

증착각도 및 열처리조건에 따른 비정질 칼코게나이드의 광유기 이색성 현상에 관한 연구

A Study on the Photoinduced Dichroism in Amorphous Chalcogenides as the function of Deposition Angle and Annealing conditions

박수호⁰ 광운대학교 전자재료공학과

전진영 광운대학교 전자재료공학과

이현용 광운대학교 신기술 연구소

정홍배 광운대학교 전자재료공학과 및 신기술 연구소

Soo-Ho Park⁰ Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.

Jin-Young Jun Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon Univ.

Hyun-Yong Lee Institute of New-Technology, Kwangwoon Univ.

Hong-Bay Chung Dept. of Electronic Materials Eng. and
Institute of New-Technology, Kwangwoon Univ.

Abstract

The linear dichroism in obliquely deposited amorphous $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ thin films has been studied using a sub-bandgap exposure by He-Ne laser. As increasing the deposition angle, the magnitude of dichroism in as-deposited thin films was enhanced to about 10%, while that of the films annealed above T_g before illumination was not enhanced at all.

1. 서 론

칼코게나이드 유리질에서는 내부의 불규칙한 구조로 인하여 광학적으로 등방성이라는 것이 변하지 않는 정설로 여겨져 왔으나, 최근에 선형적으로 편광된 빛을 시편에 조사하면 광유기 이방성(photoinduced anisotropy, PA)이 나타난다고 보고된 후, 차세대 광부품 및 광기록 소자로서의 응용가능성에 대한 연구의 중요성이 대두되고 있다.¹⁾

칼코게나이드 유리질에서의 선형 이색성(linear dichroism)과 복굴절(birefringence)로써 대표되는 광유기 이방성 현상은 밴드갭이상과 밴드갭이하의 선형 편광된 빛으로 공히 유기가 됨이 관찰되었고, 편광되지 않은 빛으로도 유기가 될 것이라는 예견이 있는 후, 실험적으로 증명되었다.^{2-5, 7)} 또한, 회전 편광된 빛으로도 bulk에서 선형 복굴절이 유기되는 것으로 보고되고 있다.⁶⁾

광유기 특성은 유기광의 편광상태와 전자천이형태에 따라 스칼라 현상과 벡터 현상으로 나눌 수 있다.³⁾ 유기광의 편광상태에 따라 투과도, 굴절율이 이색성을 가지고 나타나는 벡터 현상은 미시적 관점에서의 마이크로 볼륨 즉, IVAPs¹⁰⁾(intimate

valence alternation pairs)이 광흡수를 달리함에 따라 광구조 변환이 국부적으로 발생하는 현상으로 선형 이색성과 복굴절로 설명되는 광유기 이방성과 자이로트로피(gyrotropy), 편광된 광도평 등이 있다. 이러한 스칼라 및 벡터 현상은 온도의존성과 운동학적인 관점에서 매우 다른 특성을 보이고 있다. 이방성의 근원이 되는 IVAPs를 증가시킨다면 이색성의 크기를 크게할 수 있으므로 벡터현상의 두드러진 증가를 기대할 수 있다.

일반적으로 광유기 이색성의 정도는 다음과 같은 변수 D 로 평가된다.

$$D = 2 \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (1)$$

이러한 광유기 이방성은 광 기록(optical data recording)과 편광 홀로그래피(holography)에 잠재력이 큰 흥미 분야이며, binary phase gratings (Damman gratings)를 연구하는 연구가들에게는 전자광학(electro-optics)과 광통신, 디지털 광 컴퓨팅 시스템(digital optical computing systems)에 새로운 장을 여는 계기가 되고 있다.¹⁾

따라서 본 논문에서는 칼코게나이드 유리질 박막인 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 를 매질로 이용하고, 그의 광에너지갭(E_{op})이하인 He-Ne laser를 광원으로할 경우, 두가지의 실험적 방법을 이용하여 광유기 이색성의 크기를 증가시키는 방안을 모색하였다. 첫째, 박막의 증착각도를 변형시키므로 columnar 구조를 증가시켰을 경우⁸⁾와 둘째, 증착된 박막을 유리질 천이온도(glass-transition temperature; T_g)이상의 열처리를 하였을 경우,⁹⁾ 그의 선형 이색성을 측정하였다.

2. 실험

순도 5N의 As, Ge, Se, S를 원자량 비 40 : 10 : 15 : 35를 갖도록 평량, 직경 10mm의 석영관에 약 2×10^{-5} Torr로 진공 봉입, 전기로에서 220, 600, 870°C로 순차적 가열하여 벌크 시료를 제작하였다.

박막은 corning glass-7059(밀도 2.76 g/cm³)를 사용하여 열진공증착 방식으로 제작하였다. 이때의 진공도는 약 1×10^{-5} Torr를 유지하였고, 증착각도는 0, 30, 60, 80°, 증착속도는 5 Å/s, 두께는 약 0.5 μm가 되도록 제작하였다.

T_g 를 확인하기 위해 DTA(differential thermal analysis)와 DSC(differential scanning calorimetry)를 측정하였고, 제작된 박막을 T_g 보다 높은 온도인 250°에서 15분간 열처리 하였다. 유기 및 측정광으로는 He-Ne laser를 사용하였고, 유기시 박막 표면에서의 laser파워는 7mW/cm²였다. 선형 이색성 측정은 그림 1과 같은 실험장치에서 측정하였다. 굴절율(n)과 소광계수(k)는 n&k 박막분석기(NKT1200)로 측정하였고, 광흡수계수(α)와 광에너지갭(E_{op})은 소광계수로부터 계산하였다. columnar structure 형성을 보기위해 시편의 단면 SEM을 관찰하였고, 박막의 상변이를 관찰하기 위해 XRD를 이용하였다.

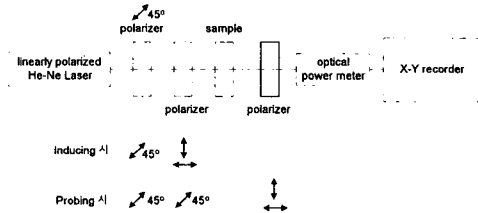


그림 1. 선형 이색성을 측정하기 위한 실험장치도

3. 결과 및 고찰

DTA 및 DSC분석 결과, $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 의 유리질 천이온도(T_g)는 약 238°C로 측정되었다.

비정질 칼코게나이드 물질들은 광학적 에너지갭 또는 흡수단 이하의 낮은 에너지에 대해 지수함수

적인 흡수 꼬리인 Urbach 꼬리를 보이며¹¹⁾ Urbach 꼬리의 기울기 U 는 구조적 무질서도에 의한 전자-포논결합과 관련되며 이 무질서도의 증가는 이 기울기의 감소를 동반한다. 광에너지갭 부근에서의 흡수특성은 다음과 같은 식으로 정의된다.

$$\alpha = \alpha_0 \exp[(\hbar \omega - E_{op})/F]$$

여기서 α 는 광학적 흡수계수(absorption coefficient), α_0 는 상수이고 $1/F$ 는 흡수단(absorption edge)의 지수함수적인 기울기이다. 또한, 흡수단 이상 즉, 광에너지갭보다 높은 에너지에 대해서는 다음 식으로 정의되는 흡수특성을 보인다.

$$(\alpha \hbar \omega)^{1/2} = B(\hbar \omega - E_{op})$$

여기서 B 는 상수이다. 따라서, 광에너지에 대한 $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ 의 그래프를 외삽하여 광에너지갭을 얻을 수 있고, 그 결과는 그림 2와 표 1과 같다.

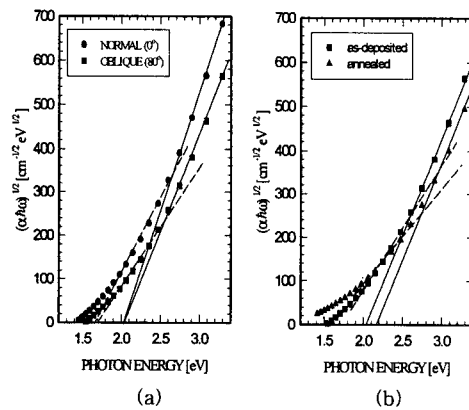


그림 2. 증착각도에 따른 증착직후 박막과 열처리 박막의 광에너지에 대한 $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$.

표 1. 증착각도 및 열처리조건에 따른 박막의 광에너지갭

증착각도	0°	30°	60°	80°
처리조건				
증착직후	2.04	2.04	2.04	2.04
열처리시	2.25	2.22	2.0	2.1

그림 2의 (a)는 증착각도가 0°와 80°일때의 증착직후 박막의 광에너지에 따른 $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ 그래프이다. 앞에서 말한 흡수 특성 측면에서 해석하면, 표 1과 같이 증착각도를 달리해도 광에너지갭은 2.04eV로 일정하였으나, 그림과 같이 기울기 $1/F$ 는 증착각도가 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 증착각도가 증가함에 따라 형성되는 columnar 구조에 의한 extended region의 상태밀도 변화에

기인하는 것으로 사료된다. 그림에서 점선으로 나타낸 선은 Urbach 꼬리의 기울기 U 를 나타내는데, 증착각도가 증가함에 따라 기울기 U 는 감소하였고, 이것은 증착각도가 증가함에 따라 박막의 무질서도가 증가했다는 것을 의미한다. 그림2의 (b)는 80° 로 증착된 증착직후 박막과 열처리된 박막의 광에너지에 따른 $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리를 하여도 기울기 $1/F$ 는 변하지 않은 상태에서 박막은 안정화를 이루었으나, 기울기 U 는 열처리시 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한, 0° 와 30° 로 증착된 박막에서는 열처리시 기울기 B 와 기울기 U 가 변하지 않았으나 60° 로 증착된 박막에서는 이러한 현상이 나타났다. 따라서, 열처리시 U 의 감소는 열처리로 인한 columnar 구조의 부분적 붕괴에 기인한 박막의 무질서도의 증가 때문으로 판단된다.

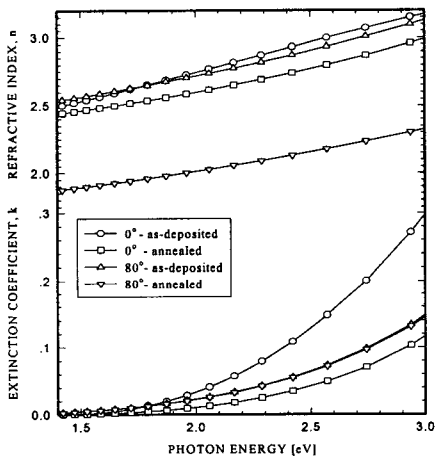


그림 3. 증착각도에 따른 증착직후 박막과 열처리 박막의 굴절율 n 과 소광계수 k

증착각도에 따른 증착직후 박막과 열처리된 박막의 광에너지에 대한 굴절율 n 과 소광계수 k 의 변화를 그림 3과 표 2에 나타내었다. 굴절율 n 은 30° 이상의 박막이 0° 로 증착된 박막보다 작은 것을 알 수 있고, 열처리시에는 증착각도에 관계없이 모두 감소하였다, 특히, 증착각도가 큰 80° 로 증착된 박막의 경우, 열처리시 굴절율변화(2.75→2.04)는 0° 의 굴절율 변화(2.78→2.63)보다 약 4.73 배이상 큰 것을 알 수 있다. 또한, 소광계수 k 도 30° 이상으로 증착된 박막이 0° 로 증착된 박막보다 작았고, 열처리시에는 증착각도와 관계없이 감소하였으며, 이는 증착직후 박막이 열처리된 박막보다 흡수가 크다는 것을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이, 증착각도가 커짐에따라 소광계수 변화량 Δk 는 감소하였다. 비정질 Si, Ge과 같이 4배위

결합을 하는 비정질 반도체와 달리, 낮은 배위수와 독립전자쌍을 갖는 비정질 칼코게나이드는 구조적 유연성을 가지고 있고, 더욱이 증착각도가 큰 경우, 밀도가 작아진다. 따라서 상대적으로 작은 밀도를 갖는 columnar 구조에 기인하여 생긴 고유의 부피 산란(inherent volume scattering)과 그외의 산란(residual scattering) 때문에 30° 이상으로 증착된 박막의 굴절율 n 과 소광계수 k 는 0° 로 증착된 박막보다 작아지게 되는 것으로 이해될 수 있다.¹²⁾

표 2. 광에너지갭($E_{op}=2.04\text{eV}$)에서의 증착각도 및 열처리에 따른 굴절율 n 과 소광계수 k

		증착각도			
처리조건		0°	30°	60°	80°
n	증착직후	2.78	2.61	2.74	2.75
	열처리시	2.63	2.41	2.03	2.04
k	증착직후	0.045	0.024	0.043	0.028
	열처리시	0.014	0.009	0.039	0.028

그림 4는 열처리에 따른 상변화를 관찰하기 위해 XRD분석을 한 결과이다. 15° 부근과 $20\sim 35^\circ$ 사이에서 언덕이 관찰되었으며, 15° 부근의 언덕은 Se-Ge결합성분, $20\sim 35^\circ$ 의 언덕은 As과 관련된 결합성분에 기인된 것으로 사료된다.

$\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{50-x}\text{S}_x$ 박막은 보고된 바에 의하면 비정질-비정질 천이 물질로 알려져 있으며¹³⁾, 그림 4의 경우도 그러한 결과를 보여준다. 그러나, 0° 박막의 경우는 결정피크가 없는 반면에, 80° 박막의 경우 열처리시 2θ 가 15° , 31° 에서 결정피크를 관찰할 수 있었다. 이 결정피크는 단거리 질서에서의 결정피크가 아닌 중거리 질서(medium range order; MRO)에서의 결정피크로 판단된다.¹⁴⁾

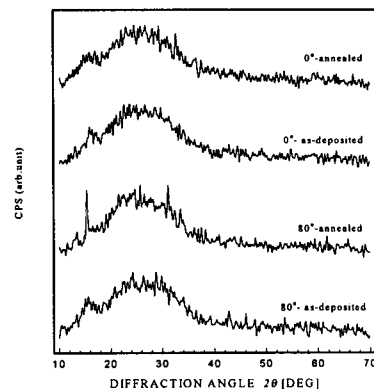


그림 4. 증착각도에 따른 증착직후 박막과 열처리 후 박막의 X-선 회절패턴

그림 5과 6은 증착각도에 따른 증착직후 박막과 열처리된 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막의 광유기 이색성 현상의 생성(generation) 및 재방향설정(reorientation)을 나타낸 그래프이다. 노출조건으로는 선형편광된 He-Ne laser($7mW/cm^2$)를 그림 1과 같이 3분간격 마다 수직, 수평을 교번시켜서 유기(inducing)하였고, 측정(probing)은 30초간격으로 유기광의 수평 및 수직방향의 투과도(I_{\parallel} , I_{\perp})를 측정하였다.

그림 5을 보면 선형 편광된 빛을 유기시킴에 따라 유기광에 수직한 빛(I_{\perp})의 Intensity는 높고 수평한 빛(I_{\parallel})은 거의 일정한 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, 유기광의 편광방향을 반대로 하면 반대의 현상이 나타나는 것을 알 수 있다. 약 5분 정도의 유기를 시키면 거의 포화값을 보이는 것을 알 수 있다.

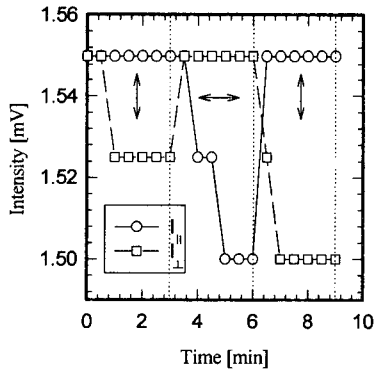
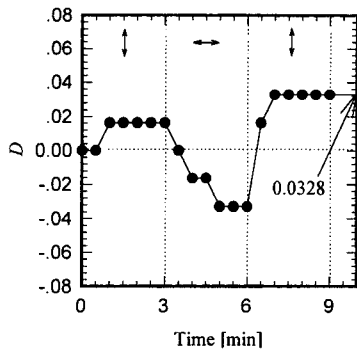
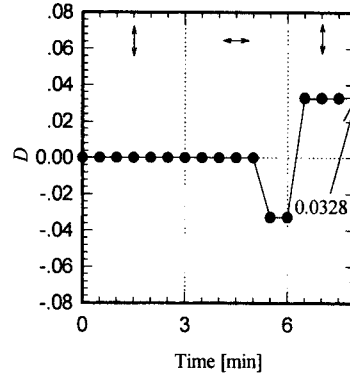


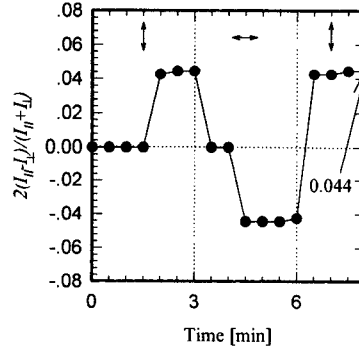
그림 5. 0° - $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 증착직후 박막의 선형 편광된 He-Ne laser 노출에 따른 유기광의 수평 및 수직방향의 투과도(I_{\parallel} , I_{\perp})변화. 노출광원으로는 $7mW/cm^2$ 의 He-Ne laser를 사용.



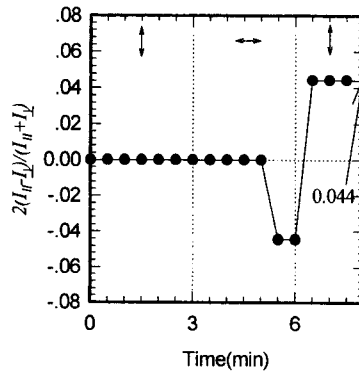
(a) 0° - as-deposited film



(b) 0° - annealed film



(c) 80° - as-deposited film



(d) 80° - annealed film

그림 6. 증착각도에 따른 증착직후 박막과 열처리된 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막의 광유기 이색성 현상의 생성 및 재방향설정. 노출조건은 선형편광된 He-Ne laser($7mW/cm^2$)를 3분간격마다 수직, 수평을 교번시킴.

그림 6은 그림 5에서와 같이 He-Ne laser 노출에 따른 유기광의 수평 및 수직방향의 투과도(I_{\parallel} ,

L₁변화를 이색성의 양(식(1))으로 계산하여 증착각도 및 열처리에 따라 그린 그래프이다. 또한, (a), (b)는 0° 증착직후 및 열처리후를 각각 나타내고, (c), (d)는 80° 증착직후 및 열처리후를 나타낸 그림이다. 먼저 증착각도에 관계없이 증착직후 박막과 열처리된 박막을 비교하면, 열처리된 박막의 이색성 생성이 증착직후 박막보다 상당히 느린 것을 알 수 있다. 이것은 열처리에 따른 박막의 안정화로 인해 박막에 응축이 일어나 원자간의 결합력이 강하게 되어 이색성현상이 일어나기위한 활성화에너지가 높아졌다는 것으로부터 이해된다. 그러나, 80°의 경우 T_g이상의 열처리시, XRD 분석결과 결정피크가 나타나 crystallite의 생성을 확인할 수 있었으며 그림 6에서 보는 바와 같이 이색성현상의 크기를 증가시키지는 못했다. 이 crystallite는 이색성 현상의 원인이 되는 SRO에서의 마이크로볼륨보다 큰 MRO에서의 결정화로 사료된다.

증착각도에 따른 변화를 보면, 0° 박막의 경우 이색성의 크기가 최대로 포화되는 값은 0.0328인데 반해, 80° 박막의 경우 이색성의 크기가 최대로 포화되는 값은 0.044로 측정되었다. 약 10%의 이색성의 크기를 증가시킬 수 있었다. 따라서 증착각도를 증가시키기에 따라 columnar 구조가 마이크로볼륨의 밀도를 증가시키고, 이방성의 원인인 IVAPs를 많이 만들게 되어 이색성의 크기가 커진 것이라고 사료된다.

그림 6의 (a)를 보면, 박막에 선형 편광된 빛을 유기시킬 경우 초기에는 포화값까지 가는데 어느 정도 시간(약 6분)이 걸렸으나 박막을 어느정도 유기됨에 노출시킬 경우 유기광의 편광방향을 바꾸는 즉시 포화값에 도달하는 것을 알 수 있다. 이것은 IVAP이 처음 회전하는데 필요한 에너지로 사료되며, 초기에 편광된 빛이던 비편광된 빛이던 일단 활성화에너지를 가하게되면 즉시 포화값에 도달하게 된다.

4. 결론

낮은 배위수와 독립전자쌍을 갖는 구조적으로 유연성을 가지는 비정질 칼코게나이드 박막을 증착각도를 높임으로써 더욱 더 구조적 유연성을 가지게 할 수 있고 광유기 이방성의 근원이 되는 IVAPs의 수도 그만큼 증가시킬 수 있다. 특히, 증착직후-80°의 경우, 약 10%정도의 이색성 크기가 증가하였다. 또한, 광학 상수 n, k 역시 0°로 증착된 박막보다 작게 관찰되었다. T_g이상의 온도로 열처리하는 이색성의 크기를 증가시키지는 못하였다. 또한 증착직후 박막보다 유기광에 대한 반응속도

가 현저히 느린 것을 관찰할 수 있었다. 이는 증착직후 박막보다 IVAP를 회전시킬 때 필요한 활성화에너지의 크기가 박막의 안정화로 인해 증가한 것으로 사료된다.

특이한 현상으로 As₄₀Ge₁₀Se_{50-x}S_x박막은 비정질-비정질 천이 물질로 알려져 있으나 60°와 80° 박막에서는 열처리시 0° 박막에서는 볼 수 없는 결정피크를 2θ가 15°, 31°인 곳에서 관찰할 수 있었다. 이러한 crystallite는 이색성의 크기를 증가시킬 수 있는 마이크로볼륨이 아닌 중거리 질서에서의 결정화로 사료되었다.

* 본 연구는 한국과학재단지원 '97 핵심전문연구비(과제번호: 971-0911-069-2)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. V. Lyubin, M. Klebanov, *Physical Review B* **53**(18) 11924 (1996)
2. V. Lyubin, M. Klebanov at al., *J. Non-Cryst. Solids* **164-166** 1165 (1993)
3. H. Fritzsche, *J. Non-Cryst. Solids* **164-166** 1169 (1993)
4. V. K. Tikhomirov, S. R. Elliott, *Physical Review B* **49**(24) 17476 (1994)
5. H. Fritzsche, *Physical Review B* **52**(22) 15854 (1995)
6. V. M. Lyubin, V. K. Tikomirov, *J. Non-Cryst. Solids* **135** 37 (1991)
7. I. Janossy at al., *J. Non-Cryst. Solids* **90**, 529 (1987)
8. H. Y. Lee at al., *J. Korean Vac. Soc.* **2**(1) 85 (1993)
9. M. Frumar at. al. *J. Non-Cryst. Solids* **213&214** 215 (1997)
10. Mark Kastner at al. *Physical Review Letters* **37**(22) 1504 (1976)
11. H. Y. Lee, Ph.D. Thesis, pp. 59-64, (1994)
12. S. Rajagopalan at al. *J. Non-Cryst. Solids* **50** 29-38 (1982)
13. M. Miyagi at al. *Appl. Opts.* **24**(16) 2621 (1985)
14. S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, 2nd(Longman Sci. & Tech., New York) 71-184 (1990)