

Ag 편광-광도핑에 의한 칼코게나이드 박막의 광유기 복굴절

The Photoinduced Birefringence of Chalcogenide Thin Film by the Ag Polarized-photodoping

장선주, 박종화, 박정일, 정홍배

(Sun-Joo Jang, Jong-Hwa Park, Jung-Il Park, Hong-Bay Chung)

Abstract

In this study, we have investigated the photoinduced birefringence of Ag polarized-photodoping in double-layer of Ag doped chalcogenide thin films and dependence of polarization states in chalcogenide thin films. Also, we have investigated the polarization dependence of photoinduced birefringence and the anisotropy of absorption in an amorphous $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ chalcogenide thin films using two 632.8nm He-Ne lasers, which have a smaller energy than the optical energy gap (E_{op}) of the film, i.e., an exposure of sub-bandgap light ($h\nu < E_{op}$). The photoinduced phenomena of Ag polarized-photodoping increased the linear dichroism(D), about 84% and birefringence(Δn), about 23%. It will offer lots of information for the photodoping mechanism and analysis of chalcogenide thin films.

Key Words : Photoinduced anisotropy, VAPs(valence alternation pairs), Photoinduced birefringence Ag polarized-photodoping, Linear dichroism

1. 서론

폴리머 및 칼코게나이드 유리질등과 같은 광학적 물질의 감광성(photosensitivity)은 편광된 빛을 노출 시 그들의 광학적 특성의 이방성 변화(anisotropic changes)로 인하여 여러 분야에 응용되어 왔다. 이런 특성들은 물질내의 흡수계수(α)와 굴절률(n)의 변화에 따른 광학적 변화로 채널 도파로(channel waveguides), 브래그 격자 필터(bragg grating filters), 광스위칭 소자(optical swiching device)등과 같은 여러 광소자 및 부품에서 폭넓은 응용범위를 찾을 수 있다.[1,2]

특히, 본래 광학적 등방성인 칼코게나이드 유리질

광운대학교 공과대학 전자재료공학과

(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax: 02-943-3590

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

2000년 11월 28일 접수, 2001년 1월 16일 심사완료

에서 편광된 빛을 노출시 광유기 이방성(photoinduced anisotropy:PA)이 보고된 이후[3], 이들의 응용 가능성이 부각되면서 칼코게나이드 유리질에서의 광학적 이방성은 많은 연구원들의 관심의 대상이 되어 왔다. 지금까지의 연구결과, 칼코게나이드 유리질에 광에너지값 이상($h\nu > E_{op}$) 또는 이하($h\nu < E_{op}$)의 편광 광과 심지어 비편광 광을 노출 시에도 복굴절(birefringence)및 이색성(dichroism)과 같은 광유기 이방성(PA)의 특성이 보고되었다.[4] 그러나 칼코게나이드 유리질에서의 광유기 이방성(PA)의 메커니즘은 많은 연구원들에 의해 연구되었으나, 현재까지 명확한 메커니즘은 밝혀지지 않았다. 현재까지 광유기 이방성(PA)의 현상들은 내부 원자적인 결합 시스템의 형태적인 결합인 VAPs(valence alternation pairs : $C_3^- - C_1^+$)의 광-구조 변환의 형태로 접근하여 해석되고 있다.[5] 이러한 광유기 이방성(PA)현

상에 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 변환이 국부적으로 발생하는 현상이다. 따라서 광유기 복굴절(PB)은 이방성의 근원이 되는 IVAPs를 증가시킨다면 그 크기의 두드러진 증가를 기대할 수 있다.

본 연구에서는 광유기 이방성(PA) 현상의 근원을 이해하는 방법으로, 칼코겐 화합물 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ (광학 에너지 갭: $E_{op} \sim 2.04eV$)의 단일 박막과 Ag 편광-광도핑된 박막에 의한 광유기 복굴절(PB)과 선형 이색성(linear dichroism)에 대해서 비교 조사하였다. 또한 유기광의 편광상태 변화에 따른 복굴절 특성을 조사하였으며, 이를 통해 칼코게나이드 유리질 박막에서의 광유기 이방성(PA)의 메커니즘과 해석에 보다 구체적인 정보를 제공하고자 한다.

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.[6] 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(T_m : 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 공기중에서 급속히 냉각하여 시료의 비정질화를 이루도록 하였다. 박막은 corning glass(#2948)위에 열진공증착기(thermal vacuum evaporator)를 이용하여 약 2×10^{-6} Torr의 진공도에서 1.1 μm 의 두께를 갖도록 제작한 칼코게나이드 박막과 이들 박막 위에 Ag를 같은 방법으로 약 100Å의 두께로 2중층 박막을 제작하였다. 이때 증착 속도는 구조적으로 균일한 표면을 얻기 위해 가능한 낮은 증착속도($\sim 2\text{\AA}/\text{sec}$)를 유지하였고, 두께 및 광학상수는 N&K Analyzer (NKT 1200)를 사용하여 측정하였다.

Ag 편광-광도핑 현상 확인은 이전의 연구결과[7]에서 Si 기판에 제작된 2중층 박막의 AES 측정을 통해서 확인할 수 있었고, 선형 이색성과 광유기 복굴절 실험은 corning glass 기판에 제작된 단일박막($a-As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$)과 2중층 박막($a-As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}+Ag$)을 사용하여 확인하였다.

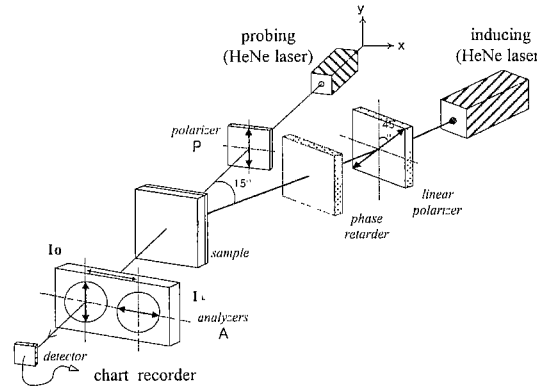


그림 1. 광유기 복굴절 측정을 위한 실험장치도.
Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup in order to observe the photoinduced birefringence.

그림 1은 광유기 복굴절 측정을 위한 실험 장치도이며 박막내부의 구조적 변화를 유도하기 위해 사용된 유기광은 편광되지 않은 He-Ne 레이저($\lambda = 632.8nm; 23.2mW/cm^2; E_{op} \sim 1.96eV$)를 사용하였으며, 선형 편광-광은 선형 편광기를 이용하여 만들었다. 샘플 표면에서의 유기광의 세기는 $7.2mW/cm^2$ 였으며, 유기광과 측정광의 편광각도는 $\pm 45^\circ$ 를 유지하였다. 또한, 박막의 복굴절변화 측정은 선형 편광된 He-Ne 레이저($\lambda = 632.8nm; 13.0mW/cm^2$)를 이용하여 검광자(analyzer)를 지나서 투과된 빛의 세기를 측정하였다. 측정광은 박막에 영향을 주지 않는 범위 내에서 $0.1mW/cm^2$ 로 고정하였다.

또한, 유기광의 편광상태 변화에 따른 광유기 복굴절의 측정은 위상지연기(phase retarder)를 이용하여 각각 선형, 원형, 타원의 편광형태를 만들어 유기하였다. 이때 유기광과 측정광의 빔세기도 각각 $7.2mW/cm^2$ 과 $0.10mW/cm^2$ 를 유지하였다. 또한, 선형 이색성의 측정은 각각의 샘플에서 각 편광 방향에 대한 투과도를 측정하여 이색성의 정도를 나타내는 파라미터 $D[D = 2(I_{||} - I_{\perp}) / (I_{||} + I_{\perp})]$ 를 사용하여 구하였다. 여기서, $I_{||}$ 과 I_{\perp} 은 각각 샘플을 투과한 광이 유

기광의 편광방향에 대해 수평 및 수직하게 투과된 빛의 세기를 나타낸다. I_{\parallel} 과 I_{\perp} 에 상응하는 수평과 수직 성분의 흡수 계수, α_{\parallel} 과 α_{\perp} 은 방정식

$$T_{\parallel, \perp} \approx \exp(-\alpha_{\parallel, \perp} \cdot d) \text{ 으로 부터 얻을 수 있다.}$$

여기서 d 는 샘플의 두께이다. 따라서 이색성 D 는 흡수계수의 이방성을 다음과 같이 $D=(\alpha_{\perp}-\alpha_{\parallel})=\Delta\alpha$ d 를 사용하여 표현될 수 있다.[8]

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.[9]

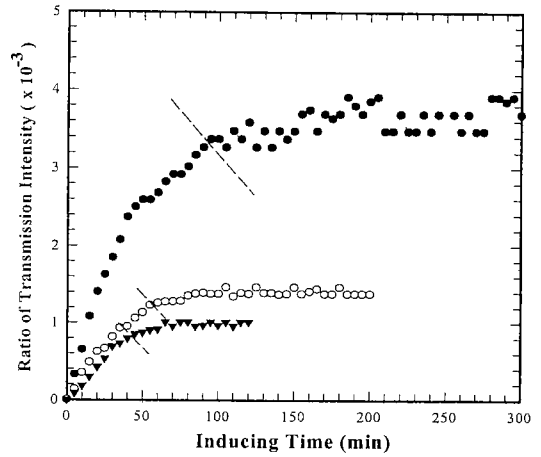
$$I_{\perp} = I_o \sin^2\left(\frac{\pi\Delta n d}{\lambda}\right) \quad (1-1)$$

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

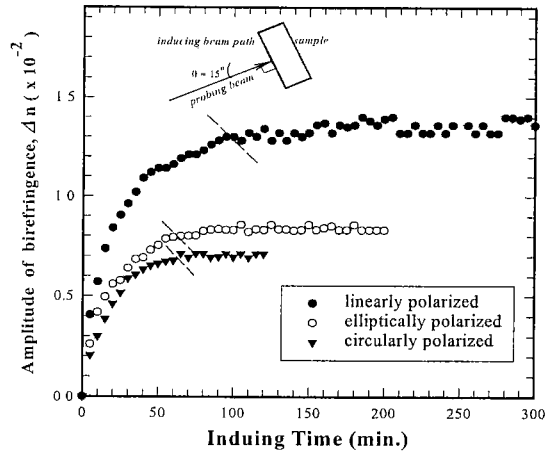
여기서, I_o 과 I_{\perp} 은 각각 샘플과 검광자(analyzer)를 투과한 광이 측정광의 선풍 편광 방향에 대해 수평 및 수직하게 투과된 빛의 세기이며, d 는 박막의 두께, λ 는 측정광의 파장이다.

3. 결과 및 고찰

편광-광에 의한 광도핑 현상을 조사하기 위해, 먼저 유기광의 편광상태에 대한 의존성을 조사하였다. 칼코게나이드 박막에서 선형, 원형, 타원 편광-광의 유기에 따른 각각의 광유기 복굴절은 그림 2(b)에 나타나있다. 그림 2(a)는 위상변조기(phase retarder)를 이용하여 유기광의 편광상태를 각각 선형과 원형 및 타원의 편광형태로 변환하여 유기시 각각의 투과 세기비(I_{\perp}/I_o)를 나타내고 있다. 선형 편광-광 유기시 가장 높은 복굴절(Δn)을 얻을 수 있었으며, 이때 복굴절 최대 포화값은 약 1.3×10^{-2} 이다. 또한 원형과 타원편광-광은 각각 약 0.7×10^{-2} 과 0.8×10^{-2} 을 유지하였다. 원형, 타원, 선형편광의 복굴절 포화 시간은 각각 45분, 55분, 95분이었다. 이와 같은 결과는 $\Delta n(\text{linear}) \approx 2\Delta n(\text{circular})$ 을 나타내며, K. Tanaka *et al.*가 a-As₂S₃에서 얻은 결과와 일치하는 결과이다.[10] 또한 선형 편광-광의 가장 큰 복굴절은 다른 편광상태에 비해 박막내의 광구조 변환에 있어서 균일한 방향성 변화를 유도하기 때문이다. 따라서 가장 큰 복굴절을 나타내는 선형편광-광을 유기광으로 하여, Ag의 편광-광도핑에 따른 복굴절을 조사하였다.



(a)



(b)

그림 2. 칼코게나이드 단일박막에서의 유기시간에 따른 각각의 선형, 타원, 원형의 편광상태에 따른 (a)투과 세기비(I_{\perp}/I_o)와 (b) 광유기 복굴절(Δn).

Fig. 2. (a)The transmission intensity ratios (I_{\perp}/I_o) and (b)the variation of photo-induced birefringence(Δn) as a function of inducing time in chalcogenide thin films for the cases of circularly, elliptically, and linearly inducing polarizations, respectively.

일반적으로 편광-광도핑 현상은 Ag와 칼코게나이드 박막 2중층에서 편광된 유기광을 조사함으로써 Ag이온 또는 중성원자가 칼코게나이드 박막 내부의 도핑영역과 도핑 되지 않은 영역의 경계면에서 확산

에 의한 유입으로 설명하고 있다.[11] 이전의 연구에서 편광된 He-Ne 레이저로 5분간 조사후의 2중층 박막의 AES 분석 결과, 조사전 박막내부에서 Ag과 크가 관찰되는데 이는 진공열증착시 발생된 빛에 의한 결과로 농도값에 비해 매우 작은 값을 나타내었다. 또한 유기광에 의해 칼코게나이드와 Si의 경계면에서 다량의 Ag를 확인할 수 있었다.[7] 이러한 현상은 칼코게나이드 박막과 Ag사이의 도핑영역이 편광된 유기광에 의해 Ag원자나 이온이 Si기판 경계까지 빠르게 확산되고 이때, Ag가 칼코게나이드와 Si의 경계면에서 다량 유입되고 있음을 확인할 수 있다. 이와 같은 편광된 He-Ne 레이저 조사에 의한 Ag의 편광-광도핑으로 인하여 비정질 박막의 광구조적 변화를 유발하여, 칼코게나이드 박막에서의 이방성의 근원이 되는 VAPs의 인위적 증가를 일으킨다.[12]

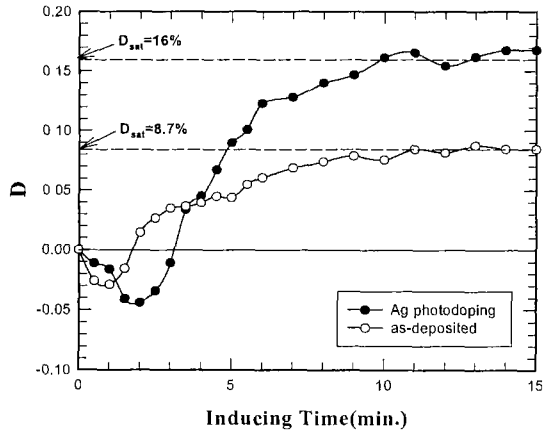
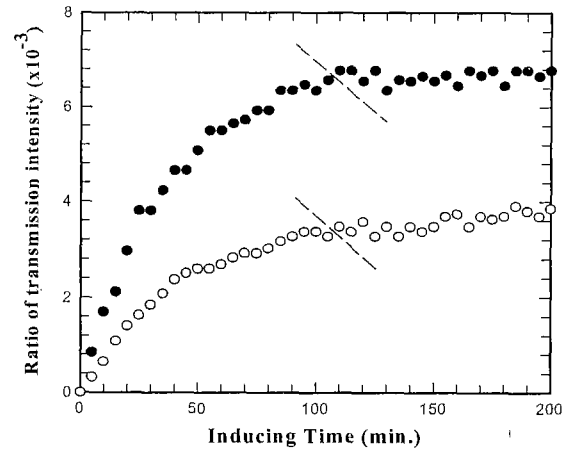


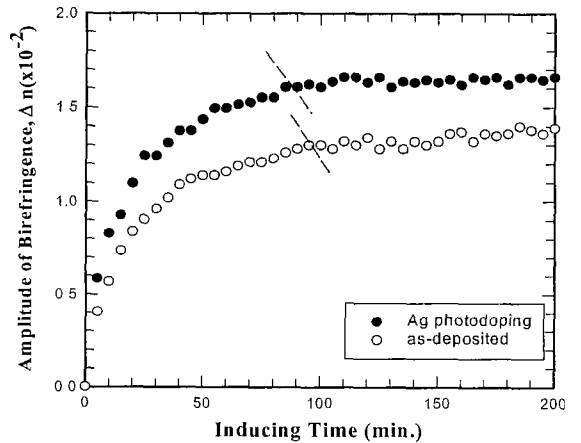
그림 3. 칼코게나이드 단일박막(○)과 Ag 편광-광도핑된 박막(●)의 선형 이색성.
 Fig. 3. The linear dichroism of chalcogenide thin film(○) and double-layer of Ag doped chalcogenide thin film(●).

그림 3은 칼코게나이드 단일박막과 Ag와 칼코게나이드의 2중층 박막을 사용하여 선형 이색성 (linearly dichroism) D를 측정한 결과이다. Ag와 칼코게나이드 2중층인 박막에서 시간이 경과함에 따라서 그 크기도 증가함을 볼 수 있다. 각각의 박막에서 이색성 생성 초기부분에 음인 부분이 나타나는 것은 박막내부 및 박막계면에서 광굴절을 변화에 따른 동적 광 간섭(dynamical light interference) 때문이다.[13] 단일박막의 이색성 최대값은 D=8.7%이나, Ag 편광-광도핑된 박막에서는 이색성 최대값은 D=16%로 증가하였다. 이것은 Ag의 편광-광도핑으

로 인하여 유기광이 증가함에 따라서 박막내부로 도핑된 Ag이온에 의해 형성된 새로운 VAPs가 편광방향에 따른 유기광의 투과도 차를 변화시킨 결과이다. 또한, 이런 변화는 유기된 편광빔에 따라 Ag이온이 쉽게 방향성 변화를 유도하였기 때문이다. 따라서 단일박막에 비해 선형 이색성이 빠르게 향상됨이 보인다.



(a)

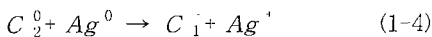
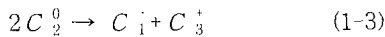


(b)

그림 4. 칼코게나이드 단일박막과 Ag의 이중층 박막에서의 유기시간에 따른 (a)투과 세기비 (I_{\perp}/I_0)와 (b)광유기 복굴절(Δn).
 Fig. 4. (a) The transmission intensity ratios (I_{\perp}/I_0) and (b)the variation of photo-induced birefringence(Δn) as a function of inducing time in chalcogenide thin film and double-layer of Ag doped chalcogenide thin film.

그림 4(b)는 칼코게나이드 단일박막과 Ag 편광-광도핑된 박막에서의 광유기 복굴절을 나타낸다. 광유기 복굴절은 그림 4(a)의 투과 세기비(I_1/I_0)를 측정하여 식(2)에 의해 얻었다. 단일박막의 광유기 복굴절의 최대 포화값은 약 $\Delta n=1.3 \times 10^{-2}$ 을 나타내었고, Ag의 편광-광도핑에 의한 광유기 복굴절의 최대 포화값은 약 $\Delta n=1.6 \times 10^{-2}$ 을 나타내었다. 또한, 복굴절 포화시간은 모두 95분을 유지하였다.

Ag의 편광-광도핑에 의한 광유기 복굴절의 증가는 유기광의 노출시간이 증가함에 따라서 박막내부로 도핑된 Ag이온에 의해, 편광방향에 따른 투과비의 흡수도 차를 증가시킨 결과이다. 이는 식 (1-3)과 같은 유기광에 의한 칼코게나이드 박막의 결함 발생과 더불어 Ag⁺ 이온이 유기광의 효과에 의해 식 (1-4)와 같은 새로운 결함으로 발생되고, 이러한 결함이 광학적 이방성을 증가시키는 원인으로 작용하여 광유기 복굴절과 선형 이색성이 증가되는 것으로 사료된다.[11]



Ag를 포함한 2중층 박막이 선형 이색성과 광유기 복굴절의 증가 특성을 갖는 것으로 볼 때 Ag 편광-광도핑 현상이 이전의 광도핑 현상과는 다른 것으로 Ag가 유기광의 편광법에 의존하여 도핑되며, 이것은 Ag 도핑 메커니즘 해석에 중요한 현상으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 우수한 광유기 이방성을 보이는 비정질 칼코게나이드 As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ 박막($E_{op} \sim 2.04\text{eV}$)에서 Ag 편광-광도핑에 의한 광유기 복굴절(PB)과 선형 이색성을 조사하였다. 광유기 복굴절(PB)의 측정과 유기는 칼코게나이드 유리질의 광에너지 갭 이하($h\nu < E_{op}$)의 편광된 He-Ne 레이저(632.8nm; $E_{op} \sim 1.96\text{eV}$)를 사용하였다.

단일박막에서의 복굴절과 Ag 편광-광도핑에 의한 복굴절을 비교하였으며, Ag 편광-광도핑에 의한 약 23%의 복굴절 증가를 확인 할 수 있었다. 또한, Ag 편광-광도핑에 의한 약 84%의 선형 이색성의 증가를 확인하였다. 이와 같은 편광된 He-Ne 레이저 조사에 의한 Ag의 편광-광도핑으로 인하여 비정질 박

막의 광구조적 변화를 유발하여, 칼코게나이드 박막에서의 이방성의 근원이 되는 VAPs의 인위적 증가를 일으키는 것으로 사료된다.[14]

따라서 본 연구에서는 칼코게나이드 박막에 편광된 빔을 조사하고 Ag 편광-광도핑 방법을 시도하여 현재까지 연구되어온 단일박막에 대한 백터현상과 비교분석을 함으로서, 이들의 광도핑 메커니즘과 칼코게나이드 박막의 해석에 대한 많은 정보를 제공하고자 한다. 또한, 이러한 광유기 복굴절 Δn 의 변수는 최근 광전자분야와 광통신분야, 3D 영상 디스플레이 및 광메모리와 광스위치 분야에 응용이 가능할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2000-041-E00162)

참고 문헌

- [1] P. Y. Cortes, F. Ouelleue, and S. Larochele, "Intrinsic apodization of Bragg gratings written using UV pulse interferometry". *Electron. Lett.*, Vol. 34, pp.396-397, 1998.
- [2] A. L. Huston and B. L. Justu, "Photoreversible birefringence in doped Vycor glass", *Opt. Lett.* 20(9), pp. 952-954, 1995.
- [3] V. K Tikhomirov and S. R. Elliott, "Vectorial and scalar photoinduced effects in chalcogenide glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, 669, pp.198-200, 1996.
- [4] H. Fritzsche, "The origin of photo-induced optical anisotropies in chalcogenide glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, 164-166, pp.1169-1172, 1993.
- [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] H. Y. Lee, J. Y. Chun, C. H. Yeo, and H. B. Chung, "Photoinduced dichroism and its low-temperature characteristics in obliquely deposited amorphous As-Ge-Se-S thin films", *J. of Vac. Sci. Tech. A*, 18, pp.485-491, 2000.

- [7] 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 Korean Institute of Electrical & Material Eng, Vol. 13, No. 6, pp.533-537, 2000.
- [8] 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.
- [9] C. Whang, H. Fei, Y. Yang and Y. Qiu, "Photoinduced anisotropy and polarization holography in azobenzene side-chain polymer", Optics Comm. 159, pp.58-62, 1999.
- [10] 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.
- [11] A. V. Kolobov, S. R. Elliott, "On the mechanism of photodoping in vitreous chalcogenides", Philos. Mag. B, Vol. 61, No. 5, 859-865, 1990.
- [12] C. H. Yeo, S. J. Jang, J. I. Park and H. B. Chung, "The measurement on diffraction efficiency in polarization holography using amorphous chalcogenide thin films", J. Korean Institute of Electrical & Material Eng, Vol. 12, No. 12, pp.1192-1197, 1999.
- [13] V. Lyubin and M. Klebanov, "Photoinduced generation and reorientation of linear dichroism in AsSe glassy films", Phys. Rev. B 53(18), pp.11924-11926, 1996.
- [14] H. Y. Lee, M. S. Kim and H. B. Chung, "The analysis of Ag doping mechanism by photo-exposure", J. of Korean Institute of Electrical & Material Eng, Vol. 8, No. 4, pp.472-477, 1995.