

비정질 칼코게나이드 박막의 열처리에 따른 회절효율 변화

이기남*, 여철호*, 신 경*, 정홍배*
광운대학교 전자재료공학과*

The changed diffraction efficiency depend on annealing of amorphous chalcogenide films

Ki-Nam Lee*, Cheol-ho Yeo*, kyung Sin* and Hong-Bay Chung*
Department of Electronic Materials Engineering of Kwangwoon Uni*

Abstract

본 논문에서는 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ (300nm)박막과 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ (300nm)/Ag(20nm)박막에 홀로그래피 격자를 형성시킨 후 Tg 온도(240°C)를 기준으로 하여 유리질 천이온도(Tg) 온도 이하(190°C)와 이상(270°C)에서 열처리 시킨 후의 회절효율 변화를 알아보았다. $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ (300nm) 박막의 경우 190°C : 50%, 240°C : 약 80%, 270°C: 약 98%의 회절효율 감소가 일어났으며 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ (300nm)/Ag(20nm)박막에서는 Tg 온도 이하 즉 190°C, 240°C 에서는 회절효율의 변화가 없었으나 Tg온도 이상인 270°C 에서는 약 1.5배 증가한 회절효율을 나타내었다.

Key Words : 회절효율, 유리질 천이온도, 열처리, 홀로그래피 격자

1. 서 론

현재 멀티미디어 기술은 반도체 기술과 자기(magnetic) 또는 자기-광학 저장 시스템(magneto-optic storage system)에 중점을 두고 있다.[1] 그러나 최근 전자정보 통신 산업, 멀티미디어, 나노테크놀로지 기술의 급속한 발전이 이루어지고 있고 막대한 양의 정보를 효과적으로 기록, 저장, 재생하기 위한 새로운 초고밀도, 초고속 정보저장 장치의 개발이 필수적이게 되었다. 이러한 저장 장치 중 상용화 가능성과 응용성으로 많은 흥미를 끌고 있는 후보 중의 하나가 홀로그래픽 정보저장(holographic storage) 기술이다.[2]-[6] 또한 이러한 홀로그래픽 기술은 정보저장 뿐만 아니라 HOE라는 광소자 제작 및 반도체 공정의 비접촉 마스크[1] 제작에도 이용되고 있다. 홀로그래픽 기록 매질은 낮은 노이즈, 고감도 등의 성질을 갖는 고 분해능의 성질이 필요하며, 현재 무기질

silver halide emulsion와 결정계 리튬니오베이트와 광폴리머 재료들에 대해 많은 연구자들이 재료 특성 개선에 대한 연구가 진행중에 있다. 특히 비정질 칼코게나이드 물질은 열증착 방법으로 쉽게 제작이 가능하며 광유기 이방성(photoinduced anisotropy)이 뛰어나며 구조적 유연성(structural flexibility)과 독특한 전자배치(unique electronic configuration)로 인하여 여러 가지 형태의 광유기 현상이 나타난다. 또한 As-Ge-Se-S 박막 위에 Ag, Cu, In 등의 금속막을 형성시킨 후 광을 조사시키면 금속 원자 또는 이온이 박막 내로 도핑, 확산되어 구조적, 광학적, 전기적 특성 변화와 이에 상응하는 물리적 화학적 변화를 일으키고 광기록 저장 능력을 향상시킨다.[7] 또한 회절소자 제작을 위해 칼코게나이드 층에 안정적인 embeded 또는 surface relief 구조를 형성시킬수 있다.[8]

따라서 본 논문에서는 홀로그래픽 기록 매질로서 연구가 진행되고 있는 As-Ge-Se-S계 비정질 칼

코게나이드 박막[9][10]에 홀로그래픽 격자를 형성시키고 유리질 천이온도(Tg)[11]를 기준으로 열처리를 수행하여 그에 따른 회절효율의 변화를 알아보고자 한다.

2. 실험

2.1 Sample 제작

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.[12]

As-Ge-Se-S계 비정질 벌크는 진공 봉입하여 전기로에서 충분히 반응하도록 한 후 Water quenching 방법을 사용하여 제작하였다.[13] 칼코게나이드 단일 박막을 corning glass 위에 열진공증착기 (thermal vacuum evaporator)를 이용하여 약 2×10^{-6} Torr의 진공도에서 칼코게나이드 두께를 3000Å, Ag 두께는 200Å으로 박막을 제작하였다. 박막의 두께는 a-step 으로 측정하였다.

그림 1은 제작된 박막의 개략도를 보여준다.

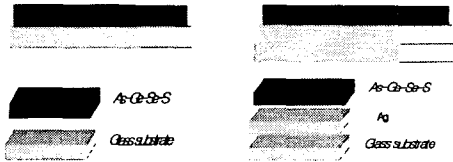


그림 1. 박막의 개략도.

2.2 홀로그래픽 격자 형성과 회절효율 측정

홀로그래픽 격자 형성은 단색광원의 간섭에 의한 간섭 무늬를 기록매질에 기록함으로써 격자를 형성하는 방법이다. 그림 2는 홀로그래픽 격자형성과 실시간으로 회절효율을 측정하는 장치도를 나타내고 있다.

격자 형성은 He-Ne Laser($\lambda=632.8nm$)를 사용하였다. 빔은 비편광 beam splitter(BS)를 지나 샘플에서 두 빔이 간섭하므로써 홀로그래픽 격자를 형성하게 된다. 격자 형성에 의하여 발생하는 회절빔의 세기는 광 검출기를 이용하여 실시간으로 측정하였으며 측정데이터는 컴퓨터에 실시간으로 기록하였다. 회절 빔의 세기는 +1st의 회절빔 세기를

측정하였다. 두 기록빔이 샘플에 입사시 이루는 각은 $2\theta=30^\circ$ 를 유지하게 하였으며, 비정질 박막에 형성되는 격자 주기는 아래식에 의하여 얻을 수 있었다.

$$\Lambda \approx \lambda / 2 \sin(\theta)$$

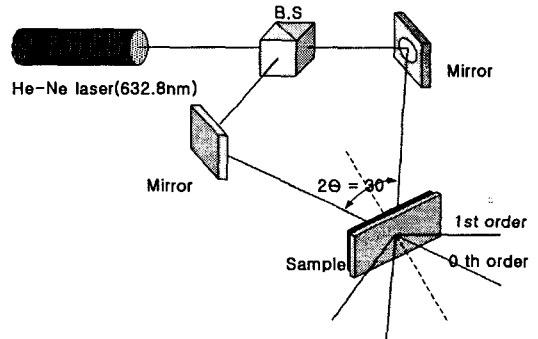


그림 2. 홀로그래픽 격자 형성을 위한 장치도

회절효율은 이와 같은 격자간격으로 형성된 격자에 의해 초기 입사빔(I_{input})이 회절 되어 나타나게 된다. 이중 첫 번째 회절 되어 나타난 빔의 세기($I_{1st\ order}$)를 측정하여 아래와 같이 나타낼 수 있으며, 홀로그래픽에서의 격자 형성에 의한 회절효율(diffraction efficiency: η)을 나타낸다.

$$\eta = \frac{I_{1st\ order}}{I_{input}} \times 100\%$$

기록 빔의 세기는 $7.0mW/cm^2$ 였다.

2.3 열처리(annealing)

그림 2와 같은 방법으로 격자를 형성시키고 회절효율을 측정 하여 최대회절효율값을 나타내는 순간 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 물질의 유리질 천이온도(Tg)를 기준으로 그 이하 온도인 $190^\circ C$ 와 천이온도 부근인 $240^\circ C$, 그이상의 온도인 $270^\circ C$ 에서 Vacuum Drying Oven 내에서 열처리를 수행하였다. 이 세가지 온도에서의 열처리 후 회절효율의 변화는 회절빔의 세기 변화를 통해 비교분석 되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 칼코게나이드 박막에 격자를 형성시키고 열처리 전·후의 회절효율의 변화를 나타낸 그래프이다.

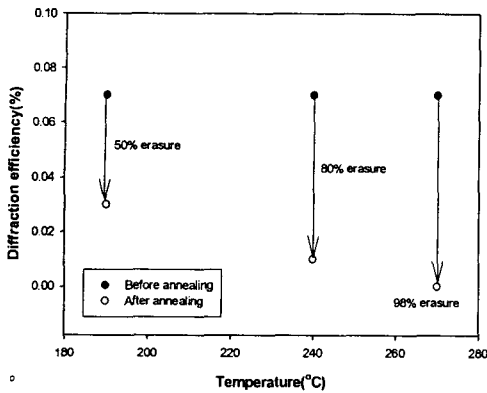


그림 3. 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 단일 박막에서의 열처리 전·후의 회절효율 변화

그림3 에서 보는바와 같이 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 의 유리질 천이온도(T_g) 이하의 온도($190^{\circ}C$)에서 열처리시 50%의 소거가 일어났으며, T_g 부근의 온도($240^{\circ}C$)에서는 약 80%, T_g 이상($270^{\circ}C$)의 온도에서는 98%의 회절효율 감소가 일어남을 볼 수 있었다. 이 같은 현상은 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막에 열을 가했을 시 칼코게나이드 구조가 무너지면서 단색광원의 간섭에 의해 형성된 간섭무늬의 소거가 이루어져 격자를 형성시키기 전의 상태로 돌아간 것으로 판단된다. 따라서 T_g 온도를 기준으로 T_g 이하의 온도에서는 50%의 격자 소거, T_g 이상의 온도에서는 내부구조의 급격한 변화가 일어나 100%에 가까운 소거 특성을 보이는 것으로 사료된다.

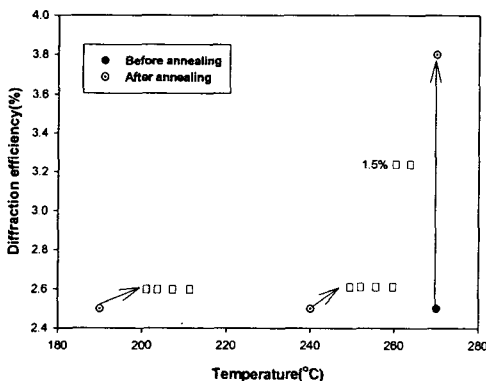


그림 4. $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}(79\sim 633nm)/Ag(10nm)$ 박막에서의 회절효율

그림 4는 $Ag(20nm)/As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}(300nm)$ 박막에 격자를 형성시킨 후 열처리 전·후의 회절효율 변화를 나타낸 그래프이다.

그림4에서 보는 바와 같이 유리질 천이온도(T_g) 이하의 온도($190^{\circ}C$)와 T_g 부근의 온도($240^{\circ}C$)에서 열처리시 회절효율은 변화가 없었으며, T_g 이상의 온도($270^{\circ}C$)에서는 약 1.5배의 회절효율 증가를 보였다. 앞의 실험 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 단일 박막에서의 결과와는 상당히 다른 결과를 보이는데 이 같은 결과는 $Ag(20nm)/As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}(300nm)$ 박막에 격자형성시 Ag 광도핑 현상에 의해 박막 내부에서 광 에너지를 받아 생성된 이동성 Ag 이온이 비정질 박막으로의 침투에 의해 격자 형성에 참여하므로 격자구조 내에 Ag 이온들이 T_g 온도 이하의 온도에서 열처리 시 격자구조가 무너지지 않도록 지탱하여 박막내의 구조변화가 일어나지 않은 것으로 사료된다. 그러나 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 의 유리질 천이온도 이상의 온도로 열처리 시에는 격자를 형성할 때 광도핑된 Ag 이온들이 더 큰 에너지를 받음으로서 더욱더 많은 Ag 도핑이 이루어진 것으로 사료된다. 즉 2중층 박막의 Ag 가 열에너지를 흡수하여 박막내부로 도핑되며 표면의 Ag 가 박막내부에서 재배치하게 되며, Ag 이온의 재배치 과정에서 Ag 이온과 칼코게나이드 결합이 발생하게 되어 1.5배 증가한 회절효율을 얻을 수 있었던 것으로 판단된다.

이상의 결과로 볼 때 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 단일 박막의 열처리는 소거 특성을 보이며 Ag 가 도핑된 $Ag(20nm)/As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}(300nm)$ 박막의 열처리는 회절효율의 증가특성을 보임을 알 수 있다. 따라서 다음 실험은 소거와 재기록에 중점을 두고서 실험을 진행할 예정이다

4. 결론

본 논문에서는 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ (300nm) 단일 박막과 $Ag(20nm)/As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}(300nm)$ 이중층 박막에 격자를 형성시킨 후 열처리를 통한 회절효율의 변화를 살펴보았다. 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 단일 박막의 경우 열처리를 통한 소거 특성을 보였으며 $Ag(20nm)/As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}(300nm)$ 이중층 박막은

열처리를 통해 오히려 회절효율이 증가하는 특성을 보였다. 그러나 유리질 천이온도(Tg) 이하의 온도에서는 별다른 변화가 없으므로 회절효율의 증가를 위해서는 Tg의 고려가 선행되어야 할 것으로 판단된다. 또한 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ (300nm) 단일 박막의 소거 특성은 메모리 소자로서 폭넓은 응용을 가능하게 해줄 것으로 판단된다.

감사의 글

“본 연구는 정보통신부 대학 IT연구센터 육성 지원사업의 연구결과로 수행되었습니다”

참고 문헌

- [1] S. J. Zilker, T. Bieringer, D. Haarer, R. S. Stein, J. W. van Egmond, and S. G. Kostromine, *Adv. Mater*, V.10, N. 11, pp. 855-859, 1998
- [2] C. H. Yeo, S. J. Jang, J. I. Park, H. Y. Lee, H. B. Chung, *J. of the Kor. Inst. Electrical & Material Eng.*, V. 12, N. 12, pp.1192-1197, 1999
- [3] T.Todorov, L. Nikolova and N. Tomova, *Appl. Opt.* V. 23(23), pp. 4309-4312, 1984
- [4] T. Todorov, N. Tomova and L. Nikolova, *Opt. Commun*, V. 47, pp.123-127, 1983
- [5] L. Nikolova, T. Todorov, M. Ivanov, F. Andruzzi, S. Hvilsted and P. S. Ramanujam, *Appl. Opt.*, V. 35, N. 20, pp. 3835-3840, 1996
- [6] P. Hariharan, "Optical Holography". Cambridge Univ. Press, pp. 162-164, 1984
- [7] Tomas Wagner, Miloslav Frumar *J. of Non-Cryst. Solids* 128, pp. 197-207, 1991
- [8] M. Vlcek, P.J.S. Ewen, T. Wagner, "High efficiency diffraction gratings in As-S layers", *J. of Non-Cryst. Solids*, V. 227-230, pp. 743-747, 1998
- [9] J. Y. Chun, S. H. Park, H. Y. Lee and H. B.Chung, *J. of the Kor. Inst. Electrical & Material Eng.*, V. 11, N.9, pp.749-751, 1998
- [10] C. H. Yeo, S. J. Jang, J. I. Park, H. Y. Lee, H.B. Chung, *J. of the Kor. Inst. Electrical & Material Eng.* V.12, N.12, pp.1192-1197, 1999
- [11]H. B. Chung, H. Y. Lee, S. H. Park, and J. Y. Chun, "Structural and optical properties of obliquely deposited amorphous $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ thin films as an anisotropic materials", *The International conference on electrical engineering(ICEE'98)*, Vol.2, pp.927-930, 1998
- [12] 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.*, V. 11,N.9, pp.749-751, 1998
- [13] C. H. Yeo, S. J. Jang, J. I. Park, H. Y. Lee, H. B. Chung, "The measurement on diffraction efficiency in polarization holography using amorphous chalcogenide thin films" *J. of the Kor. Inst. Electrical & Material Eng.*, V. 12, N. 12, pp.1192-1197, 1999