

Tellurium계 상변화 칼코겐화물 박막의 광투과 특성

윤회진, 방기수, 이승윤^a

한밭대학교 신소재공학과

Optical Transmission Characteristics of Tellurium-based Phase-change Chalcogenide Thin Films

Hoi Jin Yoon, Ki Su Bang, and Seung-Yun Lee^a

Department of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Korea

(Received May 9, 2016; Accepted June 2, 2016)

Abstract: The dielectric thin films applied to multi-colored semitransparent thin film solar cells have been extensively studied. In this work, we prepared GeSbTe and GeTe chalcogenide thin films using magnetron sputtering, and investigated their optical and phase-change properties to replace the dielectric films. The changes of surface morphology, sheet resistance, and X-ray diffraction of the Te-based chalcogenide films support the fact that the amorphous stability of GeTe films is superior to that of GeSbTe films. While both amorphous GeSbTe and GeTe films thinner than 30 nm have optical transparency between 5% and 60%, GeTe films transmit more visible light than GeSbTe films. It is confirmed by computer simulation that the color of semitransparent silicon thin film solar cells can be adjusted with the addition of GeSbTe or GeTe films. Since it is possible to adjust the contrast of the solar cells by exploiting the phase-change property, the two kinds of chalcogenide films are anticipated to be used as an optical layer in semitransparent solar cells.

Keywords: Phase-change, Chalcogenide, Semitransparent thin film solar cells, Transmittance, Color

1. 서 론

칼코겐화물 (chalcogenide)은 황 (S), 셀레늄 (Se), 또는 텔루르 (Te)와 같이 주기율표의 VIA족에 해당하는 원소를 포함하는 합금소재이다. 칼코겐화물의 일부는 특정 조성에서 가역적인 비정질-결정질 상변화 거동을 나타내는데 이는 에너지 인가에 따른 비정질 상의 결정화와 결정질 상의 용해 및 급랭에 의한

비정질화에서 기인하는 것이다 [1]. 이러한 상변화 거동을 보이는 칼코겐화물은 결정구조의 종류에 따라 그 전기적 특성 및 광학적 특성이 크게 달라지는데, 이제까지 전기적 특성인 비저항이 변화하는 것을 이용하는 상변화 메모리와 광학적 특성인 반사율이 변화하는 것을 이용하는 광디스크가 개발되어 왔다.

비저항 및 반사율에 더하여 투과율 또한 칼코겐화물의 결정구조에 따라 달라지게 되는데 [2] 이러한 칼코겐화물의 투과율 가변 특성을 광전자소자인 태양전지나 적외선검출기 등에 응용하면 광전자소자 제조 이후에도 적절한 에너지를 인가하여 광전자소자의 명암을 변화시키는 것이 가능해진다 [3]. 특히 건물 외벽에 장착되는 BIPV (building integrated

a. Corresponding author; sy_lee@hanbat.ac.kr

photovoltaics) 태양전지 [4]의 경우에는 외관을 미려하게 하는 심미적인 효과를 얻을 수 있다. 이제까지 칼코겐화물의 투과율이 변화하는 특성을 태양전지 등의 광전자소자에 응용하는 연구는 전기저항 또는 반사율 가변 특성을 응용하는 연구에 비해서 거의 이루어지지 않았으며, 광학 특성을 개선하기 위한 목적으로 칼코겐화물을 탑재한 광전자소자를 상용화하기 위해서는 칼코겐화물의 광투과 특성에 대한 연구가 선행되어야 할 필요성이 있다.

이에 본 연구에서는 인가되는 열에너지에 따라 결정구조가 바뀌고 여기에 대응하여 투과율이 변화하는 특성을 갖는 상변화 칼코겐화물 박막의 광투과 특성을 고찰하였다. 여러 종류의 칼코겐화물 소재 중에서 상변화 재료로서 가장 널리 알려져 있는 Te 기반의 GeSbTe 및 GeTe 칼코겐화물 박막을 스퍼터링을 이용하여 형성하고, 두 종류의 칼코겐화물 박막의 상변화 거동과 광학적 특성을 서로 비교하였다. 또한 그 광투과 특성이 투명 태양전지에 미치는 영향을 광학 시뮬레이션(simulation)을 통해 확인하였다.

2. 실험 방법

마그네트론 스퍼터링 시스템에서 GeSbTe 및 GeTe 박막을 형성하였다. 박막을 형성하기 위해 사용한 GeSbTe 스퍼터 타겟의 원자비는 Ge:Sb:Te=2:2:5였으며, GeTe 스퍼터 타겟의 경우에는 Ge:Te=1:4였다. GeSbTe 및 GeTe 스퍼터 타겟 표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위하여 10분 동안 pre-sputtering을 실시하고, Ar 분위기에서 GeTeSb 타겟과 GeTe 타겟에 각각 50 W의 rf 전력을 인가하였다. 기본 진공도 (base pressure)를 3.0×10^{-6} torr 이하로 한 후, MFC (mass flow controller)를 이용하여 20 sccm의 Ar 기체를 유입시키면서 공정 진공도 (process pressure)를 1.3×10^{-3} torr로 유지하였다. 증착 온도는 상온으로 고정하였다. 기판으로는 2.0×2.0 cm²의 크기로 절단된 Bolo33 투명 유리와 p-type Si <100> 웨이퍼를 사용하였으며, 스퍼터 장치에 장입하기 전에 trichloroethylene, 아세톤, 및 에틸 알코올 용액에서 10분 동안 초음파 세척을 실시하였다. 온도에 따른 박막의 물성 변화 특성을 조사하기 위하여 상압의 Ar 분위기에서 시편을 50°C/min의 속도로 열처리 온도까지 가열하고, 그 온도를 20분간 유지한 후 노냉(furnace cooling)하

였다.

형성된 GeTeSb 및 GeTe 박막의 두께를 Veeco Dektak 150 surface profiler를 이용해 측정하였다. 박막의 표면 형상을 SEM (scanning electron microscopy)를 통해 관찰하였고, 결정 구조를 XRD (X-ray diffraction)을 이용하여 확인하였다. GeTeSb 및 GeTe 박막의 투과율 및 반사율은 UV/vis spectro photometer를 이용하여 측정하였다. Essential MacLeod software를 이용하여 시뮬레이션을 실시하여 GeTeSb 및 GeTe 박막의 투과율 및 반사율 스펙트럼을 계산하고 측정 결과와 비교하였다. 또한 GeTeSb 및 GeTe 박막이 적용된 반투명 실리콘 박막 태양전지의 후면 반사율에 대한 시뮬레이션을 실시하여 GeTeSb 및 GeTe 박막이 반투명 실리콘 박막 태양전지에 미치는 광학적 효과를 조사하였다. 시뮬레이션에 필요한 GeTeSb 및 GeTe 박막의 굴절률 (n)과 흡광계수 (k)는 각각 M. Fang et al. [5]과 J. Li et al. [6]이 보고한 값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

스퍼터 증착을 이용하여 형성한 GeSbTe 및 GeTe 칼코겐화물 박막의 표면 형상을 SEM을 이용하여 관찰하였다. As-deposited 박막의 표면은 칼코겐화물의 종류에 상관없이 매우 평탄하였으며, 100°C에서 열처리를 실시한 경우에는 그림 1과 같이 GeSbTe 및 GeTe 박막의 표면 형상 차이를 관찰할 수 있었다. 100°C의 열처리 온도에서 GeSbTe 박막의 표면에 원형으로 응집된 형태가 부분적으로 발생한 반면에 GeTe 박막의 표면은 평탄하게 유지되었다.

이러한 표면 형상의 차이는 GeSbTe 및 GeTe의 비정질 상의 안정성 차이에서 비롯되는 것으로 판단된다. 박막의 표면장력 불안정성 (capillary instability)에 의해 응집이 발생하며 결정립의 크기와 응집 정도가 서로 밀접한 상관관계를 가진다고 알려져 있으므로 [7] GeSbTe 박막에서만 관찰되는 응집 형상은 비정질 상인 as-deposited 박막이 열처리 시 인가된 열에너지에 의해 결정화 되어 나타나는 현상으로 생각된다. 한편, GeTe 박막에서는 상대적으로 결정화가 적게 진행이 되어 평탄한 표면이 유지되는 것으로 보이며, 이것은 GeSbTe에 비해 상대적으로 비정질 상 안정성이 높다고 알려진 GeTe 고유의 특성과 일치하는 결과이다.

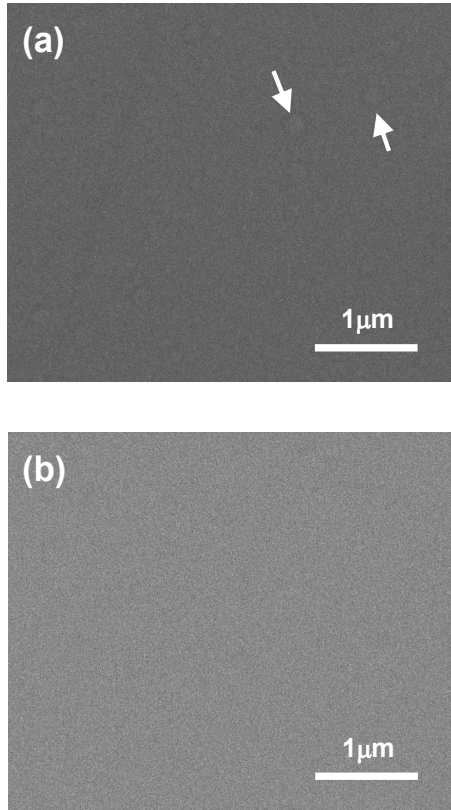


Fig. 1. Plan-view SEM images of (a) 30 nm-thick GeSbTe and (b) 24 nm-thick GeTe thin films annealed at 100°C.

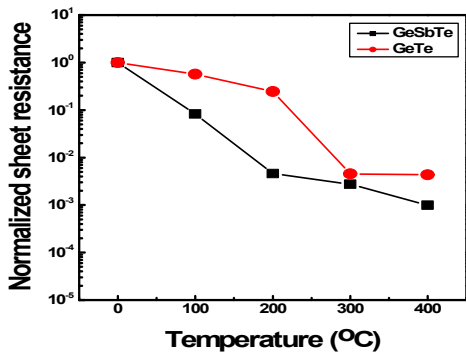


Fig. 2. Normalized sheet resistance changes of GeSbTe and GeTe thin films annealed at various temperatures.

상온에서 증착한 GeSbTe 및 GeTe 박막에 대해 열처리를 실시하여 그림 2와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 면저항이 변화하는 결과를 얻었다. 두 종류의 박막 모두에서 온도가 증가함에 따라 면저항이 점차

감소하였으나 감소하는 양상은 뚜렷하게 구분되었다. 앞에서 언급한 바와 같이 스퍼터 증착을 이용하여 상온에서 증착한 박막은 비정질 상을 갖는 경우가 다수이며, 고온에서 열처리를 실시하면 결정화가 진행된다. GeSbTe 및 GeTe 칼코겐화물은 결정구조에 따라 비저항이 다르며, 비정질 상에 비해 결정 상이 낮은 비저항을 갖는다는 사실이 잘 알려져 있다. 따라서 그림 2에서 관찰되는 면저항 감소는 비정질 상에서 결정 상으로의 상변화에 의해서 나타나는 현상으로 판단된다. 한편, GeTe 박막은 GeSbTe 박막과 달리 200°C에서 300°C 사이의 온도 범위에서 큰 폭의 면저항 감소 현상을 보였으며, 이것은 이 온도 범위에서 GeTe 결정화의 대부분이 이루어진다는 사실을 의미한다. 한편, GeSbTe 박막의 경우에는 200°C의 열처리 온도에서도 결정화가 상당히 많이 진행되었다는 것을 그림 2로부터 확인할 수 있다. 결국 열처리 온도에 따른 면저항 변화 거동은 GeTe 박막의 비정질 상 안정성이 GeSbTe 박막에 비해 높다는 사실을 뒷받침한다고 할 수 있다.

그림 3(a)는 100°C에서 300°C까지의 온도 범위에서 열처리한 GeSbTe 박막의 XRD 패턴이다. 100°C에서 열처리한 GeSbTe 박막에서는 특별한 XRD 피크가 관찰되지 않았으나, 200°C 및 300°C에서 열처리한 박막에서는 face centered cubic (FCC) 결정 구조의 회절 피크가 관찰되었다. 200°C에서 열처리한 경우에는 (200) 및 (220) 회절 피크가 관찰된 반면에 300°C에서 열처리한 경우에는 (200) 회절 피크만이 관찰되었다. 또한 300°C에서의 (200) 피크의 폭이 200°C에서의 (200) 피크의 폭에 비해서 좁았다. 이러한 열처리 온도 증가에 따른 XRD 패턴의 변화는 열처리 온도가 증가됨에 따라 GeSbTe 박막 내에서 비정질 상에서 FCC 결정 상으로 결정화가 진행되며, (200) 회절 피크에 해당하는 결정립이 성장하여 그 크기가 증가한다는 사실을 의미한다. 그림 3(b)는 100°C에서 300°C까지의 온도 범위에서 열처리한 GeTe 박막의 XRD 패턴이다. 100°C 및 200°C에서 열처리한 GeTe 박막에서는 특별한 XRD 피크가 관찰되지 않았으나, 300°C에서 열처리한 박막에서는 cubic 결정 구조의 (220) 및 (422) 회절 피크가 관찰되었다. GeTe 박막의 경우에는 GeSbTe 박막에 비해 결정 상의 회절피크가 처음으로 나타나는 온도가 더 높았는데 이는 GeSbTe 박막에 비해 GeTe 박막의 비정질 상 안정성이 더 우수하며 열처리 온도에 따른 XRD 패턴의 변화 양상이 그림 2의 면저항 변화 결과와 잘 일치한다는 사실을 나타낸다.

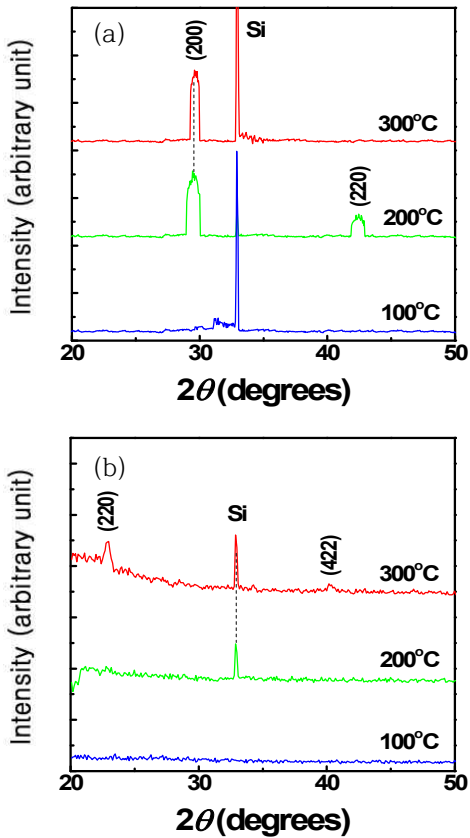


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) GeSbTe and (b) GeTe thin films annealed at various temperatures.

비정질 반도체 소재인 GeSbTe 및 GeTe 칼코겐화물은 일반적으로 광학적으로 불투명한 성질을 가지고 있다. 그러나 상온에서 유리기판 위에 증착되는 GeSbTe 및 GeTe 박막의 두께를 30 nm 이하로 감소시킴으로써 그림 4와 같이 광학적으로 반투명한 특성을 얻을 수 있었다. 앞에서 언급한 바와 같이 100°C 이하의 열처리 온도에서는 GeSbTe 및 GeTe 결정 상의 XRD 피크가 관찰되지 않았으므로 상온에서 증착된 GeSbTe 및 GeTe 박막은 비정질 상을 갖는다고 판단된다. 즉, 비정질 상의 GeSbTe 및 GeTe 박막은 그 두께가 충분히 얇은 경우에는 반투명한 특성을 나타내기 때문에 광전자소자의 구성 요소로서 사용이 가능하다는 사실이 그림 4로부터 뒷받침된다.

그림 5(a)는 유리기판 위에 증착된 GeSbTe 및 GeTe 박막의 투과율 측정 결과이다. 400 nm에서 700 nm까지의 가시광선 영역에서 투과율은 60% 이하였으며,

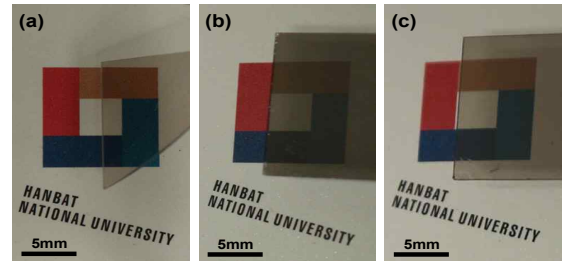


Fig. 4. Images of (a) 5 nm-thick GeSbTe, (b) 12 nm-thick GeSbTe, and (c) 20 nm-thick GeTe thin films deposited on glass substrates.

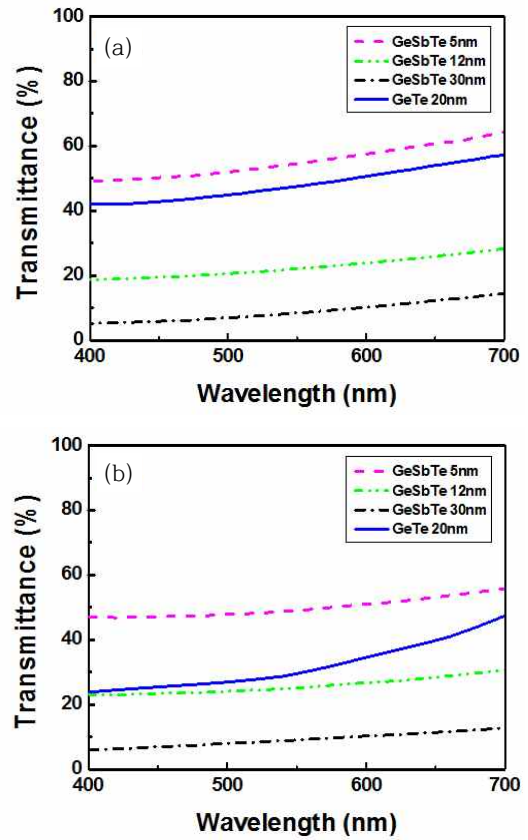


Fig. 5. Comparison between (a) the measured transmission spectra and (b) the computer simulation of GeSbTe and GeTe thin films deposited on glass substrates.

GeSbTe 박막은 그 투과율이 두께 증가에 따라 감소하는 일반적인 특성을 나타내었다. 이러한 투과율 결과는 가시광선의 상당량이 칼코겐화물 박막을 투과하여 반투명화에 기여한다는 사실을 뒷받침한다.

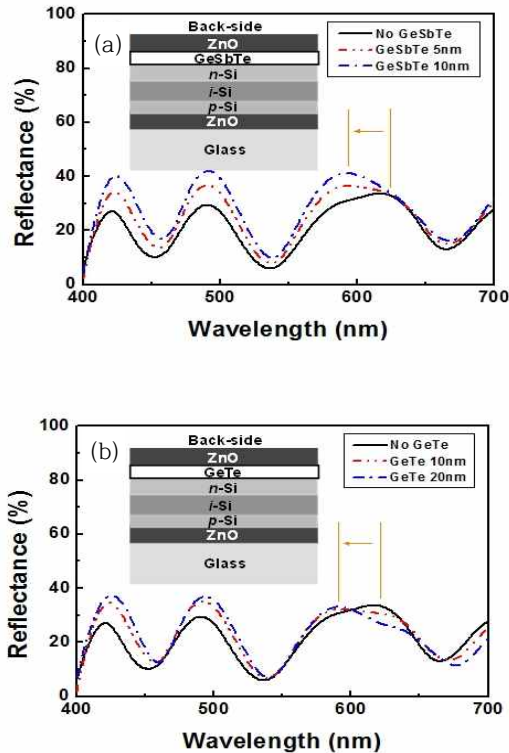


Fig. 6. Simulation results of the back reflectance of semitransparent silicon thin film solar cells employing (a) GeTeSb and (b) GeTe thin films. The insets show the cell structures used in the simulation.

한편, 20 nm 두께의 GeTe 박막이 12 nm 두께의 GeSbTe 박막에 비해 2배 정도 큰 투과율을 보였기 때문에 GeTe 박막이 GeSbTe 박막에 비해 광학적으로 훨씬 더 투명한 성질을 갖는다는 사실을 알 수 있다. 그림 5(b)는 투과율 시뮬레이션 결과로서 GeSbTe 박막의 경우에 투과율 시뮬레이션 곡선의 형태와 절대값이 측정 결과와 비교적 잘 일치하고 있다. 한편, GeTe 박막의 투과율은 그 측정값이 계산값과 상당한 차이를 보이고 있는데 이것은 시뮬레이션에 사용한 데이터의 GeTe 박막과 본 연구의 GeTe 박막의 조성이나 서로 다른 것에서 비롯되는 오차로 생각된다. 그러나 시뮬레이션을 통하여 20 nm 두께의 GeTe 박막은 12 nm 두께의 GeSbTe 박막에 비해 가시광선 전 영역에서 여전히 높은 투과율을 가진다는 사실을 알 수 있다. Cu_2O 및 AlTiO 와 같은 유전체 박막은 반투명 태양전지에 적용되어 그 색상을 변화시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있으며 [8,9] GeSbTe 및 GeTe 칼코겐화물 박막

도 동일한 효과를 나타낼 수 있음을 시뮬레이션을 통하여 확인하였다.

그림 6은 GeTeSb 및 GeTe 박막이 적용된 반투명 실리콘 박막 태양전지의 후면 반사율을 시뮬레이션한 결과이다. 후면 반사율은 태양전지 후면의 표면에서 측정되는 것이며, 셀 구조는 삽도 (inset)로 표시하였다. 이론적으로는 반투명 태양전지의 색상은 투과되는 빛과 반사되는 빛 모두의 영향을 받지만, 실험적으로 후면 반사율의 변화가 반투명 실리콘 박막 태양전지의 색상 변화를 반영한다는 사실이 보고되었다 [9]. 그림 6(a)는 GeSbTe 박막을 적용했을 때의 후면 반사율 시뮬레이션 결과로서 GeSbTe 박막의 두께가 증가함에 따라 624 nm에서 593 nm로 피크의 파장이 감소하여 빨간색 ($\lambda = 656 \text{ nm}$)이 열리는 것을 알 수 있다. 또한 490 nm 부근에서 피크의 높이 (즉, 후면 반사율)가 GeSbTe 박막의 두께가 증가함에 따라 증가하여 박막의 두께가 10 nm인 경우에는 가시광선 영역에서 관찰되는 세 종류의 피크 중에서 최대 높이의 피크가 되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 경향은 그림 6(b)에서와 같이 GeTe 박막을 적용하는 경우에도 확인된다. 결국 칼코겐화물 박막의 두께가 증가됨에 따라 빨간색은 열리고 파란색 ($\lambda = 454 \text{ nm}$)은 진해지는 색상의 변화가 나타나게 되는 것이다. GeSbTe나 GeTe와 같은 상변화 칼코겐화물은 결정화 정도에 따라 그 투과율이 변화하는 특성을 가지고 있으므로 Cu_2O 등의 유전체 박막과 같이 반투명 태양전지의 색상을 변화시키는 특성에 더하여 상변화 정도에 따라 부분적으로 명암을 달리하는 고유의 특성을 가지는 것이 가능하다. 따라서 GeSbTe 및 GeTe 박막은 반투명 태양전지용 광투과 기능성 박막으로 적용되어 셀의 색상 및 명암을 제어하는 역할을 할 수 있다고 판단된다.

4. 결론

100°C의 열처리 온도에서 GeTe 박막의 표면은 평탄하게 유지되고, GeSbTe 박막의 표면에서는 원형으로 응집된 형태가 관찰되었다. GeSbTe 박막의 경우에 비해 GeTe 박막의 면저항은 더 높은 열처리 온도에서 급격하게 감소하였다. 이러한 결과는 GeTe 박막이 GeSbTe 박막보다 비정질 상 안정성이 더 우수한 특성에서 비롯된다는 사실을 XRD 분석을 통해 확인하였다. 두께가 30 nm 이하인 비정질 GeSbTe 및 GeTe 박막은 가시광선 영역에서 투과율이 5% 이상이고,

60% 이하인 광학적으로 반투명한 특성을 나타내었다. 광학 시뮬레이션을 실시하여 두 종류의 칼코겐화물 박막 중에서 상대적으로 GeTe 박막이 가시광선을 더 잘 투과하며, GeTeSb 또는 GeTe 박막을 반투명 실리콘 박막 태양전지에 적용하면 셀의 색상 변화가 가능하다는 사실을 확인하였다. 이상의 결과로부터 GeSbTe 및 GeTe 박막은 반투명 태양전지의 색상 및 명암을 다르게 하는 광투과 제어 기능의 박막으로서 응용이 가능하다는 결론을 확보하였다.

감사의 글

이 논문은 한밭대학교 기성회회계(대학회계) 연구비의 지원을 받아 작성하였음.

REFERENCES

- [1] S. R. Elliott, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **6**, 15 (2015).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/ijag.12107>]
- [2] M. L. Tseng, B. H. Chen, C. H. Chu, C. M. Chang, W. C. Lin, N. N. Chu, M. Mansuripur, A. Q. Liu, and Din Ping Tsai, *Opt. Express*, **19**, 16975 (2011).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1364/OE.19.016975>]
- [3] J. W. Lim, S. J. Yun, and S. Y. Lee, *Korean Patent*, 10-2012-0144271 (2012).
- [4] J. Benemann, O. Chehab, and E. Schaar-Gabriel, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **67**, 345 (2001).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00302-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00302-0)]
- [5] M. Fang, Q. Li, and F. Gan, *J. Mater. Sci. Technol.*, **20**, 509 (2004).
- [6] J. Li, F. Gan, Z. Gu, Q. Xie, H. Ruan, and P. Liang, *Opt. Mater.*, **14**, 337 (2000).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00008-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00008-2)]
- [7] S. Y. Lee, S. H. Choi, J. Y. Kang, and C. O. Park, *J. Appl. Phys.*, **88**, 5946 (2000).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1288783>]
- [8] S. H. Lee, S. J. Yun, M. Shin, and J. W. Lim, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **117**, 519 (2013).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2013.07.029>]
- [9] S. Y. Lee, K. S. Bang, and J. W. Lim, *J. Electron. Mater.*, **43**, 3204 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-014-3286-z>]