

논문 16-8-14

홀로그래픽 격자 형성에 대한 칼코게나이드 박막의 열처리 효과

Annealing Effect of the Chalcogenide Thin Film for Holographic Grating Formation

박정일*, 신 경*, 이정태*, 이영종**, 정홍배*

(Jung-Il Park*, Shin Kyung*, Jung-Tae Lee*, Young-Jong Lee**, and Hong-Bay Chung*)

Abstract

We prepared the chalcogenide $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$, $Se_{75}Ge_{25}$ thin film. Holographic grating was formed by the He-Ne laser ($\lambda=633$ nm). Annealing at 100 °C and 200 °C has been used to change the optical property of chalcogenide thin films for holographic grating formation. As the results, large variation of the optical property was generated at the $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ chalcogenide film. Diffraction efficiency of the $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ film has been enhanced about three times

Key Words : Photoinduced, Photoexpansion, Holographic-grating, Diffraction efficiency, Annealing

1. 서 론

칼코게나이드 재료를 광 소자 제작 및 기록 매질로 이용하기 위해 재료의 광학적 특성에 대한 연구가 활발하게 진행되어 오고 있다. 칼코게나이드 재료는 광 조사에 따라 광학적 특성이 변하게 되며, 흡수단 영역이 장파장 쪽으로 이동하는 광축화 현상이 대표적 현상이라 할 수 있다[1,2]. 또한 재료의 굴절률과 부피 변화도 광 조사에 의하여 발생되고 재료의 에너지갭 이하의 편광 범에 의해서는 광학적 이방성에 따른 이색성 발생이 보고되었다[3-7]. 이러한 광학적 특성의 변화를 이용한 마이크로 렌즈 배열, 광 파이버, 광 스위치, 홀로그래픽 대용량 메모리, 광 레지스트, 홀로그래픽 식각 기술 등의 응용에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다[8-12]. 그 동안 연구되어온 4원계 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 칼코게나이드 박막을 실제 광소자

로서 응용하기 위해서는 격자 형성을 통한 회절효율의 개선이 가장 중요한 문제점이다. 따라서 본 논문에서는 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막과 $Se_{75}Ge_{25}$ 칼코게나이드 박막에서 열처리 방법을 이용한 굴절률, 흡수 계수 등의 광 파라미터 변화를 비교 고찰 하므로써 열처리 방법에 의한 변화량을 분석하고 이에 따른 회절효율의 개선 방법을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료제작

본 연구에 사용된 칼코게나이드 비정질 벌크는 석영 관에 진공 봉입하여 전기로에서 충분히 반응시킨 후 water quenching 방법으로 제작하였다[13]. $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 및 $Se_{75}Ge_{25}$ 비정질 박막은 열 증착기를 이용하여 코닝 유리 기판에 0.7 μm 두께를 갖도록 제작하고, 두께 및 광학상수는 NKT 1200 analyzer를 사용하여 측정하였다. 박막의 열처리는 MILA 3000 annealer를 사용하여 100 °C, 200 °C 온도에서 30 분간 열처리를 실시하였다. 그리고 열처리 장비내의 산소량을 줄이기 위해 5 분간 질소가스를 흘리며 진공펌프로 배기후 2×10^{-3} Torr의 진공상태를 유지하였다.

* : 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1,
Fax : 02-943-3590
Corresponding Author : jipark@explore.kw.ac.kr)
** : 여주대학 전자과
2002년 10월 30일 접수, 2002년 12월 4일 1차 심사완료,
2003년 4월 11일 최종 심사완료

2.2 홀로그래픽 격자 형성

그림 1은 홀로그래픽 격자 형성에 대한 개략도를 나타내고 있다. 격자 형성에 사용된 광원은 비편광 He-Ne laser($\lambda=632.8$ nm, 25 mW)를 사용하였으며, 광원의 수직과 수평 편광 형태는 편광기를 이용하여 조절하였다. 또한 샘플 표면에서 광원의 세기는 2.7 mW 였다. 홀로그래픽 격자는 빔 분리기를 통하여 분리된 빔이 샘플 표면에서 간섭을 통한 간섭패턴의 기록에 의해 홀로그래픽 격자를 형성하였다. 두 기록 빔이 이루는 각은 $2\theta^0$ 도로 격자간격은 아래 표현된 식에 따라 $1.8 \mu\text{m}$ 였다. 장치도 내에 iris는 격자 형성시 노이즈 패턴의 형성을 제거하고자 사용하였다.

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

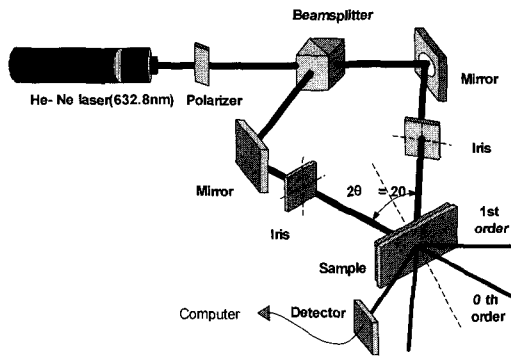


그림 1. 홀로그래픽 격자 형성 개략도.
Fig. 1. The schematic diagram for formation of the holographic grating.

3. 결과 및 고찰

제작된 각 시편의 열처리에 따른 광 파라미터의 변화는 NKT 1200 analyzer 로 측정되었으며 측정 결과는 표 1에 나타내었다. 표 1의 측정 결과에서 $\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ 박막은 $\text{Se}_{75}\text{Ge}_{25}$ 박막에 비해 상대적으로 광 파라미터 값이 큰 변화를 나타내었다. 이러한 큰 변화는 $\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ 박막이 $\text{Se}_{75}\text{Ge}_{25}$ 박막에 비해서 열처리된 더욱 혼란한 구조적 형태를 이루고 있었을 것으로 판단된다. $\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$ 박막에서 열처리에 따른 큰 부피적 변화는 박막의 릴리프 격자 형성의 능력을 좌우할 것이다[12].

표 1. 열처리에 따른 광 파라미터 변화.

Table 1. Optical parameter variation with annealing.

	Anneal. Temp.	Δn	ΔE_g (eV)	$\Delta t(\%)$
$\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}$	100 °C	-0.158	0.11	-11.7 %
$\text{Se}_{15}\text{S}_{35}$	200 °C	-0.202	0.12	-12 %
$\text{Se}_{75}\text{Ge}_{25}$	200 °C	-0.037	0.08	0.2 %

그림 2는 열처리 전후의 각 시료에 대한 에너지에 따른 흡수계수의 변화를 나타내고 있다

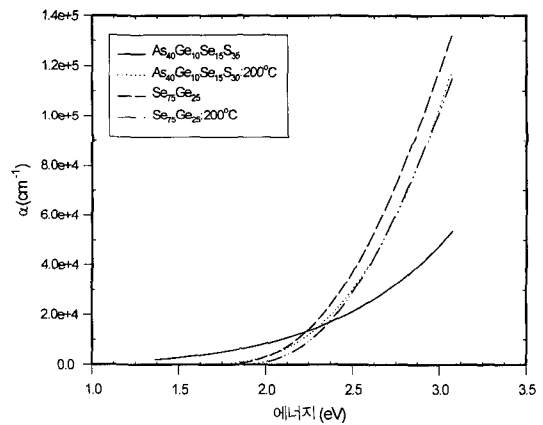


그림 2. 흡수계수 vs 광 에너지.
Fig. 2. Absorption coefficient vs photon energy.

그림 2에서 $\text{As}_{40}\text{Ge}_{10}\text{Se}_{15}\text{S}_{35}:200^\circ\text{C}$, $\text{Se}_{75}\text{Ge}_{25}:200^\circ\text{C}$ 는 200°C 에서 각각 열처리된 시료이다. 그림 2의 그래프에서 지수 함수적 변화 부분은 Urbach-tail 부분으로 칼코게나이드 재료의 가전자대 고립전자쌍과 관계하고 있다. 이러한 고립전자쌍은 칼코게나이드 재료의 구조적 형태에 영향을 미치게 되며, 광 에너지 조사에 따라 광 구조적 변화에 민감하게 될 것이다[3,14]. 즉 열처리로 안정된 박막의 구조가 광 조사에 따라 더욱 혼란한 상태로 되어 상호 분자적 점유 공간이 확장되고 부피적 팽창이 일어나 릴리프형 격자가 형성되는 것으로 사료된다.

그림 3은 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막의 열처리 전후 격자 형성에 따른 회절효율 변화를 비교하였다.

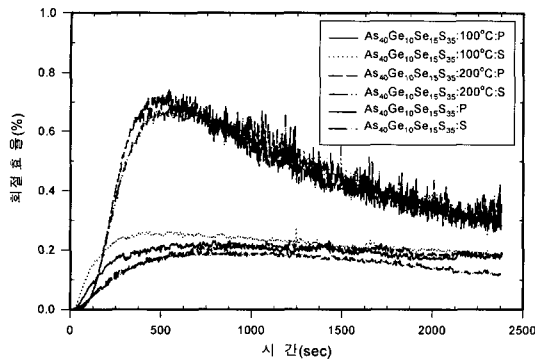


그림 3. 회절 효율.

Fig. 3. Diffraction efficiency.

200 °C에서 열처리한 시료의 경우 회절효율은 0.74 %였으며, 열처리 전의 회절효율 0.23 % 보다 약 3.2배 증가 하였다. 또한 100 °C 보다 200 °C 열처리 후 격자 형성에 따른 회절효율이 현저하게 증가하였는데 이 부분은 광유기에 의한 박막의 광 팽창만으로는 이해하기 어려운 부분이다. 또한 그림 3에서 P,S 는 격자 형성시 사용된 광원의 편광 상태를 나타내며, P는 수평 편광상태를 S는 수직 편광 상태를 나타낸다. $Se_{75}Ge_{25}$ 박막의 경우 회절효율이 0.003 %로 매우 낮았으며 열처리 후에는 효율이 더욱 감소하여 회절 패턴은 관찰할 수 있었으나 광 검출기에는 검출되지 않았다.

그림 4는 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막에 광조사함으로써 형성된 릴리프형 홀로그래픽 격자의 AFM 사진으로 표면의 변화를 확인할 수 있다.

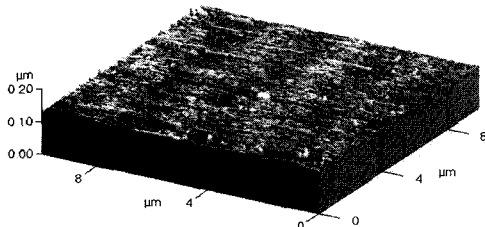


그림 4. 홀로그래픽 격자의 AFM 사진.

Fig. 4. AFM Photograph of holographic grating.

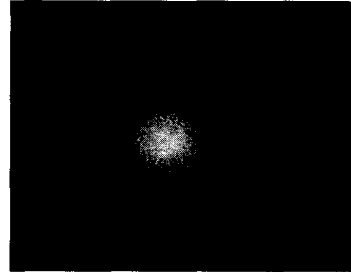


그림 5. 격자 회절 패턴.

Fig. 5. Diffraction pattern.

그림 5는 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막의 열처리 전 격자 형성에 따른 1차 회절 빔의 회절 패턴을 나타내고 있다.

4. 결 론

본 실험에서 200°C에서 열처리된 $As_{40}Ge_{10}Se_{15}S_{35}$ 박막은 열처리 전의 회절효율 0.23 %보다 3.2 배 증가된 0.74 %를 얻을 수 있었으며, 이것은 Urbach-tail 부분의 광 조사에 의해 가전자대 고립 전자쌍에 기인한 광 구조적 변위에 의한 것으로 판단된다. 그러나 초기의 격자 형성시간은 그림 3에 처럼 열처리 전의 시료나 100 °C에서 열처리된 박막 보다 지연됨을 확인할 수 있었다. 열처리 효과는 홀로그래픽 격자 형성에 따른 회절효율을 크게 향상 시켰으나 2D, 3D 홀로그래픽 저장매질로의 실제적 응용을 위해서는 더욱 개선이 필요하다. 또한 광 유기에 의한 광 팽창 효과는 gaussian 형태의 빔을 이용할 경우 자기 정렬 마이크로 렌즈나 마이크로 렌즈 배열의 제작에 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 정보통신부에서 지원하는 대기초연구지원사업으로 수행되었음.(2001-027-3)

참고 문헌

- [1] Iari, T. S. Taylor, P. L. Kuhns, W. G. Moulton, and N. S. Sullivan,

- "Photodarkening in glassy As_2S_3 ", J. of Non-Crystalline Solids", Vol. 266-269, p. 929, 2000.
- [2] K. Hyashi and N. Mitsuishi. "Thickness effect of the photodarkening in amorphous chalcogenide films", J. of Non-Crystalline Solids, Vol. 299-302, p. 949, 2002.
- [3] K. Tanaka, "Sub-gap excitation effects in As_2S_3 glass", J. of Non-Crystalline Solids, Vol. 266-269, p. 889, 2000.
- [4] A. Ganjoo, Y. Ikeda, and K. Shimakawa, "In situ photoexpansion measurement of amorphous As_2S_3 films: Role of photocarriers", Applied Physics Letters, Vol. 74, No. 15, p. 2119, 1999.
- [5] M. Fischer, T. Galstian, R. Valle'e, and A. Salimina, "Surface and volume contributions to total diffractive efficiency in As_2S_3 thin films glasses", Synthetic Metals, 9157, p. 1, 2002.
- [6] S. R. Elliott and V. K. Tikhomirov. "Vectorial and scalar photoinduced effects in chalcogenide glasses", J. of Non-Crystalline Solids", Vol. 198-200, p. 669, 1996.
- [7] 장선주, 손철호, 여철호, 박정일, 이영중, 정홍배, "비정질 칼코게나이드 As-Se-Ge-S 박막에서 편광기록 및 재생", 한국전기전자재료학회 2000학계학술대회논문집, Vol. 1, No. 1, p. 820, 2000.
- [8] N. P. Eisenberg, M. Manevich, M. Klebanov, V. Lyubin, and S. Shtutina, "Fabrication and testing of microlens arrays for the IR based on chalcogenide glassy resists", J. of Non-Crystalline Solids, Vol. 198-200, p. 766, 1996.
- [9] M. Barge and S. Bruynooghe, "120-nm lithography using off-axis TIR holography and 364-nm exposure wavelength", Microelectronic Engineering, Vol. 57-58, p. 59, 2001.
- [10] M. F. shurbanov and V. S. Shiryaev, "Optical fibers based on As-S-Se glass system", J. of Non-Crystalline Solids, Vol. 284, p. 146, 2001.
- [11] J. Teteris, "Amorphous As-S-Se semiconductor resists for holography and lithography", J. of Non-Crystalline Solids", Vol. 299-302, p. 978, 2002.
- [12] 박종화, 장선주, 박정일, 여철화, 이영중, 정홍배, "비정질 칼코게나이드 박막에 surface relief 격자 형성", 한국전기전자재료학회 2000학계학술대회논문집, Vol. 1, No. 2, p. 299, 2000.
- [13] 장선주, 박종화, 손철호, 정홍배, "비정질 칼코게나이드 As-Ge-Se-S 박막에서 편광기록 및 재생", 전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 781, 2000.
- [14] S. R. Elliott, "Physics of Amorphous Materials", Longman Scientific & Technical, second edition, p. 351, 1990.