

15-5-10

## 비정질 SeGe 박막의 PL 특성과 광축화 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  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  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  $290\sim 900$  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 상태들에서 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 광축화(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  $U_{\text{eff}}$ (native VAPs)의 발열 반응을 통해서 제작된 박막의 중성 결합( $C_1^0$ ,  $C_3^0$ ) 으로부터 또는 밴드갭 이상의 빛(광생성된 VAPs)의 조사에 의한 일반적 칼코겐 원자( $C_2^0$ )로부터 기원된다. 여기서, C는 칼코젠을 그리고 위첨자와 아래첨자는 각각 전하상태와 배위수를 나타낸다.  $C_1^0$ ,  $C_1^-$  그리고  $C_3^+$ 는 종종,  $D^0$ ,  $D^-$  그리고  $D^+$  (여기서 D는 결합)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  $C_1^- + C_3^+ + E_{\text{thermal}} \rightarrow 2C_2^0$ 로 표현될 수 있다.

따라서 본 논문에서는 비정질 Se<sub>100-x</sub>Ge<sub>x</sub> 박막에서의 photoluminescence 특성과 광유기에 따른 광 에너지 갭  $E_{OP}$ 의 변화를 관찰하기 위해 HeCd 레이저( $h\nu = 3.81 \text{ eV}$ )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 실리콘닛트 전기로에

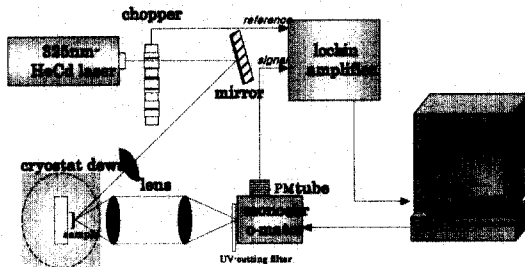


그림 1. PL측정을 위한 실험장치의 계략도.  
Fig. 1. Schematic diagram for the experimental setup for PL measurement.

서 220℃에서 2시간, 650℃에서 2시간 이상을 유지시켜서 각각의 원소들을 충분히 반응시킨 후 서서히 온도를 상승시켜 1000℃부근에서 24시간 이상 용융상태를 유지하였으며 각 원소들의 균일한 혼합을 위해 30분 간격으로 흔들어 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 5 Å/s의 증착률로 벌크의 열증착에 의해 준비되었다. 기판온도의 인위적인 조작은 없었다. 박막의 두께는 표면 측정기(Alpha-step 500)에 의해 약 4000 Å로 측정되었다.

박막은 HeCd(325 nm)레이저를 사용해서 10분~6 시간동안 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(□)  $\alpha$ -Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>박막에서  $(ah\nu)^{1/2}$  대 포톤 에너지( $h\nu$ )에 대한 전형적인 그림을 나타낸다.

강한 전자-격자 상호작용을 하는 비정질 칼코게나이드, 특히  $\alpha$ -Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>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,  $10^3 \text{ cm}^{-1/2} \text{ eV}^{-1/2}$ 의 범위에 위치한다. 또한,  $U$ 는 Urbach 꼬리 영역에서의 기울기를 나타낸다. 그러므로,  $E_{OP}$ 는 그림 2(a)에 보여지듯이  $(ah\nu)^{1/2}$  대  $h\nu$ 의 에너지축에 대한 외삽으로서 얻어진다. 증착된 그리고 2시간 노출된  $\alpha$ -Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>박막의  $E_{OP}$ 는 각각, 1.86eV, 1.66eV이다. 즉,  $E_{OP}$ 의 적색취프트( $\Delta E_{OP} \sim 0.2 \text{ eV}$ )를 일으키고, 이 크기는 광축화 효과의 크기와 일치한다. 게다가, Urbach 꼬리 주위의 흡수 특성은 비정질 칼코게나이드 반도체에서의 광구조 변화에 관해서 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

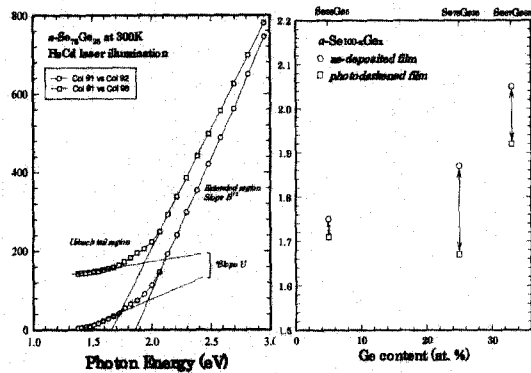


그림 2. 증착된(○) 그리고 2시간 노출된(□)  $\alpha$ -Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>박막에서  $(ah\nu)^{1/2}$  대 포톤 에너지에 대한 그림(a)과  $\alpha$ -Se<sub>100-x</sub>Ge<sub>x</sub> 박막에서 광 에너지 갭의 변화(b).

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

었다. 게다가,  $E_{OP}$ 의 변화의 정도가 각각의 조성에 따라 매우 다를지라도, 그것들은 광유기 광축화(PD) 현상을 나타낸다. 그림 2(b)는  $E_{OP}$  대 Ge함량을 나타낸다. 그림 2(b)에서 보는 바와 같이,  $\alpha$ -Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>박막에서의  $E_{OP}$ 는 가장 큰 변화를 나타낸다( $\alpha$ -Se<sub>95</sub>Ge<sub>5</sub>에서 가장 작은 변화). 즉,  $\Delta E_{OP}$ 는  $\alpha$ -Se<sub>95</sub>Ge<sub>5</sub>,  $\alpha$ -Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>,  $\alpha$ -Se<sub>67</sub>Ge<sub>33</sub>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)  $\alpha$ -Se<sub>95</sub>Ge<sub>5</sub>, (b)  $\alpha$ -Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>, (c)  $\alpha$ -Se<sub>67</sub>Ge<sub>33</sub>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

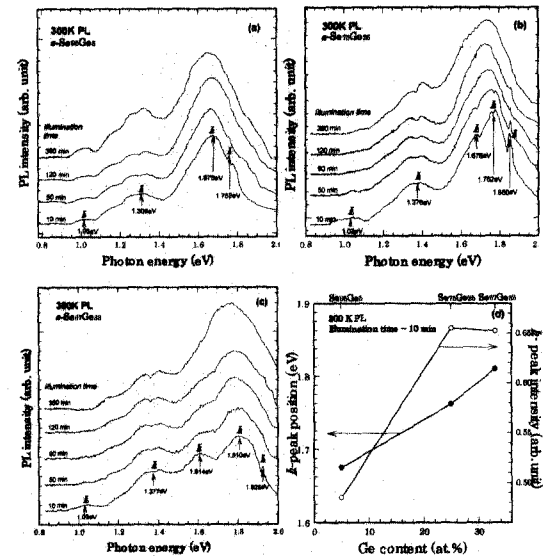


그림 3. HeCd 조사시간에 따른 (a)  $\alpha$ -Se<sub>95</sub>Ge<sub>5</sub>, (b)  $\alpha$ -Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> and (c)  $\alpha$ -Se<sub>67</sub>Ge<sub>33</sub>의 실시간 PL 스펙트럼과 Ge함량 대  $I_2$ 의 세기와 피크 위치의 변화.

Fig. 3. Real-time PL spectra (300 K) of (a)  $\alpha$ -Se<sub>95</sub>Ge<sub>5</sub>, (b)  $\alpha$ -Se<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> and (c)  $\alpha$ -Se<sub>67</sub>Ge<sub>33</sub> 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 중착된 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) $\alpha$ - $Se_{95}Ge_5$ 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 적색시프트가 명백히 관찰되었다. 아마도, 이는 그림 3의 PL 스펙트럼들이 광축화 효과에 의한 무질서의 증가뿐만 아니라 중첩과 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) $\alpha$ - $Se_{95}Ge_5$ , (b) $\alpha$ - $Se_{75}Ge_{25}$ , (c) $\alpha$ - $Se_{67}Ge_{33}$ 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  $\alpha$ - $Se_{75}Ge_{25}$ 의 경우에, 피크의 위치가 상대적으로 짧은 t(2시간)동안 가장 큰 변화로 감소하고 이후는 포화된다. 한편,  $\alpha$ - $Se_{95}Ge_5$  과  $\alpha$ - $Se_{67}Ge_{33}$ 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,  $\alpha$ - $Se_{95}Ge_5$ ,  $\alpha$ - $Se_{75}Ge_{25}$ ,  $\alpha$ - $Se_{67}Ge_{33}$ ,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

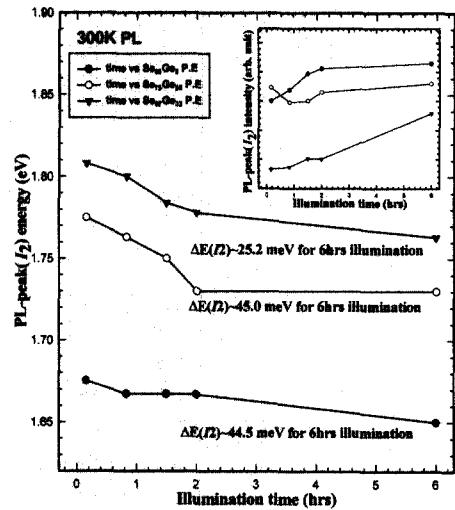


그림 4. HeCd 조사시간에 따른 (a)  $\alpha$ - $Se_{95}Ge_5$ , (b)  $\alpha$ - $Se_{75}Ge_{25}$  and (c)  $\alpha$ - $Se_{67}Ge_{33}$ 의  $I_2$ 의 세기와 피크 에너지의 변화.

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

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

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

최근에, Wang은  $\alpha$ - $GeSe_2$ 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

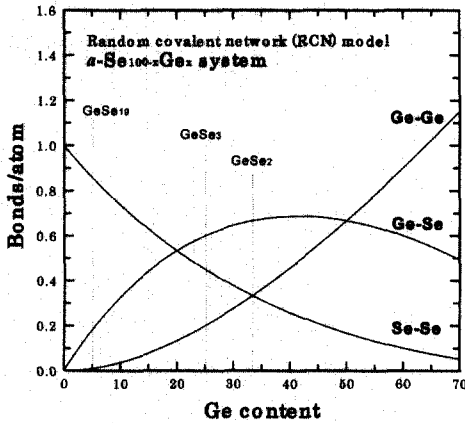


그림 5. RCN 모델에 의해 계산된 a-Se<sub>100-x</sub>Ge<sub>x</sub>의 결합 통계.

Fig. 5. Bond statistics of a-Se<sub>100-x</sub>Ge<sub>x</sub> system calculated by the RCN model.

리는 열표백화( $C_1^- + C_3^+ + E_{thermal} \rightarrow 2C_2^0$ ) 효과를 일으키고 전하를 띤 결합(VAPs)을 감소시킨다. 반대로, 광축화 과정은 VAPs를 생성한다. 그렇다면, VAPs의 관점에서 보면 광축화된 박막에서의 PL 세기는 감소해야 한다. 그러나, 반대로 광축화된 a-SeGe 박막에서의 세기는 그림 3과 4에서 보듯이 증가한다. 여기에 중요한 차이가 있다. 즉, Wang과 우리의 결과는 현저한 Stokes shift(SS) PL 스펙트럼을 가진다. 결과적으로, SS 피크는 광축화 효과에 의해 감소하거나 소멸하고 반면에 SS 피크가 아닌 near band-edge(NB)와 도너-억셉터 쌍(DAPs)은 증가한다. 비정질 칼코게나이드에서 구성변화(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, 광축화는 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 광축화 효과에 의한 결합 파괴로 생각된다. (4)  $I_1$ 과  $I_3$  피크는 t 증가에 따라 소멸한다. 특히,  $I_1$ -밴드 소멸은 광축화에 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 준비단 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 PL과 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 광축화(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 광축화 현상에 의해 증가될 수 있다는 것을 제안한다. 또한 광축화 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. Fritzche, "Simple band model for amorphous semiconducting alloys", Phy. 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", Phy. 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.