Pulsed Laser Deposition of $CuIn_{1-x}M_xO_2$(M=Ca, Mg, or Ti) Thin Films for Transparent Conducting Oxide

이종철[1,*], 엄세영[1], 허영우[1], 이준형[1], 김정주[1]
(1*) 경북대학교, 신소재공학부 전자재료전공

초 록: $CuInO_2$ 단일상은 합성조건이 매우 까다롭기 때문에 일반적인 고상법으로 얻기 힘든 것으로 알려져 있다. 투명 전도성 CuInO2 박막을 증착하기 위하여 일반적인 고상법으로 Cu와 In의 비율이 1:1인 Cu_2O-In_2O_3 composite target 및 In 대신 Ca, Mg, Ti가 각각 1mol% 도핑된 target을 제작하였다. 제작된 각각의 composite target을 이용하여 pulsed laser deposition(PLD) 공정으로 투명전도성 $CuInO_2$ 박막을 증착하였다. Cu와 In이 1:1 인 Cu_2O-In_2O_3 composite target을 사용한 경우, 증착된 박막이 Cu와 In의 비율이 1:1인 c-axis 배향된 단일상의 $CuInO_2$ 박막임을 확인하였다.

1. 서 론

P-t pe 투명전도체 소재로는 delafossite 구조를 가진 $CuAlO_2$[1,2], $CuInO_2$[3,4], $CuGaO_2$[5,6] 및 $SrCu_2O_2$[7,8], N-doped ZnO계[9,10] 등의 후보재료가 있다. 특 이들 p-t pe 투명전도체 중 투명전도성 $CuInO_2$ 박막은 dopant의 종류에 따라 p-형 혹은 n-형 전도성을 나타내는 양극성 화합물로서 p-n homojunction의 제작에 용이하다.[4,11] 하지만 합성조건이 매우 까다롭기 때문에 일반적인 고상법으로 단일상을 얻기 매우 힘든 것으로 알려져 있다.[12]

Delafossite 구조의 일반적인 화학식은 ABO_2이다. Delafossite 구조의 A cation들은 noble metal들로 이루어지며, 대부분 낮은 생성자유에너지를 가진다(△ H_{CuInO_2}=0.056eV).[13] 결과적으로 귀금속과 전이금속들로 구성된 3성분계 산화물들은 반응물로서 귀금속을 사용하기 때문에 반응이 일어나기 전에 저온에서 분해가 일어난다. 따라서 단일상의 delafossite 구조의 bulk를 제작하기에는 많은 어려운 점이 있다. 한편 delafossite 구조는 A cation들은 O-A-O 형태의 dumbbell 형태를 이루고 있으며 강한 공유결성을 가지고 있다. 반면 B cation들은 MO_6의 distorted octahedral 구조를 이루고 있으며 이온결합성이 강한 구조로 이루어져 있다.

본 연구에서는 단일상의 $CuInO_2$ target 합성 및 제작이 어렵기 때문에, Cu_2O-In_2O_3 composite target을 제작한후 $CuInO_2$ 박막을 증착하고자 하였다. 더욱이 In 대신 Ca, Mg, Ti를 도핑함으로써 $CuInO_2$ 박막의 전기적 특성을 관찰하고자 하였으며, In(electronegatiyit =1.5)보다 이온결합성이 강한 Ca(electronegatiyit =1.1), Mg(electronegatiyit =1.3) 및 Ti(electronegatiyit =1.3)를 도핑함으로써 증착된 박막의 구조적 안정성을 향상하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 $CuInO_2$ target 제작 및 박막 증착

본 연구에서는 Cu_2O-In_2O_3 composite target을 일반적인 고상법으로 제조하였다. 출발물질로 고순도의 Cu_2O(고순도, 99.99%), In_2O_3(중앙화학, 99.99%, Japan), CaO(고순도, 99.99%), MgO(고순도, 99.99%), TiO_2(고순도, 99.99%)를 사용하였다. Cu_2O-In_2O_3 Composite target을 제작하기 위하여 먼저 적정 화학조성비의 원료분체를 칭량한후 폴리에틸렌 병에 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 동안 에틸 알콜에서 습식 혼합한 후 85oC에서 48시간동안 건조하였다. 이들 성형체는 지름 30mm인 원통형 몰드에서 가성형을 한 후, 100MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(CIP)하여 제조하였다. 소결은 1150°C에서 2시간동안 공기중에서 유지하여 시행한 후 로냉하였다.

제작된 Cu_2O-In_2O_3 composite target을 이용하여 pulsed laser deposition공정으로 $CuInO_2$ 박막을 증착하였다. 기판은 sapphire 기판을 사용하였으며, 증착온도 500°C, 10mTorr 산소분압하에서 30분간 증착한 후 증착조건과 같은 조건하에서 30분간 열처리 하였다. 증착된 박막의 상분석은 Mulit-Purpose X-선 회절분석(X'pert PRO MRD)을 이용하였다. 합성된 Cu_2O-In_2O_3 composite target 및 증착된 $CuInO_2$ 박막의 Cu와 In의 비율이 1:1임을 확인하기 위하여 조성분석(EPMA:Shimadzu EPMA1600)을 하였다. $CuInO_2$ 박막 증착을 위한 pulsed laser deposition 공정의 박막증착 조건은 표 1에 나타내었다.

표 1. $CuInO_2$ 박막증착조건

증착조건	
기판	Sapphire
Laser	Nd:Yg
Laser frequenc	5Hz
Laser energ densit	2J/cm^2
증착온도	500°C
증착시간	30min
pO_2 pressure	10mTorr
열처리 시간	30min

2.2 $CuInO_2$ Thin Film

그림 1은 Cu와 In의 비가 1:1인 Cu_2O-In_2O_3 composite target을 이용하여 500°C, 10mTorr의 산소분압하에서 30분 증착한 후 같은 조건에서 30분동안 열처리한 $CuInO_2$ 박막의 XRD결과와 JCPDS card를 이용하여 계산된 $CuInO_2$ bulk의 XRD 결과를 나타내었다. XRD 결과에서 보는바와 같이 증착된 $CuInO_2$ 박막은 (003), (006), (009), (0012)의 강한 c-axis 배향의 peak가 나타났다.

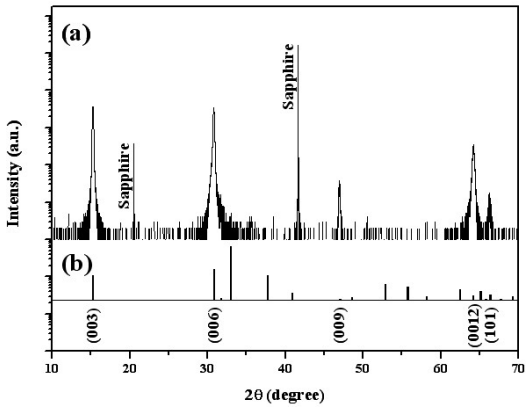

그림 1. (a) Cu와 In의 비가 1:1인 Cu_2O-In_2O_3 composite target을 이용하여 증착한 $CuInO_2$ 박막 및 (b) 계산된 $CuInO_2$ bulk의 XRD 결과

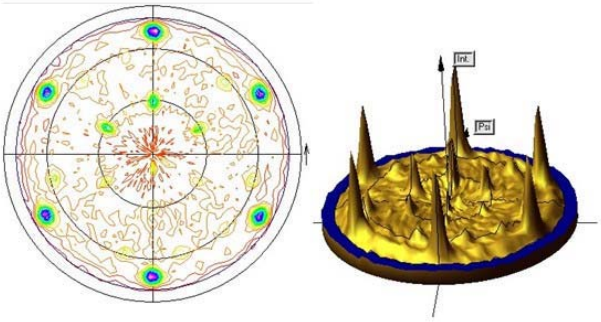

그림 2. Cu와 In의 비가 1:1인 Cu_2O-In_2O_3 composite target을 이용하여 증착된 $CuInO_2$ 박막의 XRD 결과로부터 얻은 pole figure 결과

그림 2는 Cu와 In의 비가 1:1인 Cu_2O-In_2O_3 composite target을 이용하여 증착된 $CuInO_2$ 박막의 XRD 결과로부터 얻은 pole figure 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 60° 간격으로 6개의 강한 peak가 나타났으며 이는 전형적인 rhombohedral의 $CuInO_2$ 단일상임을 나타낸다.

2.3 $CuIn_{1-x}M_xO_2$(M=Ca, Mg, or Ti) Thin Films

그림 3은 Ca, Mg, Ti가 In대신 각각 1mol% 첨가된 Cu_2O-In_2O_3 composite target을 이용하여 증착한 박막의 XRD 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 Ca와 Mg가 도핑된 박막의 경우에는 c-axis으로 강하게 배향하였다. Ti가 도핑된 $CuInO_2$ 박막의 경우에도 물론 c-axis로 강하게 배향되지만, 2θ가 약 31.8°, 33.06° 및 66.45°에서 각각 (101), (012), (202)를 나타내는 피크도 함께 관찰되었다.

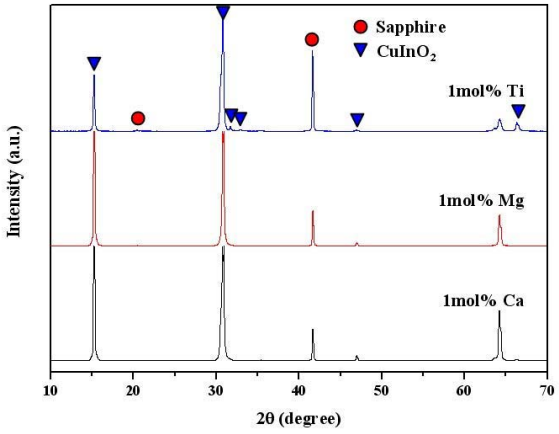

그림 3. 1mol%의 Ca, Mg 및 Ti가 각각 도핑된 $CuInO_2$ 박막의 XRD 결과

3. 결 론

Cu와 In의 비가 1:1인 Cu_2O-In_2O_3 composite target과 ca, Mg, Ti가 In대신 각각 1mol% 도핑된 target을 이용하여 $CuInO_2$ 박막을 증착하였다. Cu와 In이 1:1인 Cu_2O-In_2O_3 composite target을 이용하여 증착된 박막의 경우 c-axis으로 강하게 배향된 $CuInO_2$ 단일상의 박막을 얻었다. EPMA 조성 분석 결과 target과 증착된 박막 모두 Cu와 In의 비가 1:1임을 확인하였다. Ca와 Mg가 1mol% 도핑된 박막의 경우에는 c-axis으로 강하게 배향된 $CuInO_2$ 단일상의 박막을 얻었다. 그러나 Ti가 도핑된 박막의 경우 c-axis로 강하게 배향되지만, 2θ가 약 31.8°, 33.06° 및 66.45°에서 $CuInO_2$의 (101), (012), (202)에 해당하는 peak가 함께 관찰되었다.

한편, Ca, Mg 및 Ti가 도핑된 모든 $CuInO_2$ 박막의 경우 전기저항이 너무 높아 전기적 특성은 관찰하지 못하였다.

참 고 문 헌

[1] H. Yanagi, S. I. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, and N. Hamada, "Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting $CuAlO_2$," *J. Appl. Ph s.*, **88(7)** 4159-4163 (2000).

[2] A. S. Reddy, P. S. Reddy, S. Uthanna, and G.. M. Rao, "Characterization of $CuAlO_2$ films prepared by dc reactive magnetron sputtering," *J. Mater. Sci.*, **17(8)** 615-620 (2006).

[3] M. Sasaki, and M. Shimode, "Fabrication of bipolar $CuInO_2$ with delafossite structure," *J. Ph s. Chem. Solids*, **64(9-10)** 1675-1679 (2003).

[4] H. Yanagi, K. Ueda, E. Ohta, M. Orita, M. Hirano, and H. Hosono, "Fabrication of all oxide transparent p-n homojunction using bipolar $CuInO_2$ semiconducting oxide with delafossite structure," *Solid State Commun.*, **121(1)** 15-17 (2001).

[5] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, and M. Hirano, "Epitaxial growth of transparent p-type conducting $CuGaO_2$ thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition," *J. Appl. Ph s.*, **89(3)** 1790-1793 (2001).

[6] V. Varadarajan, and D. P. Norton, "$CuGaO_2$ thin film synthesis using hydrogen-assisted pulsed laser deposition," *Appl. Ph s. A-Mater. Sci. Process.*, **85(2)** 117-120 (2006).

[7] S. Boudin, C. Felser, and F. Studer, "Cu-Cu interactions in the transparent p-type conductors: $CuAlO_2$ and $SrCu_2O_2$," *Solid State Sci.*, **5(5)** 741-744 (2003).

[8] X. Nie, S. H. Wei, and S. B. Zhang, "First-principles study of transparent p-type conductive $SrCu_2O_2$ and related compounds," *Ph s. Rev. B*, **65(7)** 075111/1-075111/8 (2002).

[9] G. Du, Y. Ma, Y. Zhang, and T. Yang, "Preparation of intrinsic and N-doped p-type ZnO thin films by metalorganic vapor phase epitaxy," *Appl. Ph s. Lett.*, **87** 213103/1-213103/3 (2005).

[10] J. Lu, Q. Liang, Y. Zhang, Z. Ye, and S. Fujita, "Improved p-type conductivity and acceptor states in N-doped ZnO thin films," *J. Ph s. y* , **40(10)** 3177-3181 (2007).

[11] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono, "Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor $CuInO_2$ with delafossite structure," *Appl. Ph s. Lett.*, **78(11)** 1583-1585 (2001).

[12] M. Shimode, M. Sasaki, and K. Mukaida, "Synthesis of the Delafossite-Type $CuInO_2$," *J. Solid State Chem.*, **151(1)** 16-20 (2000).

[13] L. Liu, K. Bai, H. Gong, and P. Wu, "First-principles study of Sn and Ca doping in $CuInO_2$," *Ph s. Rev. B*, **72(12)** 125204/1-125204/6 (2005).