

# 진공 열 증착 방법에 의해 제작된 $Sb_2S_3$ 박막의 광학적인 특성

논문  
12-5-12

## Optical Properties of Thermally Evaporated $Sb_2S_3$ Thin Films

김종기\*, 이현용\*\*, 정홍배\*

(Jong-Ki Kim\*, Hyun-Yong Lee\*\*, Hong-Bay Chung\*)

### Abstract

Optical properties in  $Sb_2S_3$  thin films prepared by thermal evaporation have been investigated. The as-deposited films are found to be amorphous with a high resistance in nature. An amorphous-crystalline phase transition is also observed in the subsequently annealed films at 498K in vacuum  $10^{-5}$  Torr. The films shows a indirect optical energy gaps( $E_{op}$ ) lie in the regions of 2.04 and 1.92eV for amorphous and crystalline phases, respectively. As the results of photo-luminescence spectra analysis, the state density in the non-extended region was relatively increased by the annealing. Therefore we assume that the radiative transition was more dominant than non-radiative transition in  $Sb_2S_3$  thin films.

**Key Words(중요용어)** : Valence-alternation pairs(가전자 교번쌍), Crystallization Temperation(상전이 온도)

### 1. 서 론

대부분의 칼코게나이드 물질은 비정질상(amorphous phase)과 결정상(crystalline phase)의 농도 분포 비율에 따라서 매우 다른 광학적인 특성을 갖는다<sup>[1-4]</sup>. 이는 칼코게나이드 물질이 결정상일 경우와는 달리 비정질상에서 정상 2배위 결합이 아닌 음으로 하전된 칼코겐 단위 결합원자와 양으로 하전된 3배위 칼코겐 결합 원자가 쌍으로 결합 - 가전자 교번쌍(valence-alternation pairs) - 하여 존재함으로 각각 가전자대와 전도대에 영향을 미치고 전자-격자간 강한 상호작용에 의한 국부 왜곡을 나타냄으로서 광학적 특성을 변화시키는 것으로 생각된다<sup>[5-6]</sup>. 이러한 칼코게나이드 박막 중 S 및 Se을 기본으로 하는 박막은 TV 카메라, 마이크로웨이브 소자, 스위칭 소자 및 광전 소자 등에 적용될 수 있는 타겟

재료로써 이용될 수 있으며 특히,  $Sb_2S_3$  박막은 광에 민감하고 우수한 광전도도를 가지고 있어, 광기전력 태양전지로의 응용성도 기대되는 물질로서, 현재 많은 연구가 진행되고 있다<sup>[7-11]</sup>.

지금까지의 연구결과를 보면,  $Sb_2S_3$  박막의 광 에너지 갭(optical energy gap :  $E_{op}$ ) 및 광학적 천이(optical transition) 특성이 박막의 제조방법 및 처리 조건 등에 따라 다양한 변화를 갖는 것으로 보고되고 있다<sup>[12-15]</sup>. 예를 들면, 박막 제조방법 및 열처리조건에 따라  $Sb_2S_3$  박막은 1.2~2.5eV의  $E_{op}$  분포를 가지며 직접 또는 간접적 광학적 천이 특성을 나타낸다.

본 논문에서는 열 진공 증착 방법에 의해 제작된  $Sb_2S_3$  박막 및 그의 열처리 조건에 따른 흡수, 방출 특성 등을 조사함으로 광부품 소자로서의 응용가능성을 타진하고자 한다. 따라서 matrix 이론<sup>[16]</sup>을 이용하여 계산된 최적의 두께조건으로 박막을 제작하고, 상전이 온도(crystallization temperature,  $T_c$ )를 측정하기 위해 TG-DTA 분석을 수행하였다. 또한 AES(Auger Electron Spectroscopy) 및 XRD(X-ray Diffractometry) 분석을 통해 그 구조적인 특성을 조사하였으며, PL(Photoluminescence) 분석, 투과도(T), 반사도(R) 및 소광계수(extinction

\* : 광운대학교 전자재료공학과  
(서울시 노원구 월계동 447-1, Fax : 02-943-3590  
E-mail : hbchung@daisy.kwangwoon.ac.kr)  
\*\* : 포항공과대학교 테라헤르쯔 연구단  
1999년 3월 10일 접수, 1999년 4월 14일 심사완료

coefficient : k)의 측정 결과를 이용한 광 에너지 겹의 계산 등을 통해 기본적인 광학적 특성을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

표면 산화막을 제거한 순도 5N의 Sb와 S 시료를 전자천평(AIsep, MEV-198A)에 의해 화학양론적 조성의 원자량비를 갖도록 평량하였다. 평량된 시료는 석영관( $\phi = 12\text{mm}$ )에 넣어 약  $2 \times 10^{-5}$  Torr로 진공봉입하였다. 진공봉입된 석영관을 전기로에 넣고 200℃에서 2시간, 550℃에서 2시간, 630℃에서 24시간동안 순차적으로 가열하였으며 이때 용융 시료의 균일한 혼합을 위해 1시간 간격으로 흔들어주었다. 그후 공기중에서 10초간 대기 후 차가운 물속에서 급랭시켜 벌크 시료를 제작하였다.

기판으로는 corning glass-2948를 탈이온 증류수, 초순도 T.C.E. 아세톤, 메틸알코올 순으로 초음파 세척하여 사용하였다. Mo-boat를 이용하여  $1 \times 10^{-5}$  Torr의 진공도에서 열 증착하여 박막을 제작하였다. 이때, 박막의 두께는 결정 감지기를 이용하여 5500Å(matix 이론으로부터 얻어진 두께)이 되도록 제작하였으며, 증착속도는 약 3~5Å/s를 유지하였다. 또한, AES, XRD 그리고 PL 측정을 위해 Si(100) 기판을 이용하였다.

제작된 벌크의 상전이 온도  $T_c$ 를 측정하기 위해 온도 함수로써 질량을 연속적으로 측정한 열질량분석(Thermogravimetric Analysis : TGA)과 발열 및 흡열반응의 정도로 측정하는 시차열분석(Differential Thermal Analysis : DTA)을 동시에 수행하는 TG-DTA분석을 하였다. AES(Auger Electron Spectroscopy : PHI-670) 분석을 통해 증착 직후 박막의 표면 및 내부 조성 분포를 조사하였다.

증착직후(as-depositied) 및  $10^{-3}$  Torr의 진공도 하에서 약 10분 동안 열처리된 (annealed)박막의 투과도, 반사도 및 소광계수(k)는 박막 특성 분석기(N&K thin film analyzer : NKT 1200)로 측정하였다. 얻어진 광학계수를 이용하여  $E_{op}$ 를 계산하였고, 열처리된 박막의 상변화 특성을 조사하기 위해 XRD(X-ray diffraction : D/Max-3C) 분석을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  시료의 상전이 온도  $T_c$ 를 관찰하기 위한 TG-DTA 측정 결과이다.

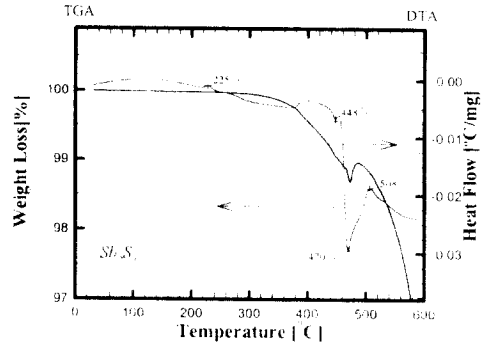


그림 1.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  벌크시료의 중량열-시차열분석 곡선  
Fig. 1. TG-DTA curves of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  bulk sample

DTA분석 결과 상전이 온도 부근에서 나타나는 발열피크는 관찰되지 않았지만, TGA 곡선을 보면 약 225℃ 부근에서 결정화에 의해 발생하는 질량변화를 볼 수 있다. 이후 온도 상승에 따라 약 470℃ 영역에서 액체상으로의 전이시 발생하는 DTA의 흡열피크와 TGA의 질량변화가 관찰되었다. 따라서 이 시료의 상전이 온도  $T_c$  및 용점(melting point)  $T_m$ 은 각각 225℃ 및 470℃로 판단하였고, 열처리에 따른 결정화 특성 변화는  $T_c$ 와  $T_c + 25^\circ\text{C}$ 의 두 종류의 온도에서 수행하였다.

그림 2는 제작된  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  박막에 대한 AES-depth profile을 나타낸 것으로서 증착직후 및 열처리된 박막 모두 같은 형태의 곡선을 얻었다. 그림 2에서 보는 바와 같이 표면 부근(스퍼터 시간(1.5분)에서 S가 약간 과잉상태로 존재할 뿐 시료 전체 두께에 걸쳐 Sb와 S는 각각 약 40%와 약 60%로 비교적 균일한 조성 분포를 가짐을 알 수 있다. 또한 본 연구에 사용된 원소들로만 규격화 시켜 계산한 결과 벌크의 조성비와 같음을 알 수 있었다.

그림 3은  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  박막의 열처리 조건에 따른 X선 회절 곡선이다. 그림 3에서 알 수 있듯이 증착직후의  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  박막은 어떠한 특정 피크가 관찰되지 않은 비정질상인 반면,  $T_c$ 인 225℃에서 열처리된 박막과  $T_c + 25^\circ\text{C}$ 인 250℃에서 열처리된 박막은 공통  $2\theta = 21^\circ \sim 27^\circ$  사이에서 결정피크가 관찰되었으며 250℃의 경우가 225℃ 보다 미세한 정도로 피

크 세기가 증가되었다.

파장변화(200 - 900nm)에 따른 열처리 전과 225 °C, 250 °C에서 열처리 후  $Sb_2S_3$  박막의 투과도와 반사도를 박막특성분석기를 이용하여 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 알 수 있듯이 반사도와 투과도 곡선에서 박막 계면에서의 다중반사에 의한

간섭섭동현상이 나타나는데 증착직후에 비하여 열처리시 섭동 주기 및 진폭의 상당한 변화를 볼 수 있다. 두께 변화가 없는 것을 고려할 때 복소굴절율의 상당한 변화를 예견할 수 있다.

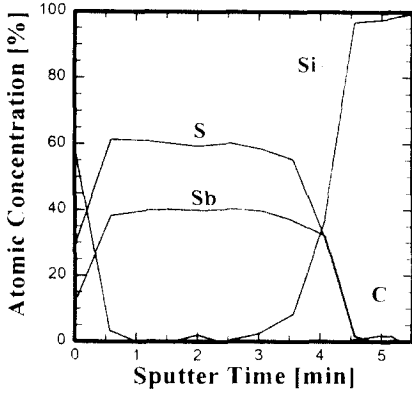


그림 2. 열증착된  $Sb_2S_3$  박막 AES-depth profile

Fig. 2. AES-depth profile of thermally deposited  $Sb_2S_3$  thin file

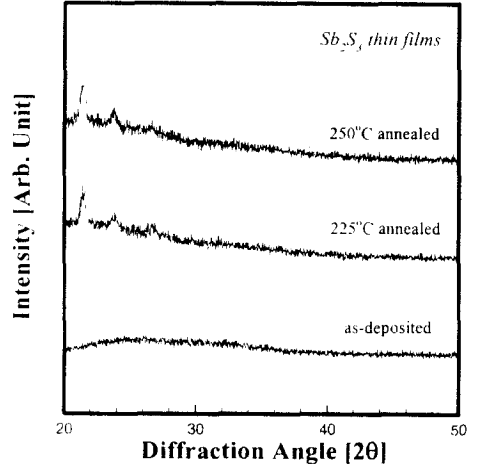
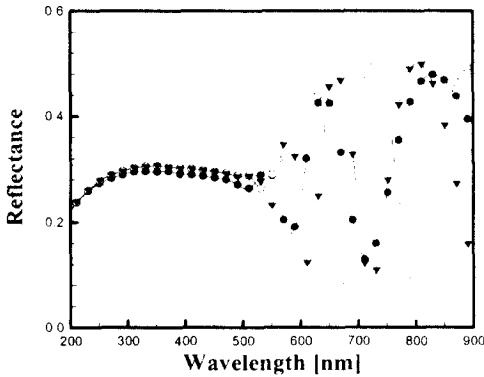
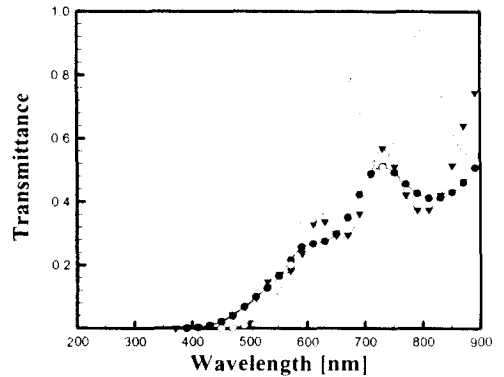


그림 3. 증착직후 및 열처리 후  $Sb_2S_3$  박막의 X-선 회절 모양

Fig. 3. X-ray diffraction patterns for as-deposited and annealed  $Sb_2S_3$  thin films



(a)



(b)

그림 4. 파장에 따른  $Sb_2S_3$  박막의 (a) 반사도 및 (b) 투과도 곡선

Fig. 4. (a) Reflectance and transmittance curves of  $Sb_2S_3$  thin files as a function of wavelength

- - as - deposited  $Sb_2S_3$  thin films.
- - 225 °C annealed  $Sb_2S_3$  thin films.
- ▼ - 250 °C annealed  $Sb_2S_3$  thin films

열처리조건에 따른 박막의 흡수특성을 그림 5에 나타내었다.

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. 그림 5에서 보는 바와 같이  $n = 1/2$ 인 경우, semilog-plot에서 확장영역(extended region,  $h\nu > E_{op}$ )에서의 흡수의존성이 선형적이었다. 이는  $Sb_2S_3$  박막의 광학적 천이가 기본적으로 간접천이에 의한 것임을 나타내며, 이러한 간접 천이는 S-과잉한 박막에서 나타나며, 그림 2의 AES분석 결과에서도 잘 나타나고 있다<sup>19-20</sup>.

또한 외삽에 의해 얻어진 열처리전과 225°C 및 250°C에서 열처리 한  $Sb_2S_3$  박막의 광에너지 갭은 각각 2.04eV와 1.92eV이었으며, 약 0.06eV 정도가 열처리를 통해 감소함을 알 수 있었다. XRD 데이터에서도 알 수 있듯이 결정 피크가 관찰되기 시작하는 225°C는 비정질 상이 결정질 상으로 변화하는 상전이 온도로 생각되고, 이 온도 부근에서 열처리 한 박막의 광에너지 갭이 감소하는 것은 비정질-결정질 천이가 일어남에 따라 에너지상태 밀도의 변화를 동반하며 박막이 안정화가 되기 때문이라고 사료된다.

광에너지에 따른 증착 직후 및 열처리 후  $Sb_2S_3$  박막의 발광특성을 조사하기 위해 측정된 광루미네선스 스펙트라를 그림 6에 나타내었다.

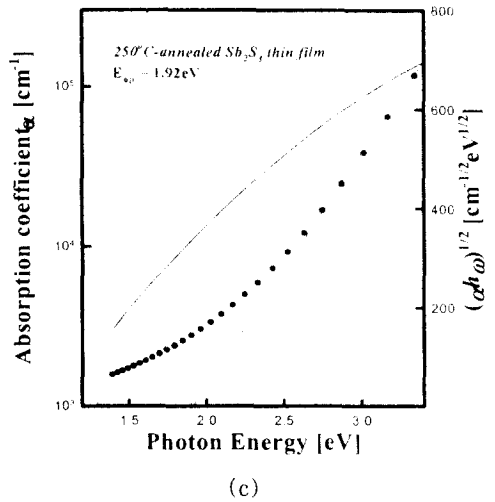
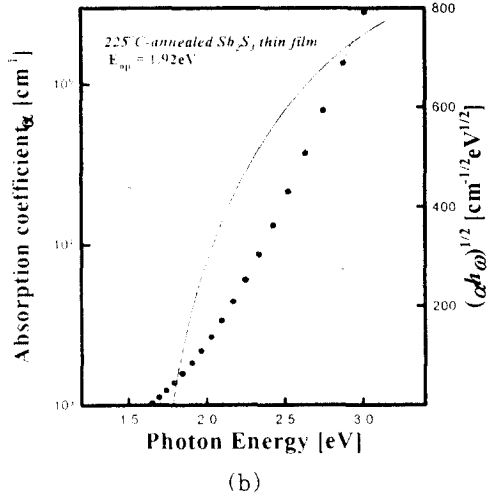
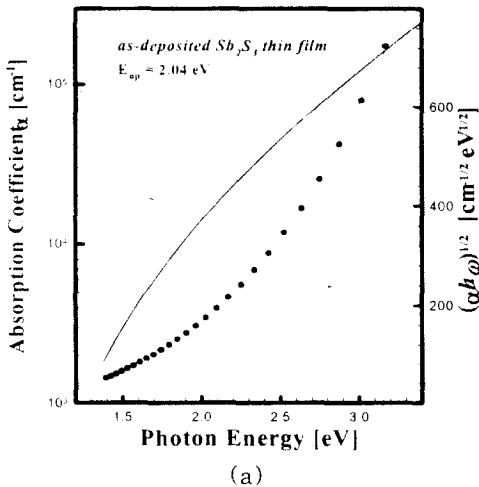


그림 5. 광에너지에 따른 (a) 증착직후 및 (b, c) 열처리후  $Sb_2S_3$  박막의 흡수특성

Fig. 5. Absorption properties in (a) as-deposited and (b, c) annealed  $Sb_2S_3$  thin films as a function of photon energy

그림 6에서 1.94~1.96eV사이에서 발생하는 피크는 가전자 및 전도대의 확장영역 간의 천이에 의한 결과로 증착직후 박막보다 225°C와 250°C에서 열처리한 박막에서 더 작은 세기를 나타내었다. 반면에 1.62~1.76eV 사이의 피크들은 확장영역(X)과 보상준위(C) 및 국제준위(L)간의 천이, C-C, C-L 및 L-L 뿐만아니라 e-h pair의 양자상태 즉,

엑시톤(exciton) 준위간의 천이의 결과로 생각된다. 그림 6의 PL 결과만을 가지고 이러한 상태들을 정확하게 분석하기는 어렵지만  $T_c$ 의 열처리 결과 이러한 비확장영역(갭내 상태들)간의 천이가 상대적으로 증가하는 것으로 보아 갭내의 상태밀도가 증가하였거나 non-radiative 천이보다는 radiative 천이가 지배적이라는 것을 알 수 있다.

이런 결과로  $Sb_2S_3$  박막에서 non-radiative 천이보다 radiative 천이가 지배적이라는 것을 알 수 있다.

**참 고 문 헌**

1. R. E. Drews, R. L. Emerald, M. L. Slade and R. Zallen, *Solide State Commun.* 10, p. 298, 1972.
2. B. T. Kolomiets, T. F. Mazets, Sh. M. Efendiev and A. M. Andriesh, *J. Non-Cryst. Solids* 4, p. 45, 1970.
3. J. Tauc, L. Stourac, V. Vorlick and M. Zavetova, *Proc. Int. Conf. Phys. Semicond.* p. 1251, 1968.
4. J. Stuke, *J. Non. Cryst. Solid* 4, p. 1, 1970.
5. M. Kastner, D. Adler and H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.* 37, p. 1504, 1976.
6. R. A. Street and N. F. Mott, *Phys. Rev. Lett.* 35, p. 1293, 1975.
7. O. Savadogo and K. C. Mondal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 26, p. 117, 1992.
8. E. C. Brown, D. R. Glasson, and S. A. A. Jayaweera, *Thermochim. Acta* 51, p. 53, 1981.
9. J. George and M. K. Radhakrisnan, *Solid State Commun.* 33, p. 987, 1980.
10. C. Ghosh and B. P. Verma, *Solid state Commun.* 31, p. 683, 1979.
11. E. Montrimos and A. Pazera, *Thin Solid Films* 34, p. 65, 1976.
12. C. H. Bhosale, M. D. Uplane, P. S. Patil and C. D. Lockhande, "Preparation and propertise of antimony trisulphide films", *Thin solid films Vol. 248*, pp. 137-139, 1994.
13. B. B. Nayak, H. N. Acharya, T. K. Chaudhuri and G. B. Mitra, "The dip-dry Technique for preparing photosensitive  $Sb_2S_3$  films", *Thin solid films Vol. 92*, pp. 309-313, 1982.
14. S. Mahanty, J. M. Merino, and M. Leon, "Preparation and optical studies on flash evaporated  $Sb_2S_3$  thin films", *J. Vac. Sci. Technol Vol. A15(6)*, pp. 3060-3064, 1997.
15. G. Hodes, A. A. Yaron, F. Decker, and P.

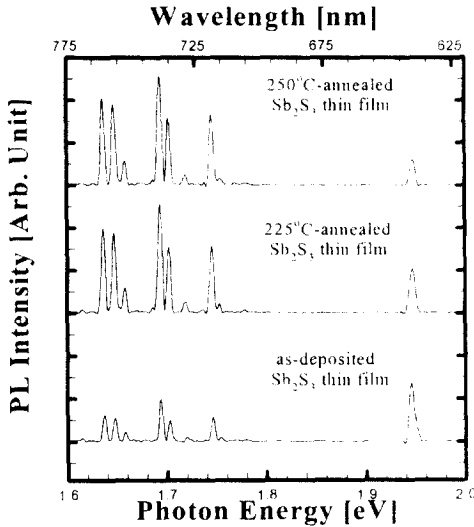


그림 6. 광에너지에 따른 증착직후 및 열처리후  $Sb_2S_3$  박막의 포토루미네선스 스펙트라  
 Fig. 6. Photoluminescence spectra of as-deposited and annealed  $Sb_2S_3$  thin films as a function of photon energy

**4. 결 론**

본 논문에서는  $Sb_2S_3$  박막을 열 진공 증착방법을 사용하여 준비하였다. 열처리 전의  $Sb_2S_3$  박막은 비정질상을 나타내었으며, 상전이 온도( $T_c$ )인 225℃에서 열처리함에 따라 결정상이 발생함을 관찰하였다. 또한 열처리전과 225℃ 및 250℃에서 열처리 한  $Sb_2S_3$  박막의 광에너지 갭은 각각 2.04eV와 1.92eV으로 약 0.06eV 정도가 열처리를 통해 감소함을 알 수 있었으며, 광학적인 천이는 기본적으로 간접천이를 나타내었다. 광루미네선스 스펙트라의 분석을 통해서 비확장 영역내의 상태밀도가 열처리에 따라 상대적으로 증가함을 알 수 있었다.

Motosuke, "Three-dimensional Quantum-size effect in chem ically deposited cadmium selenide films", Phys Rev. Vol. 36(B),

p. 4216, 1987.

16, O. S. Heavens, "Optical Properties of Thin Solid Films", New York : Dover, 1955.