

## 칼코게나이드 As-Ge-Se-S 박막에서 Ag와 Cu 광도핑에 의한 광유기 이방성

### Photoinduced anisotropy in the Ag and Cu photodoped chalcogenide As-Ge-Se-S thin films

박종화<sup>\*</sup>, 장선주<sup>\*</sup>, 박정일<sup>\*</sup>, 이영종<sup>\*\*</sup>, 정홍배<sup>\*</sup>

Jong-Hwa Park<sup>\*</sup>, Sun-Joo Jang<sup>\*</sup>, Jeong-il Park<sup>\*</sup>, Young-Jong Lee<sup>\*\*</sup>, Hong-Bay Chung<sup>\*</sup>

#### Abstract

We have investigated the photoinduced anisotropy in chalcogenide  $\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$  thin films, non-doped and photodoped by Ag and Cu. The films were exposed by the linearly polarized He-Ne laser light ( $\lambda = 632.8\text{nm}$ ). The Ag and Cu photodoping resulted in reducing the time of saturation photoinduced linearly dichroism. Also photoinduced linearly dichroism was increased up to maximum 184% by Ag photodoping and 138% by Cu photodoping, respectively. As the result of this study, the linearly dichroism can be interesting for different applications of photoinduced anisotropy. In addition, it will offer lots of information for the photodoping mechanism and analysis of chalcogenide thin film.

**Key Words(중요용어)** : Photoinduced anisotropy(광유기 이방성:PA), Ag photodoping(Ag 광도핑), Cu photodoping(Cu 광도핑), Linearly dichroism(선형 이색성), Reorientation of dichroism(이색성의 재방향성)

#### 1. 서 론

칼코게나이드 유리질은 광조사에 의해 구조적, 광학적, 전기적, 화학적 성질이 변할 수 있는 재료로써 많은 연구자들의 관심을 끌고 있다. 특히 칼코게나이드 유리질의 광유기 이방성(photoinduced anisotropy)현상은 광기록(optrical data recording), 편광홀로그라피(polarized holography), 자기집광(self-focusing of light beam), binary phase gratings(Damman grating) 등에 많은 흥미를 유발시키고 있으며 새로운 광전자 및 광통신 등의 분야에 응용되는 매우 중요한 현상이다.<sup>1,2)</sup> 이러한 광유기 현상은 유기광(inducing light)의 편광상태(polarization condition)

와 전자천이형태에 따라 스칼라 현상과 벡터현상으로 나눌 수 있다.<sup>3)</sup>

스칼라 현상은 일반적으로 유기광의 편광상태와 관계하지 않고, 단지 시편의 광에너지갭( $E_{op}$ ) 이상의 에너지를 갖는 광을 노출시 광흑화(photon darkening), 광굴절률 변화(photorefraction change), 금속의 광확산(photodiffusion of metal)등으로 나타나는 현상이다. 스칼라현상과 달리 벡터현상은 광의 편광상태에 따라 굴절률과 투과도가 이색성을 가지고 나타나는 것으로 미시적 관점에서의 마이크로볼륨 즉, IVAPs<sup>2)</sup>(intimate valence alternation pairs)가 광흡수를 달리함에 따라 광구조 변환이 국부적으로 발생하는 현상이며 이방성의 근원이 되는 IVAPs를 증가시킨다면 이색성의 크기를 크게 할 수 있으므로 벡터적 현상의 두드러진 증가를 기대할 수 있다. 이러한 벡터 현상은 이색성(dichroism)과 복굴절(birefringence)등으로 설명되는 광유기 이방성, 광유

\* 광운대학교 전자재료공학과

(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax: 02-943-3590)

E-mail : hbchung@daisy.kwangwoon.ac.kr)

\*\* 여주대학 전자공학과

기 자이로트로피(gyrotropy), 편광 광도핑(polarized photodoping) 등으로 나타난다.<sup>4,5,6)</sup> 특히, 칼코게나이드 박막 위에 Ag, Cu, In 등의 금속막을 형성시킨 후 광을 조사시키면 금속 원자 또는 이온이 박막 내로 도핑, 확산되어 구조적 변화와 이에 상응하는 물리적 화학적 변화를 일으키는 광도핑 현상<sup>7)</sup>은 광감도와 전기적, 광학적 변화의 정도(responsibility)를 매우 크게 해주는 것으로 보고되고 있으며 이러한 광도핑 메커니즘을 해석하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 광에 민감하고 우수한 광전도도를 갖는 As-Ge-Se-S 박막에 Ag, Cu층을 형성시킨 후 편광된 빛을 조사, 편광-광도핑 방법을 시도하여 현재까지 연구되어온 단일박막에 대한 벡터 현상과 비교분석을 함으로서, 이들의 광도핑 메커니즘과 칼코게나이드 박막의 해석에 대한 많은 정보를 제공하고자 한다. 특히, 본 연구에서는 벡터 현상인 광유기 이방성 현상과 편광-광도핑의 근원을 이해하는 연구의 방법으로 비정질 박막(a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>)에 대한 선형 이색성(linear dichroism)과 이들의 재방향성을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Sample 제작

순도 5N의 As, Ge, Se, S를 전자천평(Alsep.MEV-198A)을 사용하여 원자량 비 40 : 10 : 15 : 35를 갖도록 평량, 직경 10mm의 석영관에 약 2 × 10<sup>-5</sup>Torr로 진공 봉입, 전기로에서 220, 600, 870°C로 순차적으로 가열하여 벌크 시료를 제작하였다.

박막제작에 사용한 기판은 corning glass(#2948)이며 열전공증착방법을 사용하여 1 × 10<sup>-5</sup> Torr의 진공도에서 박막을 제작하였다. 이때 증착 속도는 비정질상의 재현성을 위하여 1~2Å/s로 유지하였고 두께 및 광학상수는 N&K Analyzer(NKT 1200)를 사용하여 측정하였다. 제작된 a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>, Ag, Cu 박막의 두께는 각각 1.1μm, 120Å, 150Å이었다.

### 2.2 광유기 이방성 측정

편광-광도핑에 의한 광유기 이방성현상 확인을 위해 단일박막(a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>)과 2중층박막(Ag/As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>, Cu/As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>)을 사용하여 선형 이색성(linear Dichroism)과 이색성의 재방향성(reorientation of dichroism)을 측정 비교 분석하였다. 그림 1은 선형 이색성 실험의 장치도이며 유기 광은 선형 편광된 He-Ne Laser(λ=6328Å)를 사용

하였고, 샘플표면에서의 유기광의 세기는 2.8mW/cm<sup>2</sup> 이었다. 각각의 샘플에서 각 편광 방향에 대한 투과도를 측정하여 이색성의 정도를 나타내는 파라미터 D를 구하였다.<sup>8)</sup>

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

여기서,  $I_{\parallel}$ 과  $I_{\perp}$ 은 각각 샘플을 투과한 광이 유기 광의 편광방향에 대해 수평 및 수직하게 투과된 빛의 세기를 나타낸다.

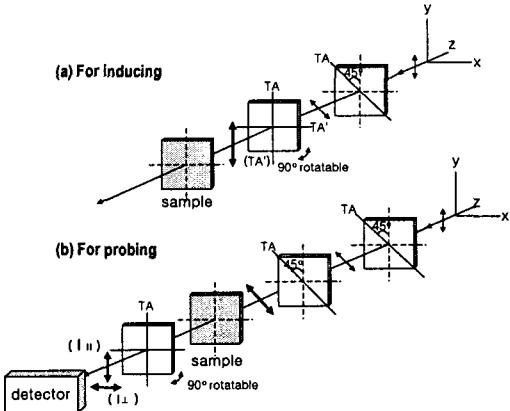


그림 1. 선형 이색성 측정을 위한 실험장치도.

## 3. 결과 및 고찰

광유기 이색성은 유기빔 조사시 유기광을 흡수하여 내부적으로 편광방향에 대한 유기광의 투과를 달리한다. 그림 2는 칼코게나이드 단일박막과 각각 Ag와 Cu의 2중층 박막을 사용하여 선형 이색성 (linearly dichroism) D를 측정한 결과이다.

그림 2(a)는 칼코게나이드 단일박막의 이색성을 나타내며, 포화 이색성의 값( $D_{sat}$ )은 약 8.7%를 나타났다. 그림 2(b)는 Cu/As-Ge-Se-S 박막의 이색성을 나타내며, 포화 이색성의 값( $D_{sat}$ )은 12%를 보여준다. 이는 Ag 편광-광도핑에 의한 포화이색성 보다는 낮은 값을 보이지만, 빠른 시간 내에 포화이색성 값을 나타내었다. 그림 2(c)에서 Ag/As-Ge-Se-S 박막의 포화이색성은 16%로 나타나며, 가장 높은 포화이색성 값을 보여준다. 단일박막의 경우보다 각각 Cu와 Ag의 2중층 박막의 경우에 12%와 16%로 약 1.4배와 1.8배로 증가하였다. 이러한 금속-칼코게나이드 2중층 박막의 포화 이색성 증가는 식(2)와 같은 단일박막에서 광생성 결합쌍과 Ag, Cu의 금속도핑으로 인한 식(3)과 같은 새로운 형태의 결합쌍인

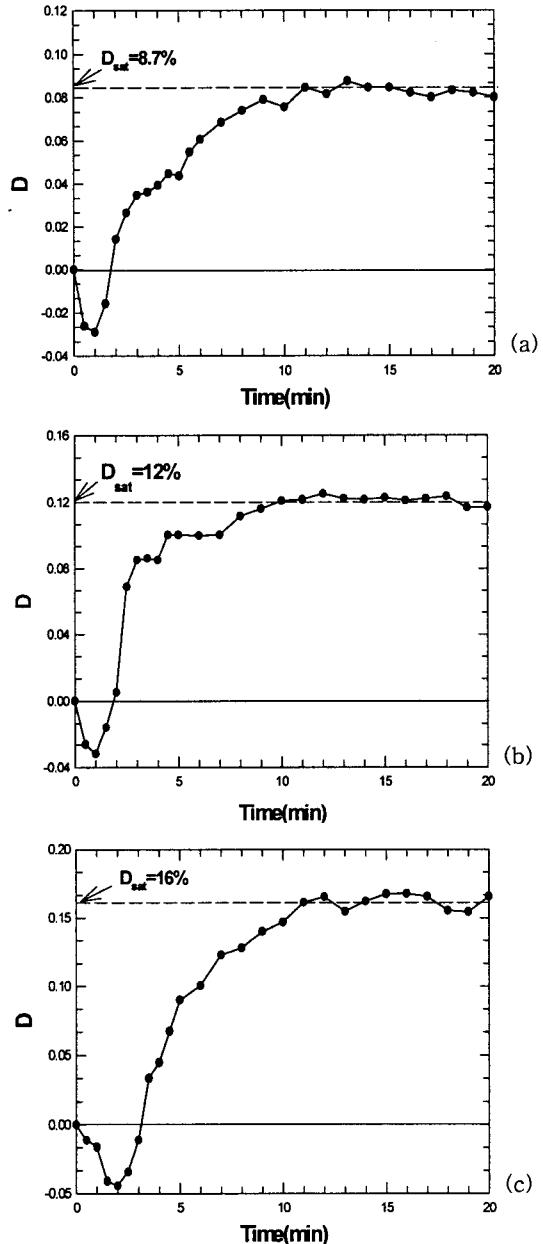
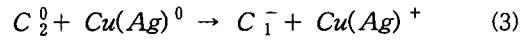


그림 2. 칼코게나이드 단일박막과 Ag, Cu 2중층 박막의 선형 이색성.

- (a) As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>
- (b) Cu/As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>
- (c) Ag/As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>

VAPs의 생성이 광학적 이방성을 증가시키는 원인으로 작용하여 편광방향에 따른 유기광의 특과도 차를 변화시킨 결과이다.<sup>9)</sup>



모든 박막에서 광조사 시간이 약 10분 이후 포화 이색성값을 나타내었으며, 각각의 박막에서 이색성 생성 초기부분에 음인 부분이 나타나는 것은 박막내부 및 박막계면에서 광굴절을 변화에 따른 동적 광간섭(dynamical light interference)으로 사료된다.<sup>10)</sup>

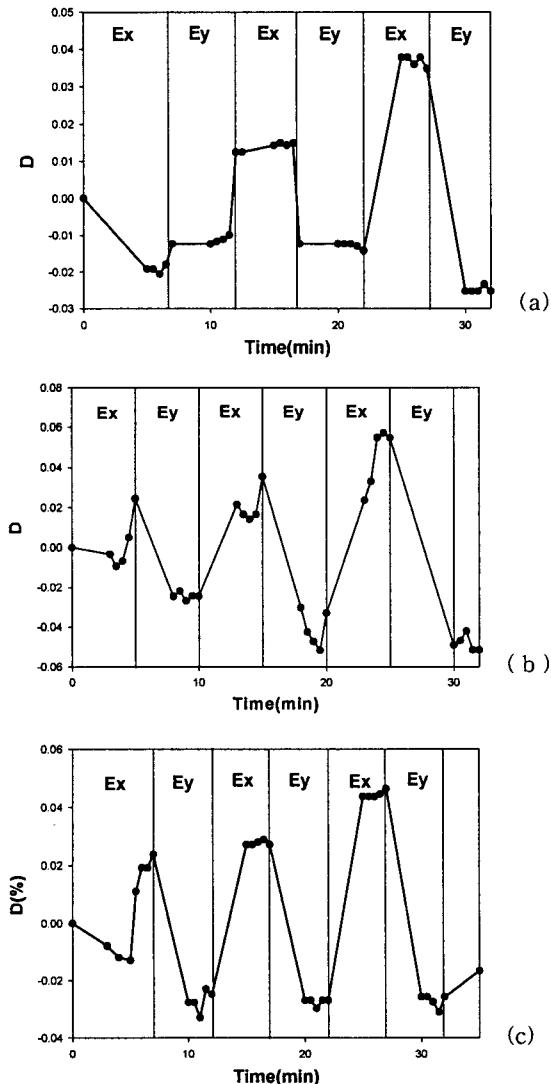


그림 3. 칼코게나이드 단일박막과 각각 Ag와 Cu의 2중층 박막의 선형 이색성(D) 재방향성

- (a) As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>
- (b) Cu/As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>
- (c) Ag/As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>

그림3은 칼코게나이드 단일박막과 각각 Ag와 Cu의 2중층 박막을 사용하여 선형 이색성(linearly dichroism) D의 재방향성을 측정한 결과이다. 이색성의 재방향성은 유기광을 수평과 수직으로 편광상태를 변화시켰을 경우 그 방향성을 변화하는 특성이다. 이색성의 방향성 크기는 광조사 시간이 증가함에 따라 계속 증가하는 것을 알 수 있다. 그림 3(a)의 칼코게나이드 단일박막에서 일정시간 이후인 약 20분 후에 재방향성 특성<sup>11)</sup>이 나타났으며, 그림 3(b)의 Cu/As-Ge-Se-S 2중층 박막에서는 5분 후에 재방향성 특성이 명확히 나타나고 있다.

또한, 그림 3(c)의 Ag/As-Ge-Se-S 2중층 박막에서도 광조사 시간 5분 후부터 재방향성이 나타났다. 단일박막에 비해 2중층박막인 경우에 재방향성과 이색성 크기 변화가 빠르게 일어나고 있는데 이는 시간이 지날수록 유기광이 증가함에 따라 금속의 편광-광도평으로 인한 칼코게나이드 박막 내부의 금속이온이 새로운 형태의 결합쌍인 VAPs를 증가시켜, 유기광의 편광방향에 쉽게 방향성 변화를 함으로써 일어나는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

우수한 광유기 현상을 갖는 칼코게나이드 박막에 각각 Ag와 Cu층을 형성시킨 후 편광된 빔을 조사, 편광-광도평 방법을 시도하여 칼코게나이드 단일박막과 광유기 이방성 현상을 비교 분석하여 보았다.

칼코게나이드 박막에 Ag와 Cu의 금속을 도핑한 각각의 박막은 단일 박막보다 138~184%의 이색성 증가를 나타내었으며, 이는 금속의 편광-광도평으로 광유기 이방성 현상을 증가시킬 수 있음을 말해주고 있다. 또한 유기광의 편광상태에 의존하여 금속이 광도평 하는 현상은 새로운 현상으로 광도평 메커니즘 해석에 중요한 방향성을 제시해 주고 있다.

금속 광도평으로 인한 명확한 이색성의 재방향성은 유기광의 편광방향을 바꿈에 따라 이색성이 양파음의 일정한 값으로 나타나므로, A/D 변환기와 필터를 추가하면 디지털 값으로 나타낼 수 있고, 새로운 형태의 광학적 기록 방식으로 응용될 수 있다고 사료된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2000-041-E00162)

#### 참고 문헌

- [1]. P. Rochon, J. Gosselin, Appl. Phys. Lett., Vol. 60(1), pp. 4-5, 1992
- [2]. V. K. Tikhomirov, S. R. Elliot, J. Phys. Condens. Matter, Vol. 7, pp. 1737, 1995
- [3]. H. Fritzsche, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 164-166, pp. 1169-1172, 1993
- [4]. H. Fritzsche, Physical Review B, 52, 22, pp.15854-15859, 1995
- [5]. H. Y. Lee, S. H. Park, J. Y. Chun, H. B. Chung, Proceeding of the Autumn Symposium of KIEEME, pp. 34-38, 1997
- [6]. A. V. Kolobov, V. Lyubin, V. K. Tikhomirov, philosophical Magazine Letters, 65, 1, pp. 11924-11926, 1996
- [7]. J. H. S. Rennie, S. R. Elliot, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 97-98, pp. 1239-1242, 1987
- [8]. H. Y. Lee, H. Y. Chun, H. B. Chung, KIEE'98, pp. 1252-1254, 1998
- [9]. H. Y. Lee, M. S. Kim, H. B. Chung, J. of KIEEME, Vol. 8, No. 4, pp. 472-477, 1995
- [10]. V. Lyubin, M. Klebanov, Phys. Rev. B, Vol. 53, pp. R11924-R11926, 1996
- [11]. H. Y. Lee, J. Y. Chun, C. H. Yeo, H. B. Chung, J. of Vac. Sci. Tech. A, 18, pp.485-491, 2000