

비정질 Se 박막의 가시광선영역 광특성

The Optical Properties of Amorphous Se Films in the Visible Range

論 文
31~11~3

朴 昌 燁* · 金 榮 浩**
(Chang-Yub Park · Young-Ho Kim)

Abstract

Optical absorption properties of amorphous Se film due to interband electronic transitions are observed in the visible range by varying the film thickness. Amorphous Se films were prepared by evaporation method. As the experimental results, it is found that optical energy gap is around 2.07(eV), and the optical constants depend on the film thickness, evaporation-deposition conditions, and incident photon energy.

1. 서 론

1950 년대 비정질 반도체에 대한 연구가 시작된 이래 최근까지 비정질 반도체의 전기적 및 광학적 특성에 대한 관심이 날로 늘어나고 있다. 비정질 반도체의 연구는 여러가지 분야로 확대되어 있지만 구조적인 특성으로 인한 비정질 재료의 특성을 규명하기 위해서 특히 밴드단(band-edge) 영역 밴드 꼬리(band tail) 생성과 꼬리영역에서의 전자상태에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재까지 비정질 반도체의 광학적 특성을 연구하는데 있어 'tight binding models'과 'chemical bonding requirements'에 근거를 두고 비정질 반도체를 두 범주로 분류하고 있으나^[1] 장거리 질서(long-range order)의 결핍상태에서 전자 밀도 상태를 계산해야 하는 어려움과 전자-포논 상호작용(electron-phonon interaction)의 크기와 역할을 정밀하게 측정할 수 없기 때문에 전반적인 광특성에 대한 해석이 어려운 실정이다. 그렇지만 비정질 반도체의 광특성 연구는 비정질 반도체의 구조적인 면과 전자적인 면에 대한 성질을 이해하기 위한 한 가지 방법으로 이용되어 어느 정도 해석이 가능하게 되었다. 이러한 추세에 따라 본 연구에서는 현

재 전자 사진법(xerography) 기억소자의 재료로 사용되는 비정질 Se 박막의 광학적인 특성에 대해 분석하기 위하여 우선 광학상수를 구한 후 특히 광특성중에서 가장 중요한 관심거리인 $\alpha(h\nu)$, $\epsilon_2(h\nu)$ 의 스펙트럼 의존성에 대해 분석하고 비정질 Se 막의 광에너지 갭을 구하고자 한다.

2. 비정질 Se 박막의 제작과정

비정질 Se 박막들은 유리기판위에 99.999%이상의 탄알(shot)형의 Se을 진공 증착시켜 박막상태의 비정질 Se를 여러두께로 제작하였다. 보다 정확한 광특성 측정을 하기 위해 유리기판 표면을 Al_2O_3 로 약 10분간 폴리싱 하여 표면의 거칠음(roughness)을 줄였으며 황산과 중크롬산칼륨을 1:1몰(mole) 비율로 섞은 용액에 24시간 담근 후 꺼내어 초음파 세척기로 약 10분간 세척하여 진공 건조시켰다. 열원(heating source)은 텅스텐을 바꾸니(basket)모양으로 감은 후 석영 도가니를 만들어 사용하였으며 Se 용융점이 217°C로 낮기 때문에 서서히 히터를 가열하여 도가니 내의 온도를 230°C로 유지시켰으며 5×10^{-5} Torr의 진공내에서 15~20Å/sec의 속도를 증착하였다. 또한 박막의 균일한 두께를 얻기 위해 열원으로 부터 30cm의 간격을 두어 지지대(holder)에 기판을 부착하였으며 완성된 Se 박막은 전부 옅은스레한 색을 나타내었다.

* 正 會 員 : 延世大 工大 電氣工學科 教授 工博
** 正 會 員 : 延世大 大學院 電氣工學科 博士課程
接受日字 : 1982年 7月 12日

3. 측정 및 광학상수 계산방법

Se 박막을 제작할 때 두께 측정을 위한 유리 기관 위에 날카로운 면을 가진 도구를 부착시켜 Se 박막과 유리기관 사이에 날카로운 단면이 생기게한 후 그 경계면에 Ag(99.99%)를 증착하여 다중비임간섭(multiple beam interference)에 의한 Fizeau fringes를 관찰하여 두께를 측정하였다. 투과율 측정은 J. M. Bennett et al.^[2]이 실험한 방법과 같이 이중비임 스펙트로 포토미터(double beam spectro photometer)(Cary 17)을 사용하여 가시광선 영역에서의 투과율을 측정하였다. 광학상수를 계산하는 방법은 첫째, 두께를 알고있는 하나의 시료에대한 반사율과 투과율 측정에 의한 방법과 둘째, 두께를알고있는 서로 다른 두 시료에 대한 투과율을 각각 측정하여 구하는 방법이 있다.^[3] 본 실험에서는 후자 방법을

택하여 컴퓨터 반복(computer iteration)방법에 의하여 광학상수 n , k 값을 소수 3 자리까지 구하였다.

4. 가시광선 영역에서의 광학상수

가시광선 영역에서 Se 박막들의 투과율 측정 결과 2500 Å 이상의 박막들을 2.6 eV ~ 3.0 eV 에서 빛을 전부 흡수하는 것으로 나타나 광학상수를 구할 수 없었기 때문에 본 실험에서는 550 Å ; 680 Å 시료쌍(#1), 1370 Å ; 1530 Å 시료쌍(#2), 2050 Å ; 2230 Å 시료쌍(#3)에 대해 계산된 광학상수 n , k 값과 평균값 n_{av} , k_{av} 이 표 1에 나타나 있으며 각 쌍을 두께가 두꺼운 쪽으로 #1, #2, #3로 편의상 표기한다.

그림 1~4는 각 시료쌍에 대한 가시광선 영역에서 n 과 k 및 ϵ_1 과 ϵ_2 에 대한 함수 그래프를 나타낸다.

표 1. 비정질 Se 박막의 광학상수

Table 1. The optical constants of amorphous Se films

photon energy (eV)	550,680(Å) pair		1370,1530(Å) pair		2050,2230(Å) pair		average value	
	n	k	n	k	n	k	n	k
1.5	2.501	0.0	2.564	0.0	2.576	0.0	2.547	0.0
1.6	2.512	0.0	2.613	0.0	2.592	0.0	2.572	0.0
1.7	2.534	0.0	2.654	0.0	2.644	0.0	2.611	0.0
1.8	2.596	0.0	2.701	0.0	2.698	0.0	2.665	0.0
1.9	2.631	0.0	2.762	0.004	2.760	0.004	2.718	0.003
2.0	2.723	0.020	2.833	0.030	2.855	0.030	2.804	0.027
2.1	2.777	0.071	2.952	0.095	2.960	0.098	2.896	0.088
2.2	2.832	0.166	3.022	0.216	3.032	0.211	2.962	0.198
2.3	2.869	0.283	3.056	0.339	3.046	0.338	2.990	0.320
2.4	2.939	0.386	3.012	0.456	3.013	0.452	2.988	0.431
2.5	2.980	0.453	3.012	0.531	3.007	0.544	2.999	0.509
2.6	2.888	0.538	2.994	0.612	2.962	0.634	2.948	0.595
2.7	2.899	0.594	2.994	0.661	2.912	0.681	2.931	0.645
2.8	2.842	0.654	2.999	0.706	2.919	0.725	2.920	0.692
2.9	2.752	0.711	2.890	0.757	2.900	0.750	2.847	0.739
3.0	2.750	0.780	2.895	0.803	2.85	0.810	2.832	0.798

비흡수 영역에서의 비정질 Se 박막의 굴절율은 2.5 ~ 2.6 정도 값으로 비교적 변화하지 않다가 2.2~2.5 eV에서 최대값이 나타났으며 그 후 다시 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 #1 시료쌍의 값이 평균값 보다 낮게 나타났는데 이는 전자 현미경으로 각 시료를 조

사한 결과 #1시료가 기공이 많은(porous) 상태로 나타났기 때문에 투과가 다른 시료에 비해 더 많이 된 것으로 사료된다. 또한 고체의 polarizability는 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ 의 실수 부분에 비례하며 비정질 Se의 경우 1.5~1.9 eV사이에서 $n = \sqrt{\epsilon_1}$ 에 비례함^[4]을

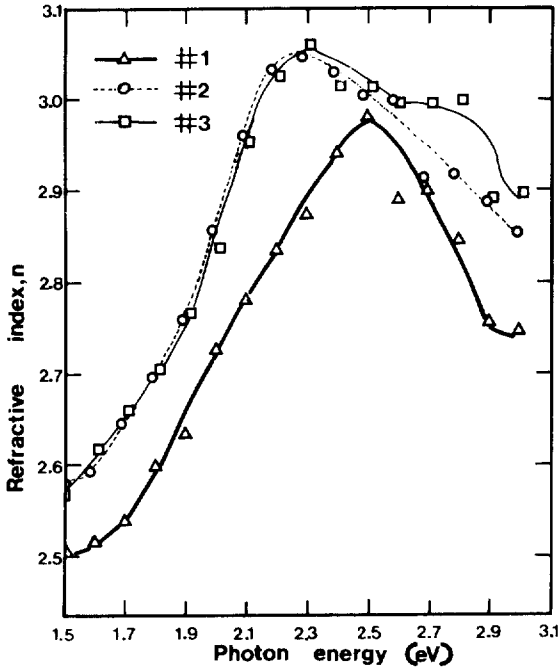


그림 1. 비정질 Se 박막의 굴절율
Fig. 1. Refractive index for amorphous Se films

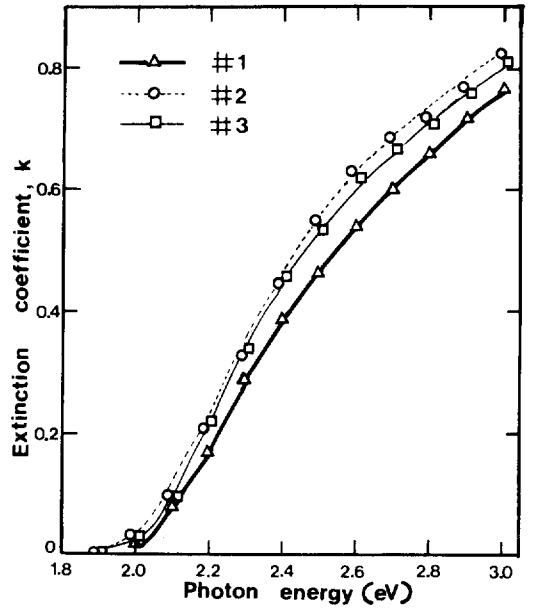


그림 3. 비정질 Se 박막의 상가계수
Fig. 3. Extinction coefficient for amorphous Se films

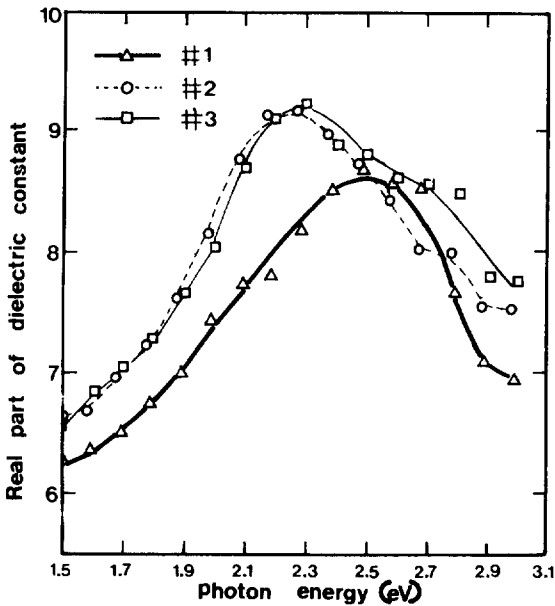


그림 2. 비정질 Se 박막의 ϵ_1 함수
Fig. 2. The real part of dielectric function of amorphous Se films

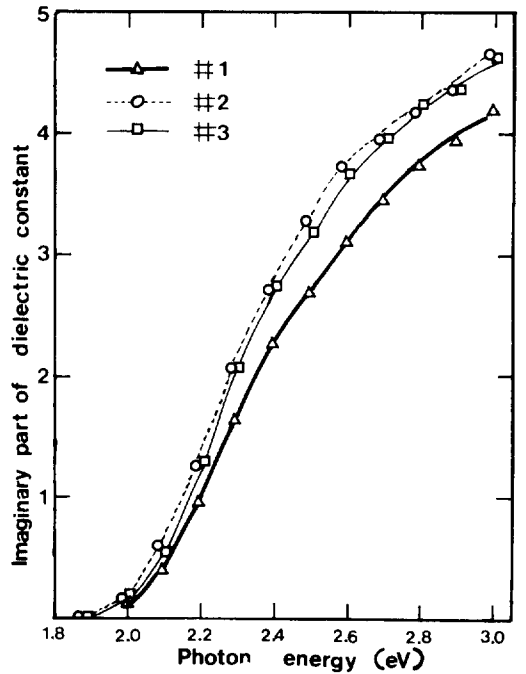


그림 4. 비정질 Se 박막의 ϵ_2 함수
Fig. 4. The imaginary part of dielectric function of amorphous Se films

알 수 있는데 이 영역의 빛에 대하여 비정질 Se 박막이 투명하여 거의 빛을 흡수하지 않는 것으로 실험 결과 알 수 있으며 또한 가시광선영역에서 광흡수는 파장이 짧을수록 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 그림 3, 4에서 보이는 것처럼 1.9eV 정도에서 k_1 및 ϵ_2 값이 거의 제로(zero)로 나타나는데 이는 1.9eV 정도에서 흡수가 거의 안되는 것을 나타내며 비흡수영역에서는 꼬리영역에 의한 흡수가 일어나기 때문에^[6] 본 연구에서 실험한 방법으로는 k 값을 구할 수 없었다.

거의 모든 비정질 반도체의 광흡수 단은 광자에너지에 따라 지수 함수적으로 증가하는 광흡수상수에 의해 측정지어진다. 본 실험에서는 전자와 정공사이의 상호작용을 무시하고 interband electronic transition에 기인되는 흡수계수를 계산하였다. $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 인 고흡수(high absorption) 영역에서 흡수상수 α 는 다음과 같은 주파수의 의존성을 가지고 있다.^[4]

$$\alpha \hbar \omega \sim (\hbar \omega - E_g^{opt})^r$$

1970년 Fagen과 Fritzsche^[6]는 4원소 유리질(quaternary glass)에서 $r = 3$ 인 관계를 측정하였으며 대부분 비정질 반도체의 경우 $r = 2$ 인 관계

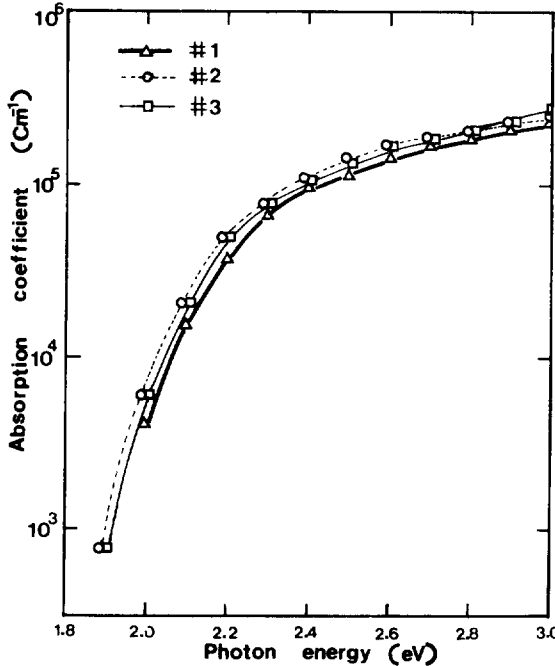


그림 5. 광에너지에 따른 흡수계수
Fig. 5. Absorption coefficient versus photon energy in amorphous Se films

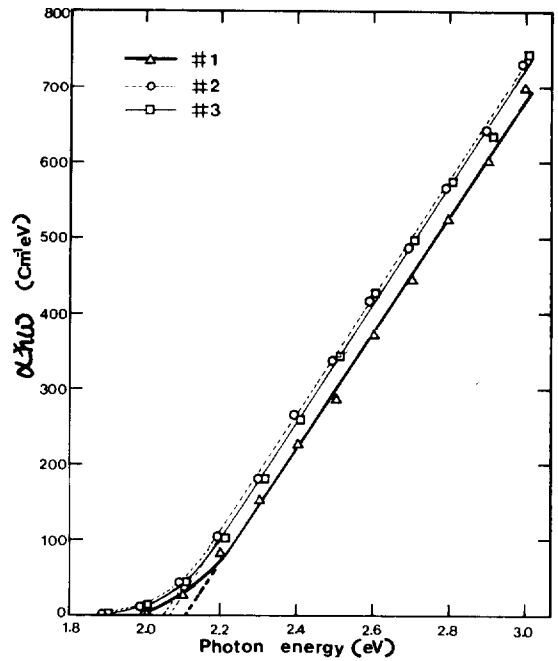


그림 6. $\alpha \hbar \omega$ 의 광에너지 의존성
Fig. 6. The dependence of $\alpha \hbar \omega$ on photon energy in amorphous Se films

가 만족하는 것으로 측정되었다.^[7] 본 연구에서는 실험 결과 비정질 Se의 경우 흡수상수는 그림 6에 나타난 바와 같이 $r = 1$ 인 관계를 만족하는 것으로 밝혀졌는데 이는 비정질 Se에 있어서 국재화 상태의 범위가 매우 좁기 때문이며 결합원자(bonded atom)의 체인(chain)에 의해 주로 지배하는 물질인 것으로 해석된다. $\alpha \hbar \omega \sim \text{const.} (\hbar \omega - E_g^{opt})^r$ 의 식에서 광에너지 값 E_g^{opt} 값을 구해본 결과 2.07 eV로 나타났다.

5. 결 론

비정질 Se 박막을 두께에 따른 광학상수를 구한 결과는 다음과 같다.

i) 두께 1000 Å 이하의 박막은 전자 현미경으로 조사한 결과 기공이 많은 상태로 밝혀졌으며 2500 Å 이상의 박막은 가시광선 영역에서 투과율 측정이 불가능하므로 광학상수를 구하는 데는 부적당하였다.

ii) 1000 Å ~ 2300 Å 사이의 박막들의 광학상수는 두께에 따라 별 차이가 없었다.

iii) $\alpha \hbar \omega = \text{const} (\hbar \omega - E_g^{opt})^r$ 의 관계식에서 고흡수 영역인 경우에 $r = 1$ 의 관계를 만족하였다.

iv) 비정질 Se의 광에너지 갭은 $Eg^{opt} = 2.07 eV$ 로 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] G.A.N. Connell; "Amorphous semiconductors," Ed. M.H. Brodsky, Springer-Verlag, New York, 1979.
- [2] J.M. Bennett and E.J. Ashley; Phys. Rev. B 2, 397, 1970.
- [3] H.E. Bennett and J.M. Bennett; in Physics of Thin Films, edited by G. Hass and R.E. Thun 4, 31, Academic, New York, 1967.
- [4] J. Tauc, "Amorphous and liquid semiconductor," Ed. J. Tauc, Plenum Press, 1974.
- [5] N.F. Mott and E.A. Davis; "Electronic process in non-crystalline materials," Clarendon Press, Oxford, 1978.
- [6] E.A. Fagen and H. Fritzsche J. Non-Crystalline Solids, 2, 180, 1970.
- [7] E.A. Davis, J. Non-Crystalline Solids, 4, 107, 1970.
- [8] K.J. Siemsen and E.W. Fenton Phys. Rev., 161, 632, 1967.
- [9] E.A. Davis and N.F. Mott Phil. Mag., 22, 903, 1970.
- [10] W.F. Koehler, F.K. Odencrantz, and W.C. White; J. Opt. Soc. Am. 49, 109, 1959.
- [11] R.A. Street; Phys. Rev. B17, 3984, 1978.
- [12] B. Kramer, K. Maschke, P. Thomas and J. Treunsch; Phys. Rev. Letters, 25, 1020, 1970
- [13] R.E. Drews, R.L. Emerald, M.L. Slade and R. Zallen; Solid State Commun., 10, 293, 1972.
- [14] N.F. Mott; Adv. Phys., 26, 363, 1977.