

## CuInS<sub>2</sub> 단결정 박막 성장과 광전기적 특성

홍 광 준, 이 상 열

조선대학교 물리학과, 광주, 501-759 (062) 230- 6637

### Growth and Optoelectrical Properties for CuInS<sub>2</sub> Single Crystal Thin Film

Kwangjoon Hong, Sangyoul Lee

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

#### Abstract

The stoichiometric mix of evaporating materials for the CuInS<sub>2</sub> single crystal thin films was prepared from horizontal furnace. Using extrapolation method of X-ray diffraction patterns for the CuInS<sub>2</sub> polycrystal, it was found tetragonal structure whose lattice constant  $a_0$  and  $c_0$  were 5.524 Å and 11.142 Å, respectively. To obtain the single crystal thin films, CuInS<sub>2</sub> 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 640 °C and 430 °C, respectively and the thickness of the single crystal thin films was 2 μm. Hall effect on this sample was measured by the method of van der Pauw and studied on carrier density and temperature dependence of mobility. The carrier density and mobility deduced from Hall data are  $9.64 \times 10^{22} / \text{m}^3$ ,  $2.95 \times 10^{-2} \text{ m}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  at 293 K, respectively. The optical energy gaps were found to be 1.53 eV at room temperature. From the photocurrent spectrum by illumination of perpendicular light on the  $c$ -axis of the thin film, we have found that the values of spin orbit coupling splitting  $\Delta\text{So}$  and the crystal field splitting  $\Delta\text{Cr}$  were 0.0211 eV and 0.0045 eV at 10 K, respectively. From PL peaks measured at 10K, 807.7nm (1.5350eV) mean Ex peak of the free exciton emission, also 810.3nm (1.5301eV) expresses I<sub>2</sub> peak of donor-bound exciton emission and 815.6nm (1.5201eV) emerges I<sub>1</sub> peak of acceptor-bound exciton emission. In addition, the peak observed at 862.0nm (1.4383eV) was analyzed to be PL peak due to donor-acceptor pair(DAP).

#### 1. 서 론

CuInS<sub>2</sub>는 I-III-VI<sub>2</sub>족 화합물 반도체로서 상온에서 에너지 띠간격이 1.53 eV 인 직접 천이형 반도체이어서 비선형 광학 소자<sup>1)</sup> 및 태양 전지<sup>2)</sup>, LED (light emitting diode)<sup>3)</sup>, EL (electroluminescent) 소자<sup>4)</sup>, photocell<sup>5)</sup> 등에 응용성이 기대되고 있어 주목되고 있는 물질이다. 특히 CuInS<sub>2</sub>는 원적외선 복사파의 주파수 감지장치,

적외선 복사파의 주파수의 증폭, 변조 전환 (conversion) 장치에 이용할 수 있는 비선형 광학소자로 응용성이 기대되고 있어 양질의 결정성장과 물성연구가 활발히 진행되고 있다<sup>6,7)</sup>. CuInS<sub>2</sub>의 성장 방법은 Bridgman - Stockbarger technique<sup>8)</sup>, THM(travelling heater method)<sup>9)</sup>, iodine vapour transport<sup>10)</sup>, 진공 증착법<sup>11)</sup>, e-beam 증착법<sup>12)</sup>, Hot Wall Epitaxy(HWE)<sup>13)</sup> 등이 있다. 이 방법 가운데

HWE 방법은 증발원의 물질을 직접 가열하여 기체 상태로 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<sup>13)</sup>.

본 연구에서는 전기로를 제작하여 6N의 Cu, In, S 시료를 mole 비로 칭량하여 starting element로 하여 수평로에서 용융 성장법으로 CuInS<sub>2</sub> 다결정을 합성하였다. 합성된 다결정은 XRD (X-ray diffraction) 분석을 통하여 결정구조 및 격자상수를 구하였으며, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 성분 및 조성비를 확인하였다. 합성된 CuInS<sub>2</sub> 다결정은 HWE 방법을 이용하여 반절연성 GaAs (100) 위에 CuInS<sub>2</sub> 단결정 박막을 성장시켰으며, 결정성은 PL의 exciton emission 스펙트럼과 이중 결정 X선 요동 곡선 (double crystal X-ray rocking curve, DCRC)의 반폭치

(FWHM)를 측정하여 알아보았다. 온도 의존성에 의한 광전류(photocurrent) 스펙트럼을 측정하여 가 전자대의 결정장 상호작용(crystal field interaction)과 스핀-궤도 상호작용(spin-orbit coupling)에 의한 갈라짐(splitting) ΔCr과 ΔSo를 알아보았다. 또한 온도 의존성에 의한 광발광(photoluminescence)을 측정하여 에너지 띠간격의 온도 의존성과 에너지 띠간격 내에 형성된 결함의 에너지 준위에 대한 분석을 하였다.

## 2. 실험 및 측정

### 2-1. CuInS<sub>2</sub> 다결정 합성

성분원소인 Cu(Aldrich, 6N), In(Aldrich, 6N), S(Aldrich, 6N)를 mole 비로 칭량하여 깨끗이 세척된 석영관(외경 16 mm, 내경 10 mm)에 넣고 3 × 10<sup>-6</sup> torr의 진공에서 봉입하여 ampoule을 만든다. Fig. 1의 수평 전기로의 중앙에 ampoule을 넣고 1 rpm으로 노심판이 회전하도록 하면서 전기로의 온도를 상승시켰다. 온도 상승으로 인한 성분원소의 증기압 증가로 ampoule이 파괴되는 것을 방지하기 위해서 시간당 20 °C로 올리면서 노 중심의 온도가 500 °C에 도달하면 그 상태에서 24시간 유지시킨다. 그리고 ampoule을 좌우로 회전시키면서 단위 시간당 10 °C로 온도를 올리기 시작하여 1130 °C에

이르면 48시간 유지시킨 뒤 저속 DC 회전모터와 전원을 끄고, 24시간 동안 자연 냉각시킨 후 합성된 다결정을 꺼내었다. Fig. 2는 이와 같이 합성된 CuInS<sub>2</sub> 다결정 사진이다.

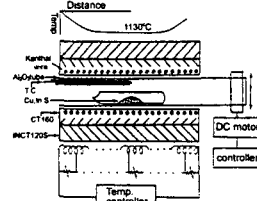


Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing CuInS<sub>2</sub> polycrystal.

Fig. 1. Horizontal furnace for synthesizing of CuInS<sub>2</sub> polycrystal.

### 2-2. HWE에 의한 CuInS<sub>2</sub> 단결정 박막 성장

CuInS<sub>2</sub> 단결정 박막 성장은 Fig. 3과 같은 진공 조속의 hot wall 전기로와 기판으로 구성된 HWE 장치를 사용하였다. 전기로는 직경 0.4 mm tungsten wire를 직경 35mm 석영관에 감아 만들었으며, 전기로 둘레의 열차폐 원통은 열효율을 높이기 위해 석영관에 금을 증착하여 사용하였다. 증발원은 합성된 CuInS<sub>2</sub> 다결정의 분말을 사용하였고, 반절연성 GaAs(100)을 기판으로 사용하였다. CuInS<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> torr로 배기시킨 후 성장하였다.

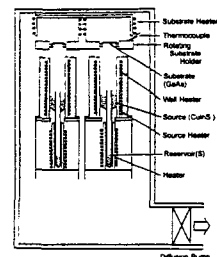


Fig. 3. Block diagram of the hot wall epitaxy system.

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

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3-1. CuInS<sub>2</sub>의 결정구조 및 화학 양론적 조성비

#### 3-1-1 다결정 CuInS<sub>2</sub>의 결정구조

합성된 CuInS<sub>2</sub> 다결정을 분말로 만들어 측정된 X-ray 회절 무늬를 Fig. 4에 보였다. Fig. 4의 회절

무리로부터 (h k l)은 면간격에 의한  $\theta$  값이 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 일치하는 값들이어서 tetragonal로 성장되었음을 알 수 있었다. 격자상수는 Nelson Reley 보정식에 의하여 값을 계산한 후 외삽법<sup>14)</sup>으로 구한 결과,  $a_0 = 5.524 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 11.142 \text{ \AA}$  이었다. 이 값들은 Hahn<sup>15)</sup>등이 보고한 격자상수  $a_0 = 5.523 \text{ \AA}$  과  $c_0 = 11.141 \text{ \AA}$  과 잘 일치함을 알 수 있었다.

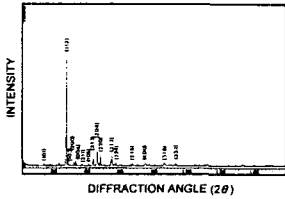


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of  $\text{CuInS}_2$  polycrystal.

### 3-1-2 $\text{CuInS}_2$ 단결정 박막 성장 조건과 결정구조

HWE에 의한  $\text{CuInS}_2$  단결정 박막 성장은 우선적으로 반절연성 GaAs(100) 기판의 불순물을 제거하기 위하여 기판을 chemical etching 하고, 증발원의 온도를  $640^\circ\text{C}$ , 기판의 온도를  $410\sim 450^\circ\text{C}$ 로 변화시키면서 성장하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 기판의 온도를  $430^\circ\text{C}$ , 증발원의 온도를  $640^\circ\text{C}$ 로 하여 성장한 단결정 박막에 대해 10K에서 광발광 (photoluminescence) 스펙트럼이  $807.7\text{nm}(1.5350\text{eV})$ 에서 exciton emission 스펙트럼이 가장 강하게 나타났다. 이때 exciton emission에 의한 발광 스펙트럼은 결함이 적은 결정이 저온에서 발광할 수 있는 것으로, 성장된 단결정 박막의 질이 양호함을 뜻한다. 성장된 박막들의 이중결정 X-선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM)를 측정 한 결과, Fig. 8과 같이 기판의 온도가  $430^\circ\text{C}$ 일 때 반폭치(FWHM) 값이  $123 \text{ arcsec}$ 로 가장 작았다. 이러한 측정 결과로부터 단결정 박막의 최적 성장 조건은 기판의 온도가  $430^\circ\text{C}$ , 증발원의 온도가  $640^\circ\text{C}$ 임을 알 수 있었다.  $\text{CuInS}_2$  단결정 박막을 Laue 배면 반사법으로 촬영하여 Fig. 9와 같은 Laue 사진을 얻었다. 이 사진의 회절점에 대응하는 각 좌표  $\gamma$ 와  $\delta$ 를 Greninger<sup>16)</sup> 도표를 이용하여 읽고 Wulff망을 이용하여 필름 위의 회절점들을 투영하였다. 이 투영된 점들이 만드는 여러 쌍곡선에 대응하는 점을

연결하여 대원을 그려  $\text{CuInS}_2$  단결정 박막에 대한 입체 투영을 그렸다. 이 사진의 입체 투영을 표준 투영과 비교 해석한 결과 Fig. 9는 (001) 면의 Laue의 사진임을 알 수 있었다. 또한, 증발원의 온도를  $640^\circ\text{C}$ , 기판의 온도를  $430^\circ\text{C}$ 로 하여 성장한  $\text{CuInS}_2$  단결정 박막의 두께는 Fig. 10에서  $2\mu\text{m}$ 로 성장되었음을 알 수 있었다. Fig. 11은 이때 표면사진으로 단결정 박막이 균일하게 성장되었음을 보여 주고 있다.

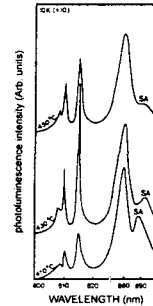


Fig. 7. PL spectrum at 10 K according to the substrate temperature variation.

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

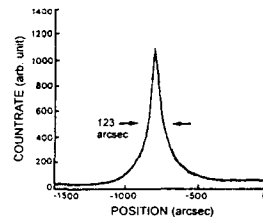


Fig. 8. Double crystal X-ray rocking curve of  $\text{CuInS}_2$  single crystal thin film.

Fig. 8. Double crystal X-ray rocking curve of  $\text{CuInS}_2$  single crystal thin film.

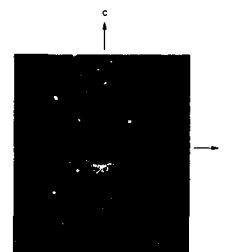


Fig. 9. Black-reflection Laue patterns for the (001) planes.

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

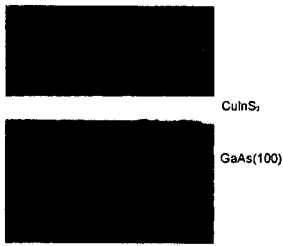


Fig. 10. Cross section of CuInS<sub>2</sub> single Crystal thin film grown at substrate temperature 430°C.

Fig. 10. Cross section of CuInS<sub>2</sub> single Crystal thin film grown at substrate temperature 430°C

### 3-3. Hall 효과

성장된 CuInS<sub>2</sub> 단결정 박막은 van der Pauw 방법으로 Hall 효과를 293 K에서 30 K 까지 온도변화를 주면서 측정한 값들을 table 2에 보였고, 이동도  $\mu$  값은 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 이동도가 상온에서는  $2.95 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 였으며 Fujita 등<sup>17)</sup>의 결과와 같이 130 K에서 293 K까지는 격자 산란 (lattice scattering), 30 K에서 130 K까지는 불순물 산란 (impurity scattering)에 기인한 것으로 생각된다. Carrier density는 온도  $1/T$ 에 대한 음의 지수 형태에 따라 변하고 있었으며 이 때에 온도 역수( $1/T$ )에 대한  $\ln n$  값은 Fig. 13과 같다. 활성화에너지  $E_d$ 는  $n \propto \exp(-E_d/kT)$ 로부터 Fig. 13의 기울기에서 구한 결과 0.19 eV였다. 또한 table 2에서 보는 바와 같이 Hall 계수들이 음의 값이어서 CuInS<sub>2</sub> 단결정 박막은 n형 반도체임을 알 수 있었다.

### 3-4. CuInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 에너지 띵간격

CuInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 광흡수 spectrum 특성은 Fig. 14와 같다. CuInS<sub>2</sub>는 direct gap semiconductor이기 때문에 입사광 energy( $h\nu$ ) 및 광흡수 계수( $\alpha$ )와 CuInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 에너지 띵간격 ( $E_g$ ) 사이에는

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

의 관계가 있다[22]. Fig. 15에서 직선이  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 인 점과 만나는 점이 (1)식에 의해 에너지 띵간격에 해당된다.

기판의 온도가 430°C일 때 CuInS<sub>2</sub> 박막의 에너지 띵간격은 상온에서 1.53 eV였다.

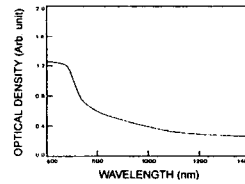


Fig. 14. Optical absorption spectra of CuInS<sub>2</sub> single crystal thin films.

## 4. 결론

HWE 방법으로 AgInSe<sub>2</sub> 단결정 박막을 성장하여 기본물성과 광전기적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된 CuInS<sub>2</sub> 단결정의 결정구조는 정방정계 (tetragonal)이며, 격자 상수  $a_0$ 와  $c_0$ 는 각각 5.524 Å과 11.142 Å이었다. CuInS<sub>2</sub> 단결정 박막은 기판의 온도를 430°C, 증발원의 온도를 640°C로 성장하였을 때 PL exciton 스펙트럼과 이중결정 X선 요동곡선(DCRC)의 반폭치(FWHM) 값으로부터 최적 성장 조건임을 알 수 있었다. 또한 CuInS<sub>2</sub> 단결정 박막은 Laue의 회절 무늬로부터 (001)면으로 성장되었음을 알 수 있었다.
2. CuInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 Hall 효과를 van der Pauw 방법으로 측정한 결과 n형 반도체임을 알 수 있었다. 또한 Hall 이동도의 온도 의존성은 30 K에서 130 K까지는 불순물 산란 (impurity scattering), 130 K에서 293 K까지는 격자산란 (lattice scattering)에 기인한 것으로 생각된다. 운반자 농도의  $\ln(n)$  대  $1/T$ 에서 구한 활성화 에너지 ( $E_d$ )는 0.19 eV였다.
3. HWE 방법으로 성장한 CuInS<sub>2</sub> 단결정 박막의 광흡수 특성 조사에 의해 상온에서 에너지 띵간격이 1.53 eV임을 알았다.

## 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. M. Meese, J. C. Manthuruthil and D. R. Locker, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **20**, 696 (