

비정질  $As_2S_3$  박막의 광유도 비등방성과 비등방축의 가역성  
(Photoinduced Anisotropy and Reorientation of  
Anisotropic Axis in Amorphous  $As_2S_3$  Thin Film)

김향균, 이상수, 신승호  
한국과학기술원 물리학과, 강원대

Abstract

Photoinduced anisotropy (PIA) in amorphous  $As_2S_3$  (a- $As_2S_3$ ) thin film, deposited by vacuum evaporation, is investigated. PIA is induced by linearly polarized  $Ar^+$  laser beam ( $\lambda=514.5nm$ ) and probed by weak  $Ar^+$  laser ( $\lambda=514.5nm$ ) and He-Ne laser ( $\lambda=632.8nm$ ) beam through the crossed analyzer. Keeping pump beam intensity constantly, rotation of pump beam polarization direction induces reorientation phenomena of anisotropic axis. Introducing directional factor into simplified 3-level system, which is used to analyze photodarkening phenomena, an analytical expression of PIA is derived. Temporal behavior of PIA and its reorientation phenomena are investigated and compared with theory. In the experiment pump beam intensity is  $100mW/cm^2$  and thickness of a- $As_2S_3$  thin film is  $3\mu m$ . In those condition, time constant of photoinduced anisotropy obtained by method of least square curve fitting is  $4.0 \times 10^{-2} sec^{-1}$ . The time constant of PIA we obtained is larger than that of photodarkening,  $2.8 \times 10^{-2} sec^{-1}$ .

1. 서론

비정질 chalcogenide 반도체에는 광암색화와 함께 광유도 비등방성이 나타난다<sup>[1]</sup>. 광유도 비등방성 현상은 동방상태의 비정질 chalcogenide 반도체에 흡수광보다 큰 에너지를 갖는 선편광된 빛을 비추면 비등방성이 유도되는 것을 말한다. 이의 mechanism은 아직 정확히 알려지고 있지 않으나 J. Hajto 등은 chalcogenide 반도체를 구성하고 있는 단위체가 비등방적이는데 이들이 모든 방향에 대해 일정하게 분포되어 있다가 선편광된 빛을 받으면 일정한 바

향으로 재 배열하는 현상이라고 설명하고 있다<sup>[2]</sup>. 비정질 chalcogenide 반도체가 극부적인 영역에서 비등방적이라는 사실들이 실험을 통해 나타났다<sup>[3]</sup>. 또한 pump beam의 편광방향이 바뀔때 광유도 비등방축의 방향이 변한다<sup>[2]</sup>.

본 논문에서는 대표적인 chalcogenide 반도체인 비정질  $As_2S_3$  박막에 나타나는 광유도 비등방성과 비등방축의 가역적 변화에 대해 실험하였으며 광암색화의 해석에 도입된 3준위 배위표제<sup>[4]</sup>의 전이율에 방향성을 고려하여 광유도 비등방성과 그 가역성에 대한 표현식을 유도하여 실험결과와 비교하였다.

2. 이론

광암색화를 설명하기 위하여 도입된 3준위 배위표제에 대한 율방정식은 다음과 같은 방향성을 고려하여 수정될 수 있다. Fig.1과 같이 비등방적인 단위체를 가정할 때 흡수단면적과 광학적 전이율과의 관계식  $K=W/(I/h\nu)$ 로부터 3준위 배위표제에서의 전이율은 Fig.2를 만족한다. 간단히 하기 위해 pump beam의 편광방향을 x축으로 잡았다. 여기상태에서 기지, 또는 준안정상태로의 전이는 비

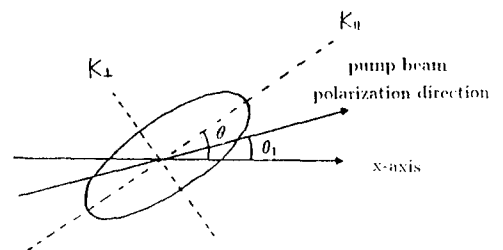


Fig.1 Configuration of anisotropic unit axis and pump beam polarization.  $K_{||}$ ,  $K_{\perp}$  are absorption cross-section for long axis and for short axis of anisotropic unit, respectively.

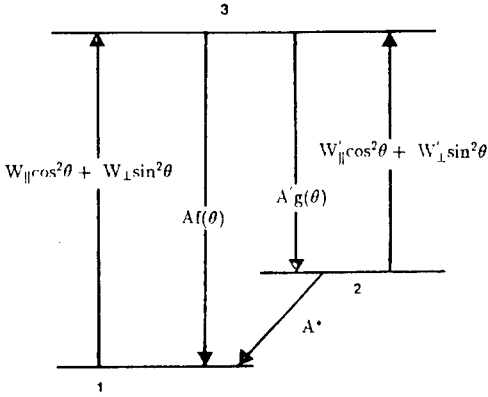


Fig.2 Simplified three level system with directional transition rate.

W, W' :optical pumping rate  
 A, A' :non-radiative transition rate  
 A\* :thermal transition rate

복사 전이이며 이때의 directional distribution factor를  $f(\theta)$ ,  $g(\theta)$ 라 하자. 상온에서의 열적 전이는 매우 작으므로 무시할 수 있다<sup>[6]</sup>. 이때의 율방정식은

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_1(\theta) &= -(W_{||} \cos^2 \theta + W_{\perp} \sin^2 \theta) N_1(\theta) + A f(\theta) N_3 \\ \frac{d}{dt} N_2(\theta) &= -(W'_{||} \cos^2 \theta + W'_{\perp} \sin^2 \theta) N_2(\theta) + A' g(\theta) N_3 \\ \frac{d}{dt} N_3 &= \int_0^{\pi} d\theta [(W_{||} \cos^2 \theta + W_{\perp} \sin^2 \theta) N_1(\theta) \\ &\quad + (W'_{||} \cos^2 \theta + W'_{\perp} \sin^2 \theta) N_2(\theta)] \\ &\quad - \int_0^{\pi} d\theta [A f(\theta) + A' g(\theta)] N_3 \end{aligned} \quad (1)$$

이 된다. 그런데 전체 비정질  $As_2S_3$  분자중 선편광된 빛에 의해 재 배열되는 비율은 아주 작으므로  $N_1(\theta) \approx N_1$ ,  $N_2(\theta) \approx N_2$ 로 근사할 수 있다. 가장 간단한 경우인  $f(\theta) = g(\theta) = 1$ 인 경우, 즉 anisotropic depopulation만 일어나는 경우에 대해 방정식을 풀었다. 위 식을 시간에 대하여 적분하면

$$\begin{aligned} N_1(\theta, t) &= \frac{AW'/(A+A')N_0}{\Delta W_1 \cos^2 \theta + G} + q_1 \exp\{-(\Delta W_1 \cos^2 \theta + G)t\} \\ N_2(\theta, t) &= \frac{A'W/(A+A')N_0}{\Delta W_2 \cos^2 \theta + G} + q_2 \exp\{-(\Delta W_2 \cos^2 \theta + G)t\} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\Delta W_1 = W_{||} - W_{\perp} \quad \Delta W_2 = W'_{||} - W'_{\perp}$$

$$G = \alpha_0 / \alpha_{\infty} \times W'$$

$\alpha_0$ : 광امت색화 되기 전의 pump beam에 대한 흡수율  
 $\alpha_{\infty}$ : 광امت색화 된 후의 pump beam에 대한 흡수율

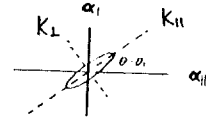


Fig.3 Configuration of anisotropic unit axis and absorption coefficient parallel to pump beam polarization direction and perpendicular to it.

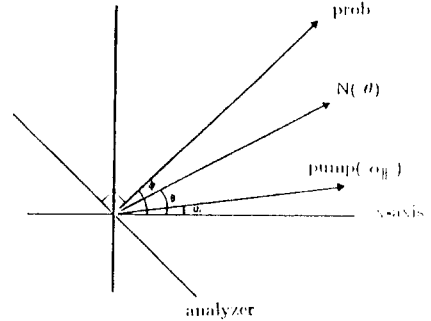


Fig.4 Polarization configuration of photoinduced anisotropy measurement.

의  $\theta$ 와  $t$ 에 대한 함수가 된다.  $q_1, q_2$ 는 박막의 초기상태에 의해 결정되는 값으로 광امت색화 되지 않은 상태, 원편광된 pump beam으로 광امت색화 된 상태, 이미 한 방향으로 비동방축이 유도된 상태 등에 따라 각각 다른 값을 갖는다. W, W'은 1,3, 2,3준위로의 광학적 전이율을 각각 모든 방향에 대하여 적분한 값이다.

Fig.3과 같이 pump beam의 편광에 나란한 방향과, 그에 수직인 방향으로의 probe beam에 대한 흡수율  $\alpha_{||}$ ,  $\alpha_{\perp}$ 는 다음과 같다. 흡수단면적  $\Delta K_1, \Delta K_2, K, K'$ 는 (2)식에서의 판계와 같다.

$$\begin{aligned} \alpha_{||} &= \int d\theta [\Delta K_1 N_1(\theta - \theta_1, t) + \Delta K_2 N_2(\theta - \theta_1, t)] \cos^2(\theta - \theta_1) \\ &\quad + K N_0 + (K' - K) N_2(t) \\ \alpha_{\perp} &= \int d\theta [\Delta K_1 N_1(\theta - \theta_1, t) + \Delta K_2 N_2(\theta - \theta_1, t)] \sin^2(\theta - \theta_1) \\ &\quad + K N_0 + (K' - K) N_2(t) \end{aligned} \quad (3)$$

Fig.4와 같이 probe beam의 편광방향과 analyzer의 두 파축이 직교하고 있을때 analyzer를 통해 나오는 비동방 신호  $I_{out}$ 은

$$I_{out} = |E_p|^2 \frac{\sin^2(\varphi - \theta_1)}{4} |e^{-\alpha_{||}t} - e^{-\alpha_{\perp}t}|^2 \quad (4)$$

이며 (3)식을 대입하여 정리하면

$$I_{out} = |E_p|^2 \frac{\sin^2(\frac{\varphi-\theta_1}{2})}{4} \exp\{-2l(KN_0 + (K' - K)N_2(t))\} \\ \times \{ \exp[-l \int d\theta \Delta K N(\theta - \theta_1, t) \cos^2(\theta - \theta_1)] \\ - \exp[-l \int d\theta \Delta K N(\theta - \theta_1, t) \sin^2(\theta - \theta_1)] \}^2 \quad (5)$$

이된다. (5)식에서  $KN_0 = (K' - K)N_2(t)$ 는 박막의 광امت색화 와 관계되는 항으로 비동방 신호가 광امت색화의 영향을 받 는다는 것을 의미한다. 이 항은 광امت색화 되지 않았을 경 우  $\alpha_0 + (\alpha_\infty - \alpha_0)[1 - \exp(-Gt)]$  이며 완전히 광امت색화가 된 후는  $\alpha_\infty$ 가 된다<sup>[4]</sup>. 이미 박막에 비동방성이 유도된 후 pump beam의 편광방향이 바뀌면 비동방축의 방향이 변한다. Fig.5에서와 같이 pump beam의 편광방향이  $\theta_0$ 에서  $\theta_1$ 으로 바뀔때  $N(\theta, t)$ 는

$$N(\theta, t) = \frac{1}{\Delta W \cos^2(\theta - \theta_1) + G} [1 - \exp\{-(\Delta W \cos^2(\theta - \theta_1) + G)t\}] \\ + \frac{1}{\Delta W \cos^2(\theta - \theta_0) + G} \exp\{-(\Delta W \cos^2(\theta - \theta_1) + G)t\} \quad (6)$$

가 된다. 첫번째 항은 새로운 방향으로 비동방축이 형성되 는 것을, 두번째 항은 이미 형성되었던 비동방 상태가 계 어짐을 나타낸다. Fig.5와 같이 probe beam을  $\alpha_{ni}, \alpha_{li}, \alpha_{nf}, \alpha_{lf}$ 의 네 방향으로 분해하면 비동방 신호  $I_{out}$ 은 다음과 같이 표현된다.

$$I_{out} = |E_p|^2 \exp(-2\alpha_\infty l) / A \\ \times \left[ \frac{\sin 2(\varphi - \theta_1)}{2} \{ \exp(-\alpha_{\parallel f} l) - \exp(-\alpha_{\perp f} l) \} \right. \\ \left. + \frac{\sin 2(\varphi - \theta_0)}{2} \{ \exp(-\alpha_{\parallel i} l) - \exp(-\alpha_{\perp i} l) \} \right]^2 \quad (7)$$

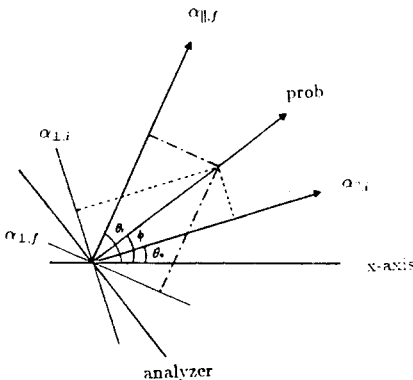


Fig.5 Polarization configuration in the reorientation measurement of photoinduced anisotropy.

여기서  $\alpha_{ni}, \alpha_{li}, \alpha_{nf}, \alpha_{lf}$ 는 (6)식의 첫번째 항과 두번째 항에 의해 계산될 수 있다.

### 3. 실험 및 결과

Fig.6에 실험장치가 나와있다. 100mW/cm<sup>2</sup>의 Ar<sup>+</sup> 레이저 ( $\lambda=514.5nm$ )를 pump beam으로 사용하였으며, 이에 비해 매우 약한 세기의 Ar<sup>+</sup> 레이저 ( $\lambda=514.5nm$ )와 He-Ne 레이저 ( $\lambda=632.8nm$ )를 probe beam으로 사용하였다. 비동방 신호는 detector1에서 측정하여 chart recorder에 기록하였다. Detector2로는 광유도 비동방축이 변할때의 광امت색화를 측정하였다. 비정질 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 박막은 진공증착 하였으며 증착속도는 20Å/sec, 박막의 두께는 3μm이다.

Fig.7에 probe beam이 Ar<sup>+</sup> 레이저(a)와 He-Ne 레이저 (b)일때의 비동방 신호가 나와 있다. a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 박막이 광امت색화되는 경우 투과율이 514.5nm에서는 T<sub>0</sub>≈50%에서 T<sub>∞</sub>≈10%로 줄어드나, 632.8nm에서는 T<sub>0</sub>=T<sub>∞}>90%로 광امت색화 전 후의 변화가 거의 없다<sup>[6]</sup>. 따라서 He-Ne 레이저로 probe할때 비동방 신호는 광امت색화의 영향을 거의 받지 않음을 보여준다. Probe beam의 입사각이 같을 때 514.5nm에서 비동방 신호가 더 곱을 알 수 있다. Fig.8에 Ar<sup>+</sup> 레이저로 probe했을 때 비동방 신호의 실험값과 이론 값이 나와 있다. Computer simulation에서는 정상상태에서의 실험값과 이론값이 같아지도록 규격화하였다. 광امت색화 되지 않은 상태에서의 비동방 신호가 급격히 늘어났다 줄어드는 것은 광유도 비동방성의 시상수가 광امت색화의 시상수보다 더 크다는 것을 의미한다. Fig.9에는 같은 세기를 유지하며 pump beam의 편광방향을 변화시켰을 때의  $\lambda=514.5nm$ 에서의 투과도를 보여준다. (a)점과 (b)점에서 편광방향을 변화시켰는데, 투과도에는 변화가 없는 것으로 보아 광امت색화 정도는 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다. Fig.10에서 Fig.13까지는 pump beam의 편광방향을 변화시켰을때 박막에 형성된 비동방축의 방향도 따라서 변하며 이때 편광방향에 고정된 probe beam에 의한 비동방 신호를 보여준다. P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, A의 투과축의 상태는 Fig.5에서  $\theta_0=0^\circ, \phi=45^\circ$ 이다.  $45^\circ < \theta_1 < 90^\circ$ 인 경우 비동방 신호는 급격하게 감소하였다. 완만히 증가하는 모양이며,  $0^\circ < \theta_1 < 45^\circ$ 인 경우는 점점 감소하여 정상상태에 이르는 모양을 나타낸다. 새로운 비동방축에 의한 정상상태에서의 비동방 신호의 크기에 차이가 나는 것은 pump beam의 편광과 probe beam의 편광과 차이에 기인한다.</sub>

광امت색화의 시상수는  $2.4 \times 10^{-4} \times \text{Isec}^{-1}$ <sup>[6]</sup>이며 이때 computer simulation에 의해 구한 광유도 비동방성의 시상수는 약  $4.0 \times 10^{-4} \times \text{Isec}^{-1}$ 이다.

### 4. 결론

3준위 배위좌표계에서의 전이율에 방향성을 도입하여 광유도 비동방성과 비동방축의 가역성을 수식적으로 표현하여 실험결과와 비교하였다. 광유도 비동방신호는  $\lambda = 514.5\text{nm}$ 로 probe했을때 광암색화의 영향을 받으며, 이때의 광유도 비동방성의 시상수는 약  $4.0 \times 10^{-4} \times I_{\text{sec}}^{-1}$ 로 광암색화의 시상수  $2.8 \times 10^{-4} \times I_{\text{sec}}^{-1}$ 보다 큼을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. V. G. Zhdanov, Phys. Stat. Sol.(a) 52, 621(1979).
2. J. Hajto, I. Janossy and G. Forgas, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 15, 6293(1982).
3. R. S. Sussmann, I. G. Austine and T. M. Scarle, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 8, L182(1975).
4. J. H. Kwon, C. H. Kwak and S. S. Lee, Opt. Lett. 10, 568(1985).
5. R. Street, Sol. Stat. Comm. 24, 363 (1977).
6. 박종훈, 박사학위 청구논문(한국과학기술원, 서울, 1988).
7. J. C. Phillips, Phys. Rev. B21, 5724 (1980).
8. I. Janossy, A. Jakli and J. Hajto, Sol. Stat. Comm. 51, 761(1984).

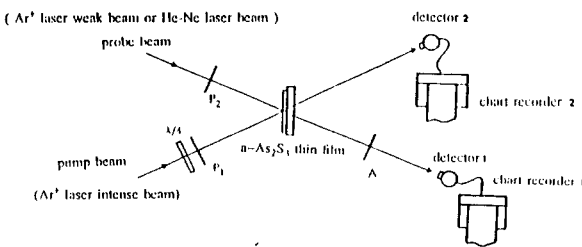


Fig.6 Experimental setup for measurement of photoinduced anisotropy in a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film  
 P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> :polarizer A :analyzer  $\lambda/4$  : $\lambda/4$  plate

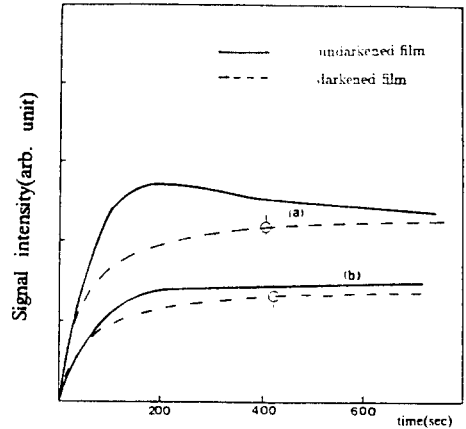


Fig.7 Photoinduced anisotropic signal probed by (a)Ar<sup>+</sup> laser( $\lambda = 514.5\text{nm}$ ) (b) He-Ne laser( $\lambda = 632.8\text{nm}$ )

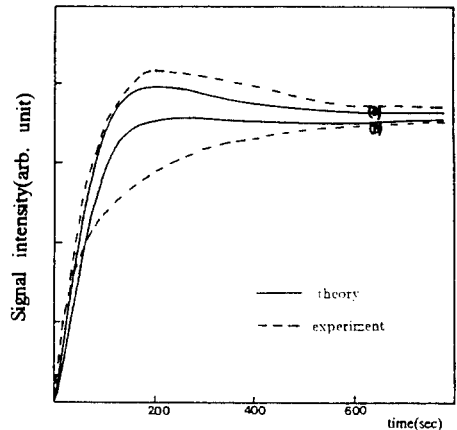


Fig.8 Photoinduced anisotropic signal from (a) undarkened (b) darkened film probed by Ar<sup>+</sup> laser

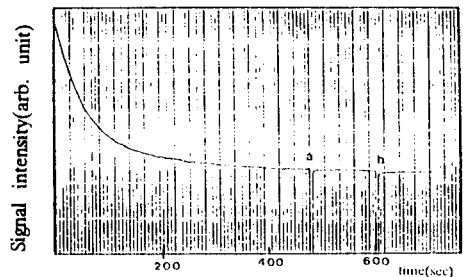


Fig.9 Photodarkening behavior during reorientation process

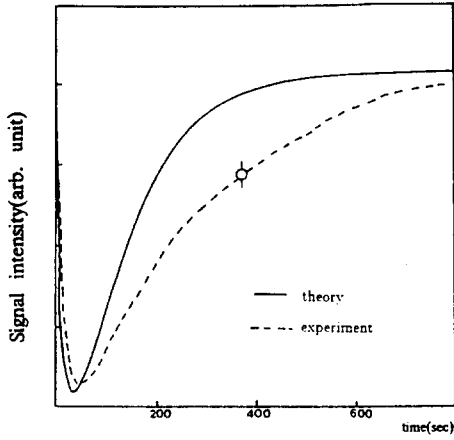


Fig.10 Reorientation ( $\theta_1=90^\circ$ )

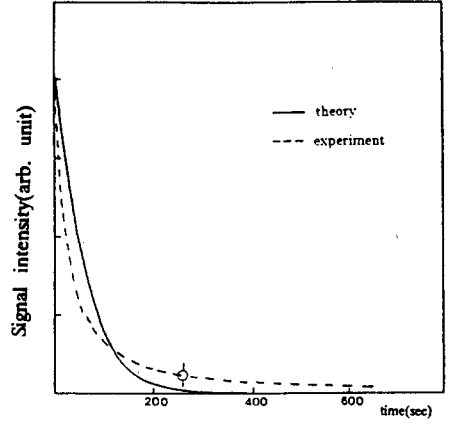


Fig.12 Reorientation ( $\theta_1=45^\circ$ )

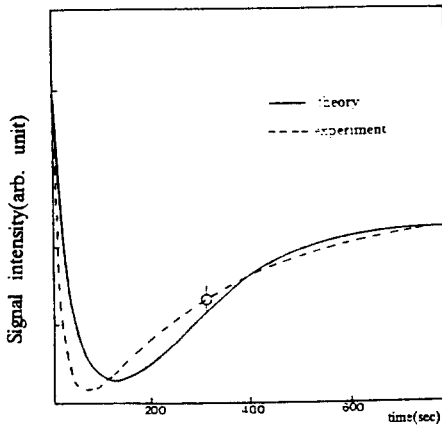


Fig.11 Reorientation ( $\theta_1=75^\circ$ )

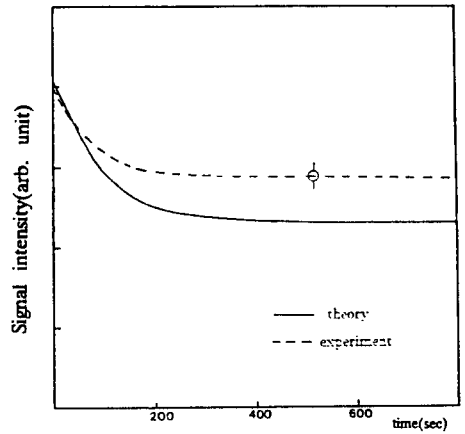


Fig.13 Reorientation ( $\theta_1=15^\circ$ )