

## AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막 성장과 광센서 특성

홍광준 \*, 백승남 \*\*

조선대학교 물리학과\*, 조선대학교 금속재료공학과\*\*

### Growth and Photosensor Properties for AgInS<sub>2</sub> Single Crystal Thin Film

Kwang-Joon Hong, Seongnam-Baek

\*Department of Physics, Chosun University

\*\*Department of Metallurgical material Engineering, Chosun University

**Abstract:** AgInS<sub>2</sub> single crystal thin films were deposited on thoroughly etched semi-insulator GaAs(100) substrate by the Hot Wall Epitaxy (HWE) system. The source and substrate temperature were 680 °C and 410 °C respectively, and the thickness of the single crystal thin films is 6 μm. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c-axis of the AgInS<sub>2</sub> single crystal thin film, we have found that the values of spin orbit coupling ΔSo and the crystal field splitting ΔCr were 0.0098 eV and 0.15 eV at 10 K, respectively. In order to explore the applicability as a photoconductive cell, we measured the sensitivity (γ), the ratio of photocurrent to darkcurrent (pc/dc), maximum allowable power dissipation (MAPD), spectral response and response time. The result indicated that the samples annealed in S vapour the photoconductive characteristics are best. Therefore we obtained the sensitivity of 0.98, the value of pc/dc of 1.02×10<sup>6</sup>, the MAPD of 312 mW, and the rise and decay time of 10.4ms and 10.8 ms respectively.

## 1. 서 론

AgInS<sub>2</sub>는 I-III-VI<sub>2</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.87 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자<sup>1)</sup> 및 태양 전지<sup>2)</sup>, LED (light emitting diode) 등<sup>3)</sup>에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다.

본 연구에서는 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs (100) 위에 AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막을 성장시켰으며, 온도의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼을 측정하여 가전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) ΔCr 과 ΔSo 를 알아보았다. 그리고 광전도 셀의 특성을 알아보려고 Ag, In, S 증기 분위기 및 공기, 진공 분위기에서 열처리하여 감도(sensitivity : γ), 최대 허용소비 전력(MAPD), 광전류(pc)와 암전류(dc)의 비 pc/dc 값 및 응답시간(rise time, decay time)을 측정하였다.

## 2. 실험

AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막 성장은 진공조 속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 증발원은 합성된 AgInS<sub>2</sub> 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막 성장은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O를 5:1:1로 chemical etching 한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10<sup>-6</sup> torr 로 배기시킨 후 성장하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3-1 광전류 (Photocurrent)

AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막을 293K에서 10K까지 온도를 변화시켜 측정된 광전류 스펙트럼의 광전류 봉우리 위치를 표 1에 모았다. 표 1의 10K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대 갈라짐에 의해 생긴 ΔCr의 측정값은 약 0.15 eV인데 J. L. Shay 등<sup>3)</sup>이 보고한 0.15 eV 값들과 잘 일치하고 있고, ΔSo의 측정값 0.0089 eV 역시 J. L. Shay<sup>3)</sup>가 보고한 0.01 eV 값과 오차값이 0.0011 eV 이어서 거의 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진 ΔCr과 ΔSo의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

### 3-2. 광전도 셀 특성

#### 3-2-1. 감도 (γ)

광전도 셀의 감도 (sensitivity)는 광전도면에 입사하는 조명의 세기와 셀의 출력사이의 관계이다. Tungsten lamp를 광원으로하여 조도를 10 lx에서 1,000 lx까지 변화시켜 셀의 저항 변화를 측정하였고, 조도와 저항과의 관계에서 선형의 구배를 γ characteristic이라 부르며

$$\gamma_{10}^{1000} = \tan \theta = \frac{\log R_{10} - \log R_{1000}}{\log 1000 - \log 10}$$

로 나타낸다.

단, R<sub>10</sub>와 R<sub>1000</sub>은 조도를 10 lx와 1,000 lx로 쪼일 때 셀의 각각의 저항 값이다. 쪼이는 조명의 세기를 10 lx에서 1,000 lx까지 변화시키면서 측정된 셀의 저항값들의 관

계는 (a) vacuum (b) In (c) S (d) Ag (e) air 에서 열처리한 AgInS<sub>2</sub> 시료의 조도에 따른 셀의 변화를 나타낸 성분이다. 이때  $\gamma$  값은 vacuum, S, air, Ag, In 분위기에서 열처리한 경우 각각 0.18, 0.98, 0.89, 0.75, 0.64 로 S 증기분위기에서 열처리한 셀의 감도가 가장 좋았으며 0.8 이상이면 실용화가 가능하다

Table 1. Temperature dependence of PC peaks for AgInS<sub>2</sub> single crystal thin film

T <sub>ep</sub> (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)	ΔSo differe nce	Δ Cr	Fine structure
293	663.0	1.8700	0.1485	ΔCr	Γ <sub>4</sub> (Z)→Γ <sub>1</sub> (S)
	614.2	2.0186			Γ <sub>5</sub> (X)→Γ <sub>1</sub> (S)
250	651.6	1.9027	0.1500	ΔCr	Γ <sub>4</sub> (Z)→Γ <sub>1</sub> (S)
	604.0	2.0527			Γ <sub>5</sub> (X)→Γ <sub>1</sub> (S)
200	639.7	1.9381	0.1498	ΔCr	Γ <sub>4</sub> (Z)→Γ <sub>1</sub> (S)
	593.8	2.0879			Γ <sub>5</sub> (X)→Γ <sub>1</sub> (S)
150	628.4	1.9731	0.1499	ΔCr	Γ <sub>4</sub> (Z)→Γ <sub>1</sub> (S)
	584.0	2.1230			Γ <sub>5</sub> (X)→Γ <sub>1</sub> (S)
100	620.3	1.9987	0.1500	ΔCr	Γ <sub>4</sub> (Z)→Γ <sub>1</sub> (S)
	577.0	2.1487			Γ <sub>5</sub> (X)→Γ <sub>1</sub> (S)
77	616.5	2.0111	0.1500	ΔCr	Γ <sub>4</sub> (Z)→Γ <sub>1</sub> (S)
	573.7	2.1611			Γ <sub>5</sub> (X)→Γ <sub>1</sub> (S)
50	612.0	2.0258	0.1501	ΔCr	Γ <sub>4</sub> (Z)→Γ <sub>1</sub> (S)
	569.8	2.1759			Γ <sub>5</sub> (X)→Γ <sub>1</sub> (S)
30	610.2	2.0318	0.1498	ΔCr	Γ <sub>4</sub> (Z)→Γ <sub>1</sub> (S)
	568.3	2.1816			Γ <sub>5</sub> (X)→Γ <sub>1</sub> (S)
10	609.0	2.0358	0.1501	ΔCr	Γ <sub>4</sub> (Z)→Γ <sub>1</sub> (S)
	567.2	2.1859			Γ <sub>5</sub> (X)→Γ <sub>1</sub> (S)
	564.9	2.1948	0.0089	ΔSo	Γ <sub>5</sub> (Y)→Γ <sub>1</sub> (S)

### 3-2-2. 최대 허용 소비전력 (MAPD)

광전도 셀에 일정한 세기의 빛을 쬐이고 직류 인가전압을 변화시킬 때 흐르는 전류(illumination current)와의 관계가 선형으로 유지된다. 공급 전압을 1V에서부터 점점 증가시킬 때 선형을 이루다가 편향되기 시작된다. 이와 같이 선형이 편향되기 직전의 값을 mW로 표시하여 최대 허용 소비전력이라 한다. S 증기 분위기에서 열처리한 AgInS<sub>2</sub> 박막의 공급 전압과 빛 조사에 의한 전류와의 관계를 조도를 300, 500 및 800 lx로 고정하고 공급 전압을 1V에서 점점 증가시킬 때 300 lx는 100V, 500 lx일 때는 76V, 800 lx일 때는 57V 이내에서 선형을 유지하여 최대 허용 소비전력은 312 mW임을 알 수 있다. 이와 같은 방법으로 구한 Ag, In, S 증기 분위기 및 air, vacuum 분위기에서 열처리한 시료의 최대 허용 소비전력은 각각 117 mW, 94 mW, 312 mW, 211 mW, 18 mW로 S 증기분위기에서 열처리한 시료의 MAPD가 가장 크게 나타났다.

### 3-2-3. pc/dc

Ag, In, S 증기 분위기 및 공기, 진공 분위기에서 열처리한 시료에 각각 1.5V의 전압을 걸고 dark 상태에서 측정된 dark current(dc)와 tungsten filament 전구에서 방출하는 백색광(3,000 lx)을 시료에 비추었을 때 나타나는 photocurrent(pc)를 측정하여 표 2에 보였다. 표 2에서 볼 때 darkcurrent에 비해 photocurrent의 비가 가장 큰 것은 S 증기 분위기에서 열처리한 경우로 (pc/dc)값이  $1.02 \times 10^6$ 이어서  $10^5$  이상이면 실용화가 가능하므로<sup>20)</sup> 좋은 광전도체로서 이용 가능성이 고찰되었다.

Table 2. The comparison of darkcurrent with photocurrent of AgInS<sub>2</sub> single crystal thin film grown by HWE method annealed in Ag, In, S

vapour, air atmosphere and vacuum (light intensity : 3,000 lx).

sample	darkcurrent (A)	photocurrent (A)	ratio (pc/dc)
AgInS <sub>2</sub>	$1.92 \times 10^{-8}$	$2.05 \times 10^{-6}$	$1.07 \times 10^0$
AgInS <sub>2</sub> : Air	$7.25 \times 10^{-6}$	$4.96 \times 10^{-6}$	$6.84 \times 10^4$
AgInS <sub>2</sub> : vacuum	$6.42 \times 10^{-3}$	$1.92 \times 10^{-1}$	$2.99 \times 10^1$
AgInS <sub>2</sub> : Ag	$5.49 \times 10^{-3}$	$2.16 \times 10^{-2}$	$3.93 \times 10^2$
AgInS <sub>2</sub> : In	$5.38 \times 10^{-6}$	$1.92 \times 10^{-1}$	$3.57 \times 10^4$
AgInS <sub>2</sub> : S	$1.68 \times 10^{-7}$	$1.71 \times 10^{-1}$	$1.02 \times 10^6$

### 3-2-4. 응답시간

응답시간은 광전도 셀에 빛이 조사된 후 전류의 peak 값이 63%가 될 때까지 요구되는 시간(rise time)과 빛이 제거된 후 peak 값의 37%로 감소하는데 걸리는 시간(decay time)으로 구분한다. 이 decay time을 carrier의 수명이라 한다. HWE로 제작한 AgInS<sub>2</sub> 광전도 셀에 20 lx의 빛을 쬐일 때 표 3에서 보는 바와 같이 응답시간이 가장 빠른 셀은 S 증기 분위기에서 열처리한 셀로서 rise time은 10.4 ms, decay time은 10.8 ms였으며 그 다음으로 공기 분위기, Ag 증기 분위기, In 증기 분위기, 진공 분위기 순서로 점차 느렸다. 응답시간은 오름시간(rise time)과 내림시간(decay time) 모두가 20 ms 이내 정도면 실용화가 가능하데 이러한 응답시간은 빛의 세기와 부하 저항, 결정생성 조건, 주변 온도 등 여러 조건과 관계된다.

Table 3. The response time of AgInS<sub>2</sub> single crystal thin film

sample	20 lx	
	rise time (ms)	decay time (ms)
AgInS <sub>2</sub> : Ag	16.9	19.3
AgInS <sub>2</sub> : In	24.5	24.3
AgInS <sub>2</sub> : S	10.4	10.8
AgInS <sub>2</sub> : air	15.8	13.2
AgInS <sub>2</sub> : vacuum	43.2	39.5

## 4. 결론

1. AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막은 기판의 온도를 410℃, 증발원의 온도를 680℃로 성장하였을 때 PL exciton 스펙트럼과 이중결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)값으로부터 최적 성장 조건임을 알 수 있었다.
2. 광전류 봉우리의 10 K에서 단파장대의 가전자대 갈라짐(splitting)에 의해서 측정된 ΔCr(crystal field splitting)은 0.15 eV, ΔSo (spin orbit coupling)는 0.0089 eV였다. 이때 10 K에서 측정된 실험 결과는 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과 일치하고 있다.
3. AgInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 광전도 특성들인 암전류(dc)와 광전류(pc)의 비 (pc/dc)값, 광전도 셀의 감도( $\gamma$ ), 최대 허용 소비전력(MAPD), 셀의 응답시간들은 S 증기 분위기에서 열처리한 셀의 경우에 광전도 특성이 가장 좋게 측정되었다. 이때 (pc/dc)값은  $1.02 \times 10^6$ , 감도( $\gamma$ )는 0.98, 최대 허용 소비전력(MAPD)은 312 mW, 응답시간은 오름시간(rise time) 10.4 ms, 내림시간(decay time) 10.8 ms였다.

### 참고문헌

1. R. C. Eckardt, Y. X. Fan, R. L. Byer, C. L. Marquardt, M. E. Storm, and L. Esterowitz, Appl. phys. Lett., 49, 608 (1986)