 의 공정을 통해서 자연적으로 생성되고 광유기 VAPs는  $2C_2^0 + h\nu \rightarrow C_1 + C_3^+$ 을 통해  $h\nu (> E_{Op})$ 에 의해 생성된다. native VAPs에 대한 대표적인 모델은 Street[14]와 Kastner[9]에 의해 제안되었으며 광유기 VAPs 형성은 광흑화 현상에 의해 설명될 수 있다. Tanaka[15]는  $\alpha$ -As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>박막에서 열표백화를 포함한 가역적 광유기 역학을 설명하기 위해 특성모델(소위 이중-우물 전위 모델)을 제안했다. 열표백화는  $C_1 + C_3^+ + E_{thermal} \rightarrow 2C_2^0$ 로 표현될 수 있다.

따라서 본 논문에서는 비정질 Se<sub>100-x</sub>Ge<sub>x</sub>박막에서의 photoluminescence 특성과 광유기에 따른 광에너지 갭  $E_{Op}$ 의 변화를 관찰하기 위해 HeCd 레이저( $h\nu=3.81$  eV)에서 광노출 시간에 따라 그 변화를 관찰하여, 가역적 광유기 변화를 일으키는  $\alpha$ -칼코게나이드 박막에서의 일반적인 에너지 유기 현상에 대해 설명하고자 한다.

## 2. 실험

$\alpha$ -Se<sub>100-x</sub>Ge<sub>x</sub> ( $x=5, 25, 33$ )벌크 샘플은 일반적인 급속 냉각 기술에 의해 제작되었다. 주어진 원자-질량비율로 평량된 Se, Ge 성분 원소는 석영관에 진공 봉입되었고, 브리지만형 실리콘넛트 전기로에

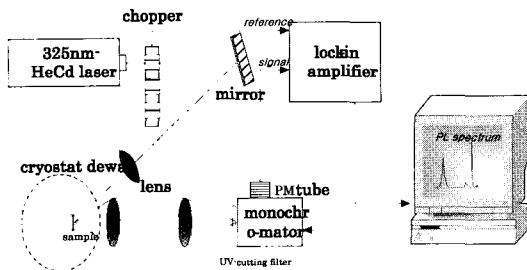


그림 1. PL측정을 위한 실험장치의 계략도.  
Fig. 1. Schematic diagram for the experimental setup for PL measurement.

서 220°C에서 2시간, 650°C에서 2시간 이상을 유지시켜서 각각의 원소들을 충분히 반응시킨 후 서서히 온도를 상승시켜 1000°C 부근에서 24시간 이상 용융상태를 유지하였으며 각 원소들의 균일한 혼합을 위해 30분 간격으로 흔들어서 주었다. Se<sub>100-x</sub>Ge<sub>x</sub> 박막은  $\sim 2 \times 10^{-6}$  Torr의 진공도에서 n-type Si(100)기판과 코닝 유리-7059 (밀도: 2.76g/cm<sup>3</sup>, 50×50×1.2 mm, 굴절률은 780 nm에서 1.50)기판위에 5Å/s의 증착률로 벌크의 열충착에 의해 준비되었다. 기판온도의 인위적인 조작은 없었다. 박막의 두께는 표면 측정기(Alpha-step 500)에 의해 약 4000Å로 측정되었다.

박막은 HeCd(325 nm)레이저를 사용해서 10분~6시간동안 300K에서 조사되었고, 동시에 PL측정으로 특성을 조사하였다. 즉, 실시간 PL측정이 수행되었다. 그림1은 PL측정을 위한 실험장치의 계략도를 나타낸다. 기본적으로, PL은 광여기소스(325 nm HeCd 레이저), 분광기와 방출된 빛을 검출하기 위한 검출기로 구성된다. 이 때 cryostat앞에서 측정된 레이저 파워밀도는 약 25 mW/cm<sup>2</sup>이었다. PL측정에 앞서서, 1200 grooves/mm의 격자를 가지고, 블레이즈 파장이 400 nm인 단색분광기는 표준 Hg 램프의 365.015 nm 방출선을 이용해 조정했다. 샘플로부터의 방출은 단색분광기를 통해 광증폭기관(Hamamatsu R636-10)으로 검출했다.

2시간 노출된 그리고 증착된 Se-Ge 박막의 소광계수  $k$ 는 Se-Ge 박막과 기판사이의 계면에서 다중반사의 성분들을 포함하는 결과를 나타내는 N&K 박막 분석기(NKT1200)를 이용해서 290-900 nm의 파장범위에서 측정했다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 광유기에 의한 $E_{Op}$ 의 변화

모든 박막에 대한 광에너지갭  $E_{Op}$ 는 일반적인 외삽방법에 의해 구했다. 즉, 광 흡수계수  $\alpha$ 는 관계식  $\alpha = 4\pi k / \lambda$ 를 이용해서 계산했다. 비정질 물질은 일반적으로  $E_{Op}$ 바로 밑부분에 포톤 에너지( $h\nu$ )에 대한 지수적인 밴드 꼬리(소위 Urbach tail)[5]를 나타낸다. 게다가, 잘알려진 Tauc equation[16]에 의해, 간접 천이 반도체는  $ah\nu \propto (h\nu - E_{Op})^2$ 로 표현되는 흡수 특성을 나타내므로, 직접 밴드갭을 가진 비정질 반도체에서의  $E_{Op}$ 는  $(ah\nu)^{1/2}$  대  $h\nu$ 의 에너지축으로 외삽해서 얻을 수 있었다. 그림 2(a)는 증착된(○) 그리고 2시간

노출된(□)  $a$   $Se_{75}Ge_{25}$  박막에서  $(ah\nu)^{1/2}$  대 포톤 에너지( $h\nu$ )에 대한 선형적인 그림을 나타낸다.

강한 전자 격자 상호작용을 하는 비정질 칼코게나이드, 특히  $a$   $Se_{75}Ge_{25}$ 는 확장된 에너지 영역에 대해서  $ah\nu = B(h\nu - E_{OP})^2$ 로 표현되는 흡수 특성을 따른다. 여기서  $B^{1/2}$ 는 확장된 영역에서의 기울기이며,  $10^3 \text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1/2}$ 의 범위에 위치한다. 또한,  $U$ 는 Urbach 꼬리 영역에서의 기울기를 나타낸다. 그러므로,  $E_{OP}$ 는 그림2(a)에 보여지듯이  $(ah\nu)^{1/2}$  대  $h\nu$ 의 에너지축에 대한 외삽으로서 얻어진다. 증착된 그리고 2시간 노출된  $a$   $Se_{75}Ge_{25}$  박막의  $E_{OP}$ 는 각각, 1.86eV, 1.66eV이다. 즉,  $E_{OP}$ 의 적색시프트( $\Delta E_{OP} \sim 0.2 \text{eV}$ )를 일으키고, 이 크기는 광축화 효과의 크기와 일치한다. 게다가, Urbach 꼬리 주위의 흡수 특성은 비정질 칼코게나이드 반도체에서의 광구조 변화에 관련해서 연구되어왔다. 두 개의 기울기 즉,  $U(h\nu < E_{OP})$ 와  $B^{1/2}(h\nu > E_{OP})$ 는 박막의 제작환경과 에너지 방사(포톤 그리고 열)조건 등에 따라서 변화될 수 있다. 특히, 기울기의 감소는 원자 배열에서 무질서의 증가에 의한 것으로 알려져 있다[17-19]. 그림 2(a)에서 보는 바와 같이, 기울기들의 감소는 2시간동안 조사된 박막에서 관찰되었다. 흡수 기울기들에서의 이런 경향은 다른 조성들의 Se-Ge 박막에서도 비슷하게 관찰되

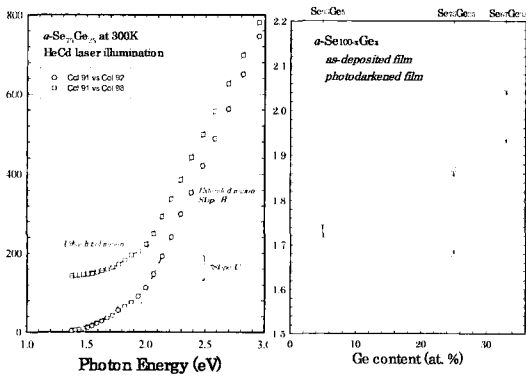


그림 2. 증착된(○) 그리고 2시간 노출된(□)  $a$   $Se_{75}Ge_{25}$  박막에서  $(ah\nu)^{1/2}$  대 포톤 에너지에 대한 그림(a)과  $a$   $Se_{100-x}Ge_x$  박막에서 광 에너지 갭의 변화(b).

Fig. 2. (a) Plots  $(ah\nu)^{1/2}$  vs photon energy for as deposited (○) and 2.0 hr illuminated (□)  $Se_{75}Ge_{25}$  films and (b) changes of optical energy gaps  $E_{OP}$  for amorphous  $Se_{100-x}Ge_x$  ( $x = 5, 25$  and  $33$ ) thin films.

었다. 게다가,  $E_{OP}$ 의 변화의 정도가 각각의 조성에 따라 매우 다르더라도, 그것들은 광유기 광축화 (PD) 현상을 나타낸다. 그림2(b)는  $E_{OP}$  대 Ge함량을 나타낸다. 그림2(b)에서 보는 바와 같이,  $a$   $Se_{75}Ge_{25}$  박막에서의  $E_{OP}$ 는 가장 큰 변화를 나타낸다( $a$   $Se_{95}Ge_5$ 에서 가장 작은 변화). 즉,  $\Delta E_{OP}$ 는  $a$   $Se_{95}Ge_5$ ,  $a$   $Se_{75}Ge_{25}$ ,  $a$   $Se_{67}Ge_{33}$ 의 조성에 대해서 각각 40 meV, 200 meV, 130 meV를 나타낸다.

### 3.2 PL 스펙트럼의 특성

Ge함량에 따른  $I_2$ 의 세기와 피크 위치 변화(d) 그리고 HeCd 조사시간에 따른 (a)  $a$   $Se_{95}Ge_5$ , (b)  $a$   $Se_{75}Ge_{25}$ , (c)  $a$   $Se_{67}Ge_{33}$ 에서의 실시간 PL 스펙트럼(300K)은 그림 3에 나타났다.

Stokes shift와 관련된 피크는 모든 샘플에서 관찰되지 않았다. 게다가, 1.0~2.0 eV의 에너지 범위에서 특히, 짧은 조사시간(~10분)에서 5개의 작은 밴드 피크( $I_1 \sim I_5$ )가 관찰되었다. Ge조성이 증가

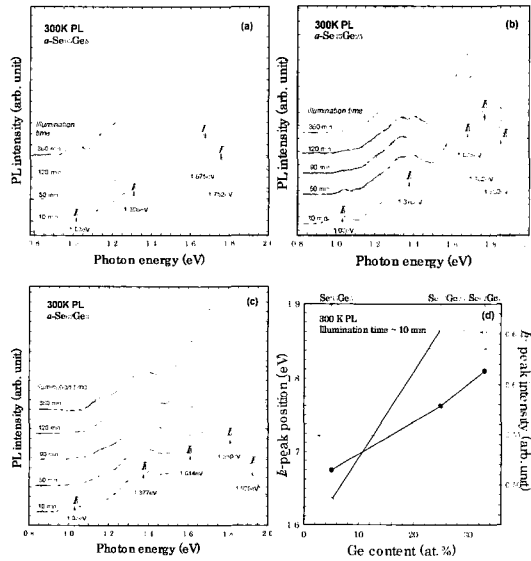


그림 3. HeCd 조사시간에 따른 (a)  $a$   $Se_{95}Ge_5$ , (b)  $a$   $Se_{75}Ge_{25}$  and (c)  $a$   $Se_{67}Ge_{33}$ 의 실시간 PL 스펙트럼과 Ge함량 대  $I_2$ 의 세기와 피크 위치의 변화.

Fig. 3. Real time PL spectra (300 K) of (a)  $a$   $Se_{95}Ge_5$ , (b)  $a$   $Se_{75}Ge_{25}$  and (c)  $a$   $Se_{67}Ge_{33}$  according to HeCd illumination time, and (d) changes in the intensity and peak position of  $I_2$  versus Ge contents.

(화학량론 조성식에 근사)함에 따라서, 세기와 피크-에너지 위치가 증가하는 경향을 그림 3(d)에 나타냈다. Ge함량의 증가에 따른 피크위치의 증가는 그림 2에 보여진 증착된 박막의  $E_{OP}$ 로부터 예상된 결과이다. 게다가, 이런 세기의 증가는 동종결합의 농도와 관련된 것으로 생각될 수 있다. 그림 3으로부터, 모든 스펙트럼에서 일반적인 특징은 다음과 같이 요약될 수 있다. (1) 화학량론 조성에 근사할수록 PL의 세기는 증가한다. (2) 10분간 조사된 박막들에서  $I_5$  피크는 1.03 eV에서 관찰되었고, 조사시간(t)이 증가함에 따라 (a) $a$ - $Se_{95}Ge_5$ 를 제외하고는 소멸했다. (3)  $I_4$ 는 t가 증가함에 따라 두 개의 밴드로 나뉘었다. (4)  $I_1$  과  $I_3$ 는 t가 증가함에 따라 소멸했다. (5) t가 증가함에 따라서  $I_2$ (가장 강한 세기)의 적색쉬프트가 명백히 관찰되었다. 아마도, 이는 그림 3의 PL 스펙트럼들이 광축화 효과에 의한 무질서의 증가뿐만 아니라 증착과 간섭효과들을 포함하기 때문으로 사료된다. 그러므로, 몇몇 가정들이 그림 3의 PL 스펙트럼들로부터 얻어질 수 있더라도, 각각 피크들의 기원을 정의한다는 것은 거의 불가능하다. 따라서 무질서(결합 파괴)의 증가, 광유기 VAPs(일종의 도너-억셉터 쌍, DAPs) 생성과  $E_{OP}$ 의 감소를 동반하는 광축화 현상을 기본으로 해서 토의되어야 한다.

그림 4는 HeCd 조사시간(10분~6시간)에 따른 (a) $a$ - $Se_{95}Ge_5$ , (b) $a$ - $Se_{75}Ge_{25}$ , (c) $a$ - $Se_{67}Ge_{33}$ 에서의  $I_2$ -에너지 위치와 세기의 변화를 나타낸다. 5개의 피크중에서  $I_2$ 는 PL 세기와 에너지에서 최대의 변화를 나타낸다. 모든 샘플에서, t가 증가함에 따라  $I_2$  피크의 세기가 증가하는 경향을 나타내는 반면, 피크-에너지 위치는 감소한다. 특히  $a$ - $Se_{75}Ge_{25}$ 의 경우에, 피크의 위치가 상대적으로 짧은 t(2시간)동안 가장 큰 변화로 감소하고 이후는 포화된다. 한편,  $a$ - $Se_{95}Ge_5$  과  $a$ - $Se_{67}Ge_{33}$ 박막은 6시간의 조사에도 포화 없이 피크 위치의 완만한 감소를 나타낸다. 피크-위치 감소의 운동성은 조성들에 따라서 어느 정도의 차이가 있지만, 종합적인 크기  $\Delta E(I_2)$ 는  $\Delta E_{OP}$ 와 비슷한 경향을 나타낸다. 즉,  $a$ - $Se_{95}Ge_5$ ,  $a$ - $Se_{75}Ge_{25}$ ,  $a$ - $Se_{67}Ge_{33}$ ,의 조성에 대해서 각각 25.2 meV, 45 meV, 44.5 meV의  $\Delta E(I_2)$ 를 가진다.

그림 2에 보여진  $\Delta E_{OP}$ (광축화의 크기)의 차는  $Se_{100-x}Ge_x$ 조성의 박막에서 첫째로 이종 결합(Se-Ge)의 차이로 인한 것으로 볼 수 있다.

특히, 비-화학량론 조성에서 주되게 생성된 동종 결합(Se-Se, Ge-Ge)은  $Se_{100-x}Ge_x$ 조성의 박막에서

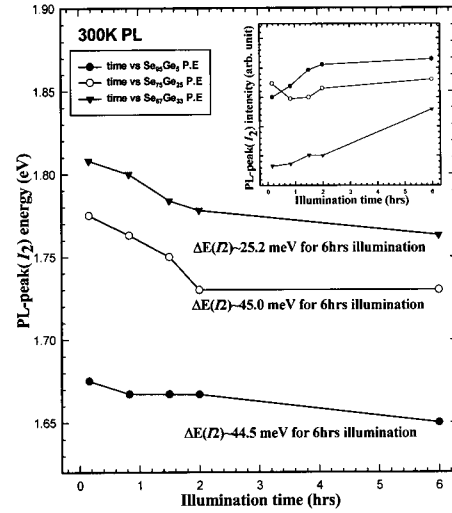


그림 4. HeCd 조사시간에 따른 (a)  $a$ - $Se_{95}Ge_5$ , (b)  $a$ - $Se_{75}Ge_{25}$  and (c)  $a$ - $Se_{67}Ge_{33}$ 의  $I_2$ 의 세기와 피크 에너지의 변화.

Fig 4. Changes of  $I_2$ -peak energy and intensity in (a)  $a$ - $Se_{95}Ge_5$ , (b)  $a$ - $Se_{75}Ge_{25}$  and (c)  $a$ - $Se_{67}Ge_{33}$  as a function of HeCd illumination time.

무질서도를 크게 증가시킬 것이다. 더욱이, 광축화 현상은 이종 결합의 결합과 파괴 과정을 동반하고 결국, 무질서도를 더 증가시킨다. 즉, Se-Ge결합이 많으면 많을수록 결합과 파괴의 기회는 더 커지므로, 광축화 효과의 크기는 화학량론 조성( $a$ - $GeSe_2$ )에서 최대의 값을 가질 것이다.

그림 5는 RCN 모델에 의해 계산된  $a$ - $Se_{100-x}Ge_x$ 의 결합 통계를 나타낸다.  $a$ - $Se_{100-x}Ge_x$ 박막에서 결합 통계(원자당 결합수)는 모든 조성에 대해서 모든 결합을 허용하는 RCN(random covalent network)모델을 기초로 해서 계산된다. 그림5에 나타냈듯이  $a$ - $Se_{67}Ge_{33}$ 에서의 Ge-Ge 결합 통계는  $a$ - $Se_{95}Ge_5$ 의 약 3배이다. 기대와는 달리, 그림 2에 나타낸  $\Delta E_{OP}(a$ - $Se_{67}Ge_{33})/\Delta E_{OP}(a$ - $Se_{95}Ge_5)$ 의 비는 약 3이다. 실제로, 가장 큰  $\Delta E_{OP}$ 는  $a$ - $Se_{75}Ge_{25}$ 박막에서 얻어진다. 이는  $a$ -Se-Ge에서 비정질-형성 능력(비정질 상에서 결합의 소거)이 Philips에 의하면  $a$ - $GeSe_3$ 보다  $a$ - $GeSe_2$ 에서 훨씬 크기 때문이다.

최근에, Wang은  $a$ - $GeSe_2$ 에서 PL세기가 250°C에서 열처리한 후 200배이상 증가했다고 보고했는데 이는 동종결합의 수가 열처리(여기 에너지 : 2.02~2.66 eV)에 의해 소멸되기 때문이다. 이 열처

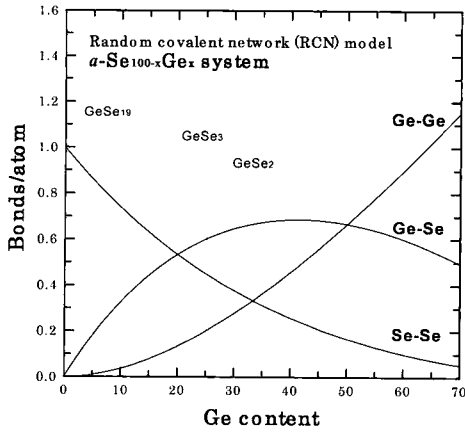


그림 5. RCN 모델에 의해 계산된 a-Se<sub>100-x</sub>Ge<sub>x</sub>의 결합 통계.  
 Fig. 5. Bond statistics of a-Se<sub>100-x</sub>Ge<sub>x</sub> system calculated by the RCN model.

리는 열표백화( $C_1 + C_3^+ + E_{\text{thermal}} \rightarrow 2C_2^0$ ) 효과를 일으키고 전하를 띤 결합(VAPs)을 감소시킨다. 반대로, 광흑화 과정은 VAPs를 생성한다. 그렇다면, VAPs의 관점에서 보면 광흑화된 박막에서의 PL 세기는 감소해야 한다. 그러나, 반대로 광흑화된 a-SeGe 박막에서의 세기는 그림 3과 4에서 보듯이 증가한다. 여기에 중요한 차이가 있다. 즉, Wang 과 우리의 결과는 현저한 Stokes shift(SS) PL 스펙트럼을 가진다. 결과적으로, SS 피크는 광흑화 효과에 의해 감소하거나 소멸하고 반면에 SS 피크가 아닌 near band-edge(NB)와 도너-억셉터 쌍(DAPs)은 증가한다. 비정질 칼코게나이드에서 구성 변화(또는 격자왜곡,  $\Delta q$ )는 여기 에너지(특히, 과잉에너지)에 강하게 의존하고 임계값  $\Delta q_c$ 를 갖는다. 따라서 만약,  $\Delta q < \Delta q_c$ 이면, 주된 PL 피크는 SS 루미네센스가 된다. 반대로,  $\Delta q > \Delta q_c$ 이면, 주된 피크량은 존재하지 않거나 near band edge(NB) 루미네센스가 된다. Wang의 PL 실험과 다르게 우리는 3.81 eV의 HeCd 레이저를 사용했고 종합적인 과잉 에너지는 a-SeGe에 대해서 약 1.9 eV이다. 그래서, 광흑화는 큰  $\Delta q$ 를 수반하고 종합적인 PL은 어떠한 SS 피크도 가지지 않는다. 게다가, VAPs가  $C_3^+$ 와  $C_1$  결합으로 전체적으로 중성으로 구성되어 있고, 각각의 결합들은 억셉터(A)와 도너(D)로서 부분적으로 행동할 수 있다. 그림 3의 PL 스펙트럼으로부터 얻을 수 있는 사항들은 다음과 같다. (1) Se<sub>100-x</sub>Ge<sub>x</sub> 조성에서 Se-Ge 결합이 많으면 많을수록 PL의 세기가 더 커진다. (2)

$I_5$  피크 위치가 조성과 t(예를 들어  $E_{OP}$  변화)의 변화에 독립적이기 때문에, SS와 관계하지 않는다. 게다가, a-Se<sub>95</sub>Ge<sub>5</sub>(가장 큰 Se 조성을 포함)에서만 피크 세기가 t의 증가에 따라 증가하기 때문에, 과잉 Se 원자와 관련될 수 있다. (3)  $I_4$  피크는 두 개의 밴드로 나뉘고 그들의 변화는 a-Se<sub>95</sub>Ge<sub>5</sub>보다 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>에서 훨씬 더 크다. 그러므로, 이 두 밴드의 나뉘는 광흑화 효과에 의한 결합 파괴로 생각된다. (4)  $I_1$ 과  $I_3$  피크는 t 증가에 따라 소멸한다. 특히,  $I_1$ -밴드 소멸은 광흑화에 의한  $E_{OP}$ 의 소멸에 기인한다. (5) 결국,  $I_2$ (가장 강한 세기)의 적색 쉬프트는 t의 증가에 따라 명확히 관찰된다. 즉, a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>에서  $\Delta E(I_2) \sim 1/4 \Delta E_{OP}$ 이다. 위에 언급했듯이,  $\Delta E_{OP}$ 가 그림 2에서처럼 a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>에서 최대이고  $I_2$  피크 위치가 가장 짧은 조사시간에서 포화가 됐고  $\Delta E(I_2)$ 는 그림 4에서처럼 가장 크기 때문에, a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>는 준비된 샘플 중에서 최고의 물질로서 평가될 수 있다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 HeCd 레이저 조사( $h\nu = 3.81$  eV)에 따른 비정질 Se<sub>100-x</sub>Ge<sub>x</sub>(x=5, 25, 33) 박막의 PL 과 광에너지갭( $E_{OP}$ )의 광유기 변화를 조사했다.  $E_{OP}$ 의 변화의 정도가 각각의 조성에 따라 매우 다를지라도, 그것들은  $E_{OP}$ 의 적색 쉬프트를 나타내는 광유기 광흑화(PD) 현상을 나타내었다. 특히, a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> 박막에서의  $\Delta E_{OP}$ 는 가장 큰 변화를 나타낸다(a-Se<sub>95</sub>Ge<sub>5</sub>에서는  $\Delta E_{OP} \sim 40$  meV, a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>에서는  $\Delta E_{OP} \sim 200$  meV, a-Se<sub>67</sub>Ge<sub>33</sub>에서는  $\Delta E_{OP} \sim 130$  meV). PL 스펙트럼은 어떠한 SS 피크도 나타내지 않고 1~2 eV에서 5개의 밴드 피크( $I_1 \sim I_5$ )를 가진다. 특히,  $I_2$  피크(가장 강한 세기)의 세기는 조사시간의 증가에 따라서 증가하는 반면, 피크-에너지 위치는 감소한다. 이는 PD의 증거이다. 조성의 함수로서 감소하는 에너지 위치는  $\Delta E_{OP}$ 와 비슷한 경향을 나타낸다. 즉, a-Se<sub>95</sub>Ge<sub>5</sub>, a-Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>, a-Se<sub>67</sub>Ge<sub>33</sub>의 조성에 대해서 각각 25.2 meV, 45 meV, 44.5 meV의  $\Delta E(I_2)$ 를 가진다. 따라서 본 논문에서 PD와 열표백, 음전하-결합생성, PL 등과 같은 비정질 칼코게나이드에서의 일반적인 에너지 유기 현상에 대하여 고찰하여 PL 스펙트럼의 기원들을 정의하기는 어려웠지만, SS 피크가 나타나지 않는 PL 스펙트럼이 비정질 칼코게나이드에서 얻어질 수 있고 밴드

세기가 광후화 현상에 의해 증가될 수 있다는 것을 제안한다. 또한 광후화 현상에 의한 VAPs가 어떠한 stokes shift도 없는 PL 세기를 증가시킴과 동시에, stokes shift된 PL 세기를 감소시킨다고 믿는다.

### 감사의 글

이 논문은 2001년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

### 참고 문헌

[1] J. C. Phillips, "Structural principles of amorphous and glassy semiconductors", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 34, p. 153, 1979.

[2] K. Balasubramanyam, "An inorganic resist ion beam microfabrication", J. Vac. Sci. Technol., Vol. 19, p. 18, 1981.

[3] H. Y. Lee and H. B. Chung, "Low energy focused ion beam characteristics of an amorphous  $Se_{75}Ge_{25}$  resist", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 15 p. 818, 1997.

[4] 임기주, 이현용, 정홍배, "비정질  $Se_{75}Ge_{25}$  박막의  $Ga^+$  소스를 사용한 FIB 입사에 따른 이온농도 분포에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지. 13권, 3호, p. 193, 2000.

[5] M. H. Cohen and H. Fritzsche, "Simple band model for amorphous semiconducting alloys", Phys. Rev. Lett., Vol. 22, p. 1065, 1969.

[6] G. Pfeiffer and M. A. Paesler, "Reversible photodarkening of amorphous arsenic chalcogens", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 130 p. 111, 1991.

[7] K. Tanaka, "Reversible photostructural change : mechanism, properties and applications", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 35-36 p. 1023, 1980.

[8] M. Kastner and D. Adler, "VAP model for localized gap states in lone pair semiconductors", Phys. Rev. Lett., Vol. 37, p. 1504, 1976.

[9] H. Y. Lee, S. H. Park, J. Y. Chun, and H. B. Chung, "Photoinduced transformations in amorphous  $Se_{75}Ge_{25}$  thin film by XeCl excimer laser exposure", J. Appl. Phys., Vol. 83, p.

5381, 1998.

[10] 장선주, 여철호, 박정일, 정홍배, "칼코게나이드 박막에서 전계효과에 의한 편광 홀로그래피 회절효율 특성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 791, 2000.

[11] H. Y. Lee, J. Y. Chun, C. H. Yeo, and H. B. Chung, "Photo-induced dichroism and its lowtemperature characteristics in obliquely deposited amorphous As-Ge-Se-S thin films", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 18, p. 485, 2000.

[12] 장선주, 여철호, 박정일, 이현용, 정홍배, "Ag 편광광도평에 의한 칼코게나이드 박막의 광유기 이방성(PA)", 전기전자재료학회논문지, 13권, 6호, p. 533, 2000.

[13] R. A. Street and N. F. Mott, "States in the Gap in Glassy Semiconductors", Phys. Rev. Lett., Vol. 35 p. 1293, 1975.

[14] K. Tanaka, "Photo-induced dynamical changes in amorphous  $As_2S_3$  films", Solid State Commun., Vol. 34, p. 201, 1980.

[15] D. L. Dexter and R. S. Knox, "Exiton", Wiley-Interscience, New York, p. 321, 1965.

[16] N. F. Mott and E. A. Davis, "Electronic Processes in Non Crystalline Materials", 2nd ed., Clarendon, Oxford, p. 442, 1979.

[17] J. P. deNeufville, "Optical Properties of Solids New Development", edited by B. O. Scraphin, North-Holland, Amsterdam, 1976.