

SnO₂-Sb_xS_{1-x}-Sn 構造에서의 光起電力 効果 (Photovoltaic Effects of SnO₂-Sb_xS_{1-x}- Sn Structure)

朴 泰 永 *, 金 化 澤 **
(Park, Tae Young and Kim, Wha Tek)

要 約

SnO₂-amorphous Sb_xS_{1-x} thin film-Sn structure 에서 SnO₂ 窓으로 photon 을 入射시켰을 때 photo-voltaic 效果를 發見했으며 photon 의 energy 에 따라 photovoltage 의 符號가 反轉되었다. 이러한 現象은 SnO₂-Sb_xS_{1-x} 사이에서 n-n heterojunction 이, Sb_xS_{1-x}-Sn 사이에서 schottky junction 이 形成되기 때문인 것으로 여겨진다.

Abstract

When photon was injected to SnO₂-amorphous Sb_xS_{1-x} thin film-Sn structure through the window of SnO₂, photo-voltaic effect was observed. With the energy change of photon, photovoltage had either positive or negative value. This phenomenon was considered to be caused by formation of n-n heterojunction in SnO₂-Sb_xS_{1-x} structure and Schottky junction Sb_xS_{1-x}-Sn structure.

1. 序 論

SnO₂ 薄膜을 光透過窓으로 使用한 SnO₂-非晶質 薄膜 構造에 關한 研究은 SnO₂-非晶質 As₂Se₃ 構造^[1], SnO₂-非晶質 Se 構造²⁾, SnO₂-非晶質 Si 構造^[3,4], SnO₂-非晶質 In_xSe_{1-x} 構造⁵⁾, SnO₂-非晶質 Ga_xSe_{1-x} 構造⁶⁾, SnO₂-非晶質 Sb_xSe_{1-x} 構造^[7] 등에서 光起電力 效果와 電氣的 switching 現象의 研究 報告와 類似한 種類의 研究이며 SnO₂ 光透過窓으로 Photon 을 注入시킬 때 photon 의 energy 에 따라 光起電力의 符號가 反轉되는 現象을 two diode model 을 適用하여 說明하고 있다.^[8] 그러나

SnO₂ 와 非晶質薄膜 사이의 界面現象이나 非晶質薄膜과 電極用 金屬薄膜 사이의 界面現象은 energy band model 을 使用하여 定量的으로 說明하지 못하고 있다.

本 研究에서는 界面現象을 糾明하기 爲하여 SnO₂-非晶質 Sb_xS_{1-x} 薄膜-Sn 構造를 만들어 SnO₂ 光透過窓으로 photon 을 注入시킬 때 光起電力이 發生함을 觀測했으며 非晶質 Sb_xS_{1-x} 薄膜의 基本物性和 光起電力 特性으로 부터 energy band profile 을 求하여 光起電力 發生機構를 究明하였다.

2. 實 驗

2-1. 試料 및 薄膜製作

蒸着用 Sb_xS_{1-x} 試料은 x가 40 부터 65 까지 되도록 5N 의 Sb와 S (ESPI 製品)를 混合하여 內部가 깨끗이 洗滌된 石英管속에 넣고 ~10⁻⁵ mm Hg 로 眞空封入한 후 1000°C 로 二時間동안 加熱熔融시킨 다

* 正會員, 東新實業專門大學 建築科
** 正會員, 全南大學校 物理學科
(Dept. of Architecture, Dong Shin Vocational College and Physics, Chonnam National Univ.)
接受日字; 1976年 7月6日

을 ice-water에 넣어 급냉시켜 만들었다. 試料가 均一하게 混合되도록 하기 爲하여 二十分마다 電氣爐를 回轉시켜 주었다.

非晶質 부스리기 Sb_xS_{1-x} 試料를 汚染이 되지 않도록 微細하게 粉碎하여 眞空蒸着裝置^[9]의 hopper에 約 2 gr 程度 貯藏한 뒤 bell-jar를 닫고 排氣하여 眞空度가 $\sim 10^{-5}$ mm Hg에 到達될 때 1000°C로 加熱된 BeO 도가니에 hopper에 貯藏된 試料를 떨어뜨려 Flash 蒸着이 되도록 하여 이 때 基板은 깨끗이 洗滌된 光學用 slide glass에 spray 方法으로 SnO_2 를 입혀 使用했으며 基板은 水冷시켜 15°C 以下를 維持시켰다. 眞電極은 5 N의 Sn을 蒸着하여 使用하고 電線은 Ag paint를 塗布하여 꺼냈다.

2-2. 特性 測定 方法

Flash 蒸着된 Sb_xS_{1-x} 薄膜의 두께는 Angstrom interferometer를 使用하여 測定했으며 電氣傳導度는 四端子法을 使用 測定했다. 光吸收 特性은 Shimadzu 5,000 spectrophotometer로 光透過와 光反射를 測定하여 換算했다. 光傳導度와 光起電力 特性은 焦點距離 25 cm인 廻折格子型 分光器로 分光된 單色光을 試料에 照射하여 相對的으로 測定하였고 光源으로는 500 watt Xenon 光源을 使用했다. 試料의 結晶化程度는 X-Ray 廻折線을 記錄해 본 結果 뚜렷한 廻折 peak가 없이 非晶質임을 確認했다.

3. 實驗結果와 考察

3-1. 非晶質 Sb_xS_{1-x} 薄膜의 光學的 特性

두께 $\sim 1.5 \mu m$ 程度의 Sb_xS_{1-x} 薄膜의 組成比 x 에 따른 dark conductivity의 變化는 그림 1과 같이 組成 x 가 40일 때 $3.2 \times 10^{-13} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이던 것이 x 가 65일 때는 $3 \times 10^{-11} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 로 組成 x

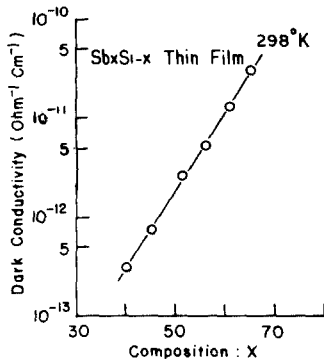


Fig. 1. Dependence of the dark conductivity on the composition x .

가 增加함에 따라 增加하였다.

常溫에서 非晶質 Sb_xS_{1-x} 薄膜에 光을 照射할 때 光傳導度 效果가 나타났으며 組成 x 가 增加함에 따라 光傳導度의 peak는 그림 2와 같이 長波長 쪽으로 이동했다.

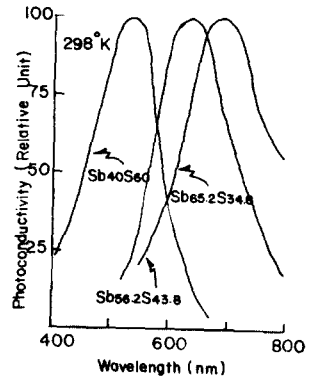


Fig. 2. Photoconductivity spectrum in amorphous Sb_xS_{1-x} thin film.

非晶質 Sb_xS_{1-x} 薄膜의 光透過 特性과 光反射 特性으로부터 換算한 吸收係數에 入射單色光의 energy 依存性은 $\alpha \hbar \omega = [\hbar \omega - E_g(0p)]^2$ 으로 變化되었으며 $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ 의 入射單色光의 energy $h\nu$ 依存性은 그림 3과 같이 低 energy 쪽에 꼬리를 가지고 있

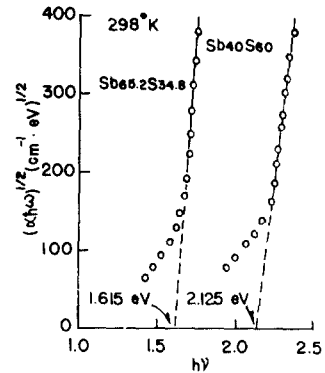


Fig. 3. Absorption spectrum in amorphous Sb_xS_{1-x} thin films.

었으며 $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ 이 $180 (\text{cm}^{-1} \cdot \text{eV})^{1/2}$ 에서부터 $400 (\text{cm}^{-1} \cdot \text{eV})^{1/2}$ 까지는 直線으로 變化되었다. 이 直線의 延長線과 $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ 이 零인 點과의 交點을 非晶質 Sb_xS_{1-x} 薄膜의 光學的 energy gap으로 測定할 때 $Sb_{40}S_{60}$ 非晶質 薄膜의 境遇는 2.125 eV였으나 組成 x 가 增加한 $Sb_{65.2}S_{34.8}$ 非晶質 薄膜의 境遇는 1.615 eV로 減少했다.

光吸收 特性으로부터 測定한 非晶質 Sb_xS_{1-x} 薄膜의 energy gap (op) 및 dark conductivity의 温度依存性으로부터 測定한 energy gap (electric)과 photoconductivity의 peak의 組成 x에 따른 變化는 그림 4와 같이 組成 x가 增加할 때 다같이 線型으로 減少했으며 energy gap (op)가 energy gap (electric) 보다 적은 것은 일반적인 非晶質 薄膜에서 나타나는 mobility gap이 非晶質 Sb_xS_{1-x} 薄膜에 存在하기 때문이라고 생각할 수 있다.

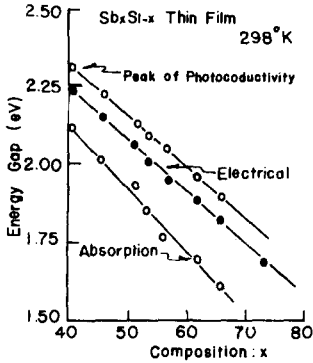


Fig. 4. Dependence of the energy gap and photoconductivity peak on the composition x .

3-2. SnO₂-Sb_xS_{1-x}-Sn 構造의 光起電力 効果

SnO₂-非晶質 Sb_xS_{1-x} 薄膜-Sn 構造의 SnO₂ 側 透明窓으로 單色光을 照射시켜 photon을 注入시켰을 때 光起電力이 發生했으며 非晶質 Sb₄₃S₅₇ 薄膜을 使用했을 境遇 光起電力의 分光感度 特性은 그림 5와 같이 photon의 energy가 1.49 eV 보다 적을 때는 SnO₂ 側 negative, Sn 側이 positive인 光起電力이 發生했으며 photon의 energy가 1.49 eV일 때 光起電力은 零이었고 1.49 eV 보다 photon의 energy가 增加할 때는 光起電力의 符號가 反轉되어 SnO₂ 側이 positive, Sn 側이 negative인 光起電力이 發生했다. 注入된 photon의 energy가 繼續 增加하여 1.90 eV가 될 때 光起電力은 다시 零이 되었으며 1.90 eV 보다 더 增加할 때 SnO₂ 側이 negative, Sn 側이 positive로 光起電力의 符號가 反轉되었으며 注入된 photon의 energy가 2.10 eV가 될 때 急激히 增加했다.

光電流가 零이 되는 1.90 eV인 點을 null point (I)이라 하고 1.49 eV인 點을 null point (II)라 하면 非晶質 Sb_xS_{1-x} 薄膜을 使用한 SnO₂-Sb_xS_{1-x}-Sn 構造에서 非晶質 薄膜의 組成 x에 따른 null

point energy 變化는 그림 6과 같이 組成 x가 增加할 때 減少하는 傾向을 보여 주고 있다.

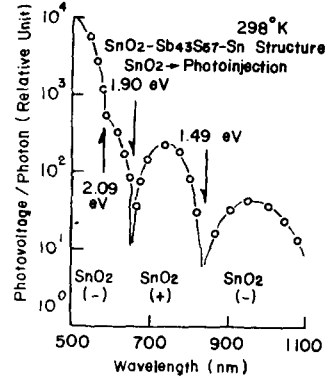


Fig. 5. Photovoltaic response of the SnO₂-Sb₄₃S₅₇-Sn structure.

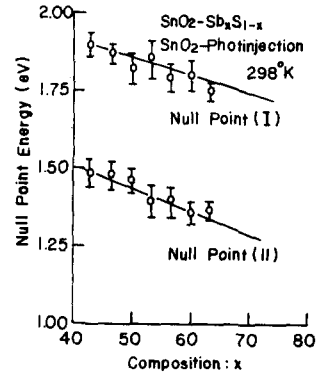


Fig. 6. Dependence of the photovoltaic null point on the composition x .

3-3. 光起電力 發生機構

SnO₂-非晶質 Sb_xS_{1-x} 薄膜-Sn 構造에서 光起電力 發生機構는 n型 半導體인 SnO₂ 薄膜과 非晶質 Sb_xS_{1-x} 薄膜 사이에 界面準位를 갖고 界面에 n-n heterojunction^[10]과 같은 電位障壁을 갖고 非晶質 Sb_xS_{1-x} 薄膜과 Sn 電極 사이에는 Schottky 障壁^[11]을 形成한다고 생각하면 說明할 수 있다. 그림 6의 SnO₂-Sb₄₃S₅₇-Sn 構造의 光起電力 特性을 그림 7과 같이 非晶質 Sb₄₃S₅₇ 薄膜이 SnO₂ 側에 1.49 eV, Sn 側에 1.90 eV의 電位障壁을 갖고 非晶質 Sb₄₃S₅₇ 薄膜의 光吸收로부터 測定한 energy gap이 2.10 eV로 SnO₂-Sb₄₃S₅₇-Sn 構造의 energy band profile이 그림 7과 같이 주어질 때 光起電力 發生機構를 說明할 수 있다. SnO₂ 透明窓으로 單色光을 照射하여 photon을 注入시키면 photon

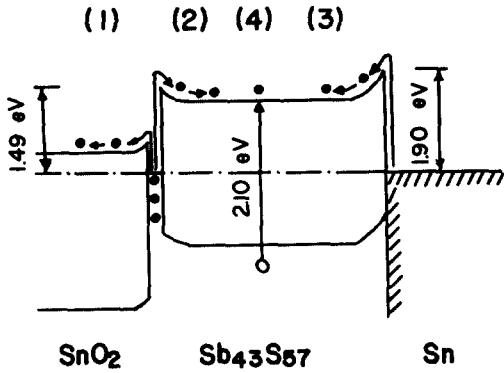


Fig. 7. Energy band profile of $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{S}_{1-x}$ - Sn structure.

의 energy가 1.49 eV까지는 SnO_2 薄膜과 非晶質 $\text{Sb}_{43}\text{S}_{57}$ 薄膜 界面準位에 捕獲된 電子를 photon 이 勵起시켜 SnO_2 傳導帶로 注入시킴으로 SnO_2 側에 negative, Sn 側에 positive 인 光起電力이 發生하나 photon의 energy가 增加하여 1.49 eV가 될 때 界面準位에 捕獲된 電子는 photon으로부터 energy를 받아 1.49 eV의 非晶質 $\text{Sb}_{43}\text{S}_{57}$ 薄膜側의 電位障壁을 넘어 非晶質 $\text{Sb}_{43}\text{S}_{57}$ 薄膜의 傳導帶로 注入됨으로써 SnO_2 側이 positive, Sn 側이 negative의 光起電力이 發生하는 光起電力의 符號反轉이 일어난다.

注入된 photon의 energy가 더욱 增加하여 1.90 eV가 될 때 電極인 Sn의 傳導帶에 있는 電子는 勵起되어 Sn 電極側의 非晶質 $\text{Sb}_{43}\text{S}_{57}$ 薄膜의 1.90 eV의 電位障壁을 넘어 非晶質 $\text{Sb}_{43}\text{S}_{57}$ 薄膜의 傳導帶로 注入됨으로써 SnO_2 側이 negative, Sn 側이 positive의 光起電力이 發生하는 光起電力 符號反轉이 일어나며 그림 6에서 photon의 energy가 1.90 eV일 때 急激하게 光起電力이 增加하는 現象은 $\text{Sb}_{43}\text{S}_{57}$ 薄膜의 band間 遷移가 일어난음으로써 나타난 現象이라고 說明할 수 있다.

4. 結 論

$\text{Sb}_x\text{S}_{1-x}$ 非晶質 薄膜은 x 가 增加함에 따라 dark conductivity가 增加했고 photoconductivity의 peak와 optical energy gap은 低 energy 쪽으로 移動했다.

SnO_2 - 非晶質 $\text{Sb}_x\text{S}_{1-x}$ 薄膜-Sn 構造의 SnO_2 窓으로 光을 照射했을 때 發生하는 光起電力發生 및 符號反轉의 機構는 $\text{Sb}_x\text{S}_{1-x}$ 薄膜이 SnO_2 側에 n-n heterojunction에서와 같은 電位障壁을 形成하고 Sn

金屬 電極側에 schottky 障壁을 만들며 界面에 界面準位가 存在하여 界面準位에 捕獲된 電子가 入射 photon으로부터 energy를 받아 이 障壁을 넘어서 $\text{Sb}_x\text{S}_{1-x}$ 非晶質 薄膜의 傳導帶로 注入되기 때문에 일어난는 現象이라고 說明할 수 있다.

參 考 文 獻

1. O. Yoshida, Photoelectric properties of $\text{As}_2\text{-Se}_3$ layers, Japan J. Appl. Phys., 6, 875 (1967).
2. T. Matsushida, T. Yamagami and M. Okuda, Polarized memory effect observed on Se-SnO_2 systems, Japan J. Appl. Phys., 11, 1657 (1972).
3. D. E. Carlson and C. R. Wroski, Amorphous Silicon Solar Cell, Appl. Phys. Letters, 28, 671 (1976).
4. D. E. Carlson, Amorphous Silicon Solar Cell, IEEE-ED 24, 449 (1977).
5. M. Okuda, T. T. Nang and S. Yokota, Photo-voltaic effect of $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}\text{-SnO}_2$ Heterojunction, Japan J. Appl. Phys., 15, 901 (1976).
6. T. Matsushida, A. Suzuki, M. Okuda and T. T. Nang, Photovoltaic effect of Amorphous $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}\text{-SnO}_2$ Heterojunction, Japan J. Appl. Phys., 16, 2057 (1977).
7. T. T. Nang, M. Okuda and A. Suzuki, Anomalous temperatre dependence observed on the photovoltage of Se-base amorphous thin film- SnO_2 Heterojunction, Appl. Phys. Letters, 32, 489 (1978).
8. T. T. Nang, T. Matsushida, M. Okuda and A. Suzuki, Photovoltaic effect observed on the construction of Metal-Amorphous $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ thin film- SnO_2 system, Japan J. Appl. Phys., 16, 253 (1977).
9. 曹判尙, 薄膜 Hall 素子製作에 關한 研究(1), 電子工學會誌, 13, 16 (1977).
10. A. G. Milnes and D. L. Feucht, Heterojunction and Metal-Semiconductor Junctions, p. 94 (Academic press, New York, 1972).
11. T. Shirashi, T. Kurosu and M. Iida, Some properties of Schottky Barrier formed on chalcogenide Amorphous Semiconductors, Japan J. Appl. Phys., 17, 1883 (1978).