

경사 증착된 비정질 칼코게나이드 박막에 편광-광유기된 이색성의 이완 및 소거특성

11-10-23

The Relaxation and Elimination Characteristics of Polarization-Photoinduced Dichroism in Obliquely Deposited Amorphous Chalcogenide Thin Films

박수호*, 전진영*, 이현용**, 정홍배*

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

Abstract

The relaxation and elimination characteristics of polarization-photoinduced dichroism have been investigated in amorphous chalcogenide thin films deposited having normal(0°) and oblique(80°) vapor incident angles. The dark relaxation kinetics of dichroism from a saturation point(D_{sat}) to a certain relaxation point(D_{relax}) grew to be longer on subsequent cycles of switching on and off of the inducing light, and these decays are changed from simple exponential decay to stretched exponential decay. The dichroism induced by a long time(~ 3.3 hrs) exposure exhibited the characteristics of longer time maintenance and smaller decreasing rate, in contrast with that by a short time(\sim min.) exposure. In addition, the dichroism was eliminated by the exposure of non-polarized He-Ne laser.

Key Words(중요 용어) : Relaxation(이완), Elimination(소거), Polarization-photoinduced dichroism(편광 광유기된 이색성), Vapor incidence angle(증착각도)

1. 이 론

내부의 불규칙한 구조로 인하여 광학적으로 등방성이라고 알려진 비정질 칼코게나이드는 광에 매우 민감하여 광흑화(photo-darkening), 광굴절 변화(optical refraction change)등의 스칼라 광유기 현상(scalar photoinduced phenomena)을 나타낸다. 그러나, 편광-광에 의해 준안정상态(metastable state)간 천이를 보이는 벡터 광유기 현상(vectoral photo-induced phenomena)이 발생할수 있다는 연구가 보

고된 후 최근 이 현상의 근원을 규명하기 위한 많은 후속 연구가 진행되고 있다. 벡터 광유기 현상에는 광유기 이방성(photoinduced anisotropy; PA), 자이로트로피(gyrotropy), 및 편광-광도핑(polarization photodoping) 현상이 있다. PA 현상을 이용한 비정질 칼코게나이드 박막은 편광 광기록(polarization optical data recording) 및 편광 홀로그래피(polarization holography) 매질로 이용될 수 있는 잠재력을 가지는 것으로 평가되고 있다.^{1, 2)}

이러한 PA 현상의 근원을 밝히려는 많은 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 특히, Fritzsche는 비정질 박막과 칼코게나이드 유리질에서 광유기시 나타나는 이방성 현상의 다양한 실험 결과들을 설명할 수 있는 모델을 제시하였는데, PA 현상은 주로 쌍극자

* : 광운대학교 공대 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax:02-943-3590)
E-mail: hbchung@daisy.kwangwoon.ac.kr
** : 광운대학교 신기술연구소
1998년 6월 22일 접수, 1998년 7월 27일 심사완료

모멘트를 갖는 미소체적(microvolume)인 본질적 원자가교번쌍(intimate valence alternation pairs ; IVAPs)에 의해 발생한다고 하였다.³⁾ 따라서 선형 편광 및 회전 편광에 의한 PA현상을 설명할 수 있을 뿐만 아니라 비편광-광에 의한 PA현상이 존재할 수 있을 것이라 예측하였고, 그후 비편광-광에 의한 PA현상이 실험적으로 증명되었다. 또한, Lyubin과 Klebanov는 Tikhomirov-Elliott의 모델⁴⁾을 발전시켜 E_{op} 이상의 에너지로 광유기시 나타나는 PA현상은 IVAPs뿐만 아니라 스칼라 광유기 현상의 근원인 원자가교번쌍(VAPs)중 일부도 기여한다고 가정하여 VAP 모델로 해석하였다.¹⁾ 그러나 이러한 모델들은 많은 연구가들에 의해 계속하여 수정, 보완되고 있으며 아직까지 확실하게 정립되지 않은 상태이다.

PA 현상은 복굴절(birefringence)과 이색성(dichroism)으로 설명되는데, 최근 대부분의 연구가 주로 이색성의 발생(generation)과 재방향성(reorientation)등 현상학적 연구에 집중되어 왔다. 그러나 그 응용성을 알아보기 위해서는 이러한 광유기 현상의 발생뿐만 아니라 이색성 현상의 이완(relaxation) 특성 역시 중요하게 된다.⁵⁾ 특히, 광기록된 이색성이 암상태(dark-state)에서 어느 정도 유지가 되는가는 이색성을 응용하기 위해서는 매우 중요하다. 이를 위하여 본 논문에서는 증착각도를 달리해 제작한 박막⁶⁾에 편광된 빛을 조사시키므로 생성시킨 이색성의 정도와 그 이완 특성을 살펴보았다. 이완특성의 고찰은 유기와 이완을 짧은 시간 동안 반복적으로 하였을 경우와 상대적으로 장시간 유기하였을 경우의 특성 차이를 측정하여 비교하였다. 또한 비편광-광을 이색성이 생성된 박막에 조사시켜 그 소거(elimination)특성을 규명하였다.

2. 실험

순도 5N의 시료를 원자량 비(wt.%)에 맞게 평량하고 석영관에 진공봉입한 후 전기로에서 순차적으로 가열하여 벌크시료를 제작하였다. 박막은 진공도 약 1×10^{-5} Torr에서 각각 증착각도가 0° 와 80° 를 갖도록 corning glass-2948 위에 열증착 방식으로 제작하였다. 이때 증착속도는 비정질상의 재현성을 위하여 약 3Å/s를 유지하였다. 제작된 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막의 광유기 및 측정을 위해 선형 편광된 He-Ne 레이저($\lambda=6328\text{Å}$, 최대 47.5mW/cm^2)를 이용하였다. 선형 이색성의 유기 및 측정을 위하여 그림 1과 같은 편광기 배치를 사용

하였다. 증착시 각도를 주기 위해서 그림 2와 같은 진공증착시스템(vacuum evaporation system)을 이용하였다.

선형편광 광유기시 시료표면에서 레이저 빔의 광세기는 10.7mW/cm^2 으로 하였고, 측정시 레이저 빔의 광세기는 5.48mW/cm^2 로 하였다. 이색성은 약 10 sec 간격으로 측정하였고, 측정중 조사빔에 의한 광유기 현상이 발생하는 것을 방지하기 위해 빠르게(<1 sec) 측정하였다. 박막의 두께는 N&K 박막 분석기(NKT1200) 및 SEM을 이용해 측정하였으며, 약 5000Å 정도였다. 이색성의 정도 D는 다음식으로 정의된다.³⁾

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

여기서, I_{\parallel} 과 I_{\perp} 은 각각 유기광의 편광방향에 대해 수평 및 수직하게 투과된 빛의 세기이다.

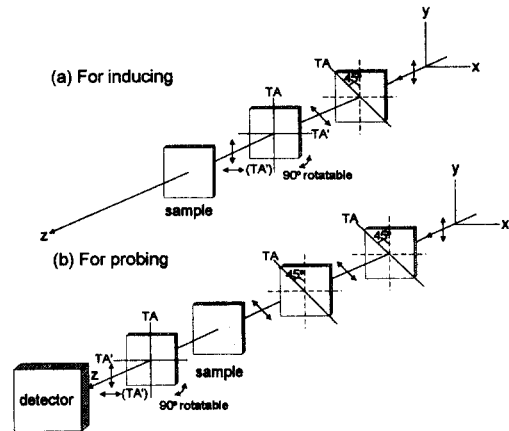


그림 1. 선형이색성을 측정하기 위한 실험장치도.

Fig. 1. The schematic arrangement to estimate linear dichroism.

본 실험에서 사용된 0° 와 80° 의 증착각도를 갖도록 제작된 박막 시료의 경우, 그림 3의 표면과 단면 SEM 사진에서 보이는 바와 같이, 증착각도가 증가함에 따라 표면의 굴곡이 증가됨이 관찰되었고⁷⁾, 또한, 80° 로 증착된 박막의 경우 약 $65 \sim 70^\circ$ 의 기둥구조(columnar structure)를 보였다. 이것은 식 (2)와 같은 Leamy의 실험식과 비교적 잘 일치되는 결과이다.

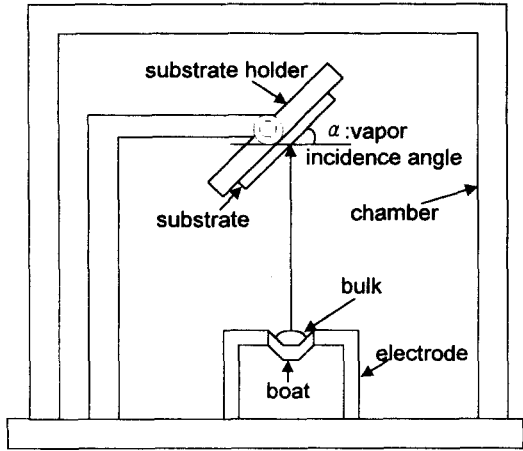


그림 2. 진공증착시스템.
Fig. 2. Vacuum evaporation system.

3. 실험결과 및 고찰

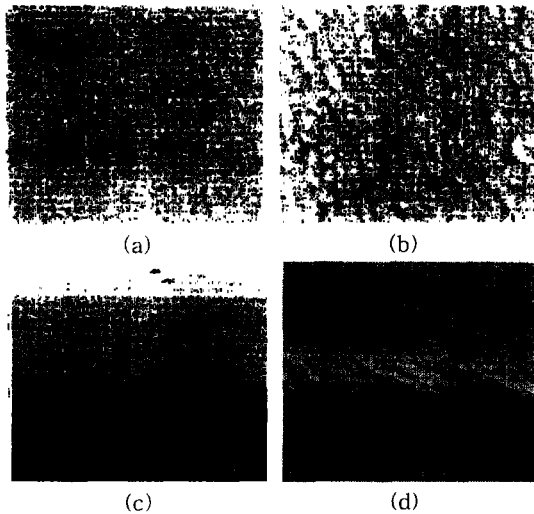


그림 3. 0°와 80°의 증착각도를 갖고 제작한 박막의 표면 및 단면 SEM; (a) 0° 표면, (b) 0° 단면, (c) 80° 표면, (d) 80° 단면.

Fig. 3. Surface and cross sectional SEM micrographs; (a) 0° surface, (b) 0° cross-sectional, (c) 80° surface, and (d) 80° cross-sectional.

$$\tan \alpha \approx 2 \tan \beta \quad (2)$$

증착각도(α)와 기판위에 형성된 기둥각(β)과의 관계를 그림 4에 도식적으로 나타내었다.

그림 5는 0°와 80°로 증착된 각각의 박막에 선형 편광된 He-Ne 레이저의 편광방향을 서로 수직인 방향으로 교번하여 유기시켰을 때의 광유기 이색성의 생성과 재방향 특성이다. 증착각도가 증가함에 따라 이색성의 포화값, D_{sat} 는 증가하였으며, 0°와 80°박막에서 D_{sat} 는 각각 0.042와 0.060이었다. 이는 증착각도를 증가시킴에 따라 형성된 기둥구조가 쌍극자 모멘트를 갖는 미소체적의 수를 증가시켰고, 이로 인해 이방성의 근원으로 평가되고 있는 IVAPs의 농도가 증가된 결과로 판단된다.^(6,8) 또한 유기광의 편광방향을 수직으로 변화시킴에 따라 재방향이 일어남을 알 수 있다

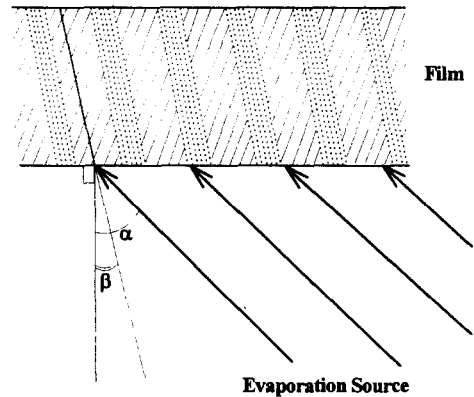


그림 4. 증착각도와 기둥각과의 관계.
Fig. 4. The relation between deposition angle and columnar angle.

그림 6은 단시간 유기와 이완을 반복한 (a)0°와 (b)80°로 증착된 박막의 광유기 이색성의 생성과 이완특성이다. 단시간 노출시켜 이색성을 포화시킨 후 유기광을 제거하고 어느정도 이색성이 일정하게 유지되는 값까지 이완시키며 그 이색성의 크기를 측정 한 후 다시 유기와 이완을 반복하였다. 0°박막의 경우 초기 11분 노출후 이완과정은 지수함수적으로 감소 수렴하였고, 이 때 1차 이완 수렴시간 $\tau_{relax,1}$ 은 약 5분, 이완과정 후 유지 이색성(sustaining

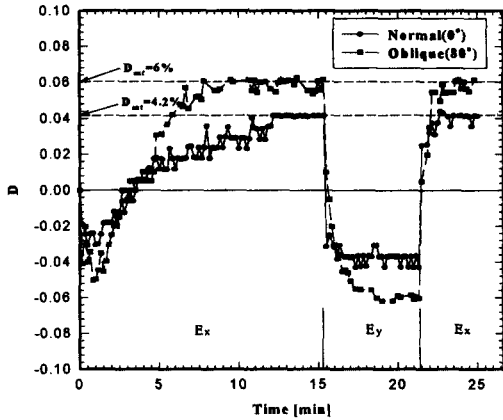
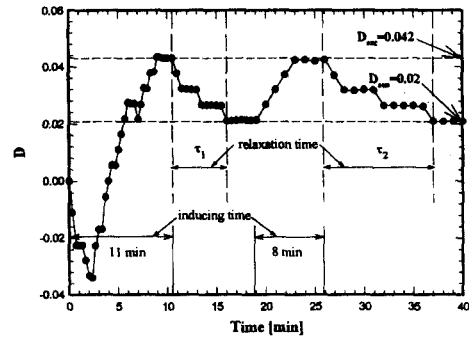


그림 5. 증착각도가 0°와 80°인 비정질 As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 박막에 선형 편광된 He-Ne 레이저 노출에 따른 광유기 이색성의 생성과 재방향.

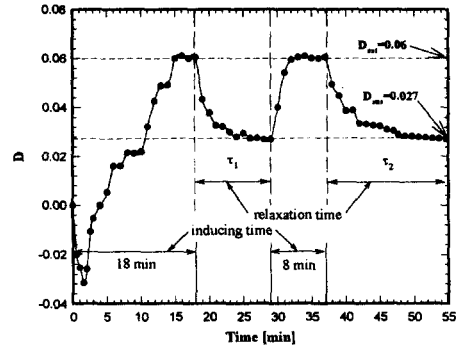
Fig. 5. The generation and reorientation kinetics of dichroism in 0°-normally and 80°-obliquely deposited a-As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ thin films according to the linearly polarized He-Ne laser exposure.

dichroism) D_{sus} 는 $0.02(\pm 0.001)$ 로 이색성의 감쇄율 ($(D_{sat} - D_{sus})/D_{sat}$)은 약 52%로 평가되었다. 80°박막에서도 비슷한 경향을 보이는데, 1차 이완 수렴시간 $\tau_{relax,1}$ 은 약 11분이고, 이완과정 후 유지 이색성 D_{sus} 는 0.027로 이색성의 감쇄율은 약 55%이다. 이러한 감쇄율은 이색성의 특성에 있어 신뢰도에 문제가 있을 정도로 비교적 큰 값이라 할 수 있다. 연이어 약 8분간 더 노출시키고, 다시 이완과정을 다시 하였을 때, 2차 이완 수렴시간 $\tau_{relax,2}$ 는 각각 11분과 18분으로 증가하였다. 결과적으로 반복해서 유기함에 따라 즉, 노출시간이 증가함에 따라 이완 수렴시간 τ_{relax} 이 증가하였고, 지수함수적인 이완 기울기는 감소하는 것을 알 수 있다.

그림 7은 장시간(약 3.3시간)동안 유기를 시킨 후, (a)는 0°로 증착된 박막 (b)는 80°로 증착된 박막의 이완특성이다. 이 경우 이완 수렴시간 τ_{relax} 는 약 1시간 정도로 단시간 반복 유기를 한 경우보다 상당히 길어졌으며, 0°박막의 경우 D_{sus} 는 약 0.034, 감쇄율은 약 17%이었고 80°박막의 경우 D_{sus} 는 0.035, 감쇄율은 약 25%이었다. 이는 단시간 노출에 비해 두 배 이상 적은 감쇄율을 보이고 있다는 것을 알 수 있다. 이완 곡선의 기울기도 감소하여 거의 선형적으로 나타난다.



(a)



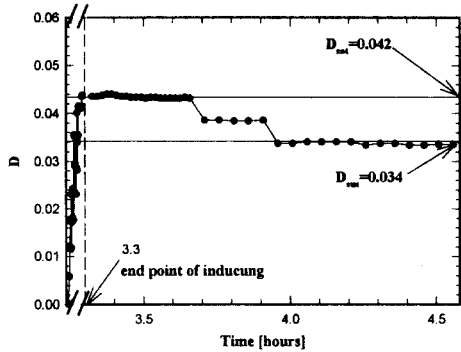
(b)

그림 6. 선형편광된 He-Ne 레이저로 유기된 광유기 이색성의 생성과 이완 특성. (a) 0°로 증착된 박막, (b) 80°로 증착된 박막

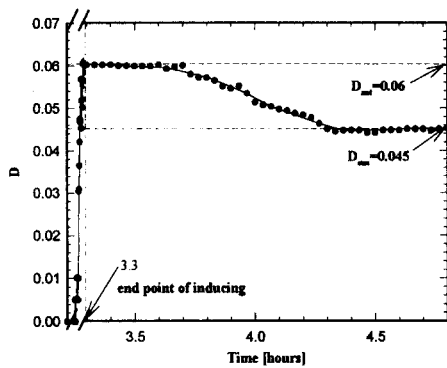
Fig. 6. The generation and dark-relaxation kinetics of photoinduced dichroism using the linearly polarized He-Ne laser, deposited 0°(a) and 80°(b).

그림 6과 7에서 나타난 노출시간에 따른 이색성의 이완특성을 조사한 결과를 표 1에 나타내었다.

장시간 노출을 시킨 경우, 단시간 노출에 비해 감쇄율이 작고 D_{sat} 로부터 D_{sus} 로의 이완시간이 길어짐을 알 수 있다. 따라서 초기에 충분한 시간동안 편광된 빔을 시편에 노출을 시킨 후 이색성을 기록한다면 감쇄율을 줄일 수 있어서 포화 이색성 D_{sat} 의 값에 약 80%이상의 값을 유지시킬 수 있을 것이라 사료된다. 이러한 이완 특성은 독립 전자쌍의 열적 여기에 의한 터널링 현상으로 설명될 수 있다. 즉, 상온에서의 열 에너지 $kT_{room}(\sim 0.0259\text{eV})$ 로 인한 다중포논(multi-phonon)에 의해 이방성을 나타내는 쌍극자 모멘트인 IVAPs가 무질서한 상태로 돌아갈 수 있는 활성화 에너지 장벽을 넘는다면 나



(a)



(b)

그림 7. 선형편광된 He-Ne 레이저로 약 3.3시간 유 기시킨 박막의 광유기 이색성의 생성과 이 완 특성. (a) 0°로 증착된 박막, (b) 80°로 증착된 박막

Fig. 7. The generation and dark-relaxation kinetics of photoinduced dichroism using the linearly polarized He-Ne laser during 3.3 hours, deposited 0°(a) and 80°(b).

타날 수 있기 때문이다.⁽⁶⁾ 또한, 단시간 노출-이완의 반복횟수가 증가하여도 D_{sat} 와 D_{sus} 는 변하지 않고, 장시간 노출시 비록 D_{sat} 의 변동없이 D_{sus} 가 증가하는 것은 이러한 활성화 에너지 장벽이 노출시간(즉, 에너지)에 대해 증가 또는 감소될 수 있음을 의미한다. 특히, 0° 및 80°로 제작된 각 박막에 대한 실온에서의 D_{sat} 는 여러 실험 조건하에서 변동없이 서로 고유한 값을 가지는 것으로부터 PA의 원인이 되는 IVAPs는 박막제작시 생성되는 것으로 판단될 수 있다. 이 경우 저온에서는 열적효과가 무시되므로 D_{sat} 가 증가할 것이다.

표 1. 0° 및 80°로 증착된 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막에 대한 단시간 및 장시간 노출에 따른 이색성의 이완특성.

Table 1. The dark relaxation of photoinduced dichroism when a short time and a long time switching on and off, respectively, the linearly polarized He-Ne laser 0° and 80°-obliquely as-deposited $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ thin films.

		0°-as-deposited	80°-as-deposited
short time exposure ↓	exposure time[min]	11	18
	$D_{sat} \rightarrow D_{sus}$ [%]	4.2→2.0	6.0→2.7
	$[(D_{sat}-D_{sus})/D_{sat}] \times 100$ [%]	52	55
relaxation	1st step	5	11
	2nd step	11	18
long time exposure ↓	exposure time[min]	~200	~200
	$D_{sat} \rightarrow D_{sus}$ [%]	4.2→3.4	6.0→4.5
	$[(D_{sat}-D_{sus})/D_{sat}] \times 100$ [%]	17	25
relaxation	τ_{relax} [min]	~72	~60

그림 8은 광유기된 이색성을 소거하기 위해 비편광 광을 노출시킨 경우의 이색성 kinetics이다. 사용

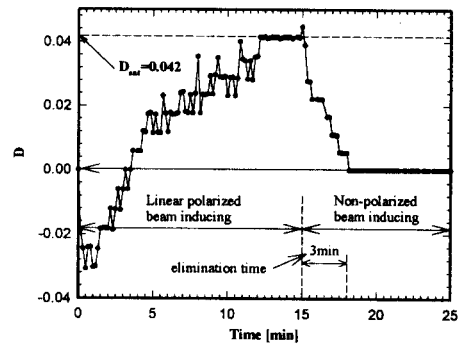


그림 8. 증착각도가 0°인 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막에서의 선형편광 및 비편광된 He-Ne 레이저 노출에 의한 이색성의 생성 및 소거.

Fig. 8. The generation and elimination kinetics of photoinduced dichroism using the linearly polarized and unpolarized He-Ne laser in 0°-normally deposited a- $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ thin films.

한 비편광 레이저의 세기는 $5.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 이었다. 그림에서 보는 바와 같이 포화 이색성 D_{sat} 는 비편광된 빔을 약 3분정도 노출시 제거되었다. 이는 기록된 이색성은 비편광된 빔의 노출로 소거가 가능하다는 것을 의미하고, 광유기 이색성은 입사하는 광에너지 (파워×시간)에 매우 민감하기 때문에, 만약 비편광된 빔의 세기가 유기광의 세기와 같거나 더 크다면 소거 시간은 감소될 것이다.

4. 결론

광유기 현상의 원인에 대한 연구를 위해 증착각도를 달리해 제작한 박막에 편광된 빛을 조사시킨 뒤 얻어지는 이색성과 그 이완되는 특성을 살펴보았다. 또한, 편광 광에 의해 생성된 이색성이 비편광-광에 의해 완전히 소거되는 특성도 고찰하였다. 80° 의 증착각도를 갖고 제작한 박막은 약 $65\sim 70^\circ$ 의 축을 갖는 기둥구조를 형성하며, 이 박막에서 포화 이색성의 값을 증가시킬 수 있었다. 유기되는 이색성은 초기에 충분한 시간동안 편광된 빔을 시편에 노출을 시킨 후 기록하면, 그 감쇄율을 줄일 수 있고 유지시간 또한 증가시킬 수 있다. 따라서, 유기광의 편광방향을 바꿈에 따라 이색성이 양과 음의 일정한 값으로 나타나는 편광-광유기 이색성 현상을 이용하고, A/D 변환기와 필터를 추가한다면 새로운 형태의 안정한 광학적 기록 방식으로 응용될 수 있으리라 사료된다. 현재 본 연구진은 PA 현상이 나타나는 근원에 대해서 더 명확히 규명하기 위해 저온영역($77\text{K}\sim$)에서의 광유기 이색성 실험을 진행하고 있다.

감사의 글

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

참고 문헌

1. V. Lyubin, and M. Klebanov, "Photoinduced generation and reorientation of linear dichroism in AsSe glassy films", *Physical Review B*, Vol.53, No.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*, Vol.198-200, pp.669-674, 1996
3. H. Fritzsche, "The origin of photo-induced optical anisotropies in chalcogenide glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol.164-166, pp.1169-1172, 1993
4. V.K. Tikhomirov and S. R. Elliott, "Metastable optical anisotropy in chalcogenide glasses induced by unpolarized light", *Physical Review B*, Vol.49, No.24, pp.17476-17479, 1994
5. V.K. Tikhomirov and S. R. Elliott, "Model for photoinduced anisotropy and its dark relaxation in chalcogenide glasses", *Physical Review B*, 51, 8, pp.5538-5541, 1995
6. 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", *한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집*, pp.34-38, 1997
7. S. Rajagopalan, et al., "Photo-optical changes in Ge-chalcogenide films", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol.50, pp.29-38, 1982
8. H. Y. Lee, S. H. Park, and H. B. Chung, "Vectorial photoinduced effects in amorphous (Se,S)-based thin film", *PRICM 3*, July, 1998