

**Columnar 구조를 갖는 비정질 As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 박막에서
선형이색성의 저온특성**

전진영^o, 김종기, 박수호, 이현용*, 정홍배
광운대학교 전자재료공학과, *광운대학교 신기술연구소

**Low temperature characteristics of linear dichroism
in columnar structural a-As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ thin films**

Jin-Young Chun^o, Jong-Ki Kim, Soo-Ho Park, *Hyun-Yong Lee, Hong-Bay Chung
Dept. of Electronic Materials Eng. & *Inst. of New Technology, Kwangwoon Univ.

Abstract - The characteristics of linear dichroism with temperature were investigated in normally(0°) and 80°-obliquely deposited amorphous As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ thin films using low temperature equipment. The saturated dichroism(D_{sat}) of a 80°-obliquely deposited film shows approximately 6% which is the larger value than 4.2 % of normally(0°) deposited film. The D_{sat} of 80°-deposited film was increased to 25 % at 77 K, which is four times larger than that at room temperature. The D_{sat} decreased with increasing temperature and was completely disappeared at about 335K. This could be explained as the tunneling effect due to the thermal excitation of lone-pair electrons in intimate valence alternation pairs(IVAPs) which are considered to be the origin of anisotropy. The decrease of D_{sat} with increasing temperature from 77K to room temperature satisfied Gaussian approximation with a standard deviation of 158K.

본 논문에서는 벡터 현상인 광유기 이방성 현상의 근원을 이해하는 연구의 방법으로 약 65-70°의 기동구조(columnar structure)를 갖는 비정질(a-) As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 박막에 대한 선형이색성(linear dichroism)의 온도의존성을 고찰한다. 이를 위해 자체 제작한 저온장치를 포함하는 광학시스템을 이용하였으며 77K부터 약 340K까지 온도를 증가시키며 측정하였다.

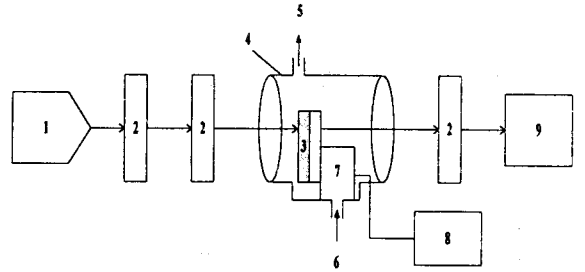
2. 실 험

사용된 a-As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 박막은 열진공증착방식에 의해 corning glass-2948 위에 제작되었다. 이때 기판 홀더는 약 80°를 갖도록 하였으며, 두께는 N&K 박막 분석기(NKT 1200)를 이용하여 측정하였다. 약 5000 Å의 두께를 갖는 박막을 이용하였다. 광유기 및 측정을 위해 선형 편광된 He-Ne 레이저(λ=6328 Å, 최대파워 47.5mW/cm²)를 사용하였으며, 시료 표면에서의 광세기는 유기시 8.7mW/cm²이었다. 자체 제작한 저온장치와 온도 조절기(temperature controller)를 이용하여 온도를 77K부터 340K까지 조절하였다. 그림 1은 실험에 사용된 레이저, 편광기, 시편, 저온장치 및 검출기의 개략도이다.

1. 서 론

지금까지 비정질 칼코게나이드 박막에서 편광-광에 의해 나타나는 벡터적 광유기 현상(vectoral photo-induced phenomena)에 대한 근원을 밝히려는 많은 노력이 이루어져 왔다.^(1, 2) 편광 광기록 및 편광 홀로그래피 등에 이용하기 위해 연구되어 지는 이러한 벡터현상으로는 광학적으로 등방성이었던 시료가 광노출에 의해 이방성이 되는 광유기 이방성(photoinduced anisotropy), 편광-광의 노출에 따라 금속이 도핑되는 편광-광 도핑(polarization light doping) 및 회전편광-광에 의한 광유기 자이로트로피(photoinduced gyrotropy) 등이 있다.^(3, 4, 5)

광에너지 갭 이상의 비편광 광의 노출에 따라 발생하는 광흑화(photodarkening), 광 굴절률 변화(optical refraction changes) 등을 포함하는 스칼라 광유기 현상(scalar photoinduced phenomena)⁽⁶⁾은 박막의 유리질 천이온도(glass transition temperature : T_g) 이상의 온도에서 열처리하므로 소거될 수 있고 일부 칼코게나이드 박막의 경우 이러한 현상은 가역적으로 발생되며 Tanaka 등에 의한 이중전위우물(double potential well) 모델⁽⁷⁾이 가장 접근된 해석 방법으로 평가된다. 이에 비하여 벡터현상은 광에너지 갭 이상의 에너지를 가진 광원 및 그 이하의 에너지를 가진 광원에 의해서도 발생하며 그 근원은 많은 연구가들에 의해 제시되고 수정 보완되고 있으며 본 연구에서는 Fritzsche 등에 의해 제안된 intimate valence-alternation pairs(IVAPs) 모델⁽⁸⁾을 이용하여 벡터현상을 해석하였다.



1. 광원 2. 편광기 3. 시료 4. 진공용기 5. 로터리 펌프 6. 액화질소 주입구 7. 시편홀더 및 액화질소 Trap 8. 온도조절기 9. 검출기

그림 1. 저온 이색성 실험을 위한 시스템 개략도.

저온상태에서 시편과 투과광에 이슬이 끼는 것을 방지하기 위해 로터리 펌프를 이용하여 저온장치 내부를 ~10⁻² Torr 정도의 진공상태를 유지하였다. 선형 이색성의 유기 및 측정을 위해 사용된 편광기의 개략도를 그림 2에 보였다.

각각의 온도에서 각 편광방향에 대한 투과도를 측정하여 이색성의 정도를 나타내는 파라미터 D를 구하였다.

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

여기서, I_{||}과 I_⊥은 각각 유기광의 편광방향에 대해 수평 및 수직하게 투과된 빛의 세기를 나타낸다.

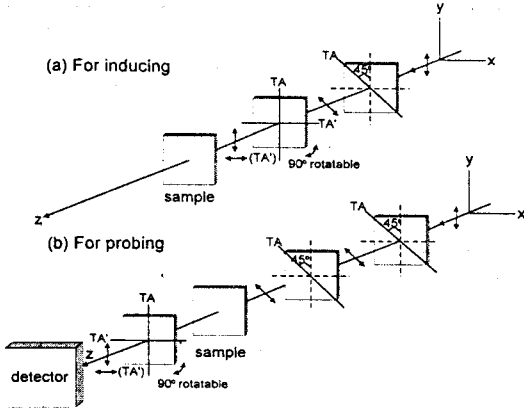


그림 2. 선형이색성 측정을 위한 편광기 배치도.

3. 결과 및 고찰

80°의 증착각도를 가지고 제작된 a-As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 박막은 약 65-71°의 columnar 구조를 갖는 것으로 평가되었다.⁽⁹⁾ 그림 3은 제작된 박막의 실온(300K) 및 약 197K에서 측정된 이색성의 생성 과정이고 그림 4는 실온 및 237K에서 이색성의 재 방향성(reorientation)을 측정할 때 그래프로 전형적인 이색성의 생성 및 재 방향성 과정⁽¹⁾과 유사한 그래프를 보였으나 그림에서 보는 바와 같이 이색성이 포화되는 점(D_{sat})이 실온에 비해 저온에서 훨씬 크게 나타났다. 이것은 광유기 이방성의 근원으로 평가되고 있는 IVAPs의 농도가 제작 과정에 의존⁽⁴⁾하며, D_{sat}란 편광 광에 의해 일정한 방향성을 가지려는 광학적 효과와 열에너지에 의해 무질서로 되려는 열적 효과와의 차에 의해 나타나는 값으로 판단되므로 온도가 감소함에 따라 광학적 효과가 우세하게 되고 따라서 그 만큼의 이색성은 증가하게 되는 것으로 고려할 수 있다.

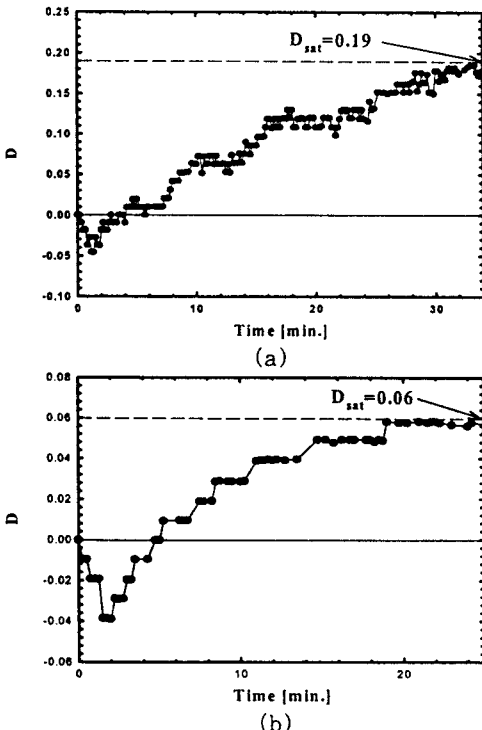


그림 3. 80°의 증착각도를 가지고 제작된 박막에서의 광유기 이색성의 생성특성: (a) 197K (b) 300K

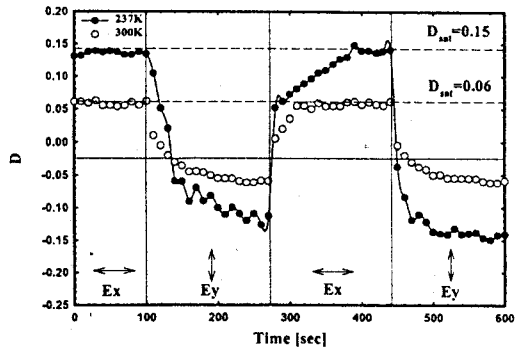


그림 4. 제작된 박막에서의 재방향 특성: ●은 237K, ○은 300K.

그림 5는 He-Ne 레이저 유기광의 편광방향에 대한 수평 및 수직 측정광의 투과도 세기의 온도 의존성이고 그림 6은 그림 5를 기초로 온도에 따른 포화이색성 D_{sat}를 나타낸 것으로 제작된 박막은 77K에서 포화시킨 후, 온도를 상승시키면서 약 10K 간격으로 측정할 결과이다.

그림 6에서 보는 바와 같이 온도가 상승됨에 따라 D_{sat}은 비선형적인 감소를 보였으며 약 250K까지는 아래와 같은 가우시안-식(Gaussian formula)으로 근사될 수 있다.

$$D_{sat}(T) = D_{sat}(77K) \exp\left(-\frac{(T-77)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2)$$

여기서, σ 는 표준편차(standard deviation)으로 최대 값-여기서는 77K에서의 D_{sat}(77)-이 e^{-1/2} 배되는 온도의 반치폭을 나타내며 $\sigma \approx 158K$ 로 평가되었다. 그림 5는 그림 6에서 나타난 이색성을 발생시키는 각 방향의 투과도 세기를 온도에 따라 나타낸 것이다. 또한, 약 335K의 온도에서 선형이색성은 완전히 사라졌다. 이것은 스칼라 현상이 T_g($\approx 511K$)⁽⁶⁾에서 사라지는 것을 고려할 때 약 176K 정도 낮은 온도에서 발생함을 알 수 있으며 80°로 증착된 a-As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 박막은 약 335K에서 광학적 효과와 열적 효과가 같은 크기로 발생하는 것으로 추측할 수 있다.

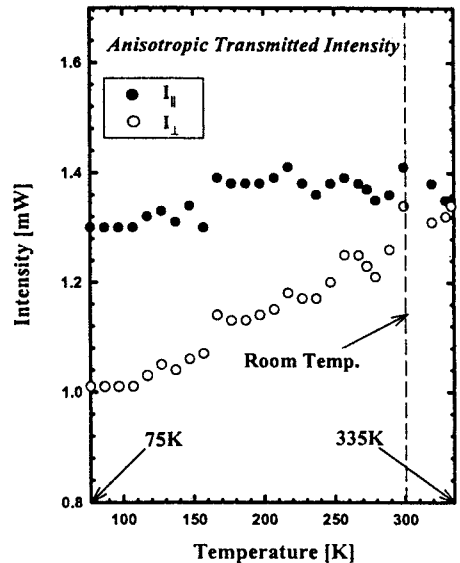


그림 5. 제작된 박막에서 유기광의 편광방향에 수직(I_⊥) 및 수평(I_∥)한 측정광 투과도 세기

※ 본 연구는 한국과학재단 '97 핵심전문연구비(과제 번호 : 971-0911-069-2)에 의해 수행되었습니다.

(참 고 문 헌)

[1] V. Lyubin, and M. Klebanov, "Photoinduced generation and reorientation of linear dichroism in AsSe glassy films", *Physical Review B*, 53, 18, pp. 11924-11926, 1996
 [2] V. K. Tikhomirov, and S. R. Elliott, "Vectorial and scalar photoinduced effects in chalcogenide glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, 198-200, pp. 669-674, 1996
 [3] H. Fritzsche, "optical anisotropies in chalcogenide glasses induced by band-gap light", *Physical Review B*, 52, 22, pp. 15854-15859, 1996
 [4] H. Y. Lee, S. H. Park, J. Y. Chun, and H. B. Chung, "A study on the photoinduced dichroism in amorphous chalcogenides as the function of deposition angle and annealing conditions", *Proceeding of the Autumn Symposium of KIEEME*, pp. 34-38, 1997
 [5] A. V. Kolobov, V. Lyubin, and V. K. Tikhomirov, "Polarized photodoping of As₂S₃ films by silver", *Philosophical Magazine Letters*, 65, 1, pp. 67-69, 1992
 [6] H. Y. Lee, S. H. Park, and H. B. Chung, "Photoinduced scalar phenomena according to thickness dependence of calcogenide As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ thin film", *J. KIEEME*, 10, 5, pp. 467-472, 1997
 [7] K. Tanaka, "Reversible photostructural change : mechanics, properties, and application", *J. Non-Cryst. Solids*, 35-36, pp. 1023-1034, 1980
 [8] M. Kastner, D. Adler, and H. Fritzsche, "Valence-alternation model for localized gap states in Lone-pair semiconductor", *Physical Review Letter*, 37, 22, pp. 1504-1507, 1976
 [9] S. R. Elliot, "Physics of amorphous materials", John Wiley & sons, New York, 1990, p. 10

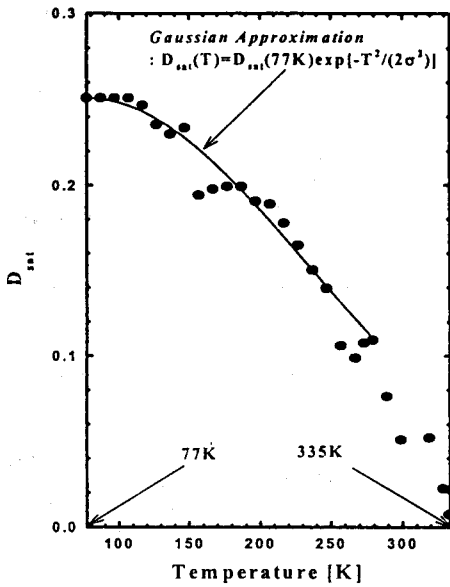


그림 6. 제작된 박막에서의 포화된 이색성 크기의 온도에 따른 변화

3. 결 론

앞선 연구에서 실온에서 증착각도를 80°로 하여 시료를 제작하였을 때의 포화 이색성은 0°로 증착하였을 경우보다 약 44%정도 포화 이색성이 증가하는 것을 관찰한 바 있다. 이것은 증착각도를 증가시키에 따라 광유기 이방성의 원인으로 판단되는 미소체적(micro volume)인 IVAPs가 증가하게 되어 이에 비례하여 포화 이색성이 증가하는 것으로 판단되었다.

이번 실험은 이러한 광유기 이방성의 원인이 바로 IVAPs들이라는 것을 더 명확히 밝히기 위한 실험중 하나로 저온에서의 이색성의 발생 및 재방향, 그리고 온도 상승에 따른 포화 이색성의 변화를 관찰하였다. 그 결과 77K에서의 포화 이색성은 실온에서의 약 4배 정도로 큰 값을 보이고 온도가 상승함에 따라 가우시안 근사를 거의 만족하며 감소함을 관찰하였다. 여기서 이색성이 포화된다는 것은 이 무질서한 상태로 돌아가는 IVAPs의 수와 방향성을 갖는 IVAPs의 수가 같아졌음을 의미한다. 실온에서는 제작시 처음부터 존재하는 비정질 박막 내부의 결함인 이 IVAPs들이 편광-광 노출에 의해 방향성을 갖게되었다가, 열 에너지에 의해 원래상태, 즉 무질서한 상태로 돌아가게 되지만, 77K나 저온에서는 열에너지에 의한 열적효과가 광학효과에 비하여 상대적으로 작아지므로 이 결함들이 다시 무질서한 상태로 돌아가지 않거나 소수의 결함만이 돌아가게 되므로 저온에서는 방향성을 갖는 결함의 수가 증가하게 된다.

따라서 저온에서는 포화 이색성이 증가하고 이러한 이색성의 재방향성도 나타난다. 반대로 온도가 상승함에 따라 방향성을 갖고있던 IVAPs들이 열 에너지에 의해 다시 무질서한 상태로 돌아가게 되어 어느 일정온도가 되면 완전히 이러한 방향성을 잃게되어 다시 무질서한 상태로 돌아가 이색성이 나타나지 않게 된다. 그러므로 박막에 기록된 이색성은 열처리에 의해서 소거시킬 수 있다. 현재 이 광유기 이방성의 근원을 명확히 하려는 연구가 본연구진에 의해 계속 진행 중에 있다.