

Bi₂S₃ 薄膜의 光學的 特性

(Optical Properties of Bi₂S₃ Thin Films)

魏 聖 東*

(Sung Dong Wee)

要 約

Bi₂S₃ 다결정과 Bi₂S₃ 무정형 박막은 증착방법에 의해서 성장되었다. 측정된 격자상수들은 기판온도 210°C 에서 a=1.708Å, b=0.341Å 그리고 c=3.943Å 이었으며, orthorhombic 구조를 가진 것으로 나타났다.

다결정 박막 Bi₂S₃ energy gap은 289°C 에서 1.375eV로 측정되었다. 무정형 박막Bi₂S₃의 optical band gap은 289°C 에서 1.71eV로 측정되었으며, 674nm의 중심에서는 변화된 광자흡수 구조로 생각되어졌다.

Abstract

Bi₂S₃ polycrystalline and Bi₂S₃ amorphous thin film were grown by the evaporation method. The measured lattice parameters were a=1.708Å, b=0.351Å, and c=3.943Å at substrate temperature 210°C were shown to have the orthorhombic structure.

The energy gape of Bi₂S₃ polycrystalline that was made from thin film were measured to be 1.375 eV at 289°C. The optical band gap of Bi₂S₃ amorphous thin film was measured to be 1.71eV at 289°C. It was supposed to mechanism that a photon absorption was changed at the center of 674 nm (1.84 eV)

I. 서 론

V₂-VI₃ type 결정은 층상구조를⁽¹⁾ 이루고 이중 V₂-VI₃ (chalcogenide; S, Se, Te)의 결정 Bi₂S₃,⁽²⁾ Bi₂Se₃,⁽²⁾ Bi₂Te₃⁽³⁾에 대한 구조가 연구되었으며 이들의 Band gap⁽⁴⁾이 각각 1.3eV, 0.35eV, 0.15eV로 알려 졌으며 일반적인 반도체 Band gap을 갖고 있다. Bi₂S₃에 대한 Band gap의 연구⁽⁵⁾와 전기적 성질의

연구^(6,7)가 시도되었으며 제작방법으로는 Dip-dry method⁽⁸⁾와 Spray pyrolysis method⁽⁹⁾ 등이 있다. 응용면에서는 Solar cell과 열기전력 Cooler⁽¹⁰⁾로 사용할 수 있음이 연구되었다.

본 논문은 아직 알려진 바 없는 진공증착으로 증착조건을 달리하여 Amorphous Bi₂O₃ 박막과 Bi₂S₃ 다결정 박막을 제작하여 energy gap을 중심으로한 광학적 성질을 규명하고자 한다.

*正會員, 松源實業專門大學 電子科
(Dept. of Elec. Songwon Vocational Junior College)

接受日字: 1988年 11月 3日

II. 실 험

1. Bi₂S₃ 박막제작
Bi₂S₃ 증착용 ingot를 만들기 위해 6N 고순도의

Bismuth의 powder를 2:3의 mole비로 칭량한 뒤 총 20g을 깨끗이 세척한 석영관에 넣고 2×10^{-6} Torr의 진공에서 봉입하여 석영 ampoule을 수평 전기로의 중앙에 넣은 후 ampoule을 좌우로 0.5rpm으로 회전시켜 혼합이 잘 되도록 하였고, Bismuth의 용융점 온도 271°C 보다 높은 500°C 까지 승온시킨 후 이 온도에서 충분히 반응 하도록 24시간 유지한 후 전기로의 온도를 서냉시켜 상온에 도달될 때 ampoule 에서 Bi₂S₃ ingot를 꺼내 분말로 만들었다. 증착용기관은 증착용유리를 사용했으며, 이 증착용유리를 증류수에 세척한 다음 초음파 세척기(sonicor)에 초음파용 세척액(Mucas)과 함께 넣어 세척한 후 꺼내 탈 증류수와 alcohol로 번갈아 세척한 다음 건조 시키고 250°C 에서 10분간 열처리하여 기관 표면의 불순물을 제거 시켰다. 기관용 유리를 진공증착기의 substrate heater에 장치하고 증착용 시료 분말 Bi₂S₃를 낙하 장치에 넣고 Source heater는 MO(molybdenum) boat (0.1mm, 99.95%)로 장치한 후 진공 4×10^{-6} Torr가 될때 기관에 열을 가하지 않은 상온에서 source heater를 1200°C 유지시킨 후 증착용 분말을 source heater에 낙하시켜 Amorphous Bi₂S₃ 박막을 만들었고 다른 박막은 기관의 온도 108, 210, 250, 300°C 로 각각 달리하여 증착시킨 후 각 온도 영역에서 30분 동안 열처리하여 Bi₂S₃ 박막을 제작하였다.

2. Bi₂S₃ 박막의 광학적 특성 측정

광학적 흡수계수 α 와 optical density(OD) 관계를 보기위해 입사광의 세기 I_0 , 시료를 투과한 투과광의 세기 I_a , 시료의 두께를 d 라 할때, 투과광의 세기는 $I_a = I_0 \exp(-\alpha d)$ 이 식으로 부터 흡수계수 α 는

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{I_a}{I_0} = 2.303 \frac{1}{d} \log \frac{I_0}{I_a} \quad (\text{cm}^{-1})$$

여기서 $\log \frac{I_0}{I_a}$ 가 optical density(OD)이므로 흡수계수 α 는 OD에 비례하게 된다.

$$\alpha = 2.303 \frac{1}{d} \cdot OD \sim A \cdot OD$$

A는 시료두께에 따른 상수이다. 따라서 OD를 측정함으로써 흡수계수 α 를 계산할 수 있고 흡수계수 곡선으로 부터 Band gap을 측정할 수 있다. OD를 측정하기 위해 Bi₂S₃ 박막과 박막제작시 사용된 증착용유리를 reference로 하여 spectrophotometer (varian supers. U. S. A)에 장치한 후 OD의 range를 0~4까지 하여 600nm에서 900nm까지 상온에서 측정하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

1. Bi₂S₃ 박막의 구조

Bi₂S₃ 박막의 성장여부와 진공증착방법에 의해 성장시킨 박막의 구조를 분석하기 위해, 합성된 ingot 분말과 각 증착조건에 의해 제작된 박막을 X-Ray diffractometer (rigaku, geigerflex, Japan)를 사용하여 회절 peak를 기록한 후 data를 분석하여 구했다. 이때 사용한 X-Ray는 CuK α 선으로 1.54178Å 이었다. X-Ray 회절을 만족하는 Bragg 조건에서 면간격 d 는

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (A)$$

로 주어지고 이 d 값과 JCPDS Card에 나온 d 값과 비교하여 면지수 Miller indices (hkl) 값을 결정한 다음 결정구조를 구했다. 본 실험에 1차 합성한 증착용 ingot Bi₂S₃를 분말로 만들어 X-Ray 회절을 기록한 결과는 그림 1과 같고, 증착시 기관 온도가 210°C 에서 만든 Bi₂S₃ 박막의 X-Ray 회절 peak는 그림 2와 같다. 1차 합성한 증착용 ingot Bi₂S₃는 결정화가

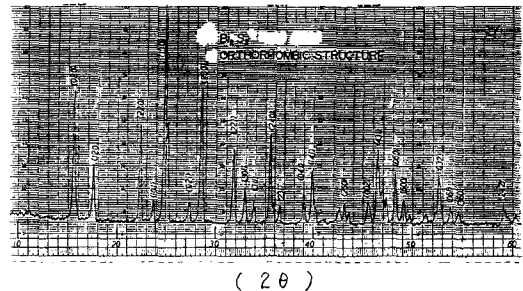


그림 1. Bi₂S₃ 분말의 X-ray 회절무늬
Fig. 1. X-ray diffraction patterns data of Bi₂S₃ powder.

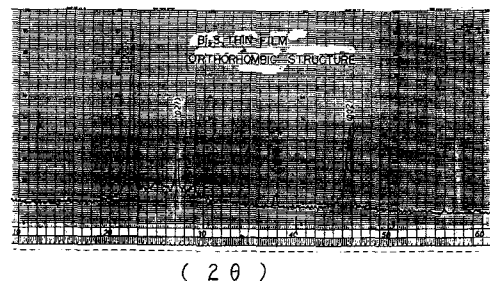


그림 2. Bi₂S₃ 박막의 X-ray 회절무늬
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of crystalline Bi₂S₃ thin films.

잘된 것을 알 수 있고, 이 구조는 Orthorhombic임을 알 수 있다. 기판 온도를 상온에서 증착된 Bi₂S₃ 박막은 X-Ray 회절 결과 넓게 퍼져 있어 peak를 형성하지 못한 Amorphous 상태 Bi₂S₃ 박막이 성장되었다. 기판 온도가 108°C, 210°C, 250°C, 300°C 조건 하에서 증착된 박막중 X-Ray 회절 peak가 잘 나타나 최적조건은 210°C 이었으며, 300°C 이상에서 증착된 박막은 표면이 고르지 못하고 증착막이 잘 떨어졌다. 각 회절무늬에 대한 면간격 d 값과 Miller indices를 비교한 것이 표 1에 나타내었다. Bi₂S₃ 다결정 박막의 회절무늬 peak는 분말에서 peak의 세기가 약하게 나타났던 (220), (021), (041), (002)가 뚜렷하게 나타났으며, 일반적으로 기판표면 상태에 따라 박막의 Miller indices가 달라진다. JCPDS Card에 비교하면 Orthorhombic 구조의 Bi₂S₃ 다결정이 성장되었음을 알 수 있다. 이 구조의 Lattice constants를 구하기 위해 orthorhombic에서는 a₀ ≠ b₀ ≠ c₀, α = β = γ = 90° 이므로 1/d_{hkl}² = (h/a₀)² + (k/b₀)² + (l/c₀)² 을 얻어, 기판온도가 210°C에서 제작된 Bi₂S₃ 박막

표 1. Bi₂S₃ 분말 및 Bi₂S₃ 박막의 X-ray 회절 피이크

Table 1. X-ray diffraction peaks of Bi₂S₃ powder and Bi₂S₃ thin film.

Bi ₂ S ₃ powder		Bi ₂ S ₃ thin film		JCPDS (17-320)	
2θ	d	2θ	d	d	h k l
15.6	5.6755	.	.	5.654	0 2 0
17.6	5.0348	.	.	5.040	1 2 0
22.4	3.9656	22.4	3.9656	3.967	2 2 0
23.7	3.7509	.	.	3.748	1 0 1
24.9	3.5728	.	.	3.569	1 3 0
37.1	3.2875	37.1	3.2875	3.252	0 2 1
28.6	3.1184	.	.	3.118	2 3 0
31.8	2.8116	.	.	2.812	2 2 1
32.9	2.7200	.	.	2.712	3 0 1
33.8	2.6496	.	.	2.641	3 1 1
35.5	2.5265	.	.	2.521	2 4 0
36.5	2.4596	.	.	2.456	2 3 1
39.0	2.3074	.	.	2.305	0 4 1
38.0	2.3743	.	.	2.370	0 4 1
39.9	2.2574	.	.	2.258	1 4 1
41.1	2.0970	.	.	2.096	2 5 0
45.5	1.9918	45.5	1.9918	1.990	0 0 2
46.4	1.9552	.	.	1.953	4 3 1
48.2	1.8863	.	.	1.884	0 6 0
49.0	1.8574	.	.	1.857	6 0 0
52.6	1.7385	.	.	1.738	1 3 2
53.8	1.7025	.	.	1.703	0 6 1
54.6	1.6794	.	.	1.680	3 6 0
59.0	1.5642	.	.	1.562	2 4 2

에서 나온 X-Ray peak의 Miller indices (220), (021), (041), (002)를 윗 식에 대입하여 Lattice constants를 결정하면 a₀=1.708Å, b₀=0.341Å, c₀=3.943Å을 얻었다.

2. Bi₂S₃ Thin film의 광흡수 특성

그림 3에서 Amorphous Bi₂S₃와 기판온도가 210°C에서 제작된 Bi₂S₃ 박막의 optical density 측정에서는 670nm 근방에서 급격히 증가하고 있으며, Bi₂S₃ 다결정 박막의 경우 경우 900nm 근방에서 급격히 증가하고 있다. 일반적인 Amorphous와 다결정 관계에서 처럼 Amorphous Bi₂S₃ 박막이 Bi₂S₃ 다결정 박막에서 보다 단파장 쪽으로 흡수단이 이동했으며, 이것은 Amorphous의 optical energy gap이 다결정의 energy gap 보다 커지는 원인 때문이다. 반도체에서 energy gap과 흡수계수, α와 관계에서^[11]

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \sim (h\nu - E_g)$$

가 되고 흡수계수 α는 optical density(OD)에 비례하므로

$$(OD, h\nu)^{\frac{1}{2}} \sim (h\nu - E_g)$$

이 n값에 따라 광학적 천이형태가 결정된다. 입사광 energy (hν) 의존성으로 부터 Bi₂S₃ 다결정은 직접 천이형 energy band 구조를 갖는 흡수계수 α와 energy gap사이의 n = 1/2 인

$$(OD, h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)^2$$

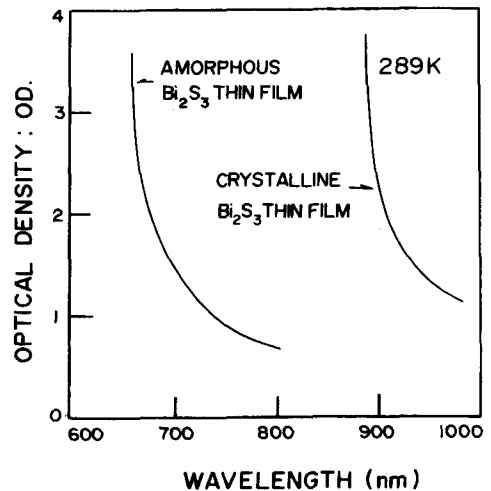


그림 3. 비정질 및 결정 Bi₂S₃ 박막의 OD 스펙트럼
Fig. 3. OD spectrums of amorphous and crystalline Bi₂S₃ thin films.

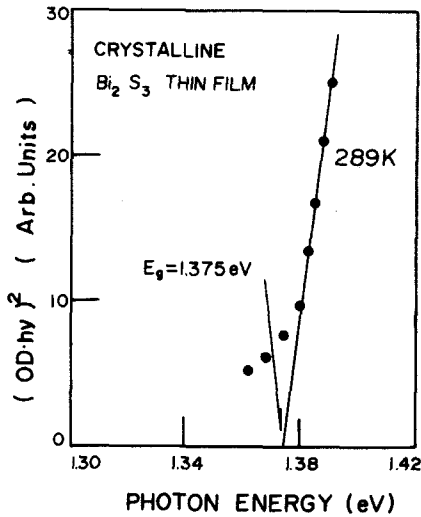


그림 4. 비정질 Bi₂S₃ 박막의 입사광에너지에 대한 (OD·hν)²의 변화

Fig. 4. Variation of (OD·hν)² with the incident photon energy in amorphous Bi₂S₃ thin film.

의 관계가 된다. 그림 4에서 (OD·hν)² = 0인 점을 외삽법으로 구하면 E_g = hν가 곧 energy gap이 되며, 다결정 Bi₂S₃ 박막은 1.375eV가 된다. 이 값은 Choi¹⁰가 구한 약 1.3eV값과 Wald¹²가 구한 1.4eV와 잘 일치함을 볼 수 있다. Amorphous Bi₂S₃ 광 흡수 특성을 보면 일반적으로 비정질 반도체에서는 대칭성이 깨어지므로 해서 천이 확률에 대한 선택률을 꼭 만족시키지 못하므로 indirect gap은 나타나지 않고 direct gap만 나타나게 된다. 광 흡수 실험에서 결정되는 direct gap이 곧 optical energy gap이며 결정질의 energy gap보다 일반적으로 커진다. 비결정질 반도체는 일반적으로 금지대 간격내의 국재(localized state) 상태뿐 아니라 Localized tail state를 가지며, 그 결과 결정질 반도체에서 처럼 일정한 Band gap을 갖지 못하게 되고, 비결정성 반도체의 Band edge 상태밀도가 결정질 반도체에서 처럼 parabolic한 성질을 갖는다고 알려졌으며,^{13,14} 흡수계수 α에 대해

$$\alpha \sim \beta \cdot \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu}$$

의 식이 유도되고^{14,15} 이것은 결정질에서 간접천이 형태와 같은 꼴이 된다. 이로부터 (OD·hν)^{1/2} 대 hν에 대한 그래프식이 유도되고 (OD·hν)^{1/2} = 0으로 부터 광학적 금지대 간격 E_g가 결정된다. 이렇게 결정된

E_g가 결정질 반도체의 Band gap에 대응하는 constant로 사용된다. Amorphous Bi₂S₃ 박막에 대한 (OD·hν)^{1/2} 대 hν 그래프가 그림 5에 나타났다. 측정값의 연장선이 2개로 나타났으며 (OD·hν)^{1/2} = 0점에서 hν값이 1.28eV, 1.71eV가 되었다. 그러나 일반적으로 Amorphous가 다결정 보다 Band gap이 크므로 그림 4에서 구한 기판온도가 210°C에서 제작한 Bi₂S₃ 박막의 Band gap 1.375eV보다 작은 Amorphous Bi₂S₃에서 low photo absorption인 1.27eV는 optical band gap이라 할 수 없고 high photo absorption인 1.71eV가 optical band gap이라 할 수 있다. 1.84eV의 광energy의 전이점이 나타난 것으로 보아 이점을 경계로 광흡수의 mechanism 변화가 일어남을 알 수 있다. 1.84eV 이상의 직선성분은 흡수계수가 광증가에 따라 지수적으로 증가하며 이것은 전도대내에 연결된 band 미분 상태밀도가 energy에 따라 지수적으로 변화되기 때문이다. 직선의 slope는 disorder의 정도를 나타낸다. 외삽법으로 구한 Band gap의 직선으로부터 벗어난 측정치가 나타난 이유로는 이 에너지 영역에서 천이는 Band간의 천이가 아니고 금지대내의 deep level간의 천이 때문이며 이것은 disorder에 의한 defect의 photon absorption 때문이라 사료된다. 실제로 이런 band tail이 많이 연구되었으며 Mott¹⁴ potential fluctuation으로 인한 quantitative disorder로 말미암아 band edge에서 exponential tail의 localization을 가정하여 localized state에서 extend state(혹은 역과정)의 천이는 exponential 형태의 absorption edge를 예상했다.

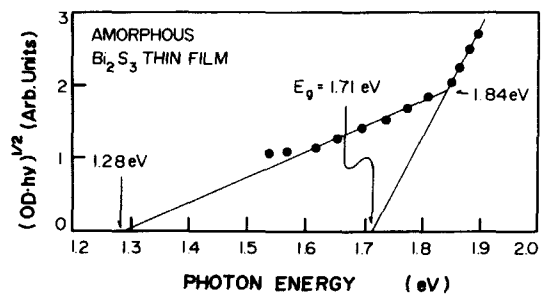


그림 5. 비정질 Bi₂S₃ 박막의 입사광에너지에 대한 (OD·hν)^{1/2}의 변화

Fig. 5. Variation of (OD·hν)^{1/2} with the incident photon energy in amorphous Bi₂S₃ thin film.

IV. 결 론

진공증착 방법으로 제작한 Amorphous Bi₂S₃ 박막

과 기판온도가 210°C에서 제작한 Bi_2S_3 박막의 특성은 다음과 같다. (1) 기판이 상온인 조건에서 제작한 것은 Amorphous Bi_2S_3 박막이 잘 이루어 졌고 다결정 Bi_2S_3 박막의 최적조건은 210°C였다. 다결정 Bi_2S_3 (99.9999%)의 구조는 orthorhombic 구조로서 Lattice constants는 $a_0=1.708\text{\AA}$, $b_0=0.341\text{\AA}$, $C_0=3.943\text{\AA}$ 이었다. (2) Amorphous Bi_2S_3 가 210°C에서 제작된 Bi_2S_3 보다 단파장쪽에 흡수단이 나타나 energy gap이 0.33eV 더 커졌다. Bi_2S_3 다결정 박막의 천이형태는 직접천이 형태이고 energy gap은 1.375eV이었다. Amorphous Bi_2S_3 박막의 optical band gap은 1.71eV였고 674nm (1.84eV)를 중심으로 광흡수 mechanism이 변화되었다.

參 考 文 獻

- [1] Riw. G. Wyckoff. Crystal Structure. Interscience New York 2, 26 (1964).
 [2] S. Scarnicar; Z. Krist. 144. 85 (1960).
 [3] J.R. Wiese and L. Muldower; J. Phys., Chem. Solids 15. 13 (1960).
 [4] R.H. Bube; Photoconductivity of Solid, John Wiley, New York (1967).
 [5] F.V. Miller and A. Heller; Nature 262, 680 (1976).
 [7] M. Schoijet; Solid Energy Material 1, 43 (1979).
 [8] B.B. Nayak and H.N. Acharya; J. Material Science 21, 26 (1986).
 [8] B.B. Nayak; Op. Cit 21, 46 (1986).
 [9] S.H. Pawar et al Physics Status Solid; (Submitted).
 [10] A.C. Glatz, V.F. Meikleham. J. Electrochem Soc., 110, 1231 (1963).
 [11] J.I. Pankove; Optical Processes in Semiconductors Dover Publications. Inc. New York, P. 36 (1971).
 [12] F.V. Wald, J. Bullit and R.O. Bell, JEEE Trans. Nucl. Sci., 22, 246 (1975).
 [13] M.H. Brodsky, M. Cardona, ; J. Tauc. P. 159 (1974).
 [14] N.F. Mott and E.A. Pavis, Electronic Processes in Non-crystalline Materials, Clarendon Press Oxford (1976).
 [15] J. Tauc. Amorphous and liquid Semiconductor, New York, 159 (1974). *

著 者 紹 介



東 聖 (正會員)

1944年 11月 20日生. 1973年 조선대학교 문리대 물리학과 졸업.
 1976年 조선대학교 대학원 물리학과 졸업. 현재 송원전문대학 전자과 조교수.