

Sb₂S₃ 박막과 Ag 도핑한 Sb₂S₃ 박막의 광학적인 특성

김종기¹, 박정일¹, 이현용², 이영종³, 정홍배¹
¹광운대학교 공대 전자재료공학과
²포항공대 Terahertz Photonics 연구단
³여주대학교 전자공학과

Optical Properties of Sb₂S₃ and Ag Doped Sb₂S₃ Thin Films

Jong-Ki Kim¹, Jung-Il Park¹, Hyun-Yong Lee², Young-Jong Lee³, Hong-Bay Chung¹
 Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon University
 Center for Terahertz Photonics, POSTECH²
³Dept. of Electronics, Yeo Joo Institute of Technology

Abstract - We prepared the Ag(100Å)/Sb₂S₃ (3000Å) films using the thermal evaporator. The films were exposed by the blue-pass filtered mercury lamp and the polarized He-Ne laser. We have investigated the dependence of the induced optical energy with Ag-doping and have observed the transmittance variation near the optical absorption edge with the light source. It was shown that the energy gap of this thin film was largely changed by exposing He-Ne laser, the light source of the near energy gap of this thin film. It is because of the structural change from Ag-doping. It is investigated that the dissolution, the diffusion, and the field effect of the Ag thin film generate the Ag spatial distribution

1. 서 론

일반적으로 칼코게나이드 박막은 열처리에 따른 비정 질상(amorphous phase)과 결정질상(crystalline phase)의 농도 분포 비율에 따라 그리고, 광을 조사시킬 경우 광흑화 (photodarkening)현상, 광표백화 (photobleaching)현상 및 광결정화(photo crystallization)현상 등의 광유기에 따라 매우 다른 광학적인 특성을 갖으며, 이러한 열적인 효과와 광유기 효과들은 광영상(optical-imaging), 홀로그래피(holography) 그리고 고밀도 광기록(optical mass memory) 매질 등에 이용되고 있다.^[1-3] 특히, 칼코게나이드 박막 위에 Ag, Cu, In등의 금속 막을 형성시킨 후 광을 조사시키면 금속 원자 또는 이온이 박막 내로 도핑, 확산되어 구조적 변화와 이에 상응하는 물리적 화학적 변화를 일으킨다.^[4] 이러한 광도핑 메카니즘을 해석하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다.

비정질 칼코게나이드(Ch) 층 위에 형성된 이러한 금속 박막이 광 (보통 칼코게나이드 박막의 에너지갭 보다 큰에너지의 광원)에 노출될 경우, 금속막에 흡수된 광원은 금속 원자를 여기(예, Ag→Ag⁺ 또는 Ag→(Ag)⁺+e)시키게 되고 그 때 여기된 금속원자들은 Ch-표면에서 dissolution 되어 광도핑된 비정질 고용체(solid solution)을 형성하게 된다. 즉, Ag + Ch → Ch:Ag. 따라서 농도 구배에 의한 금속 원자 또는 이온 (Ag⁺ 등)의 확산이 뒤따르게 되며 이 때 확산 방향은 광의 전파 방향을 따르게 된다. 또한, 금속막을 투과한 일부 광은 도핑된(doped) Ch영역과 도핑되지 않은

(undoped) Ch영역에 흡수될 수 있다.

doped-undoped 계면에서는 두 에너지갭의 차에 의해 접합(junction)이 형성되지만 이 영역에서의 광 흡수는 이 장벽을 낮출 수 있고 따라서 Ag의 흐름을 방해하지 못한다. 결과적으로 doped-undoped 계면은 광조사 시간이 증가함에 따라 더욱 Ch내부로 이동된다.

본 논문에서는 광에 민감하고 우수한 광전도도를 갖는 Sb₂S₃ 박막에 Ag층을 형성시킨 후 박막의 에너지갭 부근의 선형 편광된 He-Ne laser와 그 이상의 에너지를 갖는 blue-pass filtered 수은등의 광원의 노출에 대한 Ag도핑 현상의 입사 광에너지 의존성을 조사하고, 흡수·방출 특성과 광자-Dose량에 따른 흡수단의 변화 등을 조사함으로써 광부품 소자로서의 응용가능성을 타진하고자 한다.

2. 실험

순도 5N의 Sb와 S 시료를 전자천평(Alsep, MEV-198A)에 의해 화학양론적 조성의 원자량비를 갖도록 평량하였다. 평량된 시료는 석영관(φ = 12mm)에 넣어 약 2×10⁻⁵ Torr로 진공봉입하였다. 진공봉입된 석영관을 전기로에 넣고 200℃에서 2시간, 550℃에서 2시간, 630℃에서 24시간동안 순차적으로 가열하여 벌크 시료를 제작하였다.

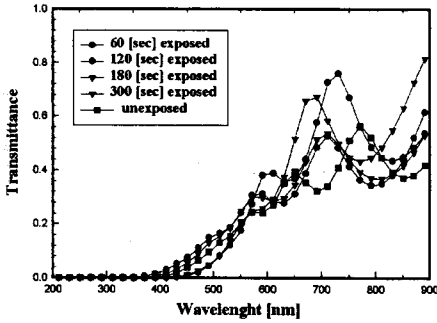
박막제작을 위해 사용한 기판으로는 corning glass-2948와 Si웨이퍼이며, a-Sb₂S₃와 Ag박막은 1×10⁻⁵ Torr의 진공도에서 열 증착하여 박막을 제작하였다. 또한, 비정질 박막의 형성을 위해 증착속도를 3~5 Å/s로 하였으며, 제작된 a-Sb₂S₃와 Ag박막의 두께는 300Å 및 100Å이었다.

제작된 Ag/a-Sb₂S₃ 박막의 광노출은 blue-pass filtered 수은등(4300Å), 편광된 He-Ne 레이저(6328Å)을 사용하였으며, 박막표면의 파워는 0.40, 0.86(mW/cm²)이었다. 광노출 전,후의 a-Sb₂S₃ 박막의 투과도, 반사도는 박막 특성 분석기(N&K thin film analyzer ; NKT 1200)를 이용하여 측정하였으며, 그에 따른 소광계수를 조사하였다. 또한 광 도핑 정도를 조사하기 위해 AES(Auger Electron Spectroscopy ; PHI-670) 분석을 통해 노출 전 후의 박막의 깊이에 대한 농도 분포를 조사하였다.

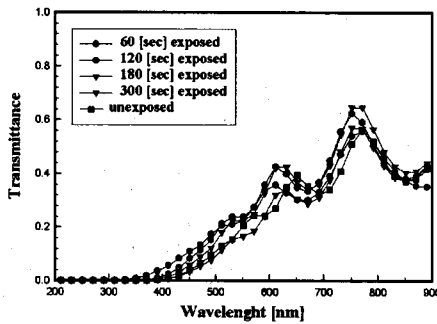
3. 결과 및 고찰

그림1은 Ag/a-Sb₂S₃의 이중층 박막에 대한 광 노출전,

후의 투과도 변화를 나타낸 것이다. 그림 1에서 보는 바와 같이 광을 노출시킨 박막이 노출하지 않는 박막에 비하여 투과도가 감소함을 알 수 있다



(a)



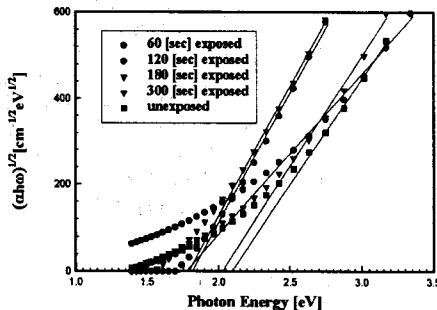
(b)

그림 1. Ag/a-Sb₂S₃에 대한 광 노출전, 후 박막의 투과도

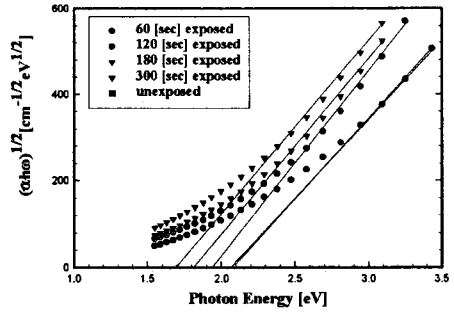
(a) blue-pass filtered 수은등
(b) He-Ne laser

또한, 박막특성분석기로부터 얻어진 소광계수 k 를 이용하여 흡수계수(absorption coefficient, $\alpha = 4\pi k/\lambda$)를 계산하였고 $(\alpha h\nu)^n \propto (h\nu - E_{op})$ 의 성질을 이용하여 광에너지에 따른 $(\alpha h\nu)^n$ 를 plot하고 외삽하여 E_{op} 를 얻었다. 여기서 n 은 시료의 광학적 천이에 따라 다른 값(1/2, 3/2 및 2)을 갖는다.⁽⁵⁾

그림 2는 Ag/a-Sb₂S₃에 대한 노출전, 후의 광에너지 갭의 변화를 나타낸 것이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 노출 후 모든 광원에 대해 광에너지 갭이 장파장으로 이동함을 알 수 있었으며, 노출시간에 따라 에너지 갭의 감소를 나타내었다.



(a)



(b)

그림 2. Ag/a-Sb₂S₃에 대한 광 노출전, 후 박막의 $(\alpha h\nu)^{1/2}$

(a) blue-pass filtered 수은등
(b) He-Ne laser

초기 광노출에 따라 약 0.02~0.31eV의 광에너지 갭 변화를 나타내며, 노출 시간의 증가에 따라 He-Ne laser 노출한 박막의 경우 에너지 갭이 증가하였고 확장 영역(extended region)의 기울기의 변화 정도가 미미한 반면, 수은등의 경우는 에너지 갭이 감소하다가 증가하였으며, 복잡한 형태의 에너지 의존성을 보였다. 광노출에 따른 에너지갭의 감소는 Ag 도핑농도의 증가에 따른 예상된 결과이다. 그러나 수은등의 경우, 장시간 노출시 에너지갭이 증가한 것은 실험 중에 발생된 열을 차단하지 못한 데서 오는 열표백화 현상때문으로 생각된다. 표 1에 광 노출 시간에 따른 광에너지 갭의 변화를 정리하였다.

표 1. 광 노출에 따른 광에너지 갭의 변화

exposing time \ source	unexposed	60[s]	120[s]	180[s]	300[s]
Hg lamp -430[nm] 0.40[mW]	2.09 [eV]	1.78 [eV]	1.82 [eV]	2.03 [eV]	1.79 [eV]
He-Ne laser 632.8[nm] 0.86[mW]	2.09 [eV]	2.07 [eV]	1.95 [eV]	1.82 [eV]	1.69 [eV]

그림 3은 노출 광자-Dose량의 함수로서 Sb₂S₃ 박막의 Ag도핑에 따른 광에너지 갭의 변화를 나타낸 것이다

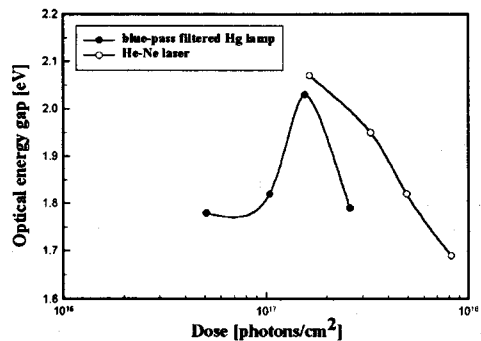


그림 3. 광자-dose에 따른 광에너지 갭(E_g) 변화

그림3에서 보는 바와 같이 He-Ne laser의 경우 에너지 갭 값이 dose 량에 따라 지속적으로 감소하게 되는데 이는 Ag 도핑에 따른 흡수단의 장파장으로의 이동(red-shift)로 광도핑에 의한 광축화현상(photo-darkening) 때문이다. 광도핑의 정도를 조사하기 위해 AES를 이용하여 노출 전, 후의 농도 분포를 조사하였다. 그림 4는 blue-pass filtered 수은등을 약 300초 노출한 경우의 AES-depth profile을 나타낸 것이다. 노출전의 a-Sb₂S₃ 박막은 Sb와 S는 약 40%와 약 60%로 비교적 균일한 조성을 얻었다.

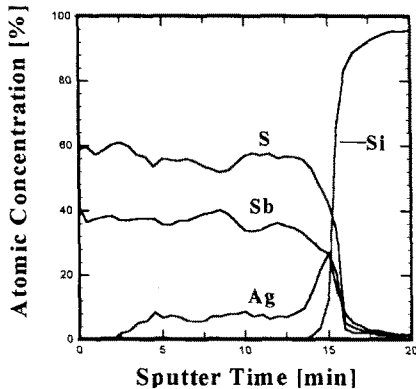


그림 4. blue-pass filtered 수은등 노출(약 300s) 노출 후의 Sb₂S₃ 박막의 AES-depth profile

그림 4에서 보는 바와 같이 표면으로부터 약 400Å까지의 영역에서는 Ag의 분포를 관찰할 수 없는 반면 400Å에서 2700Å 범위의 깊이 까지 수 10²¹ Ag-atoms/cm³ 이상의 비교적 균일한 농도 분포를 갖는다. 초기 약 100Å의 Ag 박막 두께를 고려하면 노출 영역에서 모든 Ag 원자가 칼코게나이드 박막 안으로 도핑되었다는 것을 알 수 있다. 그러나 앞에서 설명한 바와 같이 Ag 광도핑이 단지 dissolution과 확산 과정에 의해서만 이루어 진다면 그림 4와 같은 분포를 설명하기는 어렵다. 1976년 Goldshmidt와 Rudman⁽⁶⁾이 처음 제안한 바 있는 internal photoemission model은 Ag 도핑 과정에서 생성될 수 있는 열-전자 효과를 고려하였다. 광자의 흡수로 생성된 열-전자는 그들의 평균자유행정(mean-free path)에 해당하는 거리를 이동하며 비교적 작은 에너지만으로도 Ag-Ch 장벽을 넘을 수 있기 때문에 Ag⁺ 이온의 이동 보다 빠르게 Ch 안으로 이동할 수 있고 결과적으로 Ag⁺와 전자간의 정전적 인력은 Ch 안으로의 Ag 도핑을 증대시킬 수 있음을 제안하였다. 따라서 그림 4와 같이 Ag의 도핑 농도가 약 3000Å영역에서 피크 값(약 10²² Ag-atoms/cm³)을 보이는 것은 이러한 실리콘과 Ch간의 계면에 존재하는 전자들과 Ag⁺간 전계효과에 결과로 해석될 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 광전도도가 우수한 a-Sb₂S₃ 박막의 Ag 도핑에 따른 입사 광에너지 의존성을 조사하였다. 각 광원의 노출 결과 a-Sb₂S₃ 박막의 흡수단 부근에서 투과도의 변화가 나타났으며, 이 박막의 에너지 갭 부근의 광원인 He-Ne laser의 광 노출에 따라 가장 큰 에너지 갭 변화를 나타내었다 이는 Ag 도핑에 따른 구조적인 변화에 기인하는 것으로 Ag의 공간 분포는 Ag 박막의 dissolution과 확산 그리고 전계효과에 의해 발생되는 것으로 생각된다. 현재 광-노출 시간 변화에 따

른 Ag의 농도 분포 변화를 조사 중에 있으며, 이 결과들은 Ag 도핑 메커니즘을 정량적으로 해석하는 데 도움이 될 것으로 판단된다.

[참 고 문 헌]

- [1] A.E.Owen, A.P.Firth and P.J.S.Ewen, "Photo-induced structural and physico-chemical changes in amorphous", Philosophical Magazine B, Vol. 52, No.3, pp.347-362, 1985
- [2] B.T.Kolomiets, T.F.Mazets, Sh.M.Efendiev and A.M.Andriesh, J. Non-Cryst. Solids 4, p45, 1970
- [3] R.E.Drews, R.L.Emerald, M.L.Slade and R.Zallen, Solide State Commun. 10, p298, 1972
- [4] J.H.S.Rennie and S.R.Elliott, "Investigation of the mechanism of photo-dissolution of silver in amorphous germanium chalcogenide thin films", J. Non-Cryst, Vol.97 & 98, pp.1239-1242, 1987
- [5] G.Hodes, A.A.Yaron, F.Decker and P.Motosuke, "Three-dimensional Quantum-size effect in chemically deposited cadmium selenide films", Phys Rev. Vol. 36(B), p4216, 1987
- [6] D.Goldschmidt and P.S.Rudman, J. Non-Cryst. Solids 22, 229 (1976)