

## Ag 편광 광도핑에 의한 칼코게나이드 박막의 광유기 이방성(PA)

### The photoinduced anisotropy(PA) by Ag polarized-photodoping in amorphous chalcogenide thin films

장선주\*, 여철호\*, 박정일\*, 이현용\*\*, 정홍배\*  
Sun-Joo Jang\*, Cheol-Ho Yeo\*, Jeong-il Park\*, Hyun-Yong Lee\*\*, Hong-Bay Chung\*

#### Abstract

It was known that chalcogenide glasses have the superior property of the photoinduced anisotropy(PA). In this study, we observed the phenomenon of Ag polarized-photodoping in chalcogenide  $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$  and the double-layer of Ag doped  $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$  thin film using the irradiation with the polarized He-Ne laser light. The Ag polarized-photodoping results in reducing the time of saturation anisotropy and increasing the sensitivity of linearly anisotropy intensity, up to maximum 220%. The Ag polarized-photodoping shows improvement of the photoinduced anisotropy property, in polarized photodoping of the chalcogenide thin film. 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 polarized-photodoping (Ag편광-광도핑), Linear dichroism (선형 이색성).

#### 1. 서 론

현재까지 칼코게나이드 유리질에서 구조적인 유연성(structural flexibility)과 독특한 전자배치로 인하여 여러 가지 형태의 광유기 현상(photoinduced phenomena: PA)이 나타난다고 알려져 왔다. 광유기 특성은 유기광(inducing light)의 편광상태(polarization condition)와 전자천이형태에 따라 스칼라 현상과 벡터현상으로 나눌 수 있다.<sup>1)</sup>

스칼라 현상은 일반적으로 유기광의 편광상태와 관계하지 않고, 단지 시편의 광에너지갭( $E_{op}$ ) 이상의

에너지를 갖는 광을 노출시 나타나는 현상으로 이러한 현상에는 광흑화 현상(photodarkening), 광굴절률 변화현상(photorefractive change)과 금속의 광확산(photodiffusion of metal)등이 있다. 스칼라현상과 달리 벡터현상은 광의 편광상태에 따라 굴절률과 투과도가 이색성을 가지고 나타나는 현상으로 미시적 관점에서의 마이크로볼륨 즉, IVAPs<sup>2)</sup>(intimate valence alternation pairs)가 광흡수를 달리함에 따라 광구조 변환이 국부적으로 발생하는 현상으로 이방성의 근원이 되는 IVAPs를 증가시킨다면 이색성의 크기를 크게 할 수 있으므로 벡터적 현상의 두드러진 증가를 기대할 수 있다. 편광 광기록 및 편광 홀로그래피 등에 연구되는 이러한 벡터 현상으로는 광학적으로 등방성 이었던 시료가 광노출에 의해 이방이 되는 광유기 이방성(PA), 편광-광의 노출에 따라 금속이 도핑 되는 편광-광 도핑(polarization light doping)과 회전편광-광에 의한 광유기 자이로트로피(photoinduced gyrotropy)등이

\* : 광운대학교 전자재료공학과  
(서울시 노원구 월계동 447-1 , Fax: 02-943-3590  
E-mail : hbchung@daisy.kwangwoon.ac.kr)

\*\* : 동북대학교 금속재료연구소  
2000년 1월 12일 접수, 2000년 5월 11일 심사완료

있다.<sup>3,4,5)</sup> 또한 칼코게나이드 박막 위에 금속막을 형성시킨 후 광을 조사하면 금속 원자 또는 이온이 박막 내로 도핑, 확산되는 물리적 화학적 변화를 일으킨다. 이러한 비정질 칼코게나이드 박막에서 편광-광에 의해 나타나는 벡터적 광유기현상(vectoral photo-induced phenomena)에 대한 근원을 밝히려는 많은 노력들이 이루어져 왔다.<sup>6,7)</sup> 따라서 본 연구에서는 칼코게나이드 박막에 편광된 빛을 조사하고 편광-광도핑 방법을 시도하여 현재까지 연구되어온 단일박막에 대한 벡터현상과 비교분석을 하므로써, 이들의 광도핑 메커니즘과 칼코게나이드 박막의 해석에 대한 많은 정보를 제공하고자 한다.

특히, 본 연구에서는 벡터 현상인 광유기 이방성 현상과 처음으로 시도되는 편광-광 도핑의 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. 실험방법

순도 5N의 As, Ge, Se, S를 원자량 비 40 : 10 : 15 : 35를 갖도록 평광, 직경 10mm의 석영관에 약 2×10<sup>-5</sup> Torr로 진공 봉입, 전기로에서 220, 600, 870℃로 순차적으로 가열하여 벌크 시료를 제작하였다. 박막은 coming glass와 Si 기판 위에 열진공 증착방법을 사용하여 1.1μm의 두께를 갖도록 제작한 박막과 이들 박막 위에 Ag를 같은 방법으로 약 100 Å 두께로 증착한 2중층 박막을 제작하였다. 이때 증착 속도는 비정질상의 재현성을 위하여 각각 2Å/s와 1Å/s로 유지하였고 두께 및 광학상수는 N&K Analyzer(NKT 1200)를 사용하여 측정하였다.

편광-광 도핑 현상 확인은 Si 기판에 제작된 2중층 박막과 AES 측정을 통해서 확인하였고, 선형 이색성 실험은 coming glass 기판에 제작된 단층(a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>)과 2중층(a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub>-Ag)을 사용하여 확인하였다. 그림 1은 선형 이색성 실험의 장치도이며 유기광은 선형 편광된 He-Ne Laser(λ=6328Å)를 사용하였으며 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>

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

여기서, I<sub>||</sub>과 I<sub>⊥</sub>은 각각 샘플을 투과한 광이 유기

광의 편광방향에 대해 수평 및 수직하게 투과된 빛의 세기를 나타낸다.

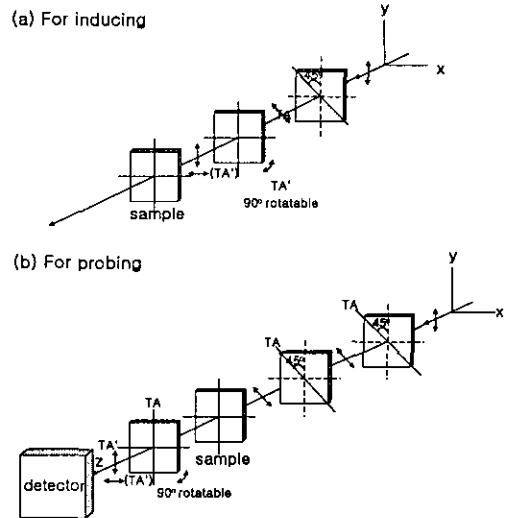


그림 1. 선형 이색성 측정을 위한 실험장치도.  
Fig. 1. The schematic arrangement to estimate linear dichroism.

3. 결과 및 고찰

비정질 칼코게나이드 박막 2중층에서 일반적으로 편광-광 도핑 현상은 편광된 유기광을 조사함으로써 Ag이온 또는 중성원자가 칼코게나이드 박막 내부의 도핑영역과 도핑 되지 않은 영역의 경계면에서 확산에 의한 유입으로 설명하고 있다.<sup>9)</sup>

그림 2는 편광된 He-Ne 레이저로 조사전과 조사 후의 2중층 박막의 AES 분석 결과를 나타내고 있다. 편광된 He-Ne 레이저의 조사시간은 각각 1분과 5분으로 하였다. AES 분석 결과, 그림 2(a)의 조사 전 박막내부에서 Ag피크가 관찰되는데 이는 진공 열증착시 발생된 빛에 의한 결과로 농도값에 비해 매우 작은 값을 나타내었다. 또한 그림 2(b)와 (c)는 각각 1분과 5분 동안 조사한 것으로 조사시간이 증가함에 따라 조사 전에 비해서 유기광에 의해 Ag가 Si기판의 경계까지 빠르게 도핑됨을 확인 할 수 있었다. 또한 유기광에 의해 칼코게나이드와 Si의 경계면에서 다량의 Ag가 확인되고 있다. 이러한 현상은 칼코게나이드 박막과 Ag사이의 도핑영역이 편광된 유기광에 의해 Ag원자나 이온이 Si기판 경계까

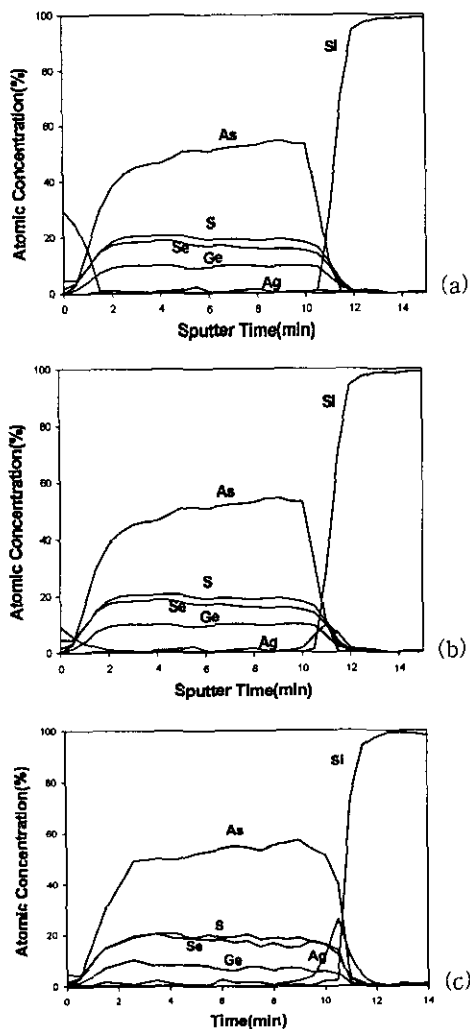


그림2. He-Ne 레이저를 조사전(a)과 각각 1분 조사후(b)와 5분 조사후(c)에 Ag도핑된 박막의 AES 분석결과

Fig. 2. AES depth profile for before exposure(a), 1min (b) and 5min exposure(c). in  $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}Ag$  thin film by linearly polarized He-Ne laser

지 빠르게 확산되고 이때 Ag가 칼코게나이드와 Si의 경계면에서 다량 유입되고 있음을 확인 할 수 있다. 이와 같은 편광된 He-Ne 레이저 조사에 의한 Ag의 편광-광도용으로 인하여 비정질 박막의 구조적 변화를 유발하여, 칼코게나이드 박막에서의 이방성의 근원이 되는 VAPs의 인위적 증가를 일으킨

다.<sup>10)</sup>

그림 3은 칼코게나이드 단일막과 Ag의 2중층 박막에서 편광-광유기의 시간에 따른 투과도를 나타내고 있다. 그림 3(a)의 단일막은 유기광에 의해 이들의 투과도 변화량이 2%정도로 매우 적지만, 그림 3(b)에서처럼 2중층 박막의 경우는 유기광에 의해 이들의 투과도 변화가 10%정도로 크게 변하는 것을 확인 할 수 있다. 여기서 2중층 박막은 초기 Ag층의 빛의 산란 효과에 의해 He-Ne 레이저(633nm)의 파장영역에서 광투과도가 50%정도 낮기 때문에 단일박막보다 투과도 값은 작게 나타난다. 시간이 지남에 따라 유기되는 빛의 양이 많아지면서 2중층 박막의 Ag가 유기광의 광 에너지를 흡수하여 박막 내부로 도핑되며 표면의 Ag가 박막내부에서 재배치하게되며, Ag이온의 재배치과정에서 Ag이온과 칼코게나이드 결합이 발생하여 새로운 형태의 VAPs가 형성되어 투과도가 점점 증가되게 된다.<sup>10)</sup>

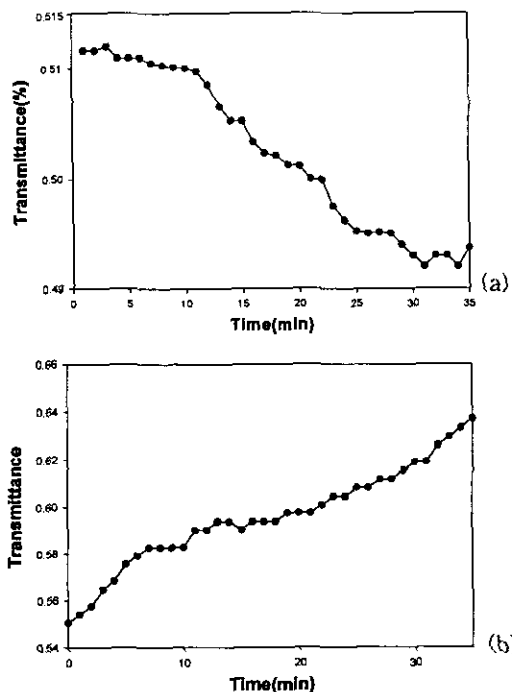


그림 3. 단일막과 2중층 박막의 편광-광유기의 시간에 따른 투과도

Fig. 3. Kinetics of transmission change in  $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ (a) &  $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}Ag$ (b) thin film by linearly polarized He-Ne laser

그림 4는 칼코게나이드 단일막과 2중층막을 사용하여 선형 이색성(linear-dichroism) D를 측정된 결과이다. 칼코게나이드의 특이한 특성으로 편광된 유기빔을 조사하면 이들은 유기광을 흡수하고 내부적으로 편광방향에 대해 유기광의 투과를 달리하게 된다. 단일막의 경우 포화 이색성의 값(Dsat)이 약 8.7%를 유지하였다. 또한 2중층 박막의 경우는 포화 이색성의 값(Dsat)이 약 19.3%로 약 2배 이상 증가하였다. 이것은 Ag의 도핑으로 인하여 칼코게나이드 박막에서 Ag이온에 의해 형성된 새로운 VAPs가 편광방향에 따른 유기광의 투과도 차를 변화시킨 결과이다. 또 조사시간 12분 이후의 이색성의 감소 원인의 규명은 계속 진행 중에 있다.

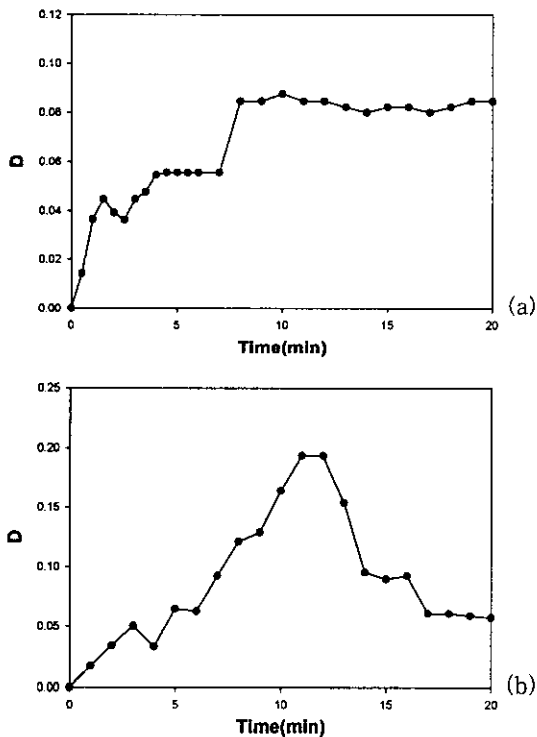


그림 4. (a)칼코게나이드 단일막, (b)칼코게나이드와 Ag의 2중층 박막의 선형 이색성.

Fig. 4. Kinetics of linear dichroism generation in  $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$  thin film(a),  $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}+Ag$  thin film(b).

그림 5는 칼코게나이드 단일막과 2중층 박막을 사용하여 선형 이색성(linear-dichroism) D의 재방향성을 측정된 결과이다. 재방향성은 칼코게나이드

에서 벡터 현상을 규명하는 현상으로 각각의 유기광을 수평과 수직 편광으로 유기 하였을 때 이들의 이색성의 크기는 변하지 않고 그 방향성을 변화하는 특성이다. 그림 5(a)의 칼코게나이드 단일막에서 일정시간 이후인 약 20분 후에서 재방향성 특성을 명확히 확인할 수 있다.<sup>11),12)</sup> 그림 5(b)의 Ag와 칼코게나이드 2중층인 박막에서는 처음부터 재방향성이 나타남을 알 수 있으며, 시간이 경과함에 따라서 그 크기도 증가함을 알 수 있다. 이것은 Ag의 편광-광도핑으로 인하여 유기광이 증가함에 따라서 도핑된 박막내부의 Ag이온에 의해서 Ag이온이 유기된 편광빔에 따라 쉽게 방향성 변화를 시도되며 재방향성 특성이 더욱 빠르게 향상됨을 보인다. 그림 5(b)에서 Ag를 포함한 2중층 박막이 재방향성 특성을 갖는 것으로 볼 때 Ag 편광-광도핑 현상이 이전의 광도핑 현상과는 다른 것으로 Ag가 유기광의 편광빔에 의존하여 도핑되며, 이것은 Ag 도핑 메커니즘 해석에 중요한 현상으로 여겨진다.

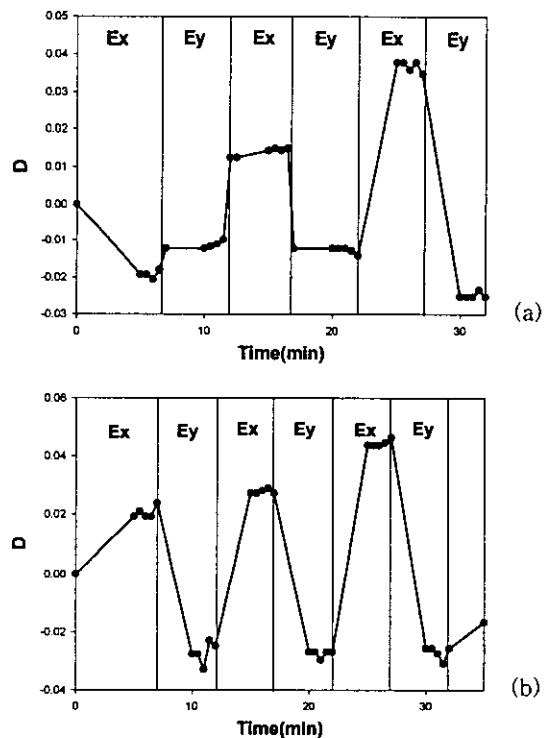


그림 5. 칼코게나이드 (a)단일막과 (b)2중층막의 선형 이색성(D)의 재방향성

Fig. 5. Kinetics of dichroism generation and reorientation in  $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$  thin film(a),  $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}+Ag$  thin film(b).

#### 4. 결 론

이상의 결과는 우수한 광유기 이방성 특성을 갖는 칼코게나이드 박막에서 Ag의 편광-광도핑에 의해 이들의 이방성 현상을 극대화할 수 있음을 확인하였다.

Ag가 포함된 2중층 박막의 경우 기존의 박막보다 이색성이 최대 220%까지 증가되었다. 또한 Ag가 포함된 2중층 박막에서 재방향성 관찰을 통해서 백터적 현상을 파악 할 수 있었다. 이러한 Ag 편광-광도핑 현상은 편광방향에 의존하는 특성을 보이며, 칼코게나이드 박막내 구조적 변화를 유발하여 이색성을 증가시키며, 이전의 광도핑 메커니즘 해석에 대해 새로운 연구 방향을 제시할 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] H. Fritzsche, "The origin of photo-induced optical anisotropies in chalcogenide glasses" *J. Non-Cryst. Solids*, 164-166, pp.1169-1172, 1993
- [2] M. Kastner, D.Adler & H. Fritzsche, "Valence-Alternation Model for Localized gap states in lone-pair semiconductors" *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 37, pp.1504-1296, 1976
- [3] H. Fritzsche, "Optical anisotropies in chalcogenide glasses induced by band-gap light" *Physical Review B*, 52, 22, pp. 15854-15859, 1995
- [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 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films by silver" *Philosophical Magazine Letters*, 65, 1, pp. 67-69, 1992
- [6] 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
- [7] 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
- [8] H. Y. Lee, J. Y. Chun, and H. B. Chung, "Low temperature characteristics of linear dichroism in columnar structural a-As<sub>40</sub>Ge<sub>10</sub>Se<sub>15</sub>S<sub>35</sub> thin films" *Proceeding of the Summer Symposium of KIEE'98*, pp. 1252-1254 July, 1998
- [9] A. V. Kolobov, S. R. Elliott, "On the mechanism of photodoping in vitreous chalcogenides" *Philosophical Magazine B*, Vol. 61, No. 5, 859-865, 1990
- [10] H. Y. Lee, M. S. Kim, and H. B. Chung, "The analysis of Ag doping mechanism by photo-exposure" *J. of KIEEME*, Vol. 8, No. 4, pp.472-477, 1995
- [11] H. Y. Lee, S. H. Park, J. Y. Chun, C. H. Yeo, and H. B. Chung, "Relaxation Characteristics of Polarization-Photoinduced Dichroism in Amorphous Chalcogenide Thin Film" *Proceeding of the Spring Symposium of KIEE'98*, pp.7-10, May, 1998
- [12] H. Y. Lee, J. Y. Chun, C. H. Yeo, and H. B. Chung, "Photoinduced dichroism and its low-temperature characteristics in obliquely deposited amorphous As-Ge-Se-S thin films" *J. of Vac. Sci. Tech. A*, 18, pp.485-491, 2000