

As₄₀Ge₁₀Se_{100-x}S_x 계 박막의 광유기 스칼라 현상
(Photo-induced scalar phenomena of As₄₀Ge₁₀Se_{100-x}S_x Thin-Film)

박수호*, 이현용, 정홍배
광운대학교 전자재료공학과, 광운대학교 신기술 연구소

Soo-Ho Park*, Hyun-Yong Lee, Hong-Bay Chung
Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.,
Institute of New-Technology, Kwangwoon Univ.

Abstract

As optical massmemories, (Se,S)-based chalcogenide amorphous films are used for a holographic supermicrofiche by using the refractive-index change.

In 1000 Å thick-As₄₀Ge₁₀Se_{100-x}S_x (x=0,25,35at.%), the amount of refractive index change Δn reaches 0.01 ~ 0.53 at 6328, 7800 Å by exposing for 15minutes blue-pass filtered mercury lamp (~4300 Å) and annealing 200 °C. And in initially annealed As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅, photodarkening(PD) and thermalbleaching(TB) was founded.

1. 서론

현재까지 칼코게나이드 유리질에서 구조적인 유연성(structural flexibility)과 독특한 전자배치(unique electronic configuration)로 인하여 여러가지 형태의 광유기 현상(photoinduced phenomena)이 나타난다고 알려져왔다. 이러한 현상은 비정질고체중에서 넓은 범위의 모든 칼코게나이드 유리질에서 나타나므로 칼코게나이드 유리질고체를 광-편광에 민감한 고체(light-polarization sensitive solids)라고도 한다¹⁾.

이러한 광유기현상중에서 가장 잘 알려진 현상으로는 가역적인 광흑화 현상(reversible photodarkening effect)과 이에 관련된 굴절률 변화(photorefraction:PR)로서 이 현상은 칼코게나이드 유리질에 가시광을 조사할 때 나타난다. 일단 칼코게나이드 유리질박막에 가시광을 조사하면 광

흡수단(optical absorption edge)이 적색으로 이동(red-shift)하게 되어 굴절률이 증가하고 이러한 변형은 유리질 천이 온도, T_g에서 열처리를 하므로서 원래의 상태로 되돌아 오도록 지울수 있다²⁾. 일반적으로 칼코게나이드 유리질에서는 내부의 불규칙한 구조로 인하여 광학적으로 등방성(optical isotropy)이 된다는 것이 변하지않는 특성이 라고 생각되어 광소자로서의 응용에 많은 제한을 가져와 연구가 별로 이루어져 오지 않았는데 최근에 몇몇 연구가에 의해 선형적으로 편광된 광(linearly polarization light)을 시편에 조사하면 광유기 이방성(optical anisotropy)이 나타난다고 보고한 후 광부품및 소자로서의 응용면에 가능성이 나타나면서 새로이 칼코게나이드 유리질에서 광학적 비등방성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{3,4)}.

이러한 칼코게나이드 유리질 박막에서 나타나는 광유기현상은 오랫동안 광전자분야에 관련된 소자에 응용하기 위하여 많은 연구가들의 관심을 끌어왔으며, 절대적이든 아니든간에 현재까지 얻어진 실험결과로부터 분류하면 유기광(inducing light)의 편광상태(polarization light)와 전자전이(electronic transition)형태에 따라 스칼라적인 현상과 벡터적인 현상으로 나눌 수 있다⁵⁾. 스칼라적인 현상으로는 앞서 설명한 광흑화현상(photodarkening:PD), 광굴절현상(photorefraction:PR)과 금속의 광확산(photodiffusion of metal)등이 있으며 이러한 스칼라적인 현상은 직접전자전이(direct electronic transition)에 따라 대

부분 내부원자적인 결합(interatomic bonding)시스템의 형태적인 결함(configuration defects)인 VAP(valence alternation pair)의 광구조변환(photostructural transformation)의 형태로 해석된다⁶⁾. 이 스칼라적 현상과는 다르게 벡터적인 현상으로는 광유기 이방성(photoinduced anisotropy;PA), 광유기 자이로트로피(photoinduced gyrotropy;PG), 편광된 광도핑(polarized photodoping;PP)현상 등이 있으며 간접전자전이(nondirect electronic transition)형태를 가지고 있어 이러한 현상을 해석하기에는 아직 규명되지 않은 초기단계에 있다⁷⁾.

본 연구에서는 As-Ge-Se-S계 칼코게나이드 물질중 구조적 광학적으로 안정된 $As_{40}Ge_{10}Se_{100-x}S_x(x=0,25,35at.%)$ 물질을 선택하여 박막을 형성, 첫번째 단계로서 광유기 스칼라 현상인 광흑화 현상, 열표백현상 및 광굴절현상을 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료의 제작

5N의 순도를 갖는 시료를 $As_{40}Ge_{10}Se_{100-x}S_x$ x는 0,25,35 원자량비를 갖도록 전자천평을 이용하여 0.1mg까지 정확히 평량하여 직경 12mm의 석영관에 $2 \times 10^{-5} Torr$ 로 진공봉입하였다(각시료의 산화막 제거). 봉입된 석영관을 전기로에서 220℃에서 2시간, 600℃에서 2시간, 870℃부근에서 24시간 이상 유지하여 충분히 반응(1시간 간격으로 흔들어준다)시키고 공기중에서 냉각하여 비정질상의 벌크를 제작하였다. 0.1,0.3,0.5,0.75,1μm의 두께의 박막은 열증착기를 이용하여 $2 \times 10^{-5} Torr$ 의 진공도에서 제작한다. 이때 증착속도는 구조적으로 균일한 막을 얻기 위해 비교적 낮은 속도인 5~10 Å/s를 유지하며 두께는 결정감지기로 감지제하고 Talystep으로 정확한 두께를 측정하고 보정하였다. 기판은 corning glass를 이용하고 다단계 세척후 사용하였다.

2.2. 광노출

시료는 blue-pass filtered 수은등(~4300 Å)으로 5,10,15 분동안 노출시켰고, 이때 빛의 세기는 표면에서 광전력 미터로 측정된 결과 0.45mW였다.

2.3. 열처리

시료는 Tg부근인 200℃에서 10,30분동안 처리하였다.

2.4. 측정

각 시료의 광학적 기본특성은 N&K Analyzer(NKT1200)를 이용하여 굴절율, 흡수계수등을 측정하고, 광에너지 갭을 조사하여 얻는다.

3. 결과 및 고찰

그림 1~3을 보면 광에너지가 2eV이하인 구간에서 as-deposited 상태에서 15분간 blue-pass filtered 수은등에 노출시키면 흡수계수가 증가하였고 그후 10분간 Tg부근에서 열처리를 할 경우 전반적으로 흡수계수가 감소하였다. 또 as-deposited 상태에서 30분간 Tg부근에서 열처리를 하면 흡수계수가 감소하였고 그후 15분간 blue-pass filtered 수은등에 노출시키면 흡수계수가 $As_{40}Ge_{10}Se_{25}S_{25}$ 를 제외하고는 증가하였다. 이러한 결과는 빛조사시 열적효과를 완전히 제거하지 못한 것이 원인으로 작용한 것으로 사료된다.

그림 4~6을 정리하면 표 1과 같다.

wavelength 조성	6328Å		7800Å	
As_{40} Ge_{10} Se_{15} S_{35}	Δn			
	as→α(15)	0.09	as→α(15)	0.09
	α(15)→α(15)-α(10)	0.13	α(15)→α(15)-α(10)	0.15
	as→α(30)	0.22	as→α(30)	0.06
	α(30)→α(30)-α(15)	0.07	α(30)→α(30)-α(15)	0.04
As_{40} Ge_{10} Se_{25} S_{25}	Δn			
	as→α(15)	0.12	as→α(15)	0.15
	α(15)→α(15)-α(10)	0.2	α(15)→α(15)-α(10)	0.2
	as→α(30)	0.11	as→α(30)	0.06
	α(30)→α(30)-α(15)	0.11	α(30)→α(30)-α(15)	0.53
As_{40} Ge_{10} Se_{30}	Δn			
	as→α(15)	0.01	as→α(15)	0.005
	α(15)→α(15)-α(10)	0.21	α(15)→α(15)-α(10)	0.24
	as→α(30)	0.29	as→α(30)	0.38
	α(30)→α(30)-α(15)	0.02	α(30)→α(30)-α(15)	0.08

표 1. $As_{40}Ge_{10}Se_{100-x}S_x$ 의 조건에 따른 굴절율 변화

그림 7~9에서 보면 광흑화 현상 및 열표백화 현상이 일어나는 경우는 그림 7-2의 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 를 열처리한후 노출을 시켰을 때 일어났다.

그림 7~9를 보면 광학적 에너지갭 (E_{op})이하에서 지수함수적인 꼬리를 볼수 있다.

비정질 칼코게나이드 물질들은 광학적 에너지갭 (E_{op})이하의 낮은 에너지에 대해 지수함수적인 흡수 꼬리(absorption tail)인 Urbach 꼬리를 보이며 더 높은 에너지에 대해서는 $(\alpha h\nu)$ 가 $(h\nu - E_{op})^2$ 에 비례하는 특성을 보인다 이 기울기는 구조적인 무질서도에 의한 전자-포논 결합과 관련하며, 무질서도의 증가(polaron의 증가)에 따라 기울기는 감소하는 특성을 보이므로 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{100-x}S_x$ 계의 Photon energy에 대해서 구조적 변화에 대한 가능성이 높게 된다.Urbach 꼬리 부근에서의 흡수 특성은 다음 식으로 정의 된다.

$$\alpha = \alpha_0 \exp[(h\nu - E_{op})/F] \quad (1)$$

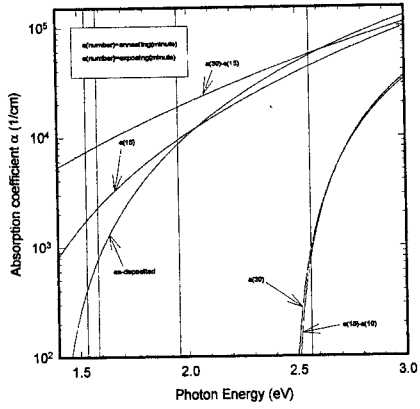


그림1. 1000 Å-thick $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 의 흡수계수 (α)

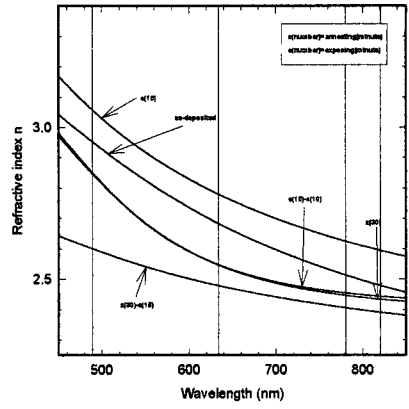


그림4. 1000 Å-thick $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 의 굴절률 (n)

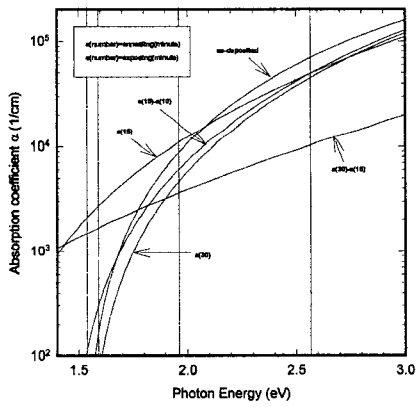


그림2. 1000 Å-thick $As_{40}Ge_{10}Se_{25}S_{25}$ 의 흡수계수 (α)

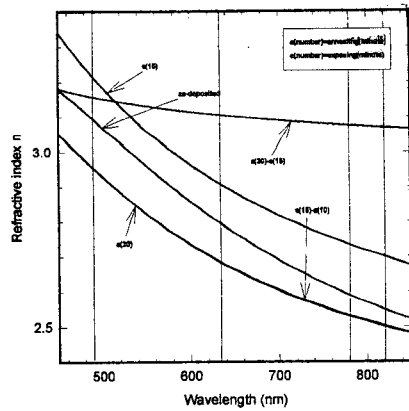


그림5. 1000 Å-thick $As_{40}Ge_{10}Se_{25}S_{25}$ 의 굴절률 (n)

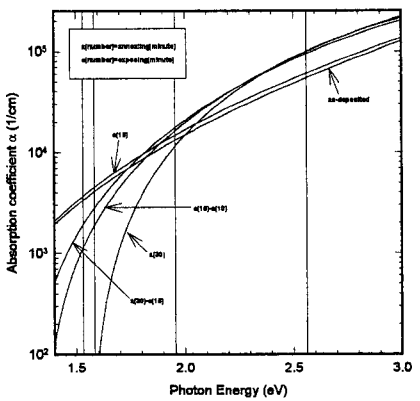


그림3. 1000 Å-thick $As_{40}Ge_{10}Se_{30}$ 의 흡수계수 (α)

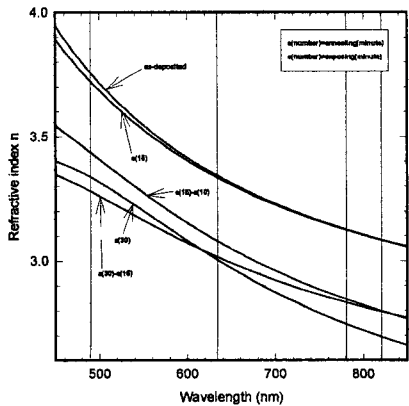


그림6. 1000 Å-thick $As_{40}Ge_{10}Se_{30}$ 의 굴절률 (n)

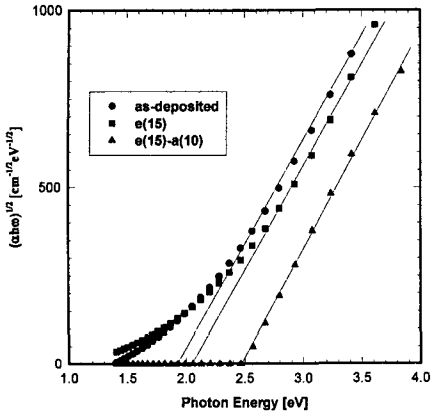


그림7-1. 1000 Å-thick $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 의 광에너지갭 (E_{op})

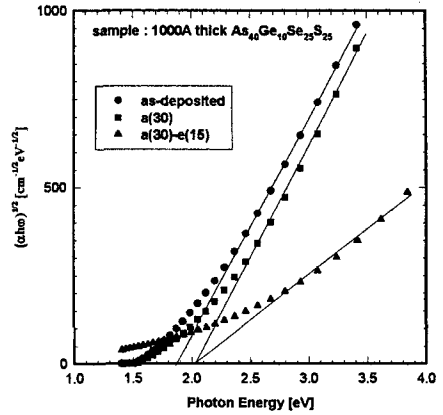


그림8-2. 1000 Å-thick $As_{40}Ge_{10}Se_{25}S_{25}$ 의 광에너지갭 (E_{op})

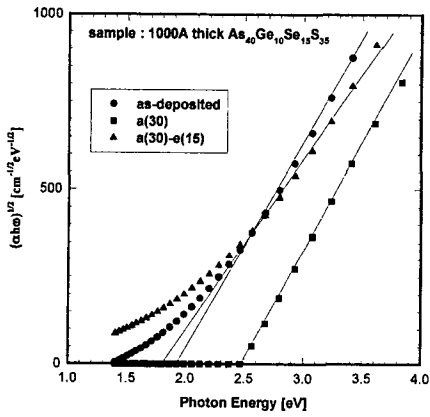


그림7-2. 1000 Å-thick $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 의 광에너지갭 (E_{op})

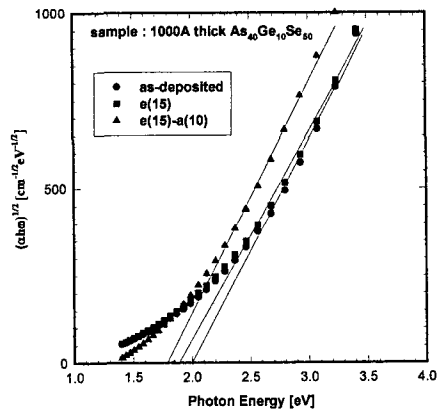


그림9-1. 1000 Å-thick $As_{40}Ge_{10}Se_{30}$ 의 광에너지갭 (E_{op})

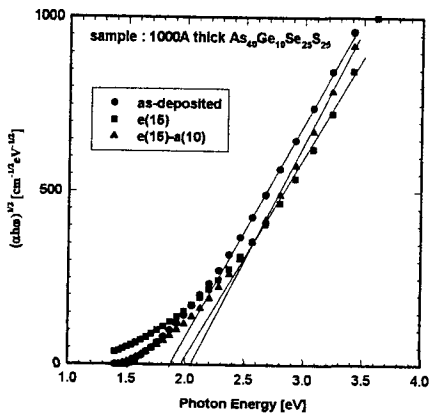


그림8-1. 1000 Å-thick $As_{40}Ge_{10}Se_{25}S_{25}$ 의 광에너지갭 (E_{op})

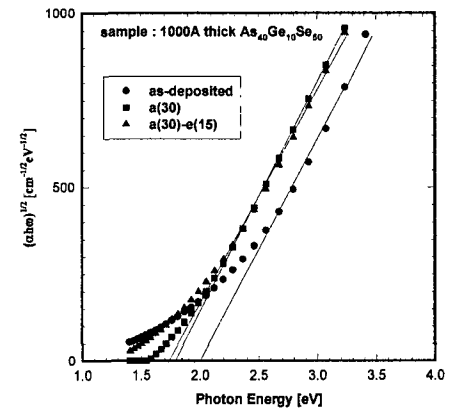


그림9-2. 1000 Å-thick $As_{40}Ge_{10}Se_{30}$ 의 광에너지갭 (E_{op})

여기서 α 는 광학적 흡수계수, α_0 는 상수이고 F는 Urbach 꼬리의 기울기이다⁸⁹⁾.

4. 결 론

광학적 에너지갭(E_{op})이하에서 보이는 Urbach tail을 보면 열처리시, 결정화없이 비정질상에서 구조적으로 안정화되었다.

비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{100-x}S_x$ 칼코게나이드 박막의 굴절률변화(Δn)는 처리조건에 따라 6328 Å, 7800 Å의 파장에서 0.05~0.53까지 나왔고, 이는 holographic recording medium 등의 광소자응용에 적합하다.

현재, 두께에 따른 특성변화, 빛조사시 열적효과를 완전히 제거한 저온특성연구및 편광된 빛에 의한 vector 효과에 대하여 연구가 진행중이다.

참 고 문 헌

- [1] V.K.Tikhomirov & S.R.Elliott, Phys. Rev. B, Vol. 49, No. 24, pp. 17 476-17 479, 1994
- [2] D.K.Biegelsen & R.A.Street, Phys. Rev. Lett. Vol. 44, No. 12, pp. 803-806, 1980
- [3] V.Lyubin, M.Klebanov, V.K.Tikhomirov & G.Adriaenssens, J. of Non-cryst. Solids, Vol. 198-200, pp. 716-722, 1996
- [4] K.Tanaka & H. Hisakuni, J. of Non-cryst. Solid, Vol. 198-200, pp 714—718, 1996
- [5] S.R.Elliott & V.K.Tikhomirov, J.of Non-crys. Solid, Vol. 198-200, pp. 669-674, 1996
- [6] M.Kastner, D.Adler & H.Fritzsche, Phys. Rev. Lett., Vol. 37, No. 22, pp. 1504-1296, 1976
- [7] K.Tanaka, M.Notani & H. Hisani, Solid State Comm., Vol. 95, No. 7, pp. 461-464, 1995
- [8] 이현용, 광운대학교 박사학위 논문, 1994
- [9] 정홍배, 김종빈, 이현용, 박태성, 한국진공학회, Vol. 2, NO. 1, March 1993, pp. 85-91