

Hot Wall Epitaxy(HWE) 방법에 의한 AgInS₂ 단결정 박막 성장과 광전도 특성

홍광준 · 이관교 · 이상열 · 유상하 · 신용진 · 정준우 · 정경아 · 백형원
강종욱 · 신영진* · 정태수* · 김택성* · 문종대** · 김혜숙***
조선대학교 물리학과, *전북대학교 물리학과,
동신대학교 물리학과, *나주대학 방송전자과

The Study of Growth and Photoconductive Characterization of AgInS₂ Single Crystal Thin Film by Hot Wall Epitaxy

K. J. Hong, K. K. Lee, S. Y. Lee, S. H. You, Y. J. Shin, J. W. Jeong,
K. A. Jeong, H. W. Baek, J. W. Kang, Y. J. Shin*, T. S. Jeong*,
T. S. Kim*, J. D. Moon** and H. S. Kim***

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

**Department of Physics, Jeonbuk National University, Jeonju 560-756, Korea*

***Department of Physics, Dongshin University, Naju 520-714, Korea*

****Department of Broadcasting Electronics, Naju College, Naju 523-930, Korea*

요 약

수평 전기로에서 AgInS₂ 다결정을 합성하여 HWE 방법으로 AgInS₂ 단결정 박막을 반절연성 GaAs(100) 위에 성장하였다. AgInS₂ 단결정 박막은 증발원과 기판의 온도를 각각 680°C, 410°C로 성장하였다. 이때 단결정 박막의 결정성이 10 K에서 측정된 광발광 스펙트럼은 597.8 nm(2.0741 eV) 근처에서 엑시톤 방출 스펙트럼이 가장 강하게 나타났으며, 또한 이중결정 X-선 요동 곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)도 121 arcsec로 가장 작게 측정되어 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. Hall 효과는 van der Pauw 방법에 의해 측정되었으며, 온도에 의존하는 운반자 농도와 이동도는 293 K에서 각각 9.35×10^{23} 개/m³, 2.94×10^{-2} m²/V · s였다. AgInS₂ 단결정 박막의 광전류 단파장대 봉우리들로부터 10 K에서 측정된 ΔCr (crystal field splitting)은 0.15 eV, ΔSo (spin orbit coupling)는 0.0089 eV였다. 광전도 셀로서 응용성을 알아보기 위해 감도(γ), pc/dc(photo-current/darkcurrent), 최대허용소비전력(maximum allowable power dissipation: MAPD), 응답시간(response time)등을 측정된 결과, S 증기 분위기에 열처리한 광전도 셀의 경우 $\gamma=0.98$, pc/dc= 1.02×10^6 , MAPD=312 mW, 오름시간(rise time)=10.4 ms, 내림시간(decay time)=10.8 ms로 가장 좋은 특성을 얻었다.

Abstract

The stoichiometric mix of evaporating materials for the AgInS₂ single crystal thin films were prepared from horizontal furnace. Using extrapolation method of X-ray diffraction patterns for the AgInS₂ polycrystal, it was found tetragonal structure whose lattice constant a_0 and c_0 were 5.785 Å and 11.137 Å, respectively. To obtain the single crystal thin films, AgInS₂ mixed crystal was 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. The crystalline structure of single crystal thin films was investigated by the photoluminescence and double crystal X-ray diffraction (DCXD). Hall effect on this sample was

measured by the method of van der Pauw and studied on carrier density and mobility dependence on temperature. The carrier density and mobility of AgInS_2 single crystal thin films deduced from Hall data are $9.35 \times 10^{23}/\text{m}^3$, $2.94 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ at 293 K, respectively. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the c-axis of the AgInS_2 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 1.02×10^6 , the MAPD of 312 mW, and the rise and decay time of 10.4 ms and 10.8 ms respectively.

1. 서 론

AgInS_2 는 I-III-VI₂족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.87 eV인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자¹⁾ 및 태양 전지,²⁾ LED (light emitting diode) 등³⁾에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 AgInS_2 는 원적외선 복사파의 주파수 감지장치, 적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소자로 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정 성장과 물질연구가 활발히 진행되고 있다.^{4,5)} AgInS_2 의 성장 방법은 Bridgman-Stockbarger technique,⁶⁾ zone levelling,⁷⁾ iodine vapour transport,⁸⁾ liquid encapsulated czochralski(LEC)법,⁹⁾ 진공 증착법,¹⁰⁾ e-beam 증착법,¹¹⁾ Hot Wall Epitaxy(HWE)¹²⁾ 등이 있다. 이 방법 가운데 HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하고 응집되어 막이 성장되도록 하는 방법인데 열역학적 평형상태에 가까운 조건하에서 결정을 성장시키므로 양질의 박막을 만들 수 있고, 시료의 손실을 줄일 수 있으므로 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있다.¹³⁾

본 연구에서는 수평전기로를 제작하여 6N의 Ag, In, S 시료를 몰비로 칭량하여 수평로에서 용융 성장법으로 AgInS_2 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD(X-ray diffraction)을 측정하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 AgInS_2 다결정은 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs(100) 위에

AgInS_2 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 PL의 엑시톤 방출 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선(double crystal X-ray rocking curve: DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정하여 알아보았다. Van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하여 운반자 농도(carrier density)와 이동도(mobility)의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 온도 의존성에 의한 광전류(photoconductive) 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 알아보기 위하여 Ag, In, S 증기 분위기 및 air, vacuum 분위기에서 열처리하여 감도(sensitivity: γ), 최대 허용소비 전력, 광전류와 암전류의 비 pc/dc 값 및 응답시간(오름시간, 내림시간)을 측정하였다.

2. 실험 및 측정

2-1. AgInS_2 다결정 합성

성분원소인 Ag(Aldrich, 6 N), In(Aldrich, 6 N), S(Aldrich, 6 N)를 몰비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고 3×10^{-6} torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만든다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1 rpm으로 노심관이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20°C로 올리면서 노심관의 온도가 500°C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그

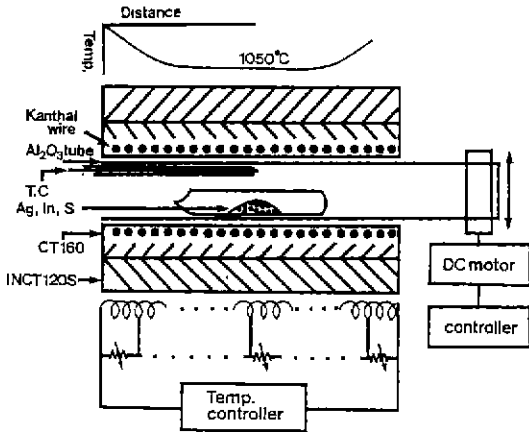


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of $AgInS_2$ polycrystal.

리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 $10^{\circ}C$ 로 온도를 올리기 시작하여 $1050^{\circ}C$ 에 이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내었다. Fig. 2는 이와 같이 합성된 $AgInS_2$ 다결정 사진이다.

2-2. HWE에 의한 $AgInS_2$ 단결정 박막성장

$AgInS_2$ 단결정 박막 성장은 Fig. 3과 같은 진공조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm 텅스텐 선을 직경 35 mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된



Fig. 2. Photograph of $AgInS_2$ polycrystal.

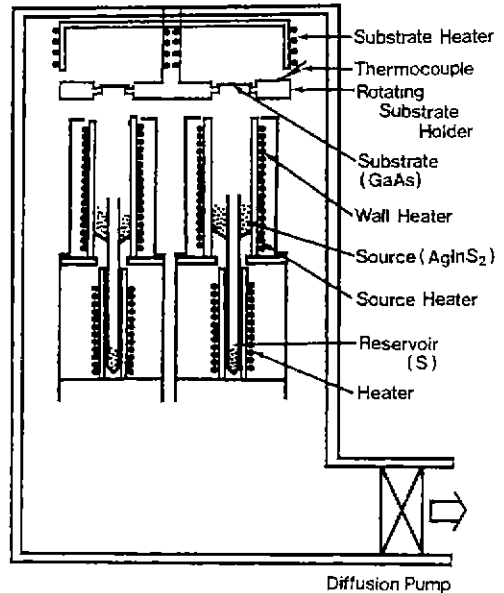


Fig. 3. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

$AgInS_2$ 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. $AgInS_2$ 단결정 박막 성장은 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ 를 5:1:1로 화학적 에칭한 반절연성 GaAs(100) 기판과 증발원을 HWE 장치 속에 넣고 내부의 진공도를 10^{-6} torr로 배기시킨 후 성장하였다.

2-3. 결정구조

합성된 다결정 $AgInS_2$ 는 분말법을 이용하여 결정구조, 격자상수를 구하였으며, HWE 방법으로 성장된 $AgInS_2$ 단결정 박막의 결정성은 이중결정 X-선 회절장치로 측정하였다. 또한 X-ray 회절 장치 (Rigaku-Denki, D3F)에 Laue 카메라를 부착하여 Laue 배면 반사법(거리 3 cm)으로 Laue 사진을 촬영하였다. 이 때 X-선은 Cu-K α 인 파장 1.542 \AA 를 사용하였다.

2-4. 광전도 특성

빛띠 응답(spectral response)을 측정하기 위해 광전도 셀에 직류전원을 연결하여 단색광을 조사하면서 광전류를 lock-in-amplifier(PAR, 5280)로 증폭하고 X-Y 기록계(MFE, 815 M)로 기록하였다. 이때 할로겐 램프(650 W)에서 나오는 빛을 단속기

Table 1. The annealing condition

Sample	Annealing condition
AgInS ₂ : Ag	Ag 0.0015 g (970°C, 1 hr) 10 ⁻⁵ < Ag vapour Pressure < 10 ⁻⁶ torr
AgInS ₂ : In	In, 0.0015 g (850°C, 30 min) In vapour : 10 ⁻⁶ torr
AgInS ₂ : S	S, 0.0015 g (450°C, 30 min) S vapour : 10 ⁻¹ torr
AgInS ₂ : Vacuum	Vacuum (650°C, 2 hr)
AgInS ₂ : Air	Air (400°C, 30 min)

(light chopper, PAR, 19)를 거쳐 단색화장치(monochromator, Jarrell Ash, 82-000, 0.5 m)로 분광하여 단색광으로 사용하였다. 광전도 셀의 감도는 조도에 따른 셀의 저항 변화로써 텅스텐 램프를 광원으로 하여 조도를 10 lx에서 1,000 lx까지 변화시켜 셀의 저항을 멀티미터(Philips, PM2528)로 측정하였다. pc/dc 비를 구하기 위해 광전류와 암전류는 3,000 lx와 0 lx 상태에서 1.5 V 인가전압을 가하여 흐르는 전류를 측정하였다. 최대허용 소비전력을 측정하기 위해 조도를 300, 500, 800 lx로 고정시킨 후, 공급전압을 1 V에서 점점 증가시켜 빛 조사에 의한 전류대 전압특성의 선형이 편향되어 나타날 때까지 증가시킨다. 이때 조도는 조도계(HS, HS-LA)로 측정하고 전류는 멀티미터로 측정하였다. 응답시간을 측정하기 위하여 광원인 텅스텐 램프에서 나오는 빛을 단속기를 거쳐 셀에 조사하였고 흐르는 광전류를 오실로스코프(GS, 7040A)에 연결하여 시간에 따라 변화하는 광전도도의 변화를 측정하였다. 이때 AgInS₂ 단결정 박막 셀들은 각각 Table 1과 같은 최상의 열처리 조건에서 열처리한 후 광전도셀 특성을 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. AgInS₂의 결정구조 및 화학 양론적 조성비

3-1-1. 다결정 AgInS₂의 결정구조

합성된 AgInS₂ 다결정을 분말로 만들어 측정된 X-ray 회절 무늬를 Fig. 4에 보였다. Fig. 4의 회절 무늬로부터 (hkl)은 면간격에 의한 θ 값이 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 정방정계로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에

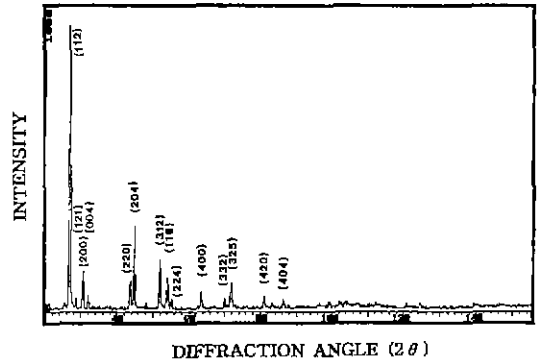


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of AgInS₂ polycrystal.

의하여 값을 계산한 후 외삽법¹⁴⁾으로 구한 결과를 각각 Fig. 5와 6에 보였다. 그림에서 보는바와 같이 다결정의 격자상수는 $a_0=5.785 \text{ \AA}$ 과 $c_0=11.137 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값들은 Martinez¹⁵⁾ 등이 보고한 격자상수 $a_0=5.860 \text{ \AA}$ 과 $c_0=11.233 \text{ \AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있었다.

3-1-2. AgInS₂ 단결정 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한 AgInS₂ 단결정 박막 성장은 우선적으로 반질연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 화학적 애칭하고, 증발원의 온도를 680°C, 기판의 온도를 390~450°C로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 7은 기판의 온도를 410°C로 하여 성장한 단결정 박막으로 10 K에서 광발광 스펙트럼이 597.8 nm(2.0741 eV)에서 엑시톤 방출 스

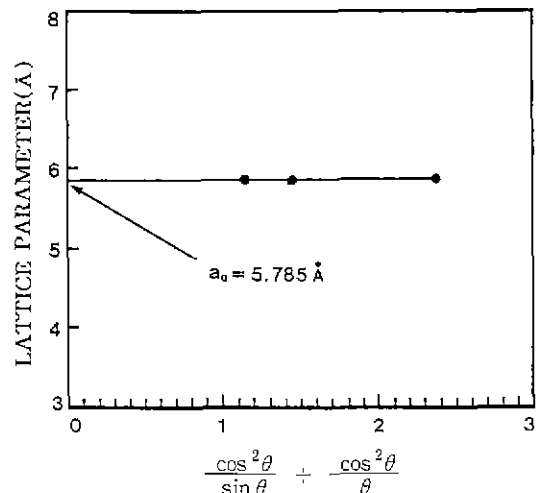


Fig. 5. Lattice parameter a_0 of AgInS₂.

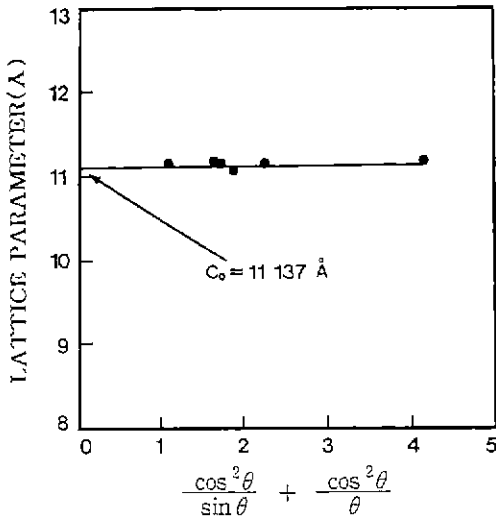


Fig. 6. Lattice parameter c_0 of $AgInS_2$.

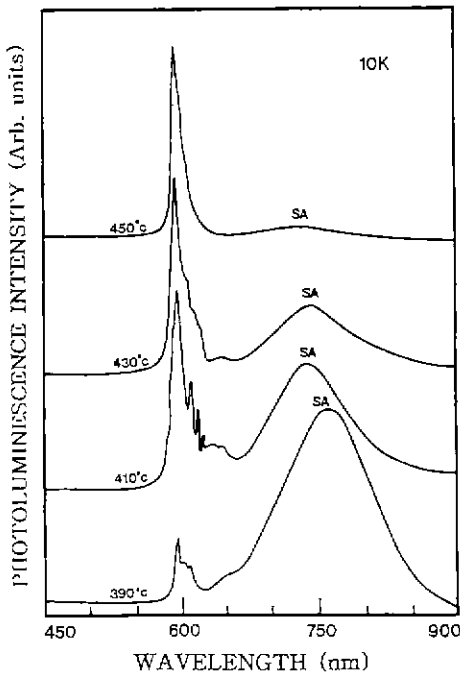


Fig. 7. PL spectrum at 10 K according to the substrate temperature variation.

펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 엑시톤에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 박막들의 이중결정 X-선 요동곡선의 반폭치를 측정된 결과, Fig. 8과 같이

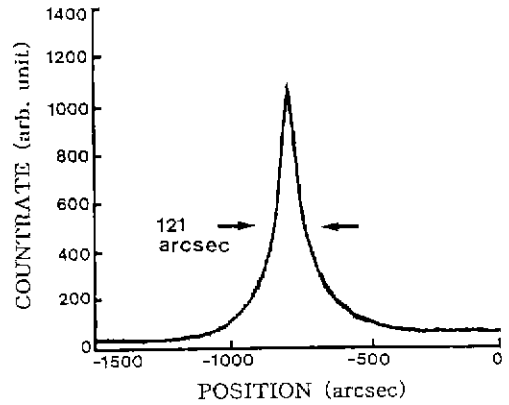


Fig. 8. Double crystal X-ray rocking curve of $AgInS_2$ single crystal thin film.

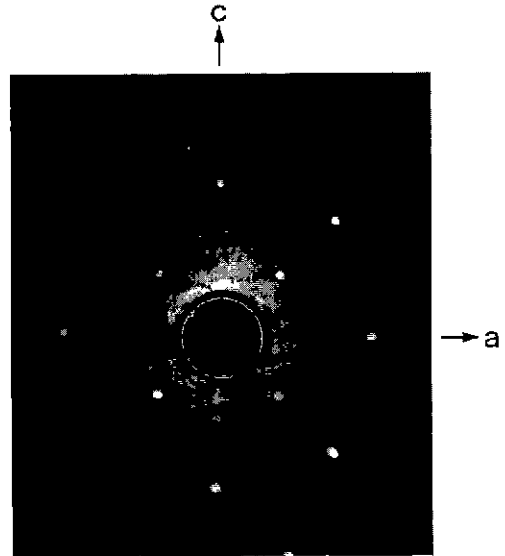


Fig. 9. Black-reflection Laue patterns for the (001) planes.

기판의 온도가 410°C일 때 반폭치값이 121 arcsec로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가 410°C, 증발원의 온도가 680°C임을 알 수 있었다. $AgInS_2$ 단결정 박막을 Laue 패턴 반사법으로 촬영하여 Fig. 9와 같은 Laue 사진을 얻었다. 이사진의 회절점에 대응하는 각 좌표 γ 와 δ 를 Greninger¹⁶⁾ 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을 연결하여 대원을 그려 $AgInS_2$ 단

결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 9는 (001) 면의 Laue 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를 680°C, 기관의 온도를 410°C로 하여 성장한 AgInS₂ 단결정 박막의 두께는 Fig. 10에서 6 μm로 성장되었음을 알 수 있었다. Fig. 11은 이때 표면사진으로 단결정 박막이 균일하게 성장되었음을 보여 주고 있다.

3-2. AgInS₂ 결정의 화학 양론적 조성비

AgInS₂ 다결정과 단결정 박막의 EDS 스펙트럼 성분 및 조성비 값을 Table 2에 보였다. EDS 스펙

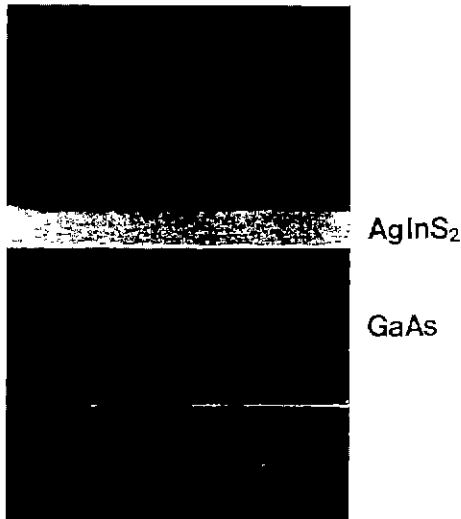


Fig. 10. Cross section of AgInS₂ single Crystal thin film grown at substrate temperature 410°C.

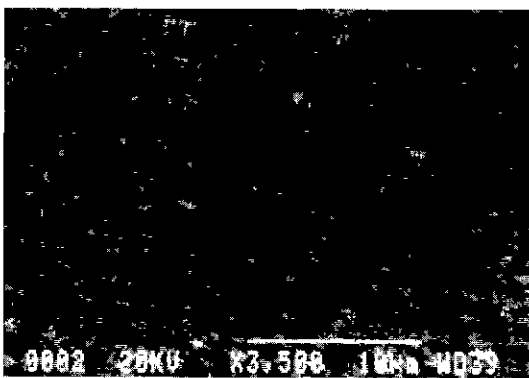


Fig. 11. photograph of AgInS₂ single crystal thin film grown at substrate temperature 410°C.

Table 2. EDS data of AgInS₂ polycrystal and single crystal thin film

Element	Polycrystal		Single crystal thin film	
	Starting (%)	Growth (%)	Starting (%)	Growth (%)
Ag	37.610	36.880	36.880	37.426
In	40.034	40.799	40.799	40.591
S	22.356	22.321	22.321	21.983

트럼은 6 N의 순도를 갖는 Ag, In, S에서 나오는 특성 X-선을 기준으로 하여 측정했으며, Ag와 In은 L-선 특성 X-선을 이용하고, S는 K-선의 특성 X-선을 사용하여 측정하였다. 다결정 및 단결정 박막의 출발 성분의 조성비와 결정의 조성비들이 ±3% 오차 범위에서 일치되고 있어 화학양론적 조성비가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3-3. Hall 효과

성장된 AgInS₂ 단결정 박막은 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K까지 온도변화를 주면서 측정된 값들을 Table 3에 보였고, 이동도 μ값은 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 보는바와 같이 이동도가 상온에서는 2.94×10⁻²m²/V·sec였으며 Fujita 등¹⁷⁾의 결과와 같이 100 K에서 293 K까지는 격자 산란, 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란에 기인한 것으로 생각된다. 운반자 농도는 온도 1/T에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수(1/T)에 대한 ln n값은 Fig. 13과

Table 3. The resultant analysis on Hall effect AgInS₂ single crystal thin film

Temp. (K)	Carrier density n (m ⁻³)	Hall coefficient R _H (m ³ /c)	Conductivity σ (Ω ⁻¹ ·m ⁻¹)	Hall mobility μ (m ² /V·sec)
293	9.35×10 ²³	-3.24×10 ⁻⁴	355.41	2.94×10 ⁻²
270	6.69×10 ²³	-4.52×10 ⁻⁴	401.84	3.71×10 ⁻²
250	5.02×10 ²³	-4.67×10 ⁻⁴	423.20	4.45×10 ⁻²
230	3.65×10 ²³	-5.58×10 ⁻⁴	436.97	5.35×10 ⁻²
200	3.03×10 ²³	-6.56×10 ⁻⁴	531.78	6.23×10 ⁻²
180	2.66×10 ²³	-8.21×10 ⁻⁴	538.26	6.87×10 ⁻²
150	2.28×10 ²³	-9.05×10 ⁻⁴	567.08	8.08×10 ⁻²
130	1.99×10 ²³	-1.06×10 ⁻³	568.56	9.23×10 ⁻²
100	1.86×10 ²³	-1.12×10 ⁻³	571.92	9.98×10 ⁻²
77	1.78×10 ²³	-1.12×10 ⁻³	560.32	8.98×10 ⁻²
50	1.70×10 ²³	-1.38×10 ⁻³	521.92	6.53×10 ⁻²
30	1.69×10 ²³	-1.52×10 ⁻³	572.45	4.02×10 ⁻²

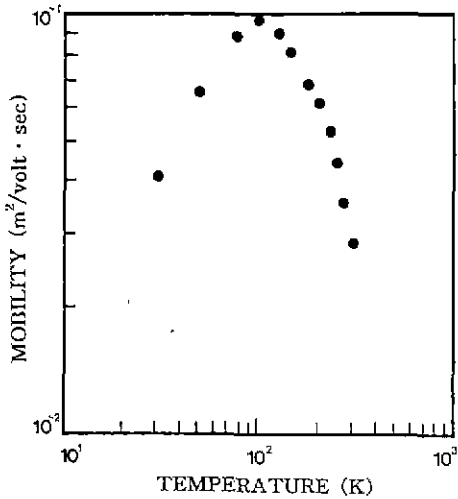


Fig. 12. Temperature dependence of mobility for AgInS₂ single crystal thin film.

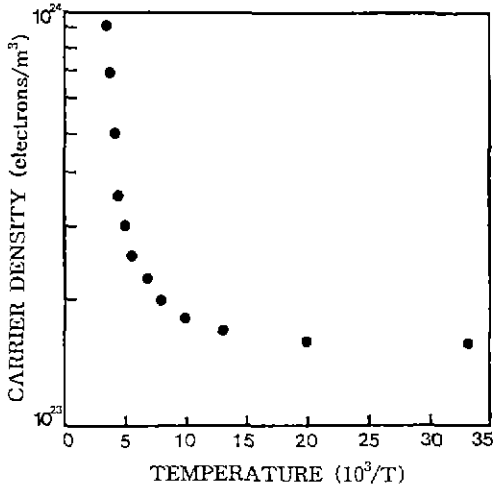


Fig. 13. Temperature dependence of carrier density for AgInS₂ single crystal thin film.

같다. 활성화에너지 E_d 는 $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 Fig. 13의 기울기에서 구한 결과 0.112 eV 였다. 또한 Table 3에서 보는 바와 같이 Hall 계수들이 음의 값이어서 AgInS₂ 단결정 박막은 n형 반도체임을 알 수 있었다.

3-4. 광전류(Photocurrent)

AgInS₂ 단결정 박막을 293 K에서 10 K까지 온도를 변화시켜 측정된 광전류 스펙트럼은 Fig. 14와 같으며 광전류 봉우리 위치를 Table 4에 모았다. 광

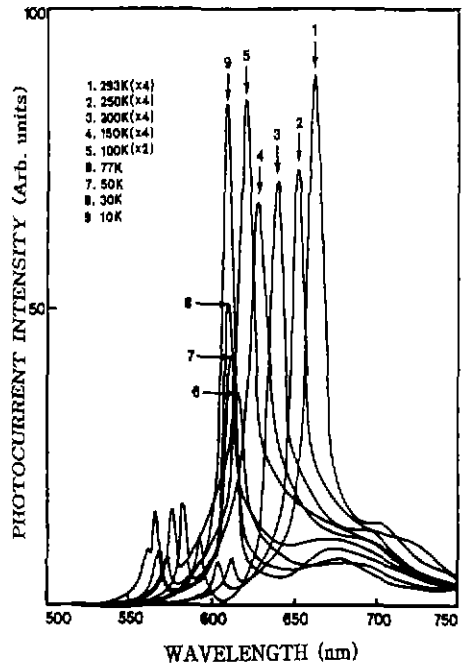


Fig. 14. Photocurrent spectra of AgInS₂ single crystal thin film.

전류 봉우리들은 에너지 갭에 해당되는 가전자대로부터 전도대로 들뜬 전자들에 의한 광전류 봉우리들과 단과장대에서 가전자대 갈라짐에 의한 광전류 봉우리들이 관측되었다. 광전류 봉우리는 세 곳에서 관측할 수 있는데 그 이유는 AgInS₂ 단결정 박막이 정방정계 구조로 성장되어 spin-orbit splitting과 non cubic crystalline field의 동시효과에 의하여 띠 갈라짐이 일어난 것으로 볼 수 있다. 이것은 띠 이론에 의하면 가전자대를 p like, 전도대를 s like로 볼 수 있으며, 이때 p like 궤도가 p_x, p_y, p_z 에서 세 개의 준위로 분류할 수 있다. 정방정계구조는 3개의 봉우리 $A(\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S))$, $B(\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S))$, $C(\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S))$ 전이에 의한 것으로 분석되고¹⁸⁾ 이와 관련된 모델은 미세구조를 나타낸 Fig. 15에 보였다. Fig. 15는 섬아연광(Zinc blende) 구조에서 정방정계 구조로 바뀌면서 결정장에 의하여 가전자대 Γ_{15} 는 이중 축퇴된 Γ_5 와 축퇴되지 않은 Γ_4 로 나누어지고 여기에 스핀-궤도 상호작용이 가해지면 가전자대 Γ_5 는 $\Gamma_5(X)$ 와 $\Gamma_5(Y)$ 로 나누어지고 Γ_4 는 $\Gamma_4(Z)$ 가 된다. 따라서 Fig. 14의 293 K에서 30 K까지 AgInS₂ 단결정 박막에서 관측된 2개의 봉우리는

A($\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$)와 B($\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$) 전이에 의한 광전류 봉우리라 할 수 있고, 10 K에서 세 개의 봉우리는 A($\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$)와 B($\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$), C($\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$) 전이에 의한 광전류 봉우리가 관측되었다고 할 수 있다.

Table 4의 10 K에서 보는 바와 같이 광전류 봉우리의 단파장대에서 가전자대 갈라짐에 의해 생긴 ΔCr 의 측정값은 약 0.15 eV인데 J. L. Shay 등¹⁹⁾이 보고한 0.15 eV 값들과 잘 일치하고 있고, ΔSo 의

Table 4. Temperature dependence of PC peaks for AgInS₂ single crystal thin film

Temp. (K)	Wavelength (nm)	Energy (eV)	ΔSo or difference	ΔCr	Fine structure
293	663.0	1.8700	0.1485	ΔCr	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	614.2	2.0186			$\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
250	651.6	1.9027	0.1500	ΔCr	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	604.0	2.0527			$\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
200	639.7	1.9381	0.1498	ΔCr	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	593.8	2.0879			$\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
150	628.4	1.9731	0.1499	ΔCr	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	584.0	2.1230			$\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
100	620.3	1.9987	0.1500	ΔCr	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	577.0	2.1487			$\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
77	616.5	2.0111	0.1500	ΔCr	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	573.7	2.1611			$\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
50	612.0	2.0258	0.1501	ΔCr	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	569.8	2.1759			$\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
30	610.2	2.0318	0.1498	ΔCr	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	568.3	2.1816			$\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
10	609.0	2.0358	0.1501	ΔCr	$\Gamma_4(Z) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	567.2	2.1859			$\Gamma_5(X) \rightarrow \Gamma_1(S)$
	564.9	2.1948			ΔSo $\Gamma_5(Y) \rightarrow \Gamma_1(S)$

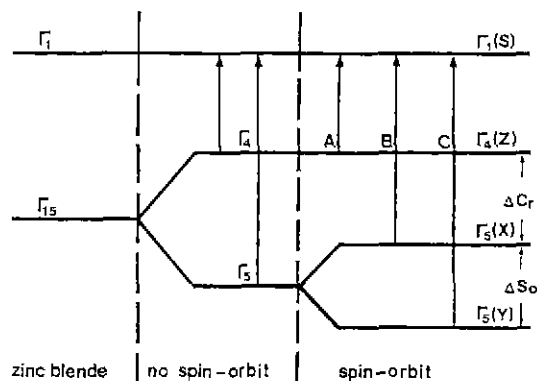


Fig. 15. Fine structure for energy level of AgInS₂.

측정값 0.0089 eV 역시 J. L. Shay¹⁹⁾가 보고한 0.01 eV 값과 오차값이 0.0011 eV이어서 거의 일치하고 있다. 이때 10 K에서 측정되어진 ΔCr 과 ΔSo 의 실험 결과로 보아 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과도 잘 일치하고 있다.

3-5. 광전도 셀 특성

3-5-1. 감도(γ)

광전도 셀의 감도는 광전도면에 입사하는 조명의 세기와 셀의 출력사이의 관계이다. 감도는 빛을 쬐일 때의 전류와 셀의 저항에 의해 표현될 수 있으며 셀의 저항으로 표시하는 것이 관계이다. 텅스텐 램프를 광원으로하여 조도를 10 lx에서 1,000 lx까지 변화시켜 셀의 저항 변화를 측정하였고, 조도와 저항과의 관계에서 선형의 구배를 γ 특성이라 부르며

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

로 나타낸다.

단, R_{10} 와 R_{1000} 은 조도를 10 lx와 1,000 lx로 쬐일 때 셀의 각각의 저항 값이다. 쬐이는 조명의 세기를 10 lx에서 1,000 lx까지 변화시키면서 측정한 셀의 저항값들의 관계는 Fig. 16에 보였다. Fig. 16에서 (a) vacuum, (b) In, (c) S, (d) Ag, (e) air에서 열처리한 AgInS₂ 시료의 조도에 따른 셀의 변화를 나

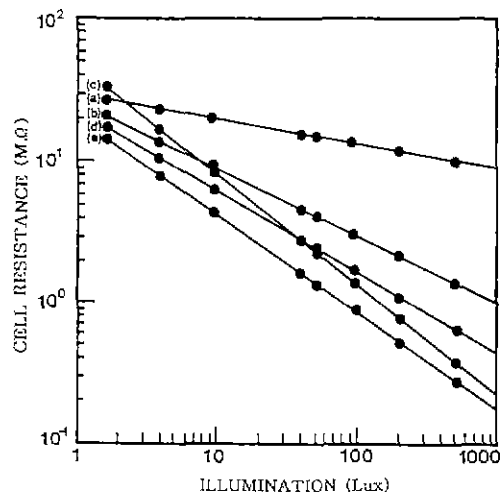


Fig. 16. Cell resistance vs illumination characteristics of AgInS₂ single crystal thin film. (a) vacuum, (b) In, (c) S, (d) Ag, (e) air.

탄젠 성분이다. 이때 γ 값은 vacuum, S, air, Ag, In 분위기에서 열처리한 경우 각각 0.18, 0.98, 0.89, 0.75, 0.64로 S 증기분위기에서 열처리한 셀의 S 농도가 증가하여 S vacancy가 채워지고 도너로 작용되어 감도가 가장 좋아진 것으로 생각되며 0.8 이상이면 실용화가 가능하다.²⁰⁾

3-5-2. 최대 허용 소비전력(MAPD)

광전도 셀에 일정한 세기의 빛을 쬐이고 직류 인가전압을 변화시킬 때 흐르는 전류(illumination current)와의 관계가 선형으로 유지된다. 공급 전압을 1 V에서부터 점점 증가시킬 때 선형을 이루다가 편향되기 시작된다. 이와 같이 선형이 편향되기 직전의 값을 mW로 표시하여 최대 허용 소비전력이라 한다. S 증기 분위기에서 열처리한 $AgInS_2$ 박막의 공급 전압과 빛 조사에 의한 전류와의 관계를 Fig. 17에 보였다. 조도를 300, 500 및 800 lx로 고정하고 공급 전압을 1 V에서 점점 증가시킬 때 300 lx는 100 V, 500 lx 일때는 76 V, 800 lx 일때는 57 V 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 증기분위기

에서 열처리한 셀의 S 농도가 증가하여 S vacancy가 채워지고 도너로 작용되어 최대허용 소비전력이 가장 크게 나타난 것으로 생각되어진다. 소비전력이 크다는 것은 회로에 연결할 때 공급전압을 더 증가해도 빛을 받아 흐르는 전류가 선형으로 유지되는 구간이 커서 이용범위가 큰 것을 의미한다.

3-5-3. pc/dc

Ag, In, S 증기 분위기 및 air, vacuum 분위기에서 열처리한 시료에 각각 1.5V의 전압을 걸고 dark 상태에서 측정된 암전류와 텅스텐 램프에서 방출하는 백색광(3,000 lx)을 시료에 비추었을 때 나타난 광전류를 측정하여 Table 5에 보였다. Table 5에서 볼 때 암전류에 비해 광전류의 비가 가장 큰 것은 S 증기 분위기에서 열처리한 경우로 (pc/dc) 값이 1.02×10^6 이어서 10^5 이상이면 실용화가 가능하므로²⁰⁾ 좋은 광전도체로서 이용 가능성이 고찰되었다. S 증기분위기에서 열처리한 셀의 S 농도가 증가하여 S vacancy가 채워지고 도너로 작용되어 pc/dc의 비가 가장 크게 나타난 것으로 생각되어진다.

3-5-4. 응답시간

응답시간은 광전도 셀에 빛이 조사된 후 전류의 붕우리 값이 63%가 될 때까지 요구되는 오름시간

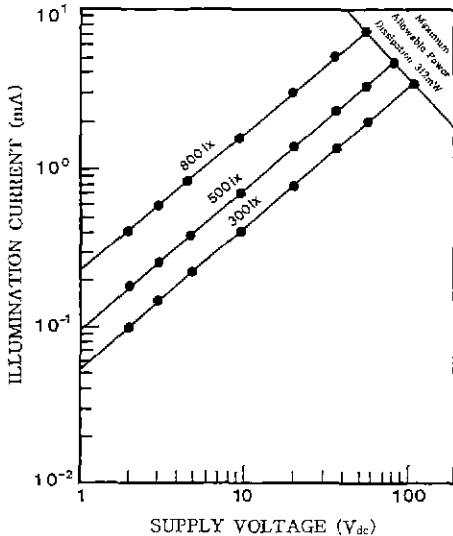


Fig. 17. Illumination current vs voltage characteristics of $AgInS_2$ single crystal thin film annealed in S vapour.

Table 5. The comparison of darkcurrent with photocurrent of $AgInS_2$ 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)
$AgInS_2$	1.92×10^{-6}	2.05×10^{-6}	1.07×10^0
$AgInS_2$: Air	7.25×10^{-6}	4.96×10^{-6}	6.84×10^4
$AgInS_2$: vacuum	6.42×10^{-3}	1.92×10^{-1}	2.99×10^1
$AgInS_2$: Ag	5.49×10^{-3}	2.16×10^{-2}	3.93×10^2
$AgInS_2$: In	5.38×10^{-6}	1.92×10^{-1}	3.57×10^4
$AgInS_2$: S	1.68×10^{-7}	1.71×10^{-1}	1.02×10^6

Table 6. The response time of $AgInS_2$ single crystal thin film

Sample	20 lx	
	Rise time (ms)	Decay time (ms)
$AgInS_2$: Ag	16.9	19.3
$AgInS_2$: In	24.5	24.3
$AgInS_2$: S	10.4	10.8
$AgInS_2$: air	15.8	13.2
$AgInS_2$: vacuum	43.2	39.5

과 빛이 제거된 후 봉우리 값의 37%로 감소하는데 걸리는 내림시간으로 구분한다. 이 내림시간을 운반자의 수명이라 한다. HWE로 제작한 AgInS₂ 광전도 셀에 20 lx의 빛을 쬐일 때 Table 6에서 보는 바와 같이 응답시간이 가장 빠른 셀은 S 증기 분위기에서 열처리한 셀로서 오름시간은 10.4 ms, 내림시간은 10.8 ms였으며 그 다음으로 air 분위기, Ag 증기 분위기, In 증기 분위기, vacuum 분위기 순서로 점차 느렸다. S 증기분위기에서 열처리한 셀의 S 농도가 증가하여 S vacancy가 채워지고 도너로 작용되어 응답시간이 가장 빠르게 나타난 것으로 생각되어진다. 응답시간은 오름시간과 내림시간 모두가 20 ms 이내 정도면 실용화가 가능한데²⁰⁾ 이러한 응답시간은 빛의 세기와 부하저항, 결정생성 조건, 주변 온도 등 여러 조건과 관계된다.

4. 결 론

수평 전기로를 제작하여 AgInS₂ 다결정을 합성하고 결정구조, 격자상수 및 화학양론적 조성비를 조사하였으며, HWE 방법으로 반절연성 GaAs(100) 위에 AgInS₂ 단결정 박막을 성장시켜 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 측정하고, 광전도 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된 AgInS₂ 다결정의 결정구조는 정방정계이며, 격자 상수 a_0 와 c_0 는 각각 5.785 Å과 11.137 Å 이었다. AgInS₂ 단결정 박막은 기판의 온도를 410 °C, 증발원의 온도를 680°C로 성장하였을 때 PL 엑시톤 스펙트럼과 이중결정 X-선 요동곡선의 반폭치 값으로부터 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. 또한 AgInS₂ 단결정 박막은 Laue의 회절 무늬로부터 (001)면으로 성장 되었음을 알 수 있었다.

2. AgInS₂ 단결정 박막의 Hall 효과를 van der Pauw 방법으로 측정한 결과 n형 반도체임을 알 수 있었다. 또한 Hall 이동도의 온도 의존성은 30 K에서 100 K까지는 불순물 산란, 100 K에서 293 K까지는 격자산란에 기인한 것으로 생각된다. 운반자 농도의 ln n에서 1/T에서 구한 활성화 에너지(E_a)는 0.112 eV였다.

3. 광전류 봉우리의 10 K에서 단파장대의 가전자 대 갈라짐에의해서 측정된 ΔCr 은 0.15 eV, ΔSo 는

0.0089 eV였다. 이때 10 K에서 측정된 실험 결과는 c-축에 수직하게 빛이 입사할 때 일어나는 선택률과 일치하고 있다.

4. AgInS₂ 단결정 박막의 광전도 특성들인 암전류와 광전류의 비 (pc/dc) 값, 광전도 셀의 감도, 최대 허용 소비전력, 셀의 응답시간들은 S 증기 분위기에서 열처리한 셀의 경우에 광전도 특성이 가장 좋게 측정되었다. 이때 (pc/dc) 값은 1.02×10^6 , 감도(γ)는 0.98, 최대 허용 소비전력은 312 mW, 응답시간은 오름시간 10.4 ms, 내림시간 10.8 ms였다.

5. HWE 방법으로 성장시킨 AgInS₂ 단결정 박막을 S 증기분위기에서 열처리한 셀의 광전도 특성들이 소결방법으로 제작된 일본의 Hamamatsu²⁰⁾ 제품과 비교하여 더 나은 특성을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 1997년도 조선대학교 학술 연구비지원에 의해서 연구된 논문임.

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).
- 2) J. Szot and U. Prinz, *J. Appl. Phys.*, **66**, 6077 (1989).
- 3) S. Wagner, *J. Appl. Phys.*, **45**, 246 (1974).
- 4) B. Tell, J. L. Shay, and H. M. Kasper, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2469 (1972).
- 5) D. W. Langer, R. N. Eijwema, K. Era, and T. Koda, *Phys. Rev.*, **B2**, 4005 (1970).
- 6) B. Tell and H. M. Kasper, *Phys. Rev.*, **B6**, 3008 (1972)
- 7) H. Matthes, R. Viehman, and N. Marschell, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 237 (1975).
- 8) P. W. Yu, J. Manthuruthil, and Y. S. Park, *J. Appl. Phys.*, **45**, 3694 (1974).
- 9) P. Korczak and C. B. Staff, *J. Crystal Growth*, **24/25**, 386 (1974)
- 10) A. Smith, *J. Vac. Soc. Technol.*, **15**, 353 (1987).
- 11) J. Arias, M. Zandman, J. G. Pasko, S. H. Shin, L. D. Bubulac, R. E. Dewanes, and W. E. Tennart, *J. Appl. Phys.*, **69**, 2143 (1991).
- 12) K. K. Muravyeva, I. P. K. Kinn, V. B. Aleakv-

- sky, and I. N. Anikin, *Thin Solids Films*, **10**, 355 (1972).
- 13) J. T. Calow, D. L. Kirr, and S. J. T. Owen, *Thin Solids Films*, **9**, 409 (1970).
- 14) B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions", Caddson-Wesley, chap 11, 1985.
- 15) L. Matinez, S. A. Lopez-Rivera and V. Sagredo, *Il Nouvo Cimento*, **D2(6)**, 1987 (1983)
- 16) Elizabeth A. wood, "Crystal Orientation manual", Columbia university press, 1963.
- 17) H. Fujita, *J. Phys. Soc.*, **20**, 109 (1965).
- 18) J. L. Shay and J. H. Wernick, "Ternary Chalcopyrite Semiconductor : Growth, Electronic Properties and Applications", Chap. 3, Chap. 4, pergamon press, 1975.
- 19) J. L. Shay, B. Tell, L. M. Schiavone, H. M. Kasper and F. Thiel, *Phys. Rev.*, **9(4)**, 1719 (1974).
- 20) Hamamatsu, Hamamatsu Photonics, pp. 8, (1987).