

칼코게나이드 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막에서 두께에 따른 광유기 스칼라 현상

10-5-8

Photo-Induced Scalar Phenomena according to Thickness Dependence of Chalcogenide $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ Thin Film

이현용*, 박수호*, 정홍배*

(Hyun-Yong Lee, Soo-Ho Park, Hong-Bay Chung)

Abstract

In this study, we investigated the thickness dependence of thermal bleaching(TB) effect as well as photo-induced scalar phenomena, such as photodarkening(PD) effect and photorefractive(PR) change, in chalcogenide $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ thin films. We found that when these films were exposed for 15 minutes using blue-pass filtered Hg lamp($\sim 4300\text{\AA}$) after annealing for 30 minutes around the glass transition temperature $T_g(200^\circ\text{C})$, the refractive index change (Δn) was varied up to 0.02~0.46 according to each thickness conditions and the optical energy gap (ΔE_{op}) was shifted to a longer wavelength of approximately 0.67eV, especially for 1000 \AA -thickness. Also, the TB and PD effects have been understood by the results related to optical absorption characteristics. The TB effect could be estimated as increasing the stabilization of amorphous chalcogenide films since absorption slope of extended regions(U) was not changed by annealing. On the other hand, the PD effect could be understood as due to the enhancement of disorder since U and the slope of Urbach's tail($1/F$) around an absorption edge were decreased by exposing.

Key Words(중요용어) : scalar phenomena(스칼라 현상), photodarkening(PD; 광흑화), thermal bleaching(TB; 열표백화), photorefractive(PR) change(광굴절률 변화), optical energy gap change (광 에너지갭 변화량), Urbach's tail(울바크 꼬리)

1. 서 론

현재까지 칼코게나이드 유리질에서 구조적인 유연성과 독특한 전자배치로 인하여 여러 가지 형태의 광유기 현상이 나타난다고 알려져왔다. 이러한 현상은 비정질고체중에서 넓은 범위의 모든 칼코게나이드 유리질에서 나타나므로 칼코게나이드 유리질고체를 광-편광에 민감한 고체라고도 한다¹⁾.

이러한 광유기현상중에서 가장 잘 알려진 현상으로는 광흑화(photodarkening; PD)와 이에 관련된 광굴절률 변화로서 이러한 현상들은 칼코게나이드 유리질에 광을 조사할 때 나타난다. 일부 칼코게나이드 유리질 박막에 광을 조사하면 광흡수단이 장파장 쪽으로 이동하게 되어 굴절률이 증가

하고 이러한 변형은 유리질 천이온도 부근에서의 열처리에 의한 열표백화(thermal bleaching; TB)에 의해 원래의 상태로 회복되는 가역적 광특성을 관찰할 수 있다²⁾. 일반적으로 칼코게나이드 유리질에서는 내부의 불규칙한 구조로 인하여 광학적으로 등방성이 된다는 것이 변하지않는 정설로 생각되어 광소자로서의 응용에 많은 제한을 가져와 연구가 별로 이루어져 오지 않았는데, 최근에 몇몇 연구가에 의해 선형 편광광을 시편에 조사하면 광유기 이방성이 나타난다고 보고한 후 광부품 및 소자로서의 응용면에 가능성이 나타나면서 새로이 칼코게나이드 유리질에서 광학적 비등방성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{3,4)}.

이러한 칼코게나이드 유리질 박막에서 나타나는 광유기 현상은 오랫동안 광전자 분야에 관련된 소자에 응용하기 위하여 많은 연구가들의 관심을 끌

* : 광운대학교 전자재료공학과, 신기술연구소
접수일자 : 1997년 3월 3일
심사완료 : 1997년 4월 21일

어왔으며, 절대적이든 아니든간에 현재까지 얻어진 실험 결과로부터 분류하면 유기광의 편광상태와 전자전이 형태에 따라 스칼라적인 현상과 벡터적인 현상으로 나눌 수 있다⁶⁾. 스칼라적인 현상으로는 앞서 설명한 광흑화, 광굴절률 변화 이외에 급속의 광화산등이 있으며, 이러한 스칼라적인 현상은 직접 전자전이에 따라 대부분 내부원자적인 결합 시스템의 형태적인 결합인 VAP(valence alternation pairs) 광구조변환의 형태로 해석되어 왔다⁶⁾. 이 스칼라적 현상과는 다르게 벡터적인 현상으로는 광유기 이방성, 광유기 자이로트로피, 편광 광-도핑현상 등이 있으며, 간접 전자전이 형태를 가지고 있어 이러한 현상을 해석하기에는 아직 규명되지 않은 초기단계에 있다⁷⁾. 이러한 스칼라 및 벡터 현상은 시료의 두께, 노출광의 편광상태와 파장등에 따라 민감한 반응을 나타낸다. 즉, 일차적으로 내부결함밀도와 그 결합의 광에 대한 감도에 비례하는 특성을 갖는다.

따라서 본 연구에서는 칼코게나이드 유리질에서 최근 연구가 되고 있는 벡터적 현상인 광유기 이방성을 연구하기 위하여, 그동안 본 연구진이 연구를 진행해온 As-Ge-Se-S계 칼코게나이드 물질중 구조적, 광학적으로 비교적 안정된 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 유리질을 택하여 박막을 형성하고, 광유기 현상 연구의 첫 번째 단계로서 스칼라 현상인 광흑화, 열표백화 및 광굴절률 변화등의 박막 두께 의존성을 고찰하여 칼코게나이드 유리질의 광유기 변화를 해석하고자 한다.

2. 실험

5N의 순도를 갖는 시료를 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 의 원자량비를 갖도록 전자천평을 이용하여 0.1mg까지 정확히 평량하여 직경 12mm의 석영관에 2×10^{-5} Torr로 진공봉입하였다. 이때 각시료의 산화막은 도치로 가열하여 제거하였다. 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. 제작된 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 벌크로부터 2×10^{-5} Torr의 진공도에서 열증착기를 이용하여 0.1, 0.5, 0.75, 1[μ m]의 두께로 박막을 제작하였다. 이때 증착속도는 구조적으로 균일한 비정질상을 얻기위해 비교적 낮은 속도인 5~10Å/s를 유지하였으며 두께는 결정감지기로 감지케하였다. 기판은 코닝 유리를 이용하고

다단계 세척후 사용하였다.

제작된 시편의 광노출은 푸른색 통과 필터의 수는 램프(~4300Å)로 15분동안 조사시켰고, 이 때 빛의 세기는 표면에서 광전력미터로 측정된 결과 0.45mW/cm²였으며, 이는 약 8.8×10^{18} photons/cm²의 노출을 의미한다. 또한, 열처리는 천이온도 부근인 200℃에서 10, 30분 동안 처리하였다. 각 시편의 광학적 기본특성은 n&k Analyzer(NKT1200)를 이용하여 굴절율, 소광계수등을 측정하고, 계산식에 의해 흡수계수(α) 및 광 에너지갭을 얻었으며 실험과정을 나타내면 그림1과 같다.

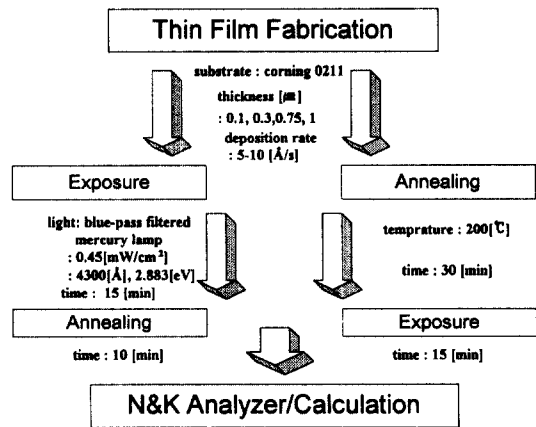


그림 1. 실험과정 흐름도

Fig. 1. Flow-chart of experiment procedure

3. 결과 및 고찰

표1은 스칼라 현상이 안정되게 일어나는 처리조건을 찾기 위하여 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 조성의 처리조건 및 두께에 따른 광 에너지갭 변화량(ΔE)을 나타낸 것이다. 사선으로 표시된 부분은 ΔE 가 광노출시 광흑화 현상이 일어나지 않은 것을 나타낸다. 표1에서 보는바와 같이 초기 열처리(30분)후 광노출(15분)시 각각에 대해 열표백화 현상과 광흑화 현상이 전체 두께 범위에 대해 비교적 크게 발생됨을 알 수 있다.

특히, 1000Å 두께의 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막은 열처리시, 광노출시 각각 ΔE 가 0.55eV, -0.67eV까지 크게 변화였다.

그림2는 두께가 1000Å인 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막의 에너지갭 변화량이 다른 두께에서 보다 크게 나온 원인을 해석하기 위해 증착직후 박막의 두께에 따른 흡수계수 변화를 나타내었다. 3000Å~10000Å

표 1. As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 박막의 처리조건 및 두께에 따른 광 에너지갭(E_{op}) 변화 (ΔE=②-①)

Table 1. The optical energy gap(E_{op}) variations of As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ thin films according to the treatment conditions and the thicknesses (ΔE=②-①)

[eV]	조성	처리조건 (①→②)	thickness[Å]			
			1000	5000	7500	10000
ΔE		as-deposited→e(15)	0.12	-0.1	-0.04	-0.06
		e(15)→a(10)	0.4	0.14	0.14	0.12

· e(number) : exposing(minute)
 · a(number) : annealing(minute)
 * ΔE: 열처리시 '+' → thermalbleaching
 광노출시 '-' → photodarkening

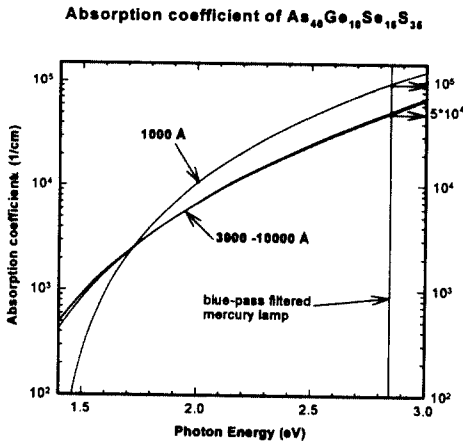


그림 2. 증착직후 As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 박막의 두께에 따른 흡수계수 변화

Fig. 2. The variation of absorption coefficients as a function of thickness of as-deposited As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅

두께의 박막의 흡수계수는 광에너지에 대하여 동일한 의존성을 보이는 반면, 1000Å의 박막의 경우는 광에너지가 1.75eV이상의 범위에 대해 상대적으로 높은 흡수계수를 보였다. 일반적으로 입사광세기 I₀에 대해 박막내에서 투과광세기 변화 I(x)는 $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$ 근사¹⁰⁾시킬수 있으며, 이때 x박막표면으로 부터의 깊이를 나타낸다. 여기서 흡수계수 α는 물리적으로 입사광세기가 0.37배로 되는 깊이의 역수를 의미한다.

그림2에서 보는 바와 같이 입사광인 푸른색 통

과 필터 수는 램프를 노출시 1000Å과 3000Å이상의 두께에 대해 흡수계수가 각각 10⁵, 5×10⁴cm⁻¹임을 알 수 있다. 따라서, 1000Å 두께의 시료의 경우 박막 전체에 대해 비교적 균일한 광자를 흡수하는 반면, 3000Å이상의 두께 시료는 박막 두께 전체가 노출광에 충분한 반응을 하지 못한 것으로 판단할 수 있다. 또한, 1000Å의 매우 얇은 박막의 경우 후막의 경우에 비해 상대적인 결함 상태밀도가 큰 것도 원인으로 작용된 것으로 판단할 수 있다.

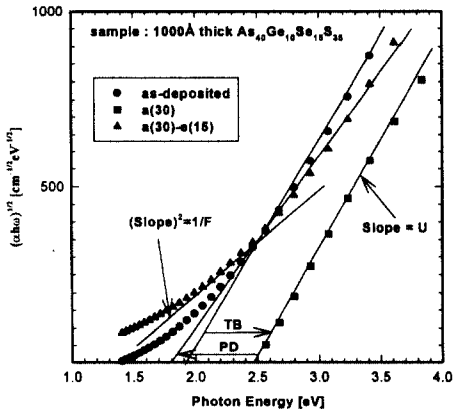
비정질 칼코게나이드 물질들은 광학적 에너지갭 또는 흡수단 이하의 낮은 에너지에 대해 지수함수적인 흡수 꼬리인 Urbach 꼬리를 보이며⁸⁾ Urbach 꼬리 부근에서의 흡수 특성은 다음식으로 정의 된다⁹⁾.

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

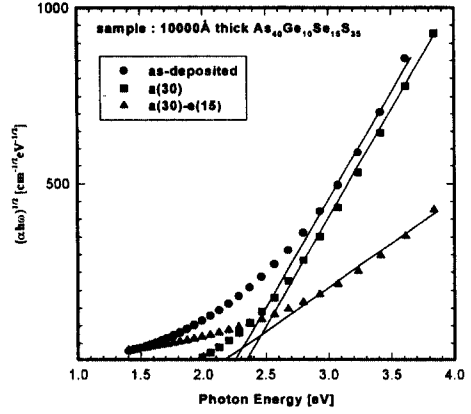
여기서 α₀는 상수이고, 1/F는 Urbach 꼬리의 기울기이다. 비정질 칼코게나이드의 경우, Urbach 꼬리의 기울기 1/F는 구조적 무질서도에 의한 전자-포논결합과 관련되며 이 무질서도의 증가는 이 기울기의 감소를 동반한다. 또한, 광 에너지갭 보다 높은 에너지에 대해서는 (αħω)가 (ħω - E_{op})²에 비례하는 특성을 보인다. 따라서 광 에너지에 대한 (αħω)^{1/2}의 그래프를 외삽하여 광 에너지갭을 얻을 수 있고, 그 결과는 그림3과 같다.

그림3은 두께에 따라 증착직후, 열처리시, 열처리후 광노출시의 광 에너지갭을 보여준다. 모든 두께에서 열처리시 광 에너지갭이 증가하는 표백화 현상이 나타났고, 후속된 광노출시 광 에너지갭이 줄어드는 광흑화 현상이 나타났으며, 이러한 광 에너지갭 변화량 ΔE는 표1에 보였다. 또한 3000Å 이상 두께를 갖는 증착직후 박막(●)의 광 에너지갭은 약 2.25eV인 반면, 1000Å 두께의 경우 약 1.9eV로 나타났다. 앞에서 말한 흡수 특성 측면에서 그림3을 해석하면, 증착직후 박막의 초기열처리(■)시 광 에너지갭 이상의 높은 에너지에서의 흡수기울기 U는 거의 변화가 없이 안정화를 이루었으나, 후속된 광노출(▲)에 따른 광흑화 현상이 발생하면서 흡수단은 장파장으로 이동하였고 동시에 흡수기울기 U의 급격한 감소와 더불어 무질서도의 증가 즉, Urbach 꼬리의 기울기 1/F의 감소를 볼 수 있었다.

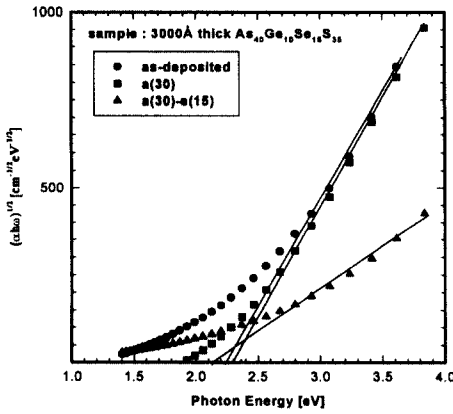
그림4는 증착직후 박막의 흡수단 부근에서 측정된 As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 시료의 굴절율의 두께 의존성을 나타내었다.



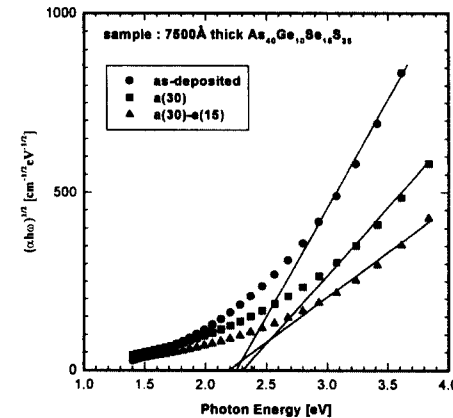
(a) 1000 Å



(d) 10000 Å



(b) 3000 Å



(c) 7500 Å

그림 3. 열처리후 광노출시 광 에너지갭의 두께의 존성
※a(number)=열처리(분), e(number)=노출(분)

Fig. 3. Thickness dependence of optical energy gap by exposing after annealing
※a(number)=annealing(minute)
e(number)=exposing(minute)

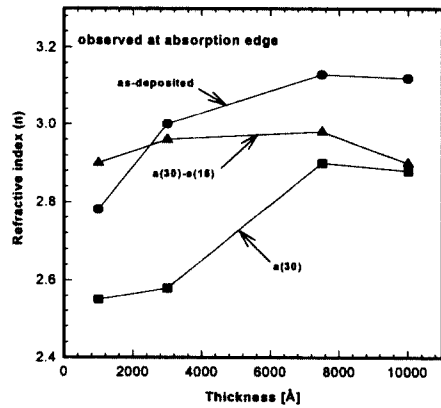


그림 4. 흡수단 부근 파장에서 측정된 굴절율의 두께의존성 ※a(number)=열처리(분), e(number)=노출(분)

Fig. 4. Thickness dependence of refractive index(n) observed around the absorption edge
※a(number)=annealing(minute)
e(number)=exposing(minute)

증착직후 박막의 굴절율은 두께에 따라 상당한 차이를 보였으나 7500Å과 10000Å의 경우 3.13의 일정한 값을 보였다. 이러한 굴절율의 두께 의존성은 결정체의 경우 나타나지 않지만 비정질 박막의 경우 두께에 따른 밀도변화와 관련하여 해석할 수 있다. 비정질 박막의 실용화에 가장 큰 문제가 되는 재현성의 관점에서 볼 때, 이 박막의 경우 약 7500Å 정도 이상의 두께로 제작되어야 할 것으로 사료된다. 제작된 박막의 열처리후(● → ■), 굴절율은 두께에 따라 약 0.2~0.4 정도 감소하였으며, 후속된 빛조사후 1000, 3000, 7500, 10000Å 두께에 대해서 각각 $\Delta n = 0.35, 0.46, 0.08, 0.02$ 의 굴절율의 증가(■ → ▲)를 보였다. 이것은 광축화 현상이 일반적으로 흡수단의 장파장쪽으로의 이동과 더불어 굴절율이 증가하는 광굴절을 변화가 동반되는 사실과는 일치하는 결과지만, 굴절율의 변화 정도 Δn 을 표1과 그림3의 광 에너지갭 변화정도 ΔE 와 비교할 때 ΔE 와 Δn 간의 관계를 유추해 내기는 어렵다. 따라서, 비정질 칼코게나이드 박막에서의 광굴절을 변화는 광축화 현상 이외에 다른 인자에 의해 결정되는 것으로 판단되며 이 인자는 박막의 두께와 무관하지 않을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 조성의 광유기 스칼라 현상인 광축화 현상, 열표백화 현상 및 그에 따른 광굴절을 변화 현상의 시료 두께의존성을 관찰하였다. 증착직후 박막의 광 에너지갭(E_{OP})과 흡수단 부근 파장에서 측정된 굴절율(n) 역시 두께의존성을 보였으며, 특히 1000Å의 박막의 경우, $E_{OP}=1.9eV$, $n=2.78$ 인 반면에 상대적으로 두꺼운 7500Å과 10000Å 박막의 경우 $E_{OP}=2.25eV$, $n=3.13$ 은 일정하였다. 1000~10000Å 두께의 모든 박막에서 천이온도 이하의 열처리후 광 에너지갭 이상의 광에너지원인 푸른색 통과 필터의 수은 램프(~4300Å)를 이용한 광조사(15분)시 스칼라 현상인 광축화, 광굴절 변화 이외에 열표백화 현상을 관찰할 수 있었다. 특히, 3000Å 이상의 두께를 갖는 박막에 비하여 1000Å의 경우 그 변화량은 매우 크게 나타났다. 1000Å 두께 박막의 초기 열처리시, 광 에너지갭은 약 0.55eV 단파장으로 이동하는 표백화 현상이 발생하였으며, 광 에너지갭 이상의 높은 에너지에서의 흡수기율기(U)의 변화가 거의 없

는 박막의 안정화를 관찰하였다. 열처리된 박막을 $\sim 8.8 \times 10^{18}$ photons/cm²으로 광노출시, 광 에너지갭은 약 0.67eV 정도 장파장으로 이동하는 광축화 현상을 얻었으며, 흡수기율기(U)의 변화 및 Urbach 꼬리 기율기(1/F)의 감소를 보였다. 이러한 광축화 현상의 두께의존성은 광흡수계수 변화를 고려할 때 어느정도 설명이 가능하였다. 열처리후 광노출시 흡수단 부근에서 측정된 광굴절을 증가량은 두께에 따라 0.02~0.46까지 다양한 변화를 보였으며, 이는 ΔE 변화와 단순관계를 갖지 않으며 본 연구진에 의해 앞으로 지속적으로 연구될 것이다.

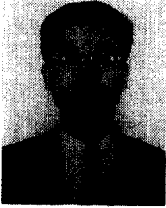
현재, 광 에너지갭 이하의 에너지를 갖는 광원을 이용한 스칼라 현상, 광노출시 열적효과를 완전히 제거한 저온특성연구 및 재현성 개선 그리고 편광된 빛에 의한 백터적 현상에 대하여 연구가 진행 중에 있다.

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

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 714718, 1996.
5. S.R.Elliott & V.K.Tikhomirov, J. of Non-cryst. 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. H.Y.Lee, Ph.D. Thesis, pp. 59-64, 1994.
9. H.B.Chung, J.B.Kim, H.Y.Lee, T.S.Park, J. of the Korean Vacuum Society, Vol. 2, NO. 1, March 1993, pp. 85-91.
10. K. D. Möller, OPTICS, University Science Books, pp. 284-285, 1988.

사 사 례



이현용

1964년 3월 14일생. 1987년 광운대 공대 전자재료공학과 졸업. 1989년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 1995년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박). 현재 한국학술진흥재단 Post-Doc.



정홍배

1951년 1월 19일생. 1971년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1976년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1980년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1983년 미국 M.I.T. 객원교수. 1997년 현재 광운대학교 공대 전자재료공학과 교수. 신기술연구소 소장.



박수호

1971년 3월 29일생. 1994년 2월 광운대학교 공대 전자재료공학과 졸업. 1997년 현재 광운대학교 일반대학원 재학중.