

# AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막의 광학적 특성

## (Optical Properties of AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Thin Films)

金 亨 坤\*, 金 化 澤\*\*

(Hyung Gon Kim and Wha Tek Kim)

### 要 約

AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막의 광학적 성질을 규명하기 위하여 Flash 증착법으로 AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막을 Pyrex glass 위에 성장시켰다. 이때 기판온도는 5°C에서 450°C까지 변화하였다.

기판온도가 360°C 이상 되었을때 AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막의 (112)면의 X-ray 회절 피이크만 나타나는 단결정 박막이 되었다.

이 AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 단결정 박막은 높은 광전감도를 갖고 있었으며 에너지 갭의 온도계수는 (-1.2 ~ -4.0) × 10<sup>-4</sup> eV/K (50K~100K), (-3.1 ~ -5.2) × 10<sup>-4</sup> eV/K (100K~300K)이며, 광전도도의 분광감도 곡선의 피이크 에너지의 온도계수는 (-1.1 ~ -3.0) × 10<sup>-4</sup> eV/K (50K~100K), (-2.4 ~ -5.1) × 10<sup>-4</sup> eV/K (100K~300 K)로 주어진다.

### Abstract

The AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> films are deposited by a flash evaporation method onto pyrex glass substrates at temperatures between 5°C and 360°C. The single crystalline films which have X-ray diffraction peak of only (112) plane are prepared at substrate temperature above 360°C. The prepared AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> films are high photosensitive. The temperature coefficients of energy gap are found to be (-1.2 ~ -4.0) × 10<sup>-4</sup> eV/K and (-3.1 ~ -5.2) × 10<sup>-4</sup> eV/K, and that of peak energy of spectral photoresponse curve are found to be (-1.1 ~ -3.0) × 10<sup>-4</sup> eV/K (50K ~ 100K) and (-2.4 ~ -5.1) × 10<sup>-4</sup> eV/K (100K~300K).

### I. 序 論

Chalcopyrite 반도체인 AgGaSe<sub>2</sub>와 AgInSe<sub>2</sub>의 solid solution인 AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 반도체는 에너지 갭이 AgInSe<sub>2</sub>의 에너지 갭인 1.19eV에서 AgGaSe<sub>2</sub>의 에너지 갭인 1.17eV까지<sup>[1]</sup> 조성X에 따라서 변화되는<sup>[2]</sup> 직접천

이형 반도체로써<sup>[1]</sup> 광학소자와 광전소자에 응용될 수 있는 유용한 반도체의 하나이다.

현재까지 AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 반도체에 대한 연구는 Santic group에 의해 혼합다결정에서 결정구조, 전기적 성질, 광학적 성질에 대하여 연구되었고,<sup>[1]</sup> 필자의 연구실에서 광학적에너지 갭 및 광전도도의 주위온도 및 조성 의존성에 관한 연구와<sup>[4]</sup> AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막의 광학적 특성에 관한 연구를<sup>[5]</sup> 제외하고는 연구 보고된 일이 없다.

본 연구에서는 광학적 특성에 관한 연구에<sup>[4]</sup> 대한 보충 연구로 AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막의 구조, 광학적으로 에너지 갭의 온도계수와 파장에 따른 광전도도 곡선에서 피이크의 온도계수가 조성에 따라 어떻게 변하는가를 조사하였다.

\*正會員, 朝鮮大學校併設工業專門大學 電氣科  
(Dept. of Elec., Chosun Univ. Tech Junior College)

\*\*正會員, 全南大學校 自然科學大學 物理學科  
(Dept. of Phys., Chonnam National Univ.)

接受日字: 1986年 3月 7日

(※本 研究는 韓國學術振興財團 研究費 支援에 의해 이루어진 것임.)

## II. 실험

### 1. $AgGa_{1-x}In_xSe_2$ 박막제작

증착용 시료는 고순도 Ag (99.999%), Ga (99.9999%), In (99.9999%) 및 Se (99.9999%) 이고, 이들을 조성비로 칭량한후 석영관 (투명, 내경 1.2cm×외경 1.6cm×길이 15cm)에 봉입하였다. 봉입하기 전의 석영관의 진공도는  $\sim 10^{-6}$ mmHg이었다.

이 석영 ampoule을 관상전기로에 장치한 후 100°C/hr의 승온속도로 400°C까지 온도를 올린후, 12시간 유지한 다음 50°C/hr의 속도로 1000°C까지 온도를 상승시켰다. 1000°C의 온도에서 50시간 유지한후 실온까지 서냉시켜 증착용 시료를 얻었다. 용융시 반응을 촉진시키고, 균일한 조성이 유지되도록 1분에 1회전씩 앰플을 회전시켜 주었다.

$AgGa_{1-x}In_xSe_2$  박막은 이 증착용 시료를 가루로 분쇄하여 Flash evaporation장치의 시료저장실에 넣고 배기하여 진공도가  $\sim 10^{-5}$ mmHg가 될 때 1500°C로 가열된 tantalum 보트에 떨어지도록 하여 Pyrex유리 기판위에 성장시켰다.

증착시 기판의 온도는 30°C에서 450°C까지 유지하였으며 이때 성장된  $AgGa_{1-x}In_xSe_2$  박막의 두께는 Å Scope interferometer (Varian 980~4000)로 측정된 결과 증착용 시료의 양에 따라 300nm에서 700nm까지 이었고, 본 실험에서는 두께 약  $\sim 400$ nm의 박막을 사용하였다.

증착시 기판온도가 낮을 때에는 비정질 박막이 성장되었고 기판온도가 증가될 때 비정질에 결정질이 섞인 박막이, 기판온도가 360°C 이상 될때에는 결정질박막이 성장되었다.

### 2. $AgGa_{1-x}In_xSe_2$ 박막의 특성 측정

성장된  $AgGa_{1-x}In_xSe_2$  박막의 결정형태는 편광현미경으로 관찰하고, 결정구조는 X-ray diffractometer (Rigaku-Flex,  $CuK\alpha$ 선)와 DTA (Rigaku-TFX)를 사용하여 분석하였다.

박막의 조성은 electron microprobe analysis (JECL, JSM-35C)와 atomic absorption analysis (Perkin Elmer-603)를 사용하여 분석하였고, 광흡수와 광전도도의 온도의존성은 저온측정장치 (Air product, CSA-202B)를 사용하여 측정하였으며, optical density는 spectrophotometer (Shimadzu, MPS-5000)를 사용하여 측정하였다.

## III. 실험결과와 고찰

### 1. $AgGa_{1-x}In_xSe_2$ 박막의 조성 및 구조

Flash evaporation 방법으로 증착시킨  $AgGa_{1-x}In_xSe_2$  박막과 증착용 재료의 조성은 오차범위내에서 잘 일치하여 증착용 재료와 박막이 동일한 조성을 가지고 있음을 알 수 있다.<sup>[5]</sup>

기판온도가  $T_s$ 는 266°C 정도 일때 박막의 구조는 비정질상태에서 비정질 및 결정질상태로 변화되며,  $T_s$ 는 356°C 이상에서는 그림 1에서 보여준것 같이 (112)면에 단일 X-ray 회절 피이크를 갖는 단결정 박막이 성장된다.

조성 x는 0.0인  $AgGaSe_2$ , x는 0.25인  $AgGa_{0.75}In_{0.25}Se_2$ 의 경우는 그림 2에서 보여준것 같이 단일 X-ray 회절 피이크를 갖는 단결정 박막이 성장되며, 조성 x는 0.50인  $AgGa_{0.50}In_{0.50}Se_2$ , x는 1.0인  $AgInSe_2$ 의 경우는 그림 3에서 보여준것 같이 각각 (112)면에 단일

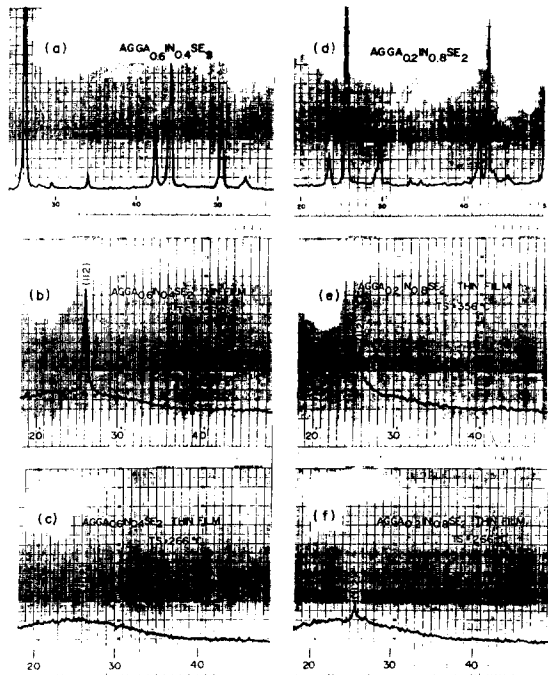


그림 1.  $AgGa_{1-x}In_xSe_2$  증착용 시료와  $Ag_{1-x}In_xSe_2$  박막의 X-ray 회절무늬

- (a)  $AgGa_{0.6}In_{0.4}Se_2$  증착용 시료
- (b), (c)  $AgGa_{0.6}In_{0.4}Se_2$  박막
- (d)  $AgGa_{0.2}In_{0.8}Se_2$  증착용 시료
- (e), (f)  $AgGa_{0.2}In_{0.8}Se_2$  박막

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of source material and thin films of the  $AgGa_{1-x}In_xSe_2$ .

- (a)  $AgGa_{0.6}In_{0.4}Se_2$  source material.
- (b), (c)  $AgGa_{0.6}In_{0.4}Se_2$  thin films.
- (d)  $AgGa_{0.2}In_{0.8}Se_2$  source material.
- (e), (f)  $AgGa_{0.2}In_{0.8}Se_2$  thin films.

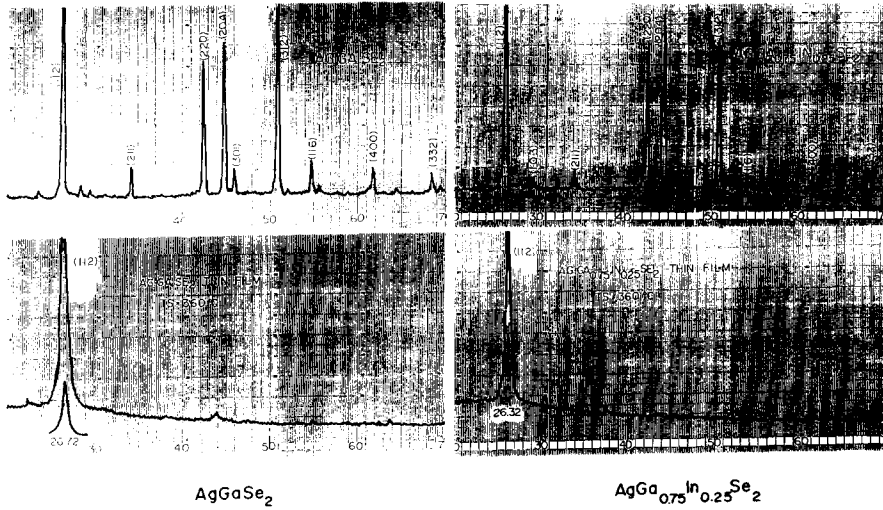


그림 2. AgGaSe<sub>2</sub> 및 AgGa<sub>0.75</sub>In<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub>의 증착용 시료와 박막의 X-ray 회절 무늬  
 Fig. 2. X-ray diffraction patterns of source materials and thin films of the AgGaSe<sub>2</sub> and AgGa<sub>0.75</sub>In<sub>0.25</sub>Se<sub>2</sub>.

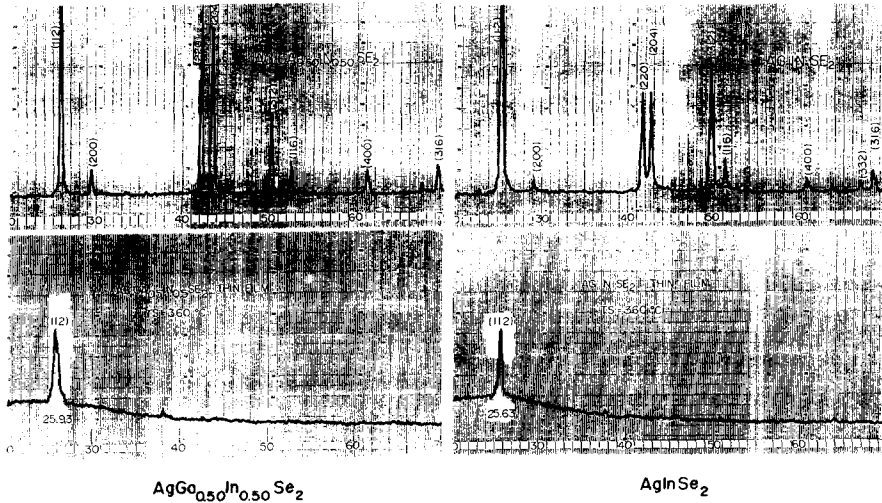


그림 3. AgGa<sub>0.50</sub>In<sub>0.50</sub>Se<sub>2</sub> 및 AgInSe<sub>2</sub>의 증착용 시료와 박막의 X-ray 회절 무늬  
 Fig. 3. X-ray diffraction patterns of source materials and thin films of the AgGa<sub>0.50</sub>In<sub>0.50</sub>Se<sub>2</sub> and AgInSe<sub>2</sub>.

회절 피크를 갖는 단결정 박막이 성장된다.

각 조성에서 측정된 (112)면의 X-ray 회절피크의 면간격  $d$  값과 조성  $x$ 와의 관계는 그림 4에서 보여준것 같이 조성  $x$ 가 감소하면  $d$  값이 감소한다.

이러한 현상은 혼합결정에서 얻은 santic group 의 결과와<sup>2)</sup> 필자의 연구실에서 얻은<sup>1)</sup> 불연속적 영역이

존재하는 결과와는 다른 결과이다.

이러한 현상은 측정 시료의 형태가 다르기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 즉 혼합결정의 경우 박막에서 보다 결정상태가 양호하여 뚜렷한 물리적 특성을 나타내고 박막의 경우 불분명하기 때문이라고 볼 수 있다.

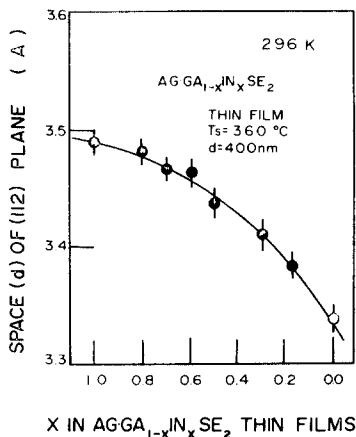


그림 4.  $AgGa_{1-x}In_xSe_2$  박막에서 (112)면의 X-ray 회절 peak의 d값에 조성x의존성  
 Fig. 4. Composition dependence of d values of the (112)plane of  $AgGa_{1-x}In_xSe_2$  thin films.

2.  $AgGa_{1-x}In_xSe_2$  박막의 energy gap

박막의 광흡수 특성으로부터 구한 광학적에너지 갭은 기판온도가 증가되어 비정질박막에서 결정질박막으로 될때에 일반적인 비정질 반도체의 특성에서 보여준 것 같이 감소되었으며 박막의 두께가 다를때 광흡수 특성은 달라졌다.

대표적인 경우로 박막의 조성 x는 1.0일때  $AgInSe_2$  박막에서는 그림 5에서 보여준것 같이 기판온도가 5°C 일때 증착한 비정질 박막의 absorbance spectrum 보다, 기판온도가 360°C로하여 증착한 결정질 박막의 흡수단이 장파장쪽으로 이동되고 있으며 박막의 두께가 달라질때 광흡수 특성도 달라진다.

또한 조성이 x는 0.4일때 광투과 특성은 그림 6과

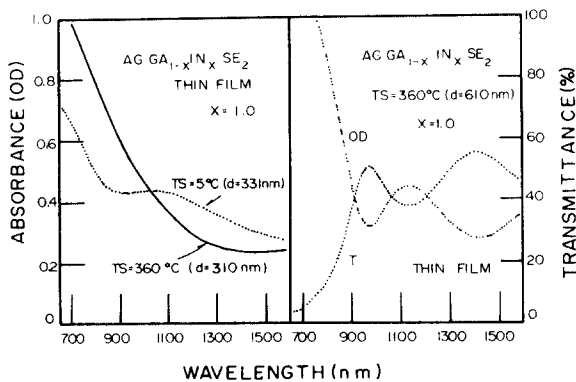


그림 5.  $AgGa_{1-x}In_xSe_2$  박막의 광흡수 특성  
 Fig. 5. Optical absorption of the  $AgGa_{1-x}In_xSe_2$  thin films.

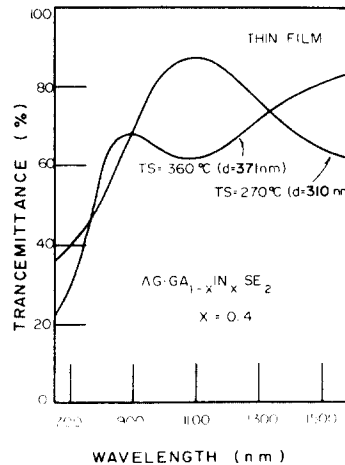


그림 6.  $AgGa_{1-x}In_xSe_2$  ( $x=0.4$ ) 박막의 광투과특성  
 Fig. 6. Optical transmittance of the  $AgGa_{1-x}In_xSe_2$  thin film.

같다.

$AgGa_{1-x}In_xSe_2$  박막은 직접천이형 반도체이기 때문에 입사광에너지와 흡수계수  $\alpha$ 사이에는

$$(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g) \quad (1)$$

의 관계가 있다. 그림 5, 그림 6 등의 결과에서 광학 흡수계수  $\alpha$ 를 구하고 (1)식의 관계를 고려하여  $(\alpha h\nu)^2$  과  $h\nu$ 의 관계를 도시하면 그림 7과 같다. (1)식에서  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 인 점이  $h\nu = E_g$ 인 점이므로 외삽법을 사용하여 에너지 갭을 구하면, 조성 x는 1.0인 경우, 기판온도가 5°C일때 1.64eV, 225°C일때 1.54eV, 360°C일

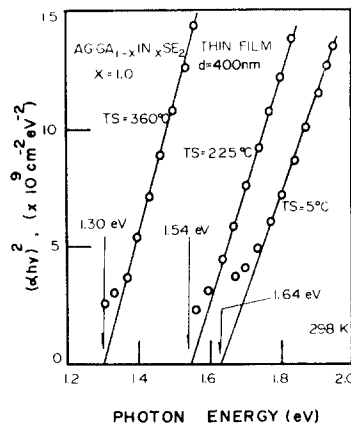


그림 7. 입사광에너지와  $(\alpha h\nu)^2$ 과의 관계  
 Fig. 7. Relation between the energy of incident photons and  $(\alpha h\nu)^2$  for  $AgGa_{1-x}In_xSe_2$  ( $x=1.0$ ) thin films.

때 1.30eV로 주어져서 기판온도가 증가하여 결정질 박막이 될때 에너지 갭은 급격히 줄어지고 있다.

3. AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막의 광전도도

AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막은 좋은 광전반도체로서<sup>1)</sup> 광을 조사할때 광전도도의 분광감도 곡선은 조성 x에 따라 변화되고, 주위온도가 증가하면 장파장쪽으로 그 피크가 이동한다. 대표적인 것으로 조성이 x는 0.8일때 AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막의 파장에 따른 광전도도가 특성측정시 시편의 온도에 따른 변화를 그림 8에 보여준다. 조성 x에 따라서 광전소자의 온도에 대한 광전도도의 분광감도 곡선이 달라지므로 AgGaSe<sub>2</sub>의 에너지 갭인 1.77eV에서 AgInSe<sub>2</sub>의 에너지 갭인 1.19eV영역에 이르는 광에너지 영역에서 광전소자로 사용이 가능하다.

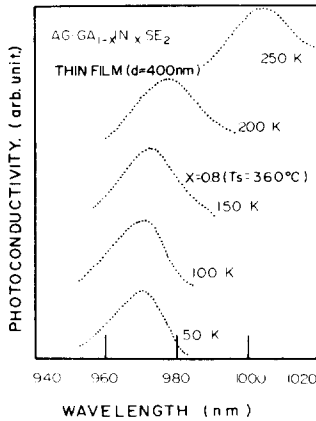


그림 8. AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막 (x=0.8)의 광전도도의 spectrum의 온도의존성  
 Fig. 8. Temperature dependence of photoconductivity spectra in AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> thin films.

4. Energy gap 및 광전도도 peak의 온도계수

측정용 시료의 온도를 10K에서 300K까지 변화시켜 주면서 측정한 AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막의 에너지 갭 및 광전도도의 피크는 주위온도가 증가될때 감소되었으며, 대표적인 경우로 x는 1.0인 AgInSe<sub>2</sub> 박막에서 에너지 갭의 온도의존성과 조성 x는 0.8인 AgGa<sub>0.2</sub>In<sub>0.8</sub>Se<sub>2</sub> 박막에서 광전도도 분광감도 곡선의 피크 에너지의 온도의존성을 그림 9에 나타내었다.

그림 9와 같은 곡선으로부터 단위온도당 에너지 변화율을 구하면 50K에서 100K까지의 영역과 100K에서 300K까지의 영역에서 온도계수 dE/dT는 다르게 나타나며, AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막에서 값은 표 1에서와 같다.

50K~100K 영역에서는 에너지 갭의 온도계수는 dE/dT = (-1.2~ -4.0) × 10<sup>-4</sup> eV/K이고 광전도도 분광곡

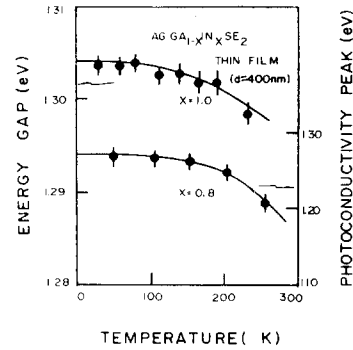


그림 9. AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막의 energy gap과 photoconductivity peak의 주위온도의존성  
 Fig. 9. Ambient temperature dependence of energy gap and photoconductivity peak energy in the AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> thin films.

표 1. AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막의 온도계수  
 Table 1. Temperature coefficient of AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> thin films (thickness d ≈ 400nm).

Temperature (K)	dE/dT (50K~100K) × 10 <sup>-4</sup>		dE/dT (100K~300K) × 10 <sup>-4</sup>	
Composition (X)	Energy Gap	Photoconductivity peak	Energy Gap	Photoconductivity peak
0.0	-4.0	-2.1	-4.2	-3.2
0.2	-2.3	-2.1	-3.5	-2.9
0.4	-1.2	-1.5	-5.2	-2.4
0.6	-2.0	-1.1	-4.5	-3.5
0.8	-2.8	-3.2	-3.1	-4.2
1.0	-3.0	-3.0	-4.1	-5.1

선의 피크 에너지의 온도계수는 dE/dT = (-1.1 ~ -3.0) × 10<sup>-4</sup> eV/K이며, 100K~300K까지의 영역에서는 에너지 갭의 온도계수는 dE/dT = (-3.1 ~ -5.2) × 10<sup>-4</sup> eV/K이고 광전도도 분광곡선에 피크 에너지의 온도계수는 dE/dT = (-2.4 ~ -5.1) × 10<sup>-4</sup> eV/K로 주어진다.

이 값들은 혼합결정에서 에너지 갭의 온도계수와<sup>14)</sup> 비교하여 보면 잘 일치하며, 측정온도의 전 영역에서 negative 온도계수를 가지고 있다. 혼합결정의 온도계수가 100K이하의 온도영역에서 positive 온도계수를 갖는 것과 비교해 보면 박막의 경우 다른 특성이 나타남을 알 수 있다.

IV. 結 論

AgGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> 박막을 Flash 증착법으로 Pyrex 유리

기관위에 성장시킬때 (112)면으로 X-ray회절선이 나타나는 단결정 박막이 성장된다. 또한 기관온도가 낮을 때는 비정질 박막이, 기관온도가 높을 때는 단결정 박막이 성장된다.

이 박막은 높은 광전감도를 갖고 있으며 측정온도 영역에서 에너지 갭 및 광전도도 분광감도 곡선의 피이크 에너지의 온도계수는  $(-1.1 \sim -5.1) \times 10^{-4} \text{eV/K}$  정도로 주위온도가 상승할 때 에너지 갭과 피이크 에너지 값은 감소된다.

#### 參 考 文 獻

- [1] J.L. Shay and J.H. Wernick; "Ternary chalcopyrite semiconductor; Growth, Electrical properties, and Application" Pergamon Press, New York, 118, pp. 1975.
- [2] B. Grzeta-plenkovic, S. Popovic, B. Celustka, and B. Santic; *J. Appl. Cryst.* 13, 311, 1980.
- [3] B. Santic, B. Celustka, S. Popovic, and B. Grzeta-plenkovic; *Fizika Yugoslavia. Phys. J.* 12, S60, 1980.
- [4] Suk-Ryong Hahn and Wha-Tek Kim; *Phys. Rev.* B27, 5129, 1983.
- [5] Wha-Tek Kim, Suk-Ryong Hahn, Hae-Mun Jeong, and Chang-Sun Yun; *J. Appl. Phys.* 58, 4594, 1985.
- [6] 김화택, 윤창선; *대한전자공학회지*, vol. 21, 1984.
- [7] R.A. Smith; "Semiconductors", Cambridge University Press, London, 312, pp. 1978.