

전계 효과에 의한 칼코게나이드 박막에서의 광유기 복굴절 특성

The Properties of Photoinduced Birefringence in Chalcogenide Thin Films by the Electric Field Effects

장선주, 박종화, 여철호, 정홍배

(Sun-Joo Jang, Jong-Hwa Park, Choel-Ho Yeo, Hong-Bay Chung)

Abstract

We have investigated the photoinduced birefringence by the electric field effects in chalcogenide thin films. The electric field effects have investigated the various applied bias voltages(forward and reverse) in chalcogenide thin films. A pumping (inducing) and a probing beam were using a linearly polarized He-Ne laser light (633nm) and semiconductor laser light (780nm), respectively. The result was shown that the birefringence had a higher value in DC +2V than the others. Also, we obtained the birefringence in the electric field effects by various voltages. In addition, we have discussed the anisotropy property of chalcogenide thin films by the electric field effects.

Key Words : photoinduced anisotropy, VAPs (valence alternation pairs), electric field effects
photoinduced birefringence

1. 서 론

비정질 칼코게나이드 박막에서의 광유기 이방성(photoinduced anisotropy: PA)은 수년간 여러 연구진에 의해 보고되어왔다.[1] Zhdanov에 의해서 As₂S(Se)₃에서의 광유기 이방성의 발견이후 칼코게나이드 반도체 글라스에서 다양한 광유기 변화의 현상들은 최근 몇 년 동안 복굴절, 이색성, 편광 메모리등의 특성이 보고되었고, 이에 따른 폭넓은 응용의 가능성을 보여주었다.[2][3] 이와 같은 비정질 칼코게나이드에서의 광유기 현상들은 광학적 투과도, 반사도, 굴절상수, 표면 성질, 화학적 반응성 등의 변화 등으로 인하여 포토레지스트, 광학 메모리, 회절

소자, 도파로, 광학 소자등의 제작에 이용될 수 있다.[4] 이러한 광유기 이방성(PA)현상에 의해 일어나는 광유기 복굴절(photoinduced birefringence : PB)은 벡터적인 현상으로 광의 편광상태에 따라 굴절률과 투과도가 이색성을 가지고 나타나는 현상으로 미시적 관점에서의 마이크로볼륨 즉, IVAPs (intimate valance alternation pairs)가 광흡수를 달리함에 따라 광구조 변화이 국부적으로 발생하는 현상이다. 이러한 광유기 복굴절(PB)은 이방성의 근원이 되는 IVAPs를 증가시킨다면 벡터적 현상으로 그 크기의 두드러진 증가를 기대할 수 있다.[5]

특히 비정질 칼코게나이드 박막에 편광된 광을 노출할 경우, 노출된 영역이 광학적 이방성(PA)현상을 갖으며, 이 물질의 광에너지갭 이상($h\nu > E_{op}$)보다는 오히려 광에너지갭 이하($h\nu < E_{op}$)의 편광된 광을 노출했을 때 더욱 효율적으로 유기 되는 것으로 보

광운대학교 공과대학 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax: 02-943-3590)

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

2000년 10월 25일 접수, 2000년 12월 19일 심사완료

고되고 있다.[6] 이러한 백터현상에는 선형 편광-광에 노출되면 선형 이색성(linear dichroism)과 선형 복굴절(birefringence)이 발생하는 선형 이방성, 회전 편광-광의 노출에 따라 광활성화(optical activity)가 야기되는 자이로트로피(gyrotropy)등이 있다.[7] 이와 같은 광유기 백터현상을 보이는 재료는 편광 광기록 및 편광 홀로그래피 매질로 이용될 수 있는 잠재력을 갖고, 최근 광전자분야와 광통신분야 및 광메모리 분야에 응용되는 매우 중요한 현상으로 부각되고 있다.[8]

본 연구에서는 우수한 광유기 이방성(PA)을 보이는 칼코게나이드 박막에서[9] 다양한 전압에서의 전계효과를 얻기 위해 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ (광학 에너지 갭: $E_{op} \sim 2.04eV$)층위에 Au층을 열진공증착 방식을 통하여 제작하였다. 또한 이런 박막제작을 통하여 He-Ne 레이저($\lambda = 633nm; E_{op} \sim 1.96eV$)를 유기광(induced light)으로 하여, 노출시 유기광원의 입사방향에 대해 순방향 바이어스와 역방향 바이어스에 의한 전계 인가시 복굴절변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 비정질 칼코게나이드 박막은 $As_{40}Ge_{10}Se_{50-x}S_x$ ($x = 0, 25, 35$ at. %)중 최대 가역적 광구조적 변화(reversible photostructural transformation)를 갖는 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 의 박막을 선택하였다.[10] As-Ge-Se-S계 비정질 물질을 제작하기 위해 순도 5N의 As, Ge, Se, S를 원자량 비 40 : 10 : 15 : 35를 갖도록 평량하여 직경 10mm의 석영관에 약 2×10^{-5} Torr로 진공 봉입하였다. 진공 봉입된 석영관은 전기로에 넣어, 균일한 유리질상의 재현과 충분한 구조적 재배열을 위해 각 원소의 녹는점(melting point) 부근인 220°C에서 2시간, 600°C에서 4시간을 유지시켜 각각의 원소들이 충분히 반응하도록 하였으며, 온도를 서서히 상승시켜 870°C 부근에서 25시간 이상 용융상태를 유지하였다. 그 후 공기 중에서 급속히 냉각하여 시료의 비정질화를 이루도록 하였다. 박막은 ITO(1000Å) 기판 위에 진공도가 약 2×10^{-6} Torr에서 열진공증착방법을 사용하여 1.0 μm의 두께를 갖도록 칼코게나이드 박막을 제작하였다. 또한 여기에 전극으로서 Au층을 150Å의 두께로 증착하였다. 증착시킨 박막의 면적은 8mm×16mm였으며, 이때 증착 속도는 구조적으로 균일한 표면을 얻기 위해 가능한 낮은 증착속도(각각 ~2Å/sec)를 유지하였고, 두께 및 광학상수는 N&K Analyzer (NKT 1200)를 사용하여 측정하였다.

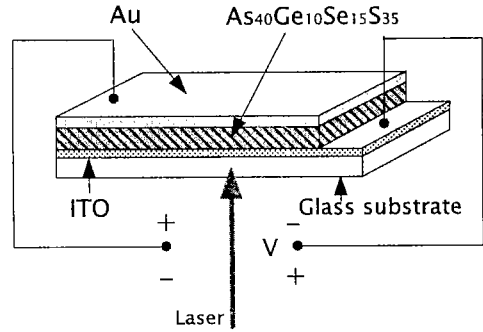


그림 1 전계 인가시 복굴절 측정을 위한 박막구조 개략도

Fig. 1 Schematic view of sample structure to investigate the photoinduced birefringence in electric field

박막의 제작은 전계효과에 의한 복굴절 특성을 알아보기 위하여 ITO 기판 위에 그림 1과 같은 박막 구조로 제작하였다. 전계 인가시 금(Au) 리드선을 이용하였으며, 양쪽 전극의 접합은 접촉 저항을 최소화하기 위하여 인듐(In)을 사용하였다. 전계인가의 방향은 Au전극층에 전자가 주입되는 방향을 기준으로 하여, 전자의 주입방향이 유기광원의 입사방향과 동일한 방향(Au층에 양극(+))을 걸어준 방향을 순방향 바이어스(forward bias)로 하였으며, 음극(-)을 걸어준 방향을 역방향 바이어스(reverse bias)로 하였다.[11] 이것은 칼코게나이드 박막의 광유기 현상에서 박막내 독립전자쌍(lone pair electrons)에 의한 작용이 매우 크기 때문이다.

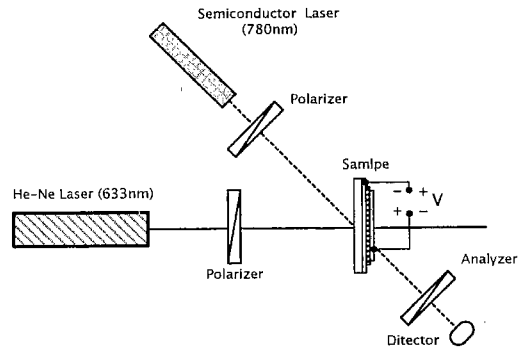


그림 2 전계인가시 박막에서의 광유기 복굴절 측정을 위한 실험 장치도

Fig. 2 Schematic diagram for the measurement of photoinduced birefringence with an applied electric field

그림 2는 본 실험의 전제인가시 박막에서의 복굴절 측정 장치도이다. 또한, 박막내부의 구조적 변화를 유도하기 위해 사용된 유기광은 편광 되지 않은 He-Ne 레이저($\lambda=633\text{nm}; 23.2\text{mW}/\text{cm}^2$)를 사용하였으며, 선형 편광-광은 선형 편광기를 이용하여 만들었다. 샘플 표면에서의 유기광의 세기는 $4.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 였으며, 유기광과 측정광은 $\pm 45^\circ$ 의 각도를 유지하였다. 역시 박막의 복굴절변화 측정은 선형 편광된 반도체 레이저($\lambda=780\text{nm}; 5.0\text{mW}/\text{cm}^2; E_{op} \sim 1.59\text{eV}$)을 이용하여 검광자(analyzer)를 지나는 투과도 세기를 측정하였다. 투과도의 세기는 광전력미터(Newport, 1815-C)를 사용하여 측정하였다. 또한, 측정광의 세기는 박막에 영향을 주지 않는 범위내에서 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 고정하였다.

광유기 복굴절(Δn)은 상차이(phase difference)식인 $\Delta\phi=2\pi\Delta n d/\lambda$ 의 관계식으로부터 식(1-1)과 같이 표현할 수 있으며, 식(1-1)로부터 유도된 식(1-2)에 의해 구했다.[12]

$$I_{\perp} = I_o \sin^2\left(\frac{\pi\Delta n d}{\lambda}\right) \quad (1-1)$$

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \times \arcsin\sqrt{\frac{I_{\perp}}{I_o}} \quad (1-2)$$

여기서, I_o 와 I_{\perp} 은 각각 샘플과 검광자(analyzer)를 투과한 광이 측정광의 선형 편광 방향에 대해 수평 및 수직하게 투과된 빛의 세기이며, d 는 박막의 두께, λ 는 측정광의 파장이다.

3. 실험 결과

3.1 순방향 바이어스 전계에 의한 복굴절

순방향 바이어스 전계는 금(Au)을 양전극으로 하고 ITO를 음전극으로 전압을 인가하였다. 0V에서 5V까지 1V씩 증가시키면서 검출광의 세기를 측정하였다. 전압을 0V에서 5V까지 인가하면서 투과광의 세기를 측정한 결과 그림 3에서와 같이, 전계를 인가하지 않은 0V를 기준으로 했을 때, 2V에서 증가함을 보이고 1V와 3V에서 광유기에 의한 이방성을 억제하는 형태로 나타났으며, 4V와 5V에선 초기의 급격한 증가 후 다시 감소하는 현상을 나타내었다. 이것은 전압의 변화에 따라 광유기에 의한 박막구조내의 이방성 변화에 대해 1V-3V에서 가장 민감한 반응을 보임을 알 수 있다. 또한 위의 식 (1-2)를 이용하여 계산한 복굴절 Δn 은 그림 4에서 보이는 것 같이, 증착 직후의 박막인 0V에서 3V까지 전압을

가했을 경우, 유사한 형태를 보이며 복굴절(Δn)이 증가함을 보이고, 2V에서는 최대치를 나타내었으며, 최대 복굴절(Δn)은 6.5×10^{-3} 이다. 반면에 4V이상에선 급격한 변화 후 감소하였다.

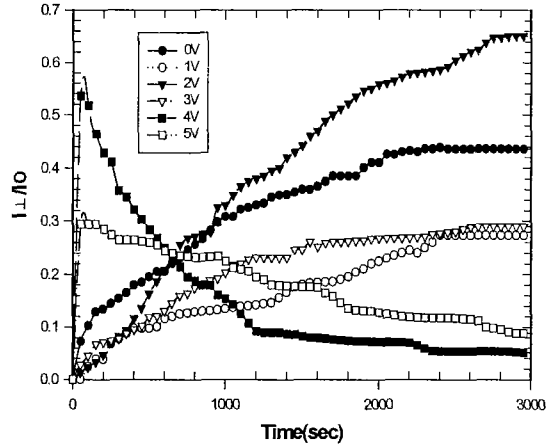


그림 3 순방향 바이어스 전계에 의한 전계 인가시 박막에서 시간에 따른 투과광의 세기비(I_{\perp}/I_o)
 Fig. 3 The ratio of transmission intensity(I_{\perp}/I_o) with the time and various applied voltages (forward bias) on the thin films

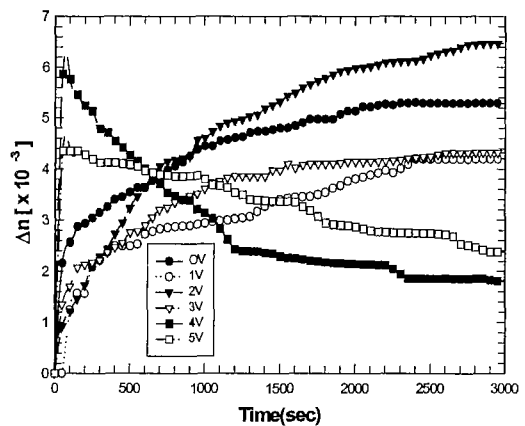


그림 4 순방향 바이어스 전계에 의한 전계 인가시 박막에서의 광유기 복굴절(Δn)
 Fig. 4 The photoinduced birefringence(Δn) with the time and various applied voltages (forward bias) on the thin films

3.2 역방향 바이어스 전계에 의한 복굴절

위에서의 실험과는 달리 금(Au)을 음전극으로 하고 ITO를 양전극으로 역방향 바이어스를 인가하였다.

전계를 인가하지 않는 0V를 기준으로 하여 1V씩 증가시키면서 5V까지 측정하였을 때, 그림 5와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 측정광의 세기는 모두 0V보다 감소하였으며, 이것은 순방향 바이어스의 경우와 반대되는 현상으로 유기광의 입사방향에 대해 반대의 방향으로 전기장이 형성될 경우 광유기에 의한 복굴절이 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 유기광원의 입사방향에 대해 전자의 흐름이 반대 방

향으로 형성되어 유기광원의 에너지가 박막내 전달 및 흡수되는 것을 감소시킨 결과 광유기에 의한 복굴절(Δn)이 감소하는 것으로 볼 수 있다. 또한 순방향과 역방향 바이어스가 5V이상 인가시 박막이 파괴되는 현상을 보였다.

이상의 실험 결과에서 알 수 있듯이 광유기 이방성(PA)에 의해 일어나는 광유기 복굴절(PB)은 전계 효과에 크게 의존함을 알 수 있으며, 또한 전계의 변화를 통하여 박막 내 광유기 복굴절 변화를 얻을 수 있었다.

4. 고 찰

최근의 연구에서 H. Frizsche는 칼코게나이드 유리질의 광유기 현상들의 근원이 되는 이방성 변화는 광유기에 의한 미소체적(microvolume)의 확산을 유도하는 전자, 정공쌍의 재결합쌍(geminate recombination of electron-hole pairs) 현상으로 보고하였다.[13] 이와 같은 전자, 정공쌍에 의한 재결합에 의해 칼코게나이드 유리질내의 결합인 쌍극자 모멘트를 갖는 IVAP's의 변화를 발생하여 여러 가지 광학적 현상이 발생하게 된다. 따라서 IVAP's를 갖는 칼코게나이드 박막에 광조사에 의한 포논(phonon)과 전자의 상호 작용을 고려한 small polaron의 개념을 도입하여 설명하고자 한다.[14] 이 사고방법에 의하면 캐리어 주위의 원자배열이 강한 전자-포논 상호 작용에 의해 캐리어는 포논의 구름(cloud)으로 덮혀 있게 되며, 그 결과 자기-트랩 상태(self-trapped states)가 생성된다. 하지만 이 모델에 대한 타당성은 아직 분명하지 않다. 따라서 이와 같은 방법을 통하여 전압 인가시 광유기에 의해 나타나는 현상들은 다음과 같은 이론적 접근으로 이해될 수 있다.

우선 비정질 반도체의 구조에서와 같이 칼코게나이드 박막에 전극을 샌드위치 구조로 형성하여 직류 전압(dc voltage)을 인가하였을 때, 이동도단 부근의 전기전도는 에너지대 전도와 국제준위간의 호핑(hopping)전도가 있다. 에너지대 전도는 활성화 에너지와 관련되며, 국제준위간의 호핑전도는 열적효과에 의한 포획준위의 제한전도에 관련한다. 이 경우 포획준위는 칼코게나이드 유리질의 결합형태인 VAP's가 작용하는 준위이다. 또한 높은 전압 인가시 시료내부의 충돌전리에 의한 캐리어의 증대를 계기로 하여 전극표면에 전계가 집중하여 캐리어의 이종주입이 발생한다. 더불어 전극간에 발생하는 필라멘트상의 전류 흐름(path)에 의한 주열에 의해 비정질상태에서 결정질 상태로의 열적인 전이가 발생

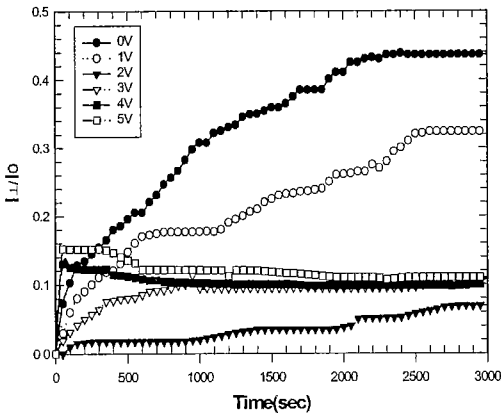


그림 5 역방향 바이어스 전계에 의한 전계 인가시 박막에서 시간에 따른 투과광의 세기비(I_{\perp}/I_0)
Fig. 5 The ratio of transmission intensity(I_{\perp}/I_0) with the time and various applied voltages (reverse bias) on the thin films

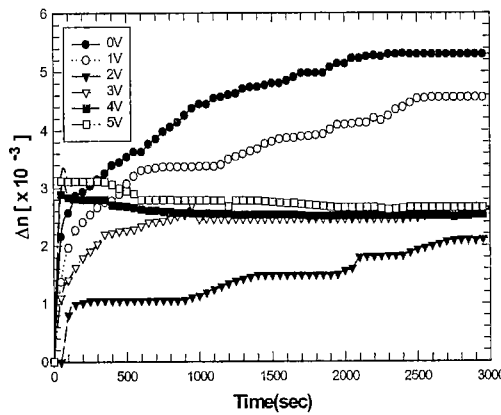


그림 6. 역방향 바이어스 전계에 의한 전계 인가시 박막에서의 광유기 복굴절(Δn)
Fig. 6. The photoinduced birefringence(Δn) with the time and various applied voltages (reverse bias) on the thin films

하여 전류 통로가 고정되어 버린다.[14]

따라서 광유기시 1V의 전압인가는 낮은 활성화 에너지에 의해 박막내 광유기에 의해 생성된 전자, 정공쌍의 재결합에 관여하지 못하고 전계에 의해 유입된 새로운 전자, 정공과 반응하여 박막내 VAP's의 생성을 억제하게 된다. 따라서 그림 4에 나타난 결과와 같이 복굴절값은 단일 유기광만에 의한 효과보다 더욱 낮은 결과를 나타낸다. 2V의 전압 인가시는 가장 큰 복굴절값을 나타내는데, 이것은 유입된 새로운 전자, 정공이 유기광에 의한 효과보다 더욱 크게 작용하여 박막내 새로운 VAP's를 생성시키게 되는 활성화 에너지를 유지하여, 박막내 광흡수를 증가시키며, 그 결과 가장 큰 복굴절값을 나타낸다.

3V의 전압 인가시는 강한 전계의 영향으로 광범위 호핑에 의한 포획준위의 제한전도에 의해서 유기광에 의해 발생한 전자, 정공쌍이 새로운 결합을 만들지 못하여, 역시 유기광만에 의한 효과보다 더욱 낮은 복굴절값을 나타낸다. 4V와 5V의 전압 인가시는 더욱더 강한 전계의 영향으로 유기광에 의한 효과가 무시되고, 전극표면에 캐리어가 집중되어 캐리어의 이중주입이 발생하여 박막은 전류 흐름에 의한 열전전이를 통하여 칼코게나이드 박막은 스칼라적 현상을 보이게 된다. 이와 같은 결과 투과된 빛의 세기중 초기의 급격한 증가가 발생하게 된 후 스칼라적 현상으로 감소하게 된다. 이와 같은 결과 투과된 빛의 세기중 초기의 급격한 증가가 발생하게 된 후 스칼라적 현상으로 감소하게 된다.

또한, 굴절률 분포 변화면에 있어서는 전계 인가 방향으로 굴절률 분포가 증가하며, 비인가 방향은 감소하는 형태를 확인할 수 있다.[15] 이를 통해 약 2V에 해당하는 2MV/m의 전계가 본 연구의 1.0 μ m 두께의 박막에서는 최적의 굴절률 증가를 보임을 알 수 있다.

5. 결 론

본 실험에서 유기광원의 입사방향을 기준으로 Au 층에 대하여 전자의 주입방향을 순방향 바이어스와 역방향 바이어스를 인가했을 때, 각 전압변화에 의한 비정질 칼코게나이드 박막에서의 광유기 복굴절에 대하여 고찰하였다.

순방향 바이어스를 인가했을 경우 유기광만에 의한 복굴절(Δn) 보다 2V에서 더욱 높은 수치를 나타내었다. 이는 박막내 새로운 VAP's의 생성에 관련된 활성화 에너지의 영향으로 볼 수 있다. 4V, 5V에서는 강한 전계에 의한 전류 흐름의 증가에 의한 열

전전이를 통하여 박막에서의 스칼라적 현상으로 복굴절이 급격한 증가 후 감소하였다. 역방향 바이어스를 인가한 경우에는 인가전압이 증가함에 따라 광유기 복굴절(Δn)이 모두 감소하였고, 2V인 경우 최소치를 나타내었다. 또한 이에 대한 주요 원인규명은 현재 계속 연구 중에 있다.

이상의 실험결과로 볼 때 광유기 백터현상(PA)을 보이는 As-Ge-Se-S 박막에서 순방향과 역방향으로 바이어스를 인가함으로써 전계 효과에 의한 복굴절변화를 유도할 수 있으며, 단일 유기광만에 의한 복굴절변화 보다는 외부 전계 인가의 변화에 의해 복굴절변화를 증감시킬 수 있는 특성을 얻었다. 이러한 광유기 복굴절(Δn)의 변수는 최근 광전자분야와 광통신분야, 3D 영상 디스플레이 및 광메모리와 광스위치 분야에 응용이 가능할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 선도연구자 지원사업 연구비(과제번호:8001-117)에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] V. K Tikhomirov and S. R. Elliott, "Vectoral and scalar photoinduced effects in chalcogenide glasses", J. Non-Cryst. Solids, **669**, pp.198-200 (1996)
- [2] V. K. Tikhomirov, and S. R. Elliott, "Metastable optical anisotropy in chalcogenide glasses induced by unpolarized light", Phys. Rev. B, **49**, pp.17476-17479 (1994)
- [3] H. Fritzsche, "Optical anisotropies in chalcogenide glasses induced by band-gap light", Phys. Rev. B. **52**, pp.15854-15861 (1995)
- [4] V. M. Lyubin, and V. K. Tikhomirov, "Novel photo-induced effects in chalcogenide glasses", J. Non-Cryst. Solids, Vol **135**, pp.37-48 (1991)
- [5] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche, "Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors", Phys. Rev. Lett, **37**, pp.1504-1296 (1976)
- [6] V, Lyubin, M. Klebanov, "Photoinduced generation and reorientation of linear dichroism in AsSe glassy films", Phys. Rev. B **53**(18), pp.11924-11926 (1996)
- [7] K, Tanaka, M. Notani, H. Hisakuni, "Optical

- anisotropy in As_2S_3 glass induced with sub-bandgap illumination", Solid State Commun., Vol. **95(7)**, pp.461-464 (1995)
- [8] S. J. Jang, C. H. Yeo, J. I. Park, H. Y. Lee and H. B. Chung, "The photoinduced anisotropy (PA) by Ag polarized-photodoping in amorphous chalcogenide thin films ", J. of the Kor. Inst. Electrical & Material Eng., Vol. **13**, No. 6, pp.533-537 (2000)
- [9] J. Y. Chun, S. H. Park, H. Y. Lee and H. B. Chung, "Estimation of the anisotropy magnitude in amorphous $As_{40}Ge_{10}S_{35}Se_{15}$ thin films by an interference method", J. of the Kor. Inst. Electrical & Material Eng., Vol. **11**, No. 9, pp.749-751 (1998)
- [10] C. H. Yeo, S. J. Jang, J. I. Park et al, J. Korean Institute of Electrical & Material Eng, "The measurement on diffraction efficiency in polarization holography using amorphous chalcogenide thin films", Vol. **12**, No. 12, pp.1192-1197, (1999)
- [11] S. J. Jang, C. H. Yeo, J. I. Park and H. B. Chung, "The properties of diffraction efficiency in polarization holography using the chalcogenide thin films by the electric field effects" , J. of the Kor. Inst. Electrical & Material Eng., Vol. **13**, No. 9, pp.791-795. (2000)
- [12] T. Todorov, L. Nikolava, and N. Tomova, "Polarization holography in a new high efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence", Appl. Opt. Vol. **23**, pp.4309-4312 (1984)
- [13] H. Fritzsche, "Toward understanding the photoinduced change in chalcogenide glasses", Semiconductors, Vol. **32(8)**, pp.850-854, 1998
- [14] S. R. Elliot, "*Physics of amorphous materials*", Longman Scientific Tech." second edition, pp.318-324 & pp.425-445, 1990
- [15] M. Quilic, "*Materials for optoelectronics*", Kluwer Academic Publishers, pp.114-118. (1996)