

간섭방법을 이용한 비정질 $As_{40}Ge_{10}S_{35}Se_{15}$ 박막에서의 광유기 이방성 크기 측정

논문
11-9-12

Estimation of the Anisotropy Magnitude in Amorphous $As_{40}Ge_{10}S_{35}Se_{15}$ Thin Films by an Interference Method

전진영*, 박수호*, 이현용**, 정홍배*

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

Abstract

There are several methods capable of determining the magnitude of optical anisotropy, such as spectrometric ellipsometry and polarized light reflectometry. The interference method is estimated to be no influence of surface scattering. The magnitude of anisotropy in a- $As_{40}Ge_{10}S_{35}Se_{15}$ thin film is analyzed by the reflection interference analysis method based on the difference depending on a phase of s- and p-polarized light. The theoretically analyzed value is compared with the result obtained by the measured technique.

Key Words(중요 용어) : Optical anisotropy(광학적 이방성), Reflection interference analysis method(반사간섭분석방법)

1. 서 론

칼코게나이드 유리질에서의 광유기 비등방성 효과가 최근 몇 년 동안 많은 연구가들에게 많은 관심을 주었고 연구되어 왔다.^{1, 2)} 이러한 광유기 비등방성 현상은 광 기록(optical data recording)과 편광 홀로그래피(polarized holography)에 잠재력이 큰 분야로써, 차세대 광부품 및 광기록 소자(optical data recording devices)로의 응용가능성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1, 4)}

칼코게나이드 유리질에서는 선형이나 원형편광된 빛에 노출되면 각각 선형 또는 원형(linear or circular) 이색성(dichroism)을 나타내거나 복굴절(birefringence)을 나타내는 광유기 이방성(photo-

induced anisotropy)이 나타난다.³⁾ 심지어는 편광되지 않은 빛에 의해서도 빛이 진행하는 방향으로 이러한 이방성이 나타난다고 최근 보고되었다.⁵⁾ 이러한 광유기 이방성은 열처리에 의해 가역적으로 재생될 수 있다. 이러한 광유기 이방성의 크기는 매질을 통해 투과되는 빛의 세기를 이용해 다음과 같이 이색성 파라미터 D를 정의하여 결정된다.^{1, 2, 5)}

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

여기서 I_{\parallel} 과 I_{\perp} 는 각각 유기광의 전계방향에 대해 수평 및 수직하게 투과된 빛의 세기이다.

최근에는 편광된 두 빛을 이용하여 반사된 빛의 간섭패턴을 측정하여 이방성의 크기를 평가하는 새로운 방법이 제시되었다.⁶⁾ 이 방법을 특히 표면산란에 의한 영향을 크게 받지 않아 표면산란으로 인해 발생하는 잘못된 이방성의 오차를 줄일 수 있다.

본 논문에서는 지금까지 이방성을 확인하기 위하여 사용되어 왔던 광유기 이색성 측정이 아닌 이러한 최근에 제시된 간섭패턴(interference pattern) 측

* : 광운대학교 공대 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax:02-943-3590)
E-mail: hbchung@daisy.kwangwoon.ac.kr
** : 광운대학교 신기술연구소
1998년 5월 30일 접수, 1998년 7월 18일 심사완료

정방법을 이용하여 본 연구진이 지금까지 연구해온 비정질 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막에서의 광유기 이방성을 측정 및 계산하였다.^{3, 7)} 특히, 이색성을 증가시키기 위해 진행되었던 증착각도에 따른 이색성 실험을 토대로, 0° 및 80° 로 증착된 박막에서의 포화 이색성 값과 반사간섭패턴을 이용한 이방성의 정도 β 값 사이의 관계를 살펴보았다.

2. 이 론

입사면에 평행하게 편광된 빛이나 수직하게 편광된 빛의 위상(phase)은 입사각이 변화함에 따라 서로 간에 차이를 갖는다. 입사면에 수직으로 편광된 빛(s파)은 ordinary ray(o-ray) 특성을 보이며, 입사면에 평행하게 편광된 빛(p파)은 extraordinary ray(e-ray)의 특성만을 보인다. e-ray와 o-ray는 이방성물질내에서 서로 다른 진행속도를 가지게 되므로 두 ray사이에 위상차(phase difference)를 발생시킨다. s파에 대한 phase angle과 간섭패턴은 o-ray의 특성을 보이므로 굴절률 N_o 에만 의존하여 변화하게 되지만, 수평하게 편광된 빛(p파)의 phase angle과 간섭패턴은 e-ray의 특성을 보이므로 N_o 뿐만 아니라 N_e 에도 영향을 받게 된다.(그림1) 이방성 물질의 경우 이런 굴절률 N_o 와 N_e 가 서로 다르게 나타난다. 그러므로 입사각이 같은 크기로 변화되면 s파와 p파에 대한 반사 간섭패턴은 각각 서로 다른 수의 진동을 보이게 된다. 따라서 이렇게 나타나는 서로 다른 반사간섭 패턴을 측정하면 다음과 같이 정의되는 이방성의 크기(β)를 평가할 수 있는 각 굴절률을 알 수 있다.⁸⁾

$$\beta = \frac{N_e}{N_o} - 1 \quad (2)$$

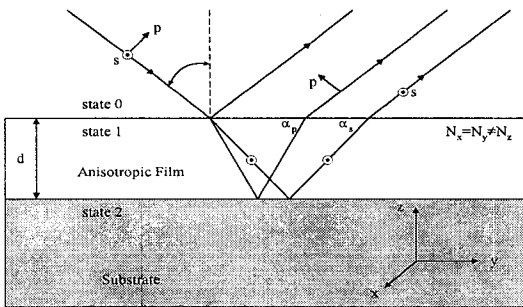


그림 1. sample의 구조와 편광된 빛의 진행.

Fig. 1. The sample structure and the propagation of polarized light.

먼저 등방성인 기판위에 증착된 표면에 수직한 방향으로 단일 광축(optical axis)을 갖는 비등방성 박막의 구조를 생각하자. 이 구조에 대한 s-와 p-편광된 빛의 반사도는 다음과 같다.

$$R_{(i)} = \frac{r_{01(i)}^2 + r_{12(i)}^2 + 2r_{01(i)}r_{12(i)}\cos 2\alpha_i}{1 + r_{01(i)}^2 + r_{12(i)}^2 + 2r_{01(i)}r_{12(i)}\cos 2\alpha_i} \quad (3)$$

아래첨자 i 는 s-또는 p-편광을 나타내고, r_{01} 은 공기와 박막사이 그리고 r_{12} 는 박막과 기판사이의 반사계수를 나타낸다. 각 계면에서의 반사계수는 공기/박막(비등방성)/기판(등방성) 구조인 경우 다음식을 만족한다.

$$r_{01p} = \frac{N_{1o}N_{1e}\cos\theta_0 - N_0(N_{1e}^2 - N_0^2\sin^2\theta_0)^{\frac{1}{2}}}{N_{1o}N_{1e}\cos\theta_0 + N_0(N_{1e}^2 - N_0^2\sin^2\theta_0)^{\frac{1}{2}}} \quad (4a)$$

$$r_{12p} = \frac{-N_{1o}N_{1e}\cos\theta_2 + N_2(N_{1e}^2 - N_2^2\sin^2\theta_2)^{\frac{1}{2}}}{N_{1o}N_{1e}\cos\theta_2 + N_2(N_{1e}^2 - N_2^2\sin^2\theta_2)^{\frac{1}{2}}} \quad (4b)$$

$$r_{01s} = \frac{N_0\cos\theta_0 - (N_{1o}^2 - N_0^2\sin^2\theta_0)^{\frac{1}{2}}}{N_0\cos\theta_0 + (N_{1o}^2 - N_0^2\sin^2\theta_0)^{\frac{1}{2}}} \quad (4c)$$

$$r_{12s} = \frac{-N_2\cos\theta_2 + (N_{1o}^2 - N_2^2\sin^2\theta_2)^{\frac{1}{2}}}{N_2\cos\theta_2 + (N_{1o}^2 - N_2^2\sin^2\theta_2)^{\frac{1}{2}}} \quad (4d)$$

여기서 N_{1o} 와 N_{1e} 는 이방성 박막내에서 ordinary와 extraordinary 굴절률이며, N_0 와 N_2 는 공기와 등방성 기판의 굴절률을 나타낸다. θ_0 는 공기로 부터의 입사각, θ_2 는 기판에서의 굴절각이며, 이 두각 사이에는 Snell의 법칙에 의해

$$N_0\sin\theta_0 = N_2\sin\theta_2$$

의 관계가 성립한다. phase $\alpha_{p,s}$ 는 다음과 같다.

$$\alpha_p = 2\pi\frac{d}{\lambda}\frac{N_{1o}}{N_{1e}}\sqrt{N_{1e}^2 - N_0^2\sin^2\theta_0} \quad (5a)$$

$$\alpha_s = 2\pi\frac{d}{\lambda}\sqrt{N_{1o}^2 - N_0^2\sin^2\theta_0} \quad (5b)$$

여기서 d 는 박막의 두께이고 λ 는 빛의 파장이다.

입사각이 0° 에서 어떤 임의의 각 θ_0 로 변화했을 때 위상차(phase difference)는 s와 p 성분에 대하여 각각

$$\begin{aligned} \Delta_p &= \alpha_p(0) - \alpha_p(\theta_0) \\ &= 2\pi\frac{d}{\lambda}\left(N_{1o} - \frac{N_{1o}}{N_{1e}}\sqrt{N_{1e}^2 - N_0^2\sin^2\theta_0}\right) \end{aligned} \quad (6a)$$

$$\begin{aligned} \Delta_s &= \alpha_s(0) - \alpha_s(\theta_0) \\ &= 2\pi\frac{d}{\lambda}\left(N_{1o} - \sqrt{N_{1o}^2 - N_0^2\sin^2\theta_0}\right) \end{aligned} \quad (6b)$$

각각의 위상차 Δ_p 와 Δ_s 는 간섭패턴 진동수를 결정하고 전체 위상차 $\Delta = \Delta_p - \Delta_s$ 는 이 진동수의 차이, 즉 s-와 p-reflected beam의 maxima와 minima의 총 변화를 나타낸다.

$$\Delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \left(\sqrt{N_{1o}^2 - N_0^2 \sin^2(\theta_0)} - \frac{N_{1o}}{N_{1e}} \sqrt{N_{1e}^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0} \right) \quad (7)$$

양의 Δ 는 p-wave reflected pattern이 s-wave에 비해서 왼쪽으로 변화하면 나타난다. 반면에 음의 Δ 는 p-wave가 오른쪽으로 변화하면 나타난다. 이 방성의 parameter β 를 식 (2)과 같이 정의하면, 이때 Δ 에 관련된 식은 다음과 같이 입사각 θ_0 , N_{1o} , 그리고 δ 의 함수로 다시 쓸 수 있다.

$$\beta = \frac{N_0 \sin \theta_0}{\sqrt{N_0^2 \sin^2 \theta_0 + 2\delta \sqrt{N_{1o}^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0} - \delta^2}} - 1, \quad \delta = \frac{\Delta \lambda}{2\pi d} \quad (8)$$

이방성 정도가 작을 때, Δ 의 변화는 거의 없게 되므로 δ 는 작게 된다. 그러므로 δ^2 을 무시할 수 있고, $\delta \ll (N_0^2 \sin^2 \theta_0) / \sqrt{N_{1o}^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0}$ 인 경우에 대해서, 이항정리를 하면 다음과 같은 식을 얻는다.

$$\beta = - \frac{\sqrt{N_{1o}^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0}}{N_0^2 \sin^2 \theta_0} \delta \quad (9)$$

그림 2는 공기와 기관의 굴절률이 각각 1과 1.35 이고, $d/\lambda = 16$, $N_{1o} = 2.66$ 인 경우에 대한 반사도를 나타낸 것이다. 여기서 (a) $N_{1e} = 2.54$, $\beta = -0.045$ (negative anisotropic); (b) $N_{1e} = 2.66$, $\beta = 0$ (isotropic); (c) $N_{1e} = 2.76$, $\beta = +0.045$ (positive anisotropic)이다.

칼코게나이드 유리질 박막은 빛에 의해 유기되기 전에는 광학적으로 등방성이다. 이러한 등방성일때의 굴절률은 바로 ordinary wave의 굴절률(N_o)이므로 유기전 박막의 굴절률을 측정함으로써 쉽게 알아낼 수 있다. 이러한 등방성 칼코게나이드 유리질 박막은 빛에 의해 이방성 현상을 나타내게 되는데, 특히 박막에 수직인 방향으로 회전편광된 빛을 노출하게 되면 표면에 수직인 방향으로 광축을 갖는 uniaxial 이방성이 나타난다. 그러므로 N_o 와 반사 패턴에서의 차이 그리고 입사각을 정의함으로써 이방성 값 β 와 굴절율 N_e 값을 구할 수 있다.

그러나 실제 현상은 훨씬 더 복잡하게 이루어진다. 심지어는 등방성인 경우의 반사 간섭 패턴에서

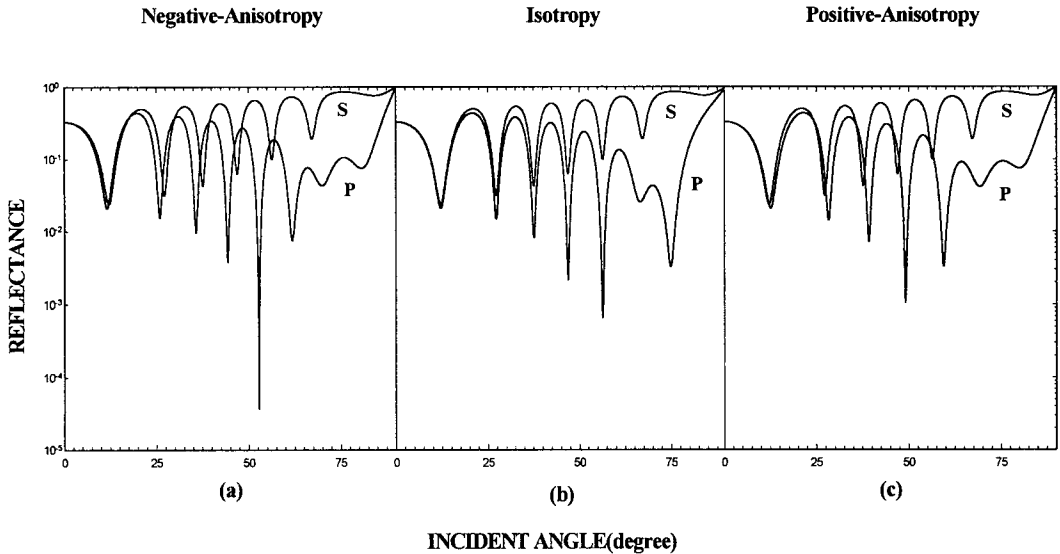


그림 2. (a) $N_{1e} = 2.54$, $\beta = -0.045$ (negative anisotropic); (b) $N_{1e} = 2.66$, $\beta = 0$ (isotropic); (c) $N_{1e} = 2.76$, $\beta = +0.045$ (positive anisotropic)인 경우의 입사각에 따른 계산된 반사도.

Fig. 2. The calculated reflectance as a function of incident angle: (a) $N_{1e} = 2.54$, $\beta = -0.045$ (negative anisotropic); (b) $N_{1e} = 2.66$, $\beta = 0$ (isotropic); (c) $N_{1e} = 2.76$, $\beta = +0.045$ (positive anisotropic).

도 s파와 p파에 대한 각각의 반사계수 성분에 기인해 부가적인 변화가 나타난다. 이러한 부가적인 변화는 이방성 β 의 계산 후 고려하는 것이 가능하다 (β^2 의 계산 보정). 실험적으로, 이러한 부가적인 변화는 이 반사간섭패턴 방법의 정확성에 제한을 주고, 아주 적은 이방성($\beta \leq 1\%$)의 측정을 방해하므로 교정이 필요하다고 판단된다.

3. 실험

순도 5N의 As, Ge, Se, S를 원자량 비 40 : 10 : 15 : 35를 갖도록 평량하고 석영관에 진공 봉입한 후 전기로에서 순차적으로 가열하여 벌크시료를 제작하였다. 박막은 진공도 약 1×10^{-5} Torr에서 corning glass-2948위에 0°와 80°의 증착각도로 약 6500과 2500Å의 두께를 갖도록 열진공증착 방식으로 제작하였다. 이때 증착속도는 비정질 상의 재현성을 위하여 약 3Å/sec를 유지하였다. 제작된 a-As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 박막과 glass substrate의 굴절률과 두께를 N&K 박막분석기(NKT1200) 및 SEM을 이용하여 측정한 후 이 sample을 선형 편광된 He-Ne laser($\lambda=6328\text{Å}$, 최대 47.5mW/cm²)를 이용하여 박막에 수직인 방향으로 유기시켰다. 광유기 이방성의 실험은 크게 다음과 같은 두가지로 나누어 실험하였다.

1) 광유기 이색성의 측정 : 광유기 이색성의 측정

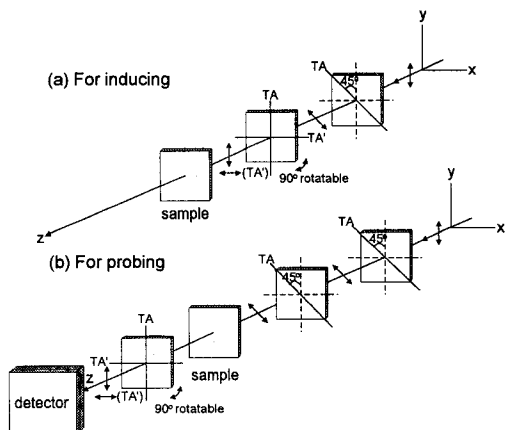


그림 3. 선형이색성을 측정하기 위한 실험장치도.
Fig. 3. The schematic arrangement to estimate linear dichroism.

은 0°와 80°로 증착된 박막에서 유기와 함께 동시에

약 10초간격으로 측정하였으며, 측정중 조사빔에 의한 광유기 현상이 발생하는 것을 방지하기 위해 빠르게(~ 1 sec) 측정하였다. 그림 3은 광유기 이색성의 측정을 위해 사용된 편광기와 시료의 배치도를 나타내고 있다.

2) 반사간섭패턴을 이용한 이방성의 크기 측정 : 약 3시간 동안 편광-광 유기된 박막은 엘립소미터(ellipsometer)를 이용해 λ 를 6328Å로 고정시키고 입사각을 15°에서 80°까지 변화시키면서 s와 p파에 대한 각각의 반사도를 측정하였다. 측정된 반사간섭패턴으로부터 얻은 Δ 와 유기전 박막으로부터 측정된 N_0 를 이용하여 이방성의 크기, β 와 N_e 를 구하였다.

4. 실험결과 및 고찰

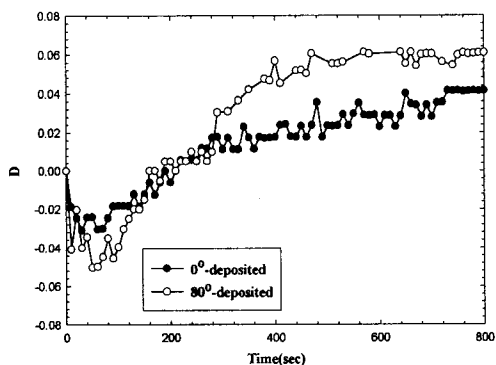


그림 4. 증착각도가 80°와 0°인 비정질 As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 박막에 선형 편광된 He-Ne Laser 노출에 따른 광유기 이색성의 생성.

Fig. 4. The generation kinetics of photoinduced dichroism according to exposure of He-Ne laser in 0° and 80°-deposited amorphous As₄₀Ge₁₀S₃₅Se₁₅ thin film.

그림 4는 0°와 80°로 증착된 a-As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 박막에 선형편광된 He-Ne laser를 노출시키면서 측정된 이색성의 생성(generation)과정이다. 증착각도가 증가하였을 때 그 이색성의 포화값(D_{sat})이 증가하였는데, 이때 각각 6500Å과 2500Å인 0°와 80°박막에서의 D_{sat}은 0.042와 0.06정도의 값을 보였다. 이는 증착각도가 증가함에 따라 이방성의 근원이라고 사료되는 본질적 원자가 교번쌍(Intinate valence alternation pair; IVAP)의 수가 증가하기 때문으로 판단된다.³⁾

그림 5는 실험에 사용된 박막의 빛에 노출되기 전, 즉 등방성인 경우에 각각 0° 박막과 80° 박막에서의 계산된 반사간섭패턴을 나타낸다. 80° 박막의 경우(a)는 두께가 약 2500\AA , 굴절률이 2.559였고, 약 6500\AA 의 두께를 갖는 0° 박막(b)에서는 굴절률이 2.727이었다. 두 박막의 경우 모두 두께가 다소 적어 p파의 minimum값이 한번만 나타남을 알 수 있다.

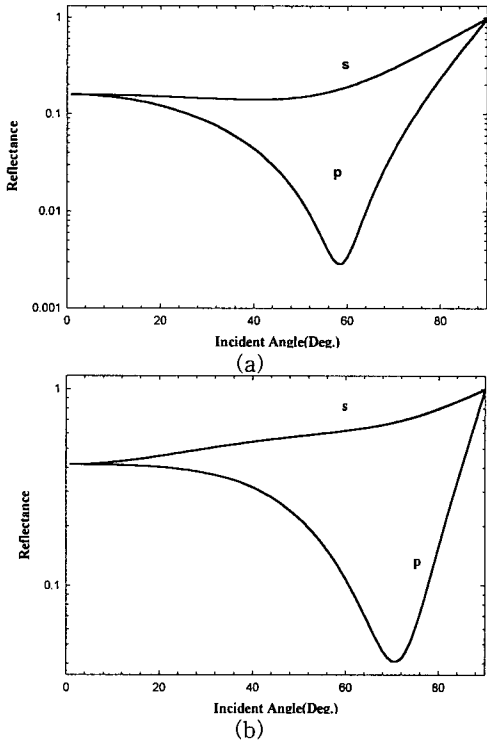


그림 5. 등방성인 (a) 80° 와 (b) 0° 박막의 계산된 반사간섭패턴의 입사각 의존성.

Fig. 5. The incident angle dependence of calculated reflection interference pattern; (a) 80° (b) 0° deposited thin film.

그림 6의 (a), (b)는 각각 두께가 6500\AA 인 0° 박막, 그리고 (c), (d)는 80° 박막의 등방성인 경우((a), (c))와 이방성((b), (d))인 경우 즉 빛에 노출하기 전과 노출 후 엘립소미터를 이용해 측정된 반사간섭패턴이다. 각각 이방성인 경우 p파의 최소값이 나타나는 입사각이 변화하였음을 알 수 있다. 이는 앞에서 말했던 것처럼 negative anisotropy와 관련이 있다.

그림 5와 6에서의 계산치와 측정치에 오차가 발

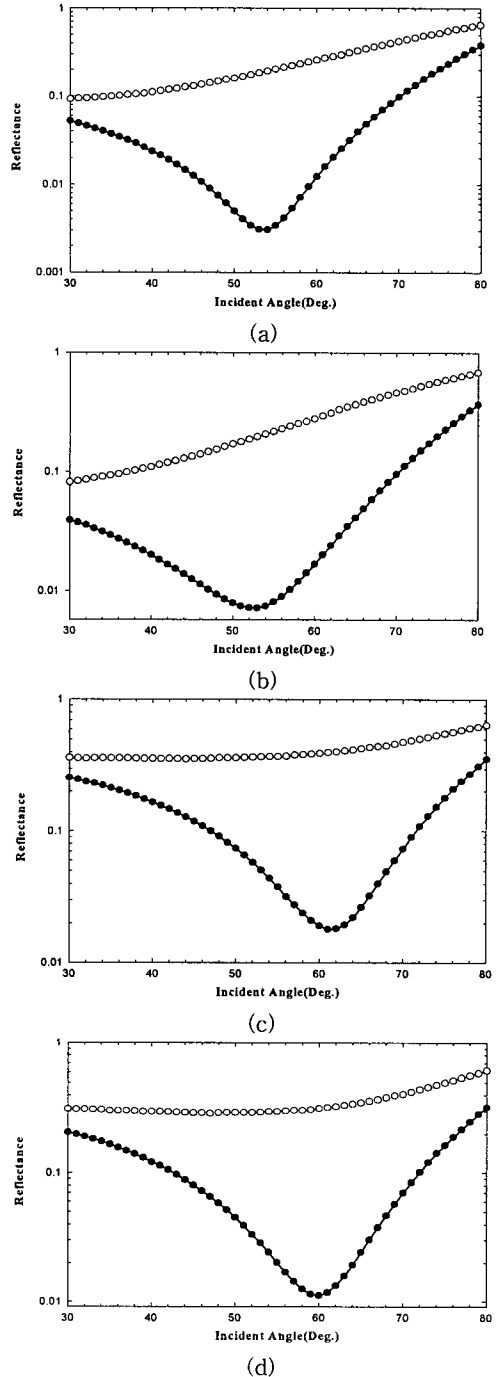


그림 6. 0° (a), (b) 와 80° (c), (d)박막의 측정된 반사간섭패턴의 입사각 의존성.

Fig. 6. The incident angle dependence of measured reflection interference pattern; 0° (a), (b) and 80° (c), (d) deposited thin film.

생한 것은 이미 앞에서 언급한 것처럼 s파와 p파에 대한 각각의 반사계수 성분(예를 들면 r_{01} , r_{12})이 서로 다른 입사각 의존성을 가지며 실험상에서 발생하는 오차가 원인인 것으로 판단된다.

그림 6에서 나타난 측정된 각 값과 이를 이용해 구한 β 및 N_e 값을 표 1에 정리하였다.

표 1. 0° 와 80° 박막에서의 포화이색성(D_{sat}), $\Delta p-\Delta s(\Delta)$, 이방성의 정도(β) 그리고 e-ray의 굴절률(n_e).

Table 1. The saturated dichroism(D_{sat}), $\Delta p-\Delta s(\Delta)$, the anisotropy magnitude(β), and the refractive index of e-ray(n_e) in 0° and 80° thin film.

	0° 박막	80° 박막
D_{sat}	0.042	0.06
Δ	2°	1°
$ \beta $	0.0179	0.0227
N_e	2.678	2.54

포화 이색성을 살펴보면 0° 박막이 약 0.042에서 80° 박막의 경우 약 0.06으로 증착각도가 증가함에 따라 약 42%정도 증가함을 알 수 있다. 이에 따른 이방성의 크기 β 값도 0° 박막의 경우 0.0179에서 80° 박막의 경우 0.0227로 약 27%정도 증가하였음을 알 수 있다. 이러한 증가를 살펴보면 D_{sat} 와 β 사이에는 단순하지는 않지만 연관성이 존재하는 것으로 사료된다.

5. 결 론

최근에 제시된 반사간섭패턴을 이용해 편광 광유기된 a-As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 박막의 이방성 정도와 포화 이색성값을 측정 및 계산하고 서로 비교하였다. 그 결과 측정된 이방성의 정도 β 는 이색성의 포화값과 마찬가지로 증착각도가 증가함에 따라 그 값이 증가함을 알 수 있었다. 지금까지 이방성의 정도를 측정하기 위해 사용했던 이색성 측정방법은 그 조사에 있어서 시스템 구성 및 배열등에 어려움이 많았다. 그러나 이번에 제시된 반사간섭패턴을 이용한 이방성의 정도를 측정하는 방법은 엘립소미터를 이용해 간단하게 측정이 가능하다. 그러므로 이 반사간섭패턴을 이용하는 방법을 이용하면 이방성의 정도를 쉽게 측정하고 분석할 수 있으리라 사료된다. 또한 이 방법은 표면 산란의 영향을 거의 받지 않는다고 알려져 있어 일반적인

spectrometric ellipsometry나 polarized light reflectometry 방법에서 나타나는 effective surface anisotropy의 효과를 제거 할 수 있다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. 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
2. V. K. Tikhomirov, and S. R. Elliott, "Vectoral and scalar photoinduced effects in chalcogenide glasses", J. Non-Crystalline Solids, **198-200**, pp. 669-674, 1996
3. 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
4. O. Salminen, N. Norman, P. Riihola, and A. Ozols, "Holographic recording and photocontraction of amorphous As₂S₃ films by 488.0 nm and 514.5 nm laser light illumination", Optics Communications, **116**, pp. 310-315, 1995
5. V. K. Tikhomirov, and S. R. Elliott, "Metastable optical anisotropy in chalcogenide glasses induced by unpolarized light", Physical Review B, **49**, 24, pp. 17476-17479, 1994
6. G. I. Surdutovich, J. Kolenda, J. F. Fragalli, L. Misoguti, R. Vitlina, and V. Baranauskas, "An interference method for the determination of thin film anisotropy", Thin Solids Films, **279**, pp. 119-123, 1996
7. H. Y. Lee, S. H. Park, and H. B. Chung, "Vectoral photoinduced effects in amorphous(Se, S) based thin film", PRICM 3, July, 1998
8. R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam, 1997, pp. 356-358