

비정질 칼코게나이드박막으로의 Ag도핑효과에 대한 U-형모델

The U-type Model on Ag Doping effect in Amorphous Chalcogenide thin films

김민수*, 이현용, 정홍배

Min-Soo Kim *, Hyun-Young Lee, Hong-Bay Chung

광운대학교 전자재료공학과

Dept. Of Electronic Materials Eng. Kwangwoon Univ.

Abstract

In this paper, we have obtained " U-type " property by considering the change of optical energy gap as a function of photo-dose for exposing photo on Ag/a- $Se_{75}Ge_{25}$ thin films. This U-type property was observed for all photo-exposing except for blue-pass filtered Hg lamp. Especially, very large band shift (~ 0.3 [eV]) is obtained by exposing He-Ne laser (6328[Å]). It is impossible to explain this property for exposing He-Ne and semiconductor laser through DWP model, which was explained for photo-exposing above the energy gap. Therefore, we suggest a new modified model of DWP model for Ag/a- $Se_{75}Ge_{25}$ bilayer thin films.

I. 서론

일반적으로 원자 배열의 주기성을 갖는 결정질 반도체는 그의 전자적 성질을 고찰하는데 E/k (Energy/wavervector) 다이어그램으로 설명이 가능하지만 장거리 질서(long-range order)가 결여된 비정질 칼코게나이드 반도체인 경우, 칼코겐(chalcogen)원자의 구조적인 무질서(randomness)와 낮은 배위수(coordination number)로 인하여 전자와 격자간의 상호작용이 매우 강하게 되어 격자 뒤틀림(lattice distortion)을 수반하게 되며 운동량 보존 법칙이 항상 성립하지 않는다. 그러므로 이들 물질의 전자적 성질을 이해하기 위해 E/q (Energy / configuration) 모델이 제시되었다^[1]. 비정질 칼코게나이드 반도체에서는 에너지 대역폭 이상의 빛을 이들 박막에 조사할 경우, 광학

흡수단이 장파장영역으로 이동(shift)하여 동일 파장에서 흡수 계수와 굴절율이 증가하여 광학에너지 갭이 감소하는 광흑화(Photodarkening)현상과 이 광흑화된 영역에 유리질 전이 온도영역에서의 열처리(annealing)에 의해 흡수단이 단파장으로 이동하는 열표백화(thermal bleaching)현상은 비정질 칼코게나이드반도체의 특징으로 잘알려진 사실이다. 광흑화 현상에 대한 이론적인 해석은 여러모델이 제시되었으나 Street등에 의한 DMS모델^[2]을 기초로한 해석과 Tanaka등^{[3][4]}에 의한 이중전위 우물 이 가장 접근된 해석 방법으로 인정되고 있다. 또한 비정질 칼코게나이드 박막위에 Ag를 증착하여 광을 조사 시키면 Ag원자 또는 이온이 박막내로 도핑되어 구조적 변화 및 이에 상응하는 물리화학적 변화를 일으키는데 이러한 현상을 광도핑(Photodoping)효과라 하며 광공정(Photoprocessing)분야와 마이크로 리소그래피 분야에 응용가능성이 높아 이에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다^[5].

본 논문에서는 비정질 $Se_{100-x}Ge_x$ ($10 \leq x \leq 30$ at.%)박막 중 광학적 구조 변형이 일어나는 경우 최대 화학적변화를 주는 a- $Se_{75}Ge_{25}$ 박막위에 Ag층을 진공증착하여 광을 조사하였다. 이때 사용된 광원은 Blue-pass filtered 수은등과 Ar 레이저를 a- $Se_{75}Ge_{25}$ 의 에너지 갭이상의 광원으로, He-Ne 레이저와 반도체레이저를 에너지갭 부근및 그 이하의 광원으로 각각 사용하여 Tanaka등이 제안한 DWP모델을 기초로 하여 Ag/a- $Se_{75}Ge_{25}$ 박막의 Ag도핑에 의한 광도핑(Photodoping) 효과를 해석하였으며 이러한 해석을 기초로 본 연구에서는 Dose량 증가에 따른 흡수단의 변화가 U-형을 갖는 특성을 얻었으며 이러한 U-형 특성은 변형된DWP 모델로 설명이 가능하며 광도핑 메카니즘 해석에 대한 새로운 접근 방법으로 이용될수 있을 것으로 생각된다.

II. 실험

아래그림1에 실험흐름도를 나타내었다.

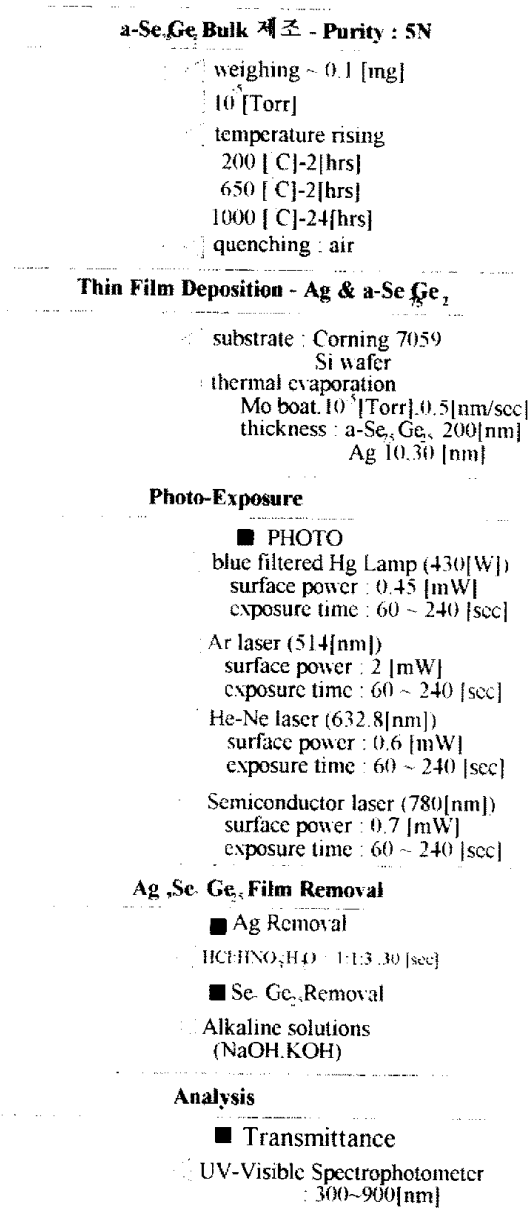


그림 1. 실험 흐름도

III. 결과 및 고찰

비정질 칼코게나이드 반도체에서 발생하는 광흡수와 열표백화 현상에 대한 이론적인 해석은 크게 Street 등에 의한 DMS (David, Mott and Street) 모델과 Tanaka 등에 의해 제안된 이중전위 우물 (Double Well Potential : DWP) 모델로 나눌 수 있으며, DWP 모델에 대한 Configuration diagram을 아래 그림에 나타내었다.

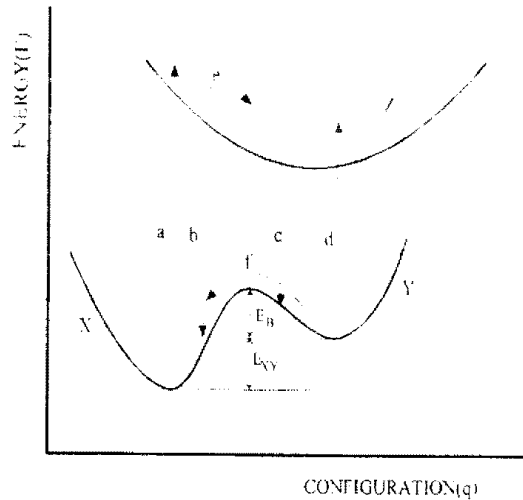


그림 2. DWP 모델 설명을 위한 Energy/configuration 다이어그램

DMS 모델을 기초로 한 광흡수 현상에 대한 해석은 비정질 반도체에서 금지대폭내에 국재상태를 만드는 것은 밴드 갭 본드라 가정하였으며, Tanaka 등은 DWP 모델을 가정하여 광흡수와 열표백화에 따른 가역적 광흡수 현상을 설명하였다.

그림에서 X, Y, Z 상태는 안정상태, 준안정 상태, 여기상태를 나타내며 입사광에 의해 안정상태와 준안정 상태에 있는 전자들은 여기상태로 전이 될 수 있으며 (a, d) 전이된 전자들은 이완 과정을 통해 단시간내에 여기 상태의 바닥위로 이동 (e) 하게 된다. 여기 상태의 바닥위로 이완된 전자들은 non-radiative 과정을 통해 안정상태나 준안정 상태로 전이하게 되며 (b, c) 준안정 상태에 있는 전자들은 열적 전이 과정에 의해 에너지 장벽을 넘어 안정상태로 전이되는데 일반적으로 X → Z → Y 과정을 광흡수 현상 Y → X의 과정을 열표백화 현상으로 설명하며, X → Z → Y → X의 과정을 가역적 광흡수 현상을 나타내는 것으로 해석한다.

이와 같은 DWP 모델을 기초로 하여 본 연구에서는 Sc₇₅Ge₂₅ 박막위에 100 [Å] 의 Ag 층을 형성하여 Ag 메카니즘 해석에 접근하였다. 아래 그림 3에는 포톤 에너지에 따른 $(\alpha \hbar \omega)^2$ 을 나타낸 것으로, 이 $(\alpha \hbar \omega)^2$ 값을 외삽하면 일반적으로 광학에너지 갭을 얻을 수 있다.

그림 3에서 얻은 광학에너지 갭을 표 1에 나타내었다.

표 1. 광노출 시간에 따른 박막의 광에너지 갭

| 노출시간 source | Unexposed | 60 초 | 180 초 | 240 초 |
|----------------|-----------|------------|------------|------------|
| Hg lamp | 1.81 [eV] | 1.76 [eV] | 1.603 [eV] | 1.584 [eV] |
| Ar laser | 1.81 [eV] | 1.59 [eV] | 1.521 [eV] | 1.65 [eV] |
| He-Ne laser | 1.81 [eV] | 1.698 [eV] | 1.50 [eV] | 1.678 [eV] |
| 반도체레이저 | 1.81 [eV] | 1.604 [eV] | 1.62 [eV] | 1.705 [eV] |

그림 3과 표 1에서 보는 바와 같이 모든 광원에 대해 광에

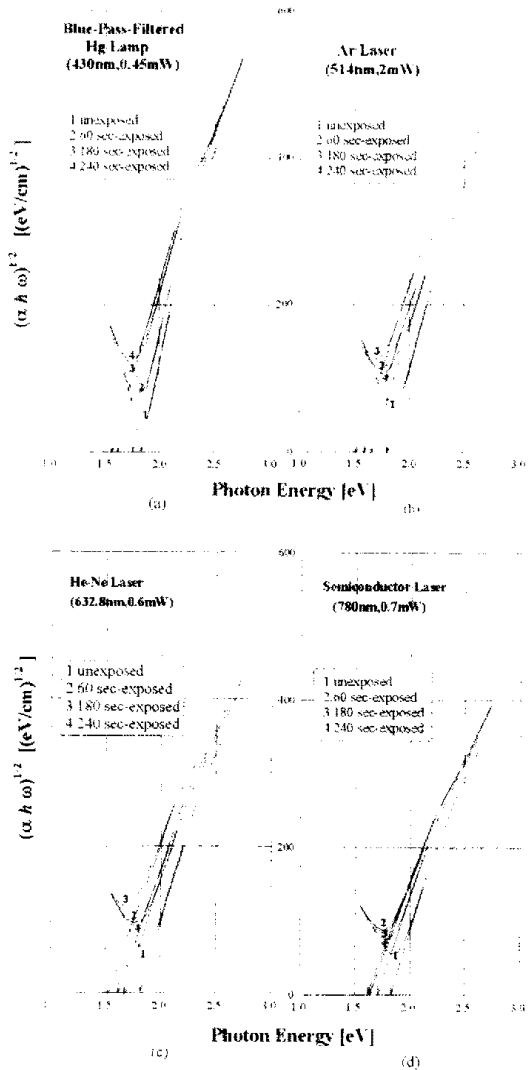


그림 3. Ag/a-SeGe에 대한 노출 전후의 Ag가 현상된 박막의 $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$

너지갭이 장파장으로 이동함을 알 수 있으며, 비정질 칼로 게나이드 박막에 대한 무질서도의 척도인 Urbach tail의 기울기 변화를 관찰할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 비정질 $\text{Sc}_{75}\text{Ge}_{25}$ 박막의 광학에너지갭부근 및 그 이하의 광노출에 대해서도 장파장으로 이동하는 광흡수 현상이 고찰되었으며 이는 Ag/a- $\text{Sc}_{75}\text{Ge}_{25}$ 이중층 박막에서의 광흡수는 일차적으로 Ag층에서 발생함을 의미하는 것이다.

dose량에 따른 광학에너지갭의 변화를 그림4에 나타내었다

그림4에서 보는 바와 같이 Blue-pass filtered수은등만이 흡수단이 장파장으로 이동하는 광 흡수 현상만이 관찰되었으며 이외의 모든광원에 대해서는 "U"의 형태를 나타내고 있다.

이러한 "U" 형 특성은 a- $\text{Sc}_{75}\text{Ge}_{25}$ 의 에너지갭 부근의 광원인 He-Ne레이저인 경우, 2×10^{17} [photons/cm²] dose량에 대해 ~0.3 [eV]정도의 큰 밴드 shift가 발생하였으며 이는 Ag박막의 표면 원자밀도가 $\sim 5.98 \times 10^{15}$ [atoms/cm²]인 것을 고려 할때 Ag원자당 ~30 [photons]에 해당하는 노출에

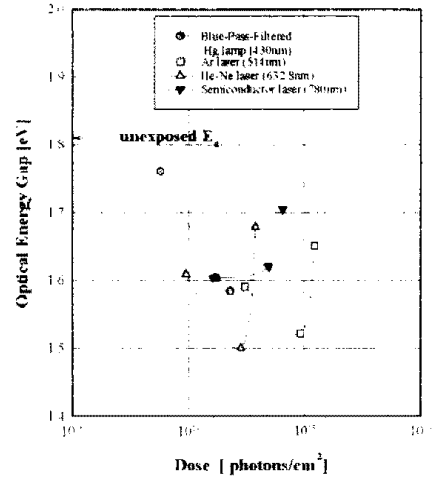


그림 4. Dose량에 따른 광에너지 갭의 변화

해당되는 것이다. 또한 반도체 레이저인 경우에는 상대적으로 흡수단이 단파장으로 이동하는 열표백화 현상만이 주로 일어남을 알 수 있다. 이러한 "U"형 특성은 Ag/a- $\text{Sc}_{75}\text{Ge}_{25}$ 이중층 박막의 에너지갭 이상의 광원을 노출시킬 경우에는 Tanaka등이 제안한 DWP 모델로 설명이 가능하다. 즉 광흡수는 Ag에서 뿐만아니라 a- $\text{Sc}_{75}\text{Ge}_{25}$ 박막 자체에서의 흡수도 발생하므로 그림1에서 X→Z→Y의 광흡수 현상과 Y→X의 열표백화 현상의 설명이 가능하다.

그러나 에너지 갭 부근 및 그 이하의 광원 노출에 대해서는 a- $\text{Sc}_{75}\text{Ge}_{25}$ 박막 자체에서 흡수가 일어나지 않으므로 본 논문에서 얻은 "U"형 특성은 설명이 되지 않는다. 그래서 본 논문에서는 우선 광의 흡수는 일차적으로 Ag층에서 발생한다고 가정하여 DWP모델에 접근하였다. 그러나 X→Z→Y의 광흡수 현상이 고찰된 후 유리질 전이 온도 이하의 열처리를 가하지 않은 상태에서도 Y'상태로의 이완과정이 발생하였으며 또한 Y'→X로의 복귀는 발생하지 않았다. 결국 이는 DWP모델의 기저상태와 준안정 상태의 새로운 상태인 Y'상태의 Well의 존재를 의미하며 이를 그림으로 나타내 보면 아래와 같다.

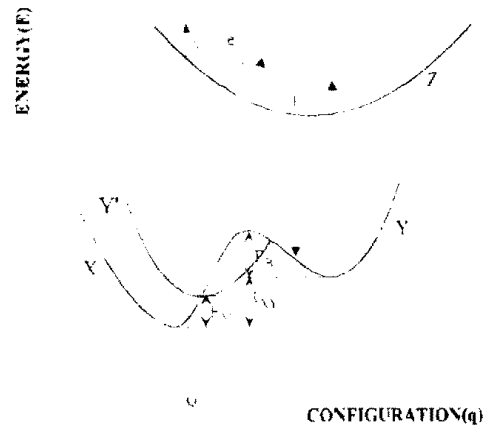


그림 5. 변형된 DWP 모델의 E/q 다이어그램

이러한 $Y \rightarrow Y'$ 로의 이완 과정은 광원자체의 특성으로 생각되며 에너지 갭이하의 광원의 흡수는 결국 Ag에서의 흡수에 의해 발생한다고 사료된다.

IV. 결론

본 논문에서는 다년간 연구하여온 Ag/a- $\text{Se}_{75}\text{Ge}_{25}$ 박막을 선택하여 이중층 박막에 대한 Ag도핑 현상의 입사광에너지 의존성을 조사, 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실험에 이용한 각 광원의 노출하여 포톤에너지에 따른 $(\alpha \hbar \omega)^2$ 값을 외삽하여 얻은 광학에너지 갭의 고찰결과 a- $\text{Se}_{75}\text{Ge}_{25}$ 의 에너지 갭 부근의 광원인 He-Ne레이저에서 $\sim 0.3[\text{eV}]$ 정도의 가장 큰 밴드 shift를 얻었다. 이는 투과도 특성을 고려할때 광흡수가 칼코게나이드에서가 아니라 Ag에서 일어남을 뒷받침해주는 근거가 된다.
2. Blue-pass filtered수은등을 제외한 모든 광원에 대해서는 에너지갭의 감소후 임계 dose량 이상의 광노출부터는 에너지갭이 다시 증가하는 "U"형 특성이 나타났으며, 이러한 가역적 U-형 특성은 에너지 갭이상의 광노출에 대해서는 DWP모델로 설명이 가능하지만 에너지갭 부근 및 그 이상의 광노출에 대해서는 Ag도핑효과가 일차적으로 발생한다는 가정하에 이런 모델에 접근하여 설명이 가능하다. 그러나 광축화 현상의 고찰후 열표백화 현상이 관찰된것은 DWP모델과 유사하나, 다시 처음 상태로의 복귀는 이루어지지않았으며 이는 또다른 well의 존재를 의미한다.

그러므로 본 논문에서는 Ag/a- $\text{Se}_{75}\text{Ge}_{25}$ 이중층 박막에 대해 변형된 DWP 모델을 새로이 제안하며 이는 Ag가 도핑된 칼코게나이드 박막에 폭넓게 적용 되리라 사료된다.

참고 문헌

1. A.V.Kolobov and O.V.Konstantinov, Philosophical Magazine B, Vol.40.No.6, p.475,1979
2. N.F.Mott and R.A.Street, Physical Review Letters, Vol.35.No.19,p.1293,1975
3. K.Tanaka, J.Non-Cryst.Solids, Vol.35&36, p.1073,1980
4. K.Tanaka, J.Non-Cryst.Solids, Vol.35&36, p.1022,1980
5. J.H.S.Rennie and S.R.Elliot, J.Non-cryst. Solids, Vol.97 & 98, pp.1239-1242,1987