

## 레이저 광 노출에 따른 Ag/칼코게나이드 박막의 광학적인 특성

### Optical Properties of Ag/Chalcogenides Thin Films Exposed to Laser

김종기<sup>\*</sup>, 박정일<sup>\*</sup>, 이현용<sup>\*\*</sup>, 정홍배<sup>\*</sup>  
<sup>\*</sup>광운대학교 공대 전자재료공학과  
<sup>\*\*</sup>포항공대 Terahertz Photonics 연구단

Jong-Ki Kim<sup>\*</sup>, Jung-Il Park<sup>\*</sup>, Hyun-Yong Lee<sup>\*\*</sup>, Hong-Bay Chung<sup>\*</sup>  
<sup>\*</sup> Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon University  
<sup>\*\*</sup> Center for Terahertz Photonics, POSTECH<sup>\*</sup>

#### Abstract

We measured the optical properties in Ag/chalcogenide films with the exposure of 325nm-HeCd laser. In addition, we have investigated the Ag doping mechanism as considering the changes of Ag-concentration distribution and optical energy gap ( $E_{op}$ ) with photon-dose. The "windows" characteristics of Ag thin film occur around the wavelength of 325 nm and the Ag is evaluated to be transparent, without an absorption, in the region. While the  $E_{op}$  of  $Sb_2S_3$  thin film was changed largely by an exposure of HeNe laser(632.8 nm), an exposure of HeCd laser resulted in relatively small variation of  $E_{op}$ . Therefore, it is thought that photon absorption at the metal layer plays an important role in Ag photodoping.

#### 1. 서론

S 및 Se을 기본으로 하는 비정질 칼코게나이드 박막 위에 Ag, Cu, In등의 금속 막을 형성시킨 후 광을 조사시키면 금속 원자 또는 이온이 박막 내로 도핑, 확산되어 구조적, 광학적, 전기적 특성들이 변화와 이에 상응하는 물리적 화학적 변화를 일으키므로 많은 광소자에 이용될 수 있다. 그러나, 이들 광 도핑 현상을 일으키는 구동력(driving force)이 Ag-층의 광흡수 인지 아니면 doped/undoped 사이의 계면에서의 광흡수 인지에 대한 의견일치는 없는 상태이다.

초기 연구 단계에서 Ishikawa 등<sup>[1]</sup>은 광이 칼코게나이드 층에서 흡수되어야 하며 Ag의 광도핑은 가전자교번쌍(valence alternation pairs) 형태의 고유결합 또는 광구조적변화에 기인하는 현상으로 가정하였다. 반면에 Janai 등<sup>[2,3]</sup>은 칼코게나이드 층에서 결코 흡수될 수 없는 광원에 의해서도 광도핑이 일어난다는 실험결과에 근거하여 광은 금속 층에서 흡수되어야 한다는 논문을 발표하였다. 그밖에 Lakshmikummar<sup>[4]</sup>는 doped/undoped 칼코게나이드 사이의 계면에서의 광흡수가 광도핑에 결정적인 역할을 하는 것으로 보고 한 바 있다. 최근에 Elliott등<sup>[5]</sup>은 이 계면이 일종의 전극/고체전해질의 경계 역할을

을 하고 광의 주된 역할은 마치 n-p 접합에서와 같이 doped/undoped 계면의 에너지장벽을 낮춘다는 가정 하에 다음과 같은 광도핑 모델을 제시하였다. 즉, 광은 doped/undoped 계면에서 흡수되어야 하며, 광의 흡수로 낮추어진 장벽을 통해 침투된 전자는 undoped 영역내에 쉽게 포획되고 이로 생긴 내부 전계에 의해  $Ag^+$  이온들의 드리프트가 발생한다는 것이다. 이 모델은 undoped 영역 안으로의 전자 공급만 가능하다면 Ag-광도핑이 쉽게 일어날 수 있다는 의미로 실제 외부 전계인가에 따른 광도핑의 증가를 관찰한 바 있다.<sup>[6]</sup>

이러한 금속막 중에서 특히 10nm의 두께로 유리 기판 위에 증착된 Ag 박막의 경우, 가시광선 영역에서 거의 40~50%의 광을 투과하지만 약 325nm의 파장에 대해 약 80%의 광 투과도를 가지므로 흡수를 무시할 수 있는 광-window 특성을 갖는다.<sup>[7]</sup> 따라서, 레이저 광 노출에 따른 Ag 광도핑 특성의 연구는 광도핑 메커니즘을 이해하는데 도움이 될 것이다. 따라서, 본 연구에서는 325nm와 632.8nm 파장을 갖는 선형 편광된 HeCd 레이저와 HeNe 레이저를 광원으로 하여 열증착 방식으로 제작한 Ag/칼코게나이드 이중층 구조의 광학적인 특성을 살펴보고자 한다.

## 2. 실험방법

실험에 사용한 시료는  $Sb_2S_3$ 로 각각의 원소를 원자량비로 정확하게 평량, 석영관에 진공 봉입후 전기로에서 용융후, 공기-냉각수 quenching 기법으로 벌크 시료를 제작하였으며, Ag를 포함하는 박막시료는 열 진공 증착으로 제작하였다. 기판으로는 Si 웨이퍼(100)와 corning 유리를 사용하였으며 약  $1 \times 10^{-5}$  Torr의 진공도하에서 박막을 제작하였다. 또한, 균일한 조성을 갖는 박막의 형성을 위해 증착속도를 3~5Å/s로 하였다. 이때 제작된 칼코게나이드

박막과 Ag박막의 두께는 각각 3000Å과 100Å이었다. 제작된 이중층 박막들의 광 노출은 Ag window 영역의 파장을 갖는 선형 편광된 HeCd 레이저(325nm)를 사용하였으며, 이때 박막 표면에서의 레이저 power density는  $0.25[mW/cm^2]$ 이었다. Ag를 광 도핑시킨 후 표면에 남아있는 Ag층은 산성 용액( $HCl : HNO_3 : H_2O = 1 : 1 : 3$ )으로 15초 동안 제거하였다. 광 노출 전·후의 칼코게나이드 박막들의 투과도, 반사도 및 소광계수는 박막 특성 분석기(n&k thin film analyzer ; NKT2000)을 이용하여 측정하였다. 측정된 소광계수를 이용하여 처리 전, 후 시료의 광자-dose량에 따른 광에너지 갭을 조사하였다. 또한, 이들 결과는 632.8 nm의 파장의 선형 편광된 HeNe 레이저의 노출 결과와 비교하였으며, AES를 이용하여 HeNe 레이저 노출 전,후 박막의 깊이에 대한 농도 분포를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

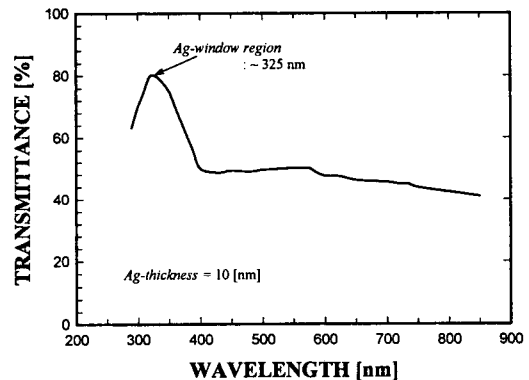


그림 1. 10nm Ag/glass의 투과 특성

그림 1은 유리 기판에 10nm의 두께로 열증착시킨 Ag 박막의 투과 특성으로 대부분의 파장 영역에서 약 40~50%의 투과 특성을 보이는 반면 약 325nm의 파장에서 피크 값을 갖는 광-window 영

역이 존재함을 알 수 있다.

따라서, 광원으로 이용한 HeCd 레이저에 대하여 Ag 층의 광흡수는 거의 무시될 수 있을 것으로 판단된다. 325nm의 파장영역에서 대부분의 칼코게나이드의 흡수계수(absorption coefficient)  $\alpha$ 가 약  $10^3$ 에서  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ 의 매우 높은 값을 가지므로 박막으로의 침투깊이(penetration depth)는 약 0.1~10  $\mu\text{m}$ 로 대부분의 광을 칼코게나이드 층(undoped 또는 doped)에서 흡수하는 것을 알 수 있다. 따라서, 광원으로 이용한 HeCd 레이저에 대하여 Ag 층의 광흡수는 거의 무시될 수 있을 것으로 판단된다.

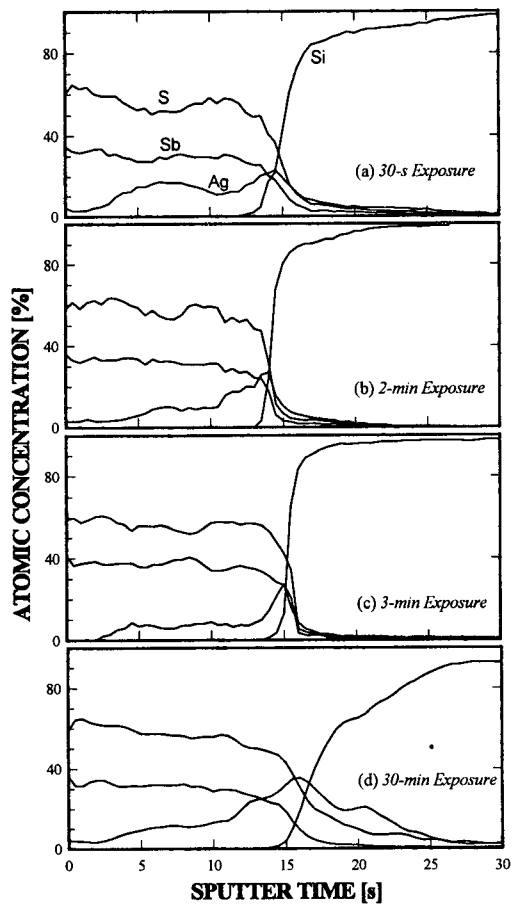


그림 2. 선형 편광된 HeNe(632.8nm) 레이저에 의해 광도핑된  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  박막의 AES profiles.

그림 2는 선형 편광된 He-Ne 레이저(632.8nm)에 노출된 Ag/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$  박막의 AES depth profile이다.

그림 2에 나타내지는 않았으나 노출전의 시료의 경우 Ag의 피크가 관찰되었으며 이는 진공 열증착 시 발생된 빛에 의한 결과로 그림 2의 농도 값에 비해 매우 미비하였다. 그림 2에서 보는 바와 같이 He-Ne 레이저의 경우 초기 약 30초의 광노출에 대하여 doped 영역의 전면(front)이 기판 계면까지 도달된 것을 볼 수 있으며, 약 5~10s의 스퍼터 시간에 해당하는 두께 영역에 2차 피크가 생성되었다. 광노출이 증가함에 따라 2차 피크는 사라지며 약 3분의 광노출에 대해 표면 부근의 Ag는 완전 사라지게 되며 약 30분의 광노출에 대해 Si 기판안으로까지 Ag가 도핑되는 결과를 얻었다. 이는 단순 확산에 의한 결과로는 보기 어려우며 Elliott 등의 모델에서 보여진 것과 같이 포획 전자가 만드는 내부 전계에 의한 정전적 인력에 의한  $\text{Ag}^+$  이온의 표동을 고려할 경우 이해될 수 있다. 다만, Elliott의 모델과는 달리 칼코게나이드와 기판 간의 계면에서의 계면포획전자의 역할이 매우 중요한 것으로 생각된다.

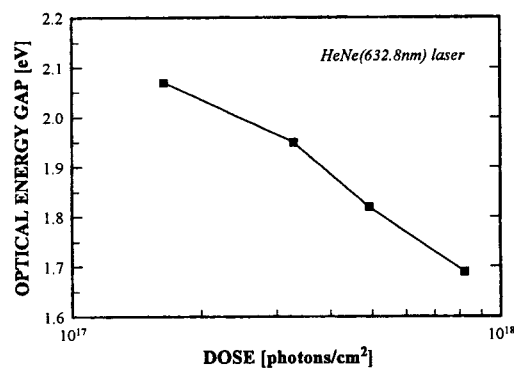


그림 3. 선형 편광된 He-Ne(632.8nm) 레이저에 의해 Ag-도핑된  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  박막의 광자-Dose에 따른 광에너지갭의 변화.

이러한 Ag-광도핑된 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>박막에 대한 광자-dose에 따른 광에너지갭(optical energy gap)의 변화를 그림 3에 보였다.

그림 3에서 보는 바와 같이 노출광자가 증가함에 따라 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>시료의 광에너지 갭(E<sub>op</sub>)은 감소하는 광축화현상(photodarkening)을 보였으며 노출전의 비정질 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 박막의 E<sub>op</sub>가 약 2.09eV이므로 약 0.4eV의 E<sub>op</sub> 변화를 보인다. 따라서 광-도핑 영역의 광흡수(굴절 및 소광계수 등)의 상당한 변화를 예상할 수 있다.

그림 2와 그림 3의 결과는 Ag 및 칼코게나이드 박막 모두에서 HeNe 레이저광의 상당한 양을 흡수하였기 때문에 광도핑의 주된 원인이 Ag층에서의 광흡수인지 또는 칼코게나이드 층에서의 광 흡수인지를 밝히기란 어렵다.

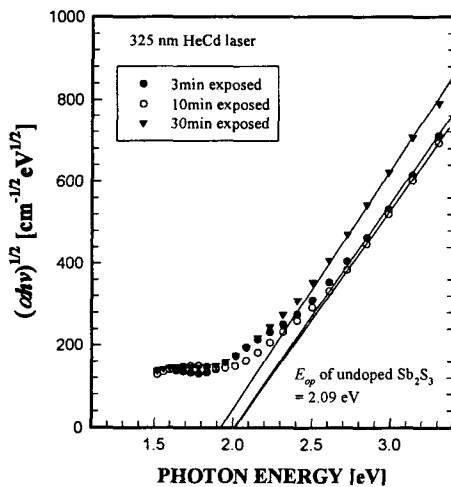


그림 4. Ag 층의 광-window 파장인 325nm HeCd 레이저를 이용한 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 박막의 노출시간에 따른 E<sub>op</sub>의 변화

그림 4는 Ag 층의 광-window 파장인 325nm HeCd 레이저의 노출에 따른 Ag-doped Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 박막의 E<sub>op</sub>의 변화이다.

앞 그림 3에서와 마찬가지로 그림 4의 경우 역시 처리된 박막의 흡수단은 장파장 쪽으로의 이동한 광축화 현상을 보였다. 즉, Ag-광 도핑이 발생한 것을 알 수 있다. 그러나 그림 3의 경우는 상대적으로 작은 양의 광자-dose에 대하여 비교적 큰 변동을 보인 반면 그림4의 경우는 약 3분과 10분 동안의 노출에 대하여 에너지갭 변동은 약 0.07eV이고 30분의 노출시 0.16eV의 변동을 보였다.

박막 표면에서의 HeCd 레이저 광의 파워밀도는 약 0.25 [mW/cm<sup>2</sup>]로 30분의 HeCd 레이저 노출시 광자-dose는 약 0.74×10<sup>18</sup> photons/cm<sup>2</sup>에 해당되는 값이다. 또한 HeCd 레이저의 에너지(3.81eV)가 HeNe 레이저의 에너지(1.96eV)에 비하여 상대적으로 높은 반면 30분의 광노출에 대한 총 광자-dose는 그림3의 최대 변화량과 유사한 값을 알 수 있다. 그러나 HeCd 레이저 노출에 따른 최대 E<sub>op</sub> 변동폭이 HeNe의 값에 약 40% 정도임을 알 수 있다.

따라서, Elliott 등이 제안한 모델과는 달리 Ag-doping에 있어서 Ag 층에서의 광 흡수가 상당히 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Ag 금속막의 광-window 영역인 325nm 파장을 갖는 선형 편광된 HeCd 레이저 노출시 Ag/칼코게나이드 이중층 구조의 광도핑 특성을 HeNe 레이저광의 경우와 비교하여 고찰하였다. 현재까지 Ag의 칼코게나이드로의 도핑 현상에 대한 많은 연구에도 불구하고 Ag 도핑을 설명하기 위해 제안된 모델들은 서로 상반된 가정에서 만들어진 것들이 대부분이다. 특히 대부분의 연구자들은 Ag 층에서의 광흡수는 Ag 도핑에 큰 영향을 못 미치며 undoped/doped 칼코게나이드 영역에서의 광 흡수가 주요 원인인 것으로 보고하여 왔다. 그러나 본 연구

에서의 결과는 Ag 층에서의 광흡수가 광도핑에 상당히 중요한 역할을 하는 것임을 증명하였다. 따라서, 본 연구 결과는 Ag-광도핑 메커니즘을 이해하는 데 결정적인 역할을 할 수 있으리라 생각한다.

#### 참고문헌

- [1] D.Goldschmidt and P.S.Rudman, J. Non-Cryst. Solids 22, p229, 1976
- [2] M. Janai, Phys. Rev. Lett., 47, p726, 1981
- [3] S. A. Lis, and J. M. Lavine, J. Appl. Phys., 42, p675, 1983
- [4] T. Wagner, M. Frumar, and V. Suskova, J. of Non-Cryst. Solids, 128 p197, 1991
- [5] A. V. Kolobov, S. R. Elliott, and M. A. Taguirdzhanov, Philos. Mag. B, Vol.61, No.5, p.859, 1990
- [6] M. Mitkova, I. Iliev, V Boev, T. Petkova, J. of Non-Cryst. Solids 227-230, p748-751, 1998
- [7] J. M. Lavine and A. Dumford, J. Appl. Phys., 74(8), p5135, 1993